



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΜΠ 438

Επεξεργασία και Διαχείριση Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων

Επ. Καθηγητής Απόστολος Γιαννής

E-mail: agiannis@chenveng.tuc.gr

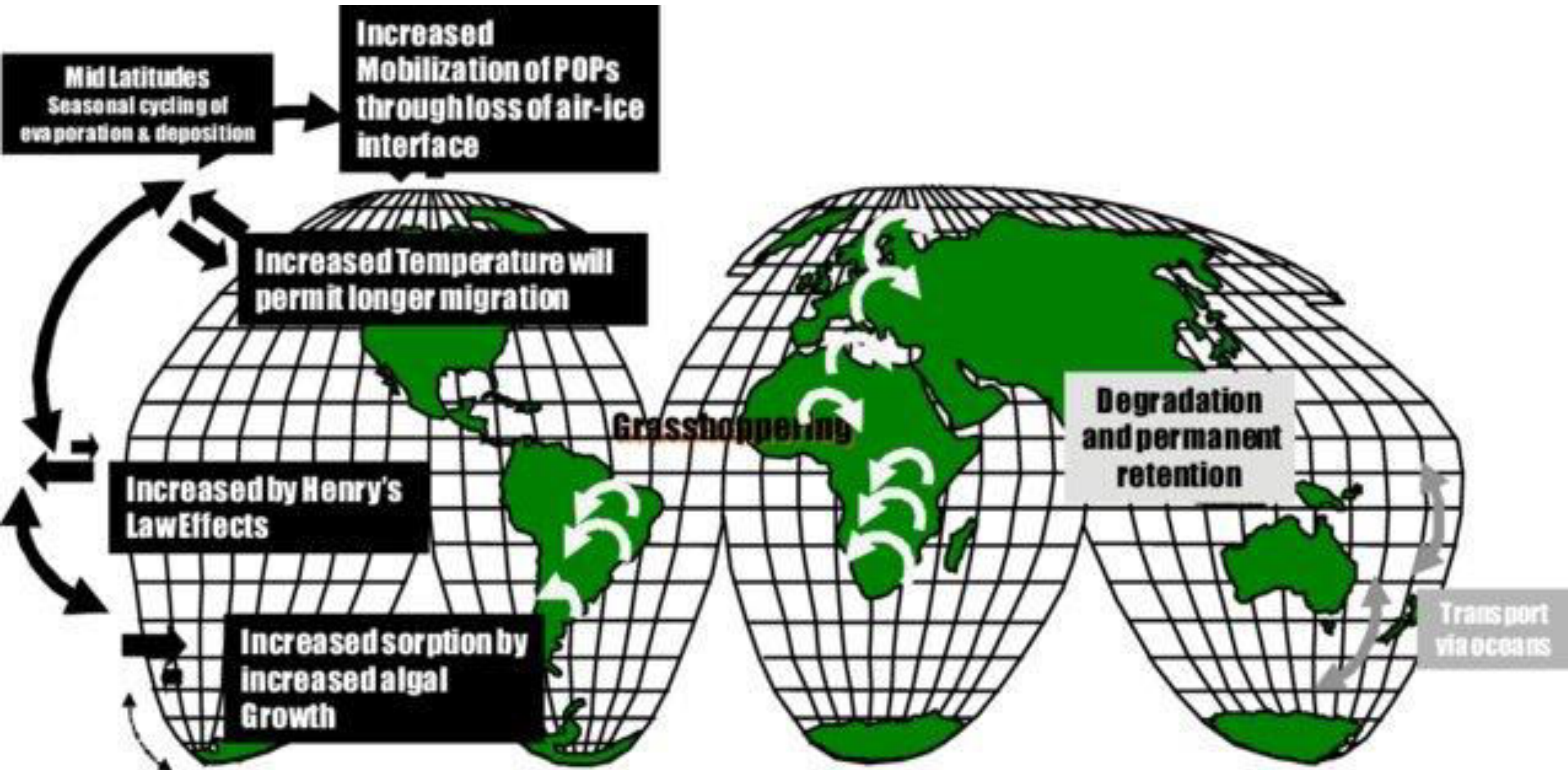
Κεφάλαιο 8

Πολυχλωριωμένα Δυφαινύλια (PCBs) – Διοξίνες & Φουράνια

Επίμονοι Οργανικοί Ρύποι

- Persistent Organic Compounds – POPs
- Οργανικές ουσίες με συγκεκριμένο συνδυασμό φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, ώστε όταν εκλυθούν στο περιβάλλον:
 - παραμένουν ακέραιες για μεγάλες χρονικές περιόδους
 - κατανέμονται ευρέως, μέσω φυσικών διεργασιών
 - συσσωρεύονται σε λιπώδεις ιστούς και εισέρχονται σε υψηλά επίπεδα της τροφικής αλυσίδας σε υψηλές συγκεντρώσεις
 - είναι τοξικές για τον άνθρωπο και την άγρια ζωή

