

да сте уживали и нешто ново сазнали читајући наше текстове. Поздрав и до скорог читања.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
2. Boldyrev, A. I.; Wang, L. S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716-3757
3. Armit, J. W.; Robinson, R. J. *Chem. Soc.* **1925**, *127*, 1604-1618.
4. У хомодезмотичким реакцијама мора постојати исти број атома са одговарајућом хибридизацијом и са леве и са десне стране. Такође број веза сваког елемента са водоницима мора бити исти са обе стране хомодезмотичке реакције.
5. Pearson, R. G. *Chemical Hardness*, Wiley, New York, 1997
6. Shaik, S.; Shurki, A.; Danovich, D.; Hiberty, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 666.
7. Krygowski, T. M.; Cyranski, M. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10255.
8. Bernstein, H. J.; Schneider, W. G.; Pople, J. A. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1956**, *236*, 515-528
9. Dauben, H. J., Jr.; Wilson, J. D.; Laity, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811
10. Flygare, W. H. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 653.
11. Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B.Y. *Aromaticity and Antiaromaticity*, John Wiley & Sons: New-York, 1994.
12. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
13. Krygowski, T. M.; Cyranski, M.; Ciesielski, A.; Sawirska, B.; Leszczynski, P. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 1135.
14. Wannere, C. S.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 605.
15. Cox, R. H.; Terry, H. W., Jr. *J. Magn. Reson.* **1974**, *14*, 317.
16. Mitchell, R. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301.
17. Klod, S.; Koch, A.; Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1506.
18. Bühl, M.; Hirsch, A. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153.
19. Williams, R. V.; Armantrout, J. R.; Twamley, B.; Mitchell, R. H.; Ward, T. R.; Bandyopadhyay, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13495.

Abstract

CRITERIA FOR CHARACTERIZATION OF AROMATICITY

Miloš K. Milčić and Snežana D. Zarić

Faculty of Chemistry, University of Belgrade

Because of the importance of aromaticity in chemistry, there have been many attempts to rationalize and quantify this property, and to derive a universal quantitative measure of it. However, because of its multiple manifestations, there is not yet any generally accepted single quantitative definition of aromaticity. The evaluation of aromaticity is usually based on the classical aromaticity criteria, which can roughly be divided into six categories: electronic, energetic, structural or geometrical, magnetic, reactivity-based measures and spectroscopic criteria. Which criteria one chooses the best and the relationship between these different criteria (*i.e.*, their orthogonality or nonorthogonality) is still a matter of debate.



Константин ИЛИЈЕВИЋ и Иван ГРЖЕТИЋ, Универзитет у Београду – Хемијски Факултет, Студентски трг 12-16, 11000 Београд (e-mail: grzetic@chem.br.ac.rs)

ДУГОТРАЈНИ ОРГАНСКИ ЗАГАЂИВАЧИ (POPs)

ИЗВОД

Дуготрајни органски загађивачи (*persistent organic pollutants - POPs*) су једињења широко распрострањена у свим медијима животној средине. Због своје дуготрајности непромењени прелазе велике раздаљине, услед чега се јављају и у регионима у којима никад нису били присутни. Токсични су у врло малим концентрацијама, а многи од њих су канцерогени. У чланку су истражени основни представници и групе, представљени су извори емисија у животној средину, начини трансјорја и елиминације, утицај на животној средину и здравље. На крају је приказан Стокхолмске конвенције, међународној документацији на тему регулације POPs-ова.

Под медијем животне средине подразумева се околина (нпр. површинске воде, подземне воде, земљиште, ваздух) која окружује људе, животиње, биљке или друге организме, тј. околина са којом су они у контакту и кроз коју се могу преносити загађивачи и друге хемикалије. (<http://www.epa.gov/OCEPATERMS/eterms.html>)

Присуство дуготрајних органских загађивача (*Persistent Organic Pollutants - POPs*) у животној средини представља озбиљан проблем глобалних размера. POPs-ови се дефинишу као врло стабилна једињења која се дуго задржавају у животној средини, непромењени прелазе велике раздаљине, биоакмулирају се и имају негативан утицај на људско здравље и животној средину. Из тих разлога POPs-ови се често сврставају у више група различитих једињења

са заједничким називом, на пример, у ксенобиотике (Xenobiotics), у дуготрајне токсичне супстанце (Persistent Toxic Substances – PTS) и у дуготрајне биоакмулативне и токсичне супстанце (Persistent Bioaccumulative Toxic Substances – PBTS).

ГЛАВНИ ПРЕДСТАВНИЦИ И ГРУПЕ POPs-ОВА

У POPs-ове се сврставају:

- **Органохлорни пестициди** (слика 1) (**Organo Chlorinated Pesticides - OCP**): алдрин, хлордан, DDT, диелдрин, ендрин, хептахлор, хексахлорбензен, мирекс, полихлоровани бифенили и токсафен.¹
- **Индустријске хемикалије**: полихлоровани бифенили (PCBs) са 209 конгенера, Хексахлорбензен (HCB).
- **Ненамерно произведене хемикалије**: Диоксини и Фурани (PCDDs/PCDFs) са 210 конгенера, PCBs, HCB.

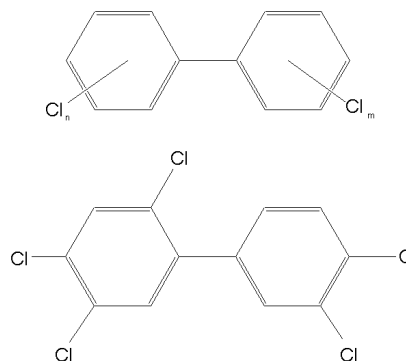
Конгенер је једна од две или више супстанци које су настале (конгенерисане) или су синтезисане из истих реакција или из истог поступка, а често и као једна од две или више супстанци које имају исто порекло, структуру или функцију^a

a IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.

