

Antropogeni izvori dioxina u geografskom okolišu

Željka Šiljković

Filozofski fakultet u Zadru; Odsjek za geografiju

Sažetak

Dioxini su ocijenjeni kao najotrovniji ikad stvoreni spojevi, 2000 puta jači toksini od strihnina i oko 150 000 puta jači od natrij–cijanida, velike stabilnosti u okolišu i bioakumulacijske sposobnosti u organizmima. Spalionice komunalnog otpada identificirane su kao najveći emiteri dioxina u okoliš. Polikloriranidibenzo–p–dioxini (PCDDs) i polikloriranidibenzofurani (PCDFs) nastaju i u nizu drugih procesa izgaranja, od spalionica opasnog otpada, recikliranja metala, gorenja drva, požara preko industrijske proizvodnje pesticida, otapala, polivinil–klorida (PVC), pa sve do industrijske proizvodnje tekstila i papira.

Obzirom da su dioxini jedni od najjačih poznatih toksina njihovo je uklanjanje ocijenjeno kao prioritet od strane UNEP–a, još 1995. g.

Ključne riječi: klor, dioxini, antropogeni izvori, spalionice otpada, industrijski procesi

1. UVOD

Danas, kao i u prošlosti, najpoznatiji spoj klora je natrij–klorid, NaCl, poznatiji pod imenom kuhinjska sol.

Elektrolitičkom disocijacijom vodene otopine natrij–klorida na željeznoj katodi izdvaja se vodik, a na anodi se događa reakcija oksidacije klorid–iona (Cl⁻). Klor je zelenkasto – žuti plin, otrovan, oštra i nadražujuća mirisa. Primjena klora je raznovrsna, no najviše se koristi u preradi celuloze i proizvodnji papira, organskih otapala (tetraklorugljika, monoklorbenzena) i kloriranih ugljikovodika kao sirovina za daljnju proizvodnju (vinil–klorid, VC, kao sirovina za proizvodnju polivinil–klorida, PVC). Velike količine klora troše se u sanitarne svrhe, za proizvodnju natrij–hipoklorita, NaOCl, u proizvodnji pesticida, DDT–a (diklordifeniltrikloretana) i klorne kiseline. Danas je u primjeni više od 11 000 kloriranih organskih spojeva, od pesticida i plastike, do proizvoda u svakodnevnoj upotrebi, poput paste za zube i voda za ispiranje usne šupljine.

Najveće količine klora troše se u proizvodnji plastike, 50%, organskih spojeva 20%, upotrebi klora u elementarnom stanju 15% i anorganskih spojeva 15%. Tablica 1. pokazuje da se više od 30% sveukupne proizvodnje klora troši u proizvodnji polivinil–klorida.

U procesu proizvodnje kloriranih organskih tvari nastaje više od 1 000 neželjenih spojeva. Dioxini¹, te srodni spojevi, kao što su PCB (poliklorirani bifenili), PCDF (poliklorirani dibenzofurani) smatraju se najotrovnijim supstancama visokog stupnja stabilnosti u okolišu i bioakumulativnosti u organizmima. Navedeni spojevi, te spojevi sličnih osobina nalaze se na samom vrhu ljestvice prioriteta za eliminaciju, određene od strane UNEP–a (Washington, 1995. g.).

1 DIOXINI – polikloriranidibenzo–p–dioxini.

Tablica 1 – Industrijski izvori klora

PROCES	UKUPNO U %	IZVOR	%
Proizvodnja plastike	50	Proizvodnja:	
		PVC-a,	34
		Poliuretana	11
		Epoksilnih smola	2
		Neoprena	1
		ostalo	2
Organski spojevi	20	Proizvodnja:	
		otapala	9
		Pesticida	2
		Lijekova	0,5
		Detergenata	0,5
		ostalo	8
klor	15	Proizvodnja papira i pulpe	10
		Otpadna voda	4
		Kloriranje pitke vode	1
Anorganski spojevi	15	Kloridna kiselina	6
		Hipokloridi	4
		Titan–dioksid	2
		ostalo	3

Izvor: Greenpeace International, 1995.

Kao glavni izvor dioxina navedeni su poliklorirani bifenili čijim izgaranjem kao jedan od produkata dekompozicije nastaje 2,3,7,8–tetraklorobenzo–p–dioxin. Osim navedenog smatra se da su spalionice otpada, termoelektrane i šumski požari glavni izvor njihova nastajanja.

PCDD i PCDF pripadaju grupi tricikličkih aromatskih spojeva s 1–8 atoma klora. Obzirom na različiti broj i raspored atoma klora na aromatskim C atomima razlikujemo 210 različitih spojeva, od čega njih 75 pripada grupi PCDD–a, dok njih 135 pripada grupi PCDF–a.

Opća karakteristika dioxina i furana² je njihova izuzetno velika stabilnost, što ima za posljedicu akumulaciju u okolišu i u organizmima. Između spomenutih 210 spojeva toksično je njih 17 s rasporedom atoma klora na ugljikovim atomima s rednim brojevima 2, 3, 7 i 8.