Μηχανισμοί μεταφοράς POPs



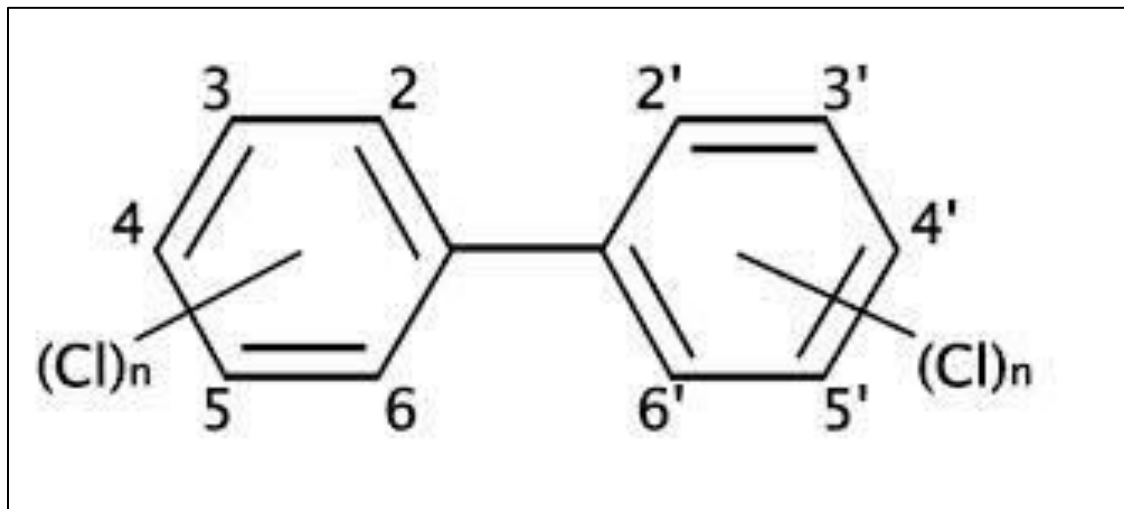
Global Transport Processes for POPs as modified by Climate Change

Συνθήκη της Στοκχόλμης (2001)

- Λήψη μέτρων για την εξάλειψη ή τη μείωση των εκλύσεων POPs στο περιβάλλον, με στόχο την προστασία της υγείας και του περιβάλλοντος, από όλες τις συμβαλλόμενες χώρες
- Αρχικά υπέγραψαν 146 χώρες, ενώ 10 έτη μετά (2014) οι χώρες – μέλη είχαν φτάσει τις 173, μεταξύ των οποίων:
 - **Ελλάδα**
Ν. 3447/2006 Κύρωση της Σύμβασης της Στοκχόλμης για τους Έμμονους Οργανικούς Ρύπους (Persistent Organic Pollutants – POPs)
 - **Ευρωπαϊκή Ένωση** στο σύνολό της
Απόφαση 2006/507/ΕΚ σχετικά με τη σύναψη, εξ ονόματος της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, της σύμβασης της Στοκχόλμης για τους έμμονους οργανικούς

Πολυχλωριωμένα Δυφαινύλια (PCBs)

- Χλωρίωση του δυφαινυλίου με αντικατάσταση από 1 έως 10 άτομα υδρογόνου με χλώριο
- Μοριακή δομή $C_{12}H_{10-x}Cl_x$
- Ομάδα ενώσεων αποτελούμενη από 209 διακριτά μέλη
- Το μοριακό βάρος κυμαίνεται από 188 για το μονοχλωρο δυφαινύλιο έως 494 για $C_{12}Cl_{10}$



Λίστα με PCBs

PCB homolog	Cl substituents	Number of congeners
Biphenyl (not a PCB)	0	1
Monochlorobiphenyl	1	3
Dichlorobiphenyl	2	12
Trichlorobiphenyl	3	24
Tetrachlorobiphenyl	4	42
Pentachlorobiphenyl	5	46
Hexachlorobiphenyl	6	42
Heptachlorobiphenyl	7	24
Octachlorobiphenyl	8	12
Nonachlorobiphenyl	9	3
Decachlorobiphenyl	10	1

Τι είναι τα PCBs?

- Τα PCBs είναι συνθετικές ουσίες και δεν βρίσκονται φυσικά στο περιβάλλον
- Είναι ουσίες που κατασκευάστηκαν για βιομηχανική χρήση
- Υψηλή διαλυτότητα σε μη-πολικούς οργανικούς διαλύτες και βιολογικά λίπη
- Δεν έχουν οσμή ή γεύση
- Χρώμα: κυμαίνεται από υποκίτρινα ιξώδη ρευστά (έλαια) έως κίτρινα κηρώδη στερεά
- Υψηλή σταθερότητα έως 200 °C, χωρίς να λαμβάνει χώρα καμία διάσπασή τους

Βασικές ιδιότητες επιλεγμένων PCBs

	PCB77	PCB105	PCB118	PCB156	PCB169	PCB180
Χημικός τύπος	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₃ Cl ₇
Μοριακό βάρος	292	326.4	326.4	390.6	390.6	395.3
Υδατοδιαλυτότητα (mg/L – 25 °C)	0.175	0.034	0.0134 (20 °C)	0.00533	0.000036- 0.01230	0.00031- 0.00656
Log K _{ow}	6.04-6.63	6.98	7.12	7.60	7.408	6.70-7.21
Τάση ατμών (mm Hg – 25 °C)	4.4•10 ⁻⁷	6.53•10 ⁻⁶	8.97•10 ⁻⁶	1.61•10 ⁻⁶	4.02•10 ⁻⁷	9.77•10 ⁻⁷
Σταθερά νόμου Henry (atm m ³ / mol – 25 °C)	0.43•10 ⁻⁴ 0.83•10 ⁻⁴	8.25•10 ⁻⁴	2.88•10 ⁻⁷	1.43•10 ⁻⁴	0.15•10 ⁻⁴ 0.59•10 ⁻⁴	1.07•10 ⁻⁴ 0.32•10 ⁻⁴

