

EMISJA POLICHLOROPOCHODNYCH DIOKSYN I FURANÓW (PCDD/F) W SPALINACH SILNIKOWYCH

EMISSION OF POLYCHLORINATED DIOXINS AND FURANS (PCDD/F) WITH EXHAUST GASES

W referacie podano chemiczną i toksykologiczną charakterystykę polichloropochodnych dioksyn i furanów (PCDD/F) oraz przyczyny obecności tego rodzaju związków w spalinach silników ZI i ZS. Omówiono dotychczasowy stan wiedzy o wielkości emisji PCDD/F z tych źródeł oraz przypuszczalny mechanizm tworzenia się tych związków w procesie roboczym silnika spalinowego. Według przedstawionego własnego poglądu w mechanizmie tym przypisano główną rolę syntezie PCDD/F "de novo", w której kluczową rolę odgrywa arin nazywany benzinem (C_6H_4 - o dwóch wiązaniach podwójnych i jednym potrójnym). Sformułowano tezę o konieczności eliminacji z paliw nie tylko $Pb(C_2H_5)_4$, ale przede wszystkim wszelkich związków chlorowców i to zarówno z benzyn, jak też z olejów napędowych i olejów silnikowych. Wyrażono opinię, że potrzebna jest kontrola zawartości chlorowców w paliwach i olejach silnikowych, zarówno u producentów jak i u sprzedawców detalicznych.

In this paper it was presented chemical and toxicological characteristics for polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F) as well described the reasons of presence of these compounds in exhaust gas of spark-ignition and compression-ignition engines. It was treated of a knowledge state existing hitherto of the PCDD/F emission quantity from such sources and of a compound formation mechanism supposed during the internal combustion engine working cycle. In accordance with the author's own opinion represented the part of great weight in this mechanism was attributed to the PCDD/F synthesis "de novo", in which arine called benzine (C_6H_4 - with two double and one triple bounds) would be the most important component. A proposition was submitted, that not only $Pb(C_2H_5)_4$ but also first and foremost all halogen compounds would have to be eliminated from gasoline as well as from diesel oils and motor oils. The opinion was shaped that a halogens quantity in fuels and motor oils would be necessary checked at producers and dealers alike.

1. Wprowadzenie

Polichloropochodne dibenzo(p)dioksyn (PCDDs) i dibenzofuranów (PCDFs) tworzą grupę związków chemicznych określaną jako "izomery położenia" lub kongenery od łacińskiego congener czyli z tego samego rodu. Grupa tych związków (PCDD/F) składa się z 75 PCDDs i 135 PCDFs i bywa w skrócie nazywana dioksynami. Do substancji określanych jako dioksyny ze względu na podobne właściwości toksykologiczne zalicza się także 12 spośród 219 polichloropochodnych bifenili (PCB), te które posiadają strukturę koplarną i nie zawierają chloru w położeniu orto (non-orto coplanar PCB).

1. Introduction

Polychlorinated dioxins (PCDDs) and furans (PCDFs) make the group of chemical compounds called "localisation isomers" or congeners from a Latin word congener which means from the same family. This group (PCDD/F) consists of 75 PCDDs and 135 PCDFs and is often briefly called dioxins. There are also 12 of 219 polychlorinated biphenyls (PCBs) included in the dioxins group because of their similar toxic properties. They are those of co-planar structure and the ones that do not contain chlorine in orto position (non - orto coplanar PCBs).

PCDD/F nie są wytwarzane celowo, lecz tworzą się w procesach spalania substancji zawierających chlor albo jako produkt uboczny w niektórych syntezach chemicznych, np. w procesach syntezy chloroorganicznych herbicydów lub przy bieleniu chlorem celulozy [1].

PCDD/F są poważnym zanieczyszczeniem środowiska ponieważ ich najwyższe dopuszczalne stężenia w gazach emitowanych do atmosfery wyrażane są w dziesiątych częściach nanogramów na 1 m³ (ca 0,1 ng·m⁻³), a dopuszczalne dzienne pobrania w piko lub nawet femtogramach na 1kg masy ciała (10⁻¹² - 10⁻¹⁵ g/kg). Dla porównania warto zauważyć, że średnie graniczne stężenie ołowiu w powietrzu (średnia roczna) zalecane przez WHO i od 1998 roku obowiązujące również w Polsce wynosi 0,5 mg·m⁻³ [2].

Jednym ze źródeł emisji PCDD/F są spaliny samochodowe, pochodzące zarówno z silników ZI (z zapłonem iskrowym) jak i ZS (z zapłonem samoczynnym). Poziom ogólnej emisji PCDD/F w różnych krajach Europy oraz udział w niej silników spalinywych ilustrują dane przedstawione w tabelach 1 i 2. Podane wielkości są jednak dyskusyjne ponieważ uzyskano je w oparciu o arbitralnie przyjęte wskaźniki. Badania opisane w poświęconym temu zagadnieniu raporcie Amerykańskiego Stowarzyszenia Inżynierów Mechaników (ASME) [3] wykazały, że nie ma prostej proporcjonalności pomiędzy wielkością emisji PCDD/F i zawartością chloru w paliwie. Porównanie wielkości emisji PCDD/F z silników spalinywych i ze spalarni odpadów zawiera publikacja Ballschmitera i współpracowników [4].

Artykuł niniejszy jest poświęcony chemicznej, fizycznej i toksykologicznej charakterystyce PCDD/F, przyczynom i warunkom ich powstawania w procesach spalania paliw w silnikach spalinywych oraz wynikającym stąd zagrożeniom środowiska i możliwościom im przeciwdziałania.

Tab. 1. Wielkość rocznej emisji PCDD/F w krajach europejskich [5]

Tab. 1. Annual PCDD/F emissions in European countries [5]

Country	Annual emission [g 1-TEQ]
Total Europe	11300
France	1636
Romania	1500
Russia (European part)	1200
Germany	1196
England	881
Ukraine	877
Belgium	616
Italy	583
Netherlands	505
Poland	359
Sweden	83.5

PCDD/F are not produced intentionally but they are generated in combustion processes of chlorine containing substances or are by-products resulting from some chemical syntheses, for example: chloro-organic herbicide synthesis or from cellulose whitening with chlorine [1].

PCDD/F is a significant environment pollution because its highest allowable concentration in gases emitted to the atmosphere is expressed in tenths of nanogram per 1 m³ (ca 0.1 ng·m⁻³) and the allowable daytime dose is expressed in picogram or even femtogram per 1 kg of body mass (10⁻¹² - 10⁻¹⁵ g/kg). In comparison, one can find that mean boundary lead concentration in the air (annual mean), recommended by WHO and since 1998 also obligatory in Poland, is 0.5 mg·m⁻³ [2].

One of PCDD/F emission sources is car exhaust gas coming out of either spark-ignition engines (SI) or compress-ignition engines (CI). General PCDD/F emission level in European countries and the share from engines are presented in Table 1 and 2. However, the data is doubtful because it was obtained on the basis of arbitrary accepted factors. The research described in the report by American Society of Mechanical Engineers (ASME) [3] dedicated to this problem prove that there is no direct proportion between the size of PCDD/F emission and chlorine content in fuels. The comparison between PCDD/F emission from engines and from incineration plants is presented in publication by Ballschmiter et al. [4].

This paper is dedicated to chemical, physical and toxicological characteristic of PCDD/F, to causes and conditions of their formation in fuel combustion processes in internal-combustion (IC) engines, to the threats they arise to the environment and to the possibilities of counteraction.

