

Review

POLIKLORIRANI BIFENILI I ORGANOKLOROVI PESTICIDI S POSEBNIM OSVRTOM NA NJIHOVU PRISUTNOST U IGLICAMA CRNOGORIČNOG DRVEĆA

Snježana HERCEG ROMANIĆ

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska

Primljeno prosinac 2001.

Prikazani su podaci o upotrebi polikloriranih bifenila (PCB) i organoklorovih pesticida (OCP) i zatim su opisani izvori PCB-a i OCP-a u okolišu. Ovi su spojevi vrlo dugo primjenjivani pa se zbog njihove rasprostranjenosti u cijelome okolišu i štetnih učinaka na ljude zadnjih nekoliko desetljeća provode intenzivna istraživanja. To su lipofilni spojevi, postojani u okolišu te vrlo dugo perzistiraju u tlu, vodi, sedimentu ili bioti. Opisane su njihove raspodjele i razine u pojedinim dijelovima okoliša. Posebno je naglašena uloga crnogoričnog drveća kao pokazatelja prosječnog onečišćenja zraka na određenoj lokaciji. Zatim su opisani analitički postupci koji se rabe za analizu PCB-a i OCP-a u bilju, kao i odgovarajuće instrumentalne tehnike. Na kraju prikaza navedeni su neki toksični učinci na zdravlje ljudi.

KLJUČNE RIJEČI: *pesticidi, onečišćenje zraka, organoklorovi spojevi, perzistentni organski polutanti*

Poliklorirani bifenili (PCB) i organoklorovi pesticidi (OCP) pripadaju grupi spojeva poznatoj kao perzistentni organski polutanti (POPs - *persistent organic pollutants*) - spojevima koji su rasprostranjeni u okolišu, postojani pri okolišnim uvjetima i koji se akumuliraju u hranidbenome lancu. U mnoštvu spojeva koji čine skupinu POPs-a važne klase spojeva su klorirani ili bromirani aromati (npr. PCB, poliklorirani dibenzo-p-dioksini PCDD, poliklorirani dibenzofurani PCDF, polibromirani difenil eteri PBDE), zatim, razni organoklorovi pesticidi [npr. 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (DDT) i metaboliti 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (DDD) i 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (DDE)] te heksaklorbenzen

(HCB), heksaklorcikloheksan (HCH), toksafen i drugi. Od navedenih spojeva jedino PCDD i PCDF nisu imali primjenu. To su dvije grupe tricikličnih, planarnih, aromatskih spojeva sličnih kemijskih struktura i svojstava i ukupno obuhvaćaju 210 spojeva. Stvaraju se pri procesima izgaranja različitih materijala koji sadržavaju klor (npr. gradski ili bolnički otpad), zatim kao nusprodukti u kemijskoj industriji, metalurškim procesima, pri proizvodnji papira i drugi (1).

Zbog istodobne primjene PCB-a i OCP-a te sličnih fizikalno-kemijskih svojstava PCB-i, OCP-i, PCDD-i i PCDF-i nalaze se zajedno u svim uzorcima iz živog i neživog dijela okoliša.

Međunarodne organizacije (UN-ECE i UNEP)

dale su 1998. godine prve protokole o POPs spojevima u namjeri da se prati i smanji zagađenje okoliša postojećim organskim spojevima (2).

UPORABA POLIKLORIRANIH BIFENILA (PCB) I ORGANOKLOROVIH PESTICIDA (OCP)

Poliklorirani bifenili

Poliklorirani bifenili su grupa aromatskih, sintetskih, organskih spojeva kemijske formule $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ gdje je n broj klorovih atoma. S obzirom na broj i položaj klorovih atoma postoji ukupno 209 izomera i homologa PCB-a koji se svi nazivaju kongeneri (tablica 1) (3).

Označavaju se brojevima od 1 do 209 (4, 5), što je prihvatila Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC). Poliklorirani bifenili nikad se nisu rabili kao pojedinačni spojevi, nego kao smjese od 50 i više kongenera. Na tržište su dolazile pod raznim imenima, npr. Aroclor (SAD), Phenoclor (Francuska), Clophen (Njemačka), Sovol (Rusija) i Kanechlor (Japan). Proizvodili su se industrijski više od 50 godina i primjenjivali su se u gotovo svakoj zemlji svijeta. Rabljeni su u zatvorenim sustavima kao što su transformatori, kondenzatori, vakuumske pumpe te u otvorenim sustavima kao što su npr. usporivači požara (retardanti), dodaci pesticidima, bojama, cementu, lakovima, papiru za kopiranje, voskovima, athezivima i mazivim uljima (6).

Tablica 1 Homologne grupe i broj izomera PCB-a (3)

HOMOLOGNA GRUPA	BROJ IZOMERA
monoklorbifenili	3
diklorbifenili	12
triklorbifenili	24
tetraklorbifenili	42
pentaklorbifenili	46
heksaklorbifenili	42
heptaklorbifenili	24
oktaklorbifenili	12
nonaklorbifenili	3
dekaklorbifenil	1