Први POPs-ови који су детаљније изучавани и чије испуштање и налажење у природи је најпре регулисано, такозвано *љрљаво љуце*, су: алдрин, хлордан, DDT, диелдрин, ендрин, хептахлор, хексахлорбензен, мирекс, полихлоровани бифенили, полихлоровани дибензо-*љара*-диоксини, полихлоровани дибензофурани и токсафен. Данас у ову групу улазе и полициклични ароматични угљоводоници (PAH), органокалајна једињења, перфлуороктансулфонска киселина (PFOS), полибромована једињења и полибромовани бифенилтри, октил- и нонилфеноли и њихови полиетиленгликол етри, хлоровани парафини, полихлоровани нафталени и трифенили и други.

Полихлоровани бифенили (PCB) су група једињења коју чини 209 конгенера (слика 1). Први пут су произведени 1929. године. Због својих изолаторских особина и незапаљивости широко су коришћени као заштита од пламена, течности за хлађење и мазива у трансформаторима, кондензаторима и другим различитим типовима опреме у електро индустрији. Само 130 од укупног броја хлорованих бифенила се јављају у флуидима на бази PCB-а као комерцијалним

производима.² PCB смеше су врло стабилне у нормалним условима, али се при загревању могу наградити друга токсична једињења, на пример PCDF-и (полихлоровани дибензофурани) који су и иначе присутни у комерцијалним смешама у износу од неколико милиграма до 40 mg/kg. PCB-и супституисани у оба *љара* и бар једном *меља* положају, али без супституције у *орљо* положају или са само једним *орљо* супституентом показују највећу токсичност. На слици 1 су приказани: општа формула свих PCB-а и PCB 126, најтоксичнији конгенер PCB-а.



Слика 1: Општа формула полихлорованих бифенила и формула најтоксичнијег конгенера, PCB 126

Полибромовани бифенили (PBB) су група бромованих ароматичних угљоводоника, насталих услед потраге за мање токсичним заменама за полихлороване бифениле. Углавном су коришћени као заштита од пламена у синтетичким влакнима и пластици. Најчешће употребљиван представник је хексабромбифенил који је идентификован као дуготрајни органски загађивач по Конвенцији о прекограничном загађењу ваздуха на великим удаљеностима (Convention on Long Range Transboundary Air Pollution - CLRTAP). Према овој конвенцији је и започето постепено искључивање хексабром бифенила из производње и употребе, али га земље у развоју које нису потписале и ратификовале ову конвенцију и даље користе.

Хексабромбифенили су врло постојани у природи јер су отпорни на хидролизу, хемијску оксидацију и термичку разградњу. Деградација PBB-а абиотичним хемијским реакцијама (искључујући фотохемијске реакције) готово је немогућа.

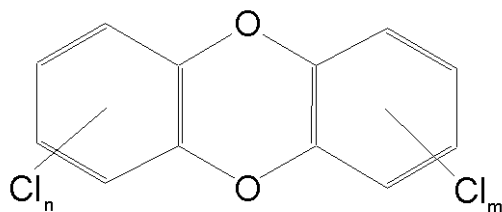
Смеше PBB су на собној температури у чврстом стању. PBB-и нису склони миграцији када се нађу у тлу и тешко испаравају, међутим, пронађени су у ткиву арктичке фоке што сведочи о њиховој способности да непромењени прелазе велике раздаљине. PBB-и су веома постојани у живим организмима и показало се да изазивају токсичне ефекте и рак код животиња. Продукти разградње PBB-а су често још токсичнији.

¹ Branimir Jovančićević, (2007) Dugotrajne organske zagadjujuće supstance (Persistent Organic Pollutants, POPs), Ministarstvo животне средине и просторног планирања Републике Србије <http://www.ekoplan.gov.rs/php/projekti/pops/plan.php> [20.10.2008]

² Olga Cvetković, (2007) Inventar PCB-а, Ministarstvo животне средине и просторног планирања Републике Србије <http://www.ekoplan.gov.rs/php/projekti/pops/plan.php> [20.10.2008]

Полихлоровани дибензо-*п*-диоксини (PCDD) су трициклична једињења која садрже 1 до 8 атома хлора (слика 2). Група има 75 конгенера, а најдуже проучаван и најтоксичнији представник је 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*п*-диоксин. Са повећаним бројем атома хлора расте стабилност PCDD-а, али се токсичност прогресивно смањује. PCDD настају: као нежељене нечистоће у индустрији других хемикалија, као што су хлоровани феноли и њихови деривати, хлоровани дифенил етри и полихлоровани бифенили, у процесима производње гвожђа и челика, производњи хлорних једињења уз употребу графитних електрода итд. Бељење папира и пулпе хлором био је такође значајан извор PCDD-а, тако да су мање количине PCDD-а пронађене у ранијим папирним производима. Издувни гасови аутомобила, који користе оловни бензин у коме су хлорована једињења коришћена као такозвани ловци на слободно олово (*lead scavengers*) и сагоревање пластичних маса које садрже хлор (на пример поливинил-хлорида - PVC) такође представљају изворе PCDD-а.

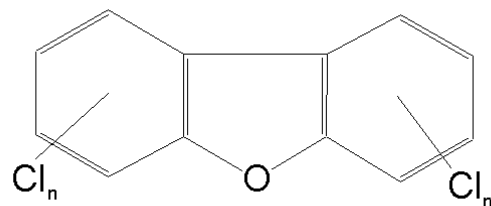
Мањи део PCDD-а се емитује из неантропогених извора (баштенски отпад, непотпуно сагоревање током пожара) или из извора невезаних за хемијску индустрију хлорних једињења: сагоревање угља и дрвета, топлење руда, што је потврђено анализом седимента насталих пре 1800. године.¹ Значајна количина PCDD-а се емитује из запаљених сметлишта и депонија комуналног отпада, односно током сагоревања аутомобилских гума.



