



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

Полихлорирани дибензо-*p*- диоксини и полихлорирани дибензофуранни (PCDD / PCDF)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

i.manciulea@unitbv.ro, lucia.d@unitbv.ro



УВОД

Полихлорираните дибензо-р-диоксини и полихлорирани дибензофурани (PCDD / PCDF) са група от опасни органични съединения, изпускани предимно от антропогенни източници, които имат отрицателно въздействие върху човешкото здраве. PCDD / PCDF (диоксини / фурани) не се произвеждат на пазара, те са странични продукти, получени в резултат на производството на други химикали и нямат известна употреба. Те никога не са били произведени умишлено (с изключение на чистите вещества, използвани като референтни в аналитични / токсикологични изследвания и никога не са служили за полезна цел.) Диоксините / фураните се формират като нежелани странични продукти в много индустриални и горивни процеси. Образувани в околната среда, от горски пожари / вулканични изригвания, както и от ензимно катализирани процеси. Природното образуване обикновено е с по-малко значение в сравнение с антропогенното образуване. Диоксини / фурани могат да бъдат отделяни в околната среда чрез производството на пестициди и други Хлорирани органични съединения. Диоксините / фураните са свързани с реакциите на изгаряне и синтеза и употребата на различни химични продукти. Фураните са главни замърсители на ПХБ. И двата диоксини / фурани са открити при емисиите от изгарянето на въглища, торф, дървесина, третирана с РСР, болнични отпадъци, битови отпадъци, пестицидни отпадъци, опасни отпадъци и т.н. Цигарен дим, някои системи за домашно отопление и отработени газове от превозни средства, / Безоловните бензини, както и дизеловите горива, също произвеждат малки количества диоксини / фурани. (EPA, 2013, Dorico et al., 2015). Първични източници на замърсяване на околната среда с диоксини / фурани в миналото са производството и употребата на органични химични вещества, съдържащи хлор, пестициди, при високотемпературни процеси

като тези от металургичната промишленост, изгарянето на отпадъци, отоплението на дома и други процеси на производство на енергия. Факторите, благоприятни за образуването на диоксини / фурани, са високи температури, алкални среди, наличието както на ултравиолетова светлина, така и на радикали в химическия процес (Fiedler, 2007). Основен източник на диоксини / фурани е производството на пентахлорофенол и процеса на избелване в производството на целулоза и хартия. В наши дни промените в индустриалните процеси доведоха до намаляване на концентрацията на диоксини / фурани в продуктите. Докато в миналото химическата промишленост и целулозно-хартиената промишленост са основните източници на образуване на диоксини и фурани и на много замърсени места, днешното замърсяване с диоксини / фурани е свързано с топлинните процеси (Booth и др., 2013 г.). Диоксините / фураните се намират също в твърди остатъци от всеки процес на изгаряне, като дъно, шлака и летлива пепел. С модерната технология и по-добро изгаряне на пепелта и шлаката, концентрациите на диоксини / фурани в околната среда са намалели. Тъй като образуването на диоксини / фурани зависи от антропогенните източници, развитието на химическата промишленост в периода 1920-1970 г. е довело до увеличаване на емисиите на диоксини / фурани и нивата на концентрация във въздуха, почвата и водата, свързани с невежеството на отрицателните ефекти на тези съединения в/у организми (Hites, 2010). Липсата на процедури за контрол и аварийни ситуации в индустриалните предприятия по това време е свързана с аварии в различни части на света и с катастрофални последици за околната среда (Seveso, Италия), диоксини / фурани също присъстват във въоръжени конфликти (Agent Orange във Войната във Виетнам). След 1970 г., поради по-стриктно законодателство и въвеждане на по-ефективни, зелени промишлени технологии, е регистрирано намаляване на емисиите и замърсяването на диоксини и фурани от индустриални източници (Kulkarni et al., 2008). Понастоящем основният механизъм за образуване на диоксини и фурани се счита за "de novo синтез", който се

