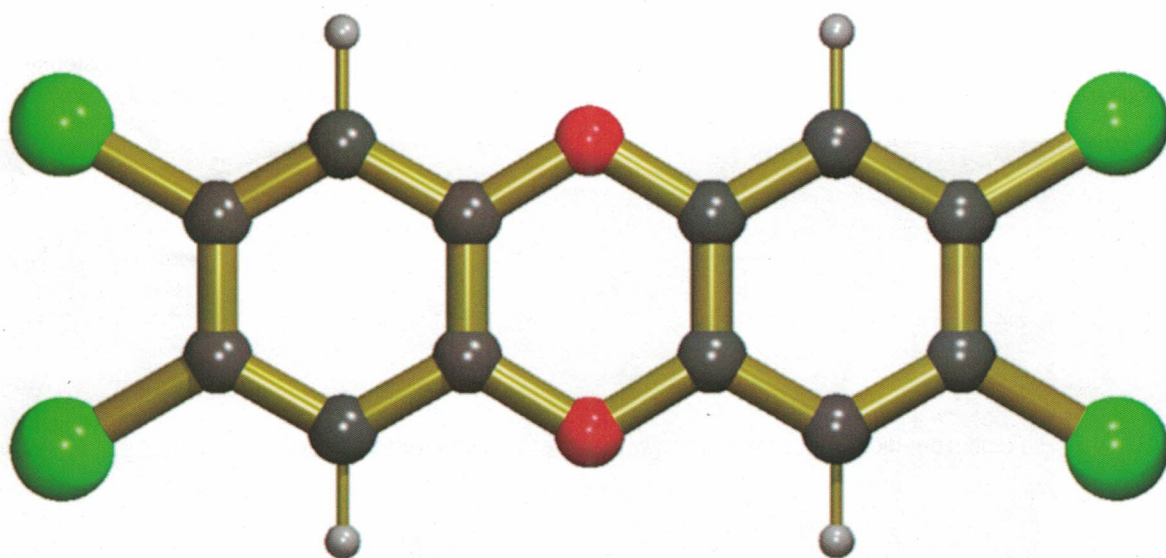


dr hab. inż. Grzegorz Wielgoński, prof. ndzw. PŁ, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

# EMISJA DIOKSYN

## - nie tylko ze spalarni odpadów

W dniu 22 maja 2001 r. została podpisana Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych. W Polsce weszła ona w życie z dniem 17 maja 2004 r. Celem Konwencji jest ochrona zdrowia ludzkiego oraz środowiska przed trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi, z których wiele zaliczanych jest do substancji szkodliwych dla życia ludzkiego i środowiska.



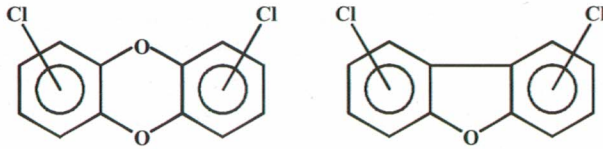
Fot. autora

Konwencja Sztokholmska przewiduje stopniowe eliminowanie produkcji, zużycia, przywozu i wywozu substancji chemicznych oraz zanieczyszczeń z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO, POPs), bezpiecznego postępowania i usuwania takich zanieczyszczeń, a także eliminowania i ograniczenia emisji niektórych niezamierzonych uwolnień do środowiska trwałych

zanieczyszczeń organicznych. Polska podpisując Konwencję zobowiązała się, zgodnie z jej postanowieniami, do ograniczenia emisji wymienianych w niej zanieczyszczeń, w tym także dioksyn.

Wywiązywanie się Polski z wymagań nakładanych przez Konwencję Sztokholmską nie odbiega szczególnie od zadań realizowanych w świetle polskich i unijnych przepisów prawnych.

Mimo to, w celu sprawnego osiągnięcia postawionych przez Konwencję celów został opracowany w Polsce plan implementacji nakładanych przez nią założeń. Plan ten nosi nazwę Krajowego Programu Wdrażania Konwencji Sztokholmskiej, został opracowany w 2004 r. i składa się z dwóch części. Pierwsza dotyczy oceny sytuacji w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych,



Rys. 1. Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany

w kraju. Druga ukazuje plany działania dla wypełnienia postanowień Konwencji. Za najważniejsze przyjęto tu znaczące ograniczenie ilości wprowadzanych do środowiska TZO, w tym przede wszystkim dioksyn, głównie ze źródeł przemysłowych, w tym nie tylko spalarni odpadów - powszechnie uważanych za najważniejsze źródło emisji tych związków.

Ogólną nazwą „dioksyny” określa się zazwyczaj całą grupę związków chemicznych obejmujących 75 polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDDs) i 135 polichlorowanych dibenzofuranów (PCDFs), związków chemicznych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku 1.

Mogą one zawierać od 1 do 8 atomów chloru, podstawionych w różnych częściach pierścieni benzenowych, w różnych pozycjach. Stąd mówimy tu o związkach chemicznych posiadających różną ilość atomów chloru, różniących się miejscem podstawienia atomów chloru i tym samym budową stereochemiczną, zwanych kongenerami. Cząsteczka dibenzo-p-dioksyny posiada dwie osie symetrii, natomiast cząsteczka dibenzofuranu jedynie jedną oś symetrii, co tłumaczy istotne różnice w ilości kongenerów.

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany zaliczane są do licznej grupy tzw. *endocrine disrupters* - substancji zakłócających działanie układu wydzielania wewnętrznego. Podobne właściwości jak dioksyny wykazują, między innymi również polichlorowane bifenyly (PCBs), polibromowane etery difenyłowe (PBDEs), a także polichlorowane naftaleny (PCNs). Niektórzy podaną powyżej definicję dioksyn i furanów rozszerza-

ją jeszcze na 75 polibromowanych dibenzo-p-dioksyn (PBDDs) i 135 polibromowanych dibenzofuranów (PBDFs) oraz 1 550 mieszanych, jednocześnie polichlorowanych i polibromowanych dibenzo-p-dioksyn i 3 050 jednocześnie polichlorowanych i polibromowanych dibenzofuranów. Wiadome jest także, że może istnieć kolejnych 75 polifluorowanych dibenzo-p-dioksyn (PFDDs) oraz 135 polifluorowanych dibenzofuranów (PFDFs) i oczywiście mieszane kongenery: fluoro-, bromo-, chloro- podstawione dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany. Podobne do dioksyn właściwości fizykochemiczne i toksykologiczne mogą mieć również polihalogenowane, a w szczególności polichlorowane tiantrony (PCTAs), fenoksantyny (PCPTs), tiofeny (PCDTs) oraz tioetery difenyłowe (PCTEs). Są to wszystko związki całkowicie obce żywym organizmom (ksenobiotyki), niebędące (poza polichlorowanymi bifenyłami i polibromowanymi eterami difenyłowymi) efektem celowej działalności człowieka, powstające w różnych procesach produkcyjnych, jak również w procesach naturalnych. Wspólną cechą wszystkich dioksyn i „dioksynopodobnych” związków chemicznych jest ich wysoka temperatura topnienia, niska lotność i bardzo dobra rozpuszczalność w tłuszczach oraz rozpuszczalność w hydrofobowych przy jednocześnie bardzo niewielkiej rozpuszczalności w wodzie.