Слика 2: Општа формула полихлорованих дибензо-*п*-диоксина

Полихлоровани дибензофурани (PCDF) су у хемијском и токсиколошком смислу врло слични полихлорованим диоксинима (слика 3). Група се састоји од 135 конгенера, а најтоксичнији су 2,3,7,8 супституисани фурани. PCDF су настали као нежељени споредни производи у производњи и употреби полихлорованих бифенила (PCB) и хлорфенола, најчешће заједно са полихлорованим дибензо-*п*-диоксинима (PCDD), а такође се могу наћи у отпаду током производње винил хлорида и алкалног процеса за производњу хлора.

Полициклични ароматични угљоводоници (ПАУ) су велика група органских једињења која садрже два или више кондензованих ароматичних прстенова (слика 4), мада у ширем смислу могу да



Слика 3: Општа формула полихлорованих дибензофурана

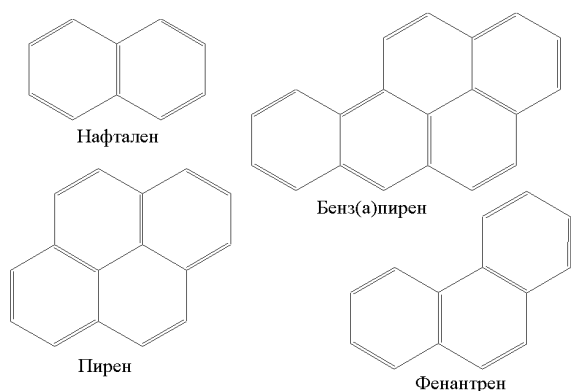
обухватају и системе некондензованих прстенова. ПАУ-ови се углавном образују током непотпуно сагоревања и током индустријских процеса пиролизе, топлења метала, производње гума итд. Неколико њих се производи и комерцијално, укључујући: нафтален, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен и пирен. Најчешћи извори у свакодневним ситуацијама су пушење дувана, печење и димљење прехранбених намирница и слично. Нивои појединих ПАУ-ова повећавају се у зимском у односу на летњи период за најмање један ред величине пре свега због рада топлана или индивидуалних ложишта. Преовлађујући извор у градовима је током зиме загревање станова, а током лета градски друмски саобраћај.

Више од 100 ПАУ-ова идентификовано је у атмосферским честицама и емитованим честицама из пећи на угљ у домаћинствима, а око 200 је пронађено у диму дувана. Проучавања различитих супстрата животне средине (као што су отпадне воде, угљ, издувни гасови моторних возила, употребљено моторно уље и дувански дим), показала су да су ПАУ-ови у овим смешама углавном одговорни за њихов канцерогени потенцијал. ПАУ-ови се природно јављају у тресету, лигниту, угљу, и нафти.

На собној температури, сви ПАУ-ови су у чврстом стању. Растворљивост у води се смањује са повећањем молекулске масе. Хемијски су врло инертна једињења. Реакције које су значајне у погледу њихове судбине у животној средини и могући извори губитака током атмосферског узорковања су фоторазлагања и реакције са азотним оксидима, азотном киселином, сумпорним оксидима, сумпорном киселином, озонем и хидроксилним радикалима.

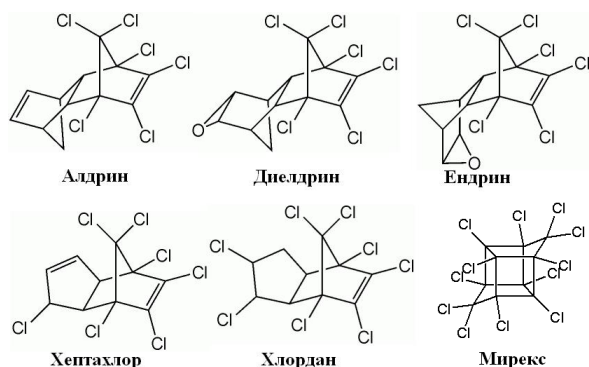
Органохлорни пестициди (слика 5) у Србији нису пронађени у значајним количинама, што је вероватно последица добре и благовремене политике контроле и забрана употребе ових супстанци. Препарати алдрина, диелдрина, хептахлора и хлордана су потпуно забрањени код нас још раних седамдесетих година. DDT је последњи РОП инсектицид са листе Стокхолмске конвенције који је код нас повучен из промета (1989. године), а извесну примену за контролу ектопаразита је још имао у јавном здравству до 1994. године, када је напуштен и у

¹ Alcock, R. E., McLachlan, M. S. Johnston, A. E. Jones, K. C., (1998) Further studies on environmental trends of PCDD/Fs in the UK and evidence for their presence in the environment prior to 1900. Environ. Sci. Technol. 32, 1580-1587



Слика 4: Најважнији представници РАН-ова.

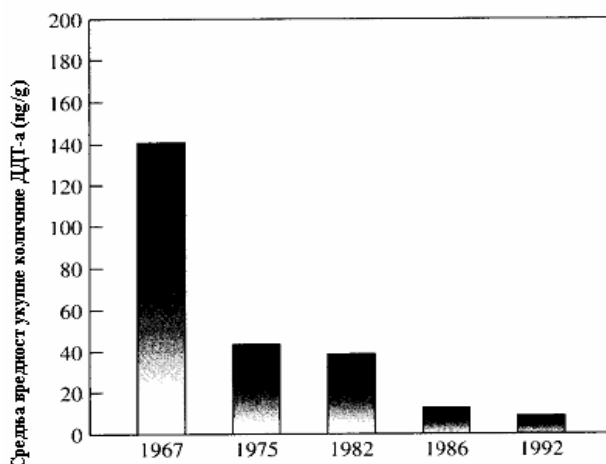
овој делатности. На слици 6 се види десетоструки пад концентрације DDT -а у хуманом млеку од када је почео да се избацује из употребе. У свету је дозвољена употреба DDT -а за сузбијања вектора болести (преносиоца болести као, на пример, маларичног комарца) и приликом производње дикофола (CAS¹ 115-32-2). Ендосулфан (CAS 115-29-7) је повучен из промета у Србији 2007. године, а HCH-и – хексахлорциклохексани (укључујући и линдан = γ -HCH) су остали у ограниченој примени за премазивање дрвета и као ветеринарски лекови за сузбијање ектопаразита.



