

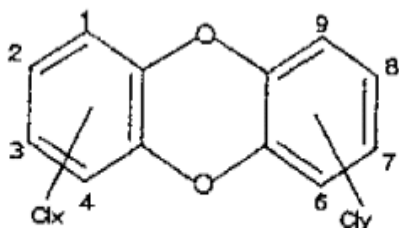
# DIOKSYNY W RÓŻNYCH STRATEGIACH POSTĘPOWANIA Z ODPADAMI

## INFORMACJE WSTĘPNE

### O NOMENKLATURZE

Nazwa dioksyna (częściej: dioksyny) używana w publikacjach ekologicznych i dyskusjach publicznych nie jest właściwą nazwą chemiczną, ale skrótem (nazwą grupową) przede wszystkim dla polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn <sup>[1]</sup> (PCDD) (rys. 1). Jest to grupa 75 kongenerów <sup>[2]</sup>, włącznie z najbardziej znanym przedstawicielem 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyną (w skrócie 2,3,7,8-TCDD, albo po prostu TCDD). Ze względu na właściwości toksyczne podobne do TCDD, dioksynami nazywa się pewne polichlorowane dibenzofurany (PCDF) (rys. 2), których ogólnie jest 135 kongenerów, niektóre polichlorowane bifenyłe (PCB) (rys. 3), etery bifenyłowe, naftaleny i wielopierścieniowe związki aromatyczne. Często nazywa się te związki dioksynopodobnymi (ang. dioxinlike). W niniejszym tekście termin dioksyna będziemy rozumieli w sposób zawężony do PCDDs i PCDFs <sup>[3]</sup>. Możliwe są także pochodne bromowe, w których zamiast atomów chloru (Cl) występują atomy bromu (Br) (zwłaszcza w odniesieniu do pochodnych bifenyli), a także pochodne mieszane - chlorowo-bromowe. Wtedy liczba możliwych izomerów-kongenerów sięga kilku tysięcy.

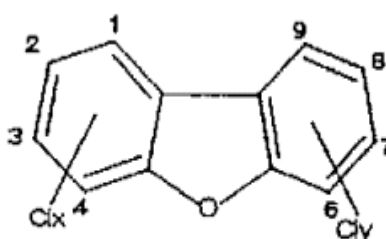
Rys. 1.



$$x, y = 1 \div 4$$

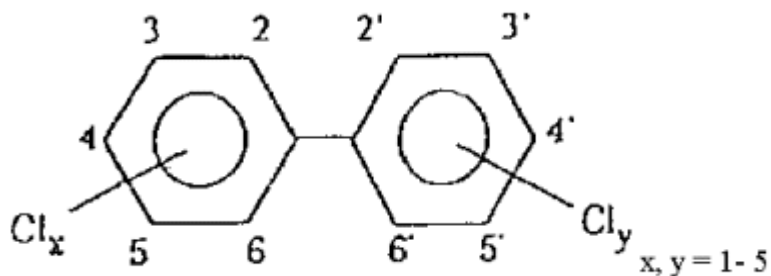
Polichlorowana dibenzo-p-dioksyna (PCDD)

Rys. 2.



$$x, y = 1 \div 4$$

Polichlorowany dibenzofuran (PCDF)



$$x, y = 1 - 5$$

**Rys. 3.** Polichlorowane bifenyle (PCB) (numeryzacja atomów węgla, przy których atomy wodoru mogą być zastąpione atomami chloru).

## O MIARACH

Mówiąc o zanieczyszczeniu środowiska dioksynami mamy na myśli bardzo małe ilości (stężenia). Sięgamy do dolnej części tablicy przedrostków do wyrażania wielokrotności i podwielokrotności jednostek miar w układzie SI (Tabela 1.). Stężenie (zawartość) dioksyn wyrażamy w jednostkach masy (a więc gramach lub kilogramach) przy stosowaniu tych przedrostków na jednostkę masy (g, kg - w odniesieniu do substancji stałych), objętości (litry - w odniesieniu do cieczy) lub m<sup>3</sup> lub Nm<sup>3</sup> (N oznacza warunki "normalne" - temperaturę 273 K (0°C) i ciśnienie 101,3 kPa (760 mm sł. Hg) rozpatrując gazy). Posługując się Tabelą 1. rozumiemy, że stężenie np. 1 ng dioksyn/g środowiska = 1000 pg/g = 1000 ng/kg = 1 (g/kg = 1 mg/t, etc. Innym, dość powszechnie przyjętym sposobem wyrażania stężenia, są części, tj. części dioksyn na części środowiska. Jeśli całość podzielimy np. na 10 części, to każda z nich będzie częścią na dziesięć. Procent jest częścią na 100 (części). Przyjęto następujące oznaczenia:

- ppm - część na milion, czyli 1 (g/g lub 1 mg/kg;
- ppb - część na miliard<sup>[4]</sup>, czyli 1 ng/g lub 1 g/kg;
- ppt - część na bilion, czyli 1 pg/g lub 1 ng/kg.

W Tabelicy 1. podano w nawiasach odpowiedniki tego sposobu wyrażania stężeń, gdyby ilości dioksyn i środowiska wyrażać w tych samych jednostkach masy, np. g/g.

Tłuszcz amerykańskiej wołowiny zawierał w 1993 roku od 0.069 do 0.736 ppt TCDD; mleko z Kalifornii - 23.50 ppt sumy związków PCDDs/PCDFs (w tym 10,69 TCDD) (SCHECTER, 1994); zwyczajni ludzie zawierają ilości dioksyn rzędu kilku ppt, kobiety karmiące - rzędu kilkudziesięciu ppt (ng/kg) tłuszczu w mleku.

W Tabelicy 1. zaznaczono obszar, w którym poruszamy się rozpatrując problem dioksyn, przy czym przedrostka f (femto, 10<sup>-15</sup>) używa się rzadko (tylko w stosunku do powietrza najczystszej), bo fg jest w zasadzie poza zakresem czułości współczesnej aparatury analitycznej.

**Tablica 1.** Przedrostki i ich oznaczenia przeznaczone do wyrażania dziesiętnych wielokrotności i podwielokrotności jednostek miar w układzie SI.

