

POLICHLORINTŲ DIBENZO-P-DIOKSNŲ IR POLICHLORINTŲ DIBENZOFURANŲ SKLAIDA APLINKOS ORE, VILNIAUS MIESTE

Vigilija Cidzikienė, Renata Chadyšienė, Paulius Miškinis, Artūras Jukna

Vilniaus Gedimino technikos universitetas

Raktažodžiai: antropogeniniai procesai, polichlorinti dibenzo-p-dioksinais, polichlorinti dibenzofuranai, toksinio ekvivalentiškumo faktorius, pusėjimo trukmė, organinių junginių pernaša ore.

Santrauka

Polichlorinti dibenzo-p-dioksinais ir polichlorinti dibenzofuranai (PCDD/F) toksiniai organiniai junginiai atsiranda medžiagų degimo metu išsiskiriančiuose dūmuose, o patekę į organizmą – kaupiasi poodiniame riebaliniame sluoksnyje. Junginiai pasižymi santykinai ilga pusėjimo trukme, tad kartu su dūmais atsiradę atmosferoje oro srovių gali būti nunešti didelius atstumus nuo juos emitavusių šaltinių. Nerimą keliantis junginių kiekio ore didėjimas šiandien jau nustatomas specialiais tyrimų metodais bei jautriais prietaisais, tačiau mažas jų dozes užterštoje aplinkoje, maiste ar žmogaus organizme vis dar labai sunku aptikti. 2017 m. gegužės ir rugpjūčio mėn. PCDD/F koncentracija Vilniaus mieste atitinkamai siekė $0,03 \text{ pg/m}^3$ ir $0,016 \text{ pg/m}^3$, 2018 m. vasario mėn. padidėjo iki $0,52 \text{ pg/m}^3$, o 2018 m. spalio mėn. vėl sumažėjo iki $0,015 \text{ pg/m}^3$. Išmatuotos vertės Vilniaus mieste koreliuoja su koncentracijomis, nustatytomis Vakarų Europos šalyse. Pagal Europos Sąjungos ir Lietuvos Respublikos galiojančius teisės aktus PCDD/F metinė ribinė vertė turėtų neviršyti 100 pg/m^3 , tačiau vis dar nėra nei nacionalinėse, nei ES direktyvose nustatyta šių toksiškų junginių paros ribinė vertė. Pasaulio sveikatos organizacija (PSO) rekomenduoja – $3 \cdot 10^6 \text{ pg/m}^3$. Mūsų atlikti eksperimentiniai ir teorinio modeliavimo tyrimai leidžia įvertinti dabartinę PCDD/F junginių koncentraciją ore ir prognozuoti jų kaitą, įvertinant naujų taršos šaltinių atsiradimą.

Įvadas

Polichlorinti dibenzo-p-dioksinais (PCDD) ir polichlorinti dibenzofuranai (PCDF) – dvi pusiau lakiųjų organinių junginių grupės. Jie stabilūs aplinkoje, ilgai pernešami

atmosferoje ir gali būti akumuliuojami ekosistemoje per maisto grandinę. PCDD/F pasižymi dideliu toksiškumu: gali sukelti širdies sutrikimus, sutrikdyti imuninės, endokrininės sistemos veiklą, moterų reprodukcinės sveikatos problemas (ilgesnės trukmės menstruacijos, ankstyva menopauzė), sąlygoti skirtingų vėžio formų išsivystymą, odos bėrimus [1]. Poveikį žmogaus sveikatai lemia daugelis faktorių: teršalų koncentracija, organizmo ekspozicijos užterštoje aplinkoje laikas, organizmo amžius ir sveikatos būklė ir kt. Aiškesniam toksiškumo vertinimui priimtas toksinio ekvivalentiškumo faktorius (TEF), kurio galima didžiausia vertė – 1. Pasaulio sveikatos organizacija (PSO) rekomenduoja reguliariai vertinti teršalų galimą poveikį žmogui ir gyvenimo kokybei.

