



**NACIONALNI LABORATORIJ ZA
ZDRAVJE, OKOLJE IN HRANO**

CENTER ZA OKOLJE IN ZDRAVJE

EKZZ-22/103951-22 / 01

VZORČENJE IN ANALIZA PCDD/F V ZUNANJEM ZRAKU (Deskle, Celje)

Maribor, avgust 2022

Oddelek za zrak, hrup, PVO in aerobiologijo

Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor, T: (02) 45 00 260, E: info@nlzoh.si

Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor

ID za DDV: SI19651295, TRR: SI5601100-6000043285, BIC: BSLJSI2X, Banka Slovenije

Naslov: Vzorčenje in analiza PCDD/F v zunanjem zraku (Deskle, Celje)

Izvajalec: NACIONALNI LABORATORIJ ZA
ZDRAVJE, OKOLJE IN HRANO
ODDELEK ZA ZRAK, HRUP, PVO IN AEROBIOLOGIJO
Prvomajska 1, 2000 MARIBOR

Naročnik: Republika Slovenija, Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija Republike
Slovenije za okolje
Vojkova 1b
1000 LJUBLJANA

Evidenčna oznaka: EKZZ-22/103951-22 / 01

Delovni nalog: Aneks št. 1 k pogodbi o sofinanciranju dejavnosti NLZOH v letu 2022, št.
2551-22-200002 z dne 19.05.2022

Dejavnost: 2930 – Enota za kakovost zunanjega zraka

Pooblastilo: pooblastilo MOP številka 35435-2/2021-3 z dne 01.06.2021, ki se za
lokacijo NLZOH Maribor nanaša na ocenjevanje celotne obremenitve
zunanjega zraka na območju vrednotenja za žveplov dioksid, dušikove
oksidi, delce PM10, benzen, težke kovine v delcih PM10 ter
benzo(a)piren v delcih PM10

Izvajalci naloge:
Nosilec : Uroš Lešnik, univ.dipl.inž.prom.
Sodelavec: Jan Radanović, kem.tehn.
Odgovorni analitik CKA: Matej Stegu, univ.dipl.inž.kem.inž.

Maribor, 17.08.2022

Preverjanje istovetnosti dokumenta: <https://www.nlzoh.si/istovetnost>

1. UVOD

Na osnovi naročila smo izvedli vzorčenje in analizo zunanjega zraka na vsebnost polikloriranih dibenzo-para-dioksinov (PCDD) in polikloriranih dibenzo-furanov (PCDF) na lokaciji v Desklah in v Celju.

2. METODOLOGIJA DELA

2.1 Vzorčenje - Deskle

Vzorčenje dioksinov se je izvajalo na lokaciji osnovne šole v Desklah. Na sliki 1 spodaj je lokacija vzorčenja označena z rdečim krogcem, na fotografiji 1 pa je prikaz mesta vzorčenja.