Organoklorovi pesticidi

Organoklorovi pesticidi organski su sintetski spojevi koji imaju široku primjenu u poljoprivredi

i javnome zdravstvu. Prema kemijskoj strukturi dijele se na spojeve ciklodienske strukture (npr. aldrin, dieldrin, heptaklor), klorirane terpene (npr. poliklorokamfeni), halogenirane aromatske spojeve (npr. bisklorofenili kao DDT) i cikloparafine (npr. heksaklorcikloheksan, heksaklorbenzen) (7). Najviše su se rabili DDT, HCH (α -, β - i γ -izomer; γ -HCH je poznat kao lindan) i HCB. DDT je upotrijebljen kao kontaktni insekticid i prvi put se pojavio na tržištu 1942. godine. Prodavan je u obliku praha, otopina, granula, losiona i dimnih svijeća pod raznim trgovačkim imenima kao npr. Gesarol, Anofex, Cezarex, Neocid, Gyron i Zerdan. Primjenom DDT-a za suzbijanje komaraca, ušiju, te raznih tipova muha, učestalost malarije, tifusa i kolere značajno je smanjena u mnogim zemljama. I danas se rabi kao djelotvorno sredstvo protiv još osjetljivih vrsta malaričnih komaraca, ali mu je primjena strogo ograničena. Metaboliti DDT-a su DDD i DDE koji nastaju biotransformacijom. DDD također ima insekticidna svojstva te je s tom namjerom sintetiziran i upotrebljavan, dok je DDE stabilan metabolit DDT-a i DDD-a bez insekticidnih svojstava (8). α -, β - i γ -HCH su stereoizomeri koji se razlikuju u orijentaciji vodikova i klorova atoma vezanih na ugljikov atom. Lindan (γ -HCH) insekticid je širokog spektra koji se rabi za tretiranje sjemena i tla, za zaštitu šuma i građevinskoga drvenog materijala. Također ima primjenu protiv ektoparazita u farmaceutskim i veterinarskim proizvodima. S lindanom u smjesi upotrebljavaju se α -HCH i β -HCH za zaštitu šuma i u poljoprivredne svrhe. Lindan se često rabi u smjesi i s drugim insekticidima i fungicidima (9, 10), a HCB je rabljen kao fungicid za tretiranje sjemena (11).

Pri proizvodnji PCB-a i HCB-a kao nepoželjni sporedni produkti nastaju male količine PCDD-a i PCDF-a; mnogi od njih značajno su otrovniji od PCB-a i OCP-a. Također nastaju pri proizvodnji lindana ako nisu zadovoljeni odgovarajući uvjeti proizvodnje (9, 11, 12).

IZVORI I RASPODJELA U OKOLIŠU

Glavni izvori emisije PCB-a u okoliš bili su otvoreni sustavi i namjerna i/ili akcidentalna ispuštanja iz zatvorenih sustava. Uporaba u otvorenim sustavima je zabranjena te su sadašnji

izvori hlapljenja odlagališta transformatora, kondenzatora i ostalog otpada koji sadržava PCB-e te neadekvatno odlaganje otpada na otvorenim površinama. Od eksplozija ili prezagrijavanja transformatora i kondenzatora koji su još u upotrebi mogu potjecati značajne količine PCB-a (12). U okviru skupa "Ad hoc Working Group on POP" održanog u Kranjskoj Gori (Slovenija) 1998. godine izloženo je da su u Hrvatskoj u upotrebi još 22 532 kondenzatora i 293 transformatora koji sadržavaju PCB-e te da su transformatori, kondenzatori i ulja koja sadržavaju PCB-e odvoženi u Francusku gdje postoje adekvatna postrojenja za razaranje PCB-a (13).

Sadašnji izvori HCB-a u okolišu su nepotpuno izgaranje smeća koje sadržava klor, neadekvatna proizvodnja kloriranih otapala, aromatskih spojeva i pesticida (11). DDT i smjesa izomera HCH legalno je rabljena tijekom 1992. godine u nekim zemljama Afrike, Azije i Južne Amerike, a lindan u Sjevernoj Americi, nekim zemljama Europe, Afrike i u Indiji (14); kod nas se još primjenjuje lindan.

Fizikalno-kemijska svojstva PCB-a i OCP-a vrlo su korisna za primjenu, međutim, za ljude i okoliš pokazala su se opasnim. Kemijski su vrlo postojani spojevi pa se raspođjeljuju u cijelome okolišu, posebice u organskim tvarima zbog lipofilnih svojstava. Zato su u vodenom mediju i tlima uglavnom vezani za organsku tvar, a u bilju i životinjama zbog sporih procesa razgradnje akumuliraju se u tkivima koja sadržavaju masti i tako ulaze u hranidbeni lanac. Posljedično, u ljudima se akumuliraju u tkivima bogatim mastima.

Prisutnost PCB-a u okolišu opisana je 1966. godine (15), a daljnja istraživanja pokazala su da je razgradnja vrlo spora. U vodi i tlu PCB, DDT i njegovi metaboliti DDD i DDE podliježu sporog biološkoj i kemijskoj razgradnji, dok je razgradnja izomera HCH brža (16 - 18). Primjerice, isparavanje s polja tretiranih DDT-om traje do šest mjeseci, a za gubitak 90% primijenjenog DDT-a potrebno je 1,5-2 godine. Ako je DDT pomiješan u tlu, potrebno je 25-40 godina da se izgubi 90% primijenjene količine (8). Vrijeme poluraspada HCH varira od nekoliko dana do tri godine, ovisno o tipu tla i klimi. β -HCH je najstabilniji izomer (9). Razgradnja HCB-a u tlu pri aerobnim uvjetima traje 3-6 godina, a pri anaerobnim 11-20 godina (11).

Atmosfera kao dio okoliša direktno je izložena unosu PCB-a i OCP-a iz raznih izvora. Spojevi su prisutni u plinovitoj fazi ili su sorbirani na čestice. Lipofilniji su spojevi skloniji sorbiranju na čestice. Zato su PCB-i s više od pet klorovih atoma i DDT pretežno sorbirani na čestice, dok se HCH izomeri, HCB i niže klorirani PCB-i uglavnom nalaze u plinovitoj fazi (19). Koncentracije u zraku različite su i ovisne o blizini izvora onečišćenja. Zatim, u ljetnim mjesecima izmjerene su više koncentracije nego u zimskim jer niske temperature pospješuju sorpciju PCB-a i OCP-a iz zraka u tlo i bilje, dok više temperature uzrokuju hlapljenje s površina sorbena. Ujedno na taj način perzistentni spojevi kao što su PCB-i i OCP-i kruže između pojedinih dijelova okoliša. Zbog otpornosti na reakcije razgradnje u zraku, zračnim masama mogu biti preneseni na velike udaljenosti pa su detektirani na mjestima gdje nikad nije bilo primjene (Arktik, Antarktik). Prosječan red veličine razina u zraku izmjerenih u različitim dijelovima svijeta je 0,02 ng/m³ (i manje) pa 1,5 i više ng/m³ (6, 8 - 11). U analiziranim uzorcima zraka u višim razinama zastupljeni su α -HCH, γ -HCH te PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180 u odnosu na ostale PCB-e i organoklorove pesticide.