Слика 5: Структурне формуле органохлорних пестицида: алдрин, диелдрин, ендрин, хептахлор, хлордан и мирекс.

БИОАКУМУЛАЦИЈА И БИОМАГНИФИКАЦИЈА

Дуготрајне токсичне супстанце (PTS) и дуготрајни органски загађивачи (POPs) имају изражену тенденцију биоакумулације и биомагнификације што их чини додатно опасним за организме који се налазе при врху ланца исхране.



Слика 6: Трендови концентрације DDT -а у људском млеку (испитивање млека канадских жена у периоду 1967.-1992.)

Биоакумулација је процес накупљања одређених супстанци, као што су токсичне хемикалије, у различитим ткивима живих организама услед њиховог уноса преко исхране или из околине.

Биомагнификација се описује као процес накупљања одређених супстанци у организмима живих бића у далеко већим концентрацијама него што су концентрације истих супстанци у организмима који се налазе испод њих у ланцу исхране.^а

^а Landrum, PF and SW Fisher, (1999) *Influence of lipids on the bioaccumulation and trophic transfer of organic contaminants in aquatic organisms*. Poglavlje 9 u MT Arts and BC Wainman. Lipids in fresh water ecosystems. Springer Verlag, New York.

Упечатљив пример биомагнификације POPs-ова је примећен у ланцу исхране животиња Великих језера у САД. Ниво полихлорованих бифенила је у фитопланктону износио 0,0025 ppm, у зоопланктону 0,123 ppm, језерским пастрмкама (*Salvelinus namaycush*) 4,83 ppm, а у јајима галебова (*Larus smithsonianus*) 124 ppm². POPs-ови се због своје неполарне природе највише концентрују у масним ткивима животиња. Услед биоакумулације концентрација POPs-ова у јединкама расте током година. Праћење концентрације DDT-а у ткивима пастрмке језера Онтарио, Канада, (слика 7) је показало да је његова концентрација у јединкама старим две године реда величине десетих делова ppm, а са старошћу пастрмки расте, тако да је код јединки старијих од девет година концентрација DDT-а у ткивима била већа 4 ppm³.

Степен биоакумулације се најбоље изражава преко биоакумулационог фактора (bioaccumulation factor - BAF), који се добијају када се концентрација акумулиране супстанце у живом ткиву подели са концентрацијом супстанце у храни односно у окружењу. BAF је у доброј корелацији са октан-вода

¹ Chemical Abstracts Service (CAS) Registry Number

² *The state of Canada's Environment*, (1991) Ottawa: Government of Canada, ISBN:0-660-14237-6

³ *Toxic Chemicals in Great Lakes Associated Effects* vol 1, part 2. , (1991) Ottawa, Canada: Minister of supply and Services.

Ксенобиотици су супстанце које организми не производе нити их нормално уносе током исхране. Под појмом ксенобиотици се подразумевају и супстанце нађене у већој концентрацији од уобичајене, а најчешће овај појам обухвата супстанце произведене људским деловањем (антибиотици, пестициди, полихлоровани угљоводоници, диоксини и фурани итд.).

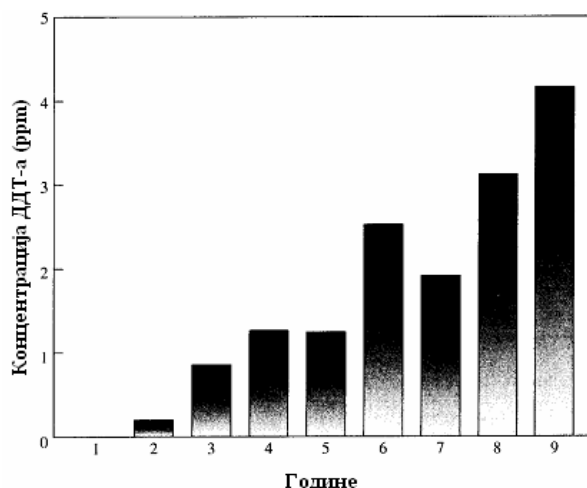
Дуготрајне токсичне супстанце (persistent toxic substances PTS) су токсичне супстанце у које спадају: POPs-ови, тешки метали и поједина органометална једињења. Њихов период полураспадања у воденој средини обично је дужи од осам недеља. Због своје стабилности се релативно лако шире ваздухом, водом, односно кроз земљиште, прелазе границе држава и континента, а у животној средини се могу задржати генерацијама.

Дуготрајне биоакумулативне и токсичне супстанце (PBTs) су, како само име каже: токсичне, дуго опстају у животној средини и биоакумулирају се у ланцима исхране, те стога представљају ризик за људско здравље и екосистеме. Канадско-амерички бинационални програм за елиминацију PBTs-а из Великих језера првобитно је одредио 12 PBT супстанци (видети слике 5 и 4): алдрин/диелдрин, бенз(а)пирен, хлордан*, DDT и његови метаболити, хексахлоробензен, алкил-олово, жива и њена једињења, мирекс, октахлоростирен, диоксини и фурани, PCBs и токсафен*. Многа од ових једињења су коришћена као пестициди и већ су забрањена, док су с друге стране нека (нпр. жива) и даље у употреби.

*Хлордан је смеша 2 изомера услед појаве *cis/trans* изомерије хлорових атома на петочланом *iprctenu*. Токсафен је смеша полихлорованих бицикличних терпана са хлорованим камфенима¹. Апроксимативна формула токсафена је C₁₀H₁₀Cl₈ а просечна молекулска бруто маса једињења у смеси је 413,8.

партиционим коефицијентом K_{ow} који, иако се много лакше одређује, није поуздан за предвиђање биоакумулационих тенденција супстанци са великом молекулском масом (молекули са M>1000 тешко пролазе пасивном дифузијом кроз биолошке мембране и нису биодоступни) или супстанци које се лако метаболишу (нпр. бенз[а]пирен и пентахлор-фенол)¹.

