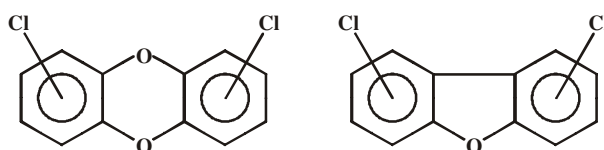


Dioksyny w procesie spalania odpadów – fakty i mity

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.



*Polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany*

Cząsteczka dibenzo-*p*-dioksyny posiada dwie osie symetrii, natomiast cząsteczka dibenzofuranu jedynie jedną oś symetrii, co tłumaczy istotne różnice w ilości kongenerów (kongenery to związki chemiczne o identycznej budowie różniące się zarówno ilością, jak i miejscem podstawienia np. atomów chloru). Dioksyny zaliczane są do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO, ang. Persistent Organic Pollutants – POPs) i są substancjami chemicznymi o znacznej odporności na rozkład w środowisku naturalnym, ulegającymi bioakumulacji, w szczególności w komórkach tłuszczowych, co w konsekwencji wykazuje negatywny wpływ na zdrowie ludzi i zwierząt, a także na środowisko. Są to jednocześnie związki całkowicie obce żywym organizmom (tzw. ksenobiotyki), niebędące efektem celowej działalności człowieka, powstające jednak zarówno w różnych procesach produkcyjnych, jak i w procesach naturalnych. Należą one także do licznej grupy związków chemicznych zwanych z angielska *endocrine disrupters* – substancji zakłócających działanie układu wydzielania wewnętrznego (wydzielania niektórych hormonów).

Dioksyny ulegają destrukcji w wysokiej temperaturze. Temperatura rozkładu praktycznie wszystkich kongenerów dioksyn i furanów nie przekracza 700°C. Wyższe temperatury rozkładu mają np. benzen czy heksachlorobenzen, ale sięgają one maksymalnie 900-950°C. Praktycznie wszystkie związki organiczne ulegają destrukcji w temperaturze bliskiej 1000°C.

Mechanizm powstawania

Znane są dokładnie trzy mechanizmy powstawania dioksyn w procesach termicznych:

- synteza wysokotemperaturowa w fazie gazowej,

- synteza katalityczna,
- synteza de novo.

Synteza wysokotemperaturowa (inaczej homogeniczna) to powstawanie dioksyn z chlorowanych prekursorów (np. chlorofenoli, chlorobenzenów) obecnych w gazach odlotowych poza strefą spalania, powstałych w wyniku szeregu syntez z rodników węglowodorowych i chlorowęglowodorowych. Przebiega ona w fazie gazowej w temperaturze ok. 500-700°C. Jest to stosunkowo szybka reakcja, w której powstają dioksyny i furany mające najwyżej cztery atomy chloru [1].

Synteza katalityczna (inaczej heterogeniczna) przebiega w obecności katalizatorów (miedź, żelazo, glin, cynk) z chlorowanych i niechlorowanych prekursorów oraz chlorowanych donorów (np. sól kuchenna – NaCl) i jest w zasadzie zbliżona do syntezy wysokotemperaturowej, z tym, że przebiega ona w niższej temperaturze – ok. 300-400°C, na powierzchni metali – katalizatorów (będących elementem składowym cząstek pyłu emitowanego z procesu spalania) [2].

Synteza de novo [3] to natomiast ciąg wolnych i bardzo wolnych (od 100 do nawet blisko miliona razy wolniejszych od syntezy wysokotemperaturowej czy katalitycznej) reakcji chemicznych, w większości katalitycznych (katalizator: miedź, glin, cynk), w których z węgla elementarnego (sadzy), a także rodników organicznych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych tworzą się różnego rodzaju złożone związki organiczne (reakcje tworzenia i zamykania pierścienia aromatycznego, reakcje utlenienia, kondensacji itp.), które następnie podlegają chlorowaniu za pomocą cząsteczkowego (gazowego) chloru również w obecności katalizatora. Proces chlorowania jest reakcją następczą zgodną ze znanym z chemii organicznej mechanizmem podstawienia elektrofilowego – Friedla-Craftsa. Chlorowaniu podlegają również niżej schlorowane dioksyny i furany. W ten sposób powstają dioksyny mające 4-8 atomów chloru w cząsteczce. Optymalny zakres temperatury dla syntezy de novo to 300-350°C, choć reakcja ta przebiega również już w temperaturze nieco powyżej 200°C. Równoległe z syntezą de novo w obecności innych metali osadzonych na cząstkach pyłu (np. wanadu, chromu, wolframu itp.) następuje rozkład wcześniej powstałych dioksyn poprzez ich następcze odchlorowanie a następnie utlenienie.