U vodenome mediju prisutni su u niskim koncentracijama zato što su lipofilni. Iz tog razloga čvrsto se vežu za čestice suspendirane u vodi te su veće količine OCP-a i PCB-a u sedimentu, a detektirani su i u vodenim organizmima koji se mogu rabiti kao biomarkeri onečišćenja. U slatkovodnim neonečišćenim površinskim vodama prosječan red veličine koncentracije PCB-a i OCP-a je 0,1-0,5 ng/L. Povišene koncentracije izmjerene su u zagađenim vodama (oko 50 ng/L) (8-10, 20).

Poliklorirani bifenili i organoklorovi pesticidi vrlo čvrsto se vežu za organsku tvar u česticama tla te su u uzorcima tala detektirane najviše koncentracije od svih uzoraka okoliša. U relativno nezagađenim područjima razine PCB-a i OCP-a su oko 15 μ g/kg (8-10, 20). U tlu i sedimentu PCB-i i OCP-i podliježu sporim procesima razgradnje, što rezultira akumulacijom u tlu i sedimentu koji tada postaju sekundarni izvor izloženosti bilja, ljudi i životinja (21).

Glavni unos PCB-a i OCP-a u ljude i životinje jest hranom. Metaboliziraju se u polarne spojeve uglavnom u jetri, različitim procesima kao što su oksidacija i hidroliza i izlučuju urinom. Ako se ne

moгу metabolizirati, deponiraju se u tkivima koja sadrđavaju masti. Stoga se izloženost ljudi prati određivanjem PCB-a i OCP-a u humanome mlijeku, serumu i masnom tkivu. U humanome mlijeku, ovisno o spoju, prosječne razine su oko 0,1 mg/kg masti, u serumu oko 1 µg/L, u masnom tkivu oko 1 mg/kg masti. Više razine izmjerene su u ljudima koji se hrane zagađenom hranom. U Hrvatskoj su najviše koncentracije izmjerene za DDE (do 118 µg/L u serumu, do 660 µg/kg mliječne masti) (22, 23).

BILJE KAO POKAZATELJ IZLOŽENOSTI LJUDI I OKOLIŠA

Da bi se procijenila izloženost ljudi i okoliša, često se u mnogobrojnim istraživanjima kao pokazatelj onečišćenja rabi bilje (24-27) uzorkovano na različitim klimatskim i geografskim prostorima. Prvi je korak zagađivanja kopnenog ekosustava i akumuliranja organoklorovih spojeva u hranidbenom lancu upravo njihov unos u bilje.

Organoklorovi spojevi sorbiraju se i akumuliraju na površini biljke iz zraka koji je okružuje, dok unos putem korijena nije značajan za spojeve čiji je $\log K_{ow}$ iznad 3 (K_{ow} je koeficijent razdjeljenja spoja u smjesi oktanol-voda; mjera je lipofilnosti spojeva; što je koeficijent veći, spoj je lipofilniji i obrnuto) (26, 28). Površina lišća prekrivena je voskom koji sprečava isparavanje vode i na koji se akumuliraju lipofilna zagađivala iz atmosfere te zbog toga sva bilje koje posjeduje dovoljno masnih i aromatskih tvari ima biokoncentracijski potencijal (24-27). Svoystvo koncentriranja lipofilnih zagađivala iz atmosfere omogućava uporabu bilja kao pasivnog uzorka koji pokazuje prosječnu zagađenost zraka na određenome mjestu.

Sadržaj i struktura lipida varira između raznih vrsta bilja te je za pravilnu evaluaciju i usporedbu razina zagađivala na različitim mjestima potrebno uzorkovati istu biljku, iste starosti ili taksonomski vrlo sličnu (29). Oni su istraživali razine PCB-a i OCP-a u dvije različite vrste bilja, u uzorcima lišaja i borovih iglica skupljenih u isto vrijeme na istim lokacijama. Razine spojeva bile su više u uzorcima lišaja, vjerojatno i zbog veće površine lišaja u odnosu na iglice. Iglice crnogorice najčešće su rabljene kao pasivni pokazatelj onečišćenja.

Vosak crnogorice dijeli se na intrakutikularni vosak (odnosno kutikulame lipide) i epikutikularni vosak (odnosno polimerni matriks) (30). Sastav voska razlikuje se između pojedinih vrsta crnogorice, a mijenja se tijekom razvoja i starenja iglice te utjecajem svjetla, temperature i polutanata. Osnovni sastav čine estolidi (poliesteri), dugolančani sekundarni alkoholi, dioli i slobodne masne kiseline, a manji dio čine n-alkani, n-alkeni, primarni alkoholi, α , ω -dioli, ketoni i ω -hidroksi kiseline (31). Epikutikularni vosak djeluje kao sorbens za lipofilne spojeve koji zatim polako difundiraju u unutrašnjost iglice.

