



מדריך היבטים סביבתיים בשימושי אפר פחם-

מזהמים אורגאניים

הוכן ע"י מנהלת אפר הפחם

בסיוע
פרופ' אורי מינגלגרין, מכון וולקני
דר' ישעיהו בראור, המשרד להגנת הסביבה

אוקטובר 2009

היבטים סביבתיים של שימושי אפר פחם

מזהמים אורגאניים

מבוא

לכאורה כאשר שריפת הפחם אינה מושלמת, יכול אפר פחם להכיל שאריות אורגניות של תרכובות פחמן המכילות חומרים מסרטנים, בהם מזהמים אורגניים יציבים. במקרה כזה קיימת אפשרות שביישומי אפר פחם בתשתיות ובחקלאות יחדרו מזהמים אלו לקרקע ויגרמו לזיהום מי תהום וצמחים הגדלים על האפר והקרקע. ריכוזים גבוהים של מזהמים אורגניים היו יכולים להביא להגבלת השימוש באפר ביישומים אלה, להגבלות השימוש באפר באזורים מסוימים (למשל בסמיכות למי תהום) ועוד. חקירה מעמיקה של תכולת המזהמים האורגניים באפר המתקבל בתחנות הכח בישראל מעלה כי בשל תנאי השריפה בדוודים ריכוזיהם נמוכים ביותר, בחלקם אף מתחת לסף הרגישות של המכשירים האנליטיים ולפיכך אין צורך בהגבלות כאלה. בפרק זה נשיב על שאלות בדבר מהות המזהמים האורגניים למיניהם, דרכי החשיפה אליהם והסיכון הבריאותי הנובע מכך. כמו כן נציג את הריכוזים הצפויים באפר הפחם הישראלי, שכאמור לעיל הם נמוכים מאד, בהתייחס להגבלות המקובלות בעולם על ריכוזים אלו.

רשימת השאלות

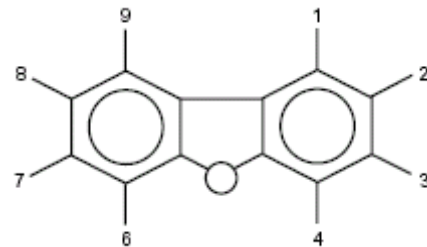
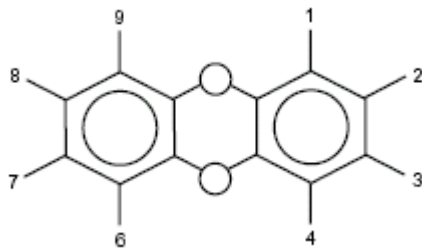
1. מהם מזהמים אורגאניים?
2. האם חומרים אלו נחשבים מסוכנים לבריאות?
3. כיצד נוצרות תרכובות אלו?
4. האם דיאוקסינים מצויים בגזי פליטה תעשייתיים בלבד?
5. האם מבחינה כימית תרכובות אלו יציבות או נוטות להתפרק?
6. לאחר היווצרותם, האם קיימת אפשרות להישארותם בחלקיקי האפר?
7. מהן ההגבלות על ריכוזי דיאוקסינים באפר?
8. מהי משמעות יחידת מדידה זו?
9. מהן דרכי החשיפה לדיאוקסינים מאפר?
10. האם קיימים הבדלים בריכוזים באפר מרחף לעומת אפר תחתית?
11. במה תלויה יצירת דיאוקסינים בתהליך שריפת הפחם?
12. האם צפויים ריכוזים בעייתיים בטכנולוגיית השריפה הנקוטה בתחנות הכח בארץ?
13. מהם הריכוזים של דיאוקסינים ופוראנים באפר בהשוואה לריכוזים בקרקע, במים ובאוויר?
14. מהי המסקנה המתבקשת מהנתונים הנ"ל לגבי הסיכון משימוש באפר הישראלי?
15. האם על פי הנחיות המשרד להגנת הסביבה, שימושי אפר מסוימים (בנייה, תשתיות וחקלאות) צריכים בכל זאת לעמוד בדרישה לרמת סף מותרת?



1. מהם מזהמים אורגניים?