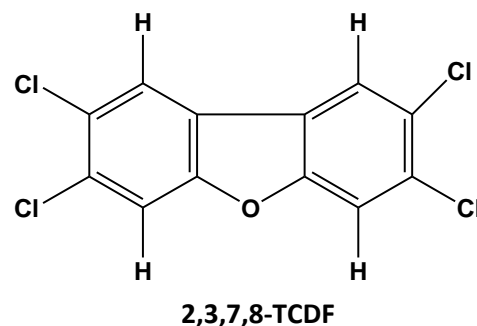
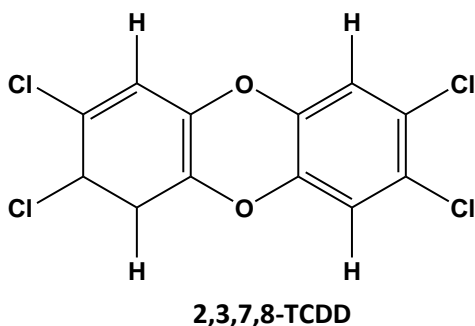
състои от окислително разграждане и трансформация на полимери / макромолекулни въглеродни структури до ароматни съединения. Получените диоксини / фурани от de novo синтез ще останат частично в твърдата фаза, а другата част ще се дезориентират към газова фаза и ще бъдат пренасяни чрез поток от отпадни газове. В днешно време, емисиите от непромишлени източници (като жилищно отопление и горене битови отпадъци), остават повече или по-малко постоянен, представляват главният източник на диоксини / фурани пролиферация (Booth и сътр., 2013, Dorico и др., 2015 г.). Годишното световно производство на диоксини / фурани е 17,226 кг. От общото годишно количество емисии на диоксини в атмосферата остават във въздуха едва 9 кг (3%), а останалите (57%) се депонират на площи (163 кг), а останалите - 40% Kg / година) се абсорбира от океанските води (Morales et al., 2014). Континентът Европа е един от основните производители на диоксини в световен мащаб. Емисиите се извършват както от промишлени дейности, така и от непромишлени горивни процеси, а концентрацията в околната среда варира в зависимост от климата, жилищните дейности, степента на развитие и социалната осведоменост на обитателите от съответните страни (Dorico et al., 2015). Диоксините / фураните и свързаните с тях съединения обикновено се освобождават в относително ниски концентрации (напр. Части на трилион или части на квадрилион), но тъй като те са много устойчиви, те остават в околната среда и могат да се натрупват в тъканите на животните (EPA, 2013).

ХИМИЧЕСКА СТРУКТУРА НА ДИОКСИНИТЕ И ФУРАНИТЕ

Диоксините / фураните са група от ароматни въглеводороди със сходни химически и физични свойства, образувани от тройно-пръстенна структура от два бензенови пръстена, свързани помежду си с трети оксиден пръстен. В зависимост от структурната им конфигурация, особено позициите, където могат да бъдат прикрепени атоми на хлора, могат да се образуват

различни форми и конгенери на диоксини / фурани. Теоретично са възможни 75 диоксини и 135 фурани конгенери, които имат физични и химични свойства, определени от броя на хлорните атоми и техните позиции в молекулното ядро. Токсикологията на диоксините / фураните се контролира от наличието на хлорни атоми в 2, 3, 7 и 8 позиции на различните конгенери. Съществуват 7 диоксини и 10 фурани с модела на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-р-диоксин (TCDD), най-токсичния и важен конгенератор на целия диоксиноподобен клас, с фактор на токсична еквивалентност (TEF) от 1.0 (СЗО, 2010 г.), класифициран като карциноген от група 1 от Международната агенция за изследване на рака (IARC). Всички 2,3,7,8-заместени PCDDs (без хлорно заместване в орто позициите) показват същия вид биологична и токсична активност. Токсични еквиваленти (TEQ) се използват за описание на токсичността на 16 други форми спрямо 2,3,7,8-TCDD. Разликите между токсичната активност на конгенерите не са по-големи от 28%. (EPA Dioxine, 2013).

Формули на диоксини и фурани



СВЪЙСТВА НА ДИОКСИНИТЕ И ФУРАНИТЕ

Диоксините / фураните са неразтворими във вода, липофилни и много устойчиви. Тъй като химическите свойства на всеки от изомерите не са изяснени, дискусията относно техните свойства трябва да вземе предвид съотношението с броя на хлорните атоми, присъстващи в молекулата. В Таблица 1. са представени свойствата на избрани диоксини и фурани.