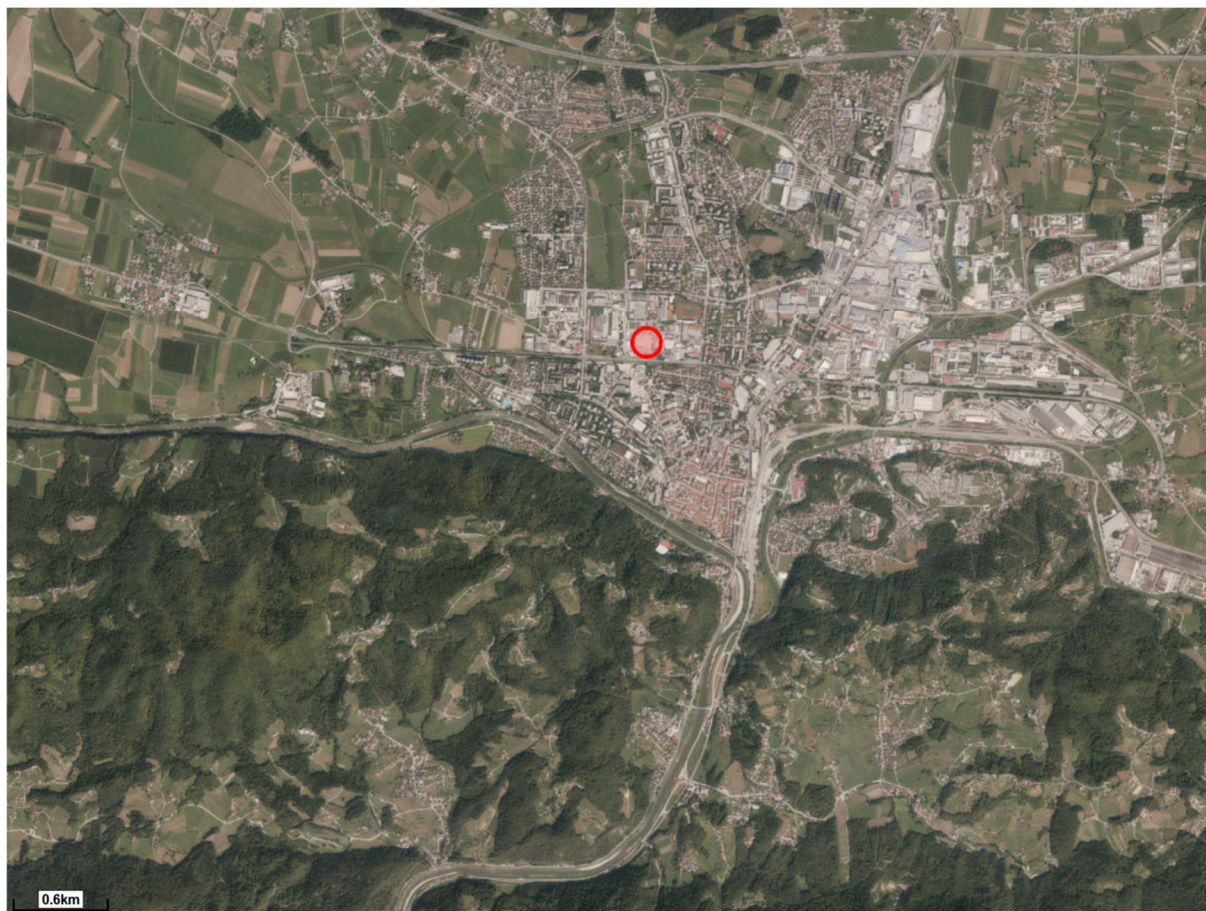
Slika 1: Lokacija mesta vzorčenja v Desklah (vir: <http://gis.arso.gov.si/atlasokolja/>)



Fotografija 1: Mesto vzorčenja v Desklah

2.2 Vzorčenje - Celje

Vzorčenje dioksinov se je izvajalo na lokaciji NLZOH Celje (Ipavčeva 18). Na sliki 2 spodaj je lokacija vzorčenja označena z rdečim krogcem, na fotografiji 2 pa je prikaz mesta vzorčenje.



Slika 2: Lokacija mesta vzorčenja (vir: <http://gis.arso.gov.si/atlasokolja/>)



Fotografija 2: Mesto vzorčenja v Celju

2.3 Podatki o vzorčenju

Vzorčenje smo izvedli v eni vzorčevalni kampanji na vsakem vzorčevalnem območju in sicer smo odvzeli po štiri 48 urne vzorce na obeh lokacijah.

Podrobni podatki o datumih in časih vzorčenja, prečrpanih volumnih zunanjega zraka so zbrani v naslednji tabeli.