Дуготрајност POPs-ова потиче од њихове отпорности према физичкој, хемијској и биолошкој деградацији. Ако је полуживот неке супстанце у ваздуху дужи од два дана, онда се сматра да ће и после 8 до 10 дана њена концентрација у ваздуху бити и даље знатна, а то је временски период за који ваздушне масе могу прећи хиљаде километара. У земљишту је полуживот POPs-ова знатно дужи (Табела 1) и износи барем 2 до 6 месеци, мада неке супстанце имају период полураспада од неколико година (мирекс 6-10 год., DDT 2-15 год. итд.)² Иако се дуготрајност изражава преко времена полуживота супстанце у одређеној средини, никад се не сме изгубити из вида да ће у удаљеним поларним регионима дуготрајност POPs-ова бити знатно дужа.



Слика 7: Праћење концентрације DDT-а у ткивима пастрмке у годинама различите старости у језеру Онтарио, Канада

Дуготрајност је способност неке супстанце да се непромењена задржи у неком медију и изражава се преко времена полу-живота супстанце (узимају се у обзир како процеси распадања тако и процеси удаљавања из посматраног медија, нпр. испаравање и сл.).

Времена полуживота (време потребно да се одређена маса неке супстанце разгради до ½ почетне масе) нису иста за сваку средину (у ваздуху су много краћа него у води или седименту) због различитих услова у тим срединама. Постоји више предлога за конкретна времена полураспада која ће се узети као критеријум за дуготрајност супстанце, а Економска комисија Уједињених нација за Европу (United Nations Economic Commission for Europe – UNECE) је 1995. год. утврдила следеће минималне временске периоде за које би концентрације разматраних супстанци требало да се преполове^а:

- 60 дана у води
- 180 дана у земљишту
- 180 дана у седиментима

^а International Council of Chemical Associations (ICCA) briefing note on Persistent Organic Pollutants (POPs), (1998) International Council of Chemical Associations (ICCA) www.icca-chem.org/downloads/position/Chem%20Mgt/POPs/Briefing%20Note%20on%20POPs.doc [9.11.2008]

ГЛАВНИ ПРОЦЕСИ ЕЛИМИНАЦИЈЕ POPs-ОВА

Главни процеси распадања POPs-ова су фотолиза, хидролиза и биодеградација. Они у многоме зависе од метеоролошких услова, температуре, рН, састава и натољености земљишта, односно влаге у ваздуху. Задржавање POPs-ова у неком медију ће такође зависити од њихове тенденције да се таложе у седиментима, испарљивости, биоконцентравања итд. Фотолиза и реакције са хидроксил радикалом који у атмо-

¹ Bo Wahlström *Criteria for Identifying Persistent Organic Pollutants*. UNEP http://www.chem.unep.ch/Pops/POPs_Inc/proceedings/Iguazu/SUNDEN.html [20.10.2008]

² Jorgensen, S.E., Jorgensen, L.A. and Nielsen, S.N., (1991). *Handbook of Ecological Parameters and Ecotoxicology*. Elsevier. Amsterdam, Netherlands.

сфери настаје под утицајем сунчеве светлости су често најефикаснији начин разградње POPs-ова.

Садржај органске супстанце у земљишту највише доприноси адсорпцији POPs-ова, мада је битна и количина глине. У песковитом земљишту је могућ продор извесне количине POPs-ова и до подземних вода, после чега долази до таложења у седиментима. Адсорпцију нужно прати и десорпција, тако да ће локалитети на којима је дошло до депоновања POPs-ова полако отпуштати ова једињења дуже време након првобитног излагања.

Испаравање је главни начин уклањања већине POPs-ова (алдрин, диелдрин, хлордан, токсафен, ендрин, хептахлор, HCB, DDT) из површинског слоја земљишта. На пример, из огољеног влажног тла је могуће испаравање до 90% хептахлора у року од 2 до 3 дана док је за DDT утврђено да ће у пустињском земљишту са мало органских састојака губитак путем испаравања износити до 50% за 5 месеци. У неким другим типовима земљишта (Hood River i Medford) губитак DDT-а је знатно мањи и износи 17-18% током 5 година¹. Иако напон паре POPs-ова не прелази 0,2 паскала услед испаравања и поновне депозиције они контаминирају велика пространства и јављају се у знатним количинама у регионима у којима никад нису били употребљавани као што је Арктик (Северни пол). Влага у земљишту погодује испаравању POPs-ова јер се молекули воде такмиче са њима за адсорп-

циона места (вода преузима њихово адсорпционо место, а ови испаравају), док количина органске материје, због тенденције да адсорбује POPs-ове и степен хлоровања POPs-ова, због повећања молекулске масе, имају обрнут утицај на њихову испарљивост.

ТРАНСПОРТ POPs-ОВА У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ

POPс-ови поседују особине захваљујући којима се могу наћи у свим медијима животне средине. Због своје знатне неполарности слабо се растварају у води, док им мала испарљивост ограничава веће присуство у ваздуху. Стога се POPs-ови не могу окарактерисати као примарни загађивачи искључиво воде, ваздуха или земљишта. Њихова дуготрајност им омогућава да прелазе велике раздаљине што је створило проблем глобалних размера.