Dioksinų emisiją iš nepramoninių šaltinių sunku nustatyti ir kiekybiškai tiksliai įvertinti. Šaltinių gali būti keli, o juose medžiagų degimo sąlygos ir teršalų susidarymo procesai nekontroliuojami. Išskirtinai dideli šios rūšies teršalų šaltiniai – atsitiktiniai gaisrai, dyzelino degimas automobilių varikliuose, pentachlorfenoliu užterštų medienos produktų ir buitinių atliekų neteisėtas deginimas [2]. Pramonės įmonių veikla sukurtų PCDD/F dujų emisija periodiškai išmatuojama, o valymo įrenginiai – atnaujinami. Tad pramoniniai teršalų šaltiniai sukontroliuojami, įmonėms prisilaikant teisės aktais reglamentuotų išmetamų teršalų normų, kitaip nei nepramoninių šaltinių [3]. Pastarųjų emisijos lygį labiausiai veikia gyventojų socialinio sąmoningumo laipsnis [4].

Pagrindinis PCDD/F šaltinis – antropogeniniai procesai, susiję su kuro deginimu. PCDD/F susidarymą sąlygoja cheminės reakcijos tarp organinių junginių ir chloro. Išskirtinai pažymėtini teršalų šaltiniai – atliekų deginimas, metalurgijos pramonė, dyzeliniais varikliais varomos transporto priemonės [5], akmens anglies ir medienos katilinės, gaisrai, fejerverkai [6].

Atliekų degimo proceso metu susidaro dideli kiekiai PCDD/F dėl jose esančių chloro ir vario didelio kiekio [7]. Pastaruoju metu kietųjų atliekų deginimas vis dažniau tampa viena iš strateginių atliekų tvarkymo perspektyvių alternatyvų [8]. Nors PCDD/F paprastai susidaro daugelio degimo procesų metu, kaip šalutinis produktas, pastaruoju

metu akcentuojami kaip vienas pagrindinių išmetamų teršalų [9]. Deginimas, palyginus su kitais atliekų tvarkymo būdais (konservavimo sąvartynuose, biologinio perdirbimo ir kt.), turi daug privalumų. Sudegusio produkto nuo 85 iki 90 % mažesnis tūris, nuo 5 iki 80 % mažesnė masė [10]. Produkto deginimo metu išsiskirianti šiluma gali būti konvertuota į kitas energijos rūšis. Tyrimų rezultatai [11,12] rodo, kad šiuolaikinių valymo įrenginių dėka atliekų deginimo jėgainės labai mažai veikia aplinką. Europoje ribinės vertės – 100 pg/m³ [13]. Išsivysčiusių Europos Sąjungos šalių aplinkos ore kasmet registruojama vis mažesnė PCDD/F koncentracija, ypač patvirtinus ir priėmus išmetalus reguliuojančius nacionalinius ir tarptautinius teisės aktus [5]. Didžiojoje Britanijoje atlikto tyrimo metu nerasta vienareikšmių įrodymų, jog tokių jėgainių išmetalai daro neigiamą poveikį naujagimių ar gyventojų, reziduojančių netoli jėgainės, sveikatai [14]. Tačiau dėl didelio minėtų teršalų toksiškumo išsivysčiusių šalių visuomenę labai neramina naujų jėgainių šalia urbanizuotų teritorijų atsiradimas, nors projektuojant jėgaines tikimasi, jog į aplinkos orą patenkančios PCDD/F koncentracijos neviršys $3 \cdot 10^6$ pg I-TEQ/m³. Teršalų koncentracijai sumažinti atliekų deginimo įmonėse dūmai filtruojami specialiais filtrais bei palaikoma aukštesnė nei 850 °C degimo temperatūra. Deginant atliekas aukštesnėje nei 850 °C temperatūroje didžioji dioksinų dalis skyla į anglies dioksidą, vandenį ir vandenilio chloridą [13].

Teršalų pernaša atmosferoje oro srautais lemia PCDD/F pernašą į sausumos ir vandens ekosistemas [15]. Net ir pastebimai mažėjant absoliutiniams kiekiui teršalų ore, pavojus visiškai neišnyksta. PCDD/F pusėjimo trukmė yra 5 – 15 metų [16], tad jų patekimo į maisto grandinę tikimybė išlieka labai didelė. Kvėpuojant PCDD/F užterštu oru, į žmogaus organizmą pateks vidutiniškai tik 1 % nuo visos teršalo koncentracijos ore, tačiau reziduojant arti taršos šaltinio, ta dalis gali sudaryti ar net viršyti paros normą [17].