2,3,7,8–tetraklordibenzo–p–dioxin, TCDD, smatra se najotrovnijim, a s tom pretpostavkom uzima se i kao referentna vrijednost u ocjenjivanju toksičnosti preostalih 16 spojeva (TEF=1).

Emisije dioxina u razvijenim zemljama Europe i u Americi pokazuju postupan rast sve od 1940. g., što se direktno dovodi u vezu s povećanjem proizvodnje kloriranih organskih spojeva, sagorijevanjem ugljena u termoelektranama i industrijskim postrojenjima.

2. INDUSTRIJSKI IZVORI DIOXINA

2.1 Spalionice otpada i cementare

Tablica 2. prikazuje kratak popis poznatih i pretpostavljenih proizvoda koji stvaraju dioxine i srodne spojeve.

Tablica 2 — Poznati i pretpostavljeni proizvodi koji stvaraju dioxin i srodne spojeve

IZVORI EMISIJE	ISPUŠTANJE U VODU	EMISIJE U ATMOSFERU
INDUSTRIJSKE AKTIVNOSTI		
Metalurgija — željezare	+	+
Metalurgija — čeličane	+	+
Metalna industrija — proizvodnja cinka	+	+
Metalna industrija — proizvodnja bakra	+	+
Aluminijska industrija	+	+
Industrija nemetala i minerala — cementare	+	+
Industrija nemetala i minerala — proizvodnja stakla		+
Industrija nemetala i minerala — proizvodnja keramike		+
Kemijska industrija — proizvodnja klora	+	+
Proizvodnja dikloretana i vinilklorida	+	+
Proizvodnja otapala na bazi klora, sredstava za bojenje, pesticida	+	+
Proizvodnja anorganskih spojeva s klorom (kloridi, hipokloridi)	+	
Industrija pulpe i papira	+	
Tekstilna industrija-predionice vlakana	+	
Asfaltne baze		+
ENERGETIKA		
Termoelektrane		+
Industrijska izgaranja		+
Rafinerije		+
PROMET		
Cestovna vozila — izgaranje benzina ili diezel goriva		+
UKLANJANJE OTPADA		
Spalionice otpada — komunalni otpad	+	+
Spalionice otpada — bolnički		+
Spalionice otpada — industrijski	+	+
Spaljivanje otpada — nekontrolirano	+	+
KUĆANSTVA		
Kućna ložišta		+
Otpadne vode	+	
OSTALO		
Komunalne otpadne vode	+	
Požari	+	+
Krematoriji		+
Recikliranje metala iz kablova		+

Izvor: Allsopp, 1994., USEPA, 2001.

Spalionice komunalnog otpada danas se smatraju pogodnim rješenjem u pogledu uklanjanja otpada iz sljedećih razloga:

1. tehnologija se temelji na sigurnoj zaštiti od onečišćenja okoliša
2. proces spaljivanja moguće je iskoristiti u svrhu dobijanja energije (spalionice tipa *Waste-to-Energy*)
3. ovim se postupkom uklanja većina organskih tvari koje pri odlaganja mogu dovesti do nastanka metana.

Navedene činjenice prikazuju spalionice otpada u potpuno pozitivnom smislu, no ipak je potrebno naglasiti sljedeće: premda se količina otpada u spalionicama smanjuje, po volumenu na 1/10 od početnog i po težini na 1/3 od početne, nastali pepeo se također mora odložiti na deponije. Problemi s kojima se susrećemo posljedica su visoke toksičnosti taložnog, odnosno lebdećeg pepela i dimnih plinova, koji sadržavaju većinu toksičnih metala, te spojeve iz grupe dioxina i furana.

Donedavno se smatralo da se moguće opasnosti od dioxina mogu ukloniti jednostavnim procesom spaljivanja otpada u pećima, no dioxini se zapravo formiraju u procesu hlađenja plinova koji izađu iz komore za izgaranje. Test u spalionici Princ Edward Island dokazao je da vrući plinovi po izlasku iz komore za izgaranje sadrže veoma nisku koncentraciju PCDD-a, no ulaskom u dimnjak njihova koncentracija raste (Schoonenboom, 1995). Iz navedenog se može zaključiti da se spaljivanjem ne uništavaju toksične tvari, već im se samo mijenja kemijski sastav. Hlađenjem plina na putu kroz dimnjak i nakon izlaza iz istog, dolazi do transformacije pojedinih spojeva u nove, otrovnije oblike poput PCDD-a i PCDF-a. Istraživanja (Webster i Connnett, 1998) u 81 od 160 postrojenja za spaljivanje komunalnog otpada u SAD utvrdila su visoke koncentracije PCDD/PCDF spojeva u dimnim plinovima. Spalionica Columbus (Ohio) emitirala je PCDD/F u količinama od gotovo 1000 grama godišnje, dok je emisija PCDD/F-a u Norfolk New Yardu (Virginia) dosegla koncentraciju od 2000 grama/godinu. Obje spalionice su tipa *Waste - to - Energy* i među najvećim su poznatim izvorima PCDD/PCDF-a u SAD-u (Tab. 3.).