Дугодометни пренос POPs-ова се одвија на неколико начина:

- Атмосферски: у облику паре, сорбовани на суспендованим честицама или растворени у воденим капљицама облака
- Растворени у води или сорбовани на суспендованим честицама океана
- Растворени у води или сорбовани на суспендованим честицама река
- У ткивима миграторних животиња

Табела 1: Времена полу-живота за POPs-ове у води, земљишту и седименту (изражено у данима сем ако је назначено другачије)

Супстанца	Вода*	Земљиште*	Земљиште**	Седимент*
TCDD	> 380	10 год.	1 - 3 год. у површинском, до 12 год. у дубљим слојевима	> 365
Алдрин	760	> 20	20-100 дана	
DDT	> 4380	> 15 год.	2-15 год.	> 1100
Диелдрин	> 1460	> 175	5 год.	
Ендрин	> 112	> 1460	12-14 год.	
Хексахлоробензен	< 1	> 986	2,7 до 22,9 год.	
Хексахлорциклохексани	26 година на 5 C ⁰ i рН 8		12 до 1146	
Хептахлор			9 месеци до 2 године	
Хлордан	7,6 год.	> 20 год.	4 год.	
Хлородекон			1-2 године	
Мирекс		> 600 год.	6 год.	> 600 год.
PCBs			5-15 год.	
Токсафен	20 год.	20 год.	70 дана до 6 год.	
РАН			24 до 1524 дана (просечно 570)	

*Подаци преузети из. *Toxic Substances Management Policy*, 1995 Environment Canada¹.

**Подаци преузети из *Dugotrajne organske zagadjujuće supstance (Persistent Organic Pollutants, POPs)*, Бранимир Јованчијевић².

¹ Jorgensen, S.E., Jorgensen, L.A. and Nielsen, S.N., (1991). *Handbook of Ecological Parameters and Ecotoxicology*. Elsevier. Amsterdam, Netherlands.

- Антропогеним транспортом и то у облику разних прозвода или отпада.

У зависности од своје испарљивости и растворљивости POPs-ови током транспорта имају мањи или већи број прелаза, тривијално названих *скокови* или прелази у више фаза¹. У табели 2 су приказане основне категорије органских супстанци које прелазе велике раздаљине, начин њиховог транспорта и особине које га условљавају. Границе међу групама нису оштро дефинисане, а припадност одређеној групи зависи од растворљивости у води и испарљивости. Ове особине су зависне од температуре тако да њена промена утиче на начин транспорта POPs-ова. Припадност некој категорији се може проценити на основу логаритамских вредности (уведених ради линеаризације и избегавања великих опсега) партиционог коефицијента расподеле између 1-октанола (служи као јако једноставан модел ћелијске мембране) и воде – $\log K_{ow}$ и партиционог коефицијента за расподелу између ваздуха и воде – $\log K_{aw}$. Уколико је концентрација POPs-ова већи у ваздуху него у води онда су то супстанце које су склоне ваздушном транспорту (категирије А и Б), а уколико концентрација у води већа него у ваздуху онда су то супстанце склоне транспорту на честицама или у капљицама воде (категирије Ц и Д).

Партициони коефицијент је однос концентрације неке супстанце растворене или адсорбоване у једној фази у односу на концентрацију те супстанце у другој фази. ($K_{ow} = [\text{супстанца у 1-октанолу}]/[\text{супстанца у води}]$, $K_{aw} = [\text{супстанца у ваздуху}]/[\text{супстанца у води}]$)

Транспорт једносковних (слика 8) POPs-ова највише зависи од локације њиховог извора у

атмосферу у односу на атмосферске токове зато што ови транспортују само ако су сорбовани на честице у ваздуху. Време њиховог испуштања и атмосферски услови имају знатан утицај на њихов транспорт. Брза хоризонтална и ограничена вертикална ваздушна кретања као и одсуство падавина потребни су за ефикасан дугодоменти транспорт. Подручја ближа извору су више погођена од удаљенијих подручја.

На транспорт вишесковних (слика 8) POPs-ова највише утиче лакоћа са којом се крећу између фазе у атмосфери и фазе боравка на земљиној површини. POPs-ови који прелазе из гасовитог у кондензовано стање и обрнуто у оквиру температурних опсега релевантних у животној средини ће чешће пролазити кроз размену ваздух-површина (*скакаши*) и већа је вероватноћа да ће даље одмакнути од места испуштања у животну средину. Скоковит трансфер POPs-ова је појачан дневним² и годишњим променама температура³.

Дугодометни транспорт POPs-ова креће се дуж температурних градијената, било да се они простиру од мањих ка већим географским ширинама или да су у питању висински температурни градијенти⁴. Током транспорта ће већи део POPs-ова ће бити разложен (биолошки, хемијски или фотохемијски) или задржан у седиментима, земљишту или вегетацији. Хладнији региони Земљине површине заузимају релативно малу површину у односу на остатак планете, тако да је чак и мањи део свих емитованих POPs-ова, тј. део који се током транспорта не разложи или трајно исталожи, довољан да изазове повећање концентрације у поларним регионима и пределима на вишој надморској висини^{5,6}. Додатан проблем који доприноси концентровању POPs-ова је што је

Табела 2: Категоризација органских супстанци у односу на њихове особине везане за дугодометни транспорт.

Категорија		Особине	Примери
А	Без скока	Супстанце које су толико испарљиве да се не депонују на Земљиној површини и остају трајно у атмосфери	Фреони
Б	Вишесковни	Супстанце које лако прелазе из гасне у кондензовану фазу (у земљишту, води, вегетацији) приликом промена температуре или састава околине у којој се налазе, те стога прелазе дуге раздаљине понављајући циклусе испаравања и депозиције	PCB, лакши PCDD/PCDF, HCB, токсафен, диелдрин, хлордан, ендосулфан
Ц	Једносковни	Супстанце које су толико неиспарљиве и нерастворне у води да се преносе далеко само ако су депоновани на чврстим честицама у ваздуху или води	Тежи PCDD/PCDF, PAH са 5 прстенова (бензо(а)пирен), тежи PBDE – полибромованидифенил етри, мирекс, декахлорбифенил
Д	Без потребе за скоком	Супстанце које су довољно растворне у води да могу прелазити велике раздаљине растворене у воденој фази	Хексахлорциклохексани, полихлоровани феноли, атразин, фталати, перфлуороктанил сулфат