RAZINE PCB-A I OCP-A U IGLICAMA CRNOGORIČNOG DRVEĆA

Poneke vrste crnogorice rasprostranjene su diljem svijeta pa su pogodne u komparativne svrhe geografske distribucije spojeva. Tako je primjerice bor kao vrsta vrlo rasprostranjen po gotovo svim kontinentima pa se zagađenje može pratiti na lokalnoj, regionalnoj i globalnoj razini. Tijekom 1986. godine sukupljane su borove iglice na potezu od jugozapada do sjeveroistoka zapadnog dijela Europe. Analizirane iglice odvajane su po starosti, 3-6 mjeseci (1986.), 1,5-godišnje (1985.) i 2,5-godišnje (1984.). Na svim analiziranim mjestima razine ukupnih PCB-a i HCH izomera bile su podjednake (tablica 2) (32).

Kontinuiranim praćenjem razina moguće je uočiti njihove promjene, primjerice povišenje (32, 33). Na taj način detektiran je unos DDT-a u okoliš. Naime, u bivšoj Demokratskoj Republici Njemačkoj rabljen je DDT, što se odrazilo na razine organoklorovih spojeva u borovim iglicama skupljenim tijekom 1984. i 1985. godine. Na udaljenosti od 500 km u smjeru vjetra i uz smjer vjetra od izvora zagađenja izmjerene su povišene razine u odnosu na neizloženo područje. Tijekom 1986. razine u borovim iglicama su se snizile. Na lokacijama uz smjer vjetra maseni udjeli u svježim iglicama bili su 0,66 ng/g (1984.), 0,53 ng/g (1985.) i 0,23 ng/g (1986.), a na lokacijama niz smjer vjetra 0,45 ng/g (1984.), 0,48 ng/g (1985.) i 0,22 ng/g (1986.). Maseni udjel DDT-a u nezagađenome području bio je 0,16 ng/g svježih iglica. Unos DDT-a u okoliš potvrđen je od predstavnika vlasti bivše Demokratske Republike Njemačke (33). Upotreba DDT-a bila je

Tablica 2 Srednje vrijednosti razina (ng/g svježih iglica) PCB-a i OCP-a u borovim iglicama između 1984.-86. godine u europskim zemljama (32)

Država	ukupni PCB			p,p'-DDT+ p,p'-DDE			γ-HCH + α-HCH		
	1984	1985	1986	1984	1985	1986	1984	1985	1986
sjeverna Švedska	7,9	5,9	4,4	0,30	0,31	0,25	5,9	4,1	2,4
Norveški brežuljci	4,6	6,3	5,6	0,19	0,18	0,12	2,2	2,7	1,4
centralna Švedska	4,5	6,2	5,6	0,25	0,25	0,19	2,8	2,6	2,1
Istočna obala Švedske	5,8	6,7	5,8	0,43	0,26	0,25	2,8	2,9	2,1
sjeverna Njemačka i Danska	6,8	8,1	6,8	0,65	0,63	0,30	2,0	1,8	2,7
Švicarska i južna Njemačka	6,2	7,3	4,8	0,55	0,50	0,31	2,7	2,6	1,4
južna Francuska	8,1	7,9	5,6	0,47	0,29	0,25	2,6	3,3	2,9
jugozapadna Poljska	n. a.	10,1	6,5	n. a.	2,48	1,74	n. a.	2,5	3,0
jugoistočna Poljska	n. a.	1,1	2,0	n. a.	0,59	0,30	n. a.	0,3	0,7

n. a. - nije analizirano

ograničena ili zabranjena u većem dijelu Europe 70-ih godina 20. stoljeća.

U Švedskoj su analizirane razine devet kongenera PCB-a (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-156, PCB-170, PCB-180) u suhim jednogodišnjim iglicama skupljenim u ruralnome području 1989. godine. Razine devet kongenera bile su u rasponu od 0,09 ng/g do 2,95 ng/g (26).

Ovisno o vrsti, na granama crnogorice prisutno je nekoliko generacija. Selektivnim uzorkovanjem jednogodišnjih i višegodišnjih iglica moguće je odrediti izloženost određenog mjesta tijekom dužeg perioda. Maseni udjeli u uzorcima svježih dvogodišnjih i trogodišnjih borovih iglica (trogodišnje razdoblje 1993.-1995. godina) iz Finske bili su 0,9-2,9, 0,7-4,5, 0,6-2,6 ng/g za HCB, α-HCH i γ-HCH. U jednogodišnjim iglicama određeno je <1,0 ng/g HCB, α-HCH i γ-HCH (34).

U Njemačkoj pokrajini Leipzig-Halle rasponi razina PCB-a u suhim uzorcima dvogodišnjih iglica skupljenih 1993. godine bili su (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153) 0,3-1,3 ng/g, a organoklorovih pesticida (HCB, α-HCH, β-HCH, γ-HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT) 0,5-17,0 ng/g (35).

U Norveškoj su određivani organoklorovi spojevi u borovim iglicama skupljenim u ruralnome području 1994. godine. Rezultati su prikazani na tablici 3 (29).

Razlike u raspodjeli PCB-a u sjevernom i

južnom dijelu zemlje izmjerene su u uzorcima iglica skupljenim u ruralnim područjima u Velikoj Britaniji 1994. godine. Srednja vrijednost sume masenih udjela kongenera PCB-a (PCB-30, PCB-54, PCB-28, PCB-104, PCB-40, PCB-61/PCB-74, PCB-66, PCB-155, PCB-101, PCB-119, PCB-110/PCB-77, PCB-82/PCB-151, PCB-149, PCB-118, PCB-188, PCB-153, PCB-138, PCB-187, PCB-183, PCB-202/PCB-156, PCB-180, PCB-169, PCB-170, PCB-198, PCB-201, PCB-194, PCB-205, PCB-209) u suhom uzorku bila je u rasponu od 0,5 ng/g u borovim iglicama skupljenim u južnom dijelu Velike Britanije do 4 ng/g u borovim iglicama skupljenim u sjevernome dijelu (36).

Visoke razine organoklorovih pesticida izmjerene su u Argentini. Dvogodišnji suhi uzorci borovih iglica skupljeni su 1994. godine u Mendozi u gradskome parku (tablica 3) (35).