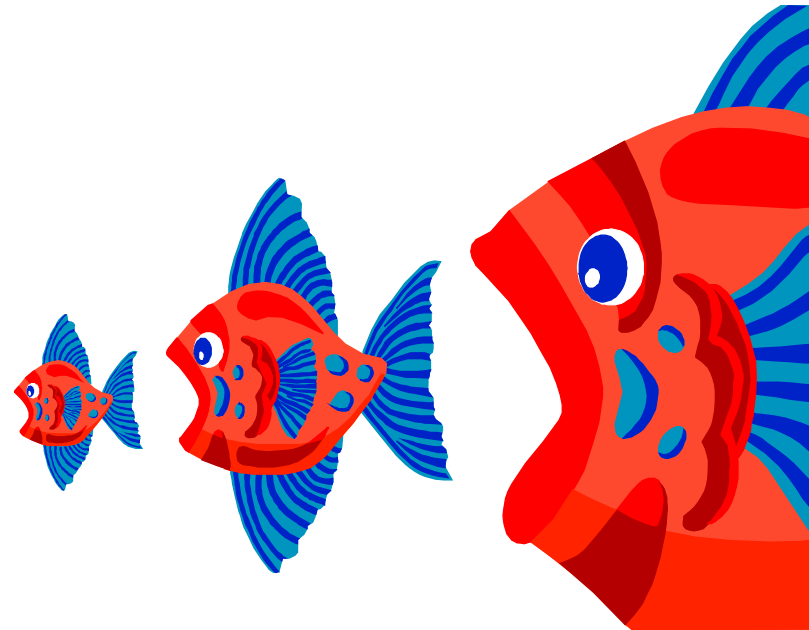
Χρήση των PCBs

- Η παραγωγή των PCBs ξεκίνησε από το 1930 (κυρίως ως ψυκτικά και μονωτικά μετασχηματιστών και πυκνωτών).
- Άλλες χρήσης
 - ✓ πλαστικά, βαφές, βερνίκια, μελάνια
 - ✓ λιπαντικά
 - ✓ επιβραδυντές φλόγας
 - ✓ ηλεκτρικές συσκευές
 - ✓ καλώδια και λαμπτήρες φθορισμού
 - ✓ υδραυλικά συστήματα
 - ✓ κλπ.

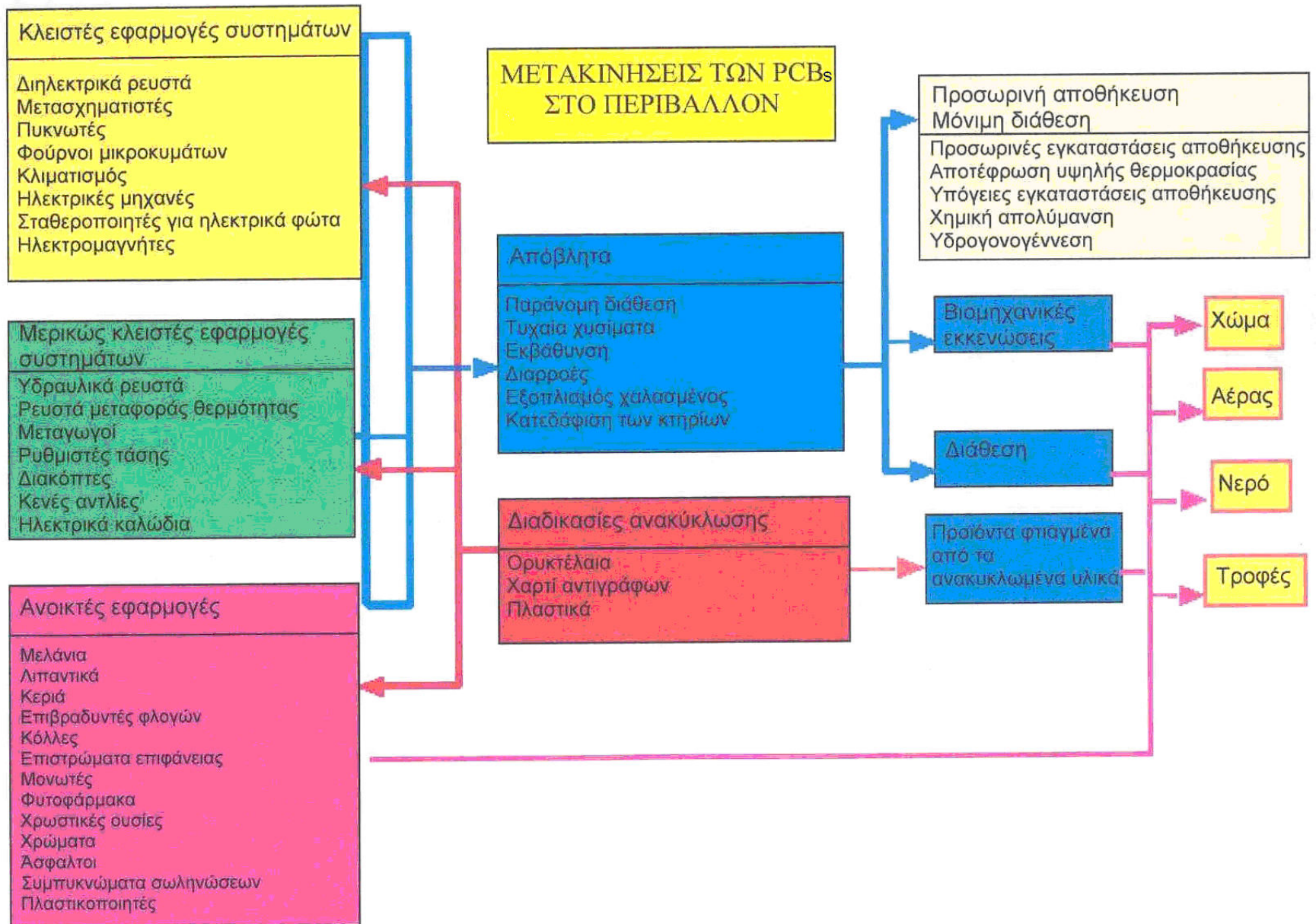


Τα PCBs στο περιβάλλον

- POPs – Επίμονοι ρύποι (Συνθήκη Στοκχόλμης)
- Μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις – Artic circle
- Υψηλή τάση βιοσυσσώρευσης (μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν σε πλήθος ζώων και τον άνθρωπο)
- Κανένας δεν είναι PCB-free