Od lat 70. ub. w. PCDD/Fs uważane były za jedne z najsilniejszych trucizn spośród znanych obecnie związków chemicznych. Jednakże pomimo bardzo wysokiej toksyczności niektórych dioksyn i furanów w odniesieniu do niektórych organizmów zwierzęcych, trudno porównywać je z innymi silnymi tru-

ciznami występującymi w środowisku, ponieważ ich działanie nie jest natychmiastowe w stężeniach, z jakimi spotykamy się na co dzień. Według znanych danych toksykologicznych trudno uznać, aby w odniesieniu do organizmu człowieka wykazywały one tzw. toksyczność ostrą. Szkodliwe działanie PCDD/Fs polega przede wszystkim na zakłócaniu endokrynnych funkcji organizmu, skutkujące zaburzeniami płodności, problemami z utrzymaniem ciąży lub nawet bezpłodnością (budowa chemiczna dioksyn podobna jest do budowy hormonów steroidowych, do których należą także hormony płciowe). Chodzi tu przede wszystkim o zakłócenia w wydzielaniu progesteronu, hormonu niezbędnego dla utrzymania i prawidłowego przebiegu ciąży. Natomiast nie potwierdziły się, często powtarzane, informacje z początku lat 70. o kancerogenności dioksyn. Publikacje z pierwszej dekady XXI w. jednoznacznie wskazują na brak dowodów, na ich kancerogenność w stosunku do organizmu człowieka. Do niekorzystnych skutków zdrowotnych wynikających z długotrwałego działania niskich stężeń PCDD/Fs, zaliczyć można:

- obniżenie aktywności układu odpornościowego,
- zaburzenia rozwoju psychomotorycznego dzieci,
- zaburzenia funkcji hormonów tarczycy,
- zmniejszanie się w czasie ilości i jakości plemników,
- kłopoty z zagnieżdżeniem zarodka w macicy oraz wcześniejsze porody i poronienia,
- wzrost liczby przypadków występowania torbieli na jajnikach.

Szkodliwego oddziaływania dioksyn i furanów na organizm ludzki nie sposób więc bagatelizować, stąd całkowicie uzasadnione są wszelkie działania zmierzające do istotnego ograniczenia ich emisji do środowiska.

Zanim jednak, w wyniku wieloletnich badań, udało się poznać rzeczywistą toksyczność dioksyn w stosunku do organizmów żywych, a w szczegól-



ności, w stosunku do organizmu człowieka, sprawa ich toksyczności stała się przedmiotem wielu nieporozumień, niedomówień i wręcz mitów. Wykonane w połowie lat 70. badania na świn-kach morskich wykazały, że dioksyny są trucizną ok. 10 000 razy bardziej toksyczną od cyjanku potasu. Ta informacja zresztą jest upowszechniana do dnia dzisiejszego i stanowi koronny argument przeciwko budowie spalarni odpadów. Autorzy powołujący się na nią jednak najczęściej pomijają fakt, iż cytowane dane toksykologiczne odnoszą się jedynie do świnki morskiej rasy Hartley. Wykonane później badania toksyczności dioksyn na innych organizmach wykazały, że tylko szczury i świnki morskie są tak bardzo wrażliwe na dioksyny. Toksyczność w odniesieniu do podobnych małych gryzoni: myszy i chomików jest niewielka bądź wręcz pomijalna. W przypadku ludzi - po przeanalizowaniu wszystkich znanych z historii przypadków stwierdzono, że na 823 znane przypadki narażenia ludzi na wysokie stężenia dioksyn (podczas awarii przemysłowych) w 592 przypadkach jedynym skutkiem kontaktu z dioksynami była wysypka na skórze zwana „trądzikiem chlorowym” (często spotykanym u osób, które mają kontakt z chlorem i związkami chloroorganicznymi). W analizowanej grupie osób narażonych na dioksyny nie zaobserwowano natomiast podwyższonej umieralności, choć zdarzyły się nieliczne przypadki chorób wątroby. Wykonane w latach 80. badania epidemiologiczne wśród osób zamieszkałych w rejonie wielkiej awarii przemysłowej z 1976 r. - Seveso, gdzie jak się szacuje do atmosfery przedostało się około 3-4 kg najbardziej toksycznego kongeneru - 2,3,7,8-TCDD, nie wykazały wzrostu zachorowań na choroby nowotworowe.

Głównym źródłem narażenia człowieka na PCDD/Fs jest żywność (ok. 98% dziennego pobrania), a w szczególności ryby i mleko. Według dostępnych danych praktycznie cała spożywana przez ludzkość żywność,

szczególnie w krajach uprzemysłowionych, zawiera dioksyny. Dostają się one także do organizmu drogą oddechową (ok. 1-1,5%), jednak ten kierunek ma znaczenie praktycznie marginalne. Na podstawie danych toksykologicznych, w celu ochrony społeczeństwa przed narażeniem na szkodliwe oddziaływanie dioksyn i furanów a także innych „dioksynopodobnych” związków chemicznych w 1990 r. WHO ustaliło maksymalne dzienne tolerowane pobranie (TDI - *tolerable daily intake*), czyli dawkę, która nie powinna powodować żadnych skutków dla organizmu ludzkiego, na poziomie 10 pg/kg wagi ciała dziennie. Nowe dane z końca lat 90. wskazują, że powinno się przyjąć TDI na poziomie 1-4 pg TEQ/kg wagi ciała dziennie i w kalkulacjach toksyczności powinno się dodatkowo uwzględnić nie tylko PCDDs i PCDFs, ale także polichlorowane bifenyleny - PCBs. Obecnie wiele instytucji międzynarodowych, a także krajowych - World Health Organisation (WHO), Unia Europejska (Commission Directive 2002/70/EC), a także Food and Drug Administration (USA), Environmental Protection Agency (USA) i Bundesministerium für Gesundheit (Niemcy) przyjęło „próg bezpieczeństwa” TDI na poziomie 1 pg TEQ/kg wagi ciała dziennie.

W ocenie toksyczności dioksyn trudne byłoby posługiwanie się indywidualnymi toksycznościami i stężeniami 75 polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i 135 polichlorowanych dibenzofuranów, tym bardziej, że znaczna część z nich nie wykazuje praktycznie żadnej aktywności toksycznej. Wśród 210 związków chemicznych zaliczanych do tej grupy, aktywność biologiczną wykazuje tylko 17 kongenerów - 7 kongenerów polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i 135 polichlorowanych dibenzofuranów posiadających atomy chloru w pozycjach 2, 3, 7 i 8. Mają one, z punktu widzenia stereochemii, budowę planarną (płaską) i mogą oddziaływać negatywnie na organizmy żywe. Pozostałe kongenery nie wykazują żadnej aktywności biologicznej i są praktycznie nietoksyczne.

