

„Dioxiny“ a „furany“

Skupina polutantů označovaná v literatuře zkratkou PCDD/F je tvořena dvěma řadami tricyklických aromatických sloučenin s velmi podobnými chemickými vlastnostmi: polychlorovanými dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorovanými dibenzofurany (PCDF). Patří do širší skupiny halogenovaných aromatických uhlovodíků spolu s polychlorovanými bifenyle a terfenyle, polychlorovanými naftaleny, polychlorovanými difenyletery a s bromovanými, fluorovanými nebo smíšenými halogenovanými analogy uvedených uhlovodíků. Tyto uhlovodíky se v životním prostředí vyskytují v nejrůznějších směsích. Jako moderní znečišťující látky byly identifikovány téměř ve všech komponentách současného globálního ekosystému.

PCDD/F vzbudily mimořádnou odbornou i politickou pozornost po průmyslové havárii v severoitalském Sevesu v roce 1976, kdy pronikly ve značných množstvích do životního prostředí, a také svojí vysokou toxicitou pro pokusná zvířata, prokázanou poprvé v téže době. V posledních 25 letech jim bylo věnováno mimořádné vědecké úsilí.

Obojí tyto látky (dioxiny i furany) mají v molekule dvě benzenová jádra, na jejichž 8 uhlíků je navázáno 1 - 8 atomů chloru. Podle počtu atomů Cl' v molekule je v každé řadě 8 kongenerů a ty pak se dále rozlišují podle polohy molekul Cl' na jednotlivé isomery. Řada PCDD tak čítá celkem 75 a řada PCDF 135 pozičních isomerů. V praxi se většinou vyskytují v různě složených směsích, vždy přinejmenším s desítkami jednotlivých látek. Tato skutečnost značně komplikuje jak jejich stanovování v životním prostředí, tak i vyhodnocování jejich účinku. Mají po chemické i biologické stránce podobné vlastnosti. Jsou velmi dobře rozpustné v tucích a velmi špatně ve vodě.

Nejvíce studovanou a nejtoxičtější látkou této skupiny je 2,3,7,8-TCDD (tetrachloro- dibenzo-para-dioxin) se čtyřmi atomy chloru v uvedených polohách. Má zvláštní molekulu, symetrickou kolem dvou os. Je lipofilní, dobře rozpustný v tucích a jen nepatrně ve vodě (cca 15 ng/l), velmi stálý, postrádá reaktivní funkční skupiny. Rychle se rozkládá při teplotách nad 800 °C.

Toxickými účinky se jednotlivé látky této skupiny značně liší, např. OCDD s 8 atomy chloru, který je v životním prostředí i v lidské tukové tkáni nejvíce zastoupen, je 1000x méně toxický než 2,3,7,8-TCDD. Zdravotní účinek tedy nezáleží jen na celkovém množství PCDD/F v prostředí, ale i na kvalitě, na procentuálním zastoupení jednotlivých různě toxických kongenerů a isomerů. Směsi jsou proto hodnoceny výpočtem tzv. toxického ekvivalentu (TEQ), který přepočítává souhrn toxicity všech přítomných reprezentantů obou řad těchto látek na úroveň toxicity 2,3,7,8-TCDD.

PCDD/F nejsou vyráběny pro komerční účely. Do životního prostředí se dostávají několikerým způsobem. Především vznikají při každém hoření organického materiálu, který obsahuje chlor nebo jeho sloučeniny, tedy i při spalování uhlí, dřeva nebo topného oleje. Člověk tak produkoval uvedené látky do ovzduší od dob, kdy začal užívat oheň. Obsah chloru v samotných těchto palivech je ovšem velmi nízký a proto jde při hoření běžných čistých paliv o emise vysloveně stopové. Zvyšováním příměsí chloru a jeho sloučenin v palivu pak obsah emisí PCDD/F značně narůstá. Děje se tak při spalování různých odpadů umělých hmot (na bázi PVC aj., napouštěného nebo lakovaného dřeva aj.), což je dnes běžné v domácích topeništích, která ve svém souhrnu tvoří v lidských sídlech s přetrvávajícím individuálním vytápěním tradičními palivy dominantní plošný zdroj těchto škodlivin.