Tabela 1: Podatkih o vzorčenju

Oznaka	Merilno mesto	Datum in ura (začetek)	Čas vzorčenja	Vzorčeno na	Prečrpan volumen (m ³)
1	Deskle	24.05.2022 0:05	48h	Filter+PUF	1397
2	Deskle	26.05.2022 0:05	48h	Filter+PUF	1398
3	Deskle	28.05.2022 0:05	48h	Filter+PUF	1380
4	Deskle	30.05.2022 0:05	48h	Filter+PUF	1221
5	Celje	18.06.2022 0:05	48h	Filter+PUF	1400
6	Celje	20.06.2022 0:05	48h	Filter+PUF	1409
7	Celje	22.06.2022 0:05	48h	Filter+PUF	1407
8	Celje	24.05.2022 0:05	48h	Filter+PUF	1407

Uporabili smo visokovolumski vzorčevalnik HVS Digitel, ki je črpal zrak zaporedno skozi kvarčni filter dimenzije 150 mm, na katerem so se zadržali delci PM₁₀, in poliuretansko peno (PUF), ki je delovala kot adsorbent za plinsko fazo. Zrak smo vzorčili na višini 1,5 metra nad nivojem tal. Filtri so bili pred in po vzorčenju kondicionirani in stehani za namene določitve na vzorcu zadržanih delcev (PM₁₀).

Filtri so bili pred vzorčenjem žarjeni na 400 °C za 5 ur, PUF pa je bil očiščen s topilom v ekstraktorju. Pred vzorčenjem je bil dodan s ¹³C₁₂ označen PCDD in PCDF standard, ki je namenjen ugotavljanju učinkovitosti vzorčenja in analize. Vzorčenje je sledilo zahtevam standarda *SIST ISO 16000-13:2013 Notranji zrak – 13. del Določevanje celotnih (v plinih in delcih) polikloriranih dioksinu podobnih bifenilov (PCB) in policikličnih dibenzo-p-dioksinov/dibenzofuranov (PCDD/PCDF) – Zbiranje na filtrih z adsorbentom*.

2.4 Analiza vzorcev

Filtre in PUF smo po vzorčenju ekstrahirali z organskim topilom v Soxhlet ekstraktorju. Koncentracije PCDD/F smo določili po metodi izotopskega redčenja z visoko ločljivo plinsko kromatografijo v povezavi z visoko ločljivim masnim spektrometrom (HRGC/HRMS) MAT 95 XP - Finnigan. Za analizo so bili uporabni vsi vzorci. Analiza je sledila zahtevam standarda *SIST EN 1948-2, 3 Emisije snovi v zrak - Določanje masnih koncentracij izbranih PCDD/PCDF – Ekstrakcija in čiščenje, identifikacija in kvantifikacija*. Spodnja meja določevanja (LOD) koncentracije posamezne spojine PCDD/F je 0,5 pg/vzorec, spodnja meja kvantifikacije (LOQ) pa 1 pg/vzorec. Vsota dioksinov in furanov je izražena s toksičnim ekvivalentom, ki je vsota produktov koncentracij in toksičnih faktorjev posameznih spojin. Navedene meje podajanja rezultatov veljajo, če prečrpamo vsaj 500 m³ vzorca zunanjega zraka.

3. ZAKONODAJNE ZAHTEVE IN VPLIVI NA ZDRAVJE LJUDI

Izraz dioksini in dioksinom podobne spojine se v splošnem nanaša na poliklorirane dibenzo-para-dioksine (PCDD), poliklorirane dibenzofurane (PCDF) in poliklorirane bifenile (PCB). Slednji niso bili predmet naših analiz. So aromatske spojine z dvema ali tremi obroči, klorirani do različnih stopenj, PCDD in PCDF imajo lahko do 8 klorovih atomov. Spojine, skupno je 75 PCDD in 135 PCDF, imajo podoben toksični profil in skupne mehanizme delovanja, zato se običajno pojmujejo kot skupina dioksini oziroma PCDD/F.

Dioksini so pri sobni temperaturi v trdnem stanju in imajo relativno nizko hlapnost. V okolju se pojavljajo precej pogosto in sicer adsorbirani na delcih. Nastajajo po naravni poti (v vulkanih in gozdnih požarih), v industrijskih procesih (beljenje papirne kaše s klorom, proizvodnja herbicidov, taljenje v plavžih) in kot stranski produkt zgorevanja v različnih procesih (na primer sežigalnice in vozila na naftne derivate) /*Exposure to dioxins and dioxin-like substances: A major public health concern, WHO 2010*/.