PCDD/F teršalų koncentracija konkrečioje vietovėje ore priklauso nuo tyrimo metu buvusių meteorologinių sąlygų [18], taršos pernašos mechanizmų, nusėdimo ant sausumos/vandens paviršiaus greičio [19]. Sezoniškumo aspektas taip pat svarbus: PCDD/F kiekis aplinkos ore didesnis šaltuoju sezono metu [20].

PCDD/F koncentracijos pavieniai tyrimai ir/ar šios rūšies taršos monitoringas Lietuvoje iki šiol nebuvo atliekamas. Turint mintyje aukštą tyrimų kainą, reikalinga nacionalinė PCDD/F tyrimų programa bei taršos monitoringas visoje šalyje, ore, dirvožemyje, vandenyje urbanizuotose, pramonės ir kaimo vietovėse. Kaip seka iš Europos Sąjungos šalyse atliekamų tyrimų rezultatų, Lietuvoje pagrindinis PCDD/F šaltinis - buitinių atliekų savavališkas deginimas netinkamomis sąlygomis, t. y. neužtikrinant aplinkosauginių reika-

lavimų. Tad šalies gyventojų žemas socialinis sąmoningumas gali taip pat sąlygoti teršalų koncentracijos aplinkoje pokyčius [21].

Šiame darbe siekiama įvertinti PCDD/F koncentraciją ore Vilniaus Lazdynų seniūnijoje. Sutinkamai su miesto valdžios planais, Lazdynų seniūnijoje bus pastatyta didelio efektyvumo kogeneracinė jėgainė, deginanti buitines atliekas. Tad darbe siekiama ištirti PCDD/F teršalų koncentraciją ore dar iki jėgainės eksploatacijos pradžios ir nustatyti potencialius šios rūšies teršalų dabartinius pagrindinius šaltinius (t. y. motorizuoto transporto ir gyventojų veiklos sąlygotus PCDD/F teršalų kiekius) Vilniaus mieste, įskaitant ir priemiesčio zoną, besiribojančią su Lazdynų seniūnija.

Darbo tikslas: remiantis tyrimų rezultatais, būsima kogeneracinei elektrinei dirbant nominaliu režimu, bus siekiama nustatyti visų taršos šaltinių integralinį poveikį Vilniaus miesto Lazdynų seniūnijos zonoje.

Metodika

PCDD/F koncentracija ore, vandenyje, nuosėdose, augaluose ir gyvūnuose įvertinama eksperimentiniais metodais. Mūsų darbe aplinkos oro kokybė tirta mobiliojoje tyrimų laboratorijoje, atliekamų tyrimų metu lokalizuotoje automobilių stovėjimo aikštelėje, šalia Šiltnamių g. ir Bukčių g. sankryžos. Artimiausia laboratorijai miesto magistralė, įtarti tyrimų rezultatams – Oslo g. (transporto srautas ~100 000 transporto priemonių/para), nutolusi nuo matavimų mobilios laboratorijos ~ 400 m. šiaurės kryptimi. Papildomi veiksniai, galėję turėti įtakos matavimų rezultatams – tai į stovėjimo aikštelę įvažiuojančių ar išvažiuojančių transporto priemonių išmetalai, požeminės automobilių stovėjimo aikštelės vėdinimo angų, lokalizuotų 5 – 10 m atstumu nuo atliekamų matavimo vietos, išmetalai, o taip pat UAB „Vilniaus energija“ elektrinės jėgainės, rytų kryptimi nutolusios ~1 km. atstumu nuo tyrimų laboratorijos.

Tyrimams reikalingi aplinkos oro 4 bandiniai paimti 2017 m. gegužės ir rugpjūčio mėn. bei 2018 m. vasario ir spalio mėn. Bandinių cheminės sudėties tyrimai atlikti Estijos aplinkos tyrimų centro Centrinėje tyrimų laboratorijoje. Kiekvienas iš aplinkos oro bandinių, formuotas po 24 val. Digital DHA–80 pakopiniu didelės apimties aerozolio emikliu. PCDD/F kiekis aplinkos oro bandinyje nustatomas dujų emisijos vakuume metu, naudojant izotopų skiedimo metodą, kartu su aukštos skiriamosios gebos dujų chromatografija ir aukštos skiriamosios gebos masių spektrometrija.