W celu jednoznacznej i prostszej oceny toksyczności dioksyn dla 17 najbardziej niebezpiecznych kongenerów PCDDs i PCDFs określono tzw. względne wskaźniki toksyczności. Pierwsze międzynarodowe oszacowanie względnej toksyczności miało miejsce w 1988 r. Dokonała tego instytucja pod nazwą NATO Committee on the Challenges to Modern Society publikując indywidualne współczynniki toksyczności dla 17 kongenerów PCDD/Fs - I-TEF. Drugiego oszacowania względnych współczynników toksyczności poszczególnych kongenerów PCDD/Fs dokonała Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) w 1998 r. W stosunku do poprzedniego oszacowanie zmieniono kilka współczynników oraz dodano 12 kongenerów polichlorowanych bifenyli (PCBs) należących do grupy non-ortho i mono-ortho PCBs. Najnowsze oszacowanie względnych współczynników toksyczności zostało dokonane przez WHO w 2005, gdzie ponownie zmieniono niektóre indywidualne współczynniki toksyczności (dla najwyżej schlorowanych kongenerów PCDD/Fs).

Indywidualne współczynniki toksyczności TEF służą do obliczenia ogólnej toksyczności próbki PCDD/Fs (obecnie również i PCBs) i wyrażenia jej za pomocą tzw. wskaźnika toksyczności TEQ. Wskaźnik ten obliczany jest z zależności:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \cdot TEF_i) + \sum_{j=1}^{j=12} (n_j \cdot TEF_j)$$

gdzie:

$m_i$  - stężenie (zawartość, masa) danego kongeneru PCDD/Fs,

$TEF_i$  - indywidualny, względny współczynnik toksyczności danego kongeneru PCDD/Fs (jednego z 7 PCDDs i 10 PCDFs),

$n_j$  - stężenie (zawartość, masa) danego kongeneru PCBs,

$TEF_j$  - indywidualny, względny współczynnik toksyczności danego kongeneru PCBs (jednego z 12 PCBs),

Wartości względnych współczynników toksyczności TEF dla poszczegół-

**Tab. 1. Aktualne (z 2005 r.) wartości względnych współczynników toksyczności TEF dla poszczególnych kongenerów PCDD/Fs**

Lp.	Kongener PCDD	TEF	Lp.	Kongener PCDF	TEF
1	2,3,7,8-TCDD	1	8	2,3,7,8-TCDF	0,1
2	1,2,3,7,8-PeCDD	1	9	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	10	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
7	OCDD	0,0003	14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
			15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
			16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
			17	OCDF	0,0003

**Tab. 2. Obecność dioksyn w środowisku**

Środowisko	Stężenie PCDD/Fs
Powietrze	0,0001-0,0003 ng TEQ/m <sup>3</sup>
Woda	ok. 3 ng TEQ/m <sup>3</sup>
Gleba:	
- Pola i łąki	2-5 ng TEQ/kg
- Gleba leśna (warstwa powierzchniowa)	26 ng TEQ/kg
- Gleba w pobliżu spalarni odpadów	2-5 ng TEQ/kg
- Obszar przemysłowy	17 ng TEQ/kg
- Tereny przydrożne	8 ng TEQ/kg
- Gleba nawożona osadami ściekowymi	1,4-56 ng TEQ/kg

**Tab. 4. Zawartość dioksyn w produktach spożywczych pochodzenia roślinnego. Zawartość dioksyn podano w odniesieniu do suchej masy produktu**

Produkt	Oznaczone stężenie PCDD/Fs w ng-TEQ/kg
Warzywa korzenne w przeliczeniu na suchą masę	0,001-0,1
Warzywa liściaste (sałata, kapusta)	0,025-1,5
Warzywa z krzewów niskopiennych (ogórek, dynia)	0,008-0,35
Warzywa z krzewów wysokopiennych (pomidor)	0,005-0,075
Owoce z krzewów niskopiennych (truskawka)	0,015-0,12
Owoce z krzewów wysokopiennych (maliny, porzeczki)	0,010-0,15
Owoce z drzew liściastych	0,005-0,15
Orzechy laskowe	0,002-0,09
Orzechy włoskie	0,015-0,20
Rośliny strąkowe (groch, fasola)	0,001-0,1
Olej roślinny (rzepak, słonecznik)	0,001-0,15
Kukurydza	0,002-0,030
Pszemica	0,001-0,005
Żyto	0,001-0,005

nych kongenerów PCDD/Fs przedstawiono w tabeli 1.

Liczne badania monitoringowe prowadzone w wielu krajach świata jednoznacznie wskazują, że współcześnie dioksyny występują praktycznie we wszystkich elementach środowiska, co pokazano w tabeli 2. Występują one również praktycznie we wszystkich pomiarach (tabela 3 i 4).

Na podstawie znanych wyników

ponaddwudziestoletnich badań wiadomo dziś, że dioksyny (polichlorowane dibenzo-p-dioksyny - PCDDs) i furany (polichlorowane dibenzofurany - PCDFs) powstają jako niepożądany produkt uboczny w praktycznie wszystkich procesach spalania (w tym podczas spalania odpadów: komunalnych, przemysłowych, medycznych czy osadów ściekowych, a także podczas spalania paliw kopalnych, w szczegól-

ności węgla kamiennego, brunatnego, również biomasy) oraz niektórych produkcyjnych procesach przemysłowych, takich jak produkcja pestycydów, produkcja papieru i celulozy, a także w hutnictwie żelaza i stali oraz przy produkcji metali nieżelaznych. Jeszcze w latach 70. i 80. ub. w. głównym źródłem emisji PCDD/Fs w większości krajów świata były spalarnie odpadów komunalnych. Obecnie, w wyniku zastrzeżenia norm emisji oraz dzięki rozwojowi nowych technologii spalania, a także dzięki zastosowaniu wydajnych systemów oczyszczania spalin sytuacja uległa zmianie i współczesne spalarnie emitują spaliny zawierające dioksyny i furany w takim stężeniu, jakie zazwyczaj występuje w zanieczyszczonym powietrzu miejskim. Wycofanie z produkcji chloroorganicznych środków ochrony roślin i zaprzestanie bielenia papieru chlorem spowodowało znaczne zmniejszenie emisji dioksyn i furanów również z tych procesów. Znaczącym źródłem zarówno w Polsce, jak i w wielu krajach Europy, jest dziś przemysł metalurgiczny obejmujących zarówno hutnictwo metali żelaznych, jak i nieżelaznych, a także wtórny przerób złomu. Bardzo poważnym problemem pozostaje jednak nadal niekontrolowane spalanie odpadów gospodarczych w piecach domowych oraz spalanie niskojakościowych paliw stałych, w tym węgla kamiennego i brunatnego w małych, najczęściej przestarzałych i wyeksploatowanych kotłowniach lokalnych, w których warunki spalania są, z punktu widzenia termodynamiki i chemizmu spalania, bardzo złe. Są to w tej chwili główne źródła emisji dioksyn do powietrza w większości krajów Europy jak i w Polsce. Wielkość oraz strukturę emisji PCDD/Fs do atmosfery w Polsce na przestrzeni ostatnich lat przedstawiono w tabeli 5.