	Przedrostek	Oznaczenie	Mnożnik
Wielokrotności	eksa	E	10 <sup>18</sup> = 1 000 000 000 000 000 000
	peta	P	10 <sup>15</sup> = 1 000 000 000 000 000
	tera	T	10 <sup>12</sup> = 1 000 000 000 000
	giga	G	10 <sup>9</sup> = 1 000 000 000
	mega	M	10 <sup>6</sup> = 1 000 000
	kilo	k	10 <sup>3</sup> = 1 000
	hekto	h	10 <sup>2</sup> = 100

	deka	da	$10^1=10$
Podwielokrotności	decy	d	$10^{-1}=0.1$
	centy	c	$10^{-2}=0.01$ (%)
	mili	m	$10^{-3}=0.001$ (‰)
	mikro	μ	$10^{-6}=0.000\ 001$ (ppm)
	nano	n	$10^{-9}=0.000\ 000\ 001$ (ppb)
	piko	p	$10^{-12}=0.000\ 000\ 000\ 001$ (ppt)
	femto	f	$10^{-15}=0.000\ 000\ 000\ 000\ 001$
	atto	a	$10^{-18}=0.000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001$

## O RÓWNOWAŻNIKU TOKSYCZNOŚCI (I-TEQ)

Poszczególne izomery i kongenery dioksyn i związków dioksynopodobnych różnią się bardzo znacznie toksycznością. Np. OCDD (octa-, ośmiochlorodibenzo-p-dioksyna) jest 4 miliony razy mniej toksyczna niż 2,3,7,8-TCDD. Aby więc możliwe było porównywanie różnych danych z różnych środowisk przyjęto "współczynniki równoważnej toksyczności" (TEF) i odpowiadające im "równoważniki toksyczności" (TEQ). Różne kraje i organizacje wprowadziły różne takie skale, ponieważ różne są wyniki badań toksykologicznych i możliwości ich interpretacji, zwłaszcza, jeśli rzecz chcemy zakodyfikować prawnie. Jednak we wszystkich tych skalach toksyczność najbardziej toksycznej dioksyny tj. 2,3,7,8-TCDD przyjmuje się jako 1, toksyczność innych (włącznie np. z PCBs) współczynnikami od ułamków (dziesiątych) do 0 (zero). Np. w najpowszechniej przyjętej skali Międzynarodowego Współczynnika Toksyczności (I-TEF) zaproponowanej w 1989 roku przez NATO/CCMS współczynnik toksyczności TCDF (tetrachlorodibenzofuranu) wynosi 0.1, dla OCDD - już tylko 0.001, dla jedno- i dwuchlorowych pochodnych CDD wynosi 0. Mając więc wyniki analizy próbki obejmującej nawet kilkadziesiąt dioksyn i PCBs, można wyrazić wynik analizy jedną liczbą powstałą przez pomnożenie stężeń poszczególnych składników (kongerów i izomerów) przez odpowiednie współczynniki (TEF) - otrzymując oszacowanie toksyczności całego ładunku dioksyn w I-TEQ. Oczywiście, nie można zapominać, że I-TEQ nie jest jednostką miary tylko nazwą dla zestawu analizowanych dioksyn. I-TEQ musi być poprzedzony stosowną miarą, a więc podwielokrotnościami grama (mg, g, pg) na g czy kg środowiska (próbki). Przy posługiwaniu się częściami - wystarczy podanie odpowiednio ppm, ppb lub ppt I-TEQ.

## O LITERATURZE

Literatura światowa nt. dioksyn jest bardzo obfita. Z Internetu można bezpłatnie otrzymać prawie dwadzieścia tysięcy informacji; również bezpłatnie można w ciągu kilku dni otrzymać reprints oryginalnych prac badawczych np. z Arbeitsgruppe "DIOXIN" z Aachen (Akwizgran) podając swoje dane adresowe do komputera. Baza Chemical Abstracts Service (CAS) za pośrednictwem płatnego serwisu STN (Karlsruhe) oferuje ponad 10 tys. wyselekcjonowanych zarówno oryginalnych prac badawczych jak i przeglądowych od roku 1966 do czasów najnowszych. Literatura polska jest dość skromna, zwłaszcza na temat postępów wiedzy ostatnich kilku lat. Po elementarne informacje <sup>[5]</sup> sięgnąć można do zwartych opracowań GROCHOWALSKIEGO i LASKA (1989), GRAŻYNY PŁAZY z katowickiego Polskiego Klubu Ekologicznego (1993) SOKOŁOWSKIEGO (1994) lub do

artykułów tych autorów drukowanych w "Ekopartnerze" lub "Ochronie Powietrza i Problemach Odpadów". W przygotowaniu jest broszura o objętości ok. 5 arkuszy wyd. autorów nin. referatu<sup>[6]</sup> o ambicjach dość wszechstronnego naświetlenia problemu dioksyn.

## **WŁAŚCIWOŚCI DIOKSYN**

Niektóre dioksyny (PCDD i PCDF) są ciałami stałymi o temp. topnienia poniżej 100°C do 330°C (OCDD), niektóre - olejami (PCBs). Trudno rozpuszczają się w wodzie (np. TCDD 2-3 µg/l), są natomiast tłuszczolubne i z tej racji w organizmach żywych gromadzą się w tłuszczowcach (lipidach). Na tym polega ich bioakumulacja w cyklu troficznym, czyli łańcuchu pokarmowym organizmów żywych. Np. jeśli prześledzimy stężenie dioksyn w wodzie (jezior, rzek czy mórz), w glonach, w rybach odżywiających się tymi glonami, w rybach rybożercach czyli drapieżnikach, wreszcie w ptakach odżywiających się tymi rybami (albo w człowieku zjadającym te ryby albo te ptaki) - to stężenie dioksyn w każdym następnym stopniu może być 1000-, a nawet 1 000 000-krotnie większe. Podobnie "zagęszczają" dioksyny pasące się zwierzęta (w porównaniu z ich zawartością w trawie, a wcześniej trawa ma większe stężenie dioksyn aniżeli gleba, na której rośnie czy otaczające ją powietrze).