Izpostavljenost človeka dioksinom je povezana z mnogimi škodljivimi učinki. Od kratkotrajnih, kot so klorove akne, do dolgotrajnih kot so imunotoksičnost, razvojni in nevrološki učinki, spremembe v delovanju žleze ščitnice in izločanju steroidnih hormonov ter vpliv na reproduktivne funkcije. PCDD/F so obstojna organska onesnaževala (POPs), ki se lahko bioakumulirajo v prehranski verigi. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to human, WHO, International agency for research on Cancer*, klasificira 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-para-dioksin (2,3,7,8-TCDD) in 2,3,4,7,8-pentakloro dibenzofuran v skupino 1 (rakotvorno za ljudi), druge dioksine in furane pa v skupino 3 (snovi glede rakotvornosti za ljudi ni mogoče razvrstiti).

PCDD/F se v okolju običajno pojavljajo kot kompleksna mešanica različnih spojin. Določene spojine dioksinov in furanov so bolj škodljive kot druge, zato je za nekatere (toksikološko pomembne) določen toksični ekvivalentni faktor (TEF), ki primerja škodljivost posameznih PCDD/F z najbolj toksično spojino 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-para-dioksin, ki služi kot referenca s TEF enakim 1. Skupna vsota PCDD/F izražena v toksičnih ekvivalentih (TE) je vsota koncentracij 17 prisotnih spojin PCDD in PCDF, pomnoženih s TEF. Najpogosteje se na področju kakovosti zunanjega zraka uporablja shema za preračun v TE, ki jo priporoča SZO /*WHO, Van den Berg, M. e tal. Toxic equivalent factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife Environmental health perspectives, 106: 775-792 (1998)*/ in je predstavljena na sliki 3.

<i>Dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PnCDD	1
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
OCDD	0.0001
<i>Dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PnCDF	0.05
2,3,4,7,8-PnCDF	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
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0001

Slika 3: Toksični ekvivalentni faktorji (TEF) posameznih spojin PCDD in PCDF po SZO

Glavni način izpostavljenosti človeka dioksinom je s prehrano (98-99 %), v katero pa dioksini pridejo tudi preko zraka. Z dihanjem vnesemo le okoli 1 % dioksinov v telo, nekaj malega tudi z vodo. Običajen dnevni vnos PCDD/F je okoli 1 pg/kg telesne teže/dan. Podatki kažejo, da je povprečno v zunanjem zraku v Evropi in ZDA okoli 100 fgTE/m³ dioksinov, na Japonskem se pogosto pojavljajo višje vrednosti, medtem ko je ozadje (na primer Nizozemska) pod 15 fgTE/m³. Pri povprečni vrednosti dioksinov v zraku in pri 20 m³ predihanega zraka je dnevni vnos z zrakom okoli 0,03 pg/kg telesne teže/dan.

Dioksini v naši zakonodaji, ki ureja kakovost zunanjega zraka */Uredba o kakovosti zunanjega zraka, Uradni list RS št. 9/11, 8/15/, 66/18 in 44/22* nimajo postavljene mejne vrednosti.

Pri vrednotenju izračunanih vrednosti TE si pomagamo s smernicami Svetovne zdravstvene organizacije, ki v poglavju 5.11 govori o PCDD/F v zunanjem zraku */Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, WHO Regional Publications, European Series, No. 9, 2000/*. Za dioksine v zraku ne postavlja mejne ali ciljne vrednosti, navaja le, da so običajne vrednosti v okolju 100 fg/m³, izražene kot toksični ekvivalent (TE). Ta vrednost malo prispeva k neposredni izpostavljenosti ljudi, lahko prispeva le k onesnaževanju prehranske verige. Vrednosti dioksinov v zunanjem zraku 300 fgTE/m³ ali več so pokazatelj lokalnih emisijskih virov, ki bi jih bilo potrebno dodatno identificirati in nadzorovati.