Z danych zawartych w tabeli 5. wynika jednoznacznie, że za około 50% krajowej emisji PCDD/Fs odpowiada spalanie paliw w gospodarce komunalnej, czyli w elektrociepłowniach i ciepłowniach miejskich, lokalnych

**Tab. 3. Zawartość dioksyn w produktach spożywczych pochodzenia zwierzęcego. Zawartość dioksyn podano w odniesieniu do 1 kg masy tłuszczu występującego w danym produkcie (dane za lata 1999-2005)**

Produkt	Oznaczone stężenie PCDD/Fs w ng-TEQ/kg tłuszczu
Mleko	0,1-6,0
Mleko w proszku	0,25-5,5
Masło	0,6-7,5
Ser żółty (różne gatunki)	0,2-11,2
Jogurty powyżej 2% tł.	0,1-1,8
Wieprzowina surowa	0,05-2,4
Wieprzowina grillowana na otwartym ogniu (węgiel drzewny)	20-50
Drób	0,3-12,8
Wołowina	2,4-12,6
Ryby słodkowodne polskie	1,2-9,4
Ryby morskie (bałtyckie) - średnio	4,2-40,0
Śledzie	15-35
Dorsze	20-50
Olej rybny (z ryb bałtyckich)	11,2-40
Olej rybny (import ze Skandynawii)	12,6-50
Jaja (żółtko)	0,6-8,3
Olej roślinny świeży	0,01-0,1
Olej roślinny zużyty (po smażeniu frytek)	0,15-1,2
Mączka rybna (import ze Skandynawii)	6,5-50
Mączka kostna produkcji polskiej	0,25-6,5
Wyroby czekoladowe	0,05-0,75
Mięso kurczaków belgijskich karmionych zanieczyszczoną paszą (1999)	700
Ryba prawdopodobnie zjedzona przez Wiktora Juszczenkę (2004)	15 000 000

kotłowniach i indywidualnych systemach grzewczych. Według danych z europejskiej inwentaryzacji emisji dioksyn podobnie jest w większości krajów UE. W chwili obecnej emisja PCDD/Fs z procesów spalania odpadów jest stosunkowo niewielka i moż-

na uznać, że wprowadzenie w życie postanowień Dyrektywy 2000/76/EC dotyczącej spalania odpadów przyniosło oczekiwany skutek. Spośród źródeł przemysłowych największy udział w emisji dioksyn i furanów do atmosfery ma obecnie przemysł metalurgiczny, dla

którego opracowana została specjalna strategia ograniczania emisji.

Wielkość emisji dioksyn w poszczególnych krajach Europy jest systematycznie monitorowana od lat 90. ub. w. przez sekretariat Konwencji w sprawie Transgranicznego Przenoszenia Zanieczyszczeń Powietrza na Dalekie Odległości (LTRAP) w ramach programu EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*) ulokowany przy Norweskim Instytucie Meteorologicznym w Oslo. Publikuje on roczne dane, otrzymane od stron wspomnianej konwencji dotyczące wielkości emisji dwutlenku siarki, tlenków azotu, tlenku i dwutlenku węgla, amoniaku, metanu, niemetaloowych lotnych związków organicznych, wybranych metali ciężkich oraz trwałych zanieczyszczeń organicznych (w tym polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów).

Jak już wspomniano, emisja dioksyn towarzyszy ludzkości od niepamiętnych czasów. Badania prowadzone w ostatnich latach wskazują, że w wielu próbkach środowiskowych można zidentyfikować je w znacznych stężeniach. Dotyczy to także próbek pochodzących z okresu przed masowym rozwojem przemysłu w XIX w.

Pierwsze informacje o dioksynach pochodzących z procesu spalania po-

**Tab. 5. Wielkość krajowej emisji PCDD/Fs (w g/r.) w latach 1996-2013**

Źródło emisji / r.	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Procesy spalania w sektorze produkcji energii	12,0	23,7	11,8	9,4	7,2	7,4	7,2	7,4	7,3	7,3	8,7	9,1	9,6	10,8	11,5	12,3	13,7	12,4
Procesy spalania w gospodarce komunalnej	233,0	199,8	169,4	174,6	227,7	207,2	200,6	188,8	189,0	204,2	201,3	191,6	201,3	201,5	223,8	134,9	138,6	155,3
Procesy spalania w przemyśle	3,3	4,8	4,5	5,3	50,1	45,0	45,7	31,3	37,6	33,6	38,0	42,6	37,3	31,9	37,3	42,3	41,1	42,9
Procesy produkcyjne	77,2	83,3	68,9	60,7	34,1	33,1	31,8	14,0	16,4	14,9	17,7	18,6	18,8	15,7	16,8	18,0	17,5	14,4
Transport drogowy	1,1	1,4	0,9	0,6	1,5	0,9	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7
Inne pojazdy i urządzenia	-	-	-	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zagospodarowanie odpadów	39,8	24,8	34,8	34,8	12,7	41,1	35,6	32,3	25,1	44,0	71,0	22,3	20,5	21,3	19,3	16,9	17,2	1,5
Rolnictwo	-	-	-	-	-	0,6	0,6	2,0	0,7	0,7	0,5	0,1	0,1	0,4	0,2	0,3	0,1	0,0
Inne	-	-	-	-	-	112,2	111,0	205,9	110,1	111,0	111,2	110,6	111,0	111,0	111,0	43,4	48,6	14,3
Razem	366,2	337,8	290,4	285,4	333,4	447,5	433,4	482,4	387,0	416,4	449,3	395,5	399,3	393,3	420,6	269,0	277,6	241,6

jawiły się w latach 1977-78. Olie stwierdził obecność dioksyn w spalinach pochodzących z holenderskich spalarni odpadów, a następnie Buser stwierdził również obecność dioksyn w popiołach lotnych z szwajcarskich spalarni odpadów.

Bump sformułował wtedy teorię, że polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany mają swoje źródło w procesach spalania - nazwano ją „chemią śladów ognia” (*trace chemistry of fire*) od tytułu artykułu, jaki w 1980 r. ukazał się w szanowanym i prestiżowym czasopiśmie Science. Zgodnie z tą teorią podstawowymi źródłami emisji dioksyn do środowiska, a w szczególności do atmosfery, mogą być: spalarnie odpadów, elektrownie opalane paliwami kopalnymi, silniki samochodowe zarówno benzynowe, jak i diesle, kominki, grille, a także papierosy.