Tab. 2. Udziały różnych źródeł emisji PCDD/F w łącznej emisji tych mikrozanieczyszczeń [6]

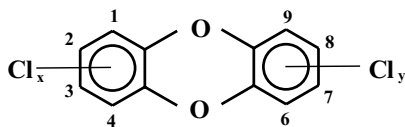
Tab. 2. Share of particular PCDD/F emissions in total emission of micropollutants [6]

Source	Share [%]
Organic fuel combustion	38
Incineration	24
Ferrous metallurgy	17
Non - ferrous metallurgy	14
Transport	1 ^{*)}
Other	6
Total	100

*) Other estimations are often ten times bigger [33]

2. Charakterystyka chemiczna PCDD/F

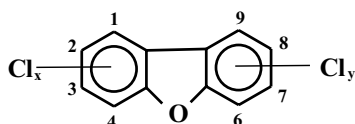
PCDD/F są aromatycznymi związkami chloroorganicznymi, zawierającymi od 1 do 8 atomów chloru w cząsteczce, o następujących wzorach strukturalnych:



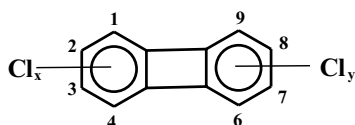
2. Chemical characteristic of PCDD/F

PCDD/F are chloroorganic aromatic compounds containing 1 to 8 chlorine atoms in molecules of following structural formulas:

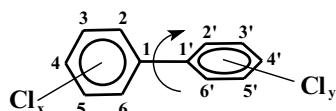
polichlorodibenzo(p)dioksyny PCDDs



polichlorodibenzofurany PCDFs



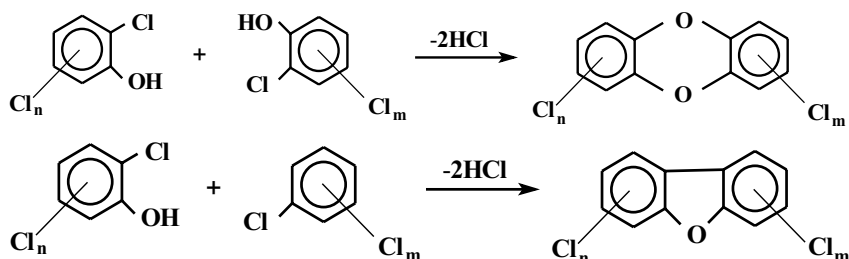
polichlorobifenylene PCBPs



polichlorobifenyle PCBs

Tworzą się w reakcjach pomiędzy odpowiednimi chlorofenolami. Mechanizm syntezy według W. Balzera i P. Plusche [7] można opisać następującymi równaniami:

They are formed in reactions between relevant chlorophenols. The synthesis mechanism can be described by means of the following formula according to W. Balzer and B. Pluschke [7]:



Podobny mechanizm syntezy PCDD/F w fazie gazowej można znaleźć także u innych autorów. W analogiczny sposób PCDD/F powstają ubocznie podczas syntezy chlorofenoli stosowanych jako skuteczny środek bakteriobójczy oraz podczas wytwarzania chloropochodnych kwasów fenoksyoctowych, stosowanych jako herbicydy totalne (np. 2,4D i 2,4,5T stosowanych w czasie wojny w Wietnamie jako tzw. Orange Agent) [1]. Chloropochodne w rodzaju PCB, a także PCDD/F podobnie jak inne związki chloroorganiczne są stosunkowo trwałe, ale w wysokich temperaturach ulegają rozkładowi i utlenieniu. Okazało się jednak, że po spalaniu, podczas schładzania spalin, PCDD/F powstają na nowo (synteza *de novo*). Zjawisko takie wyraźnie występuje w spalarniach odpadów. Ilustrują je dane przedstawione w tabeli 3. Wydaje się, że ta właśnie synteza *de novo*, której me-

The similar mechanism of PCDD/F synthesis in the gaseous phase can be found in some other publications. PCDD/F are formed analogously during chlorophenol synthesis used as a useful herbicide and during production of chlorine derivative phenoxyacetic acids used as total herbicides (e.g. 2,4D and 2,4,5T used in Vietnam, such as, so called, Orange Agent) [1]. Chlorine derivatives of PCBs kind and also PCDD/F such as other chloroorganic compounds are relatively durable but at high temperature they are decomposed and oxidated. Unfortunately they recover after combustion when combustion gases are cooled (*de novo* synthesis). This phenomenon is well observed in incineration plants. This is presented in Table 3. It seems that this *de novo* synthesis, the mechanism of which is not defined, is the cause of common generation of

chanizm nie jest jednoznacznie wyjaśniony jest przyczyna powszechnego tworzenia się PCDD/F w spalinach, w tym także podczas spalania paliw w silnikach ZI i ZS, o ile tylko paliwo zawiera związki chloru.

Niezależnie od możliwości syntezy *de novo* można jednak dokonać rozkładu PCDD/F i oczyścić od nich spaliny. Problemem jest wymagana głębokość oczyszczenia, wyrażająca się wielkościami astronomicznymi (nano lub piko, a nawet femtogramami). Łatwiej więc zapobiegać tworzeniu PCDD/F przez eliminację z paliw chloru i innych chlorowców. Biorąc pod uwagę wszystkie chlorowce i wszystkie możliwe kombinacje podstawień liczba chlorowcopochodnych dioksyn wynosi 1700, a pochodnych furanów 3320 [9].

PCDD/F in exhaust fumes, including fuel combustion in both types of engines if only the fuel contains chlorine compounds.

Independently from the possibility of the *de novo* synthesis, PCDD/F can be decomposed and exhaust gases can be cleaned of them. The problem here is the demanded depth of leaning expressed in huge quantities (by nano-, pico- or even femtogram). It is then easier prevent from PCDD/F generation through the elimination of chlorine and its compounds from fuels. Taking into account all halogens and all possible combinations the number of chlorine derivative dioxines is 1700 and of furan derivatives is 3320 [9].

Tab. 3. Stężenia PCDD/F w spalinach ze spalarni odpadów [8]

Tab. 3. PCDD/F concentration in exhaust fumes from incineration plants [8]

Incinerating plant	PCDD/F	Zone				Low temperature zone/high temperature zone PCDD/F concentration factor
		High temperature		Low temperature*		
		temp. [°C]	concentration [ng/m ³]	temp. [°C]	concentration [ng/m ³]	
Prince Edward Island	PCDD	740	14	130	120	88.3
	PCDF		10		100	90.0
	PCDD	1050	1	183	60	98.3
	PCDF		not detected		100	> 99
	PCDD	840	not detected	184	110	> 99
	PCDF		not detected		160	> 99
Pittsfield Vican	PCDD	784	3	246	13	76.9
	PCDF		15		27	44.4
	PCDD	864	3	258	21	85.7
	PCDF		12		37	67.6
Westchester Resco	PCDD & PCDF	600	204	240	610	66.6
	PCDD & PCDF	600	138	240	575	76.0

*) Low temperature zone is at fume outlet to the ambience

3. Charakterystyka fizyczna PCDD/F

Chloropochodne PCDD/F są substancjami o względnie wysokich temperaturach topnienia i niskiej prężności par. W tabeli 4 przedstawione są wg W.A. Isidorowa wybrane dane z tego zakresu.

W innych źródłach można spotkać nieco inne dane, ale nie odbiegające znacząco od danych przedstawionych w tabeli 4. R. Atkinson [11] podaje, że dla 2,3,7,8-TCDD w temperaturze 298K można przyjąć prężność par wynoszącą $6,67 \cdot 10^{-7}$ Pa [12, 13]. W następstwie małej prężności par PCDD/F w temperaturach otoczenia kondensują i adsorbują się na ciałach stałych.

3. Physical characteristic of PCDD/F

Chlorine derivative PCDD/F are substances of relatively high melting temperatures and low vapour pressure (v.p.). Table 4 presents some selected data acc. to W.A. Isidorow [10].

Some other sources provide slightly different data but not too much differing as the ones in Table 4. R. Atkinson [11] gives that for 2,3,7,8-TCDD at 298 K v.p. can be assumed 6.67×10^{-7} Pa [12, 13]. In the result of low v.p., PCDD/F concentrate and are adsorbed on solids at ambient temperature.

Według J.M. Schray'a [12] 2,3,7,8-TCDD ma w stanie stałym gęstość $1827 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a w stanie ciekłym $1021 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, wrze w temperaturze $421,19 \text{ }^\circ\text{C}$ i w temperaturze 25°C wykazuje prężność par $4,5\cdot 10^{-7} \text{ Pa}$.

PCDD/F są substancjami lipofilowymi i dlatego są słabo rozpuszczalne w wodzie a znacznie lepiej w rozpuszczalnikach organicznych. Według J.M. Schray'a [12] w temperaturze 25°C w wodzie rozpuszcza się $3,17\cdot 10^{-7} \text{ g}$ 2,3,7,8-TCDD a w metanolu 10^{-3} g , natomiast w benzenie $0,57 \text{ g}$, zaś w o-dichlorobenzenie $1,40 \text{ g}$. Lipofilowy charakter PCDD/F powoduje, że gromadzą się one w tłuszczach.

Tab. 4. Wybrane właściwości fizyczne PCDD/F [10]

Tab. 4. Selected physical properties of PCDD/F [10]

PCDD/F	Melting point [$^\circ\text{C}$]	Solubility in water [ng/dm^3]*	Vapour pressure [mm Hg]*
2,3,7,8-TCDD	305	10.3	$7.9 \cdot 10^{-5}$
1,2,3,7,8-PCDD	241	n. a.	$5.8 \cdot 10^{-8}$
1,2,3,4,7,8-HCDD	273	4.42	$1.45 \cdot 10^{-6}$
2,3,7,8-TCDF	228	4.19	$2.0 \cdot 10^{-6}$
2,3,4,7,8-PCDF	196.5	n. a.	$3.5 \cdot 10^{-7}$

*) At room temperature

4. Charakterystyka toksykologiczna PCDD/F

Trujące działanie PCDD/F wynika z ich zdolności wiązania się z białkowym receptorem aryłowęgłowodorowym oznaczanym Ah, który jest tym samym receptorem, który wiąże wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).

Receptor Ah kontroluje aktywację genów A1 i A2 w 15 chromosomie człowieka. Blokowanie receptora Ah przez PCDD/F powoduje gromadzenie się niespecyficznych monooksygenaz - cytochromów P450A1 i P450A2 oraz innych będących biokatalizatorami hemoprotein. Nagromadzenie się takich substancji narusza prawidłowe funkcjonowanie komórek i całego organizmu.

PCDD/F są odporne na metaboliczne przemiany i ich czas życia w organizmie ludzkim jest rzędu 10 lat. Toksyczne działanie PCDD/F w stosunku do ludzi obserwowano w czasie katastrofalnych skażeń środowiska lub żywności określanych jako katastrofa Seveso, choroba Yusho lub chloracne, choroba Yu-Cheng i inne [1, 10]. Na tej podstawie oraz w oparciu o badania na zwierzętach ustalono, że PCDD/F mogą wykazywać działanie:

- embriotoksyczne i teratogenne (powodują wady rozwojowe embrionów) objawiające się wzrostem liczby spontanicznych poronień i przedwczesnych porodów oraz wzrostem częstości występowania anomalii rozwojowych,

Acc. to J.M. Schray [12] 2,3,7,8-TCDD density is $1827 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ in solid state and $1021 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ in liquid state, boiling point 421.19°C and at 25°C v.p. is $4.5\cdot 10^{-7} \text{ Pa}$.

PCDD/F are lipophil and that is why they are poorly soluble in water and much better soluble in organic solvents. Acc. to J.M. Schray [12] at 25°C $3.17\cdot 10^{-7} \text{ g}$ of 2,3,7,8-TCDD dissolves in water, but 10^{-3} g in methanol and 0.57 g in benzene, 1.40 g in o-dichlorobenzene. Lipophil character of PCDD/F causes that they gather in lipids.

4. Toxicological characteristic of PCDD/F

Toxic properties of PCDD/F results from their abilities to bind with aryl hydrocarbon protein receptor marked Ah, which is the same receptor that binds polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).

Ah receptor controls the activation of genes A1 and A2 in the 15th human chromosome. Ah receptor block through PCDD/F causes gathering of non-specific mono-oxygenates - P450A1 and P450A2 cytochromes and other hemoprotein biocatalyzer. These substances gathered interfere proper functioning of cells and of the whole organism.

PCDD/F are resistant to metabolism and their lifetime in human body is about 10 years. Toxic action of PCDD/F in relation to people was observed during disaster environmental or food contamination called Seveso disaster, Yusho disease or chloracne, Yu-Cheng disease or some other ones [1, 10]. On this basis and tests on animals the following PCDD/F action has been found:

- embryotoxic and teratogenic (they cause embryo development defects) emerging in spontaneous miscarriage and premature deliveries and also in increased frequency of development anomalies,
- immunotoxic, very similar to the one caused by HIV viruses,
- histopathologic emerging in particular as Yusho disease or chloracne, externally similar to juvenile acne and gastric and duodenal ulcers,

- immunotoksyczne, w pełni podobne do powodowanego przez wirusy HIV,
- histopatologiczne objawiające się w szczególności chorobą Yusho lub chloracne, zewnętrznie podobną do młodzieńczego trądziku oraz rozwojem wrzodów żołądka i dwunastnicy,
- metaboliczne, związane z modulacją aktywności enzymów, np. metabolizmu wymiany witamin A, K i inne,
- endokrynologiczne, związane z wpływem na metabolizm hormonów, tyroksyny, estrogenów i androgenów, przy czym tłumienie syntezy testosteronu prowadzi do trwałej feminizacji potomstwa męskiego i obniżenia płodności,
- neurotoksyczne, objawiające się nerwowością, stanami depresji i obniżeniem poziomu rozwoju umysłowego,
- kancerogenne, powodujące powstawanie nowotworów organów nieendokrynych.

Działanie hormonopodobne PCDD/F może wyjaśniać dlaczego substancje te mogą być szkodliwe w tak niskich stężeniach oraz w okresie życia płodowego. Zatrucia ostre PCDD/F następują po wchłonięciu stosunkowo dużych dawek, ale szkodliwe są także małe dawki. Skutki zatrucia mogą występować dopiero po wielu latach np. w postaci zaburzeń orientacji seksualnej czy bezpłodności [14].

Dla oceny zagrożenia zatruciem licznymi substancjami określanymi jako PCDD/F (75 PCDDs + 135 PCDFs + 219 PCBs) stężenia poszczególnych związków sprowadza się do jednej liczby określanej jako TEQ - ilości równoważnej toksykologicznie [15, 16, 17, 18, 19].

Dokonuje się tego przy pomocy współczynników TEF (współczynniki równoważności toksykologicznej). Współczynniki te wyrażają ile razy dana dioksyna mniej efektywnie wiąże się z wspomnianym receptorem Ah niż najbardziej toksyczna 2,3,7,8-TCDD, dla której TEF = 1. Suma iloczynów zawartości poszczególnych PCDD/F i odpowiadających im współczynników toksyczności TEF daje wielkość TEQ.

Wielkości TEF, są więc względną miarą toksyczności poszczególnych PCDD/F w porównaniu z 2,3,7,8-TCDD. Toksyczność wielu PCDD/F jest praktycznie tak mała, że przyjmuje się dla nich TEF = 0. Wielkości TEF są przedmiotem dyskusji. Aktualnie ustalenia przedstawione są w tabelach 5 i 6.

Zerowe TEF bywają podstawą do formułowania opinii, że tego rodzaju substancjami trudniej się otruci niż aspiryną. Opinia tego rodzaju nie jest jednak obiektywna. Bombastus Theophrastus von Hohenheim, znany jako Paracelsus wyraził pogląd, że wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną, ponieważ o działaniu toksycznym decyduje dawka. Jeśli przyjąć pogląd Paracelsusa za słuszny, wówczas winien istnieć próg

- metabolic, connected to enzyme activity modulation, e.g.: vitamin exchange such as A, K and other ones,
- endocrinotoxic, connected to the influence of hormone, thyroxine, estrogen and androgen on metabolism but moreover the suppression of testosterone synthesis leads to stable feminisation of male progeny and lower fertility,
- neurotoxic, emerging in nervousness, depression state and mental retardation,
- cancerogenic that causes cancer of non-endocrine organs.

Hormone similar action of PCDD/F explains why these substances can be so harmful even at so small concentration and in embryonal life. PCDD/F acute poisoning occur after a relatively high dose absorption but small doses are also harmful. Poisoning results can occur after several years e.g. in the form of sexual orientation disorder or sterility [14].

To evaluate the risk of poisoning by different substances called PCDD/F (75 PCDDs + 135 PCDFs + 219 PCBs), the concentration of particular compounds is related to one number determined as TEQ - toxically equivalent quantity [15, 16, 17, 18, 19]. This is carried out by means of TEFs (toxic equivalence factors). These factors express how many times the given dioxin less effectively binds the above mentioned Ah receptor than the most toxic 2,3,7,8-TCDD, for which TEF = 1. The sum of products of particular PCDD/F contents and their relevant toxic equivalent factors TEF gives TEQ value.

TEF value is then a relative measure of toxicity for particular PCDD/F in comparison to 2,3,7,8-TCDD. Many PCDD/F are so little toxic that TEF is assumed 0 for them. TEF values are often the subject for discussion. Currently established values are given in Tables 5 and 6.

TEF = 0 forms the basis to formulate the opinion that with this kind of substance is less poisoning than aspirin. This opinion is, however, not objective. Bombastus Theophrastus von Hohenheim, known as Paracelsus, expressed his opinion that everything is poison and nothing is poison, because the dose decides of toxic action. If Paracelsus'es opinion is to be taken right, then the threshold of dose must be determined from which this harmful toxic action starts. This problem is still the subject of scientific discussions and research. The findings concerning the highest allowable concentrations and consumption of PCDD/F indicate that if there is any threshold for PCDD/F, it is within the range of very small doses.

Tab. 5. Współczynniki toksyczności kongenerów PCDD/F wg Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) z 1987r. i CCMS NATO*) z 1988r. [15]

Tab. 5. Toxicity factors for PCDD/F congeners acc. to American Environment Protection Agency (EPA) dated 1987 and CCMS NATO*) dated 1988 [15]

Congener	EPA-TEFs/87	NATO I-TEFs/88
mono-, di- i triCDDs	0	0
2,3,7,8-TCDD	1	1
others TCDDs	0.01	0
2,3,7,8-PeCDD	0.5	0.5
others PeCDDs	0.005	0
2,3,7,8-HxCDD	0.04	0.1
others HxCDDs	0.0004	0
2,3,7,8-HpCDD	0.001	0.01
others HpCDDs	0.00001	0
OCDD	0	0.001
mono-, di- i triCDFs	0	0
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
others TCDFs	0.001	0
1,2,3,7,8-PeCDF	0.1	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.1	0.5
others PeCDFs	0.001	0
2,3,7,8-HxCDF	0.01	0.1
others HxCDFs	0.0001	0
2,3,7,8-HpCDF	0.001	0.01
others HpCDFs	0.00001	0
OCDF	0	0.001

*) Committee on Challenges of Modern Society

wielkości dawki od której zaczyna się szkodliwe działanie trucizny. Zagadnienie to określane niekiedy jako problem hormezy jest jeszcze przedmiotem naukowych badań i sporów. Ustalenia dotyczące najwyższych dopuszczalnych stężeń i pobrań PCDD/F zdają się wskazywać, że jeśli tego rodzaju próg dla PCDD/F istnieje, to występuje on w zakresie niezwykle małych dawek.

5. Silniki spalinowe źródłem PCDD/F

Benzyna etylizowana oprócz węglowodorów i tetraetylołowiu (TEO) zawiera pewną ilość chloro lub bromopochodnych etylenu, które mają za zadanie zapobieganie nadmiernemu osadzeniu się ołowiu w silniku i nazywane są "wynośnikami ołowiu".

Podczas spalania etyliny w silniku ZI wynośniki ołowiu są źródłem chlorowców, z których tworzą się PCDD/F. Według A. Grochowalskiego [21] stężenie PCDD/F w spalinach silników ZI zasilanych etylina wynosi od 1 do 20 ng·m⁻³, co 10 - 200 razy przekracza 0,1 ng·m⁻³ - stężenie uznane na najwyższe dopuszczalne.

Dane doświadczalne, dostępne w publikacjach przedstawione w tabeli 7 wskazują, że stężenie PCDD/F w spalinach silników ZI są zróżnicowane i nie zawsze przekraczają dopuszczalne. Dane tabeli 8 wskazują, że PCDD/F występują także w spalinach silników ZI

5. Internal combustion engines - the source of PCDD/F

Leaded petrol contains hydrocarbons, tetraethyllead (TEL) and some chlorine or bromine derivative of ethylene that are to prevent from over-deposition of lead in engines and are called "lead scavengers".

During combustion of leaded petrol in SI engines, lead scavengers are the source of halogens from which PCDD/F are created. Acc. to A. Grochowalski [21], PCDD/F concentration in exhaust fumes is 1 to 20 ng·m⁻³ which 10 to 200 times exceeds 0.1 ng·m⁻³ - the concentration established as maximal allowable.

Experimental data available in publications and presented in Table 7 indicate that PCDD/F concentration in exhaust fumes from SI engines is diversified and not always exceeds its limit. Table 8 indicates that PCDD/F exists also in exhaust fumes

Tab. 6. Współczynniki toksyczności kongenerów PCDD/F i koplanarnych non-orto PCB wg WHO z września 1997r. [20]

Tab. 6. Toxicity factors for PCDD/F congeners and coplanar non-orto PCB acc. to WHO dated Sept.'97 [20]

Congener	Man/mammals	Fish	Birds
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	1 ^f
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1 ^a	0.5	0.05 ^f
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1 ^a	0.01	0.01 ^f
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1 ^a	0.01 ^c	0.1 ^f
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.001	< 0.001 ^f
OCDD	0.0001 ^a	-	-
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.05	1 ^f
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.1 ^f
2,3,4,7,8,-PeCDF	0.5	0.5	1 ^f
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1 ^{c,f}
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1 ^c	0.1 ^{c,f}
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1 ^a	0.1 ^{c,e}	0.1 ^c
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1 ^a	0.1 ^c	0.1 ^c
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01 ^a	0.01 ^b	0.01 ^b
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01 ^a	0.01 ^{b,c}	0.01 ^b
OCDF	0.0001 ^a	0.0001 ^{b,c}	0.0001 ^b
3,4,4,5-T ₄ CB (nr 81)	0.0001 ^{a,b,c,e}	0.0005	0.1 ^c
3,3,4,4-T ₄ CB (nr 77)	0.0001	0.0001	0.05
3,3,4,4,5-P ₅ CB (nr 126)	0.1	0.005	0.1
3,3,4,4,5,5-H ₆ CB (nr 169)	0.01	0.00005	0.001
2,3,3,4,4-P ₅ CB (nr 105)	0.0001	< 0.000005	0.0001
2,3,3,4,4-P ₅ CB (nr 114)	0.0005 ^{a,b,c,d}	< 0.000005 ^b	0.0001 ^g
2,3,4,4,5-P ₅ CB (nr 118)	0.0001	< 0.000005	0.0001
2,3,4,4,5-P ₅ CB (nr 123)	0.0001 ^{a,c,d}	< 0.000005 ^b	0.00001 ^g
2,3,3,4,4,5-H ₆ CB (nr 156)	0.0005 ^{b,c}	< 0.000005	0.0001
2,3,3,4,4,5-H ₆ CB (nr 157)	0.0005 ^{b,c,d}	< 0.000005 ^{b,c}	0.0001
2,3,4,4,5,5-H ₆ CB (nr 167)	0.00001 ^{a,d}	< 0.000005 ^b	0.00001 ^g
2,3,3,4,4,5,5-H ₇ CB (nr 189)	0.0001 ^{a,c}	< 0.000005	0.00001 ^g

“-“ = lack of TEF because of non – available toxicological data, a = limited number of data, b = structural similarity, c = prognosis on the basis of QSAR model from induction force CYP1A (monkey, pig, chicken or fish), d = lack of new data since 1993, e = CYP1A induction *in vitro*, f = CYP1A induction *in vitro* after injection *in ovo*, g = prognosis on the basis of QSAR model.

W maju 1998 r. Europejskie Centrum Środowiska i Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) we współpracy z Międzynarodowym Programem Bezpieczeństwa Chemicznego (IPCS) po wspólnych konsultacjach w Genewie podały ocenę zagrożenia zdrowia człowieka przez PCDD/F i ich dopuszczalnych dziennych pobrań (TDI). Uznano, że dzienne pobrania PCDD/F skutkujące wystąpieniem pierwszych symptomów chorobowych zawierają się w zakresie 14-37 pg/kg masy ciała. Aby wyrazić dzienne dopuszczalne pobranie przez TEQ polecono stosowanie łącznego współczynnika niepewności. Stosując ten wskaźnik, ustalono TDI na poziomie 1-4 pg TEQ/kg masy ciała [32].

In May 1998 European Centre for Environment and Health Organisation (WHO-ECEH) and the International Programme on Chemical Safety (IPCS) after consultation in Geneva - Switzerland, on the "Assessment of the health risk of dioxins; re-evaluation of the TDI" estimated, that human daily intake of PCDD/F which gives first symptoms is the range of 14-37 pg/kg b.w./day. To arrive at TDI expressed as TEQ a composite uncertainly factor was recommended. By applying this uncertainly factor a TDI range of 1-4 pg TEQ/kg body weight was established [32].

Tab. 7. Wielkości emisji PCDD/F z silników spalinowych liczone na 1 km przebytej drogi lub 1 l zużytego paliwa [22]

Tab. 7. PCDD/F emission from IC engines per 1 km or 1 l of fuel [22]

Petrol	Content [mg/l]			PCDD/F concentration		Research by	Remark
	Pb	Cl	Br	pg TEQ/km	ng TEQ/l		
leaded							
	nb	nb	nb	30-520	0.35-5.8	Marklund 1987	with C ₂ H ₂ Cl ₂ *)
	nb	nb	nb	120	1.08	Hagenmaier 1990	
	288	161	172	ca 40	0.5	Bingham 1989	
	150	84	81	1.1	0.01	Marklund 1990	
	150	80	81	2.6	0.023	Marklund 1991	
	nb	nb	nb	6		Parma 1994	
	nb	70	76		0.45-1.66	Schwind 1991	
	nb	nb	nb	200	1.79	CARB 1987	
30% leaded + 70% unleaded							
	nb	nb	nb	38 (11-64)		Oehme	tunnel, drive upwards
	nb	nb	nb	520 (310-810)		Oehme	tunnel, drive low
unleaded, without catalyst							
	50	19	nb	0.36	0.0035	Marklund 1990	
	nb	nb	nb	4	0.05	Hagenmaier 1990	
	nb	nb	nb	ca 40		Bingham 1989	
	nb	nb	nb		0.05-0.22	Schwind 1991	
unleaded, with catalyst							
	nb	nb	nb	2	0.02	Hagenmaier 1990	
	nb	nb	nb		0.02-0.03	Schwind 1991	
	nb	nb	nb	240	4.33	CARB 1987	

*) lead scavenger

zasilanych benzyną bezołowiową, a więc z założenia pozbawioną wynośników ołowiu. Podobne zjawisko można zaobserwować w przypadku silników ZS zasilanych jak wiadomo olejami napędowymi, które także nie zawierają (z założenia) związków chloru (rys. 1).

Źródła chloru niezbędnego do syntezy PCDD/F w silnikach spalinowych upatrywać można w olejach silnikowych, ale są to bardzo małe ilości chloru nie przekraczające 50 ppm, przy czym według norm winny być o rząd wielkości mniejsze (DIN 51527 Teil 1 przewiduje nie więcej niż 5 ppm) [24].

W takiej sytuacji niezbędny do syntezy chlor (lub brom) może pochodzić z powietrza albo z nieświadomych lub celowych, choć przestępczych zanieczyszczeń paliwa związkami chloroorganicznymi. Nie jest wykluczone, że jedną z przyczyn pojawiania się związków chloru w paliwach, które z założenia nie powinny zawierać chloru może być przemienne używanie zbiorników do przewożenia lub gromadzenia etyliny i paliw nie zawierających chloru.

from SI engines fed with unleaded petrol which should be deprived from lead scavengers. Similar phenomenon can be observed in the case of CI engines fed with diesel oil which do not contain chlorine compounds (Fig. 1).

Chlorine sources to synthesize PCDD/F in IC engines can be seen in engine oils, however the quantities are very small, not exceeding 50 ppm. Acc. to the standard these values should be ten times smaller (DIN 51527 Teil 1 does not predict more than 5 ppm) [24].

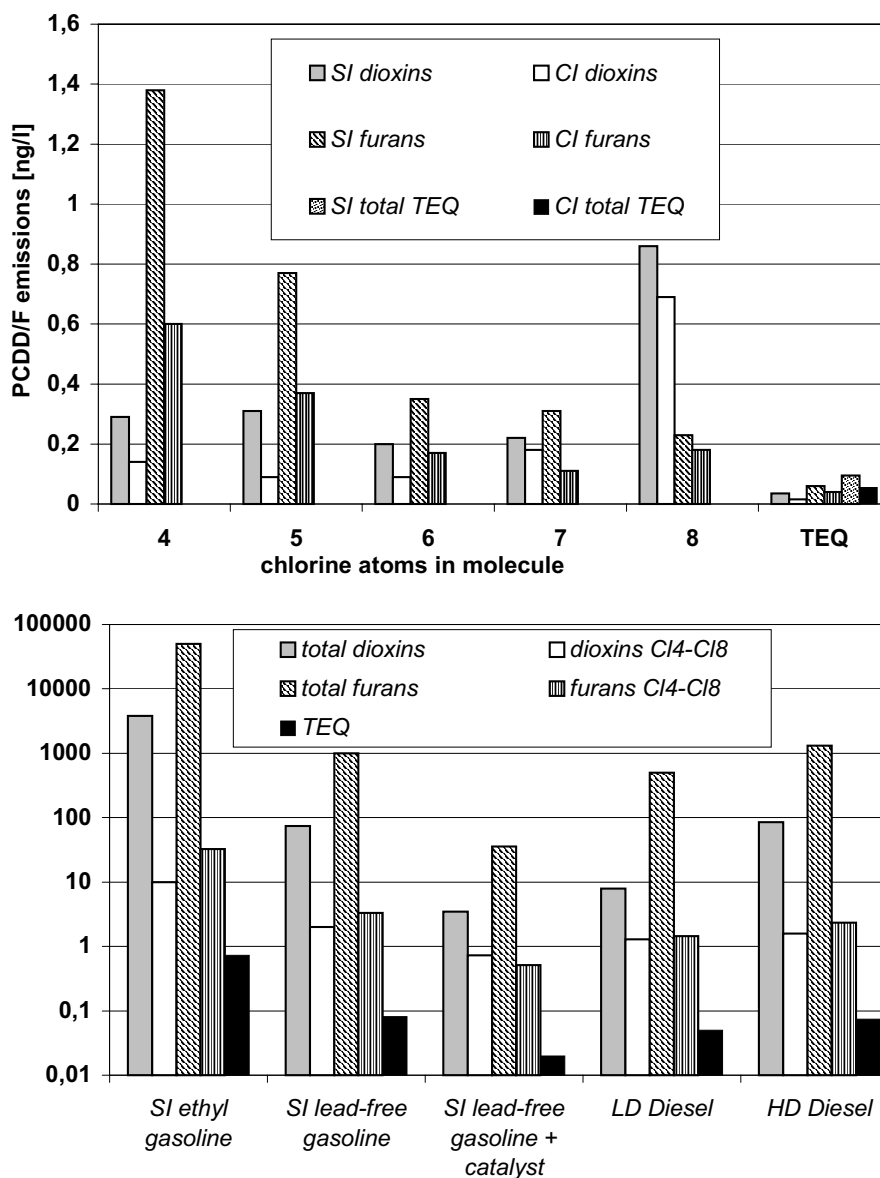
In this case, necessary chlorine (or bromine) for the synthesis can come from the air or unintentional or intentional, however criminal, pollution of fuels with chloroorganic compounds. It is not unlikely that one of the reasons for chlorine compounds in fuels that should not contain them, can be subsequent use of cisterns for leaded petrol and fuels without chlorine.

Tab. 8. Emisja PCDD/F przez samochód Škoda Favorit zasilany benzyną bezołowiową [22]

Tab. 8. PCDD/F emission by Skoda Favorit fuelled with lead-free petrol [22]

Rodzaj	PCDD/F [pg/km]					PCDD/F [pg TEQ/km]		
	I-TEF	S1	S2	RN	RV	S1	RN	RV
2,3,7,8-TCDF	0.1	<2.7	nb	<4.0	4.9	nw	nw	0.49
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	<2.2	nb	<4.0	5.3	nw	nw	0.265
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	<2.4	nb	<6.4	5.3*	nw	nw	nw
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2.3	nb	6.3	8.0	0.23	0.63	0.80
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2.7	nb	6.8	4.7	0.27	0.68	0.47
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	3.0	nb	11	8.7	0.30	1.1	0.87
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	<1.2	nb	<2.5	<1.8	nw	nw	nw
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	8.8	nb	24	39	0.088	0.24	0.39
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	<1.3	nb	5.0	10	nw	0.05	0.10
OCDF	0.001	<1.8	nb	<4.7	19	nw	nw	0.019
TCDF		46	nb	93	125			
PeCDF		9.5	nb	109	70			
HxCDF		6.1	nb	92	74			
HpCDF		8.8	nb	28	68			
Total PCDF		70	nb	322	356	0.89	2.70	3.40
2,3,7,8-TCDD	1	<1.2	<1.3	<1.1	1.7	nw	nw	1.7
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	<1.2	<1.3	<1.4	<1.4	nw	nw	nw
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2.0	2.9	1.1	3.0	0.2	0.11	0.30
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1.2	1.6	2.6	2.9	0.12	0.26	0.29
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1.6	<1.3	1.2	2.2	0.16	0.12	0.22
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	3.5	5.6	6.9	7.2	0.035	0.069	0.072
OCDD	0.001	11	15.1	27	18	0.011	0.027	0.018
TCDD		16	20.4	26	30			
PeCDD		6.7	6.0	13	5.2			
HxCDD		25	24.0	37	28			
HpCDD		8.9	14.0	18	18			
Total PCDD		68	80	121	99	0.53	0.59	2.6
Total PCDD/F		138		443	455	1.4	3.3	6.0

S1, S2 - test with synthetic engine oil, RN - test with new mineral engine oil, RV - test with worn out mineral engine oil, *) co-elution with non toxic congener, nb - not tested, nw - not found. See also [33].



Rys. 1. Porównanie emisji PCDD/F z silników ZI i ZS [9]

Fig. 1. The comparison of PCDD/F emissions from SI and CI engines [9]

6. Synteza PCDD/F de novo

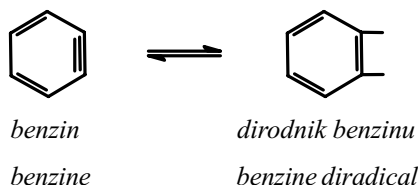
W czasie spalania paliw w silnikach spalinowych destrukcji ulegają zarówno zawarte w paliwie węglowodory, jak też związki chloroorganiczne. Z produktów destrukcji powstają potem WWA i PCDD/F. Zaskakujące jest, że te ostatnie powstają przy nawet bardzo małych zawartościach chloru w paliwie i krótkim czasie reakcji. Oznacza to, że synteza PCDD/F następuje z bardzo reaktywnych substratów. Według poglądów autorów referatu kluczową substancją w tej syntezie może być benzen, węglowodór o wzorze C_6H_4

6. PCDD/F de novo synthesis

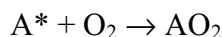
Chloroorganic compounds and hydrocarbons contained in fuels undergo destruction during fuel combustion in engines. Destruction products generate then PAH and PCDD/F. It is surprising that the latter is created even at little chlorine content in fuels and in a very short reaction time. This means that PCDD/F synthesis results from very reactive substrates. The authors point out benzene as the key substance in this

i pierścieniowej budowie podobnej do benzenu, lecz zawierający dwa wiązania podwójne i jedno potrójne (a nie trzy podwójne jak w benzenie).

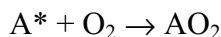
Benzin jest bardzo reaktywny chemicznie ponieważ można rozpatrywać ten związek jako dirodnik, możliwość jego powstawania w wielu reakcjach chemicznych została potwierdzona doświadczalnie.



Zakładając tworzenie się w warunkach spalania benzynu, można dalszą syntezę PCDD/F *de novo* wyjaśnić w terminach klasycznej nadtlenkowej teorii Bacha-Englera [23]. Według tej teorii pierwszym aktem reakcji jest przyłączenie się cząsteczki tlenu O₂ do aktywnej cząsteczki związku utlenianego A* i powstaje nadtlenek:



Energia wiązania pomiędzy atomami tlenu w cząsteczce O₂ jest 3 - 4 razy większa niż w powstałym nadtlenku, wskutek czego łatwo ulega on następującej reakcji:



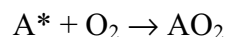
w której powstaje tlenek. Istnienie tlenków i nadtlenków powstających w procesach spalania paliw jest powszechnie uznawane.

Podstawiając za A* dirodnik benzynu otrzymuje się:

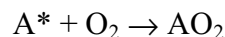
synthesis. Benzine is a hydrocarbon of C₆H₄ and of the ring structure similar to benzene but with two double bonds and one triple bond (but not three double as in benzene).

Benzine is very chemically reactive because it can be considered as a diradical. The possibility for its generation has been confirmed experimentally.

Assuming benzine generation during combustion, further *de novo* synthesis of PCDD/F can be explained in terms of classic Bach-Engler's peroxide theory [23]. Acc. to this theory, the first event of reaction is combining of an oxygen particle O₂ with an oxidable compound active particle A* to create peroxide:

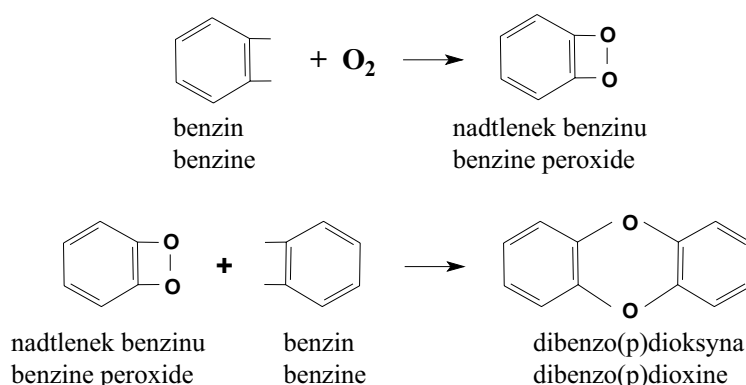


Bond energy between oxygen atoms in O₂ molecule is 3 - 4 times as such in the created peroxide and that is why it undergoes easily through the following reaction:

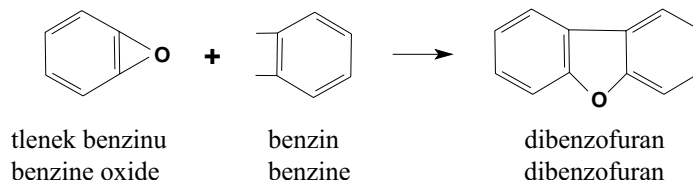
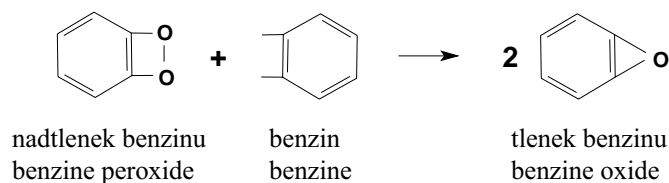


in which oxide is produced. The existence of oxides and peroxides resulting from fuel combustion processes is commonly accepted.

Substituting A* with a benzine diradical one can obtain:



alternatywnie:



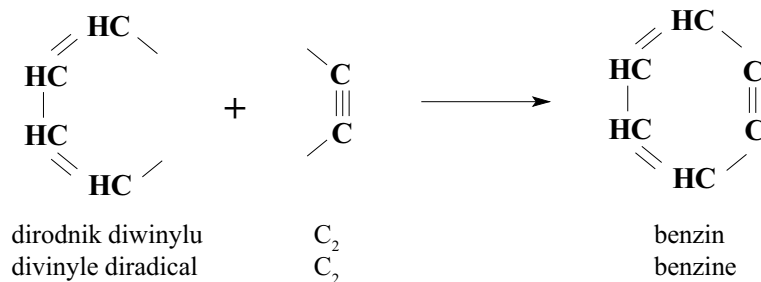
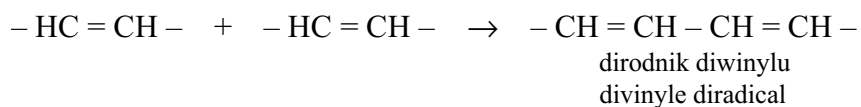
W ten sposób w wysokich temperaturach mogą tworzyć się szybko w następstwie reakcji rodnikowych struktury dibenzodioksyn i dibenzofuranów, ponieważ tego rodzaju reakcje w zasadzie nie wymagają energii aktywacji i na ich szybkość nie ma wpływu współczynnik steryczny.

Kluczowa substancja - benzin może się tworzyć w wysokich temperaturach z acetylenu, który jest zawsze obecny w strefie reakcji w procesie spalania i z którego tworzy się także benzen. Acetylen można również rozpatrywać jako dirodnik -CH=CH-, trzy cząsteczki acetylenu tworzą benzen. W odpowiednich warunkach może powstawać również chloroacetylen [11].

W obrębie żółtego płomienia występuje nie tylko acetylen, ale również cząsteczki C₂, które także można rozpatrywać jako dirodniki:



Dwie cząsteczki acetylenu tworzą dirodnik diwinyłu, z którego po przyłączeniu C₂ powstaje benzin:



alternatively:

In this way at high temperatures dibenzodioxine and dibenzofuran structures can be created quickly in the result of radical reactions because this type of reactions does not require activation energy and does not depend on the steric factor.

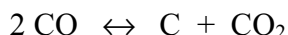
The key substance - benzene can be created at high temperatures from acetylene which is always present in reaction zone in combustion processes and benzene C₆H₆ also is produced from acetylene. Acetylene can also be considered as diradical -CH=CH-, three molecules of acetylene make benzene. In friendly conditions chloroacetylene can be produced too [11].

In yellow flames there is not only acetylene, but there are C₂ molecules, which can also be considered as diradicals:



Two acetylene molecules create divinyl diradical, which with C₂ create benzene:

Łatwo również wyjaśnić rolę tlenku węgla CO jako silnego prekursora syntezy *de novo* PCDD/F biorąc pod uwagę reakcję:



PCDD/F mogą się tworzyć albo przez późniejsze schlorowanie wytworzonych struktur dioksyn lub furanów lub z chloroacetyleny, który także może powstawać w wysokotemperaturowej strefie reakcji z zawierających chlor substratów organicznych.

W literaturze można spotkać inne oprócz wspomnianej (wg W. Balzera i P. Pluschke) interpretacje mechanizmu syntezy PCDD/F *de novo*, które nie uwzględniają w tej syntezie kluczowej roli benzenu [25, 26, 27, 28]. Dyskusja tych teorii przekracza ramy tego artykułu i dlatego jest pominięta. Inne teorie nie tłumaczą dlaczego zjawisko syntezy *de novo* jest w procesach spalania powszechne i synteza następuje nawet przy bardzo małych stężeniach chloru w paliwie, choć nie ma prostych zależności pomiędzy stężeniem chloru w paliwie i stężeniem PCDD/F w spalinach. Brak tej zależności można wyjaśnić efektami katalitycznymi. Jeśli, jak dowodzą dane z tabeli 3 w wysokich temperaturach PCDD/F nie występują, to tym bardziej trudno przyjąć, że występują tam chlorofenole lub chlorobenzeny stanowiące niezbędne substraty dla syntezy PCDD/F według mechanizmu podanego przez W. Balzera i P. Pluschke.

Z pewnością można jednak stwierdzić, że wówczas kiedy paliwo i olej silnikowy nie zawierają chloru, PCDD/F nie mogą powstać.

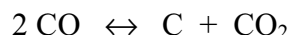
7. Podsumowanie

Przedstawiony opis szkodliwego działania PCDD/F i ich powszechnego tworzenia się w procesach spalania paliw i olejów silnikowych zawierających chlor pozwala sformułować następujące wnioski:

- etylinę należy zastępować benzyną bezołowiową nie tylko ze względu na skażenie środowiska łożyskiem, ale także z uwagi na nie mniej groźne skażenie środowiska PCDD/F,
- również w przypadku olejów napędowych trzeba drastycznie ograniczać dopuszczalną zawartość chloru,
- podobnie rygorystyczne ograniczenie powinno dotyczyć zawartości chloru w olejach silnikowych.

Nawet niewielkie emisje PCDD/F w następstwie ich dużej trwałości mogą koncentrować się w przydrożnych glebach [29, 30, 31] i poprzez rośliny włączać się w łańcuchy pokarmowe. Nie jest wykluczone, że podobne ograniczenia powinny dotyczyć także bromu i innych chlorowców, których toksyczne właściwości są jeszcze mało znane.

It also may to explain why CO is an "excellent" precursor of PCDD/F synthesis *de novo* through re-action:



PCDD/F can be created by further chlorination of generated dioxin or furan structures or from chloroacetylene that can be produced in the high temperature zone of reactions with organic substrates that contain chlorine.

Publications provide some other than the mentioned (acc. to W. Balzer and P. Pluschke) explanation of the *de novo* PCDD/F synthesis mechanism. They, however, do not take into account the key role of benzene [25, 26, 27, 28]. The discussion on these theories exceeds the frame of this paper and that is why is omitted. The other theories do not explain why this *de novo* synthesis is so common in combustion processes and the synthesis occurs even at small chlorine concentration in fuels, however there are no direct relation between the chlorine concentration in fuels and the PCDD/F concentration in fumes. The lack of this relation can be explained by catalytic effect. If, as it follows from Table 3, PCDD/F do not occur at high temperature, then it is even more difficult to accept that chlorophenol and chlorobenzene, which is a necessary substrate for PCDD/F syntheses, occur there, acc. to the mechanism given by W. Balzer and P. Pluschke.

One can state for sure that if fuels and engine oil do not contain chlorine, PCDD/F do not occur.

7. Summary

The presented description of PCDD/F harmful action and their common occurrence in combustion processes of fuels and engine oils containing chlorine let us formulate the following conclusions:

- leaded petrol should be replaced with lead-free petrol not only because of environment pollution with lead but also because of not less hazardous pollution with PCDD/F,
- in the case of diesel oil the allowable content of chlorine should be reduced too,
- similarly strict reduction should be applied to chlorine content in engine oils.

Even small PCDD/F emissions can concentrate in the soil along roads because they are long lasting [29, 30, 31] and through plants get into the food chain. It is not unlikely that similar restrictions should be applied to bromine and other halogens, the toxicity of which is not well known.

References

- [1] Alloway B.J., Ayres D.C.: *Chemical Principles of Environmental Pollution (in Polish - Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska)*. Wydawnictwo Naukowe PWN 1999.
- [2] Mitosek G., Skotak K., Iwanek J.: *Ocena stanu zanieczyszczenia powietrza w Polsce w świetle standardów Unii Europejskiej*. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1998.
- [3] Rigo H.G., Chandler A.J., Lanier W.S.: *The Relationship between Chlorine in Waste Streams and Dioxin Emissions from Waste Combustor Stacks*. CRID vol. 36 An ASME Research Report 1997, <http://c3.org/library/relationship.html#dioxins>.
- [4] Ballschmiter K., Buchert H., Niemczyk A., Munder A., Swerev M.: *Automobile exhaust versus municipal waste incineration as sources of the polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and furans (PCDF) found in environment*. Chemosphere 15 (1986) pp. 901-915.
- [5] *The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990 (1997)* TNO Institute of Environmental Science, Energy Research and Process Innovation. Ateldorn, 376 p.
- [6] Jacenko-Chmielewska M.A., Cybulski W.W.: *Ecological Chemistry*. 1999 8(2) p.74.
- [7] Balzer W., Pluschke P.: *Secondary Formation of PCDD/F During the Thermal Stabilisation of Sewage Sludge*. Chemosphere, vol. 29, nos. 9-11, pp. 1889-1902, 1994.
- [8] Goldfarb T.D.: *Evidence for Post-Furane Formation of PCDDs and PCDFs - Implication for Control*. Chemosphere vol. 18, nos. 1-6, pp. 1051-1055, 1989.
- [9] Bühler U., Essers U., Greiner R.: *Dioxin-Emission des Strassenverkehrs*. MTZ Motortechnische Zeitschrift 58 (1997) 7/8.
- [10] Isidorov W.A.: *Wwiedienje w kurs chemiczeskoj ekotoksikologii*. Izdatielstwo Sankt-Peterburskowo Uniwersiteta 1997.
- [11] Atkinson R.: *Atmospheric lifetimes of dibenzo(p)dioxins and dibenzofurans*. The Science of the Total Environment 104 (1991) pp. 17-33.
- [12] Schray J.M.: *Physical-chemical properties of 2,3,7,8 TCDD*. Chemosphere 1985 (14) No 6/7, pp. 887-890.
- [13] Rodorf B.F.: *Prediction of vapour pressure, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo(p)dioxins*. Thermochem Acta 112 (1987) pp. 117-122.
- [14] See also: Chemosphere (15) No 9-12, pp. 1325-1332, 1986 and Rodorf B.F.: *Thermodynamic properties of polychlorinated compounds: the vapour pressure and enthalpies of sublimation of ten dibenzo-para-dioxins*. Thermochem Acta 85 (1985) pp. 435-438.
- [15] Colborn T., Dumanowski D., Myers J.P.: *Our Stolen Future - with foreword of Al Gore (in Polish - Nasza skradziona przyszłość)*. Wydawnictwo Amber Warszawa 1997.
- [16] Barnes D.G.: *Toxicity equivalents and EPA's risk assessment of 2,3,7,8 TCDD*. The Science of the Total Environment 104 (1991) pp. 73-86.
- [17] Starek A.: *Ocena narażenia złożonego - koncepcja równoważnika toksyczności*. Materials of International Conference "Dioksyny w przemyśle", Kraków 23-24 September 1999, pp. 41-50.
- [18] Travis C.C., Hattmer-Frey H.A.: *Human exposure to dioxin*. The Science of the Total Environment 104 (1991) pp. 97-127.
- [19] Schierow L.J.: *CRS Report for Congress Dioxin: Reassessing the Risk*. <http://www.c3.org/library/crsdioxin.html>
- [20] Piskorska-Pliszczynska J.: *Toksyczność i mechanizm molekularny działania polichlorowanych dibenzo(p)dioksyn i dibenzofuranów*. Materials of International Conference "Dioksyny w przemyśle", Kraków 23-24 September 1999, pp. 59-68.
- [21] Falandysz J.: *Polichlorowane bifenylole (PCBs) w środowisku - chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka*. Fundacja rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego 1999.
- [22] Grochowalski A.: *Źródła powstawania dioksyn i sposoby przedostawania się ich do środowiska*. Materials of the 1st Conference "Dioksyny - Człowiek - Środowisko", Kraków, 22-23 September 1994.
- [23] Výška J., Příbyl J., Pekárek V., Stach J., Tydlitát V., Smolík J., Grabic R., Lojkásek M., Kilián J., Beneš J.: *Oznaczenie trwałych zanieczyszczeń organicznych w gazach spalinowych silników spalinowych*. Materials of 3rd International Conference "Dioksyny - Człowiek - Środowisko", Kraków 17-18 September 1998, pp. 60-66.
- [24] *Kratkaja chemiczeskaja encyklopedija* vol. 3, p. 938. Izdatielstwo Sowjetskaja Encyklopedija, Moskwa 1964.
- [25] Grabic R., Danihelka P., Ocelka T., Dej M., Horak J.: *Emission of POPs from combustion of used oils in heat sources to 30 kW and to 233 kW power at presence of heavy metals*. Materials of International Conference "Dioksyny w przemyśle", Kraków 23-24 September 1999, pp. 79-84.
- [26] Chrzászcz R.: *Rozwój badań nad powstawaniem i analizą PCDD/F*. Materials of 3rd International Conference "Dioksyny - Człowiek - Środowisko", Kraków 17-18 September 1998, pp. 96-100.

- [27] Huang H., Buekens A.: *De novo synthesis of polychlorinated dibenzo(p)dioxins and dibenzofurans; Proposal of a mechanistic scheme*. The Science of the Total Environment 193 (1996) pp. 121-141.
- [28] Konduri R., Altmicker E.: *Analyses of Time Scales Pertinent to Dioxin/Furan Formation on Fly Ash surfaces in Municipal Solid Waste Incinerators*. Chemosphere vol. 28, no 1, pp. 23-45, 1994.
- [29] Stieglük L., Zwicke G., Beek J., Roth W., Vogt H.: *On the De-Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators*. Chemosphere vol. 18, nos. 1-6, pp. 1219-1226, 1989.
- [30] Unger H.J., Prinz D.: *Verkehrsbedingte Immissionen in Baden-Württemberg - Schwermetalle und organische Fremdstoffe in strassennahen Böden und Aufwuchs*. Umweltministerium Baden-Württemberg, Dezember 1992.
- [31] Oehme M., Larssen S., Brevik E.M.: *Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by tunnel experiment*. Chemosphere 1991, vol. 23, pp. 1699-1708.
- [32] Li H., Banner C., Mason G.G., Westerholm R.N., Rafter J.J.: *Determination of Polycyclic Aromatic Compounds and Dioxins Receptor Ligands Present in Diesel Exhaust Particulate Extracts*. Atmospheric Environment vol. 30, no. 20, pp. 3537-3543, 1996.
- [33] V.Leeuwen F.X.R., Feely M., Schrank D., Larsen J.C., Farland M., Younes M.: *Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited*. Chemosphere 40 (2000), pp. 1095-1101.
- [34] See also: Brouwer A., Ahlborg V.G., V.Leeuwen F.X.R., Feely M.: *Report of the WHO Working Group on the Assessment of Health Risks for Human Infants from Exposure to PCDDs, PCDFs and PCBs*. Chemosphere 37 (1998), nos. 9-12, pp. 1627-1643.
- [35] Broz J., Grabic R., Kilian J., Lojkasek M., Marklund S., Ocelka T., Pekarek V., Pribyl J., Tydlitát V., Vyska J.: *The effect of oils on PAH, PCDD, PCDF and PCB emissions from a spark engine fuelled with leaded gasoline*. Chemosphere 41 (2000), pp.1905-1911.

Prof. dr hab. inż. Jerzy Merkisz

Mgr inż. Jarosław Kozak

*Institut Silników Spalinowych i Podstaw Konstrukcji Maszyn
Politechnika Poznańska*

ul. Piotrowo 3

60-965 Poznań

tel.: (0-61) 6652704, fax: (0-61) 6652204

e-mail: Jerzy.Merkisz@put.poznan.pl

e-mail: Miloslaw.Kozak@put.poznan.pl Jerzy Merkisz

Prof. dr hab. inż. Zdzisław KOZAK

Institut Inżynierii i Ochrony Środowiska

Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 40

20-618 Lublin

tel.: (0-81) 5381413, fax: (0-81) 5256948

e-mail: danuta@akropolis.pol.lublin.pl