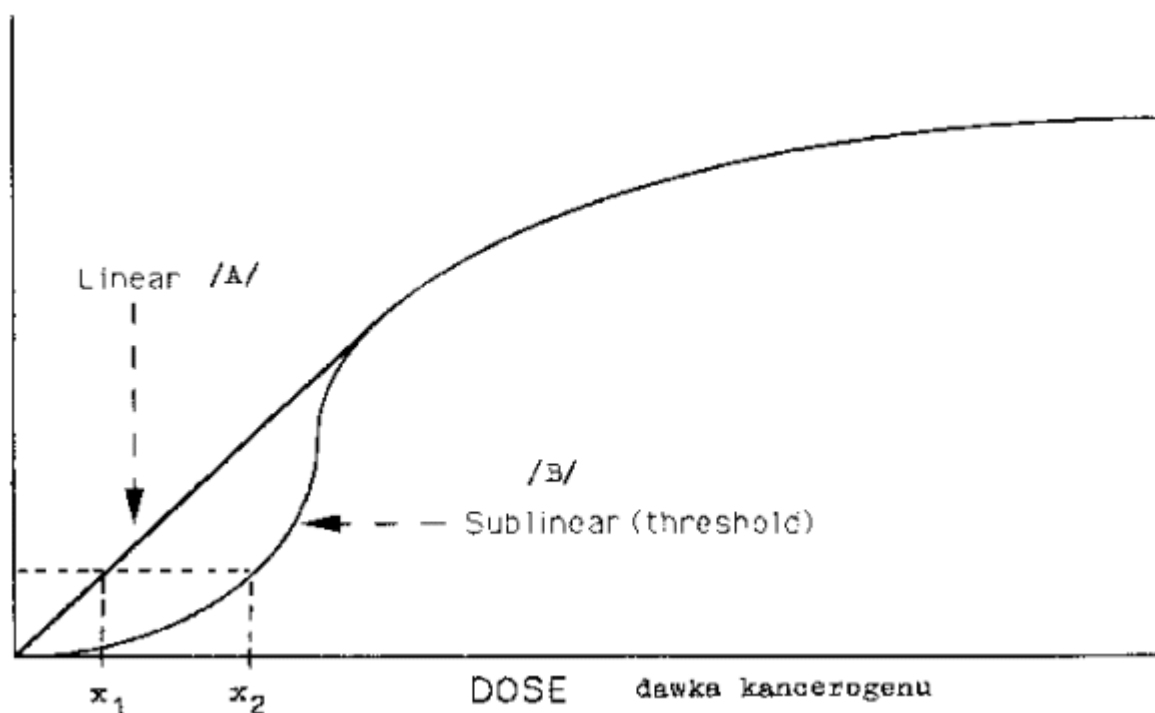
Dioksyny są bardzo odporne na działanie różnych czynników fizyczno-chemicznych (wytrzymują np. temperaturę do ok. 1000°C, mało odporne są natomiast na działanie promieniowania ultrafioletowego i czynniki elektryczne - zwłaszcza prądy niskiej częstotliwości). Przypuszcza się, że mogą ulegać rozkładowi pod wpływem pewnych mikroorganizmów, ale z drugiej strony mogą także powstawać na drodze reakcji enzymatycznych. Wszystko to powoduje, że dioksyny cechują się długimi okresami półrozpadu ( $T_{1/2}$ ) i to zarówno w organizmach żywych (w gryzoniach rzędu tygodni, małpach - miesiący, w człowieku - od 7 do 30 lat) jak i w przyrodzie nieożywionej (w glebie - od 10 do 30 lat, a w zależności od głębokości zalegania - nawet do 100 lat).

Bardzo szerokie spektrum działania toksycznego dioksyn obejmuje takie choroby skórne jak trądzik chlorowy, który jest nie do odróżnienia (w łagodnej postaci) od trądziku młodzieńczego, co dowodzi zaburzenia przez nie działania systemu hormonalnego; zmniejszanie ilości testosteronu, zmienianie tolerancji glukozy, zmniejszanie żywotności czy wręcz powodowanie wad wrodzonych potomstwa, wreszcie raki różnego typu. Ten aspekt jest dobrze opisany w omówieniach Raportu EPA (Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska) z 1994 roku, drukowany w tłumaczeniu np. w ZIELONYCH BRYGADACH - piśmie krakowskich ekologów lub w osobnych publikacjach (RYMAROWICZ, 1994). Mniej znane jest stanowisko przeciwne, nie lekceważące, ale sprowadzające problem do właściwych rozmiarów (GOGH, 1996).

TCDD jest najsilniejszą trucizną syntetyczną, z którą zetknął się człowiek, ustępującą tylko jadom tj. toksynom pochodzenia biosferycznego. Dawka  $LD_{50}$  dla świnki morskiej wynosi 0,6 µg/kg wagi ciała, dla innych zwierząt jest wyższa, dla człowieka - nieznana. Spór idzie o to, czy istnieje wartość progowa, która jest tolerowana przez człowieka, czy też dioksyny działają w sposób liniowy, tzn. nawet najmniejsze dawki powodują efekty ujemne dla zdrowia, co przedstawia Rys. 4. Ostatnie doniesienia naukowe wskazują, że organizm ludzki jest co najmniej 100 razy bardziej odporny na działanie dioksyn niż organizmy zwierząt niższych. Ponadto wykryto zasadniczą różnicę między profilem funkcji stężenia dioksyn w organizmie zwierząt (gryzoni) od czasu a organizmem ludzkim. Jeśli u gryzoni stężenie

szybko osiąga poziom maksymalny i utrzymuje się, to u człowieka zaznacza się pik, i ostry spadek tego stężenia z latami (PHIBBS, 1997).

Obecnie przyjmuje się, że jest pewna wartość progowa (dawka), która może być tolerowana przez człowieka. Najostrzejszym zaleceniem jest dawka dzienna dioksyn (I-TEQ) 0.006 pg/kg wagi ciała na dzień, najbardziej liberalną normą jest norma Stanowego Departamentu Zdrowia w Waszyngtonie i wynosi 20-80 pg/kg na dzień. Światowa Organizacja Zdrowia zaleca (czy raczej: dopuszcza) dawkę 10 pg/kg dziennie. Znakomite porównanie właściwości rakotwórczych dioksyn i pestycydów naturalnych, a także np. alkoholu jest dostępne w języku polskim (JAMES i SWIRSKY GOLD, 1996).



**Rys. 4.** Spór między naukowcami idzie o to, jaki ma przebieg funkcja szkodliwego wpływu dioksyn na zdrowie człowieka od dawki dioksyn, tzn. czy przebieg jest liniowy (A) czy nieliniowy (podliniowy-B). W pierwszym przypadku ten sam efekt szkodliwy ( $Y_1$ ) występuje już przy ok. 3-krotnie mniejszej dawce (ekspozycji).

Według: Schecter, A. *Dioxins and Health*, Plenum Press 1994.