מזהמים אורגניים יציבים (POP- Persistent Organic Pollutants) הם שם כולל לתרכובות כמו דיאוקסינים, פוראנים ו-PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons). לתרכובות אלו מרכיב משותף - Polychlorinated dibenzo – הבנוי משתי טבעות בנזניות המורכבות כל אחת משישה אטומי פחמן ושישה אטומי מימן או אטומי כלור המחליפים את חלק מאטומי המימן או את כולם (עד 8). כאשר בין המולקולות מצוי גשר המורכב משני אטומי חמצן, המולקולה מוגדרת כדיאוקסין (PCDD - Polychlorinated dibenzo-p-dioxins), וכאשר מגשר בנייהן חמצן בודד המולקולה מוגדרת כפוראן (PCDF- Polychlorinated dibenzofurans). להלן ציור הממחיש את מבנה התרכובות:

מולקולת דיאוקסין (שמאל) ופוראן (ימין):



לרשימת השאלות

2. האם חומרים אלו נחשבים מסוכנים לבריאות?

קיימים 135 סוגי פוראנים ו-75 סוגי דיאוקסינים. מתוך הדיאוקסינים 17 ידועים כרעילים, וסוג אחד המוגדר כרעיל ביותר – 2,3,7,8-tetra CDD (TCDD), שהוכר אף כגורם מסרטן ע"י הארגון העולמי לחקר הסרטן והסוכנות להגנה סביבתית בארה"ב (EPA). חשיפה קצרה של אדם לרמה גבוהה של דיאוקסינים עלולה לגרום לפגיעות בעור ולשינוי בתפקודי הכבד. חשיפה ממושכת עלולה לגרום להחלשה של המערכת החיסונית ולפגיעה בהתפתחות מערכת העצבים, המערכת ההורמונלית ותפקודי פוריות. הרגישים ביותר לדיאוקסינים הם העוברים והתינוקות הרכים.

לרשימת השאלות

3. כיצד נוצרות תרכובות אלו?

תרכובות אלו נוצרות משריפה לא מושלמת של חומרים אורגניים מוצקים (בהם פחם) ומגיבות עם כלור הנמצא בסביבה. כתוצאה מכך יכולות להיווצר תרכובות פחמימנים בהן חלק מאטומי המימן מוחלפים בכלור (בעיקר), ברום או פלואור, והחומר הנוצר הוא הדיאוקסין. ריאקציות אלו מתקיימות לאחר שריפה בטמפי של $1100^{\circ}\text{C} - 850^{\circ}\text{C}$, כאשר יצירת תרכובות הדיאוקסינים מתרחשת במהלך תהליך הקירור, בין $200^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ (Raghunathan & Bruce, 1997; Meij, 2006). תרכובות אלו הן תוצרי לוואי של תהליכים תעשייתיים: שריפת פסולת ביתית ותעשייתית (בייחוד שריפת פלסטיק) האסורות על פי חוק, שריפת צמנט ודלקים לתחבורה והסקה, שריפת יערות וכאמור, שריפה לא יעילה של פחם. בתהליכים אלו בשריפה (כמו גם בפליטה מכלי רכב) משתחררים הדיאוקסינים לאוויר עם גזי הפליטה הנוצרים.

לרשימת השאלות

4. האם דיאוקסינים מצויים בגזי פליטה תעשייתיים בלבד?

לא. הימצאותם בחלקיקים המרחפים באוויר המוסעים עם גזי פליטה תעשייתיים, יכולה להביא להצטברותם במים, צמחים וקרקע עם שקיעת החלקיקים. כתוצאה מכך הם יכולים לחדור לשרשרת המזון, ולהימצא בתוצרי מזון כמו דגים, מוצרי חלב, בשר (בייחוד ברקמות שומן של בעלי חיים), ואף בגוף האדם- בעיקר בשומן ובכבד.

לרשימת השאלות

5. האם מבחינה כימית תרכובות אלו יציבות או נוטות להתפרק?

הדיאוקסינים נמנים על התרכובות הרעילות היציבות ביותר. בשל מסיסותם הנמוכה (מסיסות TCDD- 19.3 ננוגרם בליטר מים ב-25°C) וכושר הספיחה הגבוה, הם נצמדים לחלקיקים במים ובאוויר, ומוסעים באמצעותם. מסיבה זו הם גם אינם ניידים בקרקע (לא עוברים לתמיסת הקרקע) אלא מצטברים בה, כאמור, ע"י היצמדותם לחלקיקים בקרקע. מצד שני, הם מסיסים בשמן (ליפופילים) ומצטברים במיוחד ברקמות שומן של בעלי חיים. מסלולי סילוק הדיאוקסינים ממים הם נידוף ופוטוליזה (פירוק ע"י קרינת השמש בפרט בתחום האולטרא-סגול). מדד יציבות הדיאוקסין מתבטא גם בזמן מחצית החיים שלו במאגרים מסוימים, שהעיקרים שבהם מצוינים בטבלאות הבאות:

מאגר	זמן מחצית חיים
פני השטח בקרקע	15 – 9 שנים
פנים הקרקע	100 – 25 שנים
אוויר (באור שמש)	שבוע עד 12 ימים
מים	יום עד מספר שבועות
סדימנט	עד 100 שנים