Table 1. Физико-химични свойства на избрани диоксини и фурани

	TEF	P_L Pa	S mg/m ³ (ng/L)	log K_{ow}	H (Pa m ³ / mol)	log K_{oa}
1-CDD	0	0.075	417	4.75	6.288	7.34
2,3,7,8-TCDD	1	1.18×10^{-4}	0.0193	6.80	3.337	9.67
OCDD	0.001	9.53×10^{-7}	0.000074	8.20	0.684	11.8
2,8-CDF	0	1.46×10^{-2}	14.5	5.44	6.377	8.03
2,3,4,7,8-PCDF	0.5	1.72×10^{-5}	0.236	6.5	0.505	10.2
OCDF	0.001	1.01×10^{-7}	0.00116	8.00	0.191	12.1

Сух охладен течен натиск (p_L), разтворимост във вода (S), коефициент на разпределение октанол / вода (K_{ow}), Ненгу-константа (H), коефициент на разпределение октанол / въздух (K_{oa} от Mackay et al., определен за 25^o C.

Диоксините / фураните се характеризират със своята липофилност, полустойчивост и устойчивост на химично и биохимично разграждане. Беше установено, че фотодеградирането на свързаните с частиците диоксини / фурани във въздуха е незначително и ги предразполага към дълготрайна екологична устойчивост и дълъг транспортен транспорт (LRT). Те също така могат да се биоконцентрат и биомагнифицират при типични условия на околната среда и потенциално да постигнат токсикологични концентрации (WHO, 2010 г.). Тетра-окта-PCDD имат по-ниско налягане на парите от PCBs и следователно не се очаква да преминат LRT в същата степен, но съществуват доказателства за отлагане в арктически почви и утайки (AMAP, 2014). Токсичността на диоксините / фураните може да бъде изразена в различни форми (N-TEQ, I-TEQ и WHO-TEQ) в зависимост от факторите за еквивалентност на токсичността (TEF), използвани за тяхната оценка (СИП, 2013 г.). С цел да се сравни токсичността на смесите от диоксини / фурани, международните фактори за еквивалентна токсичност (TEFs) са определени за отделни диоксини / фурани въз основа на сравнение на токсичността с 2,3,7,8-тетрахлородибензодиоксин (2,3,7,8-TCDD), който е показал, че е една

десета токсичен като 2,3,7,8-TCDD при тестове при животни, като TEF 0,1.TEF се считат за инструменти за управление на риска и всъщност Те са склонни да надценяват токсичността на смесите. Диоксините / фураните обикновено се освобождават в относително ниски концентрации (например части на трилион или части на квадрилион), но тъй като те са много устойчиви, те остават в околната среда и могат да се натрупват в тъканите на животните (Dopico et. al. 2015).

УСТОЙЧИВОСТ НА ДИОКСИНИ/ФУРАНИ ВЪВ ВЪЗДУХ, ВОДА, ПОЧВИ И СЕДИМЕНТИ

Концентрациите на диоксини / фурани в питейната вода и повърхностните води са много ниски, тъй като те са слабо разтворими във водата. Ниското налягане на парите, слабата водоразтворимост и силната способност за залепване на частици осигуряват неподатливост на диоксини / фурани в почвите и утайките Натрупване в мастна тъкан (EPA, 2013). Диоксините / фураните от "първични източници" (образувани в промишлени или горивни процеси) се прехвърлят и навлизат в околната среда. Диоксини / фурани от "вторични източници" (язовири в околната среда) вече присъстват в околната среда или като химически продукти в депата, сметищата, замърсените почви и утайките (Fiedler, 2007, Dopico et al., 2015). След като диоксините / фураните влязат в околната среда и в живите организми, те ще останат за много дълго време, както много други халогенирани ароматни съединения (Booth et al., 2013). Адсорбцията на диоксини / фурани към органичен въглерод в почвите и седиментните частици определя тяхното мобилизиране чрез излугване в по-дълбоки слоеве от почви и подземни води или оттичане от горния почвен слой в околната среда. По време на фотохимичното разграждане, полуживотът на диоксините / фураните в почвата е 10-12 години. Високо хлорираните диоксини / фурани са по-устойчиви на разграждането в сравнение с тези с малко хлорни атоми. Въздухът е значително отделение за разпределение на тидиоксините / фураните в околната среда, които могат да бъдат

свързани с частици, а останалата част ще бъде в газовата фаза. Да се подлагат на LRT до хиляди километри. Контролните концентрации на атмосферния въздух представляват важен източник на информация за еволюцията на замърсителите, местоположението, променливите на метеорологията, механизмите на транспортиране, отлагането, разпръскването (EPA, 2013, Gunes, 2014). Концентрацията на диоксини / фурани в атмосферния въздух е по-висока през зимните месеци (AMAP, 2014). Във фазата на частици тези процеси са от второстепенно значение и транспортният диапазон на частичковата фаза зависи главно от размера на частиците. Диоксините / фураните са изключително устойчиви на химическо окисляване и хидролиза и тези процеси не са значителни във водната среда. Фоторазграждането и микробната трансформация са най-важните пътища на деградация в повърхностните води и утайките (Onofrio et al., 2011). За фракциите на диоксини / фурани, които се депонират или абсорбират в почвите и водите, най-ниски нива на концентрация се срещат в Антарктика и Океания, докато в Европа има най-високи концентрации в почвите. От друга страна, северната част на Тихия океан и Средиземно море показват най-високи нива на диоксини във водата (Booth et al., 2013).