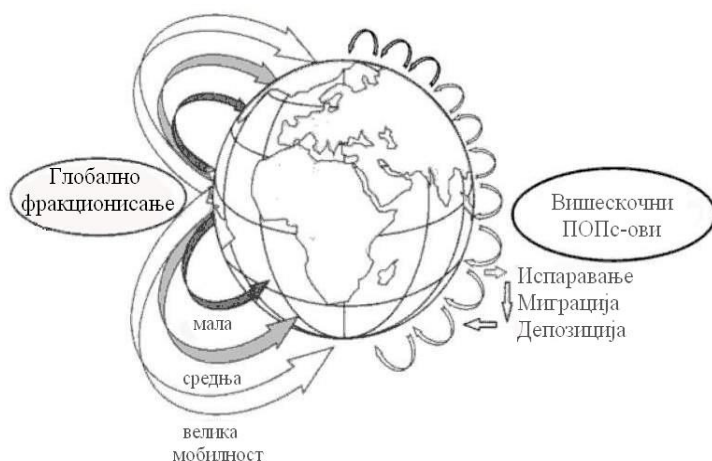
¹ Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances 2003 UNEP, UNEP Chemicals 11-13, chemin des Anémones CH-1219 Châteline, GE Switzerland

² Hornbuckle KC, Eisenreich SJ., (1996) Dynamics of gaseous semivolatile organic compounds in a terrestrial ecosystem - Effects of diurnal and seasonal climate variations. Atmos Environ 30, 3935-3945. http://www.chem.unep.ch/Pts/gr/Global_Report.pdf [20.10.2008]

³ Hoff RM, Muir DCG, Grift NP., (1992) Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in southern Ontario. 1. Air concentration data. Environ Sci Technol 26, 266-275.

⁴ Wania F, Mackay D., (1993) Global fractionation and cold condensation of low volatility organo-chlorine compounds in polar regions. Ambio 22, 10-18.

⁵ Wania F, Mackay D., (1993) Global fractionation and cold condensation of low volatility organo-chlorine compounds in polar regions. Ambio 22, 10-18.



Слика 8: Принципи дугодометног транспорта POPs-ова

деградација POPs-ова много спорија при нижој температури и мањој осунчаности (која је карактеристична за поларне регионе).

POPs-ови се међусобно разликују по својим способностима да учествују у размени између ваздуха и површине Земље што доводи до разлика у њиховом релативном саставу како се удаљавају од извора загађења. Овај феномен да испарљивије компоненте прелазе дужи пут је особито проучаван на конгенерима РСВ-а и зове се *глобално фракционисање*.^{1,2}

Важно је напоменути да не постоји директна веза између дугодометног транспорта неког POPs-а и степена његове токсичности. Може се рећи и да су POPs-ови са мањим дометом уједно и концентрованији у близини извора јер је разблажење током миграције мање.

УТИЦАЈ НА ЗДРАВЉЕ ЉУДИ И ЕКОТОКСИКОЛОШКИ АСПЕКТИ

Људска популација је најчешће изложена POPs хемикалијама преко хране, нарочито услед конзумирања рибе, живине, меса и млечних производа јер су то намирнице са већим садржајем масти. POPs изазивају неуролошке поремећаје, поремећај функције јетре и репродуктивног система, поремећаје у понашању, поремећаје на нивоу имуног и ендокриног система, и канцерогени су. Плод у развоју као и бебе непосредно после рођења су нарочито осетљиве на изложеност POPs хемикалијама услед пролаза ових једињења кроз плаценту и елиминације у процесу лактације, као и због могућих ефеката током каснијих критичних периода раста и развоја.

Изолагање високим нивоима РСВ, PCDD и PCDF се манифестује у виду промена на кожи (хлоракне и хиперпигментација ноктију и коже), неуролошких ефеката (неуробихејвиорални поремећаји, мишићна

слабост и спазам мишића), негативних утицаја на јетру, штитну жлезду, раст и развој, имуни и репродуктивни систем. Карциногени утицај је посебно изражен код диоксида чак и у веома малим количинама. Примарни токсичан ефекат PAH-ова је изазивање злоћудних тумора. Инхалационо излагање најчешће доводи до рака плућа, а дермално може довести до рака коже.

Истраживања садржаја POPs-ова у ткивима организама широм света су показала да су главни POPs интоксиканти DDT и PCBs. У зонама у којима је дошло до емитовања веће количине токсафена, диелдрина и продуката DDT -а уочене су аномалије репродуктивних органа код животиња,

репродуктивна немоћ и поремећаји хормонског статуса. У St. Lawrence River, САД, код белуга китова уочен је читав низ поремећаја за које се верује да су их изазвали РСВ-и. Поремећаји укључују више типова тумора, тироидне поремећаје, скелетне аномалије, различите инфекције, чиреве, пнеумонију итд., а који нису уопште примећени код белуга који су живели у мање загађеној води. Иако је у међувремену (око 30 година од тада) ниво POPs прилично пао, ова врста и данас показује исте знаке интоксикације, посебно младунци који перманентно примају полутанте преко мајчиног млека. PCBs су одговорни за ишчезнуће ласица са обала Великих језера у САД и видри из Европе средином 20-ог века услед проблема са формирањем репродуктивних органа (код неких мужјака је формирање тестиса и пениса потпуно

Табела 3: Фактори еквивалента токсичности за најотровније диоксине и фуране.

PCDD & PCDF (17 једињења)	TEF
2,3,7,8-тетрахлордобензо- <i>para</i> -диоксин	1.0
1,2,3,7,8-пентахлордобензо- <i>para</i> -диоксин	0.5
1,2,3,4,7,8-хексахлордобензо- <i>para</i> -диоксин	0.1
1,2,3,6,7,8-хексахлордобензо- <i>para</i> -диоксин	0.1
1,2,3,7,8,9-хексахлордобензо- <i>para</i> -диоксин	0.1
1,2,3,4,6,7,8-хептахлордобензо- <i>para</i> -диоксин	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-октахлордобензо- <i>para</i> -диоксин	0.001
2,3,7,8-тетрахлордобензофуран	0.1
2,3,4,7,8-пентахлордобензофуран	0.5
1,2,3,7,8-пентахлордобензофуран	0.05
1,2,3,4,7,8-хексахлордобензофуран	0.1
1,2,3,6,7,8-хексахлордобензофуран	0.1
1,2,3,7,8,9-хексахлордобензофуран	0.1
2,3,4,6,7,8-хексахлордобензофуран	0.1
1,2,3,4,6,7,8-хептахлордобензофуран	0.01
1,2,3,4,7,8,9-хептахлордобензофуран	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-октахлордобензофуран	0.001

⁶ Wania F, Mackay D., (1996) *Tracking the distribution of persistent organic pollutants*. Environ Sci Technol 30, 390A-396A.