Μετακινήσεις PCBs στο περιβάλλον



PCBs in beached pellets



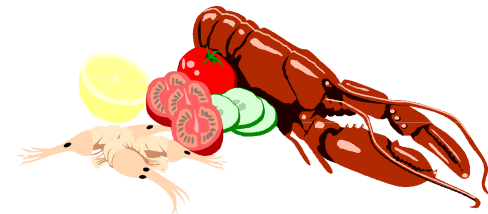
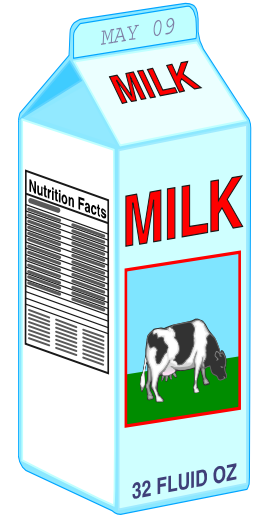
Concentration of PCBs* in beached plastic resin pellet (ng/g-pellet)

*sum of concentrations of CB#66, 101, 110, 149, 118, 105, 153, 138, 128, 187, 180, 170, 206

Measured by Polaris Q (Thermo Fisher Scientific)

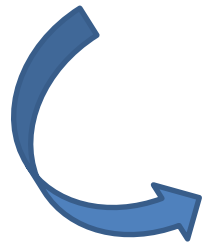
Έκθεση σε PCBs

- Ακατάλληλη διαχείριση των προϊόντων που περιέχουν PCBs μετά το τέλος της ζωής τους
- Κατανάλωση τροφής που περιέχει PCBs (ψάρια, κρέας, γαλακτοκομικά)
- Εισπνοή ρυπασμένου αέρα και κατάποση νερού σε περιοχές με επικίνδυνα απόβλητα
- Εργασίες αποκατάστασης ρυπασμένων περιοχών με PCBs, ή αντιμετώπιση πυρκαγιών σε προϊόντα που περιέχουν PCBs



Οικοτοξικότητα

➤ Σχετικά χαμηλή οικοτοξικότητα



LD₅₀ για λήψη από το στόμα
> 750mg/kg

- Η έκθεση ζώων σε μικρότερες συγκεντρώσεις για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μπορεί να προκαλέσει:
 - απώλεια βάρους
 - βλάβη στο ήπαρ
 - τοξικότητα στο ανοσοποιητικό σύστημα
 - προβλήματα στην αναπαραγωγή
 - καρκίνο
 - δυσλειτουργίες στους απόγονους αυτών

Οικοτοξικότητα

Δρουν συνεργιστικά με πολλούς άλλους ρύπους

π.χ. PCBs + DDT



ελάττωση αποθεμάτων ασβεστίου σε πτηνά



φλοιός των αβγών τους γίνεται ολοένα λεπτότερος, ώστε κατά την επώαση να σπάζει



Τοξικότητα στον άνθρωπο

- Επηρεάζουν κυρίως το δέρμα και το ήπαρ
- Επιδρούν στο γαστρεντερικό, το νευρικό και το μυϊκό σύστημα
- Επηρεάζουν τη λειτουργία σημαντικών ορμονών, όπως αυτών του γεννητικού συστήματος (π.χ. οιστρογόνα, ανδρογόνα, προγεστερόνη) και του θυρεοειδούς αδένος
- Αποσυντονίζουν τη λειτουργία του νωτιαίου μυελού
- Προκαλούν ατροφία του θύμου αδένος και της σπλήνας, που συνδυάζεται με ανοσοκαταστολή, ενώ παράλληλα μειώνεται η αντίσταση στην εμφάνιση μικροβιακών μολύνσεων