Podsumowując w 1992 r. pierwsze dziesięciolecie intensywnych badań nad powstawaniem dioksyn Rappe skonkludował, że zanieczyszczenie środowiska przez dioksyny może wynikać z emisji z następujących źródeł:

- Reakcje chemiczne. Jest to wynik ubocznych reakcji występujących w procesach syntezy chemicznej - np. produkcja chlorowanych pestycydów, chlorofenoksy herbicydów, chlorofenoli oraz PCB. Innym poważnym źródłem jest również produkcja i przemysłowe wykorzystanie chloru - w szczególności elektroliza połączona z produkcją chloru, bielenie pulpy celulozowej chlorem, itp.
- Procesy termiczne. Dotyczy to w pierwszym rzędzie procesów spalania odpadów komunalnych, medycznych, chemicznych, a także produkcji żelaza, stali, magnezu, niklu. Źródłem emisji dioksyn do środowiska są również spaliny samochodowe.
- Reakcje fotochemiczne. Zalicza się tutaj fotochemiczne odchlorowanie wyżej schlorowanych dioksyn - tworzenie się kongenerów bardziej

toksycznych - niżej schlorowanych, fotochemiczna cyklizacja o-fenoksy-fenoli albo fotochemiczna dimeryzacja chlorofenoli.

- Reakcje enzymatyczne. Jest to proces tworzenia się PCDD/F z chlorofenoli pod wpływem peroksydaz, który może zachodzić w warunkach naturalnych, np. w szlamach kanalizacyjnych, w osadach ściekowych, czy osadach dennych rzek i jezior.

W 2000 r. natomiast Baker postawił fundamentalne pytanie - czy spalanie jest głównym źródłem emisji dioksyn do środowiska. Sformułował on śmiałą tezę, że emisja dioksyn jest immanentną cechą rozwoju gospodarczego i wielkość emisji dioksyn w danym kraju zależy głównie od dochodu narodowego i jest również proporcjonalna do emisji CO<sub>2</sub>. Swoje przemyślenia zobrazował danymi o wielkości dochodu narodowego, emisji CO<sub>2</sub> i emisji dioksyn z kilkunastu krajów Europy i USA (o różnym stopniu rozwoju gospodarczego) uzyskując niezłą korelację pomiędzy wspomnianymi wielkościami.

Obecnie, w świetle analizy dostępnej bogatej literatury przedmiotu, można uznać, że głównymi źródłami emisji dioksyn do środowiska są przede wszystkim procesy termiczne, zarówno spalanie, jak i inne - np. metalurgiczne, a także chemiczne. Krótką charakterystykę emisji PCDD/Fs z najważniejszych sektorów gospodarki przedstawiono poniżej.

### ■ Spalanie odpadów: komunalnych, medycznych, niebezpiecznych oraz osadów ściekowych

Od czasu, kiedy Olie i Buser odkryli obecność dioksyn w spalinach i popiołach z procesu spalania odpadów, zawsze spalarnie uważane były za podstawowe źródło ich emisji do środowiska. Od końca lat 70. (przez już ponad 30 lat) wykonano na całym świecie dziesiątki tysięcy pomia-

rów emisji dioksyn ze spalarni odpadów i opublikowano kilkadziesiąt prac zawierających wyniki tych pomiarów. Ogólny przegląd informacji na temat wielkości emisji PCDD/Fs z procesów spalania odpadów i sposobów ograniczania ich emisji po raz pierwszy został opracowany przez Junka w 1980 r. W odniesieniu do spalania odpadów komunalnych w wielu publikacjach autorzy podali konkretne wartości stężeń dioksyn w spalinach. Wynoszą one zazwyczaj od 0,001 do 50 ng TEQ/m<sup>3</sup>, w zależności od systemu oczyszczania spalin oraz jakości instalacji spalającej i stosowanej technologii. Nie ulega natomiast żadnej wątpliwości, że dla dobrze zaprojektowanej i eksploatowanej spalarni odpadów, wyposażonej w skuteczny system oczyszczania spalin nie stanowi problemu osiągnięcie stężenia dioksyn w spalinach poniżej 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup> (najczęściej 0,001-0,01 ng TEQ/m<sup>3</sup>).

### ■ Produkcja cementu i współspalanie odpadów w cementowniach

Proces produkcji cementu jest procesem wysokotemperaturowym. Warunki termiczne panujące w piecu cementowym do wypalania klinkieru - temperatura sięgająca nawet 2 000°C w fazie gazowej i 1 400°C w fazie stałej (w materiale poddawany wypalaniu), przy czasie przebywania gazów w podanej wyżej temperaturze od 4 do 10 sekund, wydają się być doskonałymi do całkowitego rozkładu materii organicznej. W celu uzyskania wysokiej temperatury, w piecu cementowym, niezbędnej z technologicznego punktu widzenia do prawidłowego przeprowadzenia procesu wypału klinkieru, konieczne jest dostarczenie do procesu znacznych ilości energii. W polskich cementowniach podstawowym źródłem tej energii jest spalanie węgla kamiennego o określonych parametrach jakościowych (wysokiej wartości opałowej). Znane wyniki badań wskazują, że wiele cementowni



ma kłopot z podwyższoną emisją tlenku węgla, bądź też z podwyższoną emisją tlenków azotu (w zależności od organizacji procesu wypalania). Z danych literaturowych wynika, że w procesie wypalania klinkieru może również wystąpić emisja dioksyn. Ich stężenia w gazach odlotowych są z reguły znacznie niższe niż 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

Współspalanie odpadów w przemyśle cementowym stanowi interesującą alternatywę w zakresie ich termicznego przekształcania. Współspalanie odpadów w piecach cementowych jest możliwe pod warunkiem, że odpad ten będzie w stanie, chociaż w części, zapewnić wystarczającą ilość energii do prowadzenia procesu technologicznego. Na ogół współspalanie odpadów w piecach cementowych nie skutkuje podwyższeniem emisji metali ciężkich, mikrozanieczyszczeń organicznych oraz polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów, zaś stopień destrukcji materii organicznej (skomplikowanych, często trwałych związków organicznych, w tym np. pestycydów chloroorganicznych, polichlorowanych bifenyli - PCBs) sięga nawet i 99,999%.

### ■ Energetyczne spalanie paliw i współspalanie odpadów w elektrowniach

Pierwsze doniesienia na temat możliwości emisji dioksyn z sektora energetycznego pochodzą z początku lat 80. ub. w. Szczegółowe badania wykazały, że emisja dioksyn może występować zarówno podczas spalania węgla kamiennego, jak i brunatnego, oleju opałowego i gazu koksowniczego. We wszystkich przypadkach stężenia dioksyn w spalinach nie przekraczają 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>, choć w przypadku nowoczesnych elektrowni węglowych opalanych węglem kamiennym często wynoszą one poniżej 0,001 ng TEQ/m<sup>3</sup>, a w przypadku węgla brunatnego i gazu koksowniczego są na poziomie bliskim 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Jak więc widać,

stężenia dioksyn w emitorach dużych obiektów energetycznego spalania paliw kopalnych są zazwyczaj o co najmniej rząd niższe od stężeń występujących w emitorach spalarni odpadów. Współspalanie odpadów w elektrowniach węglowych może być natomiast powodem wzrostu emisji dioksyn, aż do poziomu znanego z emisji ze spalarni odpadów.