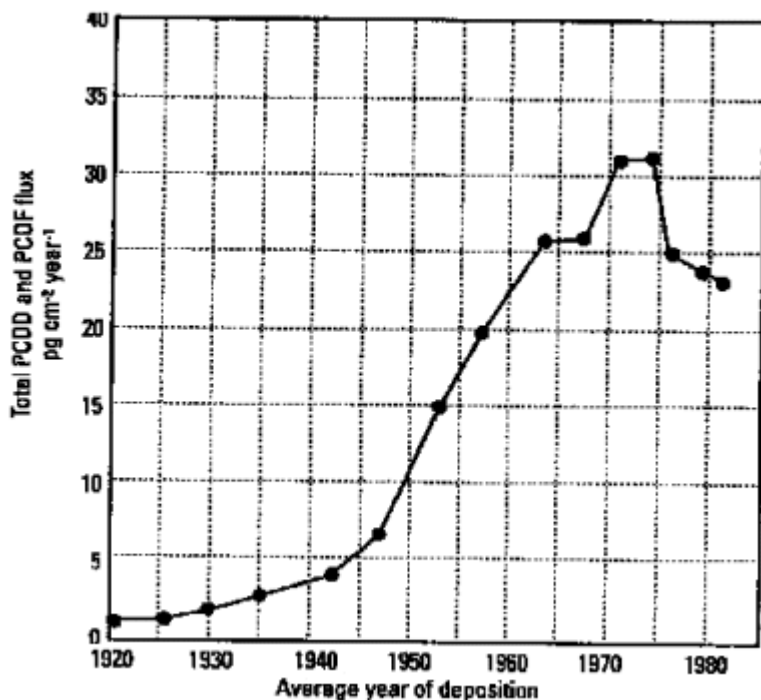
## ŹRÓDŁA DIOKSYN

Źródła dioksyn można podzielić na źródła pierwotne i wtórne (rezerwuary). W latach od 30. do 50. naszego stulecia głównymi źródłami dioksyn był przemysł chemiczny, ściślej organicznych związków chlorowych, ale także proces otrzymywania samego chloru na drodze elektrolitycznej z użyciem elektrod grafitowych. Od lat 60., kiedy zaczęto budowę spalarni odpadów różnego typu, główny ładunek dioksyn pochodził z tych spalarni, chociaż dopiero w 1977 roku wykryto, że spalarnie, mające za zadanie unieszkodliwianie odpadów, same są emiterami tak toksycznych substancji jak dioksyny. Lata 80' to proces modernizacji spalarni, który dobrze opisany jest przez JONESA et al (1993) czy DEMPSEY'A i OPPELTA (1993). Wcześniej zaprzestano produkcji PCBs (przynajmniej w USA), fenoksyherbicydów takich jak 2,4,5-T (z tą produkcją łączy się katastrofa we włoskim

Seveso, podczas której uwolniło się do atmosfery ok. 600 g najgroźniejszej dioksyny - TCDD) i innych, ogranicza się produkcję i stosowanie w przemyśle meblarskim pięciochlorofenolu (PCP). Obecnie głównymi emiterami dioksyn (w skali globalnej) są: spalanie odpadów komunalnych (1130), piece cementowe (1000), pożary biomasy (350), produkcja metali żelaznych lub ich odzysk (430), spalanie odpadów szpitalnych (84) i spalanie benzyny w samochodach (12, tylko w USA) - w nawiasach podano wielkość emisji w kg/rok. Natomiast depozyt globalny, czyli opad z atmosfery na całą Ziemię szacuje się (z dokładnością 15 %) na 13 tys. kg (BRZUZY i HITES, 1996). Wśród badaczy trwa dyskusja, czy niedoszacowana jest emisja dioksyn (mając nawet na uwadze brak danych z terenów b. ZSRR, Chin czy Indii) czy oszacowany opad. Emisja w poszczególnych krajach takich jak: Wielka Brytania, Niemcy czy Szwecja nie przekracza 1000 g I-TEQ/r (FIEDLER, 1993), chociaż SOKOŁOWSKI (1994), podaje o wiele wyższe szacunki, w tym dla Polski.

Ogólnie obserwuje się od kilku lat spadek zawartości dioksyn, a więc emisji w rezerwuarach, a także w organizmach żywych (np. w mleku). Rysunek 5. przedstawia przykładowe wyniki badań osadów w północnoamerykańskim jeziorze Siskwit (THOMAS i SPIRO, 1996). W połowie lat 60. opinia publiczna została zaalarmowana odkryciem masowych defektów rozwojowych i reprodukcyjnych u ptaków rybożernych w rejonie Wielkich Jezior, czego oczywiście jeszcze wtedy nie wiązano z dioksynami. Nie potwierdziła się teza o wpływie np. PCW w odpadach na zawartość dioksyn w gazach spalarniowych. Dowodem koronnym jest fakt, że produkcja światowa PCW dynamicznie wzrasta, a ogólna emisja dioksyn - maleje. Badania wykazały, że w zwykłych odpadach domowych jest tyle chloru (bo że dość węgla, to się rozumie), że nie trzeba żadnych dodatków tworzywowych, aby ze spalarni o nieprawidłowo prowadzonym reżimie technologicznym albo bez właściwych urządzeń oczyszczających wytwarzały się dioksyny i przechodziły do gazu odlotowego (WIKSTROM, 1996) [7].

*"W aktualnym programie działań Wspólnoty Europejskiej, przewidzianym na lata 1993-2000 za priorytetowy sposób pozbywania się odpadów uznano spalanie. Przemawiało za tym m.in. zmniejszanie się powierzchni terenów możliwych do wykorzystania na składowanie odpadów, a także wyniki badań wskazujących, że ryzyko zanieczyszczenia środowiska jest wyższe niż sądzono uprzednio. Jednocześnie jednak opracowano surowe wymogi techniczne odnośnie spalarni odpadów, zwłaszcza nowobudowanych"* (INWESTYCJE KOMUNALNE, 1995, s.15). Dodajmy, że te surowe wymogi techniczne to m.in. zawartość dioksyn w gazie odlotowym - nie więcej niż 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>.



**Rys. 5.** Przykładowe wyniki badań osadów w północnoamerykańskim jeziorze Siskwit.  
*y* - całkowity opad dioksyn (PCDD/PCDF), pg/cm<sup>2</sup> rok  
*x* - rok

Według: *Environmental Science & Technology*, 1996, vol. 30, nr 2, s. 82A- 85A.

Osady denne (sedymenty) np. w północnoamerykańskim jeziorze Siskwit dają historyczny pogląd na atmosferyczny opad dioksyn. 8-krotny wzrost depozytu między 1940 r. i 1970 r. odpowiada burzliwemu rozwojowi przemysłu związków chlorowych. Zaznaczające się zmniejszenie opadu od 1970 r. (o około 30 %) odpowiada zmniejszeniu produkcji chlorofenoli i redukcji emisji ze spalarni odpadów komunalnych.