Jak to opisano powyżej, rozłożone w wysokiej temperaturze w strefie spalania (wymóg formalny 850°C, w rzeczywistości powyżej 1000°C) dioksyny nie mogą „odtworzyć się” w niższej temperaturze. Mogą jedynie powstać w wyniku syntezy de novo. Według danych literaturowych [4], ok. 90-95% dioksyn obecnych w emitorze powstaje zgodnie z tym mechanizmem. Przebiegowi syntezy de novo zapobiega się poprzez dokładne dopalenie gazów spalinowych (utlenienie mikrozanieczyszczeń organicznych i rodników), ograniczenie stężenia CO (wzrost stężenia CO skutkuje wzrostem emisji sadzy, a także emisji tzw. mikrozanieczyszczeń organicznych, wśród których są np. chlorofenole), odpowiednią konstrukcją instalacji uniemożliwiającą osiadanie pyłu, w szczególności w newralgicznej strefie temperatur 300-350°C, oraz poprzez szybkie schłodzenie spalin do temperatury poniżej

200°C. Dobrze zaprojektowany układ instalacji spalającej oraz dobre warunki spalania pozwalają osiągnąć stężenie dioksyn w spalinach na poziomie ok. 1 ng/m³. Emisję dioksyn do wymaganego prawem poziomu 0,1 ng/m³ ogranicza się, stosując np. adsorpcję na węglu aktywnym lub katalizator wolframowo-wanadowy (taki sam jak do redukcji tlenków azotu metodą SCR). Można wtedy uzyskać stężenie dioksyn i furanów w spalinach poniżej 0,01 ng/m³.

Ograniczeniu emisji dioksyn sprzyja także obecność związków siarki (np. dwutlenku siarki) czy azotu (np. amoniaku) w spalinach. W wyniku przebiegu reakcji chemicznych wiążą one wolny chlor w strefie syntezy de novo zmniejszając ilość wolnego chloru biorącego udziału w syntezie dioksyn. Zjawisko to nazywamy inhibicją. Dzięki niemu emisja dioksyn z np. procesu spalania węgla (zawierającego siarkę) jest stosunkowo niewielka.

Jednocześnie trzeba wyraźnie podkreślić, że chemicznego punktu widzenia proces spalania paliw stałych – węgla kamiennego, węgla brunatnego, różnych rodzajów biomasy czy odpadów przebiega identycznie. Identyczne są reakcje chemiczne, w wyniku których powstają takie same związki chemiczne, w tym także dioksyny i furany. Są one obecne w spalinach, niezależnie od tego czy spalamy węgiel, biomasę czy odpady, a ich ilość zależy w niewielkim stopniu od zawartości chloru w paliwie, za to w ogromnej mierze od warunków prowadzenia procesu spalania.

Dane toksykologiczne

Wykonane w połowie lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku badania na świnkach morskich wykazały, że dioksyny są trucizną ok. 10 tys. razy bardziej toksyczną od cyjanku potasu. Ta informacja jest upowszechniana do dziś i stanowi koronny argument przeciwko budowie spalarni odpadów. Autorzy powołujący się na nią jednak najczęściej pomijają fakt, że powoływane 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. Należące do tej samej grupy zwierząt – drobnych gryzoni chomiki są natomiast prawie całkowicie odporne na działanie dioksyn.

Według danych toksykologicznych trudno uznać, aby w odniesieniu do organizmu człowieka wykazywały one tzw. toksyczność ostrą [5]. W przypadku ludzi – po przeanalizowaniu wszystkich znanych z historii przypadków ekspozycji na ekstremalnie wysokie stężenie dioksyn (w warunkach awarii przemysłowych) – stwierdzono, że na 823 znane przypadki narażenia ludzi na tak wysokie stężenia w 592 jedynym skutkiem kontaktu z dioksynami była wysypka na skórze, zwana „trądzikiem chlorowym” (często spotykanym u osób, które mają kontakt z chlorem). W analizowanej grupie osób narażonych na dioksyny nie zaobserwowano natomiast podwyższonej umieralności, choć zdarzyły się nieliczne przypadki chorób wątroby. „Trądzik chlorowy” (łac. *Chloracne*) to opisana już 1897 r. niezależnie przez von Bettmanna i Herzheimera choroba skóry, której przyczyną jest kontakt z chlorem lub

związkami chloroorganicznymi. Wykonywane systematycznie od lat osiemdziesiątych badania epidemiologiczne wśród osób zamieszkałych w rejonie wielkiej awarii przemysłowej z 1976 r. – Seveso (Włochy), 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.