### ■ Spalanie drewna w urządzeniach przemysłowych i domowych

Drewno jako paliwo stosowane było od najdawniejszych czasów. Ze względu na niewielką zawartość siarki uważane jest powszechnie za paliwo „ekologiczne”. Ponieważ jest równocześnie paliwem odnawialnym, czyste drewno jako biomasa stało się w ostatnich latach poszukiwanym i powszechnie uważanym za przyjazne środowisku paliwem. Rzeczywiste wyniki badań właściwości emisyjnych biomasy wykazują, że pod tym względem nie jest to paliwo tak bardzo przyjazne dla środowiska, jak to się powszechnie wydaje. Generalnie emisja dwutlenku siarki jest znacząco niższa od emisji podczas spalania węgla, ale jednocześnie emisja tlenków azotu i tlenku węgla jest na nieco wyższym poziomie, zaś przede wszystkim emisja mikrozanieczyszczeń organicznych - produktów niepełnego spalania jest znacząco wyższa. Z procesów spalania drewna, czy to czystego rozumianego jako biomasa, czy też w szczególności odpadów drzewnych (zanieczyszczonych) występuje również emisja dioksyn. Jest to efektem, z jednej strony, obecności chloru w materiale drzewnym, a z drugiej strony niewielkiej zawartości siarki i tym samym brakiem inhibicyjnego oddziaływania siarki na powstawanie dioksyn. Pierwsze wyniki badań emisji dioksyn z procesu spalania drewna pochodzą z pierwszej połowy lat 80. ub. w. Później problem ten był przedmiotem badań jeszcze wielu autorów. Według tych badań stężenia

dioksyn w spalinach najczęściej wynoszą od 0,1 do 2 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Emisja dioksyn występuje również podczas spalania sklejki drewnianej lub płyt MDF, a stężenia potrafią sięgać nawet kilkunastu ng TEQ/m<sup>3</sup>. Wielkość emisji dioksyn znacząco rośnie, jeżeli spalaniu poddawane są odpady drzewne, w szczególności poddawane wcześniej impregnacji za pomocą, np. pentchlorofenolu lub za pomocą arsenianu chromowo-miedziowego - CCA. W skrajnych przypadkach stężenia dioksyn w spalinach z procesu spalania drewna impregnowanego za pomocą CCA mogą sięgać kilku tysięcy ng TEQ/m<sup>3</sup>. Podwyższone stężenie dioksyn występuje również na etapie rozpalania paleńiska opalanego drewnem.

### ■ Spalanie paliw w małych piecach domowych

Spalanie paliw w małych piecach domowych znacząco różni się od spalania tych samych paliw w dużych obiektach energetycznych. Najważniejsze różnice dotyczą warunków spalania. W obiektach energetycznych, w przypadku spalania paliw stałych (np. węgla) mamy do czynienia przede wszystkim z kotłami płytowymi lub fluidalnymi, rzadziej z rusztem mechanicznym. W przypadku małych palenisk domowych - są to najczęściej piece z rusztem stałym lub znacznie rzadziej paleniskiem retortowym. Zasadnicza różnica dotyczy sposobu i efektywności natlenienia strefy spalania. Zazwyczaj w małych piecach domowych dotlenienie strefy spalania nie jest wystarczające i w efekcie mamy do czynienia z niepełnym spalaniem. Objawia się to podwyższoną emisją tlenku węgla (stężenia CO w spalinach osiągają poziom kilkuset mg/m<sup>3</sup>) oraz mikrozanieczyszczeń organicznych - produktów niepełnego spalania. Dla porównania w dużych obiektach energetycznych, w kotłach płytowych lub fluidalnych stężenie CO w spalinach zazwyczaj nie przekracza kilku mg/m<sup>3</sup>. Wysokie stężenia tlenku węgla, obecność znacznych ilości pro-

**Tab. 6. Typowe stężenia PCDD/Fs w spalinach oraz wskaźniki emisji dla kotłów energetycznych średniej mocy elektrociepłowni miejskich i małych piecy indywidualnego ogrzewania**

Stężenie PCDD/Fs w spalinach ng TEQ/m <sup>3</sup>	Masa spalanego węgla Mg/h	Strumień gazów spalinowych m <sup>3</sup> /h	Współczynnik emisji PCDD/Fs µg TEQ/Mg węgla
Kotły energetyczne ze złożem fluidalnym			
0,0012	16	330 000	0,025
0,0015	9	200 000	0,033
Kotły energetyczne z paleniskiem pyłowym			
0,0012	28	400 000	0,020
0,0020	35	750 000	0,040
0,0025	20	385 000	0,050
0,0032	85	900 000	0,035
Kotły energetyczne z paleniskiem rusztowym			
0,0010	17	388 000	0,025
0,0014	30	650 000	0,030
0,0022	12	360 000	0,070
0,0042	5	120 000	0,100
Małe piece do indywidualnego ogrzewania			
9,2	0,05	1 500	276
4,1	0,02	700	144

duktów niepełnego spalania - to warunki wybitnie sprzyjające powstawaniu dioksyn. Nie ma się więc co dziwić, że kategoria „spalanie paliw w gospodarce komunalnej” obejmująca m.in. indywidualne urządzenia grzewcze jest tak znaczącym źródłem emisji dioksyn w Polsce, ale także w wielu innych krajach świata. Doskonałe porównanie wielkości emisji z kotłów przemysłowych i małych piecy domowych w Polsce przedstawili ostatnio Grochowalski i Konieczny (tabela 6).

Problem emisji dioksyn z indywidualnych urządzeń grzewczych został na świecie po raz pierwszy zauważony już 1988 r. i dalej był intensywnie badany w latach 90. ub. w. Kiedy jednak w wyniku europejskiej inwentaryzacji dioksyn, przeprowadzonej w 2000 r. okazało się, że udział emisji ze źródeł przemysłowych jest mniejszy od 50% i o stężeniach dioksyn w powietrzu decyduje emisja z indywidualnych urządzeń grzewczych, badania wielkości emisji z tych źródeł zostały zintensyfikowane. W wyniku tych badań stwierdzono między innymi, że w niektórych przypadkach emisja dioksyn z małych piecy może być niewielka - stężenia w emitorze rzędu 0,01-0,8 ng TEQ/

m<sup>3</sup>, w innych nieco wyższa 0,03-1,2 ng TEQ/m<sup>3</sup>, a nawet 0,1-40 ng TEQ/m<sup>3</sup>, zaś w przypadku kominków uzyskano stężenia ponad 20 ng TEQ/m<sup>3</sup>, a w sporadycznych przypadkach nawet i 115 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Wysokie stężenia dioksyn uzyskano również dla dymu z grilli ogrodowych - do 1 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

### ■ Spalanie paliw w silnikach samochodowych

Kolejnym źródłem emisji dioksyn do środowiska jest spalanie paliw w silnikach samochodowych. Dotyczy to zarówno silników z zapłonem iskrowym (benzynowych), jak i silników z zapłonem samoczynnym (Diesla). Pierwsze badania emisji dioksyn z silników samochodowych prowadzono na przełomie lat 80. i 90. ub. w. Wniosek z uzyskanych wyników był jeden - spalanie paliw w silnikach samochodowych nie stanowi istotnego problemu w zakresie emisji dioksyn do środowiska. Stężenia dioksyn w spalinach są na tyle małe, że nawet przy ogromnym i stale rosnącym zużyciu paliwa samochodowego globalna emisja z tego sektora nie przekracza kilku procent. Wyniki zоста-

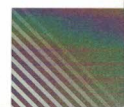
ły później potwierdzone przez badania innych autorów.