Materiály obsahující chlor jsou běžnou součástí komunálních odpadů a proto v dřívějších dobách patřily k významným zdrojům PCDD/F také spalovny odpadů. V jejich emisích byly tyto látky poprvé zjištěny před čtvrtstoletím, což na tento problém ihned soustředilo mimořádnou pozornost.

Prvotní technologie spaloven s produkcí PCDD/F nepočítaly a podmínky hoření nebyly z tohoto hlediska náležitě uzpůsobeny. Z té doby také přezívá názor o zvláštní roli spaloven při zatěžování prostředí „dioxiny“. Situace se však mezitím radikálně změnila. V důsledku nových znalostí o vzniku PCDD/F a přísných státních limitů byla technologie spaloven v posledních desetiletích pronikavě zmodernizována. Při spalovacích procesech zabraňuje produkci PCDD/F dostatečně vysoká teplota (má činit více než 850 °C), dostatečná doba zahřátí na potřebnou teplotu a speciální způsoby čištění kouřových plynů. Při dodržení náležitých podmínek se uhlovodíky rozkládají až na oxid uhličitý a vodu, a podle obsahu chloru

Modernizace spalovny průmyslových odpadů provozovna Pardubice

těž na HCl. Takové hoření je dnes běžně zabezpečováno v moderně řešených spalovnách, opatřených navíc ještě dalšími zařízeními k dočištění kouřových plynů a zábraně resyntézy chlorovaných uhlovodíků po výstupu kouřových plynů z topeniště. Dosahuje se spálení až na 99,9999 %. Emise PCDD/F zde mohou být spolehlivě sníženy ke zdravotně nevýznamným úrovním.

Na rozdíl od místně vytápěných domácností, kde systém spalování nedoznal žádných změn, se tak emise spaloven odpadů od základu změnily. Pracovní skupina WHO na základě šetření z 80. let uvádí hodnoty PCDD/F v emisích různých spaloven komunálního odpadu v rozmezí několika ng až několika tisíc ng/Nm³ suchého plynu, zatímco dnešní moderní spalovny snížily tyto emise až k desetínám ng/Nm³.¹

Ke znečišťování ovzduší PCDD/F přispívá i automobilová doprava výfukovými plyny, a to zejména z motorů užívajících olovnatý benzin (do něhož je přidáván dichloreten). Naftové motory produkují méně PCDD/F než benzinové. Ve Švédsku bylo celkové množství PCDD/F vylučované do ovzduší z automobilové dopravy odhadnuto na 10 - 100 g TEQ za rok

PCDD/F vznikají také jako nežádoucí stopové příměsi při výrobě jiných chemických látek (chlorfenolů a jejich derivátů, chlorovaných difenyleterů aj.) a vyskytují se tak např. v některých herbicidech a v defoliantech (Agent Orange známý z války ve Vietnamu). Počet izomerů je v těchto směsích relativně malý, na rozdíl od produktů spalování, kde jsou zastoupeny téměř všechny.

Do prostředí se dostávají i z mnoha dalších zdrojů - ze starších spaloven nebezpečných odpadů, nemocničních odpadů a odpadních kalů, jako odpady z některých odvětví těžkého průmyslu, chemického průmyslu a z výroby papíru, z napouštění dřeva chlorfenolem aj. a také při požárech a průmyslových haváriích. Významným zdrojem PCDD/F ve vnitřním ovzduší budov je tabákový kouř.