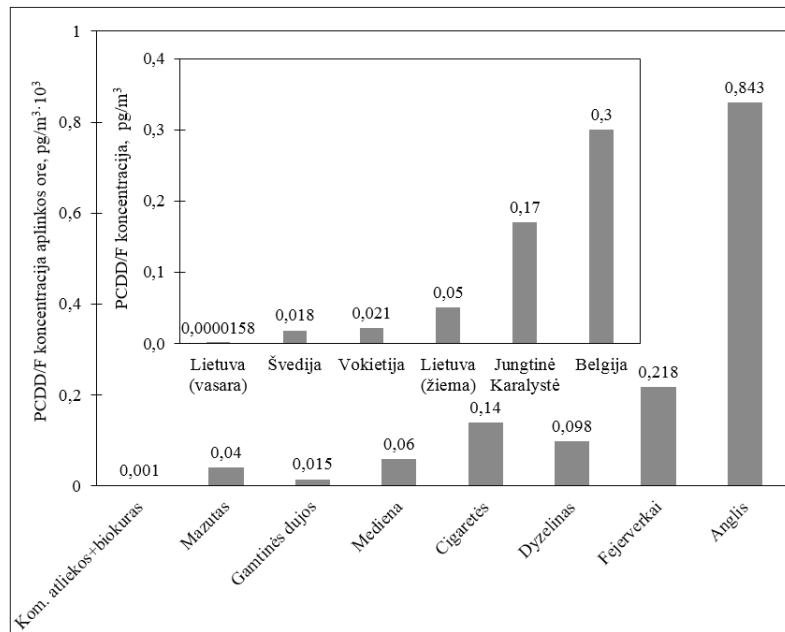
Rezultatai

Vakarų Europos šalyse dioksinų koncentracija ore mažesnė, nei kitose Pasaulio šalyse. Be to, urbanizuotų teritorijose eksperimentiškai išmatuotos vertės artimos gautoms

neurbanizuotose teritorijose. Tai leidžia daryti išvadą, jog Europoje taršos šaltinių skaičius ir emisijos apimtys palaipsniui mažėja [22]. Mūsų gauti tyrimų rezultatai patvirtina šią išvadą (1 pav.). Palyginus su kitomis ES šalimis (1 pav.), Vilniuje mūsų išmatuotos dioksinų vertės, įvertinus pramonės objektų, transporto bei gyventojų veikla sukurtą teršalų emisiją, net 80 % mažesnės.

PCDD/F junginius sudaro 17-os junginių įvairūs mišiniai. Toksinis PCDD/F ekvivalentas (TEF) išreiškia santykinį junginio toksiškumą, labiausiai toksiškų TCDD ir PeCDD nagrinėjamos grupės junginių atžvilgiu. Vertinant įvairių PCDD/F vienos grupės junginių toksiškumą, TEF sunormuojamas į vienetą, t. y. toksiškiausio tarpusavyje lyginamos grupės junginio, vertinant masės vienetui, TEF = 1 (1 lentelė). Norint apskaičiuoti bet kurio kito tos pačios grupės junginio toksinį ekvivalentą, vertinamojo junginio vienetinės masės toksinis ekvivalentas dauginamas iš tiriamojo junginio kiekio, aptinkamo aplinkos ore kartu su kitais junginiais.

Pagrindiniai PCDD/F junginiai, aptinkami šiltuoju metų laiku – 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8,9-HpCDF ir OCDD. Jų kiekis tiriamajame bandinyje sudarė atitinkamai 21 %, 11 % ir 25 %. Eksperimentiškai nustatyta, jog šiltuoju metų laiku aplinkos ore Lazdynų seniūnijoje dažniausiai aptinkamos 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDD ir OCDF medžiagos, kurių masė bandinyje sudarė 9 %, 11 % ir 16 %. Kitų laboratorijų nustatyta [23], jog daugiausia 2,3,4,7,8-PeCDF ir 1,2,3,7,8-PeCDD medžiagų išsiskiria anglies ir medienos degimo proceso metu. Tad mūsų gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, jog Lazdynų seniūnijoje šiltuoju metų laiku dioksinų



1 pav. Pagrindiniai PCDD/F šaltiniai ir jų sukuriama teršalų koncentracija pg/TEQ, m⁻³, eksperimentiškai išmatuota aplinkos ore, ir PCDD/F koncentracijos išmatuotos aplinkos ore Lietuvoje, Vilniuje, Lazdynų seniūnijoje šiltuoju ir šaltuoju laikotarpiu bei jų palyginimas su dioksinų koncentracija išmatuota kitose Europos šalyse (duomenys palyginimui paimti iš įvairių šaltinių).

ir furanų teršalų dalį aplinkos ore gali sukurti namų ūkiai.

