



VREMENSKI TREND KONCENTRACIONIH NIVOVA DDT/METABOLITA (DDE, DDD)
NA BACKGROUND LOKALITETU AP VOJVODINE

TIME-TREND ANALYSIS OF ATMOSPHERIC DDT/METABOLITES (DDE, DDD)
CONCENTRATIONS ON THE BACKGROUND SITE IN AP VOJVODINA

Jovana Zeljković, Maja Turk Sekulić, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

**Oblast – INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE
SREDINE**

Kratak sadržaj – *Ovaj rad omogućava uvid u koncentracione nivoe organohlorinih pesticida DDT i DDT metabolita (DDE, DDD) na background lokalitetu AP Vojvodine u toku perioda uzorkovanja od 2009. do 2013. godine, ustanovljene pasivnom metodom uzorkovanja gasovite faze ambijentalnog vazduha.*

Ključne reči: *Kvalitet ambijentalnog vazduha, Vremenski trendovi, Organohlorini pesticidi, DDT, DDE, DDD*

Abstract – *This manuscript provides insight in concentration levels of organochlorine pesticides DDT and DDT metabolites (DDE, DDD) on the background site in AP Vojvodina in a time period 2009-2013 that are measured using passive air sampling methods.*

Keywords: *Ambient Air Quality, Time-trend analysis, Organochlorine pesticides, DDT, DDE, DDD*

1. UVOD

Organohlorini pesticidi bili su u velikoj meri korišćeni u poljoprivredi od pedesetih do sedamdesetih godina prošlog veka. Pomenute zagađujuće materije predstavljaju grupu perzistentnih organskih polutanata koje odlikuje postojanost u životnoj sredini, hemijska stabilnost, liposolubilnost i nizak stepen biotransformacije i biodegradacije.

U cilju obuhvatanja relevantnih svojstava organohlorinih pesticida navodi se kao najefikasnije rešenje monitoringa metod pasivnog uzorkovanja ambijentalnog vazduha, koji omogućava uvid u stanje kvaliteta gasovite faze vazduha u toku dužih vremenskih perioda.

Monitoring mreža koja uključuje praćenje stanja atmosfere primenom pasivnih uzorkivača postavljena je širom Evrope i sveta, a rezultati analiza pružaju globalnu sliku rasprostiranja željenih ispitivanih polutanata u određenim vremenskim periodima.

Za vreme Drugog svetskog rata zabeležena je široko rasprostranjena upotreba pesticida DDT u zaštiti od malarije. Prvi put je u poljoprivredi korišćen u SAD 1946. godine u proizvodnji pamuka, žitarica i krompira [1].

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Maja Turk Sekulić, van.prof.

DDT predstavlja insekticid čija upotreba dovodi do oslobađanja derivata DDE i DDD. DDT je 2001. godine svrstan u Aneks B Stokholmske konvencije, a korišćenje ovog pesticida u poljoprivredi zabranjeno je 1970. godine.

2. ORGANOHLORNI PESTICIDI

Perzistentne bioakumulativne toksične supstance – PBTs (*eng. Persistent bioaccumulative toxic chemicals*) jesu grupa hazardnih hemijskih jedinjenja koja su, sa izraženim afinitetom ka atmosferskom transportu na velike udaljenosti, prisutna u životnom okruženju. Pomenute materije mogu se detektovati u svim medijumima životne sredine, čak i u udaljenim regionima kao što su otvoreni okeani i polarne oblasti, u kojima POPs (*eng. Persistent organic pollutants*) nikada nisu proizvedeni ili upotrebljeni. Intenzivan atmosferski transport predstavlja dominantan mehanizam disperzije poluisparljivih komponenata na hiljade kilometara udaljenosti od potencijalnih izvora primarne emisije. Perzistentni organski polutanti nakon dospevanja u prirodu ne podležu procesima fotolitičke, hemijske niti biološke degradacije. Procesi kruženja i particije između osnovnih medijuma životne sredine predstavljaju ozbiljnu pretnju primarnim fiziološkim funkcijama živih organizama, uključujući i čoveka [2].

Jedna od klasifikacija pesticida organskog porekla podrazumeva između ostalog i organohlorne pesticide. Organohlorini pesticidi (*eng. Organochlorine pesticides – OCPs*) bili su široko primenjivani uglavnom u poljoprivredi i u gradovima za kontrolu neželjenih štetočina. Iako su mnogi OCPs vremenom zabranjeni, njihovi ostaci u zemljištu nastavili su da budu izvor atmosferske kontaminacije [3].

2.1. Karakteristike organohlorinih pesticida

Organohlorini pesticidi obuhvataju raznolike grupe hemikalija koje među sobom poseduju slične karakteristike i strukturalne formacije. Ove grupe tipično imaju alifatičnu ili aromatičnu cikličnu strukturu koja je supstituisana hlorom. Kao rezultat, većina OCPs je umereno rastvorljiva i poluisparljiva. Zbog svoje visoke stabilnosti, OCPs mogu da ostanu nepromenjeni u životnoj sredini tokom veoma dugih vremenskih perioda. Brojna ispitivanja OCPs pokazala su njihovu kontinuiranu i ubikvitarnu prisutnost širom sveta. Zbog duge perzistencije i bioakumulativnih svojstava, fazna distribucija i procesi transporta igraju veliku ulogu u kontroli sudbine OCPs u životnoj sredini [3].

2.2. Dihlordifeniltrihioretan (DDT) i metaboliti (DDE, DDD)

1874. godine sintetisan je organohlorini pesticid DDT, a sve do 1939. godine njegova upotreba nije zabeležena. Tehnički proizveden DDT predstavlja smešu od četrnaest različitih supstanci, a formulacija ove supstance jeste p,p'-DDT (80–85%) i o,p'-DDT (15–20%) [4]. Ovako proizveden DDT korišćen je kao insekticid. Upotreba DDT dovodi do oslobađanja derivata DDE i DDD. Proizvodnja DDT u SAD dostigla je svoj maksimum 1963. godine, produkcijom od 81154 t godišnje [4]. Nakon otkrivena perzistencije, bioakumulacije, potencijala za transport na velike udaljenosti i negativnih efekata na životnu sredinu i ljudsko zdravlje, upotreba je zabranjena 1970. godine u Švedskoj, 1972. godine u SAD, a kasnije i u drugim zemljama. Značajne količine DDT oslobođene su u sve matrikse životne sredine. 2001. godine DDT je svrstan u Aneks B Stokholmske konvencije (obuhvata hemikalije sa ograničenom upotrebom) i biva zabranjen sa izuzetkom zemalja u kojima se koristi za prevenciju bolesti [5].

Tehnički DDT je široko korišćen na mnogobrojnim poljoprivrednim zemljištima 1960-ih godina. Iako su zabranjene u većini zemalja ranih 1970-ih godina, supstance srodne DDT-u mogu se i dalje detektovati u vazduhu. p,p'-DDT i metaboliti p,p'-DDE i p,p'-DDD često su detektovane supstance pomoću pasivnih uzorkivača vazduha u velikom broju studija. Studija sprovedena u Severnoj Americi 2005. godine prikazuje DDT kao supstancu sa najvišim izmerenim koncentracijama između svih merenih OCPs [4].

2.2.1. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike DDT i prisutnost u životnoj sredini

Tabela 1: Osnovne fizičko-hemijske karakteristike DDT/metabolita [5]

Komponenta	Napon pare na 25°C [Pa]	log K _{OW}	log K _{OC}	Rastvorljivost u vodi na 25°C [mg/l]	Henrijeva konstanta na 25°C [Pa dm ³ mol ⁻¹]
p,p'-DDT	2,1*10 ⁻⁵ (na 20°C)	6,91	5,18	0,025	0,84
p,p'-DDE	8*10 ⁻⁴	6,51	4,70	0,12	2,13
p,p'-DDD	1,8*10 ⁻⁴	6,02	5,18	0,09	0,405

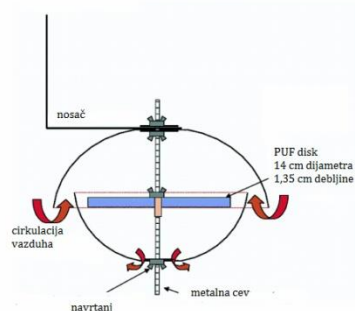
Koeficijent particije K_{OC} (Tabela 1) ukazuje na to da se DDT čvrsto adsorbuje za čestice zemljišta i sedimenta. Rastvorljivost u vodi i vrednost koeficijenta raspodele K_{OW} ukazuju na slabu rastvorljivost DDT u vodi, a visoku rastvorljivost u organskim rastvaračima, što govori o visokoj lipofilnosti tj. bioakumulaciji i perzistenciji u biotskom lipidnom materijalu. Vrednosti napona pare i Henrijeve konstante ukazuju na poluisparljivost navedenih supstanci [6].

Dihlordifeniltrihioretan jeste jedan od najčešće detektovanih organohlorinih pesticida u svim medijumima životne sredine. Rezultati monitoringa u ambijentalnom

vazduhu potvrđuju činjenicu da je atmosferski transport relevantan faktor u globalnoj distribuciji DDT i da, uprkos zabrani upotrebe, još uvek postoje izvori emisije [1]. Najčešći put izloženosti ljudi DDT-u jeste preko digestivnog trakta – unosom kontaminirane hrane. DDT i njegovi metaboliti, DDE i DDD, predstavljaju potencijalno kancerogene supstance koje izazivaju poremećaj rada endokrinih žlezda i utiču na funkciju reproduktivnog i imunog sistema. Velika rastvorljivost u mastima i mala rastvorljivost u vodi dovode do kumulacije u masnom tkivu ljudi. Otkriveno je da je metabolit p,p'-DDE najzastupljeniji metabolit DDT pronađen u humanom mleku [1].

3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIONIH NIVOA DDT U AMBIJENTALNOM VAZDUHU – PASIVNO UZORKOVANJE VAZDUHA

Pasivno uzorkovanje bazirano je na neometanom protoku, prema prvom Fikovom zakonu difuzije, molekula analita iz određene sredine kroz medijum za uzorkovanje. Difuzija ambijentalnog vazduha i mehanizmi separacije zavise od različitih hemijskih potencijala uzorkovanog analita. Uređaji koji se upotrebljavaju u svrhu pasivnog uzorkovanja uobičajeno se zasnivaju na difuziji gasovite faze ambijentalnog vazduha kroz tačno definisane barijere, odnosno membrane [7]. Za uzorkovanje potrebno za referentne tačke, uporedne i skrining analize najčešće se upotrebljavaju filteri od poliuretanske pene (*eng. Polyurethane foam filter – PUF*). Pasivni uzorkivač sa filterom od poliuretanske pene (Slika 1) sastoji se od dve polusfere od nerđajućeg čelika, jedna od 30 i druga od 24 cm u prečniku, koje se nazivaju kalote. Kalote se postavljaju na istu osovinu, veća od gore i manja od dole, tako da formiraju prostor u kom se nalazi PUF filter. Prostor koji formiraju kalote nije zatvoren, nego u punom obimu između dve kalote ima otvor koji omogućava strujanje vazduha, a samim tim i uzorkovanje, tj. zadržavanje polutanata na prethodno kondicioniranom PUF filteru [8].



Slika 1: Šema pasivnog uzorkivača sa PUF filterom [7]

3.1. Metodologija postavljanja filtera i uzorkivača

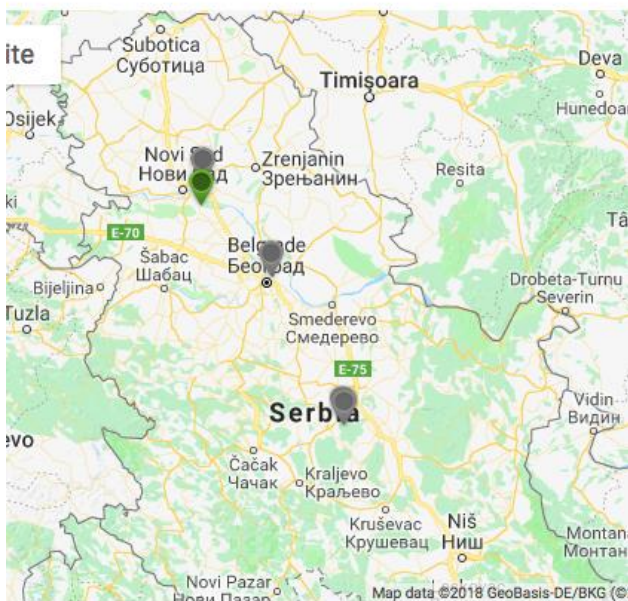
PUF filteri su gustine 0,03 g cm⁻¹, cikličnog oblika, debljine 15 mm i prečnika 15 cm. Svi filteri kondicioniraju se pre postavljanja u uzorkivač. Prekondicioniranje acetonom traje 8 h, a potom u dihlormetanu u istom trajanju. Nakon ekstrakcije filteri se suše i u sredinu se postavlja prsten od nerđajućeg čelika, kako bi se omogućilo postavljanje na osovinu uzorkivača. Nakon uzorkovanja koje traje 28 dana, kalote se

razdvajaju, uklanja se filter koji se potom pakuje u dva sloja prethodno očišćene aluminijumske folije. Na gornji sloj aluminijumske folije upisuje se datum i potpisuje se osoba koja je izvršila pakovanje. Tako upakovan i obeležen filter se potom stavlja u polietilensku kesu sa zip zatvaračem [8].



Slika 2: Pasivni uzorkivači vazduha postavljeni na lokaciji uzorkovanja [1]

Pasivni uzorkivači vazduha postavljaju se da vise vertikalno sa većom kalotom gore (Slika 2). Uzorkivači se postavljaju oko 1,5 do 2 m iznad površine zemlje. Vazduh struji slobodno oko filtera, koji sorbuje zagađujuće supstance tokom perioda pasivnog uzorkovanja. Kapacitet uzorkivača je oko 3–5 m³ dan⁻¹, odnosno 100–200 m³ za regularni period uzorkovanja od 28 dana [8].



Slika 3: Monitoring mreža pasivnog uzorkovanja vazduha u Srbiji – Lokaliteti: Novi Sad, Beograd, Kragujevac[9]

3.2. Analiza uzoraka

Uzorci se ekstrahuju odgovarajućim rastvaračem (za analizu OCPs dihlormetanom) u automatskom ekstraktoru. Sa svakim setom od deset uzoraka analizira se po jedan kontrolni laboratorijski (blank) i jedan referentni (uporedni, etalon) materijal.

Neposredno pre ekstrakcije u svaki filter se dodaje *recovery* standard (*d8*-naftalen, *d10*-fenantren, *d12*-perilen za analizu PAH).

Kao interni standard za analize OCPs koriste se terfenil i PCB 121.

Zapremina nakon ekstrakcije redukuje se umerenom strujom azota na ambijentalnoj temperaturi, dok se frakcionisanje postiže na koloni silika gela. Za uzorke OCPs kolona silika gela modifikuje se sumpornom kiselinom.

Uzorci se analiziraju upotrebom GC-ECD (HP 5890) (*eng. Gas Chromatography – Electron Capture Detector* - gasno hromatografski detektor sa zahvatom elektrona) koji poseduje četverostruku staklenu kolonu sa silika gelom, 5% Ph za p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD, o,p'-DDT [9].

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U cilju utvrđivanja vremenskih trendova koncentracija DDT/metabolita na teritoriji AP Vojvodine, obavljeno je uzorkovanje gasovite faze ambijentalnog vazduha pasivnom metodom uz pomoć filtera od poliuretanske pene (PUF) u periodu od 2009. do 2013. godine na lokalitetu Fruške Gore, koja predstavlja *background* lokalitet AP Vojvodine i jednu od referentnih tačaka za monitoring ambijentalnog vazduha u Evropi (Slika 3).

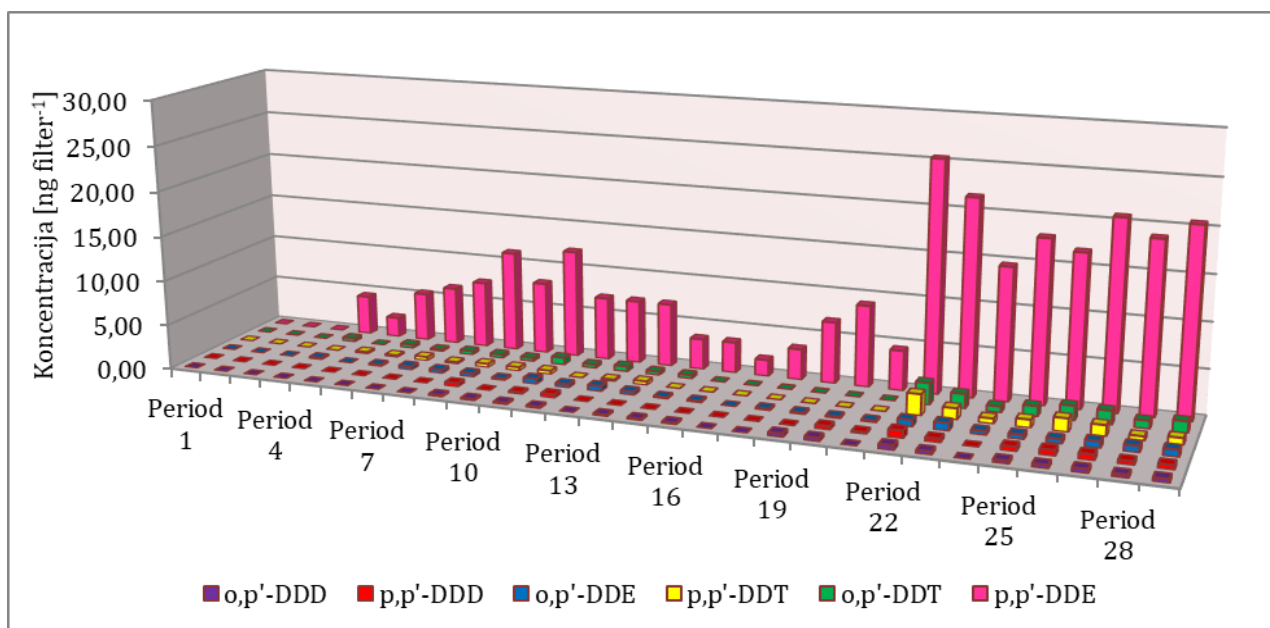
U nastavku slede rezultati monitoringa navedenih pesticida.

Koncentracije p,p'-DDE u 2009. godini karakteristično su bile više u odnosu na ostale DDT metabolite, kao i na sam DDT. Među merenim DDT pesticidima i metabolitima DDT, najviše koncentracione nivoe – do 12 ng filter⁻¹ u letnjim mesecima za 2010. godinu, dostigao je pesticid p,p'-DDE. U prvoj polovini 2011. godine DDT nije detektovan, da bi odmah nakon ovog perioda koncentracija istog polutanta dostigla maksimum, u okviru obuhvaćenog perioda uzorkovanja, u letnjem periodu 2011. godine.

Jedinjenje p,p'-DDE pokazalo je veliku zastupljenost u ambijentalnom vazduhu na lokalitetu Fruške gore. Pomenuti pesticid takođe je dostigao maksimum za predviđeni merni period, sa koncentracijom 25,41 ng filter⁻¹, što dokazuje znatno veću zastupljenost u odnosu na ostale DDT metabolite, pa i sam DDT. Sa druge strane, u poređenju sa p,p'-DDE, jedinjenje o,p'-DDE se nije pokazalo značajno prisutnim.

Dobijeni podaci o koncentracijama o,p'-DDD i p,p'-DDD pokazuju slično prisustvo oba pesticida u gasovitoj fazi ambijentalnog vazduha na ispitivanom lokalitetu. Prisutnost DDD se više ispoljava tokom druge polovine petogodišnjeg perioda merenja, sa takođe najvišom zabeleženom koncentracijom u letnjem periodu 2011. godine.

Na Slici 4 se vidi da je pesticid p,p'-DDE najzastupljeniji polutant među svim DDT/metabolitima, u datom periodu uzorkovanja i na zadatom lokalitetu. U poređenju sa p,p'-DDE ostali DDT/metaboliti nisu registrovani u slučajnim nivoima – kao drugi i treći po zastupljenosti pokazali su se o,p'-DDT i p,p'-DDT, respektivno, dok su koncentracije ostalih DDT metabolita u određenim periodima bile niže od limita detekcije.



Slika 4: Prikaz ukupnih koncentracionih nivoa DDT i metabolita DDE i DDD tokom 2009-2013 godine na teritoriji AP Vojvodine

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je da se na jedinstven i jasan način prikažu vremenske varijacije koncentracionih nivoa DDT/metabolita prisutnih u ambijentalnom vazduhu na *background* tački Fruška Gora, kontrolnom lokalitetu AP Vojvodine, delu evropske monitoring mreže u okviru MONET projekta. Najzastupljenije jedinjenje prisutno u ambijentalnom vazduhu na datom lokalitetu bilo je p,p'-DDE sa koncentracijama iznad 25 ng filter⁻¹ (Slika 4). Najviše izmerene koncentracije obuhvaćenih pesticida manifestovale su se u periodima 22 i 23, u drugoj polovini 2011. godine, kao i u periodu s kraja 2012. i početka 2013. godine.

6. LITERATURA

- [1] Radonić J.: *Atmosferski transport i modelovanje raspodele između čvrste i gasovite faze policikličnih aromatičnih ugljovodonika*, Doktorska teza; FTN, UNS; Novi Sad (2009)
- [2] Turk Sekulić M.: *Rasprostriranje, depozicija i raspodela polihlorovanih bifenila u heterogenom multikomponentnom sistemu*, Doktorska teza; FTN, UNS; Novi Sad (2009)
- [3] Moreau Guigon E., Motley Massei A., Harner T., Pozo K., Diamond M., Chavernuil M., Blanchoud H.: *Vertical and Temporal Distribution of Persistent Organic Pollutants in Toronto. 1. Organochlorine Pesticides*; Environ. Sci. and Tech. Vol. 41, No. 7 (2007)
- [4] Shen L., Wania F., Lei Y.D., Teixeira C., Muir D. C. G., Bidleman T. F.: *Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America*; Environ. Sci. and Tech. 409, Vol. 39, No. 2 (2005)
- [5] Wania S., Wania F.: *Compilation, Evaluation and Selection of Physical – Chemical Property Data for Organochlorine Pesticides*; Department of Chemistry and Department of Physical and Environmental Sciences, University of Toronto (2005)
- [6] Radonić J., Turk Sekulić M., Vojinović Miloradov M., Čupr P., Klanova J.: *Gas – particle partitioning of persistent organic pollutants in the Western Balkan countries affected by war conflicts*; Environmental Science and Pollution Research, Volume 16, Issue 1: 65-72 (2009)

- [7] Namiesnik J., Zabiegala B., Kot-Wasik A., Partyka A., Wasik A.: *Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review*; Anal. Bioanal. Chem. (2005)
- [8] Turk Sekulić 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. (ECL) Journal 5: 109-113
- [9] J. Klanova, P. Čupr, I. Holoubek: *Application of Passive Sampler for Monitoring of POPs in Ambient Air: Part II*; RECETOX, Czech Republic (2007)

Kratka biografija:



Jovana Zeljković rođena je u Vukovaru 1994. godine. Osnovnu i srednju školu završila je u Novom Sadu. Zvanje diplomiranog inženjera zaštite životne sredine stekla je 2017. godine. Master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti zaštite životne sredine odbranila je 2018. godine.



Maja Turk Sekulić rođena je 1976. godine u Novom Sadu. Gimnaziju Jovan Jovanović Zmaj završila je 1995. godine. Diplomirala na Tehnološkom fakultetu 2003. godine. Doktorirala 2009. godine na Fakultetu tehničkih nauka. Uža oblast interesovanja – Zelene tehnologije tretmana u domenu inženjerstva zaštite životne sredine.