

Review

DOI: 10.2478/10004-1254-61-2010-2007

RAZINE I RASPODJELA PCB-A I ORGANOKLOROVIH PESTICIDA U ZRAKU, BOROVIM IGLICAMA I MAJČINU MLIJEKU

Darija KOŽUL i Snježana HERCEG ROMANIĆ

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, Hrvatska

Primljeno u listopadu 2009.

Prihvaćeno u lipnju 2010.

U ovome preglednom radu prikazani su rezultati dobiveni diljem svijeta o raspodjeli i razinama 20 kongenera poliklorbifenila (PCB) i 7 organoklorovih pesticida (OCP) u uzorcima zraka, majčina mlijeka i borovih iglica. Istraživanja prisutnosti navedenih spojeva u tim uzorcima dugi niz godina provode se i u Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada te su u ovome preglednom radu sažeti i ti rezultati. Vidljivo je da su se koncentracije organoklorovih spojeva značajno snizile nakon zakonske zabrane njihove upotrebe, no to se snižavanje usporilo i oni se još nalaze u svim uzorcima. Općenito, više razine PCB-a nađene su u uzorcima s urbanog područja, razine pesticida više u onima gdje je vjerojatno u prošlosti postojala njihova primjena u poljoprivredi, dok je razina HCB-a obično pokazatelj industrijske aktivnosti.

γ -HCH određen je u najvišoj koncentraciji u uzorcima zraka i borovih iglica, dok su u ljudima najzastupljeniji DDE i β -HCH. Indikatorski kongeneri PCB-a također su različito zastupljeni u okolišu i ljudima te su tako u zraku i borovim iglicama više koncentracije hlapljivijih niže-kloriranih PCB-a, a u ljudima postojanijih višekloriranih PCB-a. Od toksičnih *ortho*-supstituiranih kongenera PCB-a i u uzorcima ljudi i okoliša najzastupljeniji je PCB-118, dok su najrjeđe detektirana tri najtoksičnija *ne-ortho*-supstituirana kongenera: PCB-77, PCB-126 i PCB-169. Od organoklorovih pesticida DDD u svim je uzorcima određen u najnižim koncentracijama.

KLJUČNE RIJEČI: *crnogorično drveće, ljudi, onečišćenje okoliša, pesticidi, poliklorbifenili, razine organoklorovih spojeva*

Poliklorbifenili (PCB) i organoklorovi pesticidi (OCP) dio su skupine spojeva poznate kao postojani organski onečišćivači (engl. *Persistent Organic Pollutants*; POPs). Pridjev postojani dobili su zbog svoje sposobnosti da se dugo zadrže u svim dijelovima okoliša, od tla i sedimenta, preko bilja i životinja, pa do čovjeka.

PCB i OCP dugi su niz godina primjenjivani u raznim granama industrije, poljoprivredi i javnom zdravstvu. No, zbog svoga dugog zadržavanja u okolišu, kao i štetnih učinaka na zdravlje ljudi i životinja izloženih ovim spojevima, njihova je proizvodnja i upotreba u većini zemalja ograničena

ili potpuno zabranjena. Ne postoje potpuno pouzdani podaci o tome koliko se tih spojeva proizvelo i upotrijebilo prije njihove službene zabrane te u kojoj su se mjeri nastavili ilegalno upotrebljavati i nakon toga. Također, postoje zalihe pesticida koji su zabranjeni ili čiji je rok uporabe istekao, a koje su velika opasnost za okoliš (1).

Od organoklorovih pesticida istražuju se heksaklorbenzen (HCB), α , β i γ -izomeri heksaklorcikloheksana (HCH), 1, 1, 1-triklor-2, 2-di(4-klorfenil)etan (*p,p'*-DDT), 1, 1-diklor-2, 2-di(4-klorfenil)etan (*p,p'*-DDD) i 1, 1-diklor-2, 2-di(4-klorfenil)eten (*p,p'*-DDE). Tehnička smjesa HCH

sadržava svih pet izomera heksaklorcikloheksana pri čemu je udjel α -izomera od 60 % do 70 %. Lindan sadržava > 90 % γ -HCH. HCH se diljem svijeta rabio od 1940-ih godina, najveći potrošači su bili Kina, bivši Sovjetski Savez i Indija, a slijede Francuska, Egipat, Japan, SAD, Njemačka, Španjolska i Meksiko (2). Uporaba tehničkog HCH zabranjena je u Kanadi, Japanu, SAD-u i mnogim europskim državama sedamdesetih godina. Kina ga je zabranila tek 1983., bivši Sovjetski Savez 1990., uz mogućnost uporabe preostalih zaliha i nakon 1991. (2, 3). DDT se pojavio na tržištu 1941. godine u Švicarskoj (4). Najveći potrošači DDT-a bili su SAD, bivši Sovjetski Savez, Kina, Meksiko, Brazil itd. DDT se u nekim tropskim zemljama još uvijek rabi protiv insekata koji prenose bolesti kao što su malarija i tifus. Od 1995. godine DDT je zabranjen u 59 zemalja, strogo ograničen u njih 20, a nije zabranjen u 13 zemalja (2). HCB nastaje kao sporedni produkt u reakcijama kao što su kloriranje u proizvodnji nekoliko kloriranih pesticida, ali i gotovo svim procesima izgaranja. Široko se rabio kao fungicid od 1950-ih, u SAD-u je zabranjen 1985., no u poljoprivredi se upotrebljavao u Meksiku do 1991. i Tunisu do 1986. Smatra se da su danas izvori HCB-a onečišćenje pesticidima, industrija i različiti procesi izgaranja (1). U Republici Hrvatskoj DDT je zabranjen u poljoprivredi 1972., a u šumarstvu 1984., HCB je zabranjen 1980., a tehnički HCH 1972. (5). Od kolovoza 2008. na snagu je stupio Pravilnik o popisu postojećih aktivnih tvari koje nisu dopuštene u biocidnim pripravcima. Prema njemu biocidni pripravci koji sadrže aktivne tvari (među kojima je i lindan) navedene u Pravilniku mogu se stavljati na tržište do potrošnje zaliha, a najkasnije 6 mjeseci nakon stupanja na snagu navedenog Pravilnika (6).

Proizvodnja PCB-a započela je 1930-ih u SAD-u, Njemačkoj i Francuskoj, a završila prestankom proizvodnje u Rusiji 1993. (1). Danas su novi izvori PCB-a uglavnom odlagališta otpada koji sadržava te spojeve i spaljivanje takvog otpada. Azijske zemlje u razvoju kao što su Indija, Kambodža, Vijetnam i Filipini imaju velika otvorena odlagališta smeća u predgrađu velikih gradova. Ondje se smeće konstantno odlaže i izgara pri niskim temperaturama zbog namjernog paljenja ili spontanog zapaljenja (7). PCB nikad nisu proizvedeni u Hrvatskoj, a procijenjeno je da je ukupna količina PCB-a u zatvorenim sustavima (transformatori i kondenzatori) u Hrvatskoj 1.384.382,4 kg (8). Ne postoje ni legalizirane lokacije za odlaganje/obrađivanje PCB-otpada, pa se on izvozi na spaljivanje u inozemstvo (8).

Od ukupno 209 kongenera, šest tzv. indikatorskih kongenera PCB-a određuje se zbog svoje zastupljenosti u komercijalnim smjesama i uzorcima iz okoliša. To su: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 i PCB-180. Slijede toksikološki važni PCB koji se s obzirom na prisutnost ili odsutnost klorova atoma u *ortho*-položaju dijele na tri skupine. Prva je *ne-ortho* PCB u koje spadaju PCB-77, PCB-126 i PCB-169 i koji su ujedno najtoksičniji PCB kongeneri, druga je *mono-ortho* PCB koju čine: PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-156, PCB-157, PCB-167 i PCB-189, a treća *di-ortho* u koju spada PCB-170. Često se zbog svoje zastupljenosti u uzorcima okoliša analiziraju još i PCB-60 i PCB-74.

Organoklorovi spojevi određuju se u raznim uzorcima iz okoliša kako bi se odredile njihove razine i utvrdilo da li se one smanjuju kao što se očekuje ili povećavaju zbog svježeg unosa u okoliš te procijenio eventualni rizik za ljudsko zdravlje. Zrak je glavni primatelj onečišćenja i iz njega ono prelazi u druge dijelove okoliša. Zbog voska kojim su prekrivene, borove iglice mogu sorbirati organske onečišćivače iz zraka te se one najčešće primjenjuju kao pasivni pokazatelji onečišćenja neke lokacije. Ljudi su organoklorovim spojevima izloženi putem onečišćenog okoliša, hrane te u slučaju profesionalne izloženosti ili nesreća. Unos u organizam može biti udisanjem, ingestijom ili apsorpcijom preko kože, no smatra se da je najvažniji onaj putem hrane. Također je poznato da su i nerođena djeca izložena organoklorovim spojevima koji prolaze kroz placentu, a dojenčad tijekom laktacije. Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*; WHO) zbog poznatih koristi za djecu u razvoju preporučuje dojenje bez obzira na nepoželjne spojeve, jer je razdoblje dojenja kratko u usporedbi s cijelim životnim vijekom čovjeka (9). Zbog postojanosti organoklorovi spojevi se u tijelu razgrađuju vrlo slabo odnosno vrlo sporo. U proučavanju izloženosti ljudi organoklorovim spojevima rabe se uzorci koji sadržavaju masti kao što su masno tkivo, krv i majčino mlijeko, u kojima se ti spojevi zadržavaju zbog svoje lipofilnosti. Jednostavna i neinvazivna tehnika uzorkovanja razlog je zbog kojeg se često upravo majčino mlijeko analizira u svrhu određivanja izloženosti ljudi organoklorovim spojevima.

Osnovica istraživanja kojima se nastoje odrediti raspodjela te pad ili porast razina organoklorovih spojeva u okolišu i ljudima jesu odgovarajući analitički postupci koje moraju karakterizirati visoka preciznost, točnost i selektivnost. Validirani analitički postupci

podliježu intralaboratorijskoj i interlaboratorijskoj provjeri kvalitete analitičkog postupka, što je važno da bi se dobivene razine analiziranih spojeva mogle međusobno uspoređivati.

Svrha je ovog rada prikazati pregled razina organoklorovih spojeva izmjerenih u svijetu i Hrvatskoj. Tipovi uzoraka koji su ovdje prikazani omogućuju usporedbu razina i profila onečišćenja u živom (borove iglice, čovjek) i neživom (zrak) dijelu okoliša.

OCP I PCB U ZRAKU

Organoklorovi spojevi prisutni su u zraku u plinovitom stanju i sorbirani na čestice, a njihova raspodjela između čestica i plinovite faze ovisi o temperaturi, tlaku para dotičnih spojeva te o količini i površini čestica. HCB, izomeri HCH te triklorirani, tetraklorirani i pentaklorirani kongeneri PCB-a prisutni su u plinovitoj fazi, dok su DDT i PCB s većim brojem klorovih atoma uglavnom sorbirani na čestice (10). Koncentracije PCB-a i OCP-a u zraku karakteristično ovise o temperaturi. Organoklorovi pesticidi (11) i PCB (12) maksimalne koncentracije u zraku dostižu u ljetno doba, a minimalne u zimsko. Oehme i suradnici (13) ustanovili su da su potrebne temperature više od 10 °C u dužem razdoblju da bi došlo do mjerljiva hlapljenja ovih spojeva iz sorbensa u okolišu u zrak.