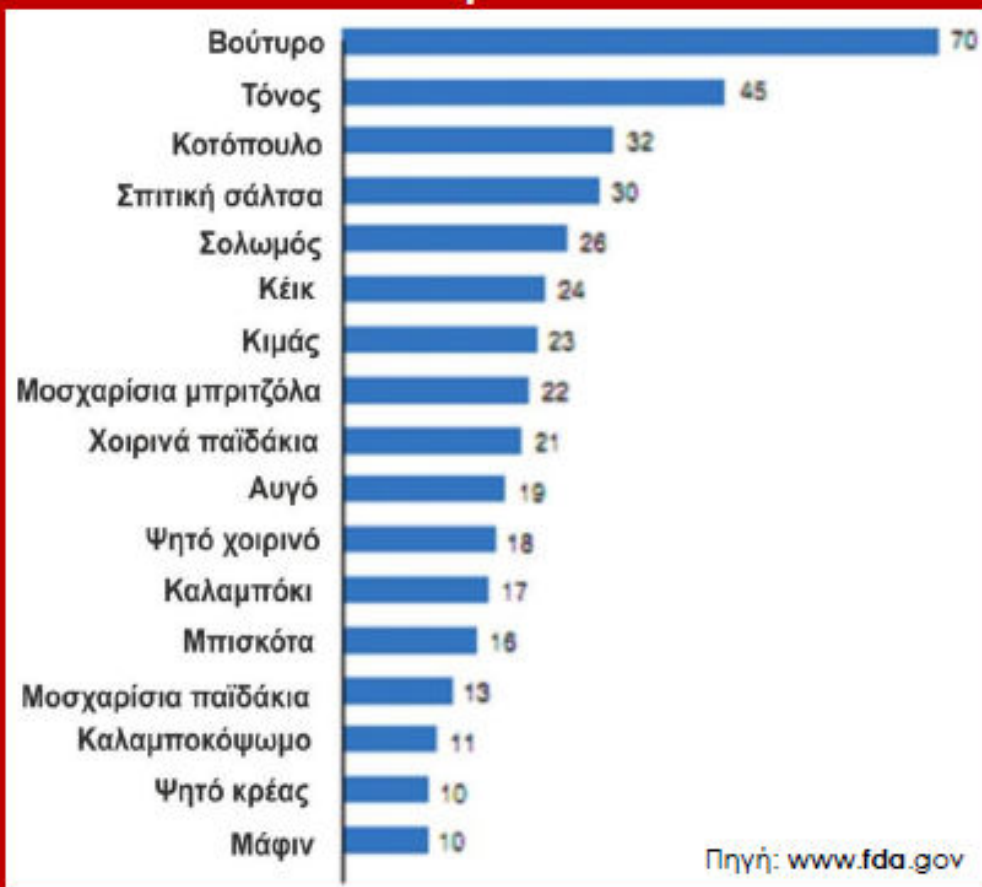
Τοξικότητα στον άνθρωπο

- Επηρεάζουν ένζυμα, που εμπλέκονται στο μεταβολισμό των φαρμάκων, αλλά και άλλων τοξικών ουσιών στον οργανισμό
- Προκαλούν μειωμένη ικανότητα επιτήρησης των μηχανισμών ελέγχου του ανοσοποιητικού συστήματος στην εκδήλωση καρκίνου
 - Ο WHO έχει χαρακτηρίσει τα PCBs ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο ουσίες
 - Η EPA έχει ορίσει όριο τα 0.5 μg PCBs / Lt στο πόσιμο νερό

Τοξικότητα στον άνθρωπο

- Ως κύρια πηγή PCBs θεωρείται η τροφή, ενώ η πρόσληψη μέσω του πόσιμου ύδατος είναι αμελητέα

Καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις PCBs (ppb) σε

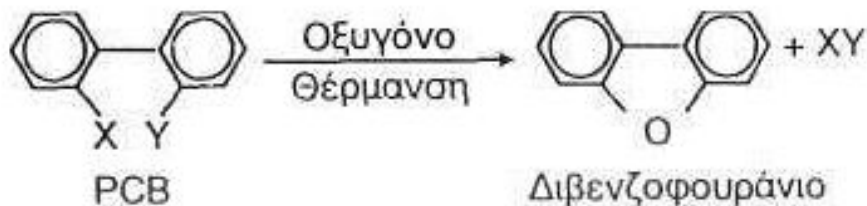
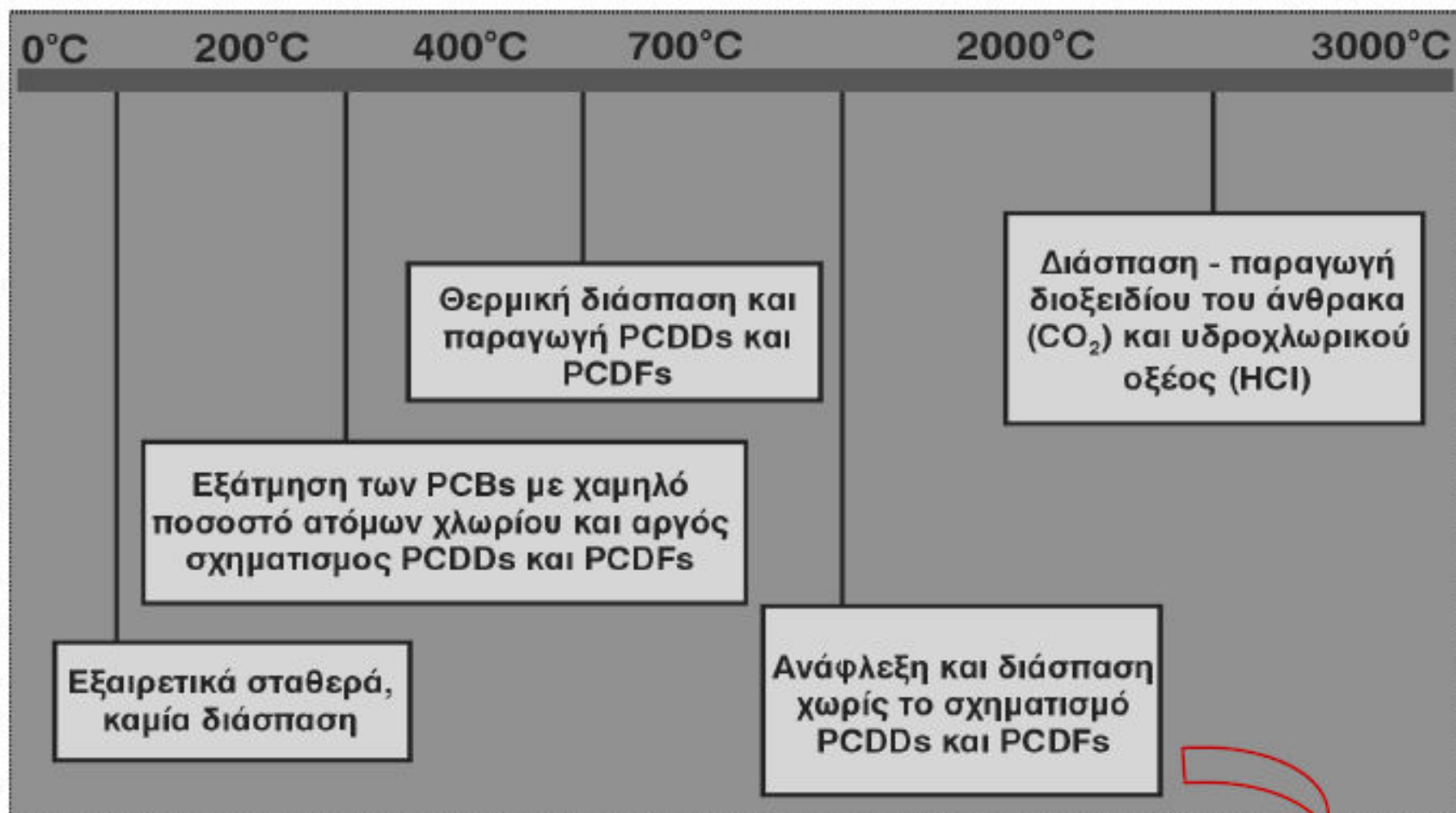