Faktem jest, że polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany, które rzeczywiście mogą oddziaływać mutagennie, znajdują się na liście Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) jako substancje o potencjalnym działaniu kancerogennym. Znane wyniki badań epidemiologicznych tego jednak nie potwierdzają, a wręcz temu zaprzeczają [6].

Kancerogenność dioksyn

Przez wiele lat uważano, że dioksyny są silnie kancerogenne. Międzynarodowa Agencja do Walki z Rakiem (IARC) w 1997 roku zakwalifikowała je do grupy I kancerogenów. Jednakże późniejsze badania, których wyniki opublikowano po roku 2003 pokazały, że było to niejako działanie „na wyrost”. Przykładowo raport francuskiego instytutu zdrowia (*Dioxines dans l'environnement: quels risques pour la santé?*), który został opublikowany w 2000 r. powieliła klasyfikację IARC. Nie uwzględnia on późniejszych odkryć. Podobnie korzystanie z raportu Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA) z 1994 r. mija się z celem. W 2003 r. Cole [5], dokonując oceny potencjalnej kancerogenności dioksyn, stwierdził wyraźnie: „jest całkowicie jasne, że klasyfikacja TCDD dokonana przez IARC jako kancerogen I klasy nie znajduje potwierdzenia. W rzeczywistości wyniki badań wskazują, że TCDD nie jest związkiem kancerogennym dla człowieka w małych dawkach i prawdopodobnie nie jest również kancerogenem w dawkach dużych”. Tezę tę potwierdzili później Schwarz [7] oraz Tomisto [8]. Tytuł publikacji tego ostatniego jest chyba symptomatyczny „Czy strach przed kancerogennością dioksyn nie jest bardziej niebezpieczny niż dioksyny?”. Podobne wnioski przyniosły badania przeprowadzone w Portugalii przed wybudowaniem oraz po uruchomieniu dwóch dużych spalarni odpadów komunalnych (Lizbona – 600 000 Mg/rok, Porto – 400 000 Mg/rok). Była to doskonała okazja do oceny rzeczywistego wpływu spalarni odpadów na środowisko. W przypadku obu instalacji negatywnego wpływu nie stwierdzono: spalanie odpadów stałych nie wywiera wpływu na zawartość dioksyn w krwi populacji mieszkającej w pobliżu spalarni odpadów stałych.

Wszystkie najnowsze publikacje przekrojowe pokazują jednoznacznie, że nie ma statystycznie istotnych dowodów na kancerogenność dioksyn. Pojawiają się od czasu do czasu publikacje opisujące fragmentaryczne wyniki badań prowadzonych głównie w różnych regionach Europy, jednak konkluzje z tych badań są zazwyczaj takie, że nie można jednoznacznie uznać, że istnieje potwierdzona zależność pomiędzy zachorowalnością na choroby nowotworowe, a ekspozycją na emisję ze spalarni odpadów, choć uzyskane wyniki mogą świadczyć o istnieniu takiej zależności – słowem wymagane są w tym zakresie dalsze

badania. Najbardziej prawdopodobnym źródłem wzrostu zachorowań na choroby nowotworowe jest dziś emisja nie dioksyn, ale wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), w tym głównie benzo(a)pirenu – substancji o udowodnionej kancerogenności. W Polsce rocznie jest emitowanych do powietrza ok. 270 g dioksyn i furanów, z czego ok. 170 g pochodzi z indywidualnych urządzeń grzewczych (nasze piece węglowe, kominki itp.), ok. 26,5 g pochodzi z pożarów miejsc magazynowania i składowisk odpadów, a jedynie ok. 0,05 g z istniejących i pracujących w Polsce 8 spalarni odpadów komunalnych (oficjalne dane KOBiZE). Jednocześnie w Polsce do powietrza emitowane jest ok. 62 tony ewidentnie kancerogennego benzo(a)pirenu, z czego ok. 60 ton generuje indywidualny sektor grzewczy (z całego sektora gospodarki odpadami jest to ok. 0,7 tony).