## **DIOKSYNY W ODPADACH KOMUNALNYCH**

Jakież to są wyniki badań wskazujących, że ryzyko zanieczyszczenia środowiska jest wyższe niż sądzono? Mogły to być np. doniesienia, które referuje SOKOŁOWSKI (1994, s.21): stałe odpady komunalne (śmieci) wg. badań zawierają ok. 15 μg PCDD/PCDF/kg (w dawnym RFN). Kompost wytwarzany z tych odpadów komunalnych, których głównym składnikiem były odpadki warzywne zawierał do ok. 22 μg PCDD/F/kg, a z odpadów mieszanych do 200 μg/kg. W obydwu kompostach przeważały PCDD, z tym, że w przypadku kompostu z odpadów warzywnych były to okta- i heptaCDD, a w przypadku odpadów mieszanych - heksaCDD. Po paroletnim nawożeniu gleby uprawnej nawet kompostem zawierającym tylko ok. 20 μg/kg PCDD/F (20-100 t/ha/rok) i optymistycznym założeniu półokresu rozpadu dla dioksyn wynoszącego 12 lat, przydatność tej gleby, wg. przepisów niemieckich, do uprawy żywności będzie ograniczona. Dane z oryginalnych źródeł niemieckich (FIEDLER, 1993) przedstawiono w Tabeli 2. Warto zwrócić uwagę, że Niemcy, jako jedyne państwo, mają uregulowania prawne dotyczące zawartości dioksyn w szlamie ściekowym stosowanym do nawożenia gleby.

Dioksyny są wszechobecne. Nawet w Niemczech, gdzie nie stosuje się chloru cząsteczkowego do bielenia pulpy celulozowej, ilości wykrywanych dioksyn wynoszą poniżej 0,1 ng I-TEQ/kg suchej masy. W produktach papierowych produkowanych ze świeżych włókien zawartość dioksyn wynosi poniżej 1 ng I-TEQ/kg, ale w papierze recyklingowym (z makulatury) stężenie to wynosi od 5 do 10 ng I-TEQ/kg. Dioksyny te przechodzą do odpadów komunalnych, w których produkty papierowe (tekturowe) często stanowią znaczny procent.

**Tablica 2.** Zawartość dioksyn w niektórych rezerwuarach.

Materiał	Stężenie
<i>Szlam ściekowy</i>	
<i>Kompost</i>	

*Źródło: FIEDLER, 1993 (s.m. - w przeliczeniu na suchą masę).*

### ***DIOKSYNY W TRZECH STRATEGIACH POSTĘPOWANIA Z ODPADAMI***

Używamy terminu "postępowania", który jest zdaje się najbliższy znaczeniowo angielskiemu *management* zamiast "zagospodarowania" czy "utylicacji". W czasopiśmie wydawanym przez The World Resource Foundation (Fundacja Zasobów Światowych) zamieszczono unikalne studium nad zagrożeniem ze strony dioksyn w trzech modelowych strategiach odpadowych (EDULJEE, DYKE i CAINS, 1995). Intencją autorów było przekonanie do kompleksowego podejścia do problemu zagospodarowania odpadów, które wymaga optymalnego wyważenia między postulatem zachowania zasobów, uzyskiwania korzyści i ostatecznego składowania. Bardzo często - powiadają angielscy autorzy - rozważając ujemne skutki dla środowiska takiej czy innej metody postępowania z odpadami rozpatruje się poszczególne sposoby w izolacji, zamiast łączyć je w jednolitą strategię. Przykładem jest spalanie odpadów, które jako wyizolowaną operację traktuje się jako "brudną" technologię (*dirty technology*) i odrzuca - zamiast brać ją (spalanie) jako jedną z możliwych opcji w zrównoważonej strategii postępowania z odpadami (*balanced waste management strategy*).

Wzięto pod uwagę stronę odpadów o składzie, który pokazuje Tabela 3 (trzeba pamiętać, że skład odpadów komunalnych jest wyjątkowo zmienny, w zależności od miesiąca, regionu - wiejskiego czy miejskiego, etc.).

**Tablica 3.** Uśredniony skład odpadów angielskich dla celów analizy wydzielania się dioksyn w różnych strategiach odpadowych.

---

<b>Material</b>	<b>% wag.</b>
Papier i karton	30
Tworzywa sztuczne (folie i inne)	10
Tekstyli	3
Różne odpady palne	7
Różne odpady niepalne	2
Szkło	8
Bioodpady (zdolne do kompostowania)	27
Metale (żelazne i nieżelazne)	7
Różne, inne	6

Założono trzy sposoby postępowania:

STRATEGIA I - składowanie całkowitej ilości ze zużytkowaniem połowy wydzielającego się gazu (120-240m<sup>3</sup>) do odzysku energii w silniku gazowym (współczynniki emisji dioksyn dla emisji gazu niekontrolowanej - 0,32-0,36ng I-TEQ/m<sup>3</sup>; dla gazu spalinowego - 0,1 - 1ng I-TEQ/m<sup>3</sup> przy założeniu porowatości podłoża 20-50% ilość wycieku wyniesie 200-500 l/t odpadów o stężeniu PCDD/F 0,05ng I-TEQ/l.

STRATEGIA II - całkowite spalanie odpadów w nowoczesnej spalarni wyposażonej w filtr elektrostatyczny i dwustopniowy mokry skrubler. Założono wytwarzanie gazu w ilości 5140Nm<sup>3</sup>/t odpadów; spalarnia pracuje z emisją 0,1-1ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> gazu odlotowego; ilości żużla, popiołu w bojlerze i popiołu lotnego oraz pozostałości w skrublerze wynoszą 300,5 i 32 kg/t odpadów; wszystkie te pozostałości są składowane; wielkość odcieków z tych pozostałości składowanych - jak w Strategii I.

STRATEGIA III - polega na separacji metali, szkła i bioodpadów, następnej obróbce termicznej celem odzysku metali, kompostowaniu bioodpadów i spalaniu pozostałości.

- Założono oddzielenie 27 % (270 kg) części nadających się do gnicia, czyli kompostowania. Daje to w wyniku 135 kg kompostu o wilgotności 35%. Założono stężenie PCDD/F w kompoście między 5 ng I-TEQ/kg a 38 ng I-TEQ/kg suchej masy.
- Do termicznego odzysku wydzielono z odpadów 7% (70 kg) metali. Przyjęto współczynnik emisji dioksyn w zakresie 5-35 g I-TEQ/t na podstawie danych holenderskich dotyczących termicznego przetwórstwa metali.
- Oddzielono 8% (80 kg) szkła z odpadów i skierowano do obróbki termicznej. Współczynnik emisji dioksyn wynosi 0,002-0,005 µg I-TEQ/t produktu.
- Pozostałe 58% (580 kg) odpadów spalono, stałą pozostałość składowano. Ilość gazu wyniosła 4300 Nm<sup>3</sup>; ilość popiołu - 123 kg.