### ■ Przemysł celulozowo-papierniczy

Pod koniec lat 80. ub. w. okazało się, że przemysł papierniczy jest również źródłem emisji dioksyn do środowiska. Największa emisja przypada tu na środowisko wodne, gdyż ścieki z bielenia papieru za pomocą chloru zawierają znaczne ilości dioksyn. Drugim istotnym źródłem emisji dioksyn okazało się spalanie odpadów drzewnych (kory, trocin, itp.), a także procesy odzysku ługów realizowane w kotle sodowym. Dodatkowym, występującym jedynie w kanadyjskim przemyśle papierniczym, poważnym źródłem emisji okazało się spalanie odpadów drzewnych w kotłach energetycznych. Wynika to z faktu, że drewno do zakładów celulozowo-papierniczych w Kanadzie jest często spławiane wodą (słoną) i stąd zawiera sól (NaCl). Wiele prac poświęcono emisji dioksyn z takiego procesu spalania oraz mechanizmowi ich powstawania. Wielkość tej emisji mierzona poprzez stężenia w emitorze jest porównywalna do emisji ze spalarni odpadów medycznych. Problem emisji dioksyn z procesów technologicznych w przemyśle celulozowo-papierniczym występuje praktycznie we wszystkich krajach, w których produkowany jest papier, choć udział tej emisji w całkowitym bilansie emisji dioksyn jest niewielki.

### ■ Przemysł metalurgiczny

Wielkość emisji z dioksyn, z procesów metalurgicznych została opisana szeroko w literaturze. Pierwsze badania w tym zakresie rozpoczęto na przełomie lat 80. i 90. ub. w. Zdecydowana większość badań dotyczy emisji dioksyn z procesów spiekania (aglomerowni). Powstawanie dioksyn w tym procesie i ich emisja było przedmiotem intensywnych badań w ostatnich latach. Stężenia dioksyn w zapyłonych gazach z procesu spiekania wynoszą





zazwyczaj od kilku do kilkudziesięciu ng TEQ/m<sup>3</sup>, choć znane są przypadki, że uzyskano wynik 150 ng TEQ/m<sup>3</sup>, czy nawet 250 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Stalownie także są źródłem emisji dioksyn, choć stężenia w gazach odlotowych są z reguły niższe niż w aglomeracjach i nie przekraczają kilku ng TEQ/m<sup>3</sup>. Emisja z pieców łukowych była w ostatnich latach również przedmiotem badań emisji. Stężenia w gazach odlotowych wynoszą zazwyczaj 0,1-15 ng TEQ/m<sup>3</sup>. W hutnictwie metali nieżelaznych największy problem stanowi hutnictwo cynku, a w szczególności proces Waelza. Oznaczone stężenia dioksyn w gazach odlotowych z procesu Waelza mogą wynosić nawet 1200 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Prowadzone są aktualnie liczne badania nad zmniejszeniem emisji dioksyn z tego procesu. Hutnictwo aluminium jest także źródłem emisji dioksyn. Według publikowanych danych pomiarowych, stężenia dioksyn w gazach odlotowych mogą wynosić od 0,01 do 45 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Źródłami emisji dioksyn są również inne procesy metalurgiczne, jak: hutnictwo miedzi, ołowiu, kobaltu, przetwórstwo złomu - np. kabli, czy magnezu, a także produkcja koksu.

Procesy przetwórcze w przemyśle maszynowym, powiązanych z sektorem metalurgicznym, takie jak spawanie (elektryczne i gazowe) oraz cięcie metali (elektryczne i gazowe) są również źródłem emisji dioksyn. Stężenia PCDD/Fs w gazach spawalniczych mogą sięgać poziomu 6,6 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

### ■ Przemysł chemiczny i włókienniczy

Przemysł chemiczny, a w szczególności synteza chemiczna może być źródłem powstawania dioksyn jako niepożądanych, ubocznych produktów syntezy. Doświadczenia ponad 30 lat badań wskazują, że dioksyny jako produkt reakcji ubocznych mogą powstawać przede wszystkim podczas syntezy niektórych chlorowanych pestycydów oraz barwników i pigmentów.

Problem zanieczyszczeń niektórych pestycydów, w szczególności pochodnych kwasów chlorofenoksyoctowych, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyną został szczegółowo opisany po raz pierwszy w 1978 r., choć od czasu słynnej awarii w Seveso wiadomo już było, że 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyna może powstawać jako produkt uboczny syntezy kwasu 2,4,5-tróchlorofenoksyoctowego (pestycyd: 2,4,5-T). Pod koniec lat 80. ub. w. Hutzinger i współpracownicy prowadzili badania nad źródłami zanieczyszczenia środowiska dioksynami w Niemczech. Stwierdzili oni, że dioksyny jako produkt uboczny mogą występować w bardzo wielu produktach przemysłu chemicznego, przede wszystkim w węglowodorach chlorowanych, w tym także w barwnikach (np. ftalocyjaninowych). Kolejne badania nad określeniem źródeł pochodzenia emisji dioksyn oraz stopniem skażenia środowiska dioksynami wskazały, że istotnym źródłem skażenia środowiska są osady ściekowe z miejskich oczyszczalni ścieków zawierające dioksyny. Kolejne poszukiwania źródeł dioksyn wskazały na wyroby włókiennicze jako odpowiedzialne za wprowadzanie dioksyn (głównie w procesie prania) do ścieków miejskich. W wyrobach włókienniczych źródłem dioksyn okazał pentachlorofenol stosowany jako składnik apretur wykończeniowych oraz barwniki. Szczegółowe badania zawartości dioksyn w wyrobach włókienniczych wykazały, że zawartość dioksyn w badanych próbkach wyrobów włókienniczych waha się od 0,05 aż do 369 ng TEQ/kg. Zarejestrowano również wysoką zawartość pentachlorofenolu (10-2000 ng/kg) w badanych próbkach wyrobów włókienniczych. O tym, że chlorofenole mogą być zanieczyszczone dioksynami wiadomo było od początku lat 70. Późniejsze badania potwierdziły jednoznacznie ten fakt. Badania prowadzone nad zawartością dioksyn w barwnikach i pigmentach wskazały w pierwszej kolejności na barwniki dioksazyne, an-

trachinonowe oraz barwniki i pigmenty ftalocyjaninowe. Również procesy wykończeniowe w przemyśle włókienniczym są źródłem dioksyn. Dotyczy to zarówno stosowanych składników apretur - np. Triclosanu (2,4,4'-trichloro-2'-hydroksydifenyl eter - inna nazwa Irgasan DP300), jak i detergentów, a także samych procesów będących źródłem emisji do powietrza w stężeniach porównywalnych ze stężeniami w gazach odlotowych ze spalarni odpadów. Jako ciekawostkę można dodać, że proces prania chemicznego odzieży, z wykorzystaniem jako rozpuszczalnika tetrachloroetyleny jest zidentyfikowanym źródłem emisji dioksyn do środowiska, w tym także do powietrza.