PCBs
ανιχνεύονται
ήδη από τη
δεκαετία του
'80 ακόμη και
στο μητρικό
γάλα !

Θερμική επεξεργασία

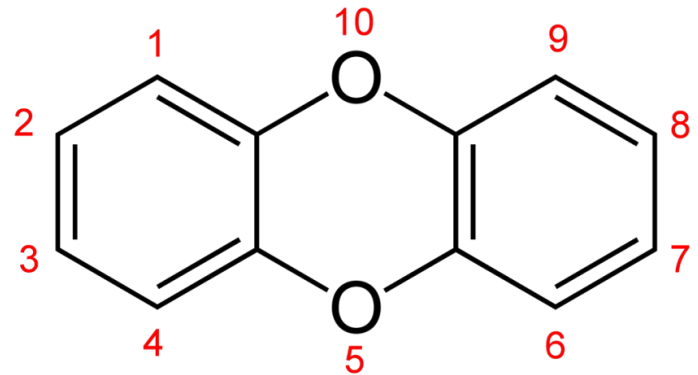
- Τα PCBs πρέπει να αποτεφρώνονται σε θερμοκρασίες **> 800 – 1000 °C** για να μειωθεί η μετατροπή τους σε επικίνδυνα παραπροϊόντα
- Τα PCBs μπορούν να μετατραπούν σε διοξίνες και φουράνια (μέχρι 10% μετατροπή) σε θερμοκρασίες **< 1000 °C**.
- Οι βέλτιστες θερμοκρασίες για μετατροπή σε PCDDs και PCDFs είναι 250 – 380 °C.

Θερμική επεξεργασία

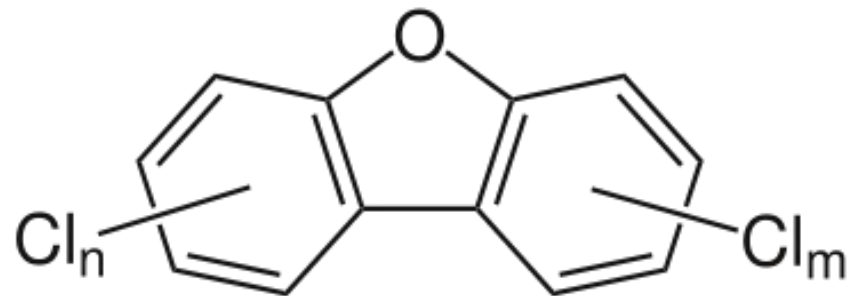


Διοξίνες & Φουράνια

- Χλωριωμένες οργανικές ουσίες με παρόμοια δομή
- Τα άτομα χλωρίου μπορούν να ενωθούν σε 8 διαφορετικά μέρη στο μόριο
- Οι επιβλαβείς επιδράσεις σχετίζονται με το που συνδέονται τα άτομα χλωρίου (τοξικότητα)



Poly-chlorinated dibenzo-dioxins (PCDDs)



Poly-chlorinated dibenzo-furans (PCDFs)

Ιδιότητες

- Στερεά ή κρύσταλλοι στην καθαρή τους μορφή
- Υψηλά σημεία τήξης και βρασμού
- Μεγάλη σταθερότητα
- Ιδιαίτερα χαμηλή διαλυτότητα στο νερό
- Ημι-πτητικότητα
- Σημαντική διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες & λίπη

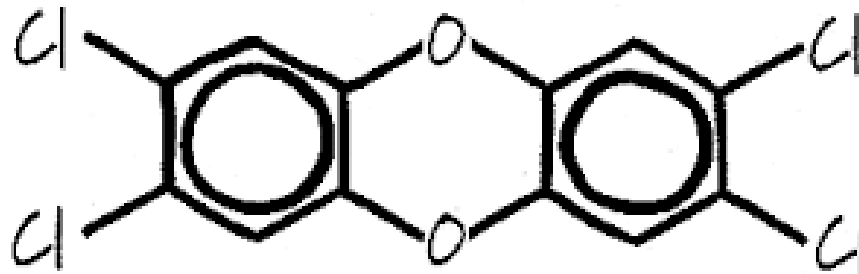
Ιδιότητες

	Μοριακό βάρος (g/mol)	Πίεση Εξάτμισης (Pa • 10 ⁻³)	Διαλυτότητα στο νερό (mg/m ³)	Τοξικότητα (TEF ³)
Διοξίνες				
M1CDD	218,5	73-75	295-417	0,0001
D2CDD	253,0	2,47-9,24	3,75-16,7	0,001
T3CDD	287,5	1,07	8,41	0,01
T4CDD	322,0	0,00284-0,272	0,0193-0,55	0,01
P5CDD	356,4	0,00423	0,118	0,1
H6CDD	391,0	0,00145	0,00442	0,1
H7CDD	425,2	0,000177	0,0024	0,01
O8CDD	460,0	0,000953	0,000074	0,0001
Φουράνια				
D2CDF	237,1	14,6	14,5	0,0001
T3CDF	306,0	0,199	0,419	0,01
P5CDF	340,42	0,0172	0,236	0,5
H6CDF	374,87	0,0031-0,0036	0,0177-0,0083	0,1
H7CDF	409,31	0,00054-0,00057	0,00135	0,01
O8CDF	443,8	0,000101	0,00116	0,0001

