



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

**POLYCHLOROVANÉ
DIBENZO-*p*-DIOXINY A
POLYCHLOROVANÉ
DIBENZOFURANY
(PCDD / PCDF)**

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transylvánská Univerzita v Brašově

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



Erasmus+

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



ÚVOD

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a polychlorované dibenzofurany (PCDD/PCDF) jsou skupinou nebezpečných organických sloučenin, které mají negativní vliv na lidské zdraví. Jsou uvolňovány převážně z antropogenních zdrojů. Tyto látky nejsou vyráběny komerčně, jsou vedlejšími produkty při výrobě jiných chemikálií a nemají žádné známé použití. Nikdy nebyly vyráběny záměrně (s výjimkou čistých látek používaných jako standardy v analytickém a toxikologickém výzkumu) a nikdy nesloužily k žádným účelům. Dioxiny/furany vznikají jako nežádoucí vedlejší produkty v mnoha průmyslových a spalovacích procesech. Tvoří se rovněž přirozeně v životním prostředí, lesními požáry, sopečnými erupcemi a také enzymaticky katalyzovanými procesy. Přírodní vznik je obecně méně důležitý ve srovnání s antropogenní tvorbou. Dioxiny/furany se mohou uvolňovat do životního prostředí při výrobě pesticidů a jiných chlorovaných organických sloučenin. Jsou spojeny se spalovacími reakcemi a syntézou a použitím různých chemických produktů. Furany jsou hlavními kontaminujícími látkami PCB látek. Dioxiny, tak i furany byly detekovány v emisích ze spalování uhlí, rašeliny, dřeva ošetřeného pentachlorfenolem (PCP), nemocničního odpadu, komunálního odpadu, odpadů z pesticidů, nebezpečného odpadu atd. Malá množství dioxinů/furanů jsou rovněž obsažena v cigaretovém kouři, některých domácích topných systémech a výfukových plynech z vozidel používajících olovnaté/bezolovnaté benzíny a motorovou naftu (EPA, 2013, Dopico a kol., 2015). Primárními zdroji kontaminace životního prostředí dioxiny/furany v minulosti byla výroba a používání organických chemikálií obsahujících chlor, pesticidů, vysokoteplotních procesů, např. v metalurgickém průmyslu, spalování odpadů, vytápění domácností a další procesy výroby energie. Faktory příznivé pro tvorbu dioxinů/furanů jsou vysoké teploty, alkalické prostředí, přítomnost jak ultrafialového světla, tak radikálů v chemickém procesu (Fiedler, 2007). Hlavním zdrojem dioxinů/furanů byla výroba pentachlorfenolu a

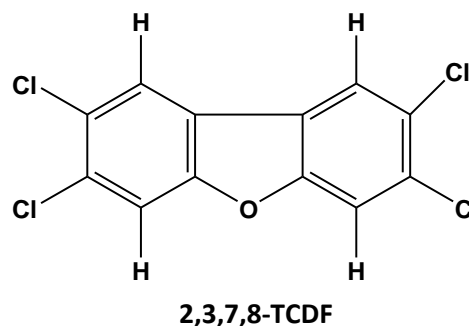
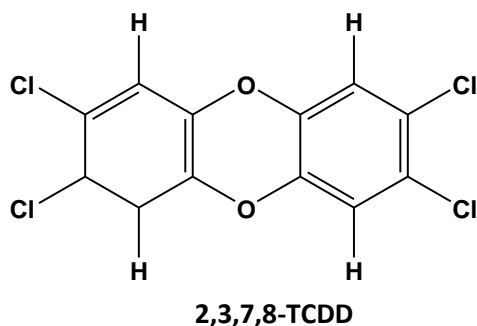
bělení v celulózovém a papírenském průmyslu. Změny v průmyslových procesech vedly v dnešní době ke snížení koncentrace dioxinů/furanů ve výrobcích. Zatímco v minulosti byly chemický, celulózový a papírenský průmysl hlavními zdroji tvorby dioxinů a furanu a mnoha kontaminovaných lokalit, současné znečištění dioxiny/furany koreluje s tepelnými procesy (Booth et al., 2013). Dioxiny/furany se také nacházejí v tuhých zbytcích z jakéhokoli spalovacího procesu, jako je popel, struska a popílek. Díky pokročilým technologiím a lepšímu vyhoření popela a strusky koncentrace dioxinů/furanů v prostředí klesly. Vzhledem k tomu, že tvorba dioxinů/furanů závisí na antropogenních zdrojích, rozvoj chemického průmyslu v letech 1920-1970 určoval zvýšení emisí dioxinů/furanů. Koncentrace ve vzduchu, půdě a vodě korelovaly s nevědomostí o negativních účincích těchto sloučenin na živé organismy (Hites, 2010). Nedostatek kontrolních a havarijních postupů v průmyslových závodech tehdejší doby byl spojen s nehodami v různých částech světa a katastrofálními účinky na životní prostředí (Seveso, Itálie), dioxiny furany byly rovněž přítomny v ozbrojených konfliktech (Agent Orange ve válce ve Vietnamu). Po roce 1970 bylo kvůli přísnější legislativě a zavedení efektivnějších "zelených" průmyslových technologií zaznamenáno snížení emisí a kontaminace dioxiny a furany z průmyslových zdrojů (Kulkarni et al., 2008). V současné době je hlavní mechanismus tvorby dioxinů a furanů považován za "de novo syntézu", což spočívá v oxidačním rozkladu a transformaci polymerů/makromolekulárních uhlíkových struktur na aromatické sloučeniny. Výsledné dioxiny/furany z de novo syntézy zůstávají částečně v pevné fázi a druhá část se desorbuje do plynné fáze a je nesena proudem odpadních plynů. V současné době zůstávají emise z neindustriálních zdrojů (např. vytápění obytných domů a spalování domácích odpadů) víceméně konstantní a představují hlavní zdroj šíření dioxinů/furanů (Booth et al., 2013, Dopico et al., 2015). Celková roční produkce těchto látek činí 17 226 kg. Z celkové roční míry emisí dioxinů do ovzduší zůstává ve vzduchu pouze 9 kg (3%), zbývajících (57%) je uloženo do půdy (163 kg) a (40%) absorbují vody oceánů (354 kg) (Morales a kol., 2014). Jedním z největších producentů dioxinů na celém světě je Evropa. K emisím dochází jak z

průmyslových aktivit, tak během procesů neindustriálního spalování. Koncentrace v ovzduší se liší v závislosti na klimatu, na residenčních aktivitách a na stupni rozvoje a společenském povědomí obyvatel příslušných zemí (Dopico et al., 2015). Dioxiny/furany a příbuzné sloučeniny se zpravidla uvolňují v poměrně nízkých koncentracích (např. ppt = parts per trillion, ppq = parts per quadrillion), ale protože jsou velmi perzistentní, zůstávají v životním prostředí a mohou se hromadit v tkáních zvířat (EPA, 2013) .

CHEMICKÁ STRUKTURA DIOXINŮ A FURANŮ

Dioxiny/furany jsou skupinou aromatických uhlovodíků s podobnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi, tvořenými trojitou kruhovou strukturou dvou benzenových kruhů propojených třetím kyslíkovým kruhem. V závislosti na strukturální konfiguraci, zejména v pozicích, kde mohou být připojeny atomy chloru, mohou vznikat různé formy a kongenery dioxinů/furanů. Teoreticky je možné 75 kongenerů dioxinů a 135 furanů s fyzikálními a chemickými vlastnostmi stanovenými počtem atomů chloru a jejich polohami na molekulárním jádru. Toxikologie dioxinů/furanů je dána přítomností atomů chloru v polohách 2, 3, 7 a 8 různých kongenerů. Se substitucí v polohách 2,3,7,8 existuje 7 dioxinů a 10 furanů s podobnou strukturou 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxinu (TCDD), nejvíce toxického a nejdůležitějšího kongeneru, s toxickým ekvivalentním faktorem (TEF) 1,0 (WHO, 2010), zařazeného do karcinogenů skupiny I podle IARC (Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny). Všechny 2,3,7,8-substituované PCDD (a bez substituce chloru v ortho polohách) vykazují stejný typ biologické a toxické aktivity a jsou zahrnuty do celkového toxického ekvivalentu, který se používá k popisu jejich toxicity. Rozdíly mezi toxickou aktivitou kongenerů nejsou vyšší než 28%. (EPA Dioxine, 2013).

Vzorce dioxinů a furanů



VLASTNOSTI DIOXINŮ A FURANŮ

Dioxiny/furany jsou nerozpustné ve vodě, lipofilní a velmi perzistentní. Chemické vlastnosti všech jednotlivých izomerů nebyly objasněny, proto diskuse o jejich vlastnostech musí vzít v úvahu korelaci s počtem atomů chloru přítomných v molekule. V tabulce 1 jsou uvedeny vlastnosti vybraných dioxinů a furanů.

Tabulka 1. Fyzikálně chemické vlastnosti dioxinů a furanů

	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	$1,18 \times 10^{-4}$	0,0193	6,80	3,337	9,67
OCDD	0,001	$9,53 \times 10^{-7}$	0,000074	8,20	0,684	11,8
2,8-CDF	0	$1,46 \times 10^{-2}$	14,5	5,44	6,377	8,03
2,3,4,7,8-PCDF	0,5	$1,72 \times 10^{-5}$	0,236	6,5	0,505	10,2
OCDF	0,001	$1,01 \times 10^{-7}$	0,00116	8,00	0,191	12,1

Tlak nasycených par nad hladinou podchlazené kapaliny (P_L), rozpustnost ve vodě (S), rozdělovací koeficient oktanol/voda (K_{ow}), Henryho konstanta (H), Rozdělovací koeficient oktanol /vzduch (K_{oa} z Mackay et al. 1991. Určeno pro 25^o C).

Dioxiny/furany jsou charakterizovány svojí lipofilitou, semivolatilitou a odolností vůči chemické a biochemické degradaci. Bylo zjištěno, že fotodegradace dioxinů/furanů vázaných na pevné částice v ovzduší je zanedbatelná a to je

předurčuje k dlouhodobé perzistenci v životním prostředí a k transportu na dlouhé vzdálenosti (LRT). Mohou se také biokoncentrovat a biomagnifikovat v běžných podmínkách životního prostředí a potenciálně dosáhnout toxikologických koncentrací (WHO, 2010). Tetra-okta PCDD mají nižší tenze par ve srovnání s PCB, a proto se neočekává, že budou podléhat LRT ve stejném rozsahu, ale existují důkazy o usazování v půdách a sedimentech Arktidy (AMAP, 2014). Míra toxicity dioxinů/furanů může být vyjádřena v různých formách toxického ekvivalentu (N-TEQ, I-TEQ a WHO-TEQ) v závislosti na faktorech ekvivalentu toxicity (TEF) použitých pro jejich odhad (EPA, 2013). Za účelem porovnání toxicity směsí dioxinů/furanů byly individuálním dioxinům/furanům přiděleny mezinárodní toxické ekvivalentní faktory (TEF), a to na základě srovnání toxicity s 2,3,7,8-tetrachlordibenzodioxinem (2,3,7,8-TCDD) (Dopico et al., 2015).

PERZISTENCE DIOXINŮ/FURANŮ VE VZDUCHU, VODĚ, PŮDĚ A SEDIMENTU

Koncentrace dioxinů/furanů v pitné a povrchové vodě jsou velmi nízké, protože jsou špatně rozpustné ve vodě. Nízký tlak par, nízká rozpustnost ve vodě a silná schopnost přilnout k částicím zajišťují imobilitu dioxinů/furanů v půdách a sedimentu a jejich akumulaci v tukových tkáních (EPA, 2013). Dioxiny/furany z "primárních zdrojů" (tvořené v průmyslových nebo spalovacích procesech) se přenášejí a vstupují do životního prostředí. Dioxiny/furany ze "sekundárních zdrojů" (dep v životním prostředí) jsou již přítomny v životním prostředí nebo jako chemické produkty na skládkách, kontaminovaných půdách a sedimentech (Fiedler, 2007, Dopico et al., 2015). Dioxiny/furany (stejně jako mnoho dalších halogenovaných aromatických sloučenin), pokud vstoupí jednou do životního prostředí a do živých organismů, zůstávají zde po velmi dlouhou dobu, a to díky své perzistenci a lipofilitě (Booth et al., 2013). Adsorpce dioxinů/furanů na organický uhlík v půdách a částic sedimentů určuje jejich mobilizaci při vyluhování do hlubších vrstev půdy a podzemních vod nebo mizení z ornice do životního prostředí. Během fotochemické degradace je poločas dioxinů/furanů v půdě 10-12 let. Vysoce chlorované dioxiny/furany jsou odolnější vůči degradaci

v porovnání s těmi, které mají jen málo atomů chloru. Vzduch je významným kompartmentem (prostorem) pro environmentální distribuci dioxinů/furanů, které mohou být navázány na částice, zatímco zbytek bude v plynné fázi a může být transportován (LRT) až tisíce kilometrů. Důležitým zdrojem informací o vývoji znečišťujících látek, umístění, meteorologických proměnných, mechanismech transportu, depozice, disperze je monitorování koncentrací v okolním ovzduší (EPA, 2013, Gunes, 2014). Koncentrace dioxinů/furanů ve vnějším ovzduší je vyšší v zimních měsících (AMAP, 2014). Tyto procesy mají malou důležitost pokud jde o frakci navázanou na částice. Dálkový transport pak závisí především na velikosti částic. Dioxiny/furany jsou extrémně odolné vůči chemické oxidaci a hydrolýze a tyto procesy ve vodním prostředí nejsou významné. Fotodegradace a mikrobiální transformace jsou nejdůležitějšími cestami degradace v povrchové vodě a sedimentech (Onofrio et al., 2011). U frakcí dioxinů/furanů, které jsou uloženy v půdě a vodě, jsou nejnižší koncentrace v Antarktidě a Oceánii, zatímco Evropa vykazuje nejvyšší koncentrace, a to v půdě. Na druhé straně severní část Tichého oceánu a Středozemního moře vykazují nejvyšší hladiny dioxinů ve vodě (Booth et al., 2013).

BIOAKUMULACE DIOXINŮ A FURANŮ

Vypouštění dioxinů/furanů do ovzduší, během nedostatečného spalování a ze skládek, kontaminované půdy a vodních sedimentů určuje jejich bioakumulaci a biokoncentraci v potravních řetězcích. Vyšší chlorované dioxiny/furany a kongenery se specifickými polohami chlorace přetrvávají v životním prostředí déle a vykazují větší bioakumulaci (Booth et al., 2013). Dioxiny/furany mají nízkou rozpustnost ve vodě a vysokou rozpustnost v tucích, což může vést k vyšším koncentracím tučných potravinách, jako jsou mléčné výrobky, některé ryby, maso a měkkýši. Většina expozic u lidí nastává díky požití kontaminovaného jídla a tyto sloučeniny perzistují v tukové tkáni (poločas u lidí činí více než 7 let) (WHO, 2010, EPA, 2013). Fyzikálně-chemické vlastnosti dioxinů/furanů a jejich metabolitů umožňují snadnou vstřebatelnost živými

organismy. Míra kumulace u živých organismů se liší podle živočišných druhů, doby expozice, koncentrace dioxinů/furanů a podmínek životního prostředí. Vysoká retence dioxinů / furanů a jejich metabolitů znamená, že toxické účinky se mohou vyskytovat v organismech prostorově a časově vzdálených od jejich původního uvolnění (Ding et al., 2013), poločas činí u opic přibližně 1 rok a 7-10 let u lidí. Hladiny dioxinů ve vejcích ptáků, vyjádřené jako TEQ, se mezi lety 1969 a 1990 snížily z 3,3 ng/g lipidů na přibližně 1 ng/g, přičemž stejný trend byl pozorován i u sledů.

EXPOZICE DIOXINŮM/FURANŮM

V současné době se zdá, že obecně hlavním zdrojem expozice dioxinům/furanům v životním prostředí je redistribuce již dříve zavedených sloučenin. Dioxiny/furany se dnes nacházejí téměř ve všech složkách globálního ekosystému, přinejmenším ve stopových množstvích. Jsou přítomny v půdě, sedimentech a vzduchu. S výjimkou profesních nebo náhodných expozic většinou dochází k expozici lidí prostřednictvím stravy, hlavním zdrojem jsou potraviny živočišného původu, kde se tyto perzistující látky hromadí v tuku (Dopico et al., 2015). Minulá a současná expozice člověka dioxinům / furanům vyplývá především z jejich přenosu cestou: *atmosferické emise* → *vzduch* → *depozice* → *suchozemský / vodní potravinový řetězec* → *lidská strava*. Údaje z průzkumů potravin v průmyslově vyspělých zemích ukazují denní příjem dioxinů/furanů v rozmezí 50 až 200 pg u dospělých (WHO, 2010). Nedávné studie ze zemí, které začaly provádět opatření ke snížení emisí dioxinů a furanů, ukazují klesající hladiny dioxinů/furanů v potravinách a v důsledku toho jejich nižší příjem ve stravě za posledních 10 let. Hladiny dioxinů/furanů kumulované v lidské tukové tkáni, odrážejí historii příjmu (Srogi, 2006). Mateřské mléko je nejužitečnější pro hodnocení časových trendů dioxinů/furanů a dalších POPs. Faktory ovlivňující obsah dioxinů/furanů v mateřském mléce jsou věk matky, doba kojení a obsah tuku v mléce. Studie ze 21 zemí prokázaly, že populace je vystavena dioxinům/furanům především prostřednictvím tučných

potravin živočišného původu, masa, některých ryb, měkkýšů a mléčných výrobků. V těle se dioxiny/furany hromadí v tukových tkáních a pomalu se uvolňují. Kojení nebo hubnutí zvyšuje uvolňování látek do krve. Dioxiny/furany mohou přestupovat přes placentu, tedy z matky do plodu a vylučují se do mateřského mléka. Koncentrace v lidském mateřském mléce jsou pak obvykle vyšší než v kravském mléce nebo v jiných potravinách pro kojence. Výsledkem je, že ve srovnání s nekojenými dětmi mají kojené děti vyšší expozici, a to zejména kojenci, u jejichž matek stravu tvoří ryby pocházející z vysoce kontaminovaných řek a jezer (jako jsou Velké jezera a Baltské moře). V zemích, které přijaly opatření proti těmto látkám významně poklesly koncentrace dioxinů/furanů v mateřském mléce (EPA, 2013, WHO, 2010).

ÚČINKY NA LIDSKÉ ZDRAVÍ

Hlavním rizikem dioxinů/furanů pro lidské zdraví je to, že mohou změnit vývoj mnoha buněk a mohou být příčinou onemocnění jako je rakovina, narušení endokrinního systému nebo reprodukční a vývojové problémy (Srogi, 2008, Booth et al., 2013).

Krátkodobá expozice vysokým hladinám dioxinů/furanů v pracovních podmínkách nebo po následných průmyslových haváriích může způsobit kožní léze známé jako chlorakné, které dlouhodobě perzistuje.

Dlouhodobější expozice v životním prostředí způsobuje poruchy imunitního systému, vývojové poruchy nervového systému a má účinky na štítnou žlázu, steroidní hormony a reprodukční funkce. Za nejcitlivější vývojovou etapu se považuje plod nebo novorozenec. Epidemiologické studie na zvířatech a z pracovního prostředí ukazují karcinogenitu pro člověky. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) klasifikovala dioxiny/furany ve skupině 1 (*karcinogenní pro člověka*) a některé další dioxiny ve skupině 3 (*nehodnotí se na karcinogenitu pro člověka*.) IARC nedávno zařadila 2,3,4,7, 8-pentachlorodibenzofuran a 3,3', 4,4', 5-pentachlorbifenyly do skupiny 1. Mnoho zemí a organizací přijalo opatření k zabránění vzniku a uvolňování

dioxinů/furanů, zakázalo/omezilo výrobu, manipulaci, přepravu a likvidaci dioxinů/furanů. Výsledkem je, že uvolňování dioxinů/furanů do životního prostředí se v mnoha rozvinutých zemích snížilo. Avšak analýzy potravin a mateřského mléka ukazují, že tyto látky jsou stále přítomny, i když v nižších hladinách, než byly zjištěny v šedesátých a sedmdesátých letech (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

U. PORTO



UNIVERZITA
KARLOVA



Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov



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