V Nemčiji so postavili ciljno letno vrednost za dioksine (ki vključujejo tudi koplanarne PCB) v zunanjem zraku na 150 fgTE/m³, pri kateri pri dolgotrajnejši izpostavljenosti ni pričakovati pomembnih vplivov na zdravje ljudi */Bericht des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) »Bewertung von Schadstoffen, für die keine Immissionswerte festgelegt sind - Orientierungswerte für die Sonderfallprüfung und für die Anlagenüberwachung sowie Zielwerte für die langfristige Luftreinhalteplanung unter besonderer Berücksichtigung der Beurteilung krebserzeugender Luftschadstoffe« Vom 21. September 2004, RdErl. MUNLV v. 18.03.2005/*. Ta ciljna vrednost je postavljena za dolgoročno načrtovanje ohranjanja kakovosti zunanjega zraka.

4. REZULTATI

Rezultat meritev vsebnosti dioksinov v zunanjem zraku so v tabeli 2 kot vsota koncentracij posameznih PCDD in PCDF, izraženi kot toksični ekvivalent z uporabo faktorjev po SZO. V tabeli navajamo tudi koncentracije delcev PM_{10} .

Tabela 2: Vsota PCDD/F, izražena kot toksični ekvivalenti fg/m^3 , ter koncentracije delcev PM_{10}

Oznaka	Merilno mesto	Datum začetka vzorčenja	Vsota dioksinov ($fgTE/m^3$)	PM_{10} ($\mu g/m^3$)
1	Deskle	24.05.2022	<1	23
2	Deskle	26.05.2022	<1	21
3	Deskle	28.05.2022	<1	12
4	Deskle	30.05.2022	<1	12
5	Celje	18.06.2022	<1	17
6	Celje	20.06.2022	<1	20
7	Celje	22.06.2022	19	21
8	Celje	24.06.2022	7,1	21

Razlike med vrednostmi koncentracij dioksinov so majhne. V Desklah so bile izmerjene vsebnosti dioksinov vsa štiri vzorčenja manj kot $1 fgTE/m^3$. Rezultati v Celju so pokazali rahel porast vsebnosti dioksinov v predzadnjem in v nekoliko manjši meri v zdnjem vzorcu.

5. ZAKLJUČEK IN KONČNA OCENA

V Desklah in v Celju smo izvedli vzorčenje za določitev koncentracij polikloriranih dibenzo-para-dioksinov (PCDD) in polikloriranih dibenzofuranov (PCDF) v zunanjem zraku. Vzorčili smo na območju osnovne šole Deskle ter na območju NLZOH v Celju.

Metodologija meritev in analiz je bila skladna z zahtevami standardov.

Rezultati kažejo, da so v večini vzorcev vrednosti dioksinov pod LOQ, kar je vse precej pod običajnimi ravni, ki se pojavljajo v urbanem okolju v Evropi, celo na ravni neobremenjenega ozadja.

Dioksini nimajo postavljene mejne vrednosti za zunanje okolje. Viri navajajo, da izpostavljenost človeka dioksinom v zunanjem zraku, ko so vrednosti pod $100 fgTE/m^3$, ni zdravju škodljiva. Povprečje vseh izmerjenih vrednosti je precej pod nemško dolgoročno ciljno vrednostjo (LAI) $150 fgTE/m^3$. Zato lahko zaključimo, da so prebivalci, ki živijo v okolici merilnih mest, izpostavljeni nizkim koncentracijam dioksinov v zunanjem zraku, katerih vsota ne dosega vrednosti, ki so običajne za urbano okolje oziroma so vrednosti običajne za neizpostavljeno okolje. Vnos dioksinov v telo iz zraka je majhen, tako da je tudi zdravstveno tveganje zaradi prisotnosti dioksinov v zraku majhno.

6. PRILOGE

Priloga 1: Poročilo o kemijskem preizkušanju z evidenčno oznako 1011-22/103951-22/65950-K z dne 10.08.2022