Źródła emisji dioksyn

Generalnie za najważniejsze źródła emisji dioksyn do środowiska uważa się:

- **reakcje chemiczne.** Jest to wynik ubocznych reakcji występujących w procesach syntezy chemicznej – np. produkcja chlorowanych pestycydów, chlorofenoksy herbicydów, chlorofenoli, barwników i pigmentów oraz PCB. Innym poważnym źródłem jest produkcja i przemysłowe wykorzystanie chloru – w szczególności elektroliza połączona z produkcją chloru, bielenie pulpy celulozowej chlorem itp.;
- **procesy termiczne.** Dotyczy to oczywiście procesów spalania odpadów komunalnych, medycznych i chemicznych, a także, a może i przede wszystkim produkcji żelaza, stali, miedzi, magnezu i niklu. Źródłem emisji dioksyn do środowiska są również instalacje spalania węgla, biomasy, koksownie, a także spaliny samochodowe;
- **reakcje fotochemiczne.** Zalicza się tutaj fotochemiczne odchlorowanie wyżej schlorowanych dioksyn, fotochemiczną cyklizację o-fenoksyfenoli albo fotochemiczną dimeryzację chlorofenoli;
- **reakcje enzymatyczne.** Jest to proces tworzenia się dioksyn i furanów z chlorofenoli pod wpływem peroksydaz, który może zachodzić w warunkach naturalnych, np. w szlamach kanalizacyjnych, w osadach ściekowych czy osadach dennych rzek i jezior;
- **procesy naturalne.** Do najważniejszych zaliczamy wybuchy wulkanów oraz pożary, w tym szczególnie pożary lasów. Ocenia się, że źródła naturalne odpowiadają za ok. 50% światowej emisji dioksyn.

Powyższą listę uzupełnia spalanie drewna w urządzeniach przemysłowych i domowych, spalanie paliw kopalnych w małych piecach domowych, spalanie paliw w silnikach samochodowych oraz palenie papierosów (stężenie dioksyn w dymie papierosowym sięga nawet 2 ng/m³!).

Jak to pokazano wcześniej udział spalania odpadów w całkowitej emisji dioksyn w Polsce jest minimalny (poniżej 1%). Największe zagrożenie stanowi tu niska emisja, głównie emisja z indywidualnych piecy grzewczych opalanych węglem, drewnem, a często także odpadami. Podobna struktura emisji dioksyn występuje w innych, bardziej przemysłowych krajach UE – udział spalania zazwyczaj nie przekracza 2-5%. Dominują źródła nieprzemysłowe.

Wszechobecne w środowisku

Według danych literaturowych, całkowicie bezpieczną dawką jest ok. 4 pg dioksyn na kg wagi ciała dziennie. Dioksyny znajdują się we wszystkich elementach środowiska (powietrzu, glebie i wodzie), również w pożywieniu – każdy z nas codziennie przyswaja więc pewną dawkę dioksyn. Przykładowo badania obecności dioksyn prowadzone w próbkach geologicznych z terenu Polski wykazały ich obecność nawet przed 17 mln lat, a więc jeszcze przed pojawieniem się człowieka. W naszym organizmie kumulują się one w tkance tłuszczowej i następnie ulegają metabolizmowi oraz są sukcesywnie usuwane z organizmu. Okres rozpadu 50% dioksyn w naszym organizmie wynosi od 3 do 13 lat, w zależności od dawki, przy czym przy wysokich stężeniach ten czas jest krótszy.

Dioksyny w procesie spalania odpadów

Wśród wielu osób panuje przekonanie, że spalarnie odpadów są źródłem ogromnego zanieczyszczenia środowiska w tym największym i najbardziej niebezpiecznym źródłem dioksyn i furanów. Tezę tą chętnie powtarzają organizacje pozarządowe zajmujące się zwalczaniem spalarni odpadów. W świetle dzisiejszej wiedzy oddziaływanie spalarni odpadów na stan środowiska jest niewielkie, porównywalne z oddziaływaniem elektrociepłowni gazowej, co wynika z bardzo restrykcyjnych norm ograniczających emisję, znacznie ostrzejszych niż w przypadku spalania węgla czy biomasy. Analogicznie wygląda sprawa z emisją dioksyn i furanów – okazuje się, że zarówno w Polsce jak i w innych krajach Europy udział spalarni w całkowitej emisji krajowej jest niewielki bądź czasami wręcz śladowy. Głównym źródłem emisji są indywidualne piece domowe i kominki opalane węglem lub biomasą (w Polsce często też odpadami!). W naszym kraju funkcjonuje dziś 8 spalarni odpadów komunalnych i we wszystkich z nich były wielokrotnie wykonywane pomiary emisji. W sumie mamy już blisko 100 wyników pomiarów, wszystkie znacznie niższe niż wymagają tego przepisy. Mnożąc znany (z systemu ciągłego monitoringu emisji) strumień spalin przez zmierzone stężenia i czas pracy dla poszczególnych spalarni można łatwo obliczyć sumaryczną emisję roczną z tych instalacji. Jak już pokazano jest to ok. 0,05 g na ok. 270 g całkowitej emisji.