Założenia odnośnie stężenia dioksyn w poszczególnych mediach poczyniono na podstawie danych literaturowych, w tym niełatwo dostępnych specjalnych raportów angielskich, holenderskich i międzynarodowych agend rządowych. Wyniki, jeśli chodzi o dioksyny, przedstawia Tabela. 4.

**Tablica 4.** Emisja dioksyn (PCDD/PCDF) do różnych części środowiska w różnych strategiach postępowania z odpadami (ng I-TEQ/t odpadów). [8]

	Powietrze	Woda	Składowisko
STRATEGIA I (100% składowanie)			
• Emisja niekontrolowana	19 - 43		
• Emisja ze spalania gazu	60 - 1200		
• Składowisko i wyciek		10 - 25	50 000
STRATEGIA II (100% spalanie)			
• Emisja gazów	514 - 5140		
• Składowisko i wyciek		3 - 8	15 850
STRATEGIA III (kombinacja odzysku (recyklingu), spalania i składowania)			
• Odzysk metali	350 - 2450		
• Recykling szkła	0,2 - 0,4		
• Spalanie pozostałości odpadów	430 - 4300		
• Składowisko i wyciek		2 - 5	12 310
• Kompost			440 - 3344

Okazuje się, że strategie z większym udziałem recyklingu są większymi emiterami dioksyn do atmosfery, tj. medium, w którym PCDD/F mają największą ruchliwość, a więc zdolność do przenikania do łańcucha pokarmowego świata ożywionego. Jednakże składowanie nieposegregowanych odpadów niekoniecznie skutkuje niższym obciążeniem atmosferycznym, zwłaszcza jeśli spalarnia pracuje z limitem emisji 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> (wówczas w Strategii II uwalnia się do powietrza tylko 514 ng I-TEQ).

Strategia III, w której mamy pożytki w postaci metali szkła i kompostu, związana jest z większym obciążeniem dla atmosfery.

Autorzy raportu twierdzą także, że obecność PCDD/PCDF w kompoście stwarza większe potencjalne zagrożenie dla łańcucha pokarmowego niż dioksyny na składowisku. Nie jest wykluczone jednak, w świetle najnowszych badań, że niebezpieczeństwo to jest mniejsze niż się wydaje z uwagi na ogromną nieruchliwość dioksyn w glebie oraz stwierdzony znikomy pobór dioksyn z gleby przez system korzeniowy (McLACHLAN, 1996; ALEXANDER, 1995). Groźniejsze może być powtórne odparowanie dioksyn z gleby i ich asymilacja z powietrza poprzez zielone części naziemne, zwłaszcza liście z jakby nawoskowaną powierzchnią.

Przy próbach przenoszenia tych strategii na grunt polski trzeba zwrócić uwagę na inny skład

naszych odpadów (zawartość papieru i kartonu jest o wiele niższa); wartość opałowa naszych odpadów często jest poniżej granicznej wartości 7000 kJ/kg, która pozwala na spalanie bez dodatku paliwa wspomagającego<sup>[9]</sup>. W USA odnotowuje się przypadki zamykania spalarni, których nie opłaca się modernizować, kiedy okazało się, że ani cena energii uzyskiwanej ze spalarni nie jest konkurencyjna ani opłaty za składowanie odpadów nie poszły tak w górę, jak zakładano podejmując decyzję o budowie spalarni.

Na koniec warto zapoznać się z danymi pokazującymi wykorzystanie różnych opcji w strategiach postępowania z odpadami w różnych krajach (Tabela 5.). Widać wyraźnie, że wybór tej czy innej opcji zależy od wielu czynników, zwłaszcza jeśli porównamy te dane z ilością produkowanych odpadów przez mieszkańców tych krajów i stopnia zamożności. Oto np. w USA przypadało 723 i 803 kg odpadów komunalnych w roku 1980 i 1990. Dla Holandii liczby te wynoszą 489 i 497 odpowiednio: dla Kanady - 524 i 601, dla Austrii - 222 i 320, dla Japonii 355 i 408, dla Luksemburga - 351 i 448.

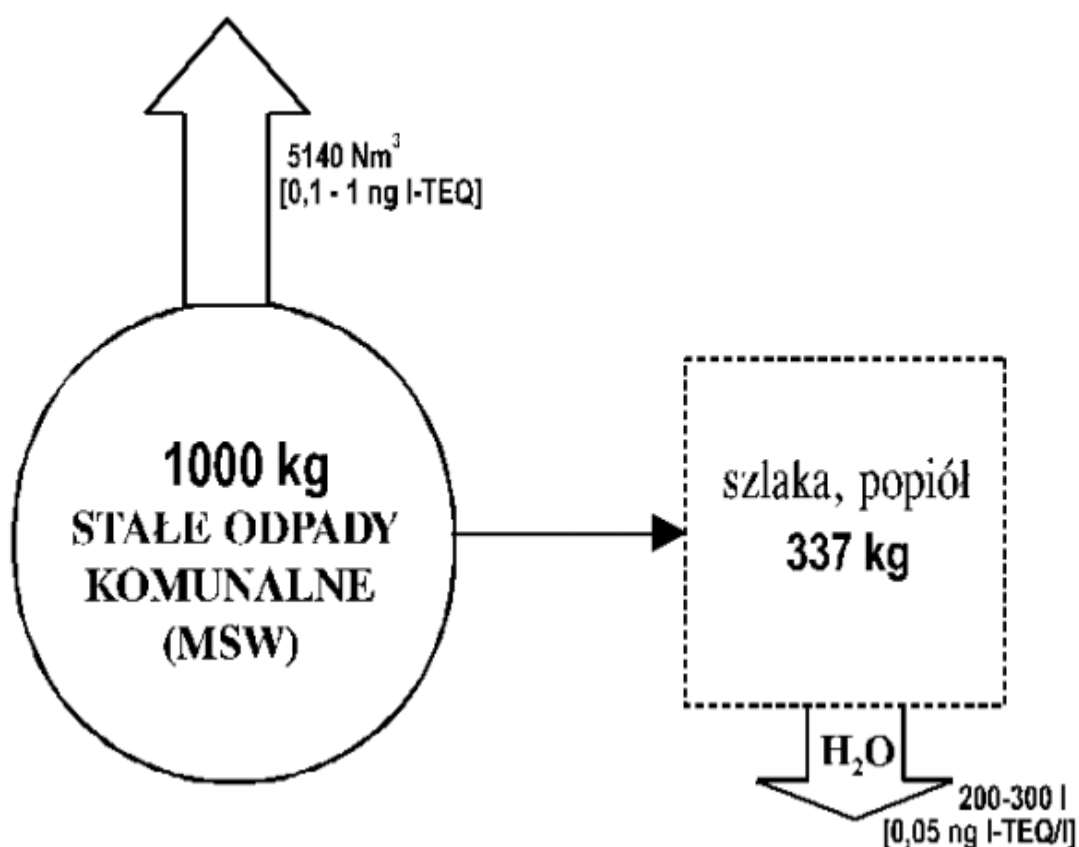
**Tablica 5.** Postępowanie z odpadami komunalnymi w różnych krajach