Διοξίνες & Φουράνια

- Συχνά ο όρος «διοξίνες» χρησιμοποιείται ως συνώνυμο όχι μόνο των PCDDs, αλλά και των PCDFs και ορισμένων PCBs (dioxins like PCBs)
- Τυπικά με τον όρο «διοξίνη» εννοείται συνήθως:

2,3,7,8 – τετραχλωροδιβενζοπαραδιοξίνη
(2,3,7,8 – tetrachlorodibenzo para dioxin – TCDD),
η οποία θεωρείται ως πιο τοξική όλων και έχει μελετηθεί
ευρέως



Πηγές

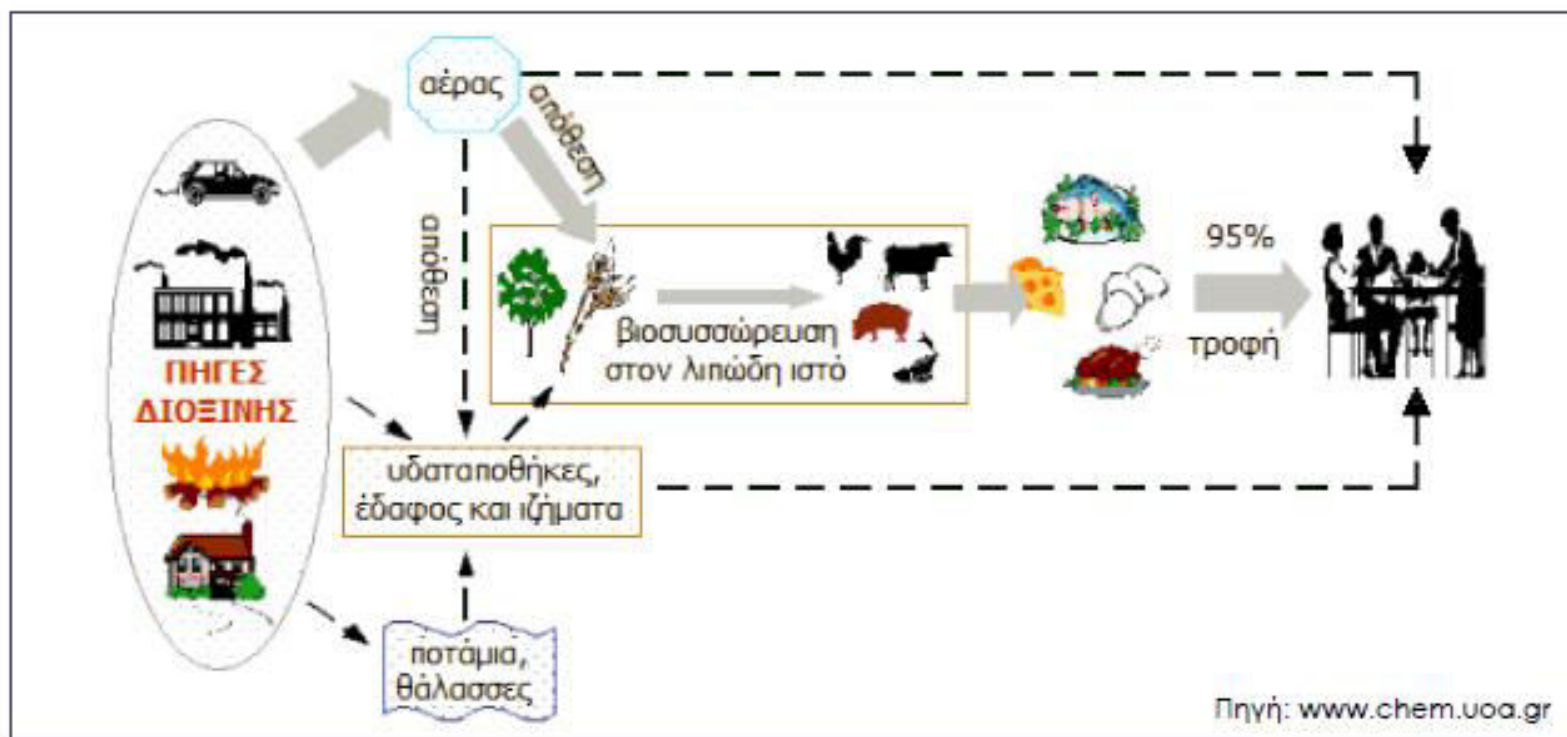
- Δεν παράγονται βιομηχανικά παρά μόνο σε μικρές ποσότητες και για ερευνητικούς λόγους
- Προκύπτουν ως παραπροϊόντα στην παραγωγή διαφόρων οργανικών ενώσεων, όπως φυτοφαρμάκων και λοιπών χλωριωμένων ουσιών
- Σχετίζονται με μια ευρεία ποικιλία θερμικών διεργασιών, καθώς έχουν εντοπιστεί σε εκπομπές αποτεφρωτήρων:
 - νοσοκομειακών αποβλήτων
 - αστικών απορριμμάτων
 - επικίνδυνων αποβλήτων