Glavni izvor dioxina u komunalnom otpadu je PVC ambalaža, proizvodi za dezinfekciju i čišćenje, te sredstva za zaštitu drva. Također dioxini nastaju kao nusproizvodi spaljivanja otpada pirolizom i u cementnim pećima. Plin koji nastaje u procesu pirolize sadrži između ostalog ugljik-monoksid, CO, i katran koji u sebi sadrži spojeve dioxina i furana. Zbog moguće eksplozije ugljik-monoksida koji se stvara, peći se isključuju tako da im temperatura pada što pogoduje stvaranju dioxina.

Prema izvješću EPA-e (Environmental Protection Agency) iz 1992. g. i u cementu i u cementnoj prašini nalaze se spojevi dioxina i furana. Ujedno ovo izvješće (Report to Congress on Cement Kilns, October, 8. 1992.) utvrđuje da se u 20% cementne prašine nalaze radioaktivni elementi antropogenog podrijetla: plutonij-238, plutonij-239. i cezij-137. Cementna prašina nastaje kao nusprodukt u procesu izgaranja, i prodavala se poljoprivrednicima za prihranjivanje tla, ili se odlagala u jame odnosno gomilana je u hrpe u blizini industrijskih postrojenja. Godišnje u SAD-u nastaje 6 milijuna tona cementne prašine, od čega se 5,1 milijun zatrpava u jame ili odlaže na tlu, a 900.000 se prodaje poljoprivrednicima. Sve do ovog izvješća ranija istraživanja utvrđivala su samo kontaminaciju teškim metalima, poput kroma i olova, ali se nije spominjala onečišćenost dioxinima, furanima ili radioaktivnim elementima. Jedan od razloga postojanja dioxina u cementnoj prašini je i korištenje opasnog otpada kao pogonskog

goriva u cementnim pećima. Time su izbjegnuti visoki troškovi energenata, a povećao se profit. Istraživanje EPA-e obuhvatilo je 15 uzoraka klinkera i 28 uzoraka prašine. Svi su uzorci analizirani na metal, kloride, cijanide, fluoride, radioaktivne elemente, dioxine i furane. U svim uzorcima klinkera utvrđena je prisutnost dioxina i furana.

Tablica 3 – Spalionice komunalnog otpada s najvećom emisijom PCDD/F-a u SAD-u (1985–1994.), u gTEQ/g.

POSTROJENJE	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	STATUS 1997
Norfolk Navy Yard (Virginia)	–	–	–	1962	1962	1962	1962	1962	1962	1950	Zamjena
Columbus (Ohio)	984	984	984	984	984	984	984	984	984	984	Zatvoreno
Pinellas Co. (Florida)	8,2	8,2	8,2	47	85	124	162	201	239	278	Zatvoreno
Pulaski (MD)	33	33	33	33	33	33	33	130	226	37	Zatvoreno
Mckay Bay (Florida)	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	Zamjena
Detroit (Michigan)	–	–	–	–	312	472	181	181	103	0,2	Zamjena
Waipahu (Hawaii)	93	93	93	93	93	93	93	Zatvoreno			
Dayton South (Ohio)	208	208	208	208	208	208	81	81	81	81	Zatvoreno
Dayton North (Ohio)	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	Zatvoreno
Niagara Falls (N. Y.)	202	290	377	237	96	96	96	96	96	96	Rekonstrukcija

Izvor: Webster, Connett, 1998.

Spoj poznat kao 2,3,7,8-TCDD najotrovniji je utvrđeni dioxin, a pronađen je u svim uzorcima iz peći u kojima se koristio opasan otpad kao energent. Ostali spojevi dioxina utvrđeni su u pećima koje nisu koristile opasan otpad. Time je potvrđeno da spaljivanje opasnog otpada u cementnim pećima povećava količinu toksičnih spojeva u cementnoj prašini, a i u samom cementu. Radioaktivni plutonij i cezij pronađeni su u postrojenjima lociranim pored vojnih poligona i postrojenja za proizvodnju nuklearnog oružja. Oba elementa nastaju eksplozijom nuklearne bombe i u reaktorima nuklearnih elektrana. Ispitivanja koja se provode u Zagrebu od 1997. g. (IMI, Krauthacker, B. i sur., 1997) na lokacijama spalionice otpada »PUTO«, Jakuševac, Đorđićeva ulica i Ksaverska ulica (sjeverni dio grada) utvrdila su najviše koncentracije PCDDs i PCDFs spojeva na lokaciji »PUTO«, u Đorđićevoj ulici (intenzivni promet u centru grada, slaba mogućnost za provjetranje) te na lokaciji sela Jakuševac.