PCDD/F teršalų kiekio priklausomybė nuo sezoniskumo kelia ypatingą tyrėjų susidomėjimą. Gauti rezultatai leidžia atspėti potencialius teršalų šaltinius (pvz., sezoninis patalpų šildymas, specifiniai atmosferos oro savivalos procesai (fotolizė). PCDD/F kiekio ore ir sezoniskumo koreliacija stebėta ir kitų autorių, kaimyninėse šalyse [24]. Jų gautų rezultatų pagrindu suformuluotos išvados, jog medienos degimo temperatūrai žemėjant, sumažėja medienos degimo efektyvumas ir pastebimai padidėja PCDD/F medžiagų emisija [25].

Didesni dioksinų ir furanų kiekiai aplinkos ore šaltuoju metų laiku stebimi tik prasidėjus šildymo sezonui (t. y. pradėjus deginti medieną/anglį). Tačiau, nereikia pamiršti, jog šaltuoju metų laiku mažiau efektyvi oro savivala ir mažiau veiksminga teršalų sklaida aplinkos ore bei nusėdimas į dirvožemį.

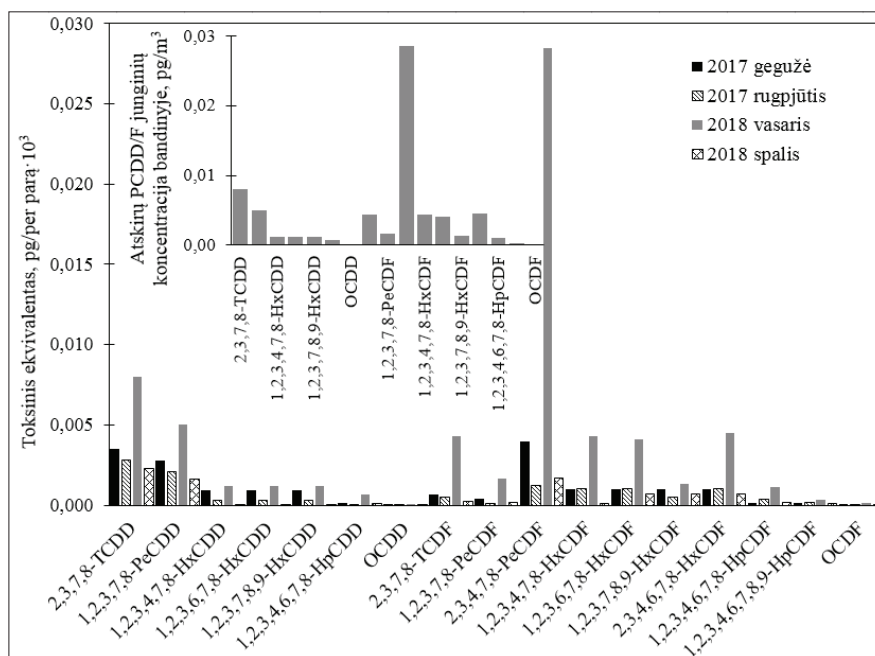
1 lentelė. PCDD/F junginių pusėjimo trukmė ir toksinio ekvivalentiškumo faktorius (TEF).

PCDD/F junginys	Pusėjimo trukmė, metai	TEF, 2005
2,3,7,8-TCDD	14	1
1,2,3,7,8-PeCDD	16	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	14	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	14	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4	0,001
OCDD	8	0,0003
2,3,7,8-TCDF	3	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	5	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	20	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	11	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-HpCDF	7	0,01
OCDF	2	0,0003

Visų PCDD tyrimų atveju OCDD junginys dominuoja, tačiau santykis tarp 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ir OCDD junginių kiekių (masės vienetais) bandinyje panašus. PCDD dominuoja 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD junginiai, kurie vidutiniškai sudaro atitinkamai 42 % ir 32 % bandinyje, paimtame šiltuoju medų laiku, ir apie 52 % ir 33 %, paimtame šaltuoju metų laiku (2 pav.).