Kraj	Ilość odpadów (kiloton/r)	Spalanie	Składowanie	Kompostowanie	Recykling
		(% wag. ogólnej ilości odpadów)			
Austria	2800	11	65	18	6
Belgia	3500	54	43	0	3
Dania	2600	48	29	4	19
Hiszpania	13300	6	65	17	13
Grecja	3150	0	100	0	0
Finlandia	2500	2	83	0	15
Francja	20000	42	45	10	3
Holandia	7700	35	45	5	16
Irlandia	1100	0	97	0	3
Japonia	50000	75	20	5	*)
Kanada	16000	8	80	2	10
Luksemburg	180	75	22	1	2
Niemcy	25000	36	46	2	16
Norwegia	2000	22	67	5	7
Portugalia	2650	0	85	15	0
Szwajcaria	3700	59	12	7	22
Szwecja	3200	47	34	3	16
USA	177400	16	67	2	15
Wielka Brytania	30000	8	90	0	2
Włochy	17500	16	74	7	3

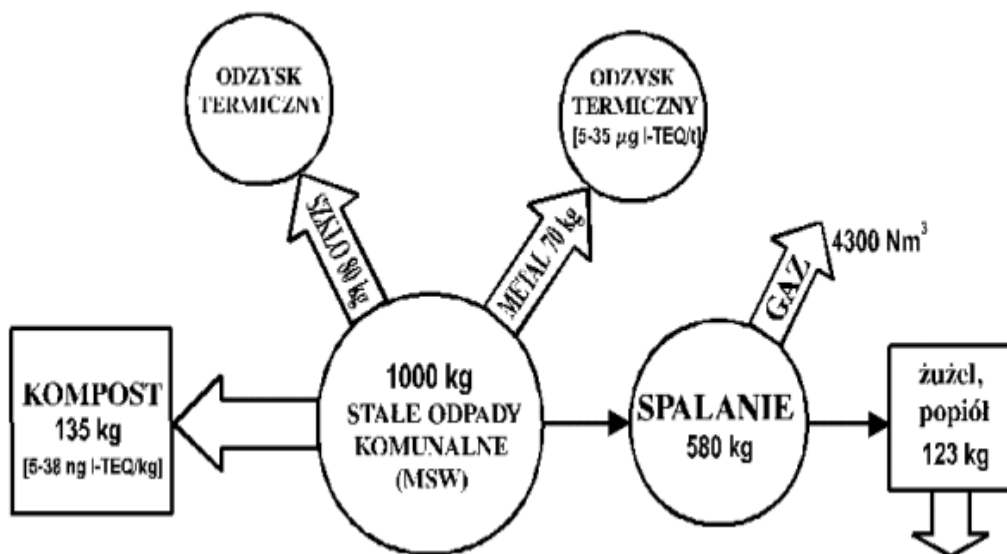
Źródło: *Warmer Bull. 1995 No. 44, The World Resource Foundation Information Sheet;*  
\*Ilość odpadów po uwzględnieniu odzysku (recyklingu).

Tymczasem jeśli chodzi o zamożność, to w 1996 r. Stany Zjednoczone zajmowały miejsce 7., Austria miejsce 8., Japonia miejsce 3., zaś 1. miejsce pod względem dochodu na mieszkańca zajmował Luksemburg. Pozostałe wymienione kraje nie znalazły się w pierwszej dziesiątce najbogatszych krajów świata.

#### STRATEGIA I (SKŁADOWANIE)



#### STRATEGIA II (SPALANIE)



STRATEGIA III (KOMBINOWANA, 3 R)

## LITERATURA

- [1] Alcock R.E., Jones K. C., Dioxins in the Environment: A Review of Trend Data (Dioksyny w środowisku: przegląd danych i trendów). EST [10] 1996, vol. 30, nr 11, s. 3133 - 3143.
- [2] Alexander M., How Toxic Are Toxic Chemicals in Soil? - Critical Review (Jak toksyczne są toksyczne chemikalia w glebie - Przegl. krytycz.) EST 1995, vol. 29, nr 11, s. 2713-2717.
- [3] Ames B.N., Swirsky Gold L., Nowotwory a zanieczyszczenie środowiska. Wiadomości Chemiczne 1996, t. 50, nr 3-4, s. 317-344.
- [4] Brzuzy L. P., Hites R. A., Global Mass Balance for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (Globalny bilans masowy polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów). EST 1996, vol. 30, nr 6, s.1797 -1804.
- [5] Demsey C. R., Oppelt T., Incineration of Hazardous Waste:A Critical Review Update (Spalanie niebezpiecznych odpadów: przegląd krytyczny). Air & Waste 1993, vol. 43, Jan. s. 25.
- [6] Eduljee G.H., Dyke P., Cains P.W., PCDD/PCDF release from various waste management strategies (PCDD/F w różnych strategiach postępowania z odpadami). WARMER Bull 1995, nr 46, s. 22 - 23.
- [7] Fiedler H., Formation and Sources of PCDD/PCDF (Tworzenie się i źródła PCDD/PCDF). Organohalogen. Compd. 1993, vol.11, s. 221- 228.
- [8] Gough M., Dioksyna: postrzeganie, oszacowania, środki zaradcze. Wiad. Chem. 1996, t. 50, nr 5 - 6, s. 469 - 496.
- [9] Grochowalski A., Laska J., Dioksyny - PCDDs groźne trucizny dla człowieka i środowiska. Kraków, PKE koło przy AGH, 1989.
- [10] Inwestycje komunalne w ochronie środowiska. Poradnik inwestora cz. III - Gospodarowanie odpadami. Warszawa, Proeko 1995, s. 98.
- [11] Jones P.H., Pettit K., Hillmer M.J., Perspective on Dioxin Emissions from Incineration Processes (Emisja dioksyn z procesów spalania). Filtration & Separation 1994, March/April, s. 167-173.
- [12] Kaiser H., Światowe rynki spalarni odpadów w latach 1995 - 2005. AURA 1997, nr 5, s.