### ■ Pożary, w tym pożary lasów

Pożar jest szczególnym przypadkiem procesu spalania, spalaniem niekontrolowanym, przebiegającym najczęściej w warunkach deficytu tlenu. Ponieważ większość materiałów, które znajdują się w strefie pożaru, w tym również drewno (pożary lasów), może zawierać chlor w ilości od 0,01 do 0,8%, a nawet 1,75% - emisja chloru, chlorowodoru, a także dioksyn jest nieunikniona. W bogatej literaturze można znaleźć wyniki badań emisji dioksyn z pożarów mieszkań, domów i biur - stężenia w dymach pożarowych rzędu kilku ng TEQ/m<sup>3</sup>, pożarów lasów, co powoduje istotny wzrost stężenia dioksyn w glebach leśnych, pożarów składowisk odpadów, odpadów drzewnych, samochodowych, komunalnych, opon czy produktów chemicznych.

### ■ Wybuchy wulkanów

Według Bakera około połowy rocznej emisji dioksyn do środowiska dostarczają pożary lasów oraz wybuchy wulkanów, a także inne tzw. źródła naturalne (reakcje fotochemiczne i enzymatyczne). Wielkość emisji dioksyn podczas wybuchu wulkanów była

**Tab. 7. Standardy emisyjne PCDD/Fs dla sektora metalurgicznego obowiązujące w niektórych krajach**

Kraj	Standard emisyjny [ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> ]
Austria	0,4
Belgia	0,5
Holandia	0,1
Japonia	0,1-1,0
Kanada	0,2-1,35
Niemcy	0,1-0,4
Wielka Brytania	0,5-2,0
Włochy	0,4

w ostatnich latach przedmiotem badań. Oznaczone stężenia dioksyn w pyłe wulkanicznym są jednak niewielkie - od 0,001 do 0,02 ng TEQ/g pyłu.

### ■ Palenie papierosów

Palenie papierosów, jak każdy proces spalania, może być źródłem emisji dioksyn. Badania nad wielkością emisji prowadzone były w latach 90. ub. w. Stężenia dioksyn w dymie papierosowym mogą sięgać poziomu nawet 2 ng TEQ/m<sup>3</sup>, a więc co najmniej 20-krotnie wyższego od dopuszczalnego poziomu stężeń PCDD/Fs w spalinach ze spalarni odpadów. Biorąc pod uwagę masowość i powszechność palenia papierosów, emisja dioksyn z tego źródła w skali świata może okazać się znacząca. Ciekawe jest to, że jak wykazał Matsueda, nawet tytoń papierosowy zawiera dioksyny.

Na podstawie przedstawionych powyżej danych dotyczących źródeł emisji dioksyn do atmosfery widać wyraźnie, że polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany powstają jako produkt uboczny w praktycznie wszystkich procesach spalania. Powstają w spalarniach odpadów komunalnych, przemysłowych, medycznych, czy też osadów ściekowych. Powstają podczas spalania paliw kopalnych, a w szczególności węgla kamiennego, brunatnego i również biomasy. Powstają również w niektórych produkcyjnych procesach przemysłowych, w szczególności przemysłu chemicznego, takich jak produkcja pestycydów, podczas produkcji celulozy i papieru, a także po-

wstają w licznych procesach metalurgicznych - w hutnictwie żelaza i stali, w hutnictwie metali nieżelaznych, podczas produkcji koksu, itp. Powstają także w procesach biologicznych (enzymatycznych) oraz fotochemicznych (pod wpływem promieniowania UV).

Jak na razie, jedyną gałęzią przemysłu objętą standardami emisyjnymi w zakresie emisji PCDD/Fs jest spalanie i współspalanie odpadów. W niektórych krajach obowiązują również standardy emisyjne dioksyn w odniesieniu do emisji z procesów metalurgicznych (tabela 7.), ale nie są to uregulowania międzynarodowe (np. Dyrektywa UE).

Obecnie, kiedy udało się opatnować problem emisji dioksyn z instalacji spalania odpadów, przemysł metalurgiczny jest w większości najbardziej uprzemysłowionych krajów UE najważniejszym zorganizowanym źródłem emisji PCDD/Fs. Jest więc wysoce prawdopodobne, że lista krajów ustanawiających własne standardy emisyjne dioksyn dla sektora metalurgicznego powiększy się w nadchodzących latach.

Projekt nowego dokumentu referencyjnego BAT dla dużych obiektów spalania paliw, pomimo wprowadzenia standardów emisyjnych dla chlorowodoru (HCl), fluorowodoru (HF) oraz rtęci (Hg), jak na razie nie przewiduje standardów emisyjnych PCDD/Fs. Biorąc jednak pod uwagę zapisy Konwencji Sztokholmskiej, wprowadzenie takich standardów w nadchodzących latach jest możliwe i całkowicie realne.

W 2001 r. została podpisana Konwencja Sztokholmska. Powodem po-

wstania Konwencji była potrzeba regulacji zagadnień związanych z produkcją i użytkowaniem niektórych substancji organicznych - tzw. trwałych związków organicznych, wśród których znajdują się również polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany. Konwencja ta wprowadziła istotne ograniczenia w produkcji, użytkowaniu, eksporcie i imporcie trwałych zanieczyszczeń organicznych oraz ścisłe wymagania dotyczące ewidencji i monitoringu. Można więc uznać, że jest to pierwszy krok ludzkości na drodze wyeliminowania trwałych zanieczyszczeń środowiska w tym dioksyn i furanów. W 1996 r. Sutherland oszacował, że koszt wyeliminowania dioksyn ze środowiska będzie ogromny - sięgający nawet i 10 bln dolarów. Jest to jednak działanie niezbędne abyśmy zarówno my, jak i przyszłe pokolenia, mogli żyć w czystszej atmosferze.

Stoimy więc przed wyzwaniem ograniczenia emisji dioksyn z innych niż tylko spalanie i współspalanie odpadów procesów przemysłowych, w tym głównie z sektora metalurgicznego. Jednakże głównym źródłem emisji jest w Polsce, i pozostanie przez najbliższe lata, spalanie paliw w indywidualnych systemach grzewczych, a w tym zakresie jedynym realnym rozwiązaniem na przyszłość wydaje się wprowadzanie na coraz szerszą skalę centralnego ciepłowniostwa.

Jeżeli zamierzamy traktować postanowienia Konwencji Sztokholmskiej poważnie i rzeczywiście znacząco ograniczyć emisje polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn oraz polichlorowanych dibenzofuranów do środowiska - to przed nami do wykonania jest ogromna praca. □

#### Literatura

Grzegorz Wielgosiński - *Emisja dioksyn z procesów termicznych i metody jej ograniczania*. - PAN, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 2009, ISBN 978-83-86492-53-4.