Remiantis mūsų ir kitų autorių [26] gautais rezultatais galima daryti prielaidą, jog šiltuoju metų laiku labiausiai tikėtina, jog pagrindinis PCDD/F šaltinis – dyzelinių variklių išmetalai. Tai paaiškintų gautus rezultatus (2 pav.), ypač jų dalį, susijusią su santykinai didele teršalų emisija šiltuoju metų laiku. Labai tikėtina, kad 2,3,7,8-TCDD ir 1,2,3,7,8-PeCDD junginių atsiradimą lemė šalia matavimų laboratorijos esančioje automobilių stovėjimo aikštelė bei netoliese esančiu greitkelio judančios, dyzelinu varomos transporto priemonės. PCDF junginiuose dominuoja 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF ir 2,3,4,6,7,8-HxCDF, kurių toksinis ekvivalentas oro bandinyje šiltuoju metų laikotarpiu vidutiniškai sudarė atitinkamai 30 %, 13 %, 13 %, 9%, ir 13%. Tų pačių junginių santykinis kiekis (toksinio ekvivalento atžvilgiu) bandinyje šaltuoju metų laikotarpiu padidėjo ir atitinkamai sudarė 48 %, 5 %, 12 %, 8 % ir 12 %. Savo toksiniu ekvivalentu išskirtina 2,3,4,7,8 PeCDF medžiaga. Jos dalis aplinkos oro bandiniuose gali sudaryti net 20 – 40 %.

Aplinkos oro kokybės Europoje, Amerikoje, Japonijoje ir Australijoje tyrimų rezultatai taip pat patvirtina, jog PCDF junginių



2 pav. Įvairių PCDD/F junginių toksinis ekvivalentas, kurį skaičiuojant atsižvelgta į kiekvieno junginio toksiškumą bei jo masės procentinę dalį, ir PCDD/F junginiai bei jų kiekiai išmatuoti tiriamajame bandinyje suformuotame šaltuoju sezonu aplinkos ore Lazdynų seniūnijoje, Vilniuje.

toksinis ekvivalentas gali sudaryti beveik 50 % nuo viso bandinio toksinio ekvivalento [27]. Detaliau analizuojant įsitikinta, jog TeCDD/F ir PeCDD/F giminingi junginiai bandinyje gali sudaryti 50 % toksinio ekvivalento. Tačiau dažnai giminingų junginių kiekiai bandinyje būna artimi ar mažesni už slenkstinę tyrimų įrangos jautrio ribą. Tuomet toksinis ekvivalentas įvertinamas (taip pat ir šiame darbe) laikant, jog faktinis medžiagos kiekis bandinyje sudaro pusę tyrimo įrangos jautrio ribinės vertės. Tai vienas iš pagrindinių faktorių, lemiančių PCDD/F medžiagą sudarančių junginių toksinio ekvivalento eksperimentinių tyrimų/skaičiavimų paklaidą.

Nustatyta, kad PCDF junginių toksinis ekvivalentas aplinkos oro bandinyje gali sudaryti per 62 % šiltuoju metų laiku ir 72 % – šaltuoju metu. Tuomet PCDD junginių šis parametras tesiekia atitinkamai 38 % ir 28 %. Šaltuoju metų laiku, pradėjus šildymo sezoną, PCDD/F medžiagų šaltinių skaičius išauga. Kartu su transporto priemonių varikliuose sudegusio dyzelino produktais aplinkos ore atsiranda namų ūkių šildymui naudojamo kuro degimo produktai. Atsižvelgus į ilgą dioksinų ir furanų pusėjimo trukmę (pvz., TCDD pusėjimo trukmė – net keleri metai), medžiagos metabolizmas labai lėtas. Labai ilgą pusėjimo trukmę turintys dioksinų grupės teršalai, tikėtina, gali kauptis gyvuose organizmuose, nors jų poveikis žmonių sveikatai dar galutinai neištirtas. Pagrindinė priežastis – tokių patvarių organinių teršalų poveikio tyrimui reikalingi ypač jautrūs žymenys [28].

Išvados

1. Potencialiai pavojingi žmogaus sveikatai dioksinai ir furanai (PCDD/F) aplinkos ore susidaro antropogeninių procesų metu. PCDD/F sudaro įvairių toksinių ekvivalentų organiniai junginiai, iš kurių aukščiausiais toksinio ekvivalento rodikliais pasižymi 2,3,7,8-TCDD ir 1,2,3,7,8-PeCDD junginiai.

