

Þrávirk efni í umhverfinu: Dioxin og Furan

Í daglegu máli er orðið díoxín oft notað sem samheiti yfir efni sem eru afleiður af "Polychlorinated dibenzo-p-dioxin (PCDD)" (raunveruleg díoxín) eða "Polychlorinated dibenzofuran (PCDF)"(furan) (sjá mynd 1), en réttara er að tala um díoxín og fúran og verður það gert í þessari greinargerð.

Díoxín og fúran í umhverfinu

Reynt hefur verið að meta náttúrulegan bakgrunn með því að kanna gömul sýni.

Könnuð hafa verið jarðvegssýni í Bretlandi sem geymd hafa verið frá 1846. Þær greiningar sýna að stöðug aukning hefur verið magni díoxína og fúrana frá aldamótum. Mælingar á gróðri sýna sömu þróun. Það er óumdeilt að styrkur dioxíns og fúrans í umhverfinu er mun hærra heldur en hægt er að útskýra sem náttúrulegan bakgrunn og aukningin virðist hafa byrjað um aldamótin. Vissar vísbendingar eru þó um að styrkurinn hafi lækkað á síðustu árum.

Aðal geymslustaður díoxína og fúrana í umhverfinu er jarðvegur (set). Þaðan berast þau síðan inn í fæðukeðjuna og með fæðunni í manningum. Talið er að með fæðunni berist 95% af því díoxíni og fúrani sem maðurinn fær í sig.

Eitrunaráhrif

Eitrunaráhrif geta verið margvísleg og koma fram við mjög lágan styrk efnanna. Díoxín og fúran eru meðal eitruðustu efna sem prófuð hafa verið og nægir um 0,001 mg af eitruðustu afleiðunni til að drepa lítil nagdýr. Einn slíkur örskammtur dregur dýrin til dauða á 14-28 dögum og enn minni skammtur veldur krabbameini í dýrunum. Ekki er ljóst hvernig efnin virka, en talið er að áhrifin megi rekja til bælingar á ónæmiskerfinu og áhrif á hormónabúskap dýrsins. Hormónar eru efnafræðilegir boðberar sem stjórna ýmsum viðkvæmum ferlum í lífverum og þessar sautján afleiður get hermt eftir hormónum. Hormónastjórnun er framkvæmd af örmagni af hormónum og eru þeir brotnir hratt niður af frumunum. Þannig takmarkast tímalengd áhrifanna við eðlilegar aðstæður. Þrávirku efnin sem herma eftir hormónunum brotna hins mjög hægt niður og skapa þannig ójafnvægi í frumum sem leiðir til ýmissa truflana á starfsemi þeirra.

Meðal þeirra áhrifa sem díoxín og fúran hafa eru

- Skemmdir á ónæmiskerfi, sérstaklega í ungviði
- Skemmdir á lifur
- Minnkuð viðkoma og áhrif á þroska fóstura og barna
- Skemmdir á miðtaugakerfi, hegðunarvandamál
- Krabbamein
- Húðsjúkdómur (chloracne)
- Tæring (Wasting Syndrome)
- Röskun á efnaskiptaferli vítamíns A

- Auk þess er talið að díoxín og fúran geti orsakað getuleysi og haft neikvæð áhrif á fjölda sæðisfruma

Uppsprettur díoxína og fúrana

Díoxín og fúran hafa aldrei verið framleitt af ásettu ráði, en myndast sem aukaafurð í ýmsum iðnaðar- og varmaferlum svo og við skógarelda og eldgos. Einnig hafa fundist hefur ensím sem hvata myndun díoxína úr klórfenólum. Uppsprettur af mannavöldum eru margfalt stærri, heldur en þær sem rekja má til náttúrulegra ferla, og eru orsök hækkandi styrks díoxína í umhverfinu frá aldamótum.

Aðstæður sem eru hagstæðar fyrir myndun díoxína og fúrana eru: hár hiti, 200°C - 800°C (mest er hættan milli 200°C - 450°C), basískt umhverfi, nærvera klórs, nærvera lífrænna efna einkum aromátíska efna, nærvera súrefnis annaðhvort bundið í hráefninu eða umhverfinu.

Uppsprettum díoxína og fúrana er skipt í beinar uppsprettur (primary sources) og dreifðar uppsprettur (secondary sources).

Beinar uppsprettur

- Framleiðsla efna sem innihalda klór og notkun þessara efna.
- Pappírsmassa iðnaður, þegar notað er klórgas í ferlinu.
- Ferlar sem byggjast á bruna og hita (thermal processes). Hér er efst á blaði sorpbrennsla og er þar sýnu verst brennsla á sjúkrahúsúrgangi.
- Iðnaðarferlar svo sem glæðing á köplum (Cable Smouldering), endurvinnsla kopars, Endurvinnsla áls, vinnsla járn úr málmgrýti, járn- og stálbræðsla (endurvinnsla), ýmis málmíðnaður, orkuframleiðsla með kolum og olíu.
- Aðrar beinar uppsprettur eru brennsla á við, líkbrennslu, brennslu á gasi frá urðunarstöðum. upphitun húsa með olíu og bílaumferð.

Dreifðar uppsprettur eru m.a.

- Seyra og kompost efni.
- Laufblöð, sérstaklega laufblöð með vaxkenndu yfirborði, en þau virka sem passífir safnara af fitusæknum efnum sem berast með lofti.
- Gamlir haugar þar sem úrgangur með díoxíni, eins og aska frá brennslu, hefur verið urðaður

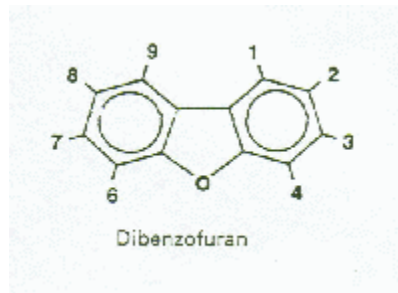
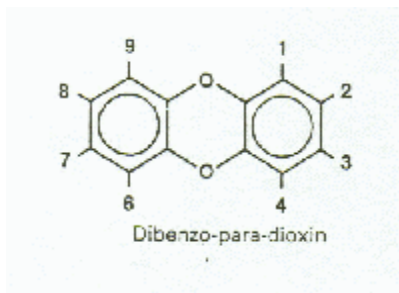
Ferlana má flokka í niður á eftirfarandi hátt

- Brennslur, þar sem bæði klór og kolefni eru til staðar ásamt málmum sem geta hvatað efnahvarfið (sérstaklega járn eða kopar). Díoxín og fúran berst út í umhverfið með lofti eða sem hluti þess úrgangs sem er eftir þegar brennslu er lokið.
- Í ferli þar sem forverar eða efni sem geta myndað forvera eru hituð yfir 150°C í nærveru klórs, t.d. við framleiðslu eða notkun klórfenóls, klórbenzena, HCH (lindan), PCB og

klórunar á etan, einnig getur díoxín myndist við framleiðslu PVC (poly vinyl chloride) plasts.

- Við bræðslu og mótun (Sintering processes, melting/founding) og við endurvinnslu málma í nærveru lífrænna efna og klórs svo sem í málmfaskurði (metal-cutting) og klórgas (magnesíum framleiðslu)
- Þar sem klórgas er notað til að bleikja cellulósa eins og gert er í sumum pappírframleiðslu fyrirtækjum.

Uppbyggin díoxín og fúran



Mynd 1: Grunnbygging dioxina og furana.

Ekki er hægt að fjalla um díoxín og fúran án þess að gera örstutta grein fyrir uppbyggingu efnanna, því eitrunaráhrif þeirra eru háð henni. Grunnbygging "dibenzo-p-dioxin" (PCDD) og "dibenzofuran" (PCDF) eru tveir benzenhringir tengdir saman með súrefnisatómum, tveimur í fyrra tilfellinu og einu í því seinna (sjá mynd 1). Með því að skipta á vetnis atómi og klór atómi á einum eða fleiri stöðum, merktum með tölustöfum á mynd 1, fást 75 mismunandi afleiður af PCDD og 135 af PCDF eða samtals 210 mismunandi afleiður af díoxíni og fúran. Þær afleiður sem hafa 4 eða fleiri klórataóm eru taldar eittraðar. Ein þessara afleiða er 2,3,7,8 TCDD (2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin) sem er eitt það eittraðasta efni sem þekktist.

Vegna efnafræðilegra og eðlisfræðilegra eiginleika þá eru díoxín og fúran mjög stöðug og eru því virk í umhverfinu í langan tíma (þrávirk). Þessi eiginleiki ásamt rokgirni og að efnin leysast auðveldlega í fitu leiða til þess að díoxín og fúran geta flust langar leiðir frá beinum uppsprettum út í umhverfið og safnast þar fyrir. Menguð svæði geta síðan orðið að uppsprettu mengunar af völdum þessara efna.

Eiginleikar

Við herbergishita eru díoxín og fúran með hátt klórinnihald (mörg klóratóm bundin sameindinni) litlausir kristallar. Þau eru illleysanleg í vatni, en leysast vel í olíu, fitu og lífrænum leysum. Einkum eru það afleiður sem innihalda mikið klór sem eru fitusæknar og setjast á lífrænar agnir í umhverfinu og berast með þeim. Það háð gerð agnanna, svo sem hlutfalli lífræns efnis í þeim,

yfirborði þeirra o.fl. hversu fast eða mikið díoxín og fúran binst þeim. Díoxín og fúran með lægra klórinnihald flytjast langar leiðir með loftstraumum. Díoxín og fúran eru efnafræðilega mjög stöðug og niðurbrot út í náttúrunni er mjög hægt. Sá niðurbrotsferill sem talin er hafa einhver áhrif í náttúrunni er vegna niðurbrots af völdum útfjólublás ljóss, en þar sem díoxín og fúran eru föst á ögnum er þessi ferill mjög hægur og takmarkaður.

Díoxín og fúran geta líka myndast með, brómi í stað klórs, en þar sem mun minna magn er af brómi er í umferð í umhverfinu myndast mun minna magn slíkra díoxína og fúrana. Sumar afleiður "polychlorinated biphenyls" (PCB-efna) hafa svipaða eiginleika og díoxín.

Oft þegar talað er um eitrunaráhrif þessara efna er átt við ákveðnar afleiður af díoxínum og fúrönum. Þessar afleiður eru sautján að tölu og eru eitruðustu afleiður díoxína og fúrana. Sameiginlegt þessum afleiðum er að þær hafa klóratóm í stöðum 2,3,7,og 8. (sjá mynd 1) Hverri þessara 17 afleiða hefur verið gefið ákveðinn alþjóðlegur jafngildisstuðull fyrir eitrunaráhrif "Toxic Equivalent Factor" skammstafað I-TEF. Eitraðasta afleiðan er 2,3,7,8 TCDD og er I-TEF stuðull hennar 1. Aðrar afleiður hafa lægri I-TEF stuðul eins og framkemur töflu 1. Til að meta heildar eitrunaráhrif díoxína þá er styrkur hvernar afleiðu margfaldaður með I-TEF stuðlinum og þá fást þá eitrunarjafngildi "Toxic Equivalents" (I-TEq). I-TEq gildin eru síðan lögð saman til að fá heildareitrunargildi díoxín- og fúranblöndunar.

TAFLA 1	
* Númerin gefa tilkynna á hvaða stað á sameindinni klóratóm eru tengt	
(sjá mynd 1)	
Tafla yfir alþjóðlega eitrunarstuðla (I-TEF)	
Afleiða*	I-TEF
PCDD	
2,3,7,8- TCDD	1,0
1,2,3,7,8,-PCDD	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,001
PCDF	
2,3,7,8,-TCDF	0,1
1, 2,3,7,8,-PCDF	0,05
2,3,4,7,8,-PCDF	0,5
1,2,3,4,7,8,-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8,-HxCDF	0,1

1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,001