



[www.ror.tf.bor.ac.rs](http://www.ror.tf.bor.ac.rs)

Stručni rad

UDK 504.4:628.47.043

## OPASNOST I RIZICI OD ORGANOBROMNIH USPORIVAČA GORENJA KAO PERZISTENTNIH ORGANSKIH ZAGAĐIVAČA IZ ČVRSTOG OTPADA

### HAZARD AND RISKS FROM BROMINATED FLAME RETARDANTS AS PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS FROM SOLID WASTE

Sladana Alagić<sup>1, #</sup>, Silvana Dimitrijević<sup>2</sup>, Aleksandra Ivanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

<sup>2</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor, Srbija

Primljen: 5. mart 2013. Prihvaćen: 26. jul 2013.

**IZVOD** – Čvrsti otpad, a posebno elektronski otpad, je rastući ekološki problem širom sveta. Ekspanzija svetskog tržišta električnih i elektronskih produkata se ubrzava, što predstavlja dodatnu poteškoću, jer je u njima prisutan široki spektar opasnih hemikalija. Ovo kasnije stvara ozbiljne probleme u rukovanju, odlaganju i recikliranju. Bromirani usporivači gorenja (Brominated Flame Retardants, BFRs) su samo jedna od klasa opasnih hemikalija, a nekoliko njih se proizvode u značajnim količinama. Oni se dodaju plastikama koje se koriste u proizvodima kao što su kućni električni aparati, tekstili, plastične pene itd., radi preveniranja požara. Prisustvo BFRs je bilo zabeleženo i u zemljištu i u vodi, a izloženi su i očigledni dokazi da njihovi nivoi u životnoj sredini rastu. Ovo je posebno evidentno u okolini mesta za odlaganje elektronskog otpada. Ovi povišeni nivoi mogu da prouzrokuju negativne efekte kod osetljivih ljudskih populacija kao što su trudnice, fetusi u razvoju, deca, konzumenti riblje hrane i radnici koji rade na elektronskim otpadima. Krajnje toksikološke tačke u vezi sa povišenim nivoima BFRs, najverovatnije su: remećenje funkcije tiroidnog hormona, deficit u neurološkom razvoju i kancer. Međutim, naše znanje o ovim hemikalijama, njihovim izvorima, ponašanju u životnoj sredini i toksičnosti još uvek je ograničeno. Potrebne su dodatne studije koje bi bile fokusirane na pojedinačne kongenere. Evaluaciono modelovanje može biti izuzetno korisno u određivanju implikacija BFRs na životnu sredinu.

**Ključne reči:** čvrsti otpad, BFRs, ponašanje u životnoj sredini

**ABSTRACT** - Solid waste, especially electronic waste (e-waste) is a rapidly growing environmental problem throughout the world. Expansion of the global market for electrical and electronic products accelerates, which is an additional difficulty because a wide range of hazardous chemicals is present in them; this consequently create considerable problems in the handling, disposal and recycling. Brominated flame retardants, BFRs, are just a class of hazardous chemicals and several of them are produced in large quantities. They are added to plastics used in products such as home electrical appliances, textiles, plastic foams etc., to prevent fires. The presence of BFRs has been reported in soil and water, and apparent evidences have been shown that their levels in the environment are increasing. This is especially factual around e-waste disposal sites. These elevated levels can cause adverse effects in sensitive human populations such as pregnant women, developing fetuses, young children, fish consumers, and workers at e-waste

<sup>#</sup> Kontakt adresa autora: S. Alagić, Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Srbija.  
E-mail: [salagic@tf.bor.ac.rs](mailto:salagic@tf.bor.ac.rs)

*disposal sites. The toxicological endpoints of elevated environmental levels of BFRs are likely to be thyroid hormone disruption, neurodevelopmental deficits and cancer. However, our knowledge about these chemicals, their sources, environmental behavior, and toxicity is still limited. We need additional studies that focus on the particular congeners. Evaluative modeling may be very useful in determination of implications of BFRs on the living environment.*

**Key words:** *solid waste, BFRs, environmental behavior*

## 1. UVOD

Prisustvo organskih zagađivača u životnoj sredini je prepoznato kao kontaminacija koja pre svega potiče iz antropogenih izvora, kao što su: industrijska postrojenja, gradski otpad, saobraćaj, aktivnosti u poljoprivredi, itd. Sa razvojem civilizacije, hemijski sastav čvrstog otpada postaje sve složeniji i upravo se poslednjih decenija otkriva da su organski zagađivači jedna od njegovih najtoksičnijih komponenti.

Kontaminanti složene organske strukture izrazito su toksični po živi svet, bioakumulativni su i perzistentni u životnoj sredini, te su poznati i pod imenom perzistentni organski zagađivači (Persistent Organic Pollutants, POPs). Zajedničko za sva POPs jedinjenja je to da su slabo rastvorna u vodi, ali veoma dobro u lipidima i mastima, te kao takva mogu lako da prolaze kroz fosfolipidne strukture bioloških membrana, nakon čega uobičajeno podležu biohemijским mataboličkim transformacijama, ili se pak deponuju u masnim i drugim lipidnim tkivima živih organizama. I u životnoj sredini POPs mogu podleći različitim procesima transformacije i degradacije, u zavisnosti od osobina same supstance: molekulske strukture, polarnosti, naelektrisanja, rastvorljivosti, isparljivosti, itd. Najvažniji efekti koji utiču na toksične organske zagađivače su oni interakcioni procesi koji dovode do aktivacije/inaktivacije, fizičke sorpcije i hemijskog vezivanja i svi oni mogu dovesti do formiranja produkata koji su takođe toksični po živi svet. Zahvaljujući ovakvim karakteristikama, POPs jedinjenja su široko rasprostranjena u životnoj sredini. Prisutna su čak i u onim oblastima u kojima nema njihove neposredne emisije.

Od 1960. godine veliki broj istraživanja je bio usmeren na sudbinu i efekte hlorovanih organskih jedinjenja u životnoj sredini, od kojih su najpoznatija po svojim štetnim efektima - polihlorovani bifenili (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) [1, 2]. Fizičko-hemijška svojstva i ekološko ponašanje ovih jedinjenja bili su intenzivno mereni i prilično dobro razjašnjeni. Došlo se do zaključka da zamena atoma vodonika u organskim jedinjenjima atomima hlora uzrokuje

povećanje molekulske mase i zapremine, pri čemu se napon pare i rastvorljivost u vodi i drugim rastvaračima smanjuju; takođe dolazi do povećanja hidrofobnosti što u životnoj sredini dovodi do povećane raspodele ovakvih molekula između organskih komponenti zemljišta, sedimenata i živog sveta, kao i povećane otpornosti na degradaciju putem različitih mehanizama. Sve ove nepoželjne osobine i ispoljeno štetno dejstvo po živi svet, dovele su do ograničenja proizvodnje i zabrane korišćenja PCBs, ali i mnogih pesticida (najpoznatiji primer dihlor-difenil-trihlor-etan, DDT) [1-3].

Tokom poslednjih 20 godina, međutim, došlo je do povećanja zabrinutosti u vezi oslobađanja nekih drugih halogenih organskih jedinjenja u životnu sredinu, posebno onih koja sadrže atome broma u svojim molekulima, a koja imaju značajnu komercijalnu primenu. Pri tome, grupa sintetičkih hemikalija koja se intenzivno koristila za preveniranje procesa gorenja u različitim materijalima, tzv. oganobromni usporivači gorenja (Brominated Flame Retardants, BFRs), je naročito privukla pažnju stručne i naučne javnosti, jer iako su ove hemikalije ušle u sastav nebrojenih vrsta polimera iz bezbednosnih razloga (industrija tekstila, plastike, nameštaja, električna i elektronska oprema, kao i različiti građevinski materijali), ispostavilo se, da su detektovana u životnoj sredini u koncentracijama koje mogu izazvati štetne toksične efekte po sav živi svet, pa i samog čoveka. Čovek je postao neizbežno izložen njihovom dejstvu i u radnom i u kućnom okruženju, a pokazalo se da su ljudi koji rukuju elektronskim otpadom najugroženija populacija u ovom smislu. Više studija je bilo sprovedeno kako bi se definisalo kako i gde ove hemikalije ulaze u životnu sredinu, kao i šta se sa njima dešava kada jednom u nju i dospeju, ali saznanja o njihovim implikacijama na životnu sredinu i živi svet su još uvek nedovoljna [4-7]. Jedan od najpouzdanijih načina za procenu ponašanja i rizika od bromiranih organskih jedinjenja u životnoj sredini jeste poređenje njihovog ponašanja sa ponašanjem strukturno sličnih hlorovanih jedinjenja i to u uslovima kontrolisane ravnoteže (ravnotežni kriterijum, Equilibrium Criterion, EQC), tj., u uslovima u kojima