2. Pagrindiniai PCDD/F šaltiniai – sausumos/jūrų/oro transporto priemonių ir namų ūkio išmetalai. Šaltinių emisijos intensyvumą didele dalimi lemia ne tik kuro degimo sąlygos, kurias optimizavus galima sumažinti PCDD/F patekimą į aplinkos orą, bet taip pat ir visuomenės sąmoningumo stoka, pasireiškianti savavališku, netinkamu buitinių atliekų deginimu.

3. Aplinkos ore Vilniuje, Lazdynų seniūnijoje, PCDD/F medžiagų kiekis nedaug tesiskiria nuo kiekių, eksperimentiškai išmatuotų aplinkos ore Vakarų šalyse. Žmogaus sveikatai vis dar nepavojinga PCDD/F metinė dozė gali būti pasiekta, jei šios rūšies teršalų koncentracija aplinkos ore neviršys 100 pg/m³. Vienos paros ribinė vertė dar nenustatyta nei nacionalinėse, nei ES direktyvose. PSO rekomendacija – 3·10⁶ pg/m³.

4. 2017 m. gegužės ir rugpjūčio mėn. PCDD/F koncentracija aplinkos ore Vilniuje, Lazdynų seniūnijoje, siekė atitinkamai 0,03 pg/m³ ir 0,016 pg/m³, 2018 m. vasario mėn. – 0,52 pg/m³, 2018 m. spalio mėn. – 0,015 pg/m³.

5. Atsižvelgiant į aukšto toksinio ekvivalento junginių ilgą gyvavimo trukmę ir nuolat kintančias aplinkos oro sąvivalos sąlygas, PCDD/F emisijas rekomenduojama kontroliuoti ir, jei įmanoma, sumažinti.

Literatūra

- European Union emission inventory report 1990-2014 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) EEA Report, No 16/2016. ISSN 1977-8449.
- Quass U, Fermann M, Bröker G. The European dioxin air emission inventory project-final results. *Chemosphere* 2004;54:1319-1327.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00251-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00251-0)
- Lee R, Coleman P, Jones J, Jones K, Lohmann R. Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the UK. *Environ. Sci. Technol* 2005;39:1436-1447.
<https://doi.org/10.1021/es048745i>
- Dopico M, Gomez A. Review of the current state and main sources of dioxins around the world. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2015;65:1033-1049.
<https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1058869>
- Kulkarni PS, Crespo JG, Afonso CAM. Dioxins sources and current remediation technologies - a review. *Environment International* 2008;34(1):139-153.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.07.009>
- Mari M, Domingo JL. Toxic emissions from crematories: a review. *Environment International* 2010;36(1):131-137.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.09.006>
- Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojärvi P, Tarhanen J, Ruuskanen J. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review. *Chemosphere* 1998;36:1493-1511.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10048-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10048-0)
- Kollikkathara N, Feng H, Stern E. A purview of waste management evolution: special emphasis on USA. *Waste Management* 2009;29:974-985.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.032>
- Wang HC, Chang SH, Hung PC, Hwang JF, Chang, MB. Synergistic effect of transition metal oxides and ozone on PCDD/F destruction. *Journal of Hazardous Materials* 2009;164:1452-1459.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.093>
- Bawkon B. Incineration technologies for managing solid waste. *Pollution Engineering* 1991; 96.
- Vilavert L, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J. Long-term monitoring of dioxins and furans near a municipal solid waste incinerator: human health risks. *Waste Management & Research* 2012;30(9):908-916.
<https://doi.org/10.1177/0734242X12453974>
- Rovira J, Vilavert L, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL. Temporal trends in the levels of metals, PCDD/Fs and PCBs in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. Preliminary assessment of human health risks. *Waste Management* 2015;3:168-175.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.039>
- Europos parlamento ir tarybos direktyva 2010/75/ES 2010 m. lapkričio 24 d. dėl pramoninių išmetamų teršalų (taršos integruotos prevencijos ir kontrolės).
- Ghosh RE, Freni-Sterrantino A, Douglas P, Parkes B, Fecht D, de Hoogh K, Fuller G, Gulliver J, Font A, Smith RB, Blangiardo M, Elliott P, Toledano MB, Hansell AL. Fetal growth, still birth, infant mortality and other birth outcomes near UK municipal waste incinerators; retrospective population based cohort and case-control study, *Environment International* 2019;122:151-158.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.10.060>
- Li M, Wang C, Cen K, Ni M, Li X. Emission characteristics and vapour/particulate phase distributions of PCDD/F in a hazardous waste incinerator under transient conditions. *Royal Society Open Science* 2018;5(1):1-16.
<https://doi.org/10.1098/rsos.171079>
- Bruckmann P, Hiester E, Klees M, Zetzsch C. Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany. *Chemosphere* 2013; 93:1471-1478.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.029>
- Van Den Berg, M. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 1998;106:775-792.
<https://doi.org/10.1289/ehp.98106775>
- Gunes G, Saral A. Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research International* 2014;21(14):8718-8729.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2798-7>