2.2.1 Spaljivanje deponijskog bioplina, bioplina i kanalizacijskog mulja

Deponijski plin koji nastaje procesom degradacije organskih tvari u deponiju sastoji se većim dijelom od metana, CH_4 i ugljik-dioksida, CO_2 , a u tragovima je prisutan i klor. Bioplin nastaje u procesu anaerobne razgradnje kanalizacijskog mulja. Industrijski, a posebno kanalizacijski mulj u posljednje se vrijeme sve više obrađuje procesom spaljivanja, što je posebno izraženo u zemljama Zapadne Europe. Unutar kanalizacijskog mulja moguće je izdvojiti nekoliko izvora dioxina:

- klorirana pitka voda;
- toaletni papir;
- otpala;
- preparati za čišćenje na bazi klora;
- detergentski za strojno pranje posuđa s kloroisocijanurata;
- ljudski metabolizam (urin sadrži 0,06–0,18 mg AOX/l³).

2.2.2 Spaljivanje kemijskog i bolničkog otpada

PCDD i PCDF utvrđeni su u oba produkta izgaranja kemijskog i bolničkog otpada, i u dimnom plinu i u taložnom pepelu. Taložni pepeo nastaje kao produkt izgaranja nesortiranog bolničkog otpada sastavljenog od celuloze, ambalaže, plastike, šprica za injekcije, latex rukavica, tjelesnih tekućina, stakla i organskog tkiva. Koncentracija kloriranog organskog otpada približno je 3% od ukupne težine i najvećim se dijelom sastoji od PVC-a. U plinovima izgaranja utvrđena je glavna PCDF spojeva među kojima dominiraju 1,2,3,4,7,8–heksaklorodibenzofuran i 1,2,3,4,6,7,8–heptaklorodibenzofuran, a među dioxinima najveći udio bilježi 1,2,3,4,6,7,8–heptaklorodibenzo–dioxin. Visoki udjeli ovih spojeva u dimnim plinovima svedeni su na dozvoljenu razinu od 0,015–0,09 ng TEQ /m³ uvođenjem sistema pročišćavanja.

2.3 Kemijska industrija

Kemijska industrija, proizvodnja plastike i pesticida, samo su neki od izvora dioxina koji se emitira iz procesa proizvodnje otpadnih voda, krutim otpadom te otpadnim plinovima. Dioxin nastaje u toku proizvodnje kloriranih ugljikovodika, npr. EDC (etilen–diklorid), sirovine u proizvodnji PVC-a. Proizvodnja od 700 000 tona EDC-a/god. uzrokuje nastanak 2970 TEQ/god. Veći dio dioxina zaostane u teškim frakcijama EDC-a koji izgara, dok se preostali dio emitira u okoliš zrakom ili putem otpadnih voda.

Ostali klorirani alifatski ugljikovodici su trikloretoan, tetrakloretoan, klormetan, pentakloronitrobenzen i dr. Dioxini su prisutni u nizu pesticida (Tablica 4.), od kojih se veliki dio više ne koristi u poljoprivredi razvijenih zemalja, ali se još uvijek izvozi u nerazvijene zemlje Trećeg svijeta. Najveće koncentracije zabilježene su u PCP-u (pentaklorfenol) u iznosu od 2080 ng TEQ/g.

3 AOX – apsorbirani organski halogenidi. Uz populaciju od približno 5 milijuna stanovnika u R. Hrvatskoj, i uz prosječnu težinu od 70 kg., te dnevnim izlučivanjem 9–29 ml urina/kg, godišnja emisija je 0,06–0,6 t AOX-a u otpadnom kanalizacijskom mulju.

Tablica 4 – Pesticidi sa poznatim koncentracijama dioxina

IZVOR	KONCENTRACIJE pg TEQ/g	KOLIČINA U t	EMISIJE DIOXINA g TEQ/g	UPOTREBA
Na-PCP	200,265			Zaštita
PCP	2080			Zaštita
Mješavina klorofenola (P5CPT4CP, T3CP	172			Zaštita
2,4,6–T3CP	680			Zaštita
Diklorbenil	13	1	0,013	Herbicidi
Diflubenzuron	2	2	0,04	Insekticidi
Diuron	0,007	15	0,0001	Herbicidi
Daconil	0,067	60	0,004	Fungicid
Bromophos	4			Insekticid
2,4–D	0,4	6–94	0,0024–0,44	Herbicid
Spritz-Hormin Dimetilamin sol 2,4–D	4,11	6–94	0,0024–0,44	Herbicid
Spritz-Hormit (soda sol 2,4–D)	4,81	6–94	0,0024–0,44	Herbicid
Agent orange (2,4,5–T i 2,4–D 1:1)	1980 < 100			Herbicid
Selest (2,4,D ester i 2,4,5–T ester 1:1)	11,37			Herbicid
Heksaklorofen	4,7			
SYS Buetil A (MCPA i dicambo 11:1)	0,03	5,5 (dicambo) 249,182 (MCPA)	0,0056–0,0076	Herbicid
Trizilin 25 (nitrofen)	28,6			
Spritz – Lindan 5D (lindan)	0,01	19,25	0,00019–0,00025	Insekticid Zaštita
UKUPNO	0,007–2080	291–450	0,07–0,54	
UKUPNO od ostalih klornih pesticida	0, 01–10	5972	0,06–55	