PCDD/F jsou za pokojové teploty pevné látky, které se mohou v prostředí v mikroskopických částicích vyskytovat i samostatně. Mají však vysoký sklon k adsorpci na jiné hmotné částice (prachu apod.) a proto jsou ve zvýšených koncentracích zjišťovány např. v popílku z topenišť. S částicemi prachu nebo popílku se mohou pohybovat ovzduším nebo vodou na velké vzdálenosti. Ve vodě obvykle jde o nepatrná kvanta, takže voda má při šíření PCDD/F jen malý význam. Z ovzduší časem sedimentují na rostliny a půdu, z vody se usazují v sedimentovaném kalu.

V životním prostředí jsou to látky značně stálé. V ovzduší dochází k jejich pozvolnému rozkladu vlivem UV záření a hydroxylových radikálů. Rozklad je tím rychlejší, čím méně obsahují atomů chloru. Doba odbourávání samostatných PCDD/F v ovzduší se podle počtu atomů chloru pohybuje v rozmezí 1 - 39 dní, při adsorpci na jiné částice je zhruba 10 x delší. Vzhledem k pomalejšímu odbourávání molekul s více atomy chloru převládají v životním prostředí kongenery s 8 atomy Cl, které jsou relativně nejméně toxické. Poločas odbourávání v půdě je udáván v rozmezí 10 - 12 let.

Koncentrace PCDD/F v životním prostředí jsou jen stopové. Literární údaje o imisích v ovzduší se pohybují ve fg/m³, v půdě a sedimentech v ng/kg.

Pro svou dobrou rozpustnost v tukách pronikají PCDD/F do těla živočichů i člověka, kde se kumulují v tukové tkáni, neboť jejich nerozpustnost ve vodě a chemická stálost značně ztěžuje jejich vylučování. V těle vodních živočichů se tak v běžném prostředí jejich obsah pohybuje řádově kolem 50 ng/kg. Dostávají se tak i do potravinového řetězce člověka a jejich zdroji v potravě se stávají produkty obsahující živočišný tuk.

Do těla člověka se PCDD/F dostávají z 98 % potravou, zatímco vdechování a pronikání kůží má jen malý význam. Určitou výjimkou je kuřáctví cigaret, při němž je do plic veden kromě stovek jiných škodlivin i relativně koncentrovaný proud PCDD/F. Všeobecně (kromě profesionálních expozic a průmyslových havárií) jsou pro člověka zdrojem expozice především tukové složky kontaminovaných potravin. Největší význam mezi nimi mají mléko, maso, vejce a ryby, jejichž prostřednictvím člověk dostává 95 % svého

¹ V textu této pasáže jsou používány váhové jednotky pro malá a stopová množství, a to mg (miligram, 10⁻³ g), µg (mikrogram, 10⁻⁶ g), ng (nanogram, 10⁻⁹ g), pg (pikogram, 10⁻¹² g), fg (femtogram, 10⁻¹⁵ g).

příjmu PCDD/F. Zelenina a ovoce má v tomto směru velmi malý význam. V těle se PCDD/F kumulují v tukové tkáni a v játrech.

V laboratorních pokusech patří PCDD/F k velmi toxickým látkám, v jejich účincích jsou však velké rozdíly v závislosti na druhu, věku a pohlaví pokusných zvířat.

Zdravotní účinky nepatrných stop PCDD/F, obvyklých v životním prostředí, nejsou známy. Usuzuje se na ně nepřímo jednak podle toxicity vyšších dávek u pokusných zvířat, jednak z nahodilých případů, kdy v důsledku mimořádných okolností došlo k expozici lidí vysokým dávkám PCDD/F.

Takovou skupinou exponovaných byli např. vojáci ve vietnamské válce, kde byl v letech 1962 až 1970 používán jako defoliant tzv. Agent Orange (směs dichlorfenoxyoctové a trichlorfenoxyoctové kyseliny). Tento preparát byl kontaminován 2,3,7,8-TCDD v množství <1 až 20 ppm. Pro vzniklé obavy z následků bylo provedeno několik studií u veteránů. Nebyl prokázán žádný efekt spojený s expozicí uvedené látky.