Tijekom 1998. godine u Hrvatskoj su skupljene borove iglice i analizirane na prisutnost PCB-a i OCP-a (tablica 3). Uzorci su skupljeni u Osijeku, Šibeniku, Našicama, Karlovcu, Požegi, Ludbregu, Vinkovcima i Zagrebu (37). Svi analizirani spojevi nađeni su u svim uzorcima u rasponu od 0,15 do 8,31 ng/g suhe tvari. Omjer α-HCH/γ-HCH u svim uzorcima bio je ispod 0,5, što upućuje na unos lindana u naš okoliš. Najviše razine DDT-a i metabolita, α-HCH i ΣPCB i najniži omjer α-HCH/γ-HCH nađeni su u iglicama iz Osijeka. Usporedba rezultata analize PCB-a i OCP-a iz iglica

Tablica 3 Rasponi masenih udjela PCB-a i OCP-a (ng/g) u suhim uzorcima borovih iglica skupljenim u Norveškoj, u Mendози (Argentina) u 1994. godini te u Hrvatskoj u 1998. godini

	Norveška (29)	Hrvatska (37)	Argentina (35)
HCB	0,68-2,1	0,53-1,55	0,6-1,7
α -HCH	0,31-2,6	0,34-1,27	27-987
β -HCH	n.a.	0,49-1,62	44-1041
γ -HCH	0,11-1,9	0,98-4,91	19-482
p,p'-DDE	0,018-0,15	0,35-1,02	3,0-10,0
p,p'-DDD	n.a.	0,19-1,22	0,3-6,7
p,p'-DDT	0,011-0,075	0,23-2,69	5,0-26,0
PCB-28	0,01-0,18	0,68-3,54	0,2-0,7
PCB-52	0,031-0,13	2,8-8,31	0,3-1,2
PCB-101	0,037-0,11	1,08-4,13	0,8-2,7
PCB-138	0,039-0,11	0,69-3,17	n.d.-5,9
PCB-153	0,017-0,1	0,51-3,74	0,5-2,0
PCB-180	0,022-0,056	0,42-4,54	n.a.

n.a.-nije analizirano

n.d.-nije detektirano

uzorkovanih u Europi prikazanih u ovome radu i Hrvatskoj pokazuje da su razine slične. Niže razine OCP-a detektirane su u Norveškoj (29).

Iako je upotreba PCB-a i OCP-a zabranjena ili ograničena 70-ih godina prošloga stoljeća, iz ovog prikaza razina vidljivo je da su još prisutni u okolišu. Njihove koncentracije su niske i uglavnom podjednakog reda veličine osim u slučajevima novog unosa ovih spojeva u okoliš. Do sada najviše razine u istraživanju razina OCP-a zabilježene su u gradskome parku Mendoze, što se objašnjava nedavnom upotrebom HCH-a i DDT-a (35).

METODOLOGIJA ODREĐIVANJA PCB-A I OCP-A U CRNOGORIČNIM IGLICAMA

Analiza polikloriranih bifenila i organoklorovih pesticida iz crnogoričnih iglica vrlo je složena zbog kompleksnosti sastava voska te niskih razina analiziranih spojeva u uzorcima. Analitički postupak sastoji se od ekstrakcije spojeva pogodnim otapalom, višestrukog čišćenja ekstrakta te kvalitativne i kvantitativne analize. Priprema uzorka za konačnu analizu karakteristična je za medij, za razliku instrumentalne analize koja je specifična za klasu spojeva koja se analizira.

Za ekstrakciju se rabe organska otapala kao npr. *n*-heksan, diklormetan, dietil-eter ili smjese

otapala. Za čišćenje ekstrakata od interferirajućih spojeva rabe se sumporna kiselina i otopina kalijeva hidroksida u smjesi voda:etanol jer razgrađuju većinu interferirajućih spojeva, dok organoklorovi spojevi zbog postojanosti zaostaju u organskoj fazi. Značajnu primjenu u pročišćavanju ima adsorpcijska kromatografija. Vrlo često u pročišćenom ekstraktu zajedno su PCB-i i OCP-i koji se trebaju razdvojiti. Za tu svrhu primjenjuju se razni postupci frakcioniranja. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) rabi se za frakcioniranje PCB-a i OCP-a (38, 26). Za frakcioniranje planarnih aromatskih molekula rabe se najčešće kolone s aktivnim ugljenom (39). U instrumentalnoj analizi najviše rabljena tehnika za analizu PCB-a i OCP-a je plinska kromatografija uz upotrebu detektora zahvata elektrona (ECD). PCB-i se plinskom kromatografijom mogu analizirati kao "ukupni PCB" prema smjesi PCB-a (npr. Aroclor smjesi) ili kao pojedinačni kongeneri. "Ukupni PCB" i organoklorovi pesticidi određuju se na punjenim i kapilarnim kolonama, dok je analiza pojedinačnih kongenera moguća samo na kapilarnim kolonama. Kad se PCB-i određuju kao pojedinačni, najčešće se analizira šest tzv. indikatora PCB-a (tablica 4) zbog njihove zastupljenosti u okolišu i gotovo svim smjesama.

Koncentracija PCB-a može biti izražena ili kao zbroj svih pojedinačno mjerenih kongenera ili kao zbroj svih kongenera određene strukture (homologne grupe, koplanarni PCB-i).