9.

[13] Knypl M., Pilichiewicz M., Dioksyny - charakterystyka, źródła powstawania, problemy ekologiczne, III Konferencja "Zapobieganie zanieczyszczeniu środowiska". Bielsko-Biała 4 - 5 maj 1995.

[14] Knypl M., Pilichiewicz M., Dioksyny i źródła ich powstawania ze szczególnym uwzględnieniem procesów spalania, II Ogólnopolskie Sympozjum "Spalanie odpadów przemysłowych - technologie i problemy". Łódź 26 - 27 września 1995.

[15] McLachlan M. S. et al, Persistence of PCDD/Fs in a Sludge Amended Soil (Trwałość PCDD/Fs w glebach nawożonych szlamami). EST 1996, vol. 30, nr 8, s. 2567 - 2571.

[16] Phibbs P., Scientists challenge EPA methods for assessing dioxin cancer risk (Naukowcy kwestionują metody EPA szacowania ryzyka raka z powodu dioksyn). EST 1997, vol.31, nr 3, s. 130A, 131A.

[17] Płaza G., Dioksyny. Katowice, Polski Klub Ekologiczny, 1993, s. 30.

[18] Płaza G., Dioksyny - niebezpieczne związki. Ochrona Powietrza i Probl. Odpad. 1994, R. 28, nr 2, s. 39 - 42.

[19] Rymarowicz P., SpalarnIE! czyli...jak powstrzymać lobby spalarniowe i rozwiązać problem odpadów. Oświęcim - Kraków: Federacja Zielonych - Ogólnopol. Tow. Zagosp. Odpadów "3R" 1994.

[20] Schecter A., Dioxins and Health (Dioksyny i zdrowie). New York - London: Plenum Press 1994.

[21] Smith R. M. et al, The Historical Record of PCDDs, PCDFs, PAHs and Lead in Green Lake, New York 1860-1990 (Historyczny rejestr PCDDs, PCDFs, PAHs, PCBs i ołowiu w Zielonym Jeziorze, Nowy Jork 1860 do 1990). Organohalogen Comp. 1993, vol. 12, s. 215 - 218.

[22] Sokołowski M., Dioksyny - ocena zagrożeń środowiska naturalnego oraz metody ich wykrywania. Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994, s. 50.

[23] The World Resource Foundation - Information Sheet (Fundacja Zasobów Światowych - arkuś informacyjny). WARMER Bulletin Feb. 1995, nr 44, s. 4.

[24] Thomas V. M., Spiro T. G., The U.S. Inventory: Are There Missing Sources? (Bilans dioksyn w USA: czy są źródła pominięte?). EST 1996, vol. 30, nr 2, s. 82A - 85A.

[25] Trapp S., Matthies, Modeling Volatization of PCDD/F from Soil and Uptake into Vegetation (Modelowanie ulatniania się PCDD/F z gleby i poboru przez rośliny). EST 1997, vol. 31, nr 1, s. 71- 73.

[26] Wikström Evalena et al, Influence of Level and Form of Chlorine on the Formation Chlorinated Dioxins, Dibenzofurans, and Benzenes during Combustion of an Artificial Fuel in a Laboratory Reactor (Wpływ poziomu i formy chloru na tworzenie się chlorowanych dioksyn, dibenzofuranów i benzenów podczas spalania sztucznego paliwa w reaktorze laboratoryjnym). EST 1996, vol. 30, nr 5, s.1637 -1644.

[27] Wittsiepe J. et al, PCDD/F in house dust (PCDD/F w kurzu domowym). Organohalogen Comp.1996, vol. 30, s. 80 - 84.

\*\*\*

1. Spotkać można także nazwę "polichlorowane dibenzo-1,4-dioksyny".
2. Kongenery - bo tworzą się w tych samych procesach (z gr./łac. con, genere); nie

mylić z izomerami, które są związkami o tym samym składzie jakościowym i ilościowym (czyli tym samym wzorze sumarycznym), ale różnią się strukturą czyli np. położeniem atomów chloru(Cl) w cząsteczce.

3. Literka "s" oznacza liczbę mnogą. Czasami spotkać można zapis skrócony: zamiast PCDD /PCDF - PCDD/F lub PCDD/Fs.
  4. Dosłownie ppb oznacza part per billion, ppt - part per trillion i wzięte są z amerykańskiej odmiany języka angielskiego. Dla Anglików tak jak i dla Polaków (i niektórych innych nacji) amerykański bilion równy jest miliardowi, zaś trylion - bilionowi.
  5. Uwaga na liczne błędy drukarskie (zwłaszcza w broszurze Sokołowskiego) oraz dezaktualizację niektórych danych.
  6. Już wyszła z druku: Maria i Eugeniusz Knyplowie "Dioksyny mniej straszne?" Bielsko-Biała: Regionalne Centrum Edukacji Ekologicznej 1997. Kto szybko zwróci się do RCEE, ul. J.Słowackiego 15, 43-300 Bielsko-Biała, skr.poczt. 312 ma szansę otrzymać ją prawdopodobnie bezpłatnie.
  7. Powyższe twierdzenia są dyskusyjne. Emisja dioksyn maleje głównie dzięki zaostrzeniu norm emisyjnych. Jeśli nawet wzrost zawartości chloru w odpadach powyżej pewnej granicy nie powoduje zwiększenia ilości emitowanych dioksyn, to zmniejszając zawartość chloru można zmniejszyć emisję dioksyn (w granicznym wypadku do zera). Emisję można też zmniejszyć zaprzestając spalania odpadów zawierających chlor (przyp. red.).
  8. Stosunki masowo-dioksynowe podano w celach poglądowych na uproszczonych schematach.
  9. Trzeba też wziąć pod uwagę, że spalanie jest ok. 10-krotnie droższe od składowania, natomiast recykling ogranicza zużycie surowców pierwotnych, a więc w istotny sposób zmniejsza ilość dioksyn powstających podczas ich przetwarzania.
  10. EST oznacza ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, czasopismo wydawane przez American Chemical Society.
-