

UDK 504.05:661:613

661:504.05

661:613

Izvorni znanstveni članak

Primljeno: 3. listopada 1999.

Zdravstveni rizici uzrokovani emisijom PCDD/F i sličnim organoklorinim spojevima u geografskoj sredini

Željka Šiljković

Filozofski fakultet, Zadar

Sažetak

OC spojevi koji nastaju tijekom brojnih industrijskih procesa, procesa izgaranja, spaljivanjem otpada potencijalna su opasnost po zdravlje ljudi, zbog svoje visoke perzistentnosti i toksičnosti. Brojna istraživanja proteklih 20–ak godina potvrdila su njihov štetan utjecaj na zdravlje ljudi već u fetalnom razdoblju. Način prehrane, inhalacija, klorirana voda glavni su putevi ulaska OC spojeva u organizam. Unatoč dokazanosti da neki od organoklorinskih spojeva imaju toksičnost, njihova proizvodnja nije prekinuta već su takvi spojevi nadalje u masovnoj uporabi, posebno u proizvodnji papira i pulpe, kloriranju vode, a spaljivice otpada postaju sve važniji način obrade otpada, iako je spaljivanje otpada najveći izvor emisije najtoksičnijeg OC spoja – 2, 3, 7, 8 – TCDD.

Ključne riječi: OC spojevi, PCDD/F, organizam, bolest

UVOD

Danas godišnje u industrijskoj proizvodnji, posebno kemijskoj nastaje više od 11 000 različitih organoklorinskih spojeva (OC spojevi). Karakterizira ih dugotrajna stabilnost u prirodnom, odnosno antropogenom okolišu. Postojani OC spojevi prenosivi su zrakom, direktnom emisijom, odnosno isparavanjem. Hlapljivi spojevi, poput CFCs-a, i tetraklorida u gornjim slojevima atmosfere razaraju stratosferski ozonski sloj. Manje hlapljivi OC -i: dioxini, PCBs, OC pesticidi (klordan, DDT), heksaklor, cikloheksan imaju sposobnost aerotransporta tisuće kilometara od izvora nastanka prije nego se istalože na tlo. Dugotrajno izlaganje, čak i u malim količinama OC-a, uzrokuje njihovu akumulaciju u živim organizmima.

Dioxin je jedan od najtoksičnijih i najstabilnijih organoklorinskih spojeva do danas identificiran. Postoji 75 PCDD (poli klorirani dibenzo-p-dioxin) spojeva, 135 PCDF (poli klorirani dibenzo furan) i 209 PCB izomera. Sedam PCDD i 10 PCDF s vezama na 2, 3, 7, 8 poziciji ocijenjeni su kao iznimno toksični. PCDD/F spojevi su sastavljeni od 2 aromatska prstena koji su kovalentno međusobno povezani sa dvije kisikove veze (PCDDs), odnosno jednom kisikovom vezom i vezom ugljik–ugljik (PCDFs). U okoliš ulaze iz različitih procesa izgaranja, industrijskih procesa rafiniranja, metalurgije, proizvodnje pesticida, papira i pulpe, ali se kao najveći izvor emisije dioxina smatra spaljivanje komunalnog, i opasnog industrijskog, odnosno bolničkog otpada. Izvor putem kojih dioxini kontaminiraju ljudski organizam najčešće je hrana životinjskog podrijetla (riba, mlijeko, mliječni proizvodi, meso i masti). Unos ovih spojeva u organizam ovisi o nizu faktora okoliša: geografskoj lokaciji, odnosno udaljenosti od izvora kontaminacije, životnom standardu, vrsti i kvaliteti prehrane, životnoj dobi, spolu. Procjena je da se hranom dnevno u organizam unese 2, 4pg TEQ / kg tjelesne težine PCDD/F-a, odnosno 144 pg /osoba /dan (prepostavljena težina = 60 kg). Dio

spojeva u organizam se unosi i inhalacijom. Povećana koncentracija dioxina i srodnih spojeva nalazi se u zraku zatvorenih prostora. Uz pretpostavku da radnoaktivna odrasla osoba provede svakodnevno 6 – 7 sati na radnom mjestu (ured, tvornica, odnosno u zatvorenom prostoru), a približno 65 – 67% u kući, te samo manji dio dana na otvorenom, dnevno izlaganje dioxinima i srodnim spojevima inhalacijom iznosi 29 pg TEQ /osoba /dan. Pretpostavka je da je koncentracija PCDD/F –a na otvorenom 0,01 pg/TEQ/m³, a da su koncentracije ovih spojeva u zatvorenim prostorima na radnom mjestu i u kući podjednake i kreću se u rasponu od 0,22 do 3,59 pg/TEQ / m³ (Alcock i sur., 1998).

Dnevno izlaganje PCDD/F i PCBs spojevima inhalacijom računa se prema formuli:

$$\Sigma_{izlaganje} = ([C_w \times F_w] + [C_h \times F_h] + [C_o \times F_o]) \times R_f$$

$\Sigma_{izlaganje}$ = izlaganje odrasle osobe OC spojevima inhalacijom, tijekom dana u TEQ
(ng /osoba /dan)

$C_w/C_h/C_o = \Sigma$ koncentracije na radnom mjestu /u kući /na otvorenom /individualno u
Pq/TEQ/m³

R_f = respiratorni unos odraslih (20 m³ /dan⁻¹)

$F_w/F_h/F_o$ = pojedine frakcije dana provedene na radnom mjestu /u kući /na otvorenom

Zakoni razvijenih zemalja (Velika Britanija, Japan, Kanada, SAD) predlažu 10 pq/TEQ/kf tjelesne težine/dan, kao dopušteni dnevni unos (*Tolerable Daily Intake, TDI*) za PCDD/F i PCBs spojeve.

Međutim, čak i veoma male količine ovih spojeva mogu izazvati brojna oštećenje cijelog niza organa i uzrokovati ozbiljna obolijevanja, ako se unose u organizam hranom, zrakom ili vodom koja se dezinficira klorom u duljem vremenskom razdoblju.

Perzistentni OC spojevi u kratkom se vremenu akumuliraju u živim organizmima, i za njihovo je uklanjanje potrebno dulje razdoblje od najmanje 20 godina.

2. DIOXINI U ORGANIZMU

2.1 Utjecaj na zdravlje djece u pred i postnatalnom razdoblju

Hrana je glavni način kojim PCDD/F spojevi ulaze u organizam. Meso, riba, mlijeko i mliječni proizvodi namirnice su u kojima se koncentriraju ovi spojevi, ali se PCDD/F spojevi povremeno javljaju i u jajima. Razlog tome je hrana za piliće, koja sadrži riblje proizvode (riblje brašno i ulje), što znači da se PCDD/F spojevi čak i prilikom prerade riba (kod visokih temperatura i tlaka) ne razaraju. Osamdesetih godina prvi su puta zabilježene pojave PCDD/F-a u krvi i mlijeku žena dojilja u nizu europskih zemalja (Furst i sur., 1987). Izlaganje trudnica (dugotrajno) PCDD/F spojevima predstavlja potencijalnu opasnost po embrio, odnosno fetus s obzirom da se toksini prenose putem krvi u placentu, a potom i u dijete. Istraživanja dioxina i furana u mlijeku dojilja u Finskoj na uzorku od 84 dojilje pokazala su prisutnost ovih spojeva i kod žena u ruralnom i u urbanom području, pri čemu su vrijednosti utvrđene u gradskom području znatno veće nego u ruralnom (Kiviranta i sur., 1999). Povećane vrijednosti OC spojeva u urbanom području uzrokovane su faktorima okoliša: promet, industrija,

ali i načinom prehrane. Najviše razine ovih spojeva pronađene su u mlijeku žena u čijoj je prehrani često bila prisutna riba (Grandjean i sur., 1996). Slična istraživanja rađena su u Nizozemskoj, Danskoj, Njemačkoj, a i u Hrvatskoj. U Hrvatskoj su u razdoblju 1987 – 1995. analizirani uzorci mlijeka dojilja (139 žena) čija su djeca hospitalizirana u zagrebačkim bolnicama zbog različitih bolesti. Svi su uzorci mlijeka sadržavali spojeve p, p – DDE i PCBs. Utvrđeno je da nema značajnijih razlika u koncentracijama OC spojeva kod žena čija su djeca imala respiratorne, odnosno gastrointestinjalne poremećaje, infekcije urinarnog trakta, anemiju, neurološke smetnje i dr. Kod djece izložene OC spojevima je evidentirana fetalna i postnatalna razlika u težini, duljini, rastu, hiperpigmentaciji (Krauthacker i sur., 1998).

2.2 Oštećenja spolnih organa i reproduktivnih funkcija

Ulaskom u organizam OC spojevi uzrokuju poremećaje hormonskih funkcija i razraju steroidne hormone. Djeluju na promjene u razini tiroidnih hormona, a koji su odgovorni za procese rasta i razvoja (McKinney, 1994; Brouwer i sur., 1998). Za neke je od pesticidnih organoklorinskih spojeva utvrđeno djelovanje na hormone, odnosno na reproduktivne funkcije ljudi (tab. 1).

Tablica 1 – OC spojevi za koje je utvrđen utjecaj na reproduktivne i hormonalne funkcije u životinja i ljudi

VRSTE PESTICIDA	NAZIV OC SPOJA
HERBICIDI I INSEKTICIDI	2, 4 – D 2, 4, 5 – D Alaklor Atrazin Beta – HCH Klordan Dikofol Dieldrin DDT Endosulfan Heptaklor Lindan Metoksiklor Mirex Nitrofen Oksiklordan Toxafen Transnonaklor
NEMATOCIDI	DBCP
FUNGICIDI	Heksaklorobenzen
INDUSTRJSKI SPOJEVI	2, 3, 7, 8 – TCDD PCBs PCP

Izvor: Colborne, 1993.

Neki su od tih spojeva nakon utvrđivanja njihove štetnosti zabranjeni za upotrebu (DDT, lindan, toxafen), no to ne znači da je i prestala njihova proizvodnja. Ona je danas namijenjena tržištu zemalja u razvoju, u kojima još ne postoje strogi zakoni kojima bi se upotreba tih pesticidnih OC-a zabranila.

Na hrvatskom tržištu sredstava za zaštitu bilja, također se nalaze proizvodi u kojima je djelatna tvar neki od ovih potencijalno opasnih spojeva. Dio tih pesticida proizvodi se u domaćoj kemijskoj industriji, dok se dio uvozi iz europskih zemalja (tab. 2).

Tablica 2 – OC pesticidi za koje je utvrđen štetan utjecaj na zdravlje ljudi, a primjenjuju se u hrvatskoj poljoprivredi

OC SPOJ	VRSTA SREDSTVA	INDUSTRIJA	UPORABNA DOZVOLA
INSEKTICID			
lindan	Gamacid T – 50	Pliva	2004
endosulfan	Chromodan E – 35	Chromos Agro	2006
endosulfan	Thiodan E – 35	Hoechst Sc. Ag.	2007
endosulfan	Thionex E 35	Makhteshine	2007
AKARICID			
dikofol	Kelthane – E	Rhomi Hass	2001
HERBICIDI			
Alaklor + atrazin	Alazin 33/14	Agan	2005
Atrazin	Atranex 50 SC	Agan	2005
atrazin	Atranex 80 WP	Agan	2005
2, 4 – D	Banvel Univerzal	Novartis	2007
Alaklor + linuron	Bravo Kombi	Herbos	2004
Alaklor + atrazin	Bravo Radazin T (SE)	Herbos	2007
Alaklor + linuron + atrazin	Ciatral – Ala	Herbos	2004
Alaklor + atrazin + cijanazin	Ciatral SCZ (SE)	Herbos	2006
Atrazin + piridat + raf. min. ulje	Clap	Novartis	2007
2, 4 – D	Deherban – A	Chromos Agro	2004
MCPP + 2,4 – D	Deherban – Combi– MD	Chromos Agro	2007
2, 4 – D	DMA 6	Dow Agrosiences	2005
atrazin	Gesaprim 500 FL	Novartis	2005
atrazin	Gesaprim 50 WP	Novartis	2006
Acetoklor+ atrazin	Guardian Extra	Monsanto	2005
Atrazin + prometrin	Inakor – T	Herbos	2006
Alaklor + atrazin	Lasso Atrazin	Monsanto	2006
alaklor	Lasso EC	Monsanto	2006
alaklor	Lasso Microtech	Monsanto	2004
Metolaklor + atrazin	Primagram 500 FW	Novartis	2005
Metolaklor + atrazin	Primextra 500	Novartis	2005
Metolaklor + atrazin	Primextra Gold 720 SC	Novartis	2008
Atrazin + acetoklor + diklormid	Radazin Extra	Herbos	2002
2, 4 –D + metosulam	Sansac	Dow Agrosiences	2007

Djelovanju OC spojeva izloženi su ženski (uterus, cervix, vagina) i muški (prostata, testisi) spolni organi (Colborne i sur., 1993). U posljednjih 50–ak godina (djelovanje rizika okoliša zbog masovnog razvoja prometa, posebno cestovnog, gradnjom TE, razvojem industrije prvenstveno kemijske, petrokemijske, farmaceutske, hiperprodukcijom i nekontroliranom primjenom umjetnih gnojiva i pesticida) zabilježen je porast broja obolijevanja muških reproduktivnih organa, uključujući smanjeni broj spermija i porast karcinoma testisa (Carlsen i sur., 1992). Neki od OC spojeva imaju sposobnost mimikrije i ulaskom u organizam imitiraju djelovanje estrogena. Porast razine estrogena u muške djece uzrokuje smanjeni broj spermija i hipospandiazu (Sharpe, 1993). Jedan od spojeva koji oštećuju muške reproduktivne organe je i dioxin.

Među OC spojevima za koje je utvrđeno da su *in vitro* i *in vivo* estrogenski uključeni su brojni pesticidi: dikoflor, PCBs, DDT, DDE, dieldrin, toxafen, atrazin, klordan, heptaklor, Beta – heksaklorcikloheksan, kepon, metoksiklor (Davis, 1992., Soto, 1994). Većina kemijskih sintetičkih kontaminanata u okolišu još nije ni dovoljno istražena, ni testirana, pa ni hormonski poremećaji uzrokovani većinom OC spojeva nisu potpuno poznati. Eksperimenti rađeni na labaratorijskim životinjama (miševi i štakori) potvrdili su da izlaganja estrogenima tijekom trudnoće rezultira demaskulinizacijom i pojačanom feminizacijom genitalnih organa kod muških potomaka, uključujući smanjeni broj spermija, manju težinu testisa, kao i povećani udio hipospandiazе¹ (Sharpe, 1993). Slični poremećaji kod spolnih organa utvrđeni su i kod muške djece. Naime, u razdoblju 1945 – 1971.g. sintetički estrogen DES (dietistilbestrol) davan je u SAD-u populaciji od preko 5 milijuna žena u cilju zaštite od spontanih pobačaja i mogućih komplikacija u trudnoći. Njegova je zabrana uslijedila 1971.g. nakon što je utvrđena povezanost s pojavom vaginalnog karcinoma, a muška su djeca majki koje su koristile DES češće obolijevale od hipospandiazе (Sharpe, 1993).

OC spojevi ne uzrokuju samo oštećenja spolnih organa u fetalnoj i postnatalnoj dobi. Njima su izloženi i muškarci zrele dobi, posebno u dodiru s pesticidima i klornim spojevima u industrijskoj proizvodnji. Istraživanja Rupaa, 1991.g. na uzorku od 1016 muškaraca, radnika na poljima pamuka u Indiji, a koji su bili radili s OC pesticidima (DDT, BHC), utvrdila su smanjeni broj plodnih muškaraca, ali i nasljedne poremećaje kod djece zbog kromosomskih oštećenja (neonatalna smrt, prirođeni defekti). Radnici na plantažama banana u Costa Rici (uzorak od 1500 muškaraca) radili su s pesticidom DBCP (dibromokloropropan), koji se primjenjivao u zaštiti tla sve do zabrane 1979.g., bez ikakvih zaštitnih sredstava i odjeće. Istraživanja su potvrdila infertilitost kod ove populacije, pri čemu je za 60 – 70% utvrđena azospermičnost (bez spermija), a preostali dio dijagnosticiran je kao oligospermičan (broj spermija manji je od 20 milijuna / ml.; Thrupp, 1991).

Poremećaje u reproduktivnim organima OC spojevi uzrokuju i na ženskoj populaciji, iako su istraživanja OC spojeva u krvi muškaraca i žena Inuita pokazala veće koncentracije kod muškog dijela stanovništva (Ayotte i sur., 1997).

Rak dojke najrašireniji je kancerogeni zdravstveni problem žena, za koji se smatra da zahvaća 3–5% mortaliteta u nerazvijenim zemljama, dok je u razvijenim zemljama stopa mortaliteta zbog karcinoma dojke nešto niža i kreće se od 1 do 3%. Stopa mortaliteta zbog ovog karcinoma raste od 40 – ih godina. Kao mogući faktori rizika

1 Hipospandiaz je razvojna anomalija u kojoj se mokraćna cijev otvara na donjoj strani penisa, ili u prostoru između anusa i mošnji.

uključene su socio-ekonomski i fiziološke osobine žena: godine života, menopauza, prva trudnoća, ukupan dnevni unos hrane, alkoholizam u obitelji. No, ovi faktori obuhvaćaju samo 30% svih slučajeva raka dojke. Kao mogući rizični faktor sve se više smatra povećano unošenje masti životinjskog podrijetla u prehrani. Povećana potrošnja masti u prehrani rezultira i povećanim unosom OC spojeva u organizam. Među OC spojevima koji potiču razvoj raka dojke izdvojeni su atrazin, lindan, DDT, DDE, hexaklorid, PCBs (Bradlow i sur., 1993).

2.3 Karcinomi i OC spojevi u okolišu

Smatra se da je približno 80% svih karcinoma u SAD-u i 50% u Europi uzrokovan dojelovanjem različitih faktora okoliša (Moller, 1993), uključujući djelovanje kemijskih sintetičkih spojeva, onečišćenje okoliša, radijaciju, ali i faktore vezane za način i kvalitetu života – prehrana, pušenje, konzumiranje alkohola, stres. Među sintetičkim kemijskim spojevima koji su kancerogeni nalaze se i OC spojevi, od kojih većina ima sposobnost konverzije u organizmu u neki drugi oblik, elektrofil, pomoću enzima (citrokrom p 450). Novonastali elektrofili reaktivniji su od izvornih spojeva, reagiraju s DNK uzrokujući njezine mutacije, odnosno potiču aktiviranje gena koji sudjeluju u nastanku karcinoma.

Razvoj karcinoma moguće je podijeliti na dvije faze: inicijativnu i promotivnu. U fazi inicijacije uključuju se agensi koji dovode do oštećenja DNK i uzrokuju mutacije. U fazi promocije selektivno rastu genetski mutirajuće stanice. Dugotrajno izlaganje i malim količinama OC spojeva hranom, kontaminiranim zrakom ili vodom, prepostavlja se, potiče pojavu karcinoma (Kipen i Weinstein, 1992). Među OC spojevima za koje se pretpostavlja da su kancerogeni izdvajaju se –Bis (klorometil) – eter, klorometil metil eter, vinilklorid, te niz srodnih spojeva: kloroform, klorofenol, klorofenoksaherbicidi, DDT, diklorometan, heksaklorobenzen, heksaklorocikloheksan, mirex, toxafen, tetrakloroetilen, PCBs (24 skupine), 2, 3, 7, 8 – tetraklorodibenzo-p – dioxin (TCDD).

Akident u kemijskoj industriji kraj Sevessa 1976.g. (Italija) izložio je lokalno stanovništvo visokoj razini dioxina, 2, 3, 7, 8 – TCDD. Epidemiološke studije provedene na stanovništvu u kontaminiranom području utvrđile su dvostruko prekoračenje pojave karcinoma jetre i žučnog mjehura, u odnosu na prosječne vrijednosti. Klorni spojevi masovno se upotrebljavaju u kemijskoj industriji, industriji papira i pulpe, preradi drva, stoga radnici zaposleni u ovim industrijskim granama pripadaju u najrizičnije kategorije stanovništva. Sredinom 80-ih godina u nizu kemijskih tvornica u SAD-u uveden je program praćenja stope mortaliteta zaposlenih radnika. Analiza zdravstvenog stanja zaposlenika utvrđila je 1987.g. povećani mortalitet uzrokovani karcinomom gušterače, a kao mogući uzročnik izdvojen je spoj DDT (Malats, 1993). U industrijskoj prizvodnji boja i smola često se koristi spoj epiklorohidrin (ECH), za koji je utvrđena kancerogenost kod životinja. Izlaganja radnika ECH spoju u ovoj su industrijskoj grani potvrđila povećanu prisutnost karcinoma pluća i testisa (Barbone i sur., 1992). Industrija papira i pulpe upotrebljava velike količine OC spojeva koji služe za izbjeljivanje papira. Među najkorишtenijim izbjeljivačima su PCDD i PCDF spojevi. Istraživanja u Finskoj (Jappinen i sur., 1987) u kojoj je proizvodnja papira među vodećima ne samo u Europi, već i u svijetu ustanovila su dvostruko veći udio karcinoma pluća od očekivanog (pretpostavljeno 18, utvrđeno 40). Povezanost karcinoma pluća i izlaganje dioxinima raste s razdobljem izlaganja i pojava karcinoma moguća je kod izlaganja duljeg od godine dana (Fingerhut i sur., 1991).

Sarkom mekog tkiva – SMT rijetka je vrsta karcinoma koji se javlja u omjeru 1 : 25 000, a vezan je za tumore koji se razvijaju u vezivnom tkivu, mišićima, u krvi, limfnom tkivu i masti. Profesionalno izlaganje radnika klorfenolima i fenoksyacetinskim² kiselinama radnika u šumarstvu, poljoprivredi i pilanama uzrokuje pojavu SMT-a. Opasnost od obolijevanja izraženija je činjenicom da je u klorfenolima često prisutan i dioxin, a za koji se pretpostavlja da je najodgovorniji za pojavu sarkoma. Opasnost je tim veća što su dioxini perzistentni spojevi koji imaju sposobnost dugotrajnog zadržavanja u organizmu (20 i više godina). Zbog moguće povezanosti pentaklorofenola s pojавama SMT-a i Non Hodgkin'sova limfoma ovaj je spoj zabranjen za upotrebu u Švedskoj, Danskoj, Njemačkoj i Švicarskoj.

Pojava Non Hodgkin'sova limfoma, karcinoma limfnog sustava, dovodi se u vezu s izlaganjem organizma fenoksyacetilnim kiselinama. Fenoksyacetilna kiselina 2, 4 – D masovno se primjenjuje kao herbicid u područjima intenzivne ratarske proizvodnje (srednji zapad SAD-a, kanadske prerije, dolina Po). Sedamdesetih je godina 2, 4 – D bio najzastupljeniji herbicid na oranicama, s više od 75% od ukupne količine herbicida. Studije na više od 70 000 farmera u kanadskoj provinciji Saskatchewan potvrđile su povećani rizik od pojave NHL-a i veću stopu mortaliteta (relativni rizik 2, 2, utvrđeni rizik 4, 6). Povećani broj oboljelih poljoprivrednika od NHL sindroma zabilježen je i u sjevernoj Italiji, gdje se 2, 4 – D intenzivno koristi kao herbicid od 50-ih godina (Wigle i sur., 1990). 2, 4 – D i nadalje je masovno korišten herbicid u mnogim zemljama, pa i kod nas, gdje je i zakonom dopuštena njegova primjena.

Tablica 3 – Vrste karcinoma i pretpostavljeni uzročnici

VRSTA KARCINOMA	OC SPOJ
Jetra	PCBs
Probavni trakt	PCBs
Pankreas	DDT
Pluća	Dioxin, klorometil
Sarkom mekog tkiva	Dioxin
Non Hodgkin'sov limfom	Herbicidi, posebno 2, 4 – D
Aplastična anemija	Lindan, PCP
Dojka	DDT

Izvor: Allsopp i sur., 1995

Pojava karcinoma mokraćnog mjehura i rektuma dovodi se u vezu s kloriranjem pitke vode. Hipoklorit je aditiv koji se dodaje pitkoj vodi kao dezinfekcijsko sredstvo u zaštiti od infekcijskih bolesti. Sedamdesetih je godina utvrđeno da se tijekom kloriranja pitke vode stvaraju hlapljivi organski klorni spojevi, kao posljedica interakcije klora i organskih tvari. Novonastali spojevi dobili su naziv trihalometani (T H M), uključujući i kloroform. Proteklih 20-ak godina brojna su istraživanja (Cantor i sur., 1987; 1994, Zieler i sur., 1988) utvrdila povezanost karcinoma mokraćnog mjehura i rektuma s kloriranom vodom. Zbog potencijalne opasnosti od uporabe klora u dezinfekciji pitke vode sve se više primjenjuju nove metode, poput ozonizacije i primjene UV zraka, iako se u vodoopskrbi naših gradova i nadalje koristi kao dezinfekcijsko sredstvo hipoklorit.

2 Klorfenol uključuje: triklorfenole, tetraklorfenole, pentaklorfenole, a fenoksyacetilna kiselina: 2, 4, 5 – triklorofenoksacetinsku kiselinu (2, 4, 5 – T) i 2, 4 – diklorofenoksilacetinsku kiselinu (2, 4 – D)

Dioxini i srodnji OC spojevi uzrokuju u vrlo kratkom vremenu od trenutka izlaganja poremećaje u središnjem živčanom sustavu (nesanica, nervoza, iritiranost, depresija, gubitak libida), a toksični su i po imunološki sustav (PCBs, DDT, klordan, PCP, PCDD/F) napadajući direktno stanice imunološkog sustava, ili djelujući indirektno putem endokrinih žlijezda.

2.4 Zaključak

Zbog svojih svojstava:

1. Stabilnosti – povećana otpornost prema degradaciji,
2. Toksičnosti – sposobnosti oštećivanja bioloških funkcija,
3. Topljivosti – povećana topljivost u mastima i uljima što dovodi akumulaciju u organizmu,

OC spojevi proizvedeni prije više desetljeća još kruže u okolišu akumulirajući se u tkivima i organima ljudi u koncentracijama koje mogu opasno ugroziti zdravlje. Iako se danas proizvodi više od 11 000 OC spojeva, samo je nekoliko njih testirano na kancerogenost i druge bolesti (endokrini sustav, neurološki i imunološki sustav). Glavni uzrok takvom stanju su troškovi istraživanja, s obzirom da je minimalna cijena studije za utvrđivanje zdravstvenih učinaka skupine od 25 toksičnih spojeva približno 3 milijarde dolara.

Potrebno je najmanje 5 godina istraživanja i više stotina tisuća dolara za prikupljanje osnovnih toksikoloških podataka za jedan jednostavan organoklorni spoj. Perzistentni OC spojevi globalni su problem, koji zahtijeva i globalno rješavanje. Razinu PCDD/F-a i srodnih spojeva moguće je smanjiti iz okoliša razvojem neagresivne ekonomije, odnosno razvojem čistih tehnologija proizvodnje. Time se smanjuje količina otpada koji se zbog pomanjkanja slobodnih površina za deponije sve više obrađuje spaljivanjem, često na nekvalitetan način i bez stručnog nadzora. Upravo su spalionice otpada najveći emiteri dioxina i furana u okolišu. Kemijska industrija, posebno ona koja proizvodi sredstva za tzv. zaštitu bilja i umjetna gnojiva, svoju proizvodnju često temelji na primjeni klora, povodeći se prvenstveno profitom i dobiti, pa i u slučajevima zabrane pojedinih sredstava na tržištu. Takvi zabranjeni pesticidi i nadalje se proizvode, ali za tržišta nerazvijenih zemalja i zemalja u kojima pravna regulativa nije dovoljno učinkovita. Upravo je agresija modernog gospodarstva jedna od najvećih prepreka za rješavanje toksičnih spojeva iz okoliša.

Međutim, rješenja koja se nameću mogu u većoj mjeri smanjiti rizik od PCDD/F i PCBs spojeva u okolišu:

1. uvođenje ekološke poljoprivrede, u kojoj će iz upotrebe biti izostavljeni pesticidi i umjetna gnojiva
2. razvijanje alternativnih načina uklanjanja otpada:
 - recikliranje
 - kompostiranje
 - biološka obrada
3. poticanje čiste tehnologije, s minimalnom količinom otpada, koja se ujedno može ukloniti na siguran način po okoliš
4. proizvodnju kloriranog papira zamijeniti nekloriranim
5. u obradi pitke vode primijeniti ozonizaciju i UV zrake umjesto klornih dezinfektorâ.

LITERATURA:

- Alcock, E. R., Bernisch, A. P., Jones, C. K., Hagenmaier, H. (1998). Dioxin-like PCBs in the environment – human exposure and the significance of sources. *Chemosphere*, 37(8):1457–1472.
- Allsopp, M., Costner, P., Johnston, P. (1995). **Body of evidence**. University of Exeter.
- Ayotte, P., Carrier, G., Dewailly, E. (1996). Health risk assessment for Inuit newborns exposed to dioxin-like compounds through breast feeding. *Chemosphere*, 32(3):531–542.
- Ayotte, P., Dewailly, E., Ryan, J. J., Bruneau, S., Lebel, G. (1997). PCBs and dioxin like compounds in plasma of adult Inuit living in Nunavik (Artic Quebec). *Chemosphere*, 34(5–7):1459–1468.
- Barbone, F., Delzell, E., Austin, H., Cole, P. (1992). **A case control study of lung cancer at a dry and resin manufacturing plant**. American Journal of Industrial Medicine, br. 22, str. 835–849.
- Bradlow, H. L., Fishman, J. (1993). Diet and cancer. *Nature*, 361. str.390.
- Brouwer, A., Ahlborg, G. U., van Leeuwen, F. X. R., Feeley, M. M. (1998). Report of the WHO working group on the assessment of health risks for human infants from exposure to PCDD/PCDFs and PCBs. *Chemosphere*, 37(9):1627–1643.
- Carlsen, E., Givereman, A., Keiding, N., Skakkebaek, N. E. (1992). Evidence for decreasing quality of semen during the past 50 years. *B. M. J.*, br. 305., str.609–613.
- Cantor, K. J. (1994). Water chlorination, mutagenicity, and cancer epidemiology. *American Journal of Public Health*, 84(8):1211–1213.
- Colborne, T., van Saal, F. S., Soto, A. M. (1993). Developmental Effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environment Health Perspective*, 101(5):378–384.
- Davis, D. L., Bradlow, H. I., Wolff, M., Woodruff, T., Hoel, D. G., Culver-Anton, H. (1993). Medical Hypothesis: Xenoestrogens as preventable causes of breast cancer. *Environmental Health Perspective*, 101(5):372–377.
- Fingerhut, M. A., Halperin, W. E., Marlow, D. A., Piacitelli, L. A., Honchar, P. A., Sweeny, M. H., Grieve, A. L., Dill, P. A., Steenland, K., Surunda, A. J. (1991). Cancer mortality in workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Medical Journal*, br. 4. str. 212–218
- Furst, P., Furst, C., Wilmers, K. (1994). Human milk as a bioindicator for body burden of PCDDs, PCDFs, organochlorine pesticides, and PCBs, *Envir. Heal. Persp.*, 102(1):187–193.
- Jappinen, P., Hakulinen, T., Pukkala, E., Tola, S., Kurppa, K. (1987). Cancer incidence of workers in the Finnish pulp and paper industry. *Envi. Heal.*, br. 13., str. 197–202.
- Kipen, H. M., Weinstein, I. B. (1992). **The role of environmental chemicals in human cancer causation**. New York.
- Kiviranta, H., Purkunen, R., Vartiainen, T. (1999). Levels and Trends of PCDD/F and PCBs in Human Milk in Finland. *Chemosphere*, 38(2):311–323.
- Krauthacker, B., Reiner, E., Votava-Raić, A., Tješić-Drinković, D., Batinić, D. (1998). Organochlorine Pesticides and PCBs in Human Milk Collected from Mothers Nursing Hospitalized Children. *Chemosphere*, 37(1):27–32.
- McKinney, J. D., Walker, C. L. (1994). Polychlorinated biphenyls as hormonally active structural analogues. *Env. Heal. Persp.*, 102(3):290–297.
- Moller, H. (1993). Occurrence of carcinogens in the external environment. *Pharmacology Toxicology Supplement*, 72(1):39–45.
- Roeder, R. A., Garber, M. J., Schelling, G. T. (1998). Assessment of dioxins in foods from animal origins. *Journal of Animal Science*, 76(1):142–151.
- Rupa, D. S., Reddy, P. P., Reddi, O. S. (1991). Reproductive performance in population exposed to pesticides in cotton field in India. *Environmental research*, br. 55. str. 123–128.
- Sharpe, R. M. (1993). Declining sperm counts in man – is there an endocrine cause?. *Journal of Endocrinology*, 136(1):357–360.

- Soto, A. M., Chung, K. L., Carlos, S. (1994). The pesticides endosulphan, toxaphene and dieldrin have oestrogenic effects on human oestrogen – sensitive cells. *Envir. Heal. Persp.*, 102(4):380–383.
- Thrupp, L. A. (1991). Sterilization of workers from pesticide exposure : the causes and consequences of DBCP – induced damage in Costa Rica and beyond. *International Journal of Health Services*, 21(4):731–757.
- Zieler, S., Feingold, L., Danley, R. A., Craun, G. (1988). Bladder cancer in Massachusetts related to chlorinated and contaminated drinking water. *Envir. Heal.* 43(2):195–200.

HEALTH RISKS CAUSED BY THE EMISSION OF PCDD-F AND SIMILAR ORGANIC CHLORINE COMPOUNDS IN A GEOGRAPHIC ENVIRONMENT

Željka Šiljković

Faculty of Philosophy, Zadar

Summary

Organic chlorine compounds come into being during the numerous industrial processes, burning processes, and garbage incineration. They present a potential health risk arising from their high persistence and toxic effects. Numerous studies of the last twenty years have confirmed their harmful influence on men's health, as early as in the foetal stage of development. Eating habits, inhalation, and chlorinated water are the most important ways for organic chlorine compounds to enter into the organism. Although it has been already attested that organic chlorine compounds are highly toxic, their production has not yet been stopped. Moreover, they are still massively used, especially in pulp and paper production, and chlorination of water. In addition to this, garbage incineration is becoming an even more important method of garbage recycling, although it is the largest source of emission of the most toxic organic chlorine compound – 2, 3, 7, 8 – TCDD.

Key words: illnesses, organic chlorine compounds, organism, PCDD/F

DURCH PCDD/F UND ÄHNLICHE CHLORVERBINDUNGEN IN DER GEOGRAPHISCHEM UMGEBUNG VERURSACHTE GESUNDHEITSRISIKEN

Željka Šiljković

Philosophische Fakultät, Zadar

Zusammenfassung

Die organischen Chlorverbindungen, die bei vielen Industrieprozessen, Verbrennungsprozessen und in der Müllverbrennung entstehen, sind wegen ihrer hohen Persistenz und Toxizität potenziell gesundheitsgefährdend. In zahlreichen, in den letzten zwanzig Jahren durchgeführten Untersuchungen konnte ihr gesundheitsgefährdender Einfluß auf die Menschen bestätigt werden, und zwar schon im fötalen Stadium. Die Ernährungsgewohnheiten, die Atmung und das gechlorte Wasser sind die wichtigsten Eingangswege der organischen Chlorverbindungen in den menschlichen Körper. Obwohl schon festgestellt wurde, daß einige organische Chlorverbindungen giftig sind, wurde ihre Herstellung nicht eingestellt. Vielmehr finden solche Verbindungen massive Anwendung, vor allem bei der Papier- und Pulpsherstellung sowie bei der Chlorierung des Wassers. Darüber hinaus wird die Müllverbrennung zu einer immer wichtigeren Methode der Müllverarbeitung, obwohl dabei die größten Mengen der giftigsten organischen Chlorverbindung, nämlich von 2,3,7,8-TCDD, entstehen.

Grundausdrücke: Krankheiten, organische Chlorverbindungen, Organismus, PCDD/F