Często także pojawiają się stwierdzenia, że technologia stosowana w naszych polskich spalarniach, jak i większości spalarni europejskich (a jest ich ponad 500), a także

przewidziana do wykorzystania w nowych, projektowanych instalacjach jest przestarzała i może tym samym być źródłem emisji dioksyn w przeciwieństwie do innych tzw. nowych technologii. Trzeba jednak wyraźnie stwierdzić, że jedyną pewną, sprawdzoną technologią spalania odpadów komunalnych jest klasyczna technologia rusztowa, która jednocześnie jest najbardziej efektywna z punktu widzenia sprawności energetycznej. Jednocześnie w świetle danych literaturowych ani proces pirolizy, ani proces zgazowania, ani proces plazmowy nie są procesami, w których nie powstają dioksyny. Emisję dioksyn z procesu pirolizy opisał między innymi Weber [9], z procesu zgazowania odpadów Asikainen [10], z kombinowanego procesu zgazowania i topienia żużli i popiołów Ito [11], zaś emisję ze spalarni plazmowej opisał Yang [12]. Trzeba przy tym zaznaczyć, że w chwili obecnej na terenie kontynentu europejskiego nie pracuje żadna spalarnia odpadów komunalnych oparta o technologię pirolizy czy proces plazmowy, zaś instalacja zgazowania odpadów komunalnych (a ściślej jedynie wyodrębnionej z nich frakcji kalorycznej) jest tylko jedna – w fińskiej elektrociepłowni w Lahti.

Najważniejsze źródła

- [1] Wikström E., Ryan S., Touati A., Gullett B. K.: *Key parameters for de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans*. „Environmental Science and Technology” 37/2003, s. 1962-1970.
- [2] Dickson L.C., Lenoir D., Hutzinger O.: *Surface catalyzed formation of chlorinated dibenzo-dioxins and dibenzo-furans during incineration*. „Chemosphere” 19/1989, s. 277-282.
- [3] Vogg H., Stieglitz L. - *Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators*. - Chemosphere, 1986, 15, 1373-1378
- [4] Goldfarb T.D.: *Evidence for post-furnace formation of PCDD and PCDF – implications form control*. „Chemosphere” 18/1989, s. 1051-1055.
- [5] Poland A., Knutson J.C.: *2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related halogenated aromatic hydrocarbons. Examination of the mechanism of toxicity*. „Annual Reviews of Pharmacology and Toxicology” 22/1982, s. 517-554.
- [6] Cole P., Trchopoulos D., Pastides H., Starr T., Mandel J.S.: *Dioxin and cancers: a critical review*. „Regulatory Toxicology and Pharmacology” 38/2003, s. 378-388.
- [7] Schwarz M., Appel K.E.: *Carcinogenic risks of dioxin: Mechanistic considerations*. „Regulatory Toxicology and Pharmacology” 43/2005, s. 19-34.
- [8] Tuomisto J., Tuomisto J.T.: *Is the fear of dioxin cancer more harmful than dioxin?* „Toxicology Letters” 210/2012, s. 338-344.
- [9] Weber R., Sakurai T.: *Formation characteristics of PCDD and PCDF during pyrolysis processes*. „Chemosphere” 45/2001, s. 1111-1117.
- [10] Asikainen A., Kuusisto M., Hiltunen M., Ruuskanen J.: *Occurrence and distribution of PAHs, PCBs, ClPhs, ClBzs and PCDD/Fs in ash from gasification of straw*. „Environmental Science and Technology” 36/2002, s. 2193-2197.
- [11] Ito T., Suzuki T.: *Dioxins emission of a fluidized-bed gasification and melting process form municipal solid waste*. „Organohalogen Compounds” 56/2002, s. 365-368.
- [12] Yang H.Ch., Kim J.H.: *Characteristics of dioxins and metals emission from radwaste plasma arc melter system*. „Chemosphere” 57/2004, s. 421-428.