Druhý známý případ je spjat s již zmíněným severoitalským městem Seveso. V červenci 1976 tam došlo k explozi v podniku, který vyráběl trichlorfenoxyoctovou kyselinu. Do okolí unikl chemický mrak trichlorfenolfenátu, který obsahoval 2,3,7,8-TCDD (celkem 2 - 3 kg) a který kontaminoval poměrně rozsáhlé okolní území a způsobil vysokou expozici obyvatel v blízkých sídlech. Jediným klinickým efektem byla chlorakne, tj. hnísavé pupeny na kůži připomínající známou trudovitost (akne) mladistvých. Na vysoce kontaminovaném území proběhlo 461 těhotenství, na celém exponovaném území 2900 těhotenství. Možné důsledky byly pečlivě studovány, nebyly však zjištěny žádné projevy nitroděložního poškození dětí.

Mimořádně silné expozice jsou popsány z jihozápadního Japonska, kde byla v r. 1968 v potravinářském závodě omylem na potrubí s jedlým olejem napojena přípojka s technickým olejem, obsahujícím PCB a PCDD/F. Exponováno bylo více než 1500 osob. Obdobný případ se udál v r. 1979 na Tajvanu (exponováno bylo téměř 2000 osob). První uvedená událost je v literatuře označována názvem Yusho, druhá názvem Yu-cheng (obojí znamená „nemoc z oleje“). Důsledkem byla chlorakne, změny pigmentace kůže u dětí a zhoršení výsledků imunologických testů. Rakovinotvorné, mutagenní ani teratogenní účinky nebyly prokázány. Šlo přitom o dávky řádu desetin mg/kg/den, tedy o několik řádů nad úroveň běžného příjmu v průmyslových zemích.

Obdobných popsaných případů vysokých expozic PCDD/F u lidí je ještě celá řada. Existují i poznatky o vysoce exponovaných skupinách pracovníků v profesionálním prostředí.

Z četných dlouhodobých a pečlivě prováděných studií v uvedených a jiných podobných případech, tedy u lidí exponovaných mimořádně vysokým dávkám PCDD/F, je možno celkově shrnout, že pokud byly vůbec zjištěny toxické účinky, jediným společným charakteristickým projevem byla zmíněná chlorakne a v některých případech i změny jaterních testů a určité změny imunitní. Genotoxické (mutagenní) účinky nebo nepříznivé vlivy na plození dětí nebyly u člověka ani při těchto extrémních expozicích prokázány.

Zvláštní pozornost byla ve vědeckém zkoumání PCDD/F věnována možnosti vzniku rakoviny u člověka. Obava zde pramení z poznatků o podpůrném působení vysokých dávek 2,3,7,8-TCDD na vznik nádorů u některých pokusných zvířat. K ověření tohoto rizika bylo provedeno mnoho epidemiologických studií u exponovaných skupin lidí. V řadě případů nebyl zjištěn žádný rakovinotvorný důsledek, např. u veteránů vietnamské války. Podle údajů IARC jsou z tohoto hlediska významné čtyři velké kohortové studie v továrnách produkujících herbicidy (v USA, Holandsku a dvě v Německu) u pracovníků vystavených extrémně vysokým dávkám (1.000 - 32.000 ng/kg). Jde o nejvyšší známé expozice vůbec. Byl zde zjištěn lehký vzestup rizika pro souhrn všech druhů rakoviny. Je zde ovšem třeba zdůraznit, že šlo o vysoké expozice, o 2 - 3 řády vyšší než u běžného obyvatelstva, které v neprofesionálním životním prostředí naprosto nepřicházejí v úvahu. Na základě uvedených studií zařadila agentura IARC TCDD mezi karcinogeny skupiny 1 „Karcinogenní pro člověka“. V komentáři dodává že jsou zde dostatečné důkazy u pokusných zvířat, avšak neúplné (limited) u člověka.

Limity pro koncentrace PCDD a PCDF ve volném ovzduší nejsou ani u nás, ani ve většině ostatních zemí stanoveny. Publikace WHO to odůvodňuje tím, že inhalační expozice představují jen malý podíl (obvykle

méně než 5 %) celkového denního příjmu, jehož rozhodující část se děje potravou. Celkové zátěže organismu jsou tedy vdechováním kontaminovaného ovzduší jen málo ovlivněny.