Općenito, više koncentracije određenog pesticida u zraku upućuju na blizinu izvora onečišćenja ili skorašnju primjenu dotičnog spoja. Primjerice, upotreba HCB-a zabranjena je 70-ih godina dvadesetog stoljeća. Međutim, Karlsson i suradnici (14), prateći koncentracije organoklorovih pesticida u zraku u južnoj Africi u razdoblju od rujna 1997. do svibnja 1998., uočili su fluktuacije koncentracija HCB-a što su objasnili vjerojatnom periodičnom upotrebom tog spoja. Poznato je da HCB nastaje pri raznim procesima spaljivanja te kao neželjeni sporedni produkt u metalurškim i kemijskim procesima. Murayama i suradnici (11) objavili su da su izmjerene više koncentracije HCB-a u zraku u blizini spalionice otpada nego u okolišu u kojem nema potencijalnog izvora onečišćenja te su zaključili da se visoke koncentracije HCB-a u zraku mogu iskoristiti kao pokazatelji industrijske aktivnosti. Na tablici 1 prikazane su masene koncentracije pesticida nađenih u zraku diljem svijeta i u Hrvatskoj. Omjer koncentracija α -HCH/ γ -HCH često se rabi kao pokazatelj unosa lindana u okoliš. Omjer blizu 1 (ili manje) upućuje

na nedavni unos lindana u okoliš, a visoki omjer α -HCH/ γ -HCH karakterističan je za područja udaljena od izvora onečišćenja (10, 17). Haugen i suradnici (25) uočili su da se koncentracija α -HCH u zraku u Listi (ruralno priobalno mjesto u Norveškoj) smanjila za 50 % između 1990. i 1995. godine, dok se koncentracija lindana nije promijenila. Autori su to objasnili smanjenjem upotrebe tehničke smjese HCH u Europi, ali s druge strane nastavkom otprilike ujednačene upotrebe lindana. Visoke koncentracije DDT-a izmjerene su u Indiji, gdje se DDT još uvijek rabi za suzbijanje malarije. S obzirom na to da je DDE razgradni metabolit DDT-a, omjer koncentracija DDE/DDT rabi se kao pokazatelj unosa DDT-a u okoliš pri čemu nizak omjer upućuje na unos DDT-a. U južnoj Africi (područje jezera Malawi) određen je omjer DDE/DDT manji od 1,6. S obzirom na upotrebu DDT-a u tom području taj je omjer relativno visok tj. DDT je u zraku prisutan u relativno niskim koncentracijama. Koncentracije DDT-a i DDE-a u zraku u Kongu bile su 1200 pg m⁻³ odnosno 370 pg m⁻³ (14). U Kanadi je uzorkovan zrak na poljoprivrednoj lokaciji tijekom proljeća i ljeta 2004. godine. Lindan je detektiran u 25 % uzoraka skupljenih u proljeće s visokom prosječnom koncentracijom od 2592 pg m⁻³, ali više nije detektiran krajem proljeća i tijekom cijelog ljeta. To upućuje na kratku i intenzivnu lokalnu upotrebu lindana početkom proljeća u blizini mjesta uzorkovanja (26). U Kini su koncentracije izomera HCH sezonski varirale, više su bile u toplijem, niže u hladnijem periodu godine, a omjeri α -HCH/ γ -HCH (oko 1) također su pokazali sezonsku ovisnost, niži su bili ljeti i viši zimi. Koncentracije DDT-a i njegovih metabolita također su bile više u ljetnom, a niže u zimskom periodu godine. Omjeri metabolita DDT-a (DDE i DDD) i samog DDT-a upućuju na to da je bilo svježeg unosa DDT-a u okoliš iako je njegova upotreba zabranjena 1983., što autori objašnjavaju vjerojatnim nastavkom upotrebe (20). Relativno visoke koncentracije pesticida nađene su u Turskoj (27). Raspon srednjih koncentracija sume izomera HCH (α , β , γ i δ) na četiri lokacije je 438 pg m⁻³ do 2386 pg m⁻³. Srednje koncentracije sume DDT-a (DDT+DDD+DDE) bile su između 140 pg m⁻³ i 1320 pg m⁻³. Najviše koncentracije pesticida nađene su u jesen, kad se zemlja priprema za sadnju.

Tablice 2 i 3 prikazuju razine šest indikatorskih i toksikološki značajnih ne-mono-*ortho*- i mono-*ortho*-supstituiranih kongenera PCB-a izmjerene u zraku širom svijeta te u Hrvatskoj. Među indikatorskim PCB-ima PCB-28, PCB-52 i PCB-101 zastupljeni su u

Tablica 1 Masene koncentracije (γ / pg m^{-3}) organoklorovih pesticida u zraku

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / pg m^{-3}							Referencija
		HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	<i>p, p'</i> -DDE	<i>p, p'</i> -DDD	<i>p, p'</i> -DDT	
Niigita, Japan	2000./2001.	<1 do 236	<2 do 387	<2 do 60	<2 do 125	<0,3 do 12,1	<2 do 3	<2 do 25	11
Tsubame, Japan	2000.	160 do 402	188 do 417	43 do 182	44 do 100	6,1 do 30,8	<2 do <2	6 do 37	11
Jouzo, Japan	2001.	47 do 228	24 do 402	<2 do 44	10 do 91	0,6 do 15,9	<2 do <2	<2 do 25	11
jezero Malawi, Afrika	1997./1998.	4,3 do 34	1,8 do 10	<1,9 do 34	<7,4 do 176	<20 do 48	NA	<7 do 140	14
j. Baikal, Rusija	1992.	70 do 170	170 do 780	NA	44 do 180	3,0 do 18	NA	1,3 do 18	15
NyÅlesund, Norveška	1992.	121,1 do 372,5	68,2 do 337,7	NA	12,6 do 98,5	NA	NA	NA	16
Svanvik, Norveška	1992.	55,1 do 188,4	39,3 do 204,8	NA	10,5 do 193,8	NA	NA	NA	16
Lista, Norveška	1992.	102 do 280	50,6 do 126,8	NA	35,2 do 501,2	NA	NA	NA	16
Pirineji, Španjolska	1995.	161 do 240	71 do 185	<0,5 do 3	269 do 3076	<0,5 do 3,4	<0,5	<1 do 4	17
Serrahn, Njemačka	1995./1996.	15,4	19,9	28,3	121	4,3	0,3	0,8	18
Potrerillos, Argentina	1995./1996.	11,7	205	267	1193	34,8	19,3	9,8	18
Puente del Inca, Argentina	1995./1996.	7,6	22,7	50,8	87,2	4,4	0,3	4	18
Parangipettai, Indija	1993.	NA	530 do 5760	170 do 1560	380 do 2650	2110 do 5790	140 do 520	<10 do 60	19
Parangipettai, Indija	1994.	NA	13700 do 27400	<10 do 6920	1460 do 8170	<10 do 400	<10 do 420	<10 do 1020	19
Guangzhou city, Kina (urbano)	2005./2006.	NA	5,6 do 299	<1,6 do 86	2,1 do 103	2,2 do 165	<1 do 65	<1,6 do 259	20
Guangzhou city, Kina (predgrađe)	2005./2006.	NA	4,4 do 137	<1,6 do 41	2,3 do 168	<0,4 do 162	<1 do 40	<1,6 do 152	20
Mt. Everest	2002.	4,8 do 12,6	8,7 do 25,9	<0,37 do 14,4	2,6 do 11,1	<0,22 do 6,6	NA	<0,31 do 5,3	21
Chiapas, Meksiko	2000./2001.	NA	7 do 62	NA	35 do 136	59 do 726	<GD* do 42	180 do 666	22
Kragujevac, Srbija	2004.	NA	11 do 154	<GD do 1	156 do 309	<GD do 13	<GD do 51	5 do 269	23 ^a
Ksaver, Hrvatska	1999./2000.	1,1 do 36,3	3,5 do 44,3	0,5 do 40	11,5 do 246,5	2,3 do 63,3	<0,5 do 101	<0,5 do 36,4	24
Jakuševac, Hrvatska	2000./2001.	2,1 do 33,6	0,6 do 60,5	<0,5 do 17,1	5,6 do 246,3	0,8 do 142,5	<0,5 do 26,9	<0,5 do 32,2	24

NA – nije analizirano

GD – granica detekcije

*GD = 0,1 pg m^{-3} do 14 pg m^{-3} ^a granice detekcije nisu navedene u radu

zraku u višim razinama od preostalih triju kongenera, što je razumljivo jer su to tri najhlapljivija indikatorska kongenera PCB-a. U zraku urbanih sredina izmjerene su više koncentracije nego u ruralnim područjima kao npr. u ruralnom području Argentine i Norveške. Razine toksikološki značajnih PCB-a značajno su niže od razina indikatorskih PCB-a i često niže od 1 pg m^{-3} . Zbog toga se vjerojatno rijetko određuju u zraku te o njima u literaturi ima malo podataka. Mono-*ortho* kongeneri PCB-118, PCB-105 i PCB-156 pojavljuju se u najvišim koncentracijama, a ne-*ortho* slijede niz PCB-77 > PCB-126 > PCB-169. U urbanim sredinama poput Dortmunda i Chicaga koncentracije tih kongenera PCB-a u zraku su više nego u nenapućenim sredinama poput Alerta u Kanadi.

U Hrvatskoj je zrak uzorkovan u razdoblju lipanj 1999. – veljača 2000. godine na Ksaverskoj cesti (stambeni dio grada bez industrije) te u razdoblju lipanj 2000. – lipanj 2001. na Jakuševcu (u blizini gradskog smetišta i industrijske zone na Žitnjaku) (24). Masene koncentracije pojedinačnih organoklorovih pesticida u zraku (tablica 1) bile su na obje lokacije u rasponu od ispod granice određivanja (GO) analita u uzorku koja je za sve analite iznosila 0,5 pg m^{-3} pa do 246,5 pg m^{-3} . Najviše koncentracije određene su za γ -HCH. Medijan omjera masenih koncentracija DDE/DDT bio je niži na Ksaverskoj cesti (0,8) nego na Jakuševcu (2,2) iako se zbog blizine smetišta na lokaciji Jakuševac očekivao obrnuti rezultat. Nizak omjer DDE/DDT moguće je objasniti prijenosom

DDT-a na velike udaljenosti iz krajeva gdje je još uvijek u upotrebi. Niski omjeri DDE/DDT određeni su i prijašnjih godina u Zagrebu u uzorcima kiše i snijega 1990./92. godine (40), borovim iglicama 1998. godine, zraku 1997. godine (41). Omjer medijana masenih koncentracija dvaju izomera HCH α -HCH/ γ -HCH bio je nizak na obje lokacije i iznosio 0,2, što očito upućuje na skorašnji unos lindana u okoliš.

Koncentracije 20 kongenera PCB-a u svih 80 uzoraka bile su u rasponu od ispod granice određivanja

do 312,2 $\mu\text{g m}^{-3}$. PCB-28, PCB-52 i PCB-101 određeni su u najvišim koncentracijama, i to u nizu: PCB-28>PCB-101>PCB-52 (tablica 2). Od mono-ortho kongenera prevladavaju PCB-118, PCB-105 i PCB-123 (tablica 3).