БИОАКУМУЛАЦИЯ НА ДИОКСИНИ И ФУРАНИ

Отделянето на диоксини / фурани във въздуха, от неадекватно изгаряне и от местата за отпадъци, замърсената почва и водните утайки, определят тяхната биоаккумуляция и биоконцентрация през хранителните вериги. По-високите хлорирани диоксини / фурани и конгенери със специфични положения на хлориране продължават да съществуват по-дълго в околната среда и показват по-голяма биоаккумуляция (Booth et al., 2013). Диоксините / фураните са с ниска водоразтворимост и висока разтворимост в мазнините, което може да доведе до по-високи концентрации в мазни храни като млечни продукти, някои риби, месо и

черупки. Повечето хора се излагат чрез поглъщане на замърсена храна и тези съединения се запазват в мастната тъкан, като полуживотът при хората надвишава 7 години (WHO, 2010; EPA, 2013). Физикохимичните свойства на диоксините / фураните и техните метаболити позволяват тези съединения да се абсорбират лесно от живите организми. Степента на натрупване в живи организми варира в зависимост от вида, продължителността на експозицията, концентрацията на диоксини / фурани и условията на околната среда. Високото задържане на диоксини / фурани и техните метаболити предполага, че токсичните ефекти могат да се появят в организми пространствено и временно далече от първоначалното освобождаване (Ding et al., 2013), полуживотът при животните е около 1 година при маймуни и 7-10 години при хора. Нивата на диоксини в птичите яйца, изразени като TEQ, са намалели от 3.3 ng / g липиди до около 1 ng / g между 1969 и 1990 г., като същата тенденция е наблюдавана и при рибите.

ЕКСПОЗИЦИЯ НА ДИОКСИНИ/ФУРАНИ

Понастоящем основният източник на излагане на диоксини / фурани в общата среда изглежда е преразпределението на въведените преди това съединения. Диоксините / фураните днес се намират в почти всички части на глобалната екосистема, най-малко в количества. Те се намират в почвата, утайките и въздуха. С изключение на професионалните или случайни експозиции, излагането на фосфор на диоксини / фурани се дължи най-вече на храната от животински произход, тъй като те са устойчиви в околната среда и се натрупват в животинските мазнини (Dorico et al., 2015). Миналото и настоящето излагане на човека на диоксини / фурани се дължи главно на тяхното прехвърляне по пътя: атмосферни емисии → въздух → отлагане → сухоземна / водна хранителна верига → човешка диета. Данните от изследванията на храните в индустриализираните страни показват дневен прием на диоксини / фурани от 50-200 pg за възрастен с тегло 60 kg (WHO, 2010 г.).

Неотдавнашните проучвания от държави, започнали да прилагат мерки за намаляване на емисиите на диоксини / фурани, показват намаляване на нивата на диоксини / фурани в храната и следователно по-нисък диетичен прием на тези съединения през последните 10 години. Нивата на диоксини / фурани се натрупват в човешкия лист Тъкан, отразява историята на прием (Srogi, 2006). Млечната кърма представлява най-полезната матрица за оценка на тенденциите във времето на диоксини / фурани и други УОЗ. Факторите, които засягат съдържанието на диоксини / фурани в човешката кърма, са възрастта на майките, продължителността на кърменето и съдържанието на мазнини в млякото. Проучвания от 21 страни установиха, че населението е изложено основно на диоксини / фурани чрез мазни храни от животински произход, месо, някои риби и продукти от млечни продукти и черупчести мекотели. В тялото диоксините / фураните се натрупват в мастните тъкани и бавно се освобождават. Кърменето или загубата на тегло повишава освобождаването на веществата в кръвта. Диоксините / фураните могат да пресекат плацентата от майката до плода и да се екскретират в гърдата, като се определят концентрациите в кърмата обикновено по-високи от тези в кравето мляко или други бебешки храни. В резултат на това кърмачетата се подлагат на по-високо излагане на храна от тези, които не са кърмени, особено за кърмачета, чиято диета се основава на риба от силно замърсени реки и езера (като Големите езера и Балтийско море). Концентрациите на диоксини / фурани в човешкото мляко са намалели значително в страните, които са предприели мерки срещу тези вещества (EPA, 2013, WHO, 2010).