S ohledem na teoretické možnosti pronikání PCDD/F z ovzduší do potravin uvedená publikace doporučuje, aby koncentrace $0,3 \text{ pg.m}^{-3}$ nebo vyšší byly považovány za indikátory místních emisních zdrojů, které je třeba identifikovat a ovlivnit.

Potenciální zdravotní účinky dibenzodioxinů a dibenzofuranů jsou chronické, hodnotíme proto roční průměry imisí. V rozptylové studii jsou k dispozici pouze podklady o příspěvku spalovny, imise pocházející z centrálního zdroje jsou údajně minimální. Příspěvek spalovny se v blízkých obcích pohybuje za normálního provozu spalovny na úrovni setin fg.m^{-3} .

Hlavní zdroje dioxinů a furanů (PCDD/F) nepocházejí ze spaloven, jsou jinde. Je to možno doložit výsledky výzkumného úkolu DÚ 02 MŽP, zpracovaného pro Ministerstvo životního prostředí ČR (Weiss K. a spol., 1999). Byl zaměřen na kvalifikovaný odhad příspěvků jednotlivých zdrojů PCDD/F k celkové kontaminaci prostředí v ČR. Závěrečná zpráva postupně hodnotí jednotlivé zdroje perzistentních organických látek a prezentuje kvalifikované odhady celkového ročního množství jejich emisí. Údaje uvedené o emisích PCDD/F (jako TEQ) z nejvýznamnějších zdrojů shrnujeme v následující tabulce.

Odhady celkových emisí z významných zdrojů PCDD/F na území ČR

Zdroj	g TEQ za rok
Spalování v domácích topeništích	389,7
Aglomerace rud	73,12
Produkce oceli	8,5
Spalování ve velkých průmyslových topeništích	6,01
Sekundární produkce hliníku (tavení)	4,8
Výroba cementu a vápna	3,16
Spalování komunálních odpadů	1,14
Mobilní zdroje	0,14
V tabulce vedené zdroje celkem	486,57

Z tabulky je jasné, že rozhodujícím zdrojem zátěží PCDD/F jsou domácí topeniště, zodpovědná za plných 80 % celkových emisí z hlavních, v tabulce uvedených zdrojů. Přitom je tento údaj zjevně podhodnocen, neboť počítá pouze spotřebované palivo a nebere v úvahu skutečnost, že v domácnostech je s uhlím hojně spalován i materiál obsahující chlor (zbytky umělých hmot, lakovaného dřeva, papíru, textilií atd.) což při naprosto nezabezpečeném domácím topeništi má za následek podstatné zvýšení emisí PCDD/F do ovzduší. Přitom jde o zdroje plošně rozložené po obytném území, s vyústěním komínů těsně nad střechami a tudíž snadným pronikáním PCDD/F do přízemní vrstvy atmosféry.

Na druhém místě mezi zdroji jsou z hlediska celkových emisí PCDD/F různé průmyslové procesy. Jako významný zdroj je ve zprávě uvedena také výroba koksu, pro nedostatek podkladů však jejich příspěvek nebyl kvantifikován.

Spalovny komunálního odpadu emitují z celkového odhadnutého množství 0,23 %. Je tedy zřejmé, že těžiště ochrany obyvatelstva před vstupem PCDD/F do organismu je úplně jinde a vliv spaloven odpadu je evidentně zanedbatelný.

Významným zdrojem PCDD/F ve vnitřním ovzduší budov je tabákový kouř, který rovněž významně přispívá k expozici PCDD/F, nejen u kuřáků, ale i u dalších osob vystavených jejich kouři.

Zdroj: Prof. MUDr. J. Kotulán, CSc.: Hodnocení vlivu stavby EVO Opatovice na obyvatelstvo Brno, červenec 2004