Navedeni rezultati uspoređeni su s onima dobivenim analizom zraka koji je uzorkovan u istom razdoblju na istim lokacijama 1997. godine. Medijani masenih koncentracija pojedinih spojeva u uzorcima skupljenim na Ksaverskoj cesti tijekom dvije godine

Tablica 2 Masene koncentracije ($\mu\text{g m}^{-3}$) šest indikatorskih PCB-a u zraku

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	$\mu\text{g m}^{-3}$						Referencija
		PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180	
Potrerillos, Argentina	1995./1996.	6,5	3,1	160	39,1	1,0	NA	18
P. del Inca, Argentina	1995./1996.	1,6	1,0	18,0	5,8	0,6	NA	18
Bloomington, Indiana, SAD	1993.	195	98	78	20	20	10	28
Ulm, Njemačka	1987.	10	24	47	52	52	23	10
Serrahn, Njemačka	1995./96.	3,5	2,5	10,9	3,9	5,4	NA	18
Dortmund Njemačka	1993./94.	128	121	52	34	30	8,2	29
Augsburg, Njemačka	1992./1993.	27,0	19,0	16,0	10,0	11,0	2,4	30
Ny-Ålesund, Norveška	1993.	4,3	2,47	1,28	0,54	0,61	0,16	13
Zapadna obala, Švedska	1990.	NA	NA	9,8	8,5	8,8	2,7	31
Zapadna obala, Švedska	1991./1994.	NA	NA	4,5	4,2	4,5	1,6	31
Lista, Norveška	1992./1995.	NA	NA	41,6	46,2	34,0	6,1	31
London, V.B.	1991./1992.	557	531	117	23,0	26,2	12,0	12
Stevenage, V.B.	1991./1992.	186	109	31,1	9,2	12,9	6,15	12
Cardiff, V.B.	1991./1992.	222	129	91,5	33,4	32,5	17,0	12
Manchester, V.B.	1991./1992.	133	101	84,5	28,0	36,9	24,0	12
Semiruralno područje kod Lancastera, V.B.	1994.	24,7	18,4	6,5	1,5	1,7	11,0	32
Tudor Hill, Bermudi	1992./1993.	78,7	17,6	10,2	1,3	3,2	0,5	33
Barcelona, Španjolska	2005.	56 do 66	26 do 42	22 do 30	<10 do 13	14 do 24	<10	34
Kragujevac, Srbija	2004.	34 do 1812	24 do 11141	21 do 11424	10 do 5096	9 do 5028	1 do 639	23
Ksaver, Hrvatska	1999./2000.	3 do 312	1,6 do 65	1,6 do 223	1,5 do 128	0,5 do 92	<0,5 do 6,8	24
Jakuševac, Hrvatska	2000./2001.	4,7 do 204	2,2 do 172,6	1,2 do 162,5	0,7 do 71,5	1,3 do 54,7	<0,5 do 23	24

snizili su se ili su ostali nepromijenjeni (DDE i DDT). U uzorcima skupljenim na Jakuševcu snizile su se razine HCB-a, α -HCH i β -HCH, a od kongenera PCB-a PCB-52 i PCB-180.

Također je uočeno da razine svih spojeva (koji se pojavljuju u više od 50 % uzoraka) osim HCB-a u uzorcima skupljenim na Ksaverskoj cesti ovise o temperaturi zraka na način karakterističan za organoklorove pesticide i PCB: porastom temperature povisuje se i koncentracija spojeva u zraku. Međutim, to nije slučaj na Jakuševcu, gdje su masene koncentracije spojeva u zraku bile slične kroz cijelu godinu, tj. nisu ovisile o temperaturi.

Usporedba s podacima iz drugih zemalja (tablice 1, 2 i 3) pokazala je da razine organoklorovih (OC) spojeva u zraku skupljenom u Zagrebu nisu visoke te su na razini općega globalnog onečišćenja. Razine toksikološki značajnih kongenera PCB-a u Zagrebu više su nego u nekim neindustrijaliziranim područjima (35, 37), ali su usporedive s razinama u ruralnim

područjima u blizini industrije u Bavarskoj (36) i Chicagu (37). PCB-105 i PCB-118 se, kao i u literaturi, pojavljuju u zraku u višim razinama u odnosu na ostale mono-*ortho* kongenere PCB-a, a prema podacima iz Zagreba njima se priključuje i PCB-123.

OCP I PCB U IGLICAMA CRNOGORIČNOG DRVEĆA

Zaključak koji proizlazi iz većine istraživanja razina OC spojeva u borovim iglicama u svijetu i kod nas jest da su one odličan pasivni bioindikator prosječnog profila onečišćenja okoliša, odnosno zraka. Mogu dati korisne informacije o trendovima onečišćenja i omogućuju relativnu usporedbu između lokacija te određivanje „vrućih točaka” onečišćenja (42). Wyrzykowska i suradnici (43) ih smatraju korisnima i kao pokazatelje povijesne proizvodnje, upotrebe i skladištenja PCB-a. No, nemoguće je dobiti podatke o

Tablica 3 Masene koncentracije (γ / pg m^{-3}) toksikološki značajnih PCB-a u zraku

Lokacija	Vrijeme uzorkovanja	γ / pg m^{-3}											Referencija
		PCB-77	PCB-105	PCB-114	PCB-118	PCB-123	PCB-126	PCB-156	PCB-157	PCB-167	PCB-169	PCB-189	
Bilthoven, Nizozemska	1994.	0,36	0,98	0,08	3,21	0,03	0,03	0,38	0,06	0,18	0,013	0,056	35
Bavarska, Njemačka	2002.	0,52 0,37	0,79 3,24	<GD* 0,16	3,68 10,0	0,18 0,73	0,02 0,03	0,62 1,11	0,08 0,16	0,30 0,44	0,004 0,007	0,096 0,11	36
Dortmund, Njemačka	1993./1994.	4,5	NA	NA	NA	NA	0,48	NA	NA	NA	0,071	NA	29
Barentsovo more	1996.	0,35	0,76	0,08	4,82	NA	0,005	0,21	NA	NA	NA	NA	37
Istočni Arktički ocean	1996.	0,05	0,14	0,02	0,74	NA	0,001	0,03	NA	NA	NA	NA	37
Alert, otok Ellesmere, Kanada	1993./1994.	0,01	0,06	0,05	0,26	NA	0,002	0,05	NA	NA	NA	NA	37
Otok Dunai, Sibir, Rusija	1993.	0,03	0,52	0,07	1,22	NA	0,002	0,05	NA	NA	NA	NA	37
Chicago SAD	1995.	0,42	3,27	0,14	8,61	NA	0,003	0,06	NA	NA	NA	NA	37
Ny Ålesund Norveška	1995.	0,24	NA	NA	NA	NA	0,0009	NA	NA	NA	0,0004	NA	38
Ny Ålesund Norveška	1995.	0,14	NA	NA	NA	NA	0,0006	NA	NA	NA	0,00001	NA	38
Yokohama, Japan	2002./2003.	0,29 do 1,1	0,19 do 2,7	0,042 do 0,24	1,1 do 5,9	0,0051 do 0,68	0,015 do 0,13	0,093 do 0,24	0,029 do 0,089	0,052 do 0,18	0,0034 do 0,055	0,0069 do 0,065	39
Ksaver, Hrvatska	1999./2000.	<0,5	<0,5 do 35,5	<0,5 do 13,8	<0,5 do 23,3	<0,5 do 11,7	<0,5 do 3,6	<0,5 do 1,3	<0,5	<0,5 do 3,9	<0,5 do 2,9	<0,5 do 1,7	24
Jakuševac, Hrvatska	2000./2001.	<0,5 do 7,9	<0,5 do 30	<0,5 do 13,4	<0,5 do 24,1	<0,5 do 17	<0,5 do 9,9	<0,5 do 2,5	<0,5 do 1,1	<0,5 do 3,4	<0,5	<0,5	24

*GD = granice detekcije nisu navedene u radu

apsolutnoj koncentraciji onečišćivača u zraku, kao i o sezonskim promjenama tih koncentracija u zraku zbog mnogih bioloških i atmosferskih faktora koji utječu na njihovu sorpciju (44, 45). Niže temperature pospješuju sorpciju organoklorovih spojeva iz zraka, no uz to su važni i biološki procesi u samoj biljci, snježni pokrivač i stvarne koncentracije onečišćivača u atmosferi (44). S obzirom na to da se biljke međusobno razlikuju po morfološko-fiziološkim karakteristikama, za pravilnu usporedbu razina onečišćivača na različitim mjestima potrebno je uzorkovati i analizirati biljku iste vrste i starosti (44, 46). Nužna su daljnja istraživanja koja će eventualno objasniti način izmjene analiziranih spojeva između zraka i iglica, utjecaj različitih vrsta crnogorice, bioloških procesa kojima su iglice podložne i atmosferskih prilika na unos i akumulaciju analita.

Blais i suradnici su odredili ukupnu koncentraciju 130 kongenera PCB-a u uzorcima iglica smreke i snijega skupljenim u ožujku 1997. i 1998. godine u Kanadi u blizini spalionice smeća iz koje su 1996. godine zbog nezgode između ostalog ispušteni i PCB. Maseni udjel ukupnih PCB-a u uzorcima (jednogodišnje iglice) iz 1997. bio je 128 ng g⁻¹ svježih iglica, a u uzorcima iz 1998. godine 70 ng g⁻¹ svježih iglica. U uzorcima skupljenim na udaljenosti manjoj od 3 km od spalionice smeća najzastupljeniji su bili pentaklorirani do oktaklorirani kongeneri PCB-a, a jednaka zastupljenost kongenera nađena je i u uzorcima snijega (47). Di Guardo i suradnici (46) su istraživali onečišćenje DDT-om na lokalnoj razini kad je iz kemijske tvornice smještene na sjeveru Italije uz švicarsku granicu (dolina Ossola) DDT iscurio u rijeku Toce koja je pritok jezera Maggiore. Posljedično su visoke koncentracije DDT-a nađene u ribama. Tijekom 1999. godine skupljene su iglice smreke na osam lokacija u dolini Ossola te je u njima analizirano šest izomera DDT-a i metabolita. Iglice su odvojene po starosti na polugodišnje, jednogodišnje i dvogodišnje. U blizini tvornice maseni udjeli ukupnog DDT-a bili su između 40 ng g⁻¹ i 50 ng g⁻¹ suhe tvari u svim iglicama bez obzira na starost. Razine DDT-a su opadale s udaljenošću od tvornice. Na udaljenosti od 18 km uz smjer vjetrova maseni udjel DDT-a u iglicama bio je 1,97 ng g⁻¹ suhe tvari, a 19 km niz smjer vjetrova 23,76 ng g⁻¹ suhe tvari. Razine DDT-a u iglicama svih triju starosti pokazivale su isti trend: najviši maseni udjeli izmjereni su u blizini izvora onečišćenja, a s udaljenošću od izvora su se snižavali (46). Na tablicama 4 i 5 prikazani su rasponi masenih udjela organoklorovih pesticida i šest indikatorskih PCB-a

u borovim iglicama skupljenim u svijetu i Hrvatskoj. Visoke razine organoklorovih pesticida u odnosu prema ostalim lokacijama i periodima uzorkovanja izmjerene su u Argentini u uzorcima dvogodišnjih borovih iglica 1994. godine. Razine izomera HCH određene u tim uzorcima objašnjene su njihovom nedavnom upotrebom, a povišene razine izmjerene su i u zraku. Povišeni maseni udjeli HCB-a u uzorcima dvogodišnjih iglica iz Njemačke (uzorkovanih 1994. godine) objašnjeni su blizinom industrije kao potencijalnog izvora HCB-a. U radu Xu i suradnika ispitivane su razine organoklorovih pesticida u različitim područjima glavnoga grada Kine. Najviše koncentracije ΣHCH (α, β, γ i δ-izomeri) su nađene u području prometnog čvorišta (20,8 ng g⁻¹ suhe tvari), što je oko dva puta više od najniže koncentracije nađene kod industrije čelika (11,7 ng g⁻¹ suhe tvari). Maksimalna koncentracija ΣDDT-a nađena je u iglicama skupljenim na području kemijske industrije (113,3 ng g⁻¹), slijede iglice iz stambenog područja blizu tog industrijskog područja (107,8 ng g⁻¹), a najniže koncentracije nađene su opet kod tvornice čelika (12,5 ng g⁻¹). Najviše razine HCB-a nađene su također na području kemijske industrije (5,3 ng g⁻¹) i stambenom području pokraj nje (2,9 ng g⁻¹). Najniže razine nađene su u uobičajenom stambenom području (1,1 ng g⁻¹) (51). U borovim iglicama sakupljenim u ruralnim lokacijama u Švedskoj 1989. i 1994. godine (50, 49), Norveškoj (44) i Češkoj (48) određene su niske razine organoklorovih pesticida. Viši maseni udjeli PCB-a u uzorcima iglica uzorkovanih u Njemačkoj 1989. godine pripisani su blizini industrijske pokrajine Ruhr (50). Najniži maseni udjeli PCB-a određeni su u uzorcima skupljenim na ruralnim lokacijama Norveške i Češke, dok se rasponi masenih udjela u iglicama s ostalih ruralnih lokacija preklapaju s masenim udjelima u iglicama s urbanih lokacija. Niske razine organoklorovih spojeva određene su u šumama ruralnih područja Austrije: u jednogodišnjim iglicama smreke uzorkovanim 1993. godine raspon sume masenih udjela izomera HCH bio je 2,7 ng g⁻¹ do 9,7 ng g⁻¹ suhe tvari, sume masenih udjela DDT-a i metabolita ispod granice detekcije (GD) do 2,4 ng g⁻¹ suhe tvari (GD 0,25 μg kg⁻¹ do 10,5 μg kg⁻¹ ovisno o spoju), sume masenih udjela šest indikatorskih PCB-a <GD do 0,4 ng g⁻¹ suhe tvari te masenih udjela HCB-a 0,3 ng g⁻¹ do 1,1 ng g⁻¹ suhe tvari (57). Literaturnih podataka o razinama toksikološki važnih PCB-a u iglicama crnogorice vrlo je malo. Weiss i suradnici (57) istraživali su koncentracije PCB-77, PCB-126 i PCB-169 u jednogodišnjim iglicama smreke,