¹ Wania F, Mackay D., (1993) *Global fractionation and cold condensation of low volatility organo-chlorine compounds in polar regions*. Ambio 22, 10-18.

² Wania F, Mackay D., (1996) *Tracking the distribution of persistent organic pollutants*. Environ Sci Technol 30, 390A-396A.

изостајало). DDT, PCBs, и диоксини су одговорни за смрт многобројних фока и делфина током осамдесетих и деведесетих година јер су утицали на слабење њиховог имуног система.

Сматра се да PCB-и, PCDD-и, PCDF-и, PAH-ови, који се углавном налазе у облику смеша структурно сличних конгенера, имају исти механизам дејства испољеног преко интеракције са цитоплазматичним Ah рецепторима^a (арилугљоводонични рецептори). Ah рецептори су пронађени како у људским ћелијама тако и у ћелијама и ткивима других сисара и осталих вертебрата. Од свих POPs-ова, 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*йара*-диоксин има највећи афинитет ка Ah рецепторима, а уклањање атома хлора са ових положаја или додавање на остале положаје у молекулу смањује афинитет ка Ah рецепторима^b. Ah рецептори спадају у лигандно-зависне транскрипционе факторе који регулишу експресију гена (за више информација погледати референцу 17).

Ефекти дејства компоненти у смеси су адитивни па се укупна токсичност смеше може представити преко **токсичних еквивалента TEQ (Toxic Equivalent)** што је много једноставније него посматрати токсичност сваке компоненте понаособ. Свакој компоненти у смеси се додељује одговарајући **фактор еквивалента токсичности TEF (Toxic Equivalency Factor)** који се одређује у односу на најтоксичнију супстанцу у смеси (за коју је TEF=1). Множењем концентрације сваке компоненте са његовим фактором еквивалента токсичности (TEF) и рачунањем суме производа добија се TEQ – токсични еквивалент смеше.

Међународно прихваћена TEF листа (I-TEFs) први је пут установљена 1988. године од стране NATO пакта/Комитета за изазове модерног друштва (NATO/CCMS). Светска здравствена организација (WHO) ревидирала је ове вредности 1998. године. Током 2005. године TEF вредности су поново преиспитане од стране експертског тима Светске здравствене организације.

^a Pocar P, Fischer B, Klonisch T, Hombach-Klonisch S, (2005) Molecular interactions of the aryl hydrocarbon receptor and its biological and toxicological relevance for reproduction. *Reproduction* 129, 379-389

^b Biljana Antonijević, (2006) *POPs i humana toksikologija* Ministarstvo животне средине и просторног планирања Републике Србије <http://www.ekoplan.gov.rs/php/projekti/pops/plan.php> [20.10.2008]

Најтоксичнији диоксини и фурани су супституисани у 2, 3, 7 и 8 положају са четири атома хлора. 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*йара*-диоксин као најтоксичнији диоксин има TEF=1, најтоксичнији фуран је 2,3,4,7,8-пентахлордibenзофуран са TEF=0,5. TEF се

може рачунати и за PAH-ове при чему је TEF=1 додељен бензо(а)пирану.

СТОКХОЛМСКА КОНВЕНЦИЈА

Већ је наглашено да особине POPs-ова, а нарочито њихова дуготрајност омогућава да прелазе велике раздаљине што је створило проблем глобалних размера. У циљу решавања овог проблема међународна заједница је направила међународни уговор познат под називом *Стокхолмска конвенција о дуготрајним органским загађивачима* чији је основни циљ да ограничи или забрани производњу, употребу, емисије, увоз и извоз POPs-ова. Стокхолмска конвенција је ступила на снагу 17. маја 2004. када ју је ратификовало 50 земаља света. До данас су 152 земље потписале конвенцију, а 141 ју је ратификовала. Србија је једна од земаља потписница, међутим, на ратификацију се још увек чека. Конвенција се првенствено односи на *йрљаво йуце*: 9 органохлорних пестицида, полихлороване бифениле, полихлороване дibenзо-*йара*-диоксине, полихлороване дibenзофуране, али такође успоставља критеријуме по којима ће нове супстанце бити додаване на листу. Потписнице конвенције су се обавезале да ће прекинути са употребом и производњом POPs-ова, да ће максимално смањити ненамерну производњу POPs-ова, да ће вршити њихов транспорт и размену само ради њиховог коначног уништења, да ће до 2025. заменити сву опрему која садржи POPs-ове (односи се првенствено на PCB-е), органицити употребу постојећих резерви POPs-ова и на безбедан начин уништити пописане резерве, да ће санирати локације угрожене досадашњом емисијом POPs-ова, да ће радити на развијању безбеднијих алтернатива и развити националне акционе планове ради примене конвенције на локалном нивоу.

Abstract

PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS)

Konstantin Ilijević, Ivan Gržetić, Faculty of Chemistry, University of Belgrade

Persistent organic pollutants (POPs) are ubiquitous in all environmental media. Because of their persistence, they are present even in regions where they haven't been released before. POPs are toxic even in very low concentrations, many of them being carcinogenic. Basic representatives and groups of POPs, sources in the environment, ways of transport and elimination, impact to the human health and the environment are presented in this article. At the end Stockholm Convention is mentioned, an international legally binding agreement on persistent organic pollutants.