2.4 Tekstilna industrija

Proizvodnja odjevnih predmeta jedan je od većih izvora dioxina, čiju je prisutnost u tkaninama utvrdio 1994. godine Horstmann. Dioxini se nošenjem odjeće prenose iz tekstila na kožu. Istraživanja dioxina u tkaninama (Klasmeier i sur., 1999) ustanovila su prisutnost u koncentracijama od nekoliko pg/g do 300 000 pg/g. Testiranjem na dvanaest dobrovoljaca Klasmeier je ustanovio migriranje dioxina iz tkanina u vanjski sloj kože. Analize su utvrdile dominantne spojeve oktaklorodibenzo-p-dioxin i dibenzofuran. Kao većinski izvori dioxina u tekstilu definirani su klorfenoli koji se koriste za zaštitu pamučnih vlakana, te hipoklorit, koji se upotrebljava u postupku izbjeljivanja sirove pamučne odjeće.

2.5 Metalna industrija

Bazna metalna industrija, industrije željeza i čelika te industrija ostalih metala smatraju se još jednim od izvora dioxina. U baznoj crnoj metalurgiji (Nizozemska, 1991.) proizvodnja koksa uzrokuje emisiju od 0,9 gTEQ/god. Dioxini nastaju u procesu spaljivanja u industrijskim pećima, kao i u procesu oksidacije čelika (ukupno 0,5 gTEQ/g.). Zajedničko opterećenje okoliša dioxinima iz proizvodnje željeza tako iznosi 1,4 gTEQ/g., dok su emisije dioxina iz proizvodnje ostalih metala samo neznatno niže i iznose 1,2 gTEQ/g. Većina kontaminiranog otpada izvozi se u nerazvijene, odnosno tranzicijske zemlje, čiji je problem primitivna tehnologija proizvodnje, što dodatno doprinosi navedenoj problematici. U tim uvjetima nastaje dioxin pretežito iz sredstava koja se koriste za zavarivanje: trikloretan, cink–klorid, amonij–klorid, hidrogenklorid, a dio emisije nastaje u procesima galvanizacije: nikal–klorid, natrij–klorid, triklor-etilen.

3. POŽARI

U nekontroliranim procesima izgaranja, kakvi su požari na određenoj udaljenosti od mjesta izbijanja požara plinovi izgaranja miješaju se veoma brzo s velikim količinama zraka. Na taj se način plinovi gorenja hlade i prije nego je izgaranje završilo.

Značajne koncentracije PCDD–a i PCDF–a nastaju u požarima različitih tipova, od požara u zgradama, automobilima, na brodovima, u dimnjacima, preko šumskih i kontroliranih požara na otvorenom (spaljivanje drva i otpada). U Belgiji su učinjene procjene emisije dioxina u klasičnom požaru u zatvorenom prostoru. Analiza požara u dječijem vrtiću (Allsop, 1994) pokazala je koncentraciju dioxina u čađi od 45 ngTEQ/g.

Za emisiju dioxina u šumskim požarima uzet je faktor od 17 μ gTEQ/t., temeljen na emisiji dioxina nastalog tijekom sagorijevanja slame (0,5t gorivog materijala/požar). Gorenjem inhibitora požara na bazi broma, koji se koriste u elektronici (tetrabromfenol, deklordifenoloksid), nastaju dioxini u požarima zgrada i automobila. Također, u toku procesa gorenja u požarima oslobađaju se značajne količine klora iz PVC–a, drva, lijekova, pesticida, izbjeljivača i klornih otapala. Požari u zgradama, vozilima i dimnjacima javljaju se u svim zemljama, no njihov intenzitet i učestalost ovise o stupnju motorizacije, distribucijskom sistemu energije i vrsti goriva.

Kod nas u Hrvatskoj do sada nije bilo mjerenja koncentracija dioxina nastalih u brojnim požarima u industriji, zgradama niti u požarima koji zahvaćaju svake godine jadransko područje.

3.1 Ostali izvori dioxina

Dioxini nastaju i u procesima izgaranja fosilnih goriva, ugljena i nafte. Glavnina dioxina nastaje u termoelektranama (2,7 gTEQ/g), te u industriji dok manje količine nastaju u kućanstvima (0,9 ngTEQ/g). No, prema EPA–i samo 3% antropogenih–industrijskih izvora dioxina nastaje u termoelektranama. Dioxini nastaju i u procesu izgaranja goriva u automobilima. Halogeni spojevi (poput klornih i bromnih spojeva) ulaze u proces miješanja s gorivom (posebno s olovnim benzinom). Intenzitet izgaranja mijenja se tijekom same vožnje, te su emisije različite u fazama kretanja–zaustavljanja i same vožnje.

4. PROMJENE U EMISIJAMA DIOXINA U SAD I EUROPI

Posljednih godina izvori emisije dioxina bitno su promijenili svoje podrijetlo. Posebno se to odnosi na stanje u SAD–u, gdje su postojeće spalionice otpada tehnološki unaprijeđene (uvođenjem metoda za dekompoziciju dioxina), ili su zatvorene.