ЕФЕКТИ ВЪРХУ ЧОВЕШКОТО ЗДРАВЕ

Основният риск от диоксини / фурани за човешкото здраве е, че те могат да променят развитието на много клетки и да причинят заболявания като рак, нарушаване на ендокринната система или проблеми с репродукцията и развитието (Srogi, 2008; Booth et al. , 2013).

Краткотрайното излагане на високи нива на диоксини / фурани в професионални условия или след индустриални аварии може да причини кожни лезии, известни като хлорак, което е устойчиво.

Дългосрочната експозиция на околната среда причинява имунотоксичност, развитие и невноразвиващ ефект, както и ефекти върху щитовидните и стероидните хормони и репродуктивната функция. Най-чувствителният етап на живот се счита за плод или новородено. Епидемиологичните проучвания при животни и професионалните условия сочат карциногенност при хора на множество места. Международната агенция за изследване на рака (IARC) класифицира диоксини / фурани в група 1 (канцерогенни за хората) и някои други диоксини от група 3 (не могат да се класифицират по отношение на тяхната канцерогенност за хората.) IARC наскоро класифицира 2,3,4,7, 8-пентахлородибензофуран и 3,3', 4,4', 5-пентахлорбифенил в група 1. Много страни и междуправителствени организации са предприели мерки за предотвратяване на образуването и изпускането на диоксини / фурани, също са забранили / ограничили производството, употребата, Транспортирането и изхвърлянето на диоксини / фурани в резултат на това, че разпространението на диоксини / фурани в околната среда е намаляло в много развити страни, но анализът на храни и млечни продукти показва, че те все още присъстват, Тези, измерени през 60-те и 70-те години (EPA, 2013, WHO, 2010).

REFERENCES

1. [AMAP Technical Report No.7 Trends in Stockholm Convention on POPs in Arctic Air, Human media and Biota.](#) (AMAP 2014).
2. [Booth, S., J. Hui, Z. Alojado, V. Lam, W. Cheung, D. Zeller, D. Steyn, and D. Global deposition of airborne dioxin.](#) [Mar Pollut Bull.](#) 2013.
3. [Ding, L., Y. Li, P. Wang, X. Li, Z. Zhao, T. Ruan, and Q. Zhang.](#) 2013. Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment



- of dioxins/furans and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China. Chinese Sci. Bull. (2013).
4. [Dopico Miguel & Gómez Alberto \(2015\)](#) Review of the current state and main sources of dioxins around the world, Journal of the Air & Waste Management Association, (2015).
 5. [EPA, 2013](#). Use of Dioxin TEFs in Calculating Dioxin TEQs at CERCLA and RCRA Sites.
 6. [Fiedler, H., 2007](#). National dioxins/furans release inventories under Stockholm Convention on POPs. Chemosphere, 67(9), (2007).
 7. [Gunes, G., and Saral. A., 2014](#). Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey. Environ. Sci. Pollut. Res. (21), 2014.
 8. [Hites, R.A. 2010](#). Dioxins: An overview and history†. Environ. Sci. Technol. 45(1). (2010).
 9. [Kulkarni, P.S., J.G. Crespo, and C.A. Afonso. 2008](#). Dioxins sources and current remediation technologies a review. Environ. Int. 34(1). 2008.
 10. [Morales, L., J. Dachs, B. Gonzalez-Gaya, G. Hernan, M. Abalos, and E. Abad. 2014](#). Background concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and biphenyls in the global oceanic atmosphere. Environ.Sci. Technol, (2004).
 11. [Onofrio, M., R. Spataro, and S. Botta. 2011](#). The role of a steel plant in northwest Italy to the local air concentrations of PCDD/Fs. Chemosphere, (82)
 12. [Srogi, K. 2008](#). Levels and congener distributions of dioxins/furans and PCBs in environmental and human samples: A review. Environ. Chem. Lett. 6(1), 2008.
 13. [WHO, 2010](#) Preventing disease through healthy environments. Exposure to dioxins and dioxin-like substances: a major public health concern.



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665



This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license