Tablica 4 *Kemijska imena šest tzv. indikatora PCB-a*

KONGENER	KEMIJSKO IME
PCB-28	2,4,4' - triklorbifenil
PCB-52	2,2',5,5' - tetraklorbifenil
PCB-101	2,2',4,5,5' - pentaklorbifenil
PCB-138	2,2',3,4,4',5' - heksaklorbifenil
PCB-153	2,2',4,4',5,5' - heksaklorbifenil
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5' - heptaklorbifenil

Koncentracija organoklorovih pesticida može biti izražena za pojedinačni spoj, međutim, često se koncentracije DDT-a, DDD-a i DDE-a prikazuju kao zbroj, kao i koncentracije, α -, β - i γ -HCH. U mnogim radovima prikazuju se omjeri pojedinačnih spojeva koji upućuju na novi unos spojeva u okoliš. Tako se često prikazuje omjer DDE/DDT i α -HCH/ γ -HCH. S obzirom na to da je DDE razgradni metabolit DDT-a, nizak omjer upućuje na unos DDT-a u okoliš koji još nije metaboliziran u DDE. Isto tako i nizak omjer α -HCH/ γ -HCH upućuje na unos γ -HCH jer se pretpostavlja da γ -HCH fotolitički izomerizira u α -HCH (29). U instrumentalnoj analizi PCB-a također primjenu imaju spektrometar masa (MS) u vezanome sustavu s plinskim kromatografom (GC/MS) zatim povezivanje dvaju spektrometara masa s plinskim kromatografom (MS-MS, tandem mass spectrometry) (40). Alternativa GC/MS analizi je višedimenzionalna plinska kromatografija (MDGC) (41, 42).

UČINCI NA ZDRAVLJE

Perzistentni spojevi kao što su HCB, α -, β -, γ -HCH, DDT i njegovi metaboliti DDE i DDD te PCB-i i PCDD/F-i prisutni su u svim dijelovima okoliša pa se tako zajedno detektiraju u ljudima. Poznato je da visoke koncentracije uzrokuju štetne zdravstvene učinke te je vjerojatan njihov nepoželjan učinak i u niskim dozama. Međutim, rezultati dosadašnjih istraživanja izloženosti ljudi niskim koncentracijama su nekonzistentni. Otvoreno je pitanje koji bi spoj mogao biti odgovoran za određeni učinak. Do sada je poznato da ovi spojevi imaju slične toksične učinke, ali različitog potencijala i da je njihov učinak kumulativan, a zajedno se detektiraju u ljudima (i okolišu) (43). Izloženost ljudi višim koncentracijama uzrokuje kožne ozljede

(klorakne i svrbež), oštećenje jetre (povišena aktivnost nekih enzima), oštećenja živčanog sustava (glavobolja, poremećaj u pamćenju, depresija) (44, 45). Prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka (IARC), PCB-i i OCP-i smatraju se potencijalno kancerogenim za ljude (46).

Ljudi dolaze u doticaj s višim koncentracijama PCB-a i OCP-a prilikom raznih nesreća. Tako je do velikog trovanja HCB-om došlo u Turskoj između 1954. i 1959. godine prilikom konzumiranja sjemena tretiranog HCB-om (46). Poslije 10 odnosno 20 godina dogodile su se jedne od najvećih nesreća izazvane PCB-ima u Japanu (1968.) i Tajvanu (1979.). Izvor trovanja bilo je jestivo rižino ulje kontaminirano PCB-ima i PCDF-ima. Poliklorirani bifenili dospjeli su u ulje propuštanjem izmjenjivača topline, a PCDF-i prilikom termičke obrade hrane (12). Osnovni simptom trovanja bio je dermatološki: klorakne i hiperpigmentacija. S obzirom na to da su u oba slučaja trovanja PCB-ima, PCB-i bili u smjesi s PCDD/F-ima, vrlo je teško povezati učinke na ljudsko zdravlje s određenim spojem jer PCB-i i PCDD/F-i imaju sličan biokemijski i toksikološki učinak, ali različitog potencijala ovisno o njihovoj strukturi. Učinci pojedinačnih, najtoksičnijih kongenera PCB-a slični su učincima PCDD/F-a i slični su i učincima drugih toksičnih spojeva: polikloriranih naftalena, polikloriranih azobenzena, polikloriranih azoksibenzena i HCB-a. Najtoksičniji je 2,3,7,8-tetraklordibenzo-p-dioksin (2,3,7,8-TCDD) jer su dva klorirana aromatska prstena u koplanarnoj konfiguraciji što je uvjet za indukciju enzima nespecifične monooksigenaze (AHH) iz grupa mikrosomskih enzima citokrom P-450 u jetri. Za kongenere PCB-a koji imaju jedan ili nijedan supstituiran klorov atom u orto-položaju prema fenil-fenil vezi, potrebna je minimalna energija rotacije za poprimanje koplanarne strukture. Najtoksičniji od navedenih kongenera su PCB-77, PCB-126 i PCB-169 jer je njihov toksični potencijal posljedica klorovih atoma u oba para-položaja i barem u jednom meta-položaju (47, 48). Zbog toga se ukupna toksičnost smjese izražava kao zbroj ekvivalentnosti pojedinih kongenera prema 2,3,7,8-TCDD-u (tablica 5). Ekvivalent toksičnosti (TEQ) pojedinog kongenera računa se množenjem koncentracije s odgovarajućim faktorom ekvivalentne toksičnosti (TEF) i to je mjera toksičnosti pojedinog kongenera prema

2,3,7,8-TCDD-u koji ima najviši TEF i on je 1. Vrijednosti su izražene za toksikološki najvažnije dibenzodioxine, dibenzofurane, za 11 koplanarnih PCB-a te za dva di-orto supstituirana

PCB-a zbog njihove zastupljenosti u okolišu, PCB-180 i PCB-170. Suma TEQ-ova predstavlja potencijal toksičnosti smjese ekvivalentan količini 2,3,7,8-TCDD-a (49).