ali su njihove razine bile ispod granice detekcije primijenjene metode. U Japanu u Osaki određene su razine PCB-77, PCB-126 i PCB-169 u borovim iglicama skupljenim 1995. godine. Raspon masenih udjela PCB-77 bio je 2,28 pg g⁻¹ do 115 pg g⁻¹, PCB-126 0,12 pg g⁻¹ do 42 pg g⁻¹ i PCB-169 0,8 pg g⁻¹ do 9,44 pg g⁻¹ (58). U Njemačkoj su toksikološki važni PCB-i određivani u jednogodišnjim borovim iglicama skupljenim 1989. godine na dvije ruralne lokacije. Rasponi masenih udjela u suhim iglicama (ng g⁻¹) bili su 0,6 do 2,43 za PCB-118, 0,07 do 0,27 za PCB-156 i 0,11 do 0,85 za PCB-170 (50). U Švedskoj su u suhim jednogodišnjim borovim iglicama skupljenim 1989. godine na četiri ruralne lokacije određeni rasponi masenih udjela (ng g⁻¹) 1 do 2,95 za PCB-118, 0,1 do 0,16 za PCB-156 i 0,09 do 0,17 za PCB-170 (50). U Japanu su istraživane razine *ne-ortho* i *mono-ortho* kongenera PCB-a u borovim iglicama skupljenim na 10 lokacija oko Tokijskog zaljeva. U svim uzorcima uočena je pravilnost što se tiče zastupljenosti pojedinih kongenera. Naime, uvijek je profil *ne-ortho*-supstituiranih kongenera ovakav: PCB-77 > PCB-126 > PCB-169, dok su od *mono-ortho*-supstituiranih kongenera najzastupljeniji kongeneri 118, 105 i 156 (59).

U Hrvatskoj također postoje podaci o organoklorovim spojevima u borovim iglicama, pri čemu se najviše podataka o tome može naći u doktorskoj disertaciji Herceg Romanić (60). Ondje su u svrhu određivanja razina i geografske raspodjele uzorci borovih iglica skupljeni u 16 hrvatskih gradova tijekom razdoblja siječanj – ožujak 1998. godine. U gradu Zagrebu skupljeni su uzorci sa sedam različitih lokacija, jer se željela usporediti raspodjela organoklorovih spojeva unutar velikog urbanog središta, ali i s geografskom raspodjelom istih spojeva u Hrvatskoj. Nadalje, ispitana je raspodjela PCB-a i organoklorovih pesticida u jednogodišnjim i dvogodišnjim iglicama. Raspon masenih udjela OCP-a u jednogodišnjim iglicama bio je od ispod granice određivanja (0,03 ng g⁻¹ suhe tvari) do 4,00 ng g⁻¹ suhih iglica, a PCB-a od ispod granice određivanja do 5,83 ng g⁻¹ suhih iglica.

Iz rezultata je zaključeno da je profil organoklorovih spojeva u jednogodišnjim i dvogodišnjim iglicama sličan, ali zbog duže izloženosti onečišćenju iz zraka razine ovih spojeva u dvogodišnjim iglicama su više. Zbog toga je pri usporedbama razina organoklorovih spojeva u borovim iglicama važno uspoređivati razine u iglicama jednake starosti. Dalje je zaključeno da se nijedno urbano središte ne ističe najvišim ili

najnižim razinama analiziranih spojeva. Izračunom omjera masenih udjela DDE/DDT i α -HCH/ γ -HCH zaključeno je da se lindan i dalje unosi u naš okoliš, dok unos DDT-a pokazuje samo osam od ukupno 22 analizirana uzorka. U uzorcima su najviše zastupljeni γ -HCH, PCB-28 i PCB-101, a najmanje DDD i PCB-180. Uzorci sa zagrebačkog područja sadržavaju više β -HCH (medijan 2,03 ng g⁻¹ suhih iglica) nego uzorci ostalih urbanih središta (medijan 0,59 ng g⁻¹ suhih iglica).

Vremenski trend promjena razina organoklorovih pesticida u borovim iglicama tijekom duljeg razdoblja ispitan je usporedbom masenih udjela spojeva u iglicama skupljenim 1992. (61) i 2000. godine (60). Tih su godina uzorci borovih iglica skupljeni na istom stablu u Križišću i na četiri lokacije na otoku Krku. Rezultati su pokazali opadanje razina većine organoklorovih pesticida, uz nekoliko iznimaka. Prva je β -HCH, čije su razine u 1992. godini bile ispod granice određivanja, koje su ovisno o spoju iznosile od 0,1 ng g⁻¹ do 0,5 ng g⁻¹ suhog uzorka, dok je u 2000. godini ovaj spoj određen u svim uzorcima. Nadalje, tijekom osam godina značajno se smanjio omjer masenih udjela DDE/DDT u uzorcima iglica iz Križišća i Omišlja. U uzorcima iz Križišća 1992. godine omjer DDE/DDT bio je 3, a 2000. godine 0,5. Slično, u uzorcima iz Omišlja je 1992. godine omjer DDE/DDT bio 2, a 2000. godine 0,7. Navedeni podaci upućuju na unos DDT-a u okoliš u razdoblju od 1992. do 2000. godine. S obzirom na to da se DDT na našem području službeno ne upotrebljava već gotovo tri desetljeća, jedino objašnjenje njegova unosa u atmosferu je ili ilegalna upotreba ili prijenos iz krajeva gdje je još u upotrebi. Ranije je spomenuto njegovo slučajno ispuštanje u Italiji (46). Također je poznato da se DDT i danas upotrebljava u Africi, južnoj Aziji, kao i u Srednjoj i Južnoj Americi.

U radu Kožul i Herceg Romanić iz 2008. (55) uspoređene su razine organoklorovih spojeva u iglicama skupljenim 1998. s razinama u iglicama skupljenim 2006. na istim lokacijama na području Zagreba (tablice 4 i 5). Zaključeno je da se razine nisu značajno snizile, dok su se razine nekih spojeva čak i povećale (β -HCH, DDT, PCB-28 i PCB-52). Niski omjeri α -HCH/ γ -HCH (<1) i DDE/DDT (0,47-0,70) ponovno su uputili na svjež unos lindana i DDT-a u naš okoliš.

Razine i raspodjelu organoklorovih spojeva u borovim iglicama, ali skupljenim na hrvatskim planinama također su istraživale Herceg Romanić i Krauthacker (56) (tablice 4 i 5). Uzorkovanje je provedeno na 12 lokacija na 5 hrvatskih planina (Učka, Velebit, Biokovo, Papuk, Ivančica) u 2002. godini.

Tablica 4 Maseni udjeli ($w / ng g^{-1}$) organoklorovih pesticida u suhim borovim iglicama

Država (referencija)	Godina uzorkovanja i opis lokacije	$w / ng g^{-1}$						
		HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	p, p' -DDE	p, p' -DDD	p, p' -DDT
Češka (48)	1988.-93.; 6 ruralnih lokacija	<0,1 do 6	<0,1 do 1,4	<0,1	<0,1 do 9,2	<0,1	NA	<0,1
Njemačka (18)	1993.; 20 urbanih lokacija	3,5 do 6,1	9,5 do 17	3,3 do 7,2	6 do 12	2,9 do 6,8	0,5 do 2,8	2 do 7,8
	1993.; ruralna lokacija	4,1	13	3	8,4	2,4	1,2	2,1
Norveška (44)	1994.; 6 ruralnih lokacija	0,68 do 2,1	0,31 do 2,6	NA	0,11 do 1,9	0,018 do 0,15	NA	0,011 do 0,075
Argentina (18)	1994.; 2 lokacije u Mendozi	0,6 do 1,7	27 do 987	44 do 1041	19 do 482	3 do 10	0,3 do 6,7	5 do 26
	1994.; šuma blizu Potrerillos	0,9 do 1,3	11 do 18	17 do 21	6 do 28	3,2 do 19	0,6 do 0,7	1,2 do 2,6
Švedska (49)	1994.; šuma na Baltičkom poluotoku	0,13 do 0,16	2,09 do 2,3	NA	2,19 do 2,30	NA	NA	0,20 do 0,25
Kina (51)	2002.; Bejing, kemijska tvornica	1,5 do 12,6	3,7 do 11,8	2,0 do 4,5	2,3 do 8,5	1,7 do 28,4	<GD ^a do 7,2	4,1 do 428,3
Kina (52)	2006.; Tibet	0,69 do 4,29	0,25 do 3,41	<0,045 do 0,43	0,14 do 1,77	0,17 do 1,43	0,12 do 0,68	0,58 do 10,3
SAD (54)	1997.; bivša kemijska tvornica	2,4 do 4,9	NA	NA	1,1 do 2,4	0,48 do 1,4	0,61 do 1,3	NA
Hrvatska (55)	2006.; 8 lokacija u Zagrebu	0,33 do 0,80	0,08 do 0,91	2,21 do 5,51	0,1 do 1,03	0,24 do 0,49	<0,04 do 0,36	0,53 do 0,79
Hrvatska (56)	2002.; 12 lokacija na 5 planina u Hrvatskoj	0,18 do 0,61	0,02 do 0,55	1,86 do 5,97	0,04 do 2,69	0,24 do 1,53	<0,02 do 1,46	0,23 do 3,52

NA – nije analizirano

GD – granica detekcije

^a GD=0.003 $ng g^{-1}$ do 0.075 $ng g^{-1}$

Raspon masenih udjela OCP-a u jednogodišnjim iglicama bio je od ispod granice određivanja do 5,97 $ng g^{-1}$, a PCB-a od ispod granice određivanja do 8,52 $ng g^{-1}$ suhih iglica (granica određivanja za sve spojeve iznosila je 0,02 $ng g^{-1}$).