Recikliranje je postalo sve značajniji način obrade otpada. Stoga se i udio emisija iz američkih spalionica otpada smanjio sa 77% (1987. g.) na 32% (2001. g.), odnosno spalionice su smanjile ukupno svoj udio sa 82% na svega 3% u ukupnoj emisiji dioxina.

Međutim, kućno, dvorišno spaljivanje različitog otpada u otvorenim metalnim bačvama postalo je glavni izvor emisije dioxina u SAD–u.

Sve je veći udio emisije dioxina i iz procesa gorenja drva u kućanstvima. Industrijsko i kućno gorenje drva danas je u SAD–u treći najveći izvor dioxina (Tab. 5.)

Za razliku od SAD–a u Europi su industrijski procesi (željezare, čeličane, industrija prerade metala, spalionice otpada i cementare) još uvijek dominantne u emisijama dioxina sa 62%. Preostali udio čine izvori u kućanstvu (izgaranje drva i ugljena u kućnim ložištima, kotlovnice i kamini), krematoriji i cestovni promet.

Tablica 5 – Kretanje emisije dioxina 1987–2002 (predviđanje) u USA

IZVORI EMISIJE	EMISIJE DIOXINA (gTEQ)					
	1987		1995		2002	
	UKUPNO	%	UKUPNO	%	UKUPNO	%
Spaljivanje						
– Komunalnog krutog otpada	8877	77	1250	71	12	32
– Bolničkog otpada	2590	22	488	27	7	18
– Kanalizacijskog mulja	6	0,05	14	0,84	14	39
– Opasnog otpada	5	0,04	5	0,33	3	9
Ukupno spaljivanje otpada	11478	82	1758	54	37	3
Gorenje otpada u bačvama	604	4	628	19	628	56
Taljenje metala	955	6	301	9	35	3
Cementare	131	0,94	173	5	25	2
Ispuštanje kanalizacijskog mulja u tlo	76	0,55	76	2	76	6
Proizvodnja papira i pulpe	372	2,67	23	0,71	15	1
Izgaranje ugljena	50	0,36	60	1	60	5
Industrijsko izgaranje drva	26	0,19	27	0,85	27	2
Izgaranje drva u kućanstvima	89	0,64	62	1	62	5
Dizelsko gorivo	27	0,20	35	1	35	3
Ostalo	137	0,98	103	3	100	9
UKUPNO	13949	100	3252	100	1106	100

Izvor: US EPA, 2001.

5. UTJECAJI DIOXINA NA DRUŠTVO

Dioxini koji nastaju nakon emisija u industriji, spalionicama, nekontroliranim gorenjem ulaze u ljudski organizam putem hranidbenog lanca (meso, riba, mliječni proizvodi), ali i putem zraka, inhalacijom.

Unutar organizma djeluju razarajuće na reproduktivni, imunološki, živčani sustav uzrokujući čitav niz oboljenja i poremećaja u radu pojedinih organa. Naime, ljudski organizam nema obrambeni mehanizam protiv dioxina.

Stanovništvo koje živi u blizini kemijskih postojenja (tvornice za proizvodnju pesticida), spalionica otpada, odlagališta kemijskog otpada najdirektnije su izloženi dioxinima putem inhalacije.

Ulaskom u organizam njihov se štetni učinak očituje na nekoliko načina:

- potencijalni su uzročnik kancerogenih oboljenja;
- uzrokuju: hormonalne poremećaje (»Hormon okoliša«), što se najočitiije vidi kod izložene djece, koja već prije pete godine života pokazuju znakove puberteta;
- djeluju na poremećaje u spolnim organima (mala veličina penisa i slaba pokretljivost spermija);
- dovode do defektnosti kod novorođenčadi;
- uzrokuju poremećaje u živčanom sustavu (smanjena koncentracija, smanjenje IQ, hiperaktivnost kod djece);
- oštećuju imunološki sustav (kemijski AIDS);
- dovode do povećanja infektivnih oboljenja, astme i alergija.

Devedesetih godina 20. st. u većini zapadnoeuropskih zemalja djelovanjem udruženja građana i NVO započele su kampanje u borbi protiv ne samo emisija dioxina, već i upotrebe klora kao izvora nastanka dioxina.

Aktivnosti su se koncentrirale u nekoliko grupa:

1. zaustavljanje rada svih tipova spalionica otpada (komunalnog, bolničkog, industrijskog), kao najvećeg izvora onečišćenja
2. izbacivanje iz uporabe PVC-a, koji je zbog širokog raspona upotrebe (od ambalaže u pakiranju hrane do interijera u automobilima) postao glavni izvor dioxina u požarima i spalionicama
3. uklanjanje upotrebe klora iz industrije papira i pulpe, te iz proizvodnje tampona (potencijalnih uzročnika kancerogenih oboljenja maternice i jajnika)

U Hrvatskoj javnost još uvijek nije dovoljno senzibilizirana, ni upoznata s problemom emisije dioxina iz naše spalionice u Zagrebu, niza industrijskih spalionica, iz tvornica za proizvodnju papira, metalurških postrojenja, cementara.