Tablica 5 *Kemijska imena i faktori ekvivalentne toksičnosti trinaest kongenera PCB-a i 2,3,7,8-TCDD-a (5)*

KONGENER	KEMIJSKO IME	FAKTORI EKVIVALENTNE TOKSIČNOSTI
ne-orto supstituirani klorobifenili		
PCB-126	3, 3',4, 4',5 - pentaklorbifenil	0,1
PCB-77	3, 3',4,4' - tetraklorbifenil	0,0005
PCB-169	3, 3',4,4',5,5' - heksaklorbifenil	0,01
mono-orto supstituirani klorobifenili		
PCB-118	2,3',4,4',5 - pentaklorbifenil	0,0001
PCB-123	2',3,4,4',5 - pentaklorbifenil	0,0001
PCB-105	2,3,3',4,4' - pentaklorbifenil	0,0001
PCB-156	2,3,3',4,4',5 - heksaklorbifenil	0,0005
PCB-157	2,3,3',4,4',5' - heksaklorbifenil	0,0005
PCB-167	2,3',4,4',5,5' - heksaklorbifenil	0,00001
PCB-114	2,3,4,4',5 - pentaklorbifenil	0,0005
PCB-189	2,3,3',4,4',5,5' - heptaklorbifenil	0,0001
di-orto supstituirani klorobifenili		
PCB-170	2,2',3,3',4,4',5 - heptaklorbifenil	0,0001
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5' - heptaklorbifenil	0,00001
dioksin		
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-tetraklordibenzo-p-dioksin	1

Zahvala

Zahvaljujem dr. Blanki Krauthacker i dr. Elsi Reiner na pažnji i sugestijama pri izradi ovog rada.

LITERATURA

- Alcock RE, Jones KC. Dioxines in the environment: A review of trend data. *Environ Sci Technol* 1996;30:3133-43.
- Franzaring J, van der Eerden LJ. Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plants. *Basic Appl Ecol* 2000;1:25-30.
- Ballschmiter K, Rappe C, Buser HR. Chemical properties, analytical methods and environmental levels of PCBs, PCTs, PCNs and PBBs. U: Kimbrough RD, Jensen AA, urednici. *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*. Amsterdam: Elsevier;1989. str. 47-69.
- K. Ballschmiter, M. Zell, *Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography*, *Fresenius J Anal Chem* 1980;302:20-31.
- Liem AKD, Theelen RMC. *Dioxins: chemical analysis, exposure and risk assessment (dissertation)*. National institute of public health and the environment, Bilthoven, The Netherlands, 1997.
- WHO/UNEP. *Environmental Health Criteria 2 - Polychlorinated biphenyls and terphenyls*. Ženeva:WHO; 1972.
- European Cooperation on Environmental Health Aspects of the Control of Chemicals - Interim Document 9: *Toxicology of pesticides*. Copenhagen: WHO; 1982.
- WHO/IPCS. *Environmental Health Criteria 83 - DDT and its derivatives - environmental aspects*. Ženeva: WHO; 1989.
- WHO/IPCS. *Environmental Health Criteria 124 - Lindane*. Ženeva: WHO; 1991.

10. WHO/IPCS. Environmental Health Criteria 123 - Alpha- and Beta-hexachlorocyclohexanes. Ženeva: WHO; 1992.
11. WHO/IPCS. Environmental Health Criteria 195 - Hexachlorobenzene. Ženeva: WHO; 1997.
12. Danse IR, Jaeger RJ, Kava R, Kroger M, London WM, Lu FC, et al. Position paper of the American council on science and health: Public health concerns about environmental polychlorinated biphenyls (PCBs). *Ecotoxicol Environ Safety* 1997;38:71-84.
13. Sinovčević R. POPs management in the Republic of Croatia. Proceedings of the subregional awareness raising workshop on persistent organic pollutants (POPs); 11-24. svibnja 1998.; Kranjska Gora, Slovenija. str. 213-29.
14. Voldner EC, Li YL. Global usage of selected persistent organochlorines. *Sci Total Environ* 1995;160/161:201-10.
15. Jensen S. The PCB story. *Ambio* 1972;1:123-31.
16. Seeger M, Timmis KN, Hofer B. Bacterial pathways for the degradation of polychlorinated biphenyls. *Marine Chemistry* 1997;58:327-33.
17. Kulovaara M, Backlund P, Corin N. Light-induced degradation of DDT in humic water. *Sci Total Environ* 1995;170:185-91.
18. Neilson AH. An environmental perspective on the biodegradation of organochlorine xenobiotics. *International Biodeterioration & Biodegradation* 1996;3-21.
19. Ballschmiter K, Wittlinger R. Interhemispheric exchange of hexachlorocyclohexanes, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls, and 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane in the lower troposphere. *Environ Sci Technol* 1991;25:1103-11.
20. WHO. Environmental Health 23 - PCBs, PCDDs and PCDFs: Prevention and control of accidental and environmental Exposures. Copenhagen: WHO; 1987.
21. Ballschmiter K. Persistent, ecotoxic, and bioaccumulative compounds and their possible environmental effects. *Pure & Appl Chem* 1996;68:1771-80.
22. Krauthacker B, Alebić-Kolbah T, Kralj M, Tkalčević B, Reiner E. Organochlorine pesticides in blood serum of the general Yugoslav population and in occupationally exposed workers. *Int Arch Occup Environ Health* 1980;45:217-20.
23. Krauthacker B. Levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human milk and serum collected from lactating mothers in the northern Adriatic area of Yugoslavia. *Bull Environ Contam Toxicol* 1991;46:797-802.
24. Thomas W, R(h)ling A, Simon H. Accumulation of airborne pollutants (PAH, chlorinated hydrocarbons, heavy metals) in various plant species and humans. *Environ Pollut Ser A* 1984;36:295-310.
25. Gaggi C, Bacci E, Calamari D, Fanelli R. Chlorinated hydrocarbons in plant foliage: an indication of the tropospheric contamination level. *Chemosphere* 1985;14:1673-86.
26. Kylin H, Grimvall E, Östman C. Environmental monitoring of polychlorinated biphenyls using pine needles as passive samplers. *Environ Sci Technol* 1994;28:1320-4.
27. Hauk H, Umlauf G, McLachlan MS. Uptake of gaseous DDE in spruce needles. *Environ Sci Technol* 1994;28:2372-9.
28. Bacci E, Calamari D, Gaggi C, Fanelli R, Focardi S, Morosini M. Chlorinated hydrocarbons and moss samples from the antarctic peninsula. *Chemosphere* 1986;15:747-54.
29. Ockenden WA, Steinnes E, Parker C, Jones KC. Observation on persistent organic pollutants in plants: Implications for their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environ Sci Technol* 1998;32:2721-6.
30. Reischl A, Reissinger M, Thoma H, Hutzinger O. Accumulation of organic air constituents by plant surfaces: Part IV Plant surfaces: A sampling system for atmospheric polychlorodibenzo-p-dioxin (PCDD) and polychlorodibenzo-p-furan (PCDF). *Chemosphere* 1989;18:561-8.
31. Prügel B, Lognay G. Composition of the Cuticular waxes of *Picea abies* and *P. sitchensis*. *Phytochem. Anal* 1996;7:29-36.
32. Eriksson G, Jensen S, Kylin H, Strachan W. The pine needle as a monitor of atmospheric pollution (pismo). *Nature* 1989;341:42-4.
33. Jensen S, Eriksson G, Kylin H. Atmospheric pollution by persistent organic compounds: monitoring with pine needles. *Chemosphere* 1992;24:229-45.
34. Sinkkonen S, Kämäräinen N, Paasivirta J, Lammi R. PCDDs, PCDFs, PCDTs, PCBs and some other organochlorine compounds in pine needles exposed to pulp and paper mill emissions and effects of waste combustion on the concentrations. *Chemosphere* 1997;35:2193-202.
35. Wenzel K-D, Weißflog L, Paladini E, Gantuz M, Guerreiro P, Puliafito C, Schüürmann G. Immission patterns of airborne pollutants in Argentina and Germany II. Biomonitoring of Organochlorine compounds and polycyclic aromatics. *Chemosphere* 1997;34:2505-18.
36. Tremolada P, Burnett V, Calamari C, Jones KC. A study of the spatial distribution of PCBs in the UK atmosphere using pine needles. *Chemosphere* 1996;32:2189-2203.
37. Herceg Romanić S, Krauthacker B. Pine needles as biomonitoring indicator of organochlorine

- compounds pollution in Croatia. *Centr Eur J publ Health* 2000;8 Suppl 1:39-40.
38. Kylin H, Nordstrand E, Sjödin A, Jensen S. Determination of chlorinated pesticides and PCB in pine needles - improved method for the monitoring of airborne organochlorine pollutants. *Fresenius J Anal Chem* 1996;356:62-9.
 39. Schrickel K, Schwerdt P. Analysis of coplanar polychlorinated biphenyls in mineral oils and waste oils. *Organohalogen Compounds* 1996;27:382-5.
 40. Zupančič-Kralj L, Marsel J, Kralj B, Žigon D. Application of tandem mass spectrometry to the analysis of chlorinated compounds. *Analyst* 1994;119:1129-34.
 41. Kinghorn RM, Marriott PJ, Cumbers M. Multidimensional capillary gas chromatography of polychlorinated biphenyl marker compounds. *J High Resol Chromatogr.* 1996;19:622-6.
 42. Kannan N, Petrick G, Schultz-Bull DE, Duinker JC. Chromatographic techniques in accurate analysis of chlorobiphenyls. *J Chromatogr* 1993;642:425-34.
 43. Longnecker MP, Rogan WJ, Lucier G. The human health effects of DDT dichlorodiphenyl-trichloroetane) and PCBs (polychlorinated biphenyls) and an overview of organochlorines in public health. *Annu Rev Public Health* 1997;18:211-44.
 44. Stark AD, Costas K, Gan Chang H, Vallet HL. Health effects of low-level exposure to polychlorinated biphenyls. *Environ Res* 1986;41:174-83.
 45. Jukes TH. Insecticides in health, agriculture and the environment. *Naturwissenschaften* 1974;61:6-16.
 46. Fisher BE, Schmidt CW. Most unwanted persistent organic pollutants. *Environ Health Perspect.* 1999;107:A18-A25.
 47. Safe S. Polychlorinated biphenyls (PCBs): mutagenicity and carcinogenicity. *Mutat Res* 1989;220:31-47.
 48. Safe SH. Polychlorinated biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Crit Rev Toxicol* 1994;24:87-149.
 49. Safe S. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzop-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalence factors (TEFs). *Crit Rev Toxicol* 1990;21:51-88.

Summary

ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN NEEDLES OF CONIFEROUS TREES

Polychlorinated biphenyls (PCB) and organochlorine pesticides (OCPs) are stable lipophilic compounds which persist in soil, water, sediments or biota for a very long time. As they can be transported by air over long distances, they were found in environmental samples in locations where they were not used. This environmental ubiquity and toxic effects, puts PCB and OCPs in the focus of scientific investigation. This review summarises physical and chemical properties of OCPs and PCBs, their use and distribution in the biosphere, and their effects on human health. Vegetation, particularly coniferous trees, are often used in biomonitoring of these compounds. Because of the widespread distribution of the pine trees, pollution monitoring is possible on local, regional and global scale, and this article compares monitoring results from Croatia and other countries. Despite the ban or restricted use of PCBs and OCPs, they are still present in the environment. Their levels in pine needles are relatively low (ng/g dry weight), except when there is a recent input of these pollutants occurs which increases their levels. This review suggests that pine needles are suitable for PCB and OCP monitoring and briefly describes analytical procedures involved, pointing out some methodological problems encountered in the process.

REQUESTS FOR REPRINTS:

mr. sc. Snježana Herceg Romanić
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
p. p. 291, HR-10001 Zagreb
E-mail: Snjezana.Herceg@imi.hr