Uočene su geografske razlike u distribuciji organoklorovih spojeva: razine su bile znatno više u uzorcima s planina uz more u odnosu na planine iz unutrašnjosti, planine s južnog Jadrana imale su veće ΣDDT-a i ΣHCH, dok je Učka na sjevernom Jadranu imala veću ΣPCB-a. Omjeri DDE/DDT i α -HCH/ γ -HCH manji od 1 upućuju na nov unos DDT-a i lindana, no kako se oni više službeno ne upotrebljavaju u Hrvatskoj, zaključeno je da su planine svojevrsna barijera zračnim masama prilikom prijenosa tih spojeva te na taj način budu njima i izložene. I u ovom radu nađene su više razine spojeva u dvogodišnjim iglicama u odnosu na jednogodišnje, ali je profil spojeva bio jednak za obje generacije iglica, što znači da je tijekom dvogodišnjeg perioda onečišćenje zraka bilo jednako. Usporedbom ovih rezultata s onima dobivenim

analizom iglica iz urbanih dijelova Hrvatske (62, 63) vidi se da je profil kongenera PCB-a sličan, dok se profili pesticida razlikuju. U iglicama s planina β -HCH i DDT su prisutni u višim koncentracijama nego u iglicama s urbanih područja.

Usporedbom s razinama određenim u iglicama crnogorice u drugim dijelovima svijeta (tablice 4 i 5) može se također zaključiti da su razine izmjerene u nas karakteristične za urbana područja. Naime, razine OC spojeva u planinama i urbanim mjestima u Hrvatskoj su slične. Hrvatska je mala zemlja i naše planine nisu izolirane, već su u blizini naseljenih mjesta i prometnica, pa su razine organoklorovih spojeva nađene u iglicama s tih područja bliže razinama s urbanih područja. Usporedbom razina nađenih u iglicama s naših planina (56) s onima u iglicama iz Španjolske (53) i Italije (64) vidi se da su razine analiziranih OC-a u našim iglicama slične onima iz Španjolske, dok su nešto više od onih iz Italije.

Visoke planine diljem svijeta su različite s obzirom na svoju lokaciju, ali zajedničke su im niske

Tablica 5 Maseni udjeli ($w / ng g^{-1}$) šest indikatorskih PCB-a u suhim borovim iglicama

Država (referencija)	Godina uzorkovanja i opis lokacije	$w / ng g^{-1}$					
		PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
Češka (48)	1988.-93.; 6 ruralnih lokacija	<0,1	<0,1	<0,1	NA	NA	NA
Njemačka (18)	1993.; 20 urbanih lokacija	0,4 do 0,9	0,3 do 0,5	0,4 do 0,9	0,7 do 1,3	0,3 do 0,5	NA
	1993.; ruralna lokacija	0,5	0,4	0,6	0,8	0,4	NA
Norveška (44)	1994.; 6 ruralnih lokacija	0,01 do 0,18	0,031 do 0,13	0,037 do 0,11	0,039 do 0,11	0,017 do 0,1	0,022 do 0,056
Argentina (18)	1994.; 2 lokacije u Mendozi	0,2 do 0,7	0,3 do 1,2	0,8 do 2,7	<GD -6	0,5 do 2,0	NA
	1994.; šuma blizu Potrerillos	0,8 do 1,5	0,1 do 0,2	0,7 do 0,9	<GD -0,3	<GD -0,1	NA
Njemačka (50)	1989.; 20 ruralne lokacije	0,21 do 25,56*	0,42 do 5,73*	2,17 do 5,38*	1,65 do 3,75*	1,51 do 2,27*	0,17 do 0,43*
Švedska (50)	1989.; 4 ruralne lokacije	0,1 do 0,18	0,23 do 0,7	0,41 do 2,07	0,5 do 0,82	0,67 do 1,6	0,14 do 0,38
Španjolska (53)	2002.; Pireneji	0,18 do 0,25	0,55 do 0,80	0,79 do 1,2	0,60 do 1,0	0,50 do 0,85	0,29 do 0,69
SAD (54)	1997.; bivša kemijska tvornica	NA	0,95 do 1,4	1,8 do 2,8	0,51 do 1,6	0,8 do 1,7	0,69 do 1,1
Hrvatska (55)	2006.; 8 lokacija u Zagrebu	1,94 do 3,48	1,73 do 4,45	1,17 do 2,19	0,94 do 1,34	0,77 do 1,12	0,31 do 0,44
Hrvatska (56)	2002.; 12 lokacija na 5 planina u Hrvatskoj	0,13 do 8,52	0,07 do 3,03	0,65 do 1,38	0,35 do 1,11	0,37 do 0,68	0,02 do 0,62

* - blizina industrijske pokrajine Ruhr

NA – nije analizirano

GD – granica detekcije

^bGD=24 pg g⁻¹ do 250 pg g⁻¹ suhe mase

temperature tijekom dana i relativno viša precipitacija nego u nizinama; u većini slučajeva imaju dugotrajni snježni pokrivač. Brzina vjetra i Sunčevo zračenje veći su nego u nizinama, dok je tlak zraka manji. Sve te karakteristike utječu na ponašanje organskih onečišćivala i ono može biti znatno drukčije nego u nizinama, a u nekim slučajevima može doći i do povećanja razina nekih zagađivala na višim nadmorskim visinama u odnosu na nizine u okolici (65).

Prije spomenuti rezultati analize zraka skupljenog na Ksaverskoj cesti i Jakuševcu pokazali su da je na obje lokacije od organoklorovih pesticida najviša masena koncentracija određena za γ -HCH, a najniža za DDD. Među indikatorskim PCB-ima najzastupljeniji su bili PCB-101, PCB-52 i PCB-28, dok su masene koncentracije PCB-180 bile najniže. Od toksikološki važnih PCB-a najčešće su u zraku detektirani mono-*ortho*-supstituirani kongeneri PCB-118, PCB-123 i PCB-105. Ovi su rezultati u skladu s rezultatima dobivenim analizom organoklorovih spojeva u borovim iglicama.

OCP I PCB U MAJČINU MLIJEKU

Postojani organoklorovi spojevi razgrađuju se u tijelu vrlo slabo odnosno vrlo sporo te se zbog svoje lipofilnosti vežu na masti prisutne u organizmu, između ostalog i u mlijeku. Određivanje PCB-a i OCP-a u majčinu mlijeku u prednosti je pred ostalim tipovima ljudskih uzoraka zbog neinvazivnosti tehnike uzorkovanja. Međutim, ograničenja su spol i dob, jer se dobivaju samo podaci o izloženosti žena, i to u njihovoj reproduktivnoj dobi. Nekoliko faktora utječe na razine organoklorovih spojeva u mlijeku. To su redni broj i trajanje laktacije, jer se tim procesom iz tijela majke izlučuju organoklorovi spojevi; dob majke, jer se pretpostavlja da se s godinama izloženosti povećava količina tih spojeva u tijelu; prehrambene navike, jer se smatra da je glavni put unosa u organizam hrana životinjskog podrijetla. Razine PCB-a i OCP-a u majčinu mlijeku najčešće se prikazuju s obzirom na količinu masti, što omogućuje njihovu usporedbu s razinama izmjerenim u krvi ili masnom tkivu. Činjenica da se organoklorovi spojevi podjednako

raspodjeljuju između tkiva koja sadržavaju masti (66) omogućuje usporedbu izloženosti ljudi i onda kad nije uzorkovana i analizirana ista vrsta uzorka.

Na tablici 6 prikazane su razine organoklorovih pesticida u majčinu mlijeku iz raznih krajeva svijeta i Hrvatske. Vidljivo je da su razine β -HCH, DDE-a i DDT-a uglavnom više od razina ostalih OCP-a. Najzastupljeniji izomer HCH u majčinu mlijeku je β -HCH. Vrlo je postojan te je u skoro svim istraživanjima gotovo u pravilu detektiran u višim razinama od ostalih HCH-izomera. Raspon razina HCB-a je širok i smatra se da na razine utječe stupanj industrijaliziranosti. Visoki maseni udjeli DDT-a izmjereni su u uzorcima iz zemalja u kojima je njegova primjena još uvijek moguća pa su tako najviši maseni udjeli DDT-a izmjereni u majčinu mlijeku uzorkovanom u Tunisu, Iranu, Hong Kongu i Brazilu. Međutim, u zemljama

gdje se DDT više ne primjenjuje njegove su se razine u majčinu mlijeku snizile. U Švedskoj su uspoređivani maseni udjeli DDT-a i DDE-a izmjereni u majčinu mlijeku 1967. i 1997. godine. Maseni udjel DDT-a 1997. godine bio je 1 % od masenog udjela određenog 1967. godine, a maseni udjel DDE-a 5 % od masenog udjela određenog 1972. godine (89). U Hong-Kongu je također unutar deset godina zabilježen pad masenih udjela DDT-a u majčinu mlijeku te je 1982. godine bio 2,17 $\mu\text{g g}^{-1}$ masti, a 1999./2000. 0,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ masti (68).

Praćenje razina organoklorovih spojeva u majčinom mlijeku u Hrvatskoj je započelo sedamdesetih godina 20. stoljeća (85, 86). Prema podacima iz tablice 6 vidljivo je da su razine HCB-a, β -HCH i DDE-a padale do 1991. godine, a zatim se zadržale na približno istom nivou. Medijan masenih udjela α -HCH i DDD-a bio

Tablica 6 Maseni udjeli ($w / \text{ng g}^{-1}$ masti) organoklorovih pesticida u majčinom mlijeku

Mjesto i godina uzorkovanja	w / ng g ⁻¹							referencija		
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	DDT	DDE	DDD	HCB			
Rusija, 1993.	4,5	853	0,4	178	1269	8,2	129	67		
H. Kong, 1999.	NA	950	NA	390	2480	NA	NA	68		
Italija (Rim), 1998.-2001.	NA	NA	NA	44	440	NA	51	69		
Češka (Prag), 2000.	NA	56	NA	81	1017	NA	318	70		
Poljska, 2000.-2001.	0,3	19,1	0,5	76,6	1114	3,7	22,5	71		
Tajvan, 2000.-2001.	NA	1,9	1,5	23	310	NA	NA	72		
Brazil, 2001.-2002.	NA	NA	NA	340,2	34,9	74,3	NA	73		
H. Kong, 2001.-2002.	NA	NA	NA	99	1380	6	NA	74		
Indonezija, 2001.-2003.	0,1	15,4	0,5	80	930	2	2	75		
Australija, 2002.-2003.	0,06	79,6	0,2	8,9	311,18	0,15	17,7	76		
Tunis, 2002.-2003.	NA	50	8	1015	2421	279	260	77		
Turska, 2003. ^a	<0,05	2,1	0,4	0,9	31,3	0,07	0,3	78		
Rusija, 2003.-2004.	10	800	0,5	50	600	2,2	100	79		
Kina, 2003.-2005.	17,5	214,3	8,4	NA	1087,6	NA	33,5	80		
Poljska, 2004.	NA	13,3	0,8	50,8	817	NA	32,2	81		
Indija (N.Delhi), 2004.-2006.	4,6	240	82	210	1200	24	3,2	82		
Meksiko, 2005.-2006.	308	612	376	210	3041	NA	91,6	83		
Iran (Noushahr), 2006.	1044	1610	350	460	1814	10	630	84		
Zagreb, Hrvatska	1981./1982.	NA	280	NA	180	1900	NA	210	85 ^b	
	1985.	<GO	230	<GO	130	1060	<GO	210		
	1986./1987.	<GO	170	60	70	1480	<GO	120		
	1987./1989.	<GO	40	<GO	<GO	620	<GO	60		
	1990./1991.	<GO	40	<GO	<GO	450	<GO	20		
	1991./1993.	<GO	24	2	<GO	282	<GO	15		86 ^c
	1994./1995.	<GO	35	5	9	247	<GO	11		
	2000.	2	20	19	19	257	2	13		
	2002./2003.	2	12	14	13	104	<1,64	5		88

^a maseni udjeli izraženi u ng g⁻¹ mokre mase

NA – nije analizirano

GO – granica određivanja

^b GO=0,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ do 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$

^c GO=0,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ do 2 $\mu\text{g kg}^{-1}$

je ispod granice određivanja (navedene ispod tablice 6) svake godine sve do 2000. kada su detektirani u uzorcima. U uzorcima iz 1994./95. ponovo je detektiran DDT nakon osam godina, a njegova je razina još viša u 2000. godini. Također je porasla razina γ -HCH. Dva su moguća objašnjenja za porast razina navedenih spojeva u uzorcima skupljenim 2000. godine. Prvo je činjenica da su do 1990. godine spojevi analizirani na punjenim plinskromatografskim kolonama i slabije osjetljivim plinskromatografskim sustavima te su granice određivanja bile više. Danas je granica određivanja niža zbog upotrebe djelotvornijih kapilarnih kolona i veće osjetljivosti detektora. Zbog toga je moguće da porasta u razinama spojeva u majčinu mlijeku poslije 1990. i nema, tj. da je porast prividan zbog poboljšane djelotvornosti i osjetljivosti plinskromatografske analize. Drugo moguće objašnjenje je da su promjene razina uzrokovane prijenosom pesticida s velikih udaljenosti iz područja gdje se još uvijek upotrebljavaju. Lindan se u nas u promatranom razdoblju redovito upotrebljavao, iako uz određena ograničenja, što pokazuju i rezultati dobiveni analizom uzoraka skupljenih 2000. godine.