Unatoč stalnim emisijama ispušnih plinova iz spalionice PUTO na Jakuševcu (spaljivao se bolnički, industrijski, kemijski otpad) do sada nije provedena analiza, kako bi se utvrdilo postojanje dioxina.

Analiza zdravstvenog stanja nije napravljena ni na stanovništvu obližnjih naselja.

6. ZAKLJUČAK

Visoki stupanj toksičnosti, stabilnosti, i bioakumulacije u živim organizmima osigurava PCDD/F spojevima mjesto među najopasnijim ikad stvorenim antropogenim supstancama. Nastaju kroz čitav niz industrijskih procesa, od tekstilne do kemijske

industrije, a prisutni su i u kanalizacijskom mulju i požarima. Ipak istraživanja su potvrdila pretpostavke da su spalionice otpada odgovorne za najveću količinu emisije PCDD/F-a, i do 75% od ukupne količine nastalih PCDD/F spojeva (Connett 1998, Bremenn 1994). Glavni uzrok tome je prisutnost PVC spojeva u gorivom materijalu.

Dioxini nastaju i u drugim alternativnim procesima spaljivanja, poput pirolize, te danas sve učestalijeg postupka spaljivanja u cementnim pećima. Ponekad su količine nastalog dioxina veće od onih nastalih u komercijalnim spalionicama. Manje količine kisika u procesu spaljivanja uzrokuju čitav niz produkata nepotpunog izgaranja, među kojima značajan udio čine dioxini i furani.

Spojevi klora koriste se i u tekstilnoj industriji za zaštitu pamučnih tkanina, te za izbjeljivanje tkanina. Nastali dioxini pri nošenju odjeće migriraju iz vlakana tkanine u površinski sloj kože. Kao mogući izvori dioxina u požarima, to se posebno odnosi na požare u zatvorenim prostorima, smatra se gorenje bromnih inhibitora, koji se koriste u elektronici. Kao potencijalne izvore moguće je izdvojiti PVC, pesticide, klorna otapala, lijekove, biocide, itd.

Obzirom na visoku toksičnost dioxina, njihovu stabilnost i bioakumulativnost na međunarodnoj razini je njihovo uklanjanje iz okoliša ocjenjeno kao zadatak od najvećeg prioriteta.

Dioxini su spojevi za koje ljudski organizam nema mehanizam kojim bi se učinkovito obranio. Stoga dioxini u ljudskom tijelu u koji ulaze najvećim dijelom hranom (95–98%) uzrokuju niz poremećaja i oboljenja (karcinomi, hormonalni poremećaji, smanjeni imunitet). Za razliku od većine razvijenih zemalja u kojima postoji značajna aktivnost javnosti po pitanju dioxina u Hrvatskoj većina stanovništva ne zna što su dioxini, niti kako djeluju na ljudski organizam.

LITERATURA

- Abad, F., Caixach, J., Rivera, J. (1999). Dioxin like compounds from municipal waste incinerator emissions: assessment of the presence of polychlorinated naphthalenes. **Chemosphere**, 38(1):109–120.
- Allsopp, M. (1994). **Achieving zero dioxin, An emergency strategy for dioxin elimination**. Greenpeace International, 1994.
- Bumb, R. R., Crummett, W. B., Artie, S. S., Gledhill, J. R., Hummel, R. H., Kagel, R. O., Lamparski, L. L., Luoma, E. V., Miller, D. L., Nestrick, T. J., Shardoff, L. A., Stehl, R. H., Woods, J. S. (1980). Trace Chemistries of Fire: A Source of Chlorinated Dioxins. **Science**, 210:385–402.
- Bremenn, H. J., Troost, L. M., Kupiers, G., de Koning, J., Sein, A. A. (1994). **Emissions of dioxins in The Netherlands**, RIVM/TNO, Report, no. 770501018, 1994.
- Chang, M. B., Chung, Y. T. (1998). Dioxin Contents in Fly Ashes of MSW Incineration in Taiwan. **Chemosphere**, 36(9):1959–1968.
- Coutinho, M., Conceicao, M., Borrego, C., Nunes, M. (1998). Atmospheric impact assessment and monitoring of dioxin emissions of municipal solid waste incinerators in Portugal. **Chemosphere**, 37(9–12):119–2126.
- Dyke, P. H., Foan, C., Wenborn, M., Coleman, P. J. (1997). A Review of dioxin released to land and water in the U. K. **Science of the Total Environment**, Nov. 27., 207(2–3):119–131.
- *** (2002). Electric Power Research Institute. **Report**, Palo Alto, California.

- Grochowalski, A. (1998). PCDD and PCDFs concentration in combustion gases and bottom ash from incineration of hospital waste in Poland. **Chemosphere**, 37(9–12):2279–2291.
- Hinton, W. F., Lane, A. M. (1991). Characteristics of municipal solid waste incinerator fly ash promoting the formation of polychlorinated dioxins. **Chemosphere**, 28(6–7):473–483.
- Horstmann, M., McLachlan, M. S. (1994). Textiles as a source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in human skin and sewage sludge, **Environmental Science and Pollution**, Res. 1., str. 15–20.
- Ishikawa, R., Buekens, A., Huang, H., Watanabe, K. (1997). Influence of Combustion Conditions on Dioxin in an Industrial-Scale Fluidized-Bed Incinerator-Experimental Study and Statistical Modelling. **Chemosphere**, 35(3):465–477.
- Klasmeier, J., Mühlebach, A., McLachlan, M. S. (1999). PCDD/F in Textiles-Part II, Transfer from Clothing to Human Skin. **Chemosphere**, 38(1):97–108.
- Lee, C. W., Kilgroe, J. D., Rgghunathan, K. (1998). Effect of Soot and Copper Combustor Deposits on Dioxin Emission. **Environmental Engineering Science**, 15(1):71–84.
- Liem, A. K. D., v. d. Berg, R., Bremmer, H. J., Hesse, J. M. and Slooff, W. (1993). **Integrated criteria document dioxins**, RIVM, Report, no. 71040/032, 1993.
- Lorber, M., Pinsky, P., Gehring, P., Braveman, C., Winters, D., Sovocool, W. (1998). Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incineration emitting large amounts of dioxins. **Chemosphere**, 37(9–12):2173–2197.
- Lovett, A. A., Foxall, C. D., Ball, D. J., Creaser, C. S. (1998). The Panteg monitoring project-comparing PCB and dioxin concentrations in the vicinity of industrial facilities. **Journal of Hazardous Materials**, 61(1–3):175–185.
- Marklund, S., Andersson, R., Tysklind, M., Rappe, C. (1989):Emissions of PCDDs and PCDFs from PVC -Fire in Holmsund, Sweden. **Chemosphere**, 18(1–2):1031–1038.
- Schoonenboom, M. H., Oele, M. C., Van Broekhuizen, J. C. (1995). **Sources of Dioxins in the Netherlands, Amsterdam**. Greenpeace International, 1995.
- Webster, T., Connett, P. (1998). Dioxin emission inventories and trends: importance of large point sources. **Chemosphere**, 37(9–12):2105–2118.
- UNEP (1995). **Intergovernmental conference to adopt a global programme of action for the protection of the marine environment from land - based activities**. Washington, 1995.
- US EPA (2000). **Inventory of Sources of Dioxin in the USA**.

ANTHOPOGENIC DIOXINE SOURCES IN GEOGRAPHIC ENVIRONMENT

Željka Šiljković

Faculty of Philosophy, Zadar; Department of Geography

Summary

Dioxin is estimated as one of the most toxicant compound ever made. It is 2000 times stronger toxin than strychnine, and it is about 150 000 times stronger than sodium–cyanide. It has a great stability in the environment and bioaccumulative capability in an organism. The incinerating plants are identified as the biggest discharge of dioxin in the environment. PCDD & PCDFs develop also in a string of other burning processes out of incinerating plants of dangerous collect waste, recycling metals, burning of wood, fires over the industrial production of pesticides, dissolutions, polyvinyl (PVC), and all up to industrial production of textile fabric and paper.

Due to the fact that dioxin is one of the strongest toxicants its elimination is recognized as a priority from the United Nations since 1995.

Key words: chlorine, dioxins, incinerating plants, industrial proces

ANTHROPOGENE DIOXIN–QUELLEN IN GEOGRAPHISCHER UMWELT

Željka Šiljković

Philosophische Fakultät, Zadar; Abteilung für Geographie

Zusammenfassung

Dioxine werden als die giftigsten jemals hergestellten Verbindungen eingeschätzt – sie sind 2000 mal stärkere Giftsubstanzen als Strichnin und etwa 150 000 mal stärker als Natrium–Zyanid und weisen hohe Stabilität in der Umwelt und bioakkumulative Fähigkeit in den Organismen auf. Die Müllverbrennungsanlagen wurden als größte Dioxin–Quellen in der Umwelt identifiziert. Polychlordibenzo–p–dioxine (PCDDs) und Polychlordibenzofurane (PCDFs) entstehen auch bei einer Anzahl anderer Verbrennungsprozesse – von Verbrennungsanlagen gefährlichen Abfalls, Verfahren des Metall–Recycling, der Holzverbrennung, Bränden, über die industrielle Herstellung von Pestiziden, Lösungsmitteln, Polyvinylchlorid bis zur industriellen Textil– und Papierherstellung.

Da Dioxine zu den stärksten bekannten Giftsubstanzen zählen, wurde ihre Berücksichtigung von der UNEP schon 1995 als Priorität eingestuft.

Grundausdrücke: Chlor, Dioxine, anthropogene Quellen, Müllverbrennungsanlagen, Industrieprozesse