Τύχη διοξινών στο περιβάλλον

έντονη τάση βιοσυσσώρευσης



έντονη παρουσία στην τροφική αλυσίδα



Βαλτική θάλασσα

Οι συγκεντρώσεις στα ψάρια και σε προϊόντα αυτών είναι τόσο υψηλές, ώστε η κατανάλωσή τους να μην είναι ασφαλής για την ανθρώπινη υγεία και η διάθεσή τους στην αγορά να έχει απαγορευτεί από την ΕΕ



Τοξικότητα

- Αδιαθεσία
- Αμηνόρροια
- Χλωράκνη
- Βλάβες στο συκώτι
- Διατάραξη λειτουργίας θυρεοειδούς αδένος
- Αναπαραγωγικά και αναπτυξιακά προβλήματα
- Βλάβη ανοσοποιητικού συστήματος
- Λευχαιμία
- Καρκίνος



➤ 2,3,7,8-TCDD



Εκλύθηκε κατά τη διάρκεια βιομηχανικού ατυχήματος στην πόλη Seveso της Ιταλίας (1976)

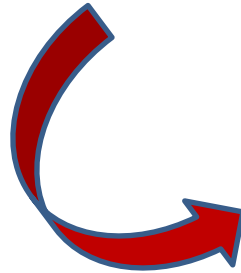
Χρησιμοποιήθηκε
εναντίον του
Ουκρανού πολιτικού
Victor Yushchenko
(2004)



Τοξικότητα

...ποικίλει σημαντικά

...17 εξ αυτών είναι οι πλέον τοξικές



γενικά όσες έχουν άτομο
χλωρίου στις θέσεις 2,3,7,8

➤ Τοξικότερη όλων: 2,3,7,8-TCDD

- έχει μελετηθεί περισσότερο από όλες
- έχει χαρακτηριστεί από τον WHO ως καρκινογόνος
- $LD_{50} = 0.0006 \text{ mg/kg}$ στα πιο ευαίσθητα είδη έως και μεγαλύτερες των 5 mg/kg στα πιο ανθεκτικά

Παράγοντες ισοδύναμης τοξικότητας

Toxicity Equivalency Factors – TEFs

-  Προκύπτουν από διαθέσιμα τοξικολογικά στοιχεία & δεδομένα δομικών ομοιοτήτων μεταξύ των PCDDs / PCDFs
-  Αποτελούν παράγοντες βάρους, κάθε ένας εκ των οποίων εκφράζει την τοξικότητα μιας συγκεκριμένης PCDDs / PCDFs, σε σχέση με εκείνη της 2,3,7,8-TCDD, που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τοξικότητα και έχει λάβει TEF ίσο με 1

Toxicity Equivalency Factors – TEFs

Ουσία	2005-WHO	1998-WHO	1990-NATO
PCDDs			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,0003	0,0001	0,001
PCDFs			
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,0003	0,0001	0,001

Αποδεκτά για την ΕΕ σύμφωνα με τον Κανονισμό 277/2012/ΕΕ

Toxicity Equivalency Factors – TEFs

Ουσία <i>Dioxin like PCBs</i>	2005-WHO	1998-WHO	1990-NATO
PCB 77	0,0001	0,0001	0,0005
PCB 81	0,0003	0,0001	-
PCB 126	0,1	0,1	0,1
PCB 169	0,03	0,01	0,01
PCB 105	0,00003	0,0001	0,0001
PCB 114	0,00003	0,0005	0,0005
PCB 118	0,00003	0,0001	0,0001
PCB 123	0,00003	0,0001	0,0001
PCB 156	0,00003	0,0005	0,0005
PCB 157	0,00003	0,0005	0,0005
PCB 167	0,00003	0,00001	0,00001
PCB 189	0,00003	0,0001	0,0001

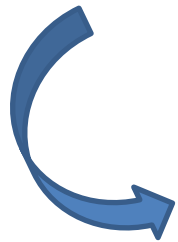
Αποδεκτά για την ΕΕ σύμφωνα με τον Κανονισμό 277/2012/ΕΕ

Τοξικολογικά ισοδύναμη ποσότητα

Toxicity Equivalency quantity – TEQs



Ισούται με το γινόμενο της δόσης έκθεσης μιας ουσίας με τον αντίστοιχο TEF



εκπροσωπεί την ποσότητα της 2,3,7,8-TCDD, που θα επέφερε ίση τοξικότητα με την εξεταζόμενη ουσία



Στην περίπτωση μείγματος, το άθροισμα όλων των επιμέρους TEQs αποτελεί την ποσοτικοποίηση της τοξικότητάς του

Toxicity Equivalency quantity – TEQs

Παράδειγμα:

Ένα άτομο προσλαμβάνει:

60 pg 1,2,3,7,8-PeCDD και
90 pg 1,2,3,7,8-PeCDF



$$\begin{aligned} \text{TEF}_{1,2,3,7,8\text{-PeCDD}} &= 1.0 \\ \text{TEF}_{1,2,3,7,8\text{-PeCDF}} &= 0.03 \end{aligned}$$

$$\text{TEQ} = 60 \text{ pg} \times 1.0 + 90 \text{ pg} \times 0.03 = 62.7 \text{ pg}$$

Επομένως, τα συνολικά 150 pg PCDDs / PCDFs, που προσλαμβάνει, επιφέρουν τοξικότητα ίση με εκείνη που θα επέφεραν 62.7 pg 2,3,7,8-TCDD

Questions

& **A**nswers