Iz tablice 6 vidljiv je značajan pad razina organoklorovih pesticida u majčinu mlijeku (oko 60 % i više, ovisno o spoju) između 1981./82. i 1987./89. godine, dok je kasnijih godina trend snižavanja manji. Najzastupljeniji organoklorovi pesticidi u svim uzorcima su DDE i β -HCH. DDT se ne rabi u Hrvatskoj već tridesetak godina, a iz omjera DDE/DDT koji je znatno veći od 1 vidljivo je da zaista nije bilo nedavnog unosa DDT-a u ljude. Zbog toga se može zaključiti da je DDE u mlijeku posljedica prijašnjeg unosa DDT-a koji se zatim metabolizirao u DDE i deponirao u tkiva koja sadržavaju masti, u ovom slučaju u majčino mlijeko. I DDD u sisavcima nastaje biotransformacijom iz DDT-a, ali se taj metabolit dalje razgrađuje u DDE te ga zato u mlijeku ima puno manje. Tehnička smjesa izomera HCH, koja sadržava β -HCH, također se ne rabi u Hrvatskoj te viši maseni udjel β -HCH u odnosu na ostale spojeve i izomere HCH upućuje na veću postojanost ovog izomera. Omjer α -HCH/ γ -HCH je nizak, <1, što znači da postoji skorašnji unos lindana u našu populaciju. Međutim, usprkos upotrebi lindana u Hrvatskoj maseni udjeli ovog pesticida u majčinu mlijeku nisu visoki, što upućuje na relativno brzu eliminaciju lindana iz organizma. Maseni udjeli HCB-a u majčinu mlijeku mogu se objasniti njegovim kontinuiranim unosom u okoliš i u ljude.

Iz tablice 7 vidljivo je da je raspon razina različitih kongenera PCB-a u majčinu mlijeku uzorkovanom diljem svijeta širok. Maseni udjeli ne-*ortho*-supstituiranih kongenera PCB-a reda su veličine pg g^{-1} masti, a ostalih kongenera su tisuću puta veći: ng g^{-1} masti. Razine indikatorskih PCB-a u majčinu mlijeku uvijek su više nego toksikološki važnih PCB-a. Maseni udjeli ne-*ortho*-supstituiranih PCB-a slijede niz: PCB-126>PCB-169>PCB-77. Od indikatorskih kongenera PCB-a najzastupljeniji su PCB-138, PCB-153 i PCB-180, a od mono-*ortho* PCB-a PCB-118 i PCB-156. Najviše razine toksikološki važnih PCB-a izmjerene su u uzorcima mlijeka iz Češke, Rusije i Kine, a najniže iz Italije, Švedske i Japana. Raspon masenih udjela indikatorskih PCB-a bio je širok: visoke razine izmjerene su u uzorcima majčina mlijeka iz Irana, Meksika, Češke i Rusije, a niske u uzorcima iz Turske i Srbije.

Raspon masenih udjela 20 analiziranih kongenera PCB-a u majčinu mlijeku skupljenom u Zagrebu i na Krku 2000. godine bio je od ispod granice određivanja ($1,64 \text{ ng g}^{-1}$ masti) do 213 ng g^{-1} masti. Profil masenih udjela na obje lokacije vrlo je sličan: najviši maseni udjeli određeni su za PCB-153, PCB-138 i PCB-180. Od toksikološki važnih najzastupljeniji su PCB-170, PCB-118 i PCB-156 (87).

U Hrvatskoj postoje podaci o razinama ukupnih PCB-a (određivanih prema standardnoj smjesi Aroclor 1260) u majčinu mlijeku od 1981. godine. Usporedbom medijana masenih udjela ukupnih PCB-a u uzorcima iz 1981./82. i u uzorcima iz 1987./89. godine uočava se sniženje razine PCB-a od oko 50 %. Od 1989. godine do 1995. godine razine ukupnih PCB-a u majčinu mlijeku snižavale su se sporije. U taj se trend uklapaju i rezultati istraživanja provedenih u 2000. godini prema kojima je medijan masenih udjela ukupnih PCB-a u uzorcima majčina mlijeka skupljenim u Zagrebu bio 230 ng g^{-1} masti (88). Na temelju ovih rezultata može se zaključiti da se nakon 1989. godine maseni udjeli PCB-a u majčinu mlijeku nisu značajno smanjili, tj. da se smanjuju vrlo sporo.

Usporede li se maseni udjeli PCB-a u mlijeku dojilja iz Hrvatske s razinama istih spojeva u majčinu mlijeku iz raznih krajeva svijeta, uočava se da Hrvatska ne pripada ni skupini država s najvišim, ali ni s najnižim razinama. Usporedbom masenih udjela organoklorovih pesticida u mlijeku žena iz Hrvatske s podacima iz drugih država uočava se da su DDE i β -HCH najzastupljeniji spojevi i u svijetu i u Hrvatskoj.

Tablica 7 Maseni udjeli ($w / ng g^{-1}$ masti) indikatorskih i toksikološki značajnih PCB-a u majčinom mlijeku

Mjesto i godina uzorkovanja	indikatorski PCB								referencija			
	28	52	101	138	153	180						
Rusija, 1993.	4,1	4,5	3,7	97,1	127	37,9			67			
Švedska, 1996.-2006.	2,8	NA	NA	29	58	28			90			
Češka (Prag), 2000.	NA	NA	NA	164	264	182			70			
Poljska, 2000.-2001.	0,81	1,11	0,03	35,3	45,6	24,4			71			
Italija (Rim), 2000.-2001.	3,5	0,26	0,59	58	77	56			91			
Grčka, 2002.-2004.	1,12	0,73	0,86	24	43,9	23,8			92			
Turska, 2003. ^a	0,03	NA	NA	0,19	0,34	0,15			78			
Srbija, 2003. ^a	0,11	0,11	0,2	1,07	1,1	0,64			93			
Kina, 2003.-2005.	0,55	NA	1,39	47,93	8,38	20,89			80			
Poljska, 2004.	NA	NA	0,8	25,6	39,8	30,3			81			
Meksiko, 2005.-2006.	1265	73	86	39	112	<GD ^a			83			
Iran, 2006.	620	706	150	90	220	40			84			
Zagreb, Hrvatska	1992.	4,2	1,2	1,5	67,8	99,8	45,0			94		
	1995.	2,8	20,3	16,9	83,5	92,9	45,1			95		
	1998./1999.	20	35	6	19	10	22			96		
	2000.	8,3	12,5	3,0	33,1	41,5	13,2			87		
	2002./2003.	7	8	<1,64	26	29	13			88		
	ne-ortho PCB			mono-ortho PCB						referencija		
	77	126	169	105	114	118	123	156	157		167	189
Rusija, 1993.	0,16	0,11	0,03	11,8	NA	63,2	NA	14,6	5,6	NA	NA	67
Švedska, 1996.-2006.	NA	0,04	0,02	1,3	NA	11	NA	4,5	NA	1,3	NA	90
Rim, Italija, 1998.-2000.	0,004	0,04	0,03	2,87	0,89	14,1	<GD ^b	7,65	1,48	2,9	0,67	69
Češka, 1999.-2000.	0,02	0,14	0,06	3,65	NA	29,5	NA	29,8	2,78	11,2	3,09	97
Japan, 1999.-2000.	0,04	0,06	0,04	1,94	0,57	9,27	0,14	3,5	0,73	0,98	0,24	98
Njemačka, 2000.-2003.	<GD ^c	0,07	0,03	2,04	0,68	11,9	0,26	7,22	0,94	2,05	0,63	99
Kina, 2003.-2005.	12,5	NA	NA	2,14	3,13	4,04	NA	NA	NA	NA	NA	80
Zagreb, 1998./1999.	<GD	<GD	<GD	3	<GD	4	<GD	4	<GD	<GD	<GD	96 ^d

^a maseni udjeli izraženi u $ng g^{-1}$ mokre mase

GD=granica detekcije

GO=granic određivanja

^b GD=0,2 $pg g^{-1}$ masti

^c GD < 1 $pg g^{-1}$ masti

^d GO=0,01 $\mu g L^{-1}$ do 0,05 $\mu g L^{-1}$ konačne otopine; izražen medijan

ZAKLJUČAK

Podaci o učestalosti i razinama pojedinih organoklorovih pesticida i kongenera PCB-a u različitim vrstama uzoraka ukazuju na određene razlike u opterećenosti okoliša i ljudi ovim spojevima. γ -HCH određen je u najvišoj koncentraciji u uzorcima zraka i borovih iglica, ali ne i u ljudima. U ljudima su najzastupljeniji DDE i β -HCH. Indikatorski kongeneri PCB-a također su različito zastupljeni u okolišu i ljudima. U zraku i borovim iglicama više su koncentracije hlapljivijih nižekloriranih PCB-a kao PCB-28, PCB-52 i PCB-101, a u ljudima postojanijih višekloriranih PCB-a poput PCB-138, PCB-153 i PCB-180. Zrak je kao dio okoliša direktno izložen svim izvorima PCB-a i organoklorovih pesticida.

Spojevi koji su dospjeli u zrak posljedično se sorbiraju u borovim iglicama. Stoga je logično da su u zraku i borovim iglicama zastupljeniji hlapljiviji spojevi poput nižekloriranih PCB-a i lindana, dok su razine manje hlapljivih spojeva niže. Dobar je primjer PCB-180 čije su razine i u zraku i u borovim iglicama niže od razina ostalih indikatorskih kongenera PCB-a. PCB-180 kao najmanje hlapljiv od svih indikatorskih kongenera ne podliježe procesu hlapljenja u jednakoj mjeri kao niže klorirani PCB. S druge strane, nestabilniji spojevi poput nižekloriranih PCB-a i γ -HCH brže se metaboliziraju i izlučuju iz organizma ljudi (60), dok se spojevi stabilniji na metaboličke procese poput β -HCH, DDE, PCB-138, PCB-153 i PCB-180 deponiraju u tkiva koja sadržavaju masti. Uočene su i određene sličnosti s obzirom na pojavu pojedinih

organoklorovih pesticida i kongenera PCB-a u ljudima i okolišu. DDD je i u ljudima i u okolišu određen u najnižim koncentracijama. Toksikološki važni PCB-i su i u ljudima i u okolišu zastupljeni manje od ostalih kongenera, a tri najtoksičnija PCB-a (PCB-77, PCB-126 i PCB-169) detektiraju se najrjeđe. I u ljudima i u okolišu od navedenih je kongenera PCB-a najučestaliji PCB-118. Po razinama organoklorovih spojeva u zraku i iglicama može se uočiti razlika između udaljenih, nenaseljenih i urbanih područja, a isto tako se dosta pouzdano mogu odrediti i lokacije izvora onečišćenja (tzv. "vruće točke"). Razine PCB-a tako su više u uzorcima s urbanog područja, dok su razine pesticida više u onima gdje su se vjerojatno u prošlosti oni primjenjivali u poljoprivredi. Razina HCB-a obično je pokazatelj industrijske aktivnosti.

Različita zastupljenost pojedinih kongenera organoklorovih pesticida i PCB-a u različitim vrstama uzoraka može se objasniti različitim izvorima i putovima unosa i/ili procesima razgradnje u pojedinoj matrici. Valja naglasiti da je sniženje koncentracija PCB-a i organoklorovih pesticida u zraku važan korak, jer se ovi spojevi sorbiraju iz zraka u bilje, a upravo je unos u bilje prvi korak zagađivanja kopnenog ekosustava odnosno akumuliranja u hranidbenom lancu.

Razine organoklorovih spojeva u Hrvatskoj mogu se smatrati posljedicom prijašnje upotrebe organoklorovih spojeva i danas su na razini globalnog onečišćenja biosfere ovim spojevima. Prikazani rezultati podupiru tezu (100) da se razine organoklorovih spojeva vrlo sporo snižavaju ili se uopće ne mijenjaju. Organoklorovi spojevi će se zbog svoje postojanosti, novog unosa u okoliš i/ili prijenosa na velike udaljenosti zadržati i kružiti između pojedinih dijelova okoliša još dugi niz godina.

Zahvala

Rad je napisan u okviru projekta „Organska onečišćenja u okolišu – raspodjela, interakcije, izloženost ljudi” (br. 022-0222882-2896) koji podupire Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA

- Breivik K, Alcock R, Li YF, Bailey RE, Fiedler H, Pacyna JM. Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories. *Environ Pollut* 2004;128:3-16.
- Li YF, Macdonald RW. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Sci Total Environ* 2005;342:87-106.
- Breivik K, Pacyna JM, Münch J. Use of α -, β - and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *Sci Total Environ* 1999;239:151-63.
- Li YF, Zhulidov AV, Robarts RD, Korotova LG, Zhulidov DA, Gurtovaya TYu, Ge LP. Dichlorodiphenyltrichloroethane usage in the former Soviet Union. *Sci Total Environ* 2006;357:138-45.
- Tompić T, Šimunić-Mežnarić V, Posedi M, Blažeka B. Pesticidi u hrani. *Hrvatski časopis za javno zdravstvo* 2007 [pristup 10. svibnja 2010.]. Dostupno na <http://www.hcjz.hr/clanak.php?id=13156&rnd=>.
- Pravilnik o popisu postojećih aktivnih tvari koje nisu dopuštene u biocidnim pripravcima. *Narodne novine* 90/2008.
- Tanabe S, Kunisue T. Persistent organic pollutants in human breast milk from Asian countries. *Environ Pollut* 2007;146:400-13.
- APO d.o.o., usluge zaštite okoliša. Inventar polikloriranih bifenila (PCB-a) u Republici Hrvatskoj, 2003 [pristup 10. svibnja 2010.]. Dostupno na <http://www.cro-cpc.hr/projekti/pops/PCB%20Izvjestaj.pdf>.
- WHO European Centre for Environment and Health. Environmental Health in Europe No. 3., Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk; second round of WHO-coordinated exposure studies 1996 [pristup 10. svibnja 2010.]. Dostupno na http://whqlibdoc.who.int/euro/1994-97/EUR_ICP_EHP_M02_03_05.pdf.
- Ballschmitter 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.
- Murayama H, Takase Y, Mitobe H, Mukai H, Ohzeki T, Shimizu K, Kitayama Y. Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan. *Chemosphere* 2003;52:683-94.
- Halsall CJ, Lee RMG, Coleman PJ, Burnett V, Harding-Jones P, Jones KC. PCBs in U.K. air. *Environ Sci Technol* 1995;29:2368-76.
- Oehme M, Haugen JE, Schlabach M. Seasonal changes and relations between levels of organochlorines in Arctic ambient air: First results of an all-year-round monitoring program at Ny-Alesund, Svalbard, Norway. *Environ Sci Technol* 1996;30:2294-304.
- Karlsson H, Muir DCG, Teixeira CF, Burniston DA, Strachan WMJ, Hecky RE, Mwita J, Bootsma HA, Grift NP, Kidd KA, Rosenberg B. Persistent chlorinated pesticides in air, water, and precipitation from the Lake Malawi area, southern Africa. *Environ Sci Technol* 2000;34:4490-5.
- Iwata H, Tanabe S, Ueda K, Tatsukawa R. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal region, Russia. *Environ Sci Technol* 1995;29:792-801.
- Oehme M, Haugen J-E, Schlabach M. Ambient air levels of persistent organochlorines in spring 1992 at Spitsbergen and the Norwegian mainland: comparison with 1984 results and quality control measures. *Sci Total Environ* 1995;160/161:139-52.

17. Nerín C, Polo T, Domeño C, Echarrí I. Determination of some organochlorine compounds in the atmosphere. *Int J Environ Anal Chem* 1996;65:83-94.
18. 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.
19. Babu Rajendran R, Venugopalan VK, Ramesh R. Pesticide residues in air from coastal environment, south India. *Chemosphere* 1999;39:1699-706.
20. Yang Y, Li D, Mu D. Levels, seasonal variations and sources of organochlorine pesticides in ambient air of Guangzhou, China. *Atmos Environ* 2008;42:677-87.
21. Li J, Zhu T, Wang F, Qiu XH, Lin WL. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicol Environ Saf* 2006;63:33-41.
22. Alegria H, Bidleman TF, Figueroa MS. Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. *Environ Pollut* 2006;140:483-91.
23. Turk M, Jakšić J, Vojinović Miloradov M, Klanova J. Post-war levels of persistent organic pollutants (POPs) in air from Serbia determined by active and passive sampling methods. *Environ Chem Lett* 2007;5:109-13.
24. Herceg Romanić S, Krauthacker B. Comparison of ambient air levels of PCBs and organochlorine pesticides at two sites in Zagreb, Croatia. *Bull Environ Contam Toxicol* 2003;71:1034-41.
25. Haugen JE, Wania F, Ritter N, Schlabach M. Hexachlorocyclohexanes in air in southern Norway. Temporal variation, source allocation, and temperature dependence. *Environ Sci Technol* 1998;32:217-24.
26. Aulagnier F, Poissant L, Brunet D, Beauvais C, Pilote M, Deblois C, Dassylva N. Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): Occurrence and concentrations in 2004. *Sci Total Environ* 2008;394:338-48.
27. Ozcan S, Aydin ME. Organochlorine pesticides in urban air: concentrations, sources, seasonal trends and correlation with meteorological parameters. *Clean* 2009;37:343-8.
28. Panshin SY, Hites RA. Atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls at Bloomington, Indiana. *Environ Sci Technol* 1994;28:2008-13.
29. Hiester E, Bruckmann P, Böhm R, Eyneck P, Gerlach A, Mülder W, Ristov H. Pronounced decrease of PCDD/PCDF burden in ambient air. *Chemosphere* 1997;34:1231-43.
30. Kaupp H, Dörr G, Hippelein M, McLachlan MS, Hutzinger O. Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany. Part IV: Atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene. *Chemosphere* 1996;32:2029-42.
31. Haugen J-E, Wania F, Lei YD. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of southern Norway. *Environ Sci Technol* 1999;33:2340-5.
32. Lee RGM, Jones KC. The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location. *Environ Sci Technol* 1999;33:705-12.
33. Panshin SY, Hites RA. Atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls at Bermuda. *Environ Sci Technol* 1994;28:2001-7.
34. Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL. Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. *Chemosphere* 2008;73:990-8.
35. Garcia AL, Den Boer AC, De Jong APJM. Determination of non- and mono-ortho-polychlorinated biphenyls in background ambient air. *Environ Sci Technol* 1996;30:1032-7.
36. Kerst M, Waller U, Peichl L, Reifenhäuser W, Körner W. Dioxin-like PCBs and PCDD/PCDF in ambient air, grass, kale and sewage sludge samples in southern Germany. *Organohal Compounds* 2002;57:273-6.
37. Harner T, Kyčín H, Bidleman TF, Halsall C, Strachan WMJ, Barrie LA, Fellin P. Polychlorinated naphthalenes and coplanar polychlorinated biphenyls in Arctic air. *Environ Sci Technol* 1998;32:3257-65.
38. Schlabach M, Biseth A, Gundersen H. Sampling and measurement of PCDD/PCDF and non-ortho PCB in Arctic air at Ny-Ålesund, Spitsbergen. *Organohal Compounds* 1996;28:325-9.
39. Kim K-S, Masunaga S. Behavior and source characteristic of PCBs in urban ambient air of Yokohama, Japan. *Environ Pollut* 2005;138:290-8.
40. Fingler S, Tkalčević B, Fröbe Z, Drevnkar V. Analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in rain and snow. *Analyst* 1994;119:1135-40.
41. Herceg Romanić S, Krauthacker B. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air collected in Zagreb, Croatia. *Bull Environ Contam Toxicol* 2000;64:811-6.
42. Hellström A, Kylin H, Strachan WMJ, Jensen S. Distribution of some organochlorine compounds in pine needles from Central and Northern Europe. *Environ Pollut* 2004;128:29-48.
43. Wyrzykowska B, Bochentin I, Hanari N, Orlikowska A, Falandysz J, Yuichi H, Yamashita N. Source determination of highly chlorinated biphenyl isomers in pine needles - Comparison to several PCB preparations. *Environ Pollut* 2006;143:46-59.
44. 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.
45. Klánová J, Cupr P, Baráková D, Seda Z, Anđel P, Holoubek I. Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites? *Environ Pollut* 2009;157:3248-54.
46. Di Guardo A, Zaccara S, Cerabolini B, Acciari M, Terzaghi G, Calamari D. Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. *Chemosphere* 2003;52:789-97.
47. Blais JM, Froese KL, Kimpe LE, Muir DCG, Backus S, Comba M, Schindler DW. Assessment and characterization of polychlorinated biphenyls near a hazardous waste incinerator: analysis of vegetation, snow, and sediments. *Environ Toxicol Chem* 2003;22:126-33.
48. Holoubek I, Kořinek P, Šeda Z, Schneiderová E, Holoubková I, Pačl A, Triska J, Cudlin P, Čáslavský J. The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. *Environ Pollut* 2000;109:283-92.
49. Kylin H, Hellström A, Nordstrand E, Zaid A. Organochlorine pollutants in Scots pine needles-biological and site related variation within a forest stand. *Chemosphere* 2003;51:669-75.
50. Kylin H, Grimvall E, Östman C. Environmental monitoring of polychlorinated biphenyls using pine needles as passive samplers. *Environ Sci Technol* 1994;28:1320-4.

51. Xu D, Deng L, Chai Z, Mao X. Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China. *Chemosphere* 2004;57:1343-53.
52. Yang R, Yao T, Xu B, Jiang G, Zheng X. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in conifer needles in the southeast Tibetan Plateau. *Environ Pollut* 2008;153:92-100.
53. Grimalt JO, van Drooge BL. Polychlorinated biphenyls in mountain pine (*Pinus uncinata*) needles from Central Pyrenean high mountains (Catalonia, Spain). *Ecotoxicol Environ Saf* 2006;63:61-7.
54. Loganathan BG, Kumar KS, Seaford KD, Sajwan KS, Hanari N, Yamashita N. Distribution of persistent organohalogen compounds in pine needles from selected locations in Kentucky and Georgia, USA. *Arch Environ Contam Toxicol* 2008;54:422-39.
55. Kožul D, Herceg Romanić S. Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected in Zagreb. *Bull Environ Contam Toxicol* 2008;81:339-42.
56. Herceg Romanić S, Krauthacker B. Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected on Croatian mountains. *Fresen Environ Bull* 2008;17:803-9.
57. Weiss P, Lorbeer G, Scharf S. Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites. *Chemosphere* 2000;40:1159-71.
58. Aozasa O, Ikeda M, Nakao T, Ohta S, Miyata H, Huang CW, Tsai HT. Air pollution by PCDDs, PCDFs and non-ortho coplanar PCBs in Japan using pine needles as a biomonitoring indicator. *Organohal Compounds* 1996;28:181-6.
59. Hanari N, Horii Y, Okazawa T, Falandysz J, Bochenin I, Orlikowska A, Puzyn T, Wyrzykowska B, Yamashita N. Dioxin-like compounds in pine needles around Tokyo Bay, Japan in 1999. *J Environ Monit* 2004;6:305-12.
60. Herceg Romanić S. Analiza tragova organoklorovih pesticida i kongenera polikloriranih bifenila u zraku, bilju, humanom mlijeku i serumu [disertacija]. Zagreb: Prirodoslovno matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2004.
61. Krauthacker B, Herceg Romanić S, Reiner E. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in vegetation samples collected in Croatia. *Bull Environ Contam Toxicol* 2001;66:334-41.
62. Herceg Romanić S, Krauthacker B. Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected at urban sites in Croatia. *Bull Environ Contam Toxicol* 2004;72:1203-10.
63. Herceg Romanić S, Krauthacker B. Distribution of persistent organochlorine compounds in one-year and two-year old pine needles. *Bull Environ Contam Toxicol* 2006;77:143-8.
64. Nizzeto L, Jones KC, Gramatica P, Papa E, Cerabolini B, Di Guardo A. Accumulation of persistent organic pollutants in canopies of different forest types: Role of species composition and altitudinal - temperature gradient. *Environ Sci Technol* 2006;40:6580-6.
65. Daly GL, Wania F. Organic contaminants in mountains. *Environ Sci Technol* 2005;39:385-98.
66. Voorspoels S, Covaci A, Maervoet J, Schepens P. Relationship between age and levels of organochlorine contaminants in human serum of a Belgian population. *Bull Environ Contam Toxicol* 2002;69:22-9.
67. Polder A, Becher G, Savinova TN, Utne Skaarely J. Dioxins, PCBs and some Chlorinated Pesticides in Human Milk from the Kola Peninsula, Russia. *Chemosphere* 1998;37:1795-806.
68. Wong CKC, Leung KM, Poon BHT, Lan CY, Wong MH. Organochlorine hydrocarbons in human breast milk collected in Hong Kong and Guangzhou. *Arch Environ Contam Toxicol* 2002;43:364-72.
69. Abballe A, Ballard TJ, Dellatte E, di Domenico A, Ferri F, Fulgenzi AR, Grisanti G, Iacovella N, Ingelido AM, Malisch R, Miniero R, Porpora MG, Risica S, Ziemacki G, De Felip E. Persistent environmental contaminants in human milk: Concentrations and time trends in Italy. *Chemosphere* 2008;73(Suppl 1):S220-7.
70. Čajka T, Hajslová J. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human milk from the Locality Prague, Czech Republic: a comparative study. *Bull Environ Contam Toxicol* 2003;70:913-9.
71. Szyrwińska K, Lulek J. Exposure to specific polychlorinated biphenyls and some chlorinated pesticides via breast milk in Poland. *Chemosphere* 2007;66:1895-903.
72. Chao HR, Wang SL, Lin TC, Chung XH. Levels of organochlorine pesticides in human milk from central Taiwan. *Chemosphere* 2006;62:1774-85.
73. Azeredo A, Torres JPM, de Freitas Fonseca M, Lailson Britto J, Rodrigues Bastos W, Azevedo e Silva CE, Cavalcanti G, Ornellas Meire R, Sarcinelli PN, Claudio L, Markowitz S, Malm O. DDT and its metabolites in breast milk from the Madeira River basin in the Amazon, Brazil. *Chemosphere* 2008;73(Suppl 1):S246-51.
74. Hui LL, Hedley AJ, Kypke K, Cowling BJ, Nelson EAS, Wong TW, van Leeuwen FXR, Malisch R. DDT levels in human milk in Hong Kong, 2001-02. *Chemosphere* 2008;73:50-5.
75. Sudaryanto A, Kunisue T, Kajiwara N, Iwata H, Adibroto TA, Hartono P, Tanabe S. Specific accumulation of organochlorines in human breast milk from Indonesia: Levels, distribution, accumulation kinetics and infant health risk. *Environ Pollut* 2006;139:107-17.
76. Mueller JF, Harden F, Toms L-M, Symons R, Fürst P. Persistent organochlorine pesticides in human milk samples from Australia. *Chemosphere* 2008;70:712-20.
77. Ennaceur S, Gandoura N, Driss MR. Organochlorine pesticide residues in human milk of mothers living in Northern Tunisia. *Bull Environ Contam Toxicol* 2007;78:325-9.
78. Erdoğan Ö, Covaci A, Kurtul N, Schepens P. Levels of organohalogenated persistent pollutants in human milk from Kahramanmaraş region, Turkey. *Environ Int* 2004;30:659-66.
79. Tsydenova OV, Sudaryanto A, Kajiwara N, Kunisue T, Batoev VB, Tanabe S. Organohalogen compounds in human breast milk from Republic of Buryatia, Russia. *Environ Pollut* 2007;146:225-32.
80. Zhao G, Xu Y, Li W, Han G, Ling B. PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang, China. *Sci Total Environ* 2007;378:281-92.
81. Jaraczewska K, Lulek J, Covaci A, Voorspoels S, Kaluba-Skotarczak A, Drews K, Schepens P. Distribution of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in human umbilical cord serum, maternal serum and milk from Wielkopolska region, Poland. *Sci Total Environ* 2006;372:20-31.
82. Devanathan G, Subramanian A, Someya M, Sudaryanto A, Isobe T, Takahashi S, Chakraborty P, Tanabe S.

- Persistent organochlorines in human breast milk from major metropolitan cities in India. *Environ Pollut* 2009;157:148-54.
83. Rodas-Ortiz JP, Ceja-Moreno V, González-Navarrete RL, Alvarado-Mejía J, Rodríguez-Hernández ME, Gold-Bouchot G. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls levels in human milk from Chelem, Yucatán, México. *Bull Environ Contam Toxicol* 2008;80:255-9.
84. Dahmardeh Behrooz R, Esmaili Sari A, Bahramifar N, Ghasempouri SM. Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in human milk from the Southern Coast of Caspian Sea, Iran. *Chemosphere* 2009;74:931-7.
85. Krauthacker B, Reiner E. Intake of organochlorine compounds and levels in population groups. U: Richardson M, urednik. *Chemical safety: International reference manual*. Weinheim: VCH; 1994. str. 157-71.
86. Krauthacker B, Reiner E, Votava-Raić A, Tješić-Drinković D, Batinić D. Organochlorine pesticides and PCBs in human milk collected from mothers nursing hospitalized children. *Chemosphere* 1998;37:27-32.
87. Herceg Romanić S, Krauthacker B. Organochlorine pesticides and PCB congeners in human milk from two population groups in Croatia. *Bull Environ Contam Toxicol* 2006;76:705-11.
88. Krauthacker B, Votava-Raić A, Herceg Romanić S, Tješić-Drinković D, Tješić-Drinković Do, Reiner E. Persistent organochlorine compounds in human milk collected in Croatia over two decades. *Arch Environ Contam Toxicol* 2009;57:616-22.
89. Norén K, Meironyté D. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years. *Chemosphere* 2000;40:1111-23.
90. Lignell S, Aune M, Darnerud PO, Cnattingius S, Glynn A. Persistent organochlorine and organobromine compounds in mother's milk from Sweden 1996-2006: Compound-specific temporal trends. *Environ Res* 2009;109:760-7.
91. Ingelido AM, Ballard T, Dellatte E, di Domenico A, Ferri F, Fulgenzi AR, Herrmann T, Iacovella N, Miniero R, Pöpke O, Porpora MG, De Felip E. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in milk from Italian women living in Rome and Venice. *Chemosphere* 2007;67:301-6.
92. Costopoulou D, Vassiliadou I, Papadopoulos A, Makropoulos V, Leondiadis L. Levels of dioxins, furans and PCBs in human serum and milk of people living in Greece. *Chemosphere* 2006;65:1462-9.
93. Vukavić T, Vojinović Miloradov M, Ristivojević A, Hlpka J. PCB pollution of early milk in the Province of Vojvodina. *Environ Toxicol Pharmacol* 2008;25:176-8.
94. World Health Organisation (WHO). *Environmental Health in Europe No. 3, Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk; Second round of WHO-coordinated exposure studies 1996* [pristup 10. svibnja 2010.]. Dostupno na http://whqlibdoc.who.int/euro/1994-97/EUR_ICP_EHP_M02_03_05.pdf.
95. Zubčić S. *Analiza kongenera polikloriranih bifenila u humanom mlijeku* [diplomski rad]. Zagreb: Prirodoslovno matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 1995.
96. Zubčić S, Krauthacker B. Analysis of polychlorinated biphenyl congeners in human milk collected in Zagreb, Croatia. *Fresen Environ Bull* 2004;13:346-52.
97. Bencko V, Černá M, Jech L, Šmíd J. Exposure of breast-fed children in the Czech Republic to PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs. *Environ Toxicol Pharmacol* 2004;18:83-90.
98. Nakatani T, Okazaki K, Ogaki S, Itano K, Fujita T, Kuroda K, Endo G. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and coplanar polychlorinated biphenyls in human milk in Osaka City, Japan. *Arch Environ Contam Toxicol* 2005;49:131-40.
99. Wittsiede J, Fürst P, Schrey P, Lemm F, Kraft M, Eberwein G, Winneke G, Wilhelm M. PCDD/F and dioxin-like PCB in human blood and milk from German mothers. *Chemosphere* 2007;67:286-94.
100. Harrad SJ, Sewart AP, Alcock R, Boumphrey R, Burnett V, Duarte-Davidson R, Halsall C, Sanders G, Waterhouse K, Wild SR, Jones KC. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: sinks, sources and temporal trends. *Environ Pollut* 1994;85:131-46.

Summary

LEVELS AND DISTRIBUTION OF PCBs AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN THE AIR, PINE NEEDLES, AND HUMAN MILK

This review presents the findings on the distribution and levels of 20 congeners of polychlorinated biphenyls (PCBs) and 7 organochlorine pesticides (OCPs) all over the world, based on measurements in samples of air, human milk and pine needles. The Institute for Medical Research and Occupational Health has been conducting research in all three matrices for many years, and this review summarises its results too. Significant decrease in concentrations of organochlorine compounds has been seen after the legal ban of their use, but that decreasing trend has been slowed down and they are still found in all samples. In general, higher PCB levels are found in samples from urban locations, pesticides levels are higher in samples from locations where has been their probable usage in agriculture, while HCB levels are usually indicator of industrial activity.

γ -HCH has been found in the highest concentration in air and pine needles samples, while in humans DDE and β -HCH are the most abundant compounds. Indicator PCB congeners are also differently present in environment and humans: in air and pine needles lower-chlorinated, more volatile PCB congeners have higher concentrations while in humans that goes for more persistent higher-chlorinated PCB congeners. Among toxic *ortho*-substituted PCB congeners in human and environmental samples the most abundant is PCB-118 while three non-*ortho* substituted congeners (PCB-77, PCB-126 and PCB-169) that are the most toxic ones are rarely detected. From organochlorine pesticides, DDD is found in lowest concentrations in all samples.

KEY WORDS: *conifers, environment pollution, humans, levels of organochlorine compounds, pesticides, polychlorinated biphenyls*

CORRESPONDING AUTHOR:

Darija Kožul, dipl. ing. kemije
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada
Ksaverska cesta 2, p.p. 291
10000 Zagreb, Hrvatska
E-mail: dkozul@imi.hr