מקור נתונים:

<http://jeq.scijournals.org/cgi/reprint/33/3/1164>

<http://www.ecy.wa.gov/pubs/0104010.pdf>

<http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/dioxin.html>

זמן מחצית חיים בגוף האדם (שנים) ¹		דיאוקסינים
7.2 – 8.7	2,3,7,8-TetraCDD	
14 – 15.7	1,2,3,7,8-PentaCDD	
8.4 – 14	1,2,3,4,7,8-HexaCDD	
3.5 – 13.1	1,2,3,6,7,8-HexaCDD	
4.9 – 7.1	1,2,3,7,8,9-HexaCDD	
3.2 – 4.3	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	
5.7 – 9	OctaCDD	

—	2,3,7,8-TetraCDF	פוראנים
—	1,2,3,7,8-PentaCDF	
3.1 – 19.6	2,3,4,7,8-PentaCDF	
3.3 – 8.3	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	
4.9 – 7.6	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	
—	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	
5.8 – 11	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	
1.7 – 6.8	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	
3.2	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	
1.8	OctaCDF	

1. טווח ערכים מחושבים מעבודות שונות. זמן מחצית חיים - הזמן שלוקח לריכוז לדעוך בחצי מהכמות ההתחלתית (Ogura, 2004).

לרשימת השאלות

6. לאחר היווצרותם, האם קיימת אפשרות להישארותם בחלקיקי האפר?

כן. מאחר והדיאוקסינים נעים יחד עם גזי הפליטה, הם נספחים בעיקר לפני השטח של חלקיקי האפר המרחף, כפי שצוין לעיל, הדיאוקסינים מאופיינים במסיסות ונדיפות נמוכות, ומצד שני בנטייה להיספח לפני השטח של מוצקים. על כן יש לצפות לריכוזים גבוהים יותר בחלקיקי האפר המרחף באוויר לעומת התשטיף מן האפר.

לרשימת השאלות

7. מהן ההגבלות על ריכוזי הדיאוקסינים באפר?

ארגון הבריאות העולמי (WHO-World Health Organization) ממליץ על צריכה יומית נסבלת (Tolerable Daily Intake- TDI) של 4 – 1 פיקוגרם ($1/10^{12}$ גרם) I-TEQ לכל ק"ג ממשקל הגוף ליום (הסבר על יחידה זו בשאלה הבאה). סוכנות EPA קבעה ריכוז מרבי מותר במי שתייה של 0.00003 מיקרוגרם 2,3,7,8-TCDD לליטר (0.00003 ppb). האיחוד האירופי טרם קבע מגבלות בנושא, מהסיבה שמדובר בחשיפה זניחה ביותר, משום שרובה הוא דרך האוויר.

לרשימת השאלות

8. מהי משמעות יחידת מדידה זו?

מידת הרעילות של הדיאוקסינים משתנה ממרכיב אחד לשני. לכן הוצע ע"י ארגון הבריאות העולמי לבטא את סה"כ הריכוז של כל המרכיבים בצורת "ריכוז כולל מנורמל לרעילות", כאשר מרכיב הייחוס הוא 2,3,7,8-TCDD הרעיל בדיאוקסינים. לפי הצעה זו, ריכוז הדיאוקסינים מבוטא כאקויוולנט רעילות (I-TEQ- International Toxicity Equivalent) – מדד לרעילות 16 תרכובות דיאוקסינים ופוראנים שפותח ע"י ה-USEPA (United States Environmental Protection Agency), כאמור, בהשוואה לתרכובת הדיאוקסין הרעילה ביותר- 2,3,7,8-TCDD (TEQ=1). הערך המחושב ל-I-TEQ מתקבל ע"י הכפלת הריכוז הנמדד בננוגרם ($1/10^9$ גרם) לק"ג חומר יבש, בפקטור אקויוולנט הרעילות (TEF- Toxicity Equivalent Factor) לכל תרכובת. בטבלה הבאה מוצגים ערכי I-TEF ל-17 התרכובות:

I-TEF		
1	2,3,7,8-TetraCDD	דיאוקסינים
1	1,2,3,7,8-PentaCDD	
0.1	1,2,3,4,7,8-HexaCDD	
0.1	1,2,3,6,7,8-HexaCDD	
0.1	1,2,3,7,8,9-HexaCDD	
0.01	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	
0.0001 (0.0003) ¹	OctaCDD	
0.1	2,3,7,8-TetraCDF	פוראנים
0.05 (0.03)	1,2,3,7,8-PentaCDF	
0.5 (0.3)	2,3,4,7,8-PentaCDF	
0.1	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	
0.1	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	
0.1	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	
0.1	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	
0.01	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	
0.01	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	
0.0001 (0.0003)	OctaCDF	

1. הערכים בסוגריים שונו בעדכון של ארגון הבריאות העולמי (WHO) מ-2005.

לרשימת השאלות

9. מהן דרכי החשיפה לדיאוקסינים מאפר?

דרך החשיפה הישירה לדיאוקסינים מאפר מרחף היא ע"י שאיפת חלקיקי האפר, בקרב עובדים הבאים במגע עם אבק אפר פחם, למשל עובדים באתרי אחסון אפר (תחנות כוח), באתרי בנייה, תשתיות וחקלאות.

לרשימת השאלות

10. האם קיימים הבדלים בריכוזים באפר מרחף לעומת אפר תחתית?

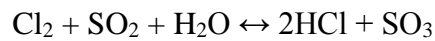
מכיוון שהדיאוקסינים מוסעים עם גזי הפליטה, צפוי שריכוזם באפר המרחף יהיה גבוה מבאפר תחתית, אך בדיקות אפר ישראלי לנוכחות דיאוקסינים ופוראנים (Meij, 2003), הראו ריכוזי פוראנים מסוימים גבוהים יותר באפר התחתית בהשוואה למרחף באפר קולומביאני (יתכן שבגלל שריפה יעילה פחות). עם זאת, לא נצפו הבדלים בריכוזי יתר הפוראנים והדיאוקסינים בין האפר המרחף לתחתית ממקור זה וממקור דרום אפריקאי לגבי כלל הדיאוקסינים והפוראנים.

לרשימת השאלות

11. במה תלויה יצירת דיאוקסינים בתהליך שריפת הפחם?

ככל שתכולת החומר האורגני והכלור גבוהים יותר, נותר יותר פחמן בלתי שרוף וכלור הזמינים לריאקציה וליצירת דיאוקסינים. מצד שני, תכולת SO₃ הנוצרת מ-SO₂ מקטינה את תכולת

הדיאוקסינים ע"י סילוק הכלור החופשי הזמין לריאקציית ההחלפה עם המימן, לפי הריאקציה הבאה:



לרשימת השאלות

12. האם צפויים ריכוזים בעייתיים בטכנולוגיית השריפה הנקוטה בתחנות הכח בארץ?
בדוודים של תחנות הכח הפחמיות שורפים פחם טחון בטמפי של $1700^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$, כאשר לפחות 70% מהגרורים חייבים להיות בגודל מתחת ל-70 מיקרון. תנאים של טמפי גבוהה וכן משך שהייה קצר של החלקיקים בתא השריפה, מביאים לשריפה כמעט מלאה המונעת היווצרות פיח (שהוא בעל מבנה פחמי המתאים ליצירת דיאוקסינים), וגורמת להמרה כמעט כל הפחמן לפחמן דו חמצני ובכך מונעת היווצרות ריכוזים משמעותיים של תרכובות מזהמים אורגניים. בנוסף לכך, שריפה כמעט מושלמת מביאה לריכוזים גבוהים יחסית של SO_2 המקטין את תכולת הדיאוקסינים ע"י סילוק הכלור החופשי כמתואר בתשובה לשאלה הקודמת, בניגוד למשל לתכולה הקטנה יותר של SO_2 בגזי פליטה של שריפת פסולת (אשפה ביתית, אורגנית, תעשייה, דלקים ועוד).

לרשימת השאלות

13. מהם הריכוזים של דיאוקסינים ופוראנים באפר בהשוואה לריכוזים בקרקע, במים ובאוויר?

מאגר	ריכוז דיאוקסינים ופוראנים
קרקעות	0.16 – 99000 pg/g
אוויר	0.0001 – 40 pg/m ³
מים	0.000011– 0.23 ppt (= pg/g)
אפר פחם מרחף	(<0.42 – <1.11) 0 – 0.78 pg/g

הנתונים לקרקעות, אוויר ומים מייצגים ריכוזים באירופה וארה"ב, לפי נתונים מארגון USEPA (<http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part1/volume3/appendb.pdf>).

הנתונים לאפר המרחף מייצגים ריכוז כולל של דיאוקסינים ופוראנים באפר ישראלי (Meij, 2006). בסוגריים מצוין הגבול העליון המייצג את סכום הריכוזים המדודים וגבול המדידה לריכוזי תרכובות שאינם בני מדידה.

לרשימת השאלות

14. מהי המסקנה המתבקשת מהנתונים הנ"ל לגבי סיכון משימוש באפר הישראלי?
ריכוזי הדיאוקסינים באפר הישראלי נמוכים מאד ביחס לריכוזים בקרקעות. על פי הסוכנות האמריקאית לרישום מחלות וחומרים רעילים (ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry) רמת הפעולה לטיפול בקרקע מזוהמת היא 1000 pg I-TEQ/g. ערך זה גבוה בהרבה מהריכוז המרבי שנמדד באפר הישראלי (0.78, Meij, 2006). על סמך זאת האפר אינו מהווה סיכון בהיבט של תכולת דיאוקסינים ופוראנים.

לרשימת השאלות

15. האם על פי הנחיות המשרד להגנת הסביבה, שימושי אפר מסוימים (בנייה, תשתיות וחקלאות) צריכים בכל זאת לעמוד בדרישה לרמת סף מותרת?

לא קיימת מגבלה לתכולת דיאוקסינים בפסולות בכלל ולאפר פחם בפרט, אלא לגבי התכולה באוויר, הן באירופה והן בישראל. למתקנים השורפים פסולת הוגדר בישראל ערך מרבי מותר לפליטת דיאוקסינים ופוראנים לאוויר על פי הדירקטיבה של הקהילה האירופית משנת 2000, הנחשב למחמיר ביותר בעולם. הערך מתייחס לפליטת דיאוקסינים ופוראנים בארובה ועומד על 0.1 ננוגרם/ מקת"י (מטר מעוקב תקני של גזי הפליטה מהארובה). כאמור לעיל ריכוזי הדיאוקסינים באפר הישראלי נמוכים ביותר וממילא לא נדרשת התניית שימושיו ברמת סף.

לרשימת השאלות

מקורות

גולדמן, ע., 2003. הדיוקסינים- תמונת המצב בישראל. מסמך רקע לדיון. מוגש לוועדת המשנה לנושא מפגעי סביבה. זמין ברשת האינטרנט:

http://fs.knesset.gov.il/globaldocs/MMM/6165675b-9632-e811-80de-00155d0a0235/2_6165675b-9632-e811-80de-00155d0a0235_11_8079.pdf

מצגר, א., 1995. ניטור מי תהום בתח"כ רוטנברג באשקלון. סיכום הבדיקות לתקופה 4/95 – 1/93. חברת החשמל לישראל, היחידה לאיכות הסביבה.

מצגר, א., 2001. ניטור סביבתי לסוללת כביש מאפר פחם בגיסר-א-זרקא. דו"ח מסכם. חברת החשמל, היחידה למניעת מפגעים ורישוי סביבתי.

Meij, R., 2006. POP's in Israeli coal ash. KEMA report, 50552780-KPS/MEC 06-9323. In:

http://www.coal-ash.co.il/research/Ruud_meij_2006_full_Eng.pdf

De Rosa, C. T., Brown, D., Dhara, R., Garrett, W., Hansen, H., Holler, J., Jones, D., Jordan-Izaguirre, D., O'Connor, R., Pohl, H., and Xintaras, C., 1997. Dioxin and Dioxin-Like Compounds in Soil, Part 1: ATSDR Interim Policy Guideline. In: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/074823379901500603>

Erickson, L. E., 2004. Dioxins and Health, Second Edition. Edited by Arnold Schecter and Thomas A. Gasiewicz, Wiley Interscience, John Wiley&Sons, Inc.

Environmental concentrations. In: <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part1/volume3/appendb.pdf>

Hazards of dioxins. Hazardous Waste & Toxics Reduction Program. Publication Number 01-04-010.

In: <https://fortress.wa.gov/ecy/publications/documents/0104010.pdf>

Meij, R., and Te Winkel, H., 2001. Health aspects of coal ash. 2001 international ash utilization symposium, center for applied energy research, university of Kentucky. In:

<http://www.flyash.info/2001/keynote/21meij.pdf>

Ogura I., 2004. Half-life of each dioxin and PCB congener in the human body. Organohalogen Compounds, Vol. 66, p. 3329- 3376. In: <http://staff.aist.go.jp/i-ogura/Dioxin200409paper.pdf>

Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds. In: <https://semspub.epa.gov/work/06/878224.pdf>

Raghunathan, K., and Bruce, K. R., 1997. Control of emissions from cofiring of coal and RDF. Final report, Subcontract No: YAR-4-14309-01. In: <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy97/26036.pdf>

Statement on dioxin levels in Furnace Bottom Ash and Pulverised Fuel Ash from coal burning power stations. 11 February 2002. UKQAA report.

Technical Factsheet on: dioxin (2,3,7,8-TCDD). In: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/2-3-7-8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin.pdf>