19. Castro-Jimenez J, Mariani G, Vives I, Skejo H, Umlauf G, Zaldivar JM. Atmospheric concentrations, occurrence and deposition of persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean coastal site (Etang de Thau, France). *Environmental Pollution* 2011;159 (7):1948-1956.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.03.012>
20. Wegiel M, Chrzaszcz R, Maslanka A, Grochowalski A. Study on the impact of industrial flue gases on the PCDD/Fs congener profile in ambient air. *Chemosphere* 2014;114:76-83.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.104>
21. Gusev A, Rozovskaya O, Shatalov V, Aas W, Nizzetto, P. Persistent organic pollutants in the environment. EMEP Status Report 3/2014.
22. United Nations Environment Programme. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases Prepared by UNEP Chemicals Geneva, Switzerland, 2005;235.
23. Lohmann R, Jurado E, Dachs J, Lohmann U, Jones KC. Quantifying the importance of the atmospheric sink for polychlorinated dioxins and furans relative to other global loss processes. *J. Geophys. Res* 2006.
<https://doi.org/10.1029/2005JD006923>
24. Environmental Protection Department, Government of Hong Kong Special Administrative Region, 2000. An Assessment of Dioxin Emissions in Hong Kong: Final Report.
25. Vikesoe J, Andersen HV. Dioxin in Danish air. *Organohalogen Compounds* 2004;66:2203-2208.
26. Shen H, Guan R, Ding G, Chen Q, Lou X, Chen Z, Zhang L, Xing M, Han J, Wu Y. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Zhejiang foods (2006-2015): Market basket and polluted areas. *Science of the Total Environment* 2017;574:120-127.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.038>
27. Lohmann R, Jones K. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes. *The Science of the Total Environment* 1998;219(1):53-81.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00237-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00237-X)
28. Sorg O. AhR signalling and dioxin toxicity. *Toxicology Letters* 2014; 230(2):225-233.
<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2013.10.039>

DISTRIBUTION OF POLYCLORIN DIBENZ-P-DIOXINS AND POLYCLORINES DIBENZOFURANTS IN THE ATMOSPHERIC AIR OF VILNIUS CITY

V. Cidzikienė, R. Chadyšienė, P. Miškinis, A. Jukna

Keywords: anthropogenic processes, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, toxic equivalency factor, half-life, diffusion of the organic compound in air.

Summary

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F) are toxic organic compounds produced by the combustion of substances in the combustion process and accumulate in the body by subcutaneous fat. The compounds have a relatively long half-life so that winds can transport them in the atmosphere for very long distances from the place of their origin. The worrying rise in the amount of airborne compounds today is already determined by specific testing methods and sensitive devices, but low doses are still difficult to detect in a contaminated environment, food or humans' bodies. The concentration of PCDD/F detected in atmospheric air in Vilnius city was, was 0.03 pg/m³ and 0.016 pg/m³ in May and August of 2017, respectively. In February of 2018, the increase in PCDD/F concentration reached the peak value 0.52 pg/m³ and again dropped down 0.015 pg/m³ in October 2018. The variations of the PCDD/F concentration in Vilnius City well correlate with concentrations determined in Western European countries. Under current EU and Republic of Lithuania legislation, the annual limit value for PCDD/F pollutant should not exceed 100 pg/m³, but there is still no daily limit value for these toxic compounds in national or EU directives. The recommended value by the World Health Organization (WHO) is 3 · 10⁶ pg/m³. Our experimental and theoretical modeling studies allow us to evaluate the current concentration of PCDD/F compounds in the atmospheric air of Vilnius city and to predict their change, considering the emergence of new sources of pollution.

Correspondence to: vigilija.cidzikiene@vgtu.lt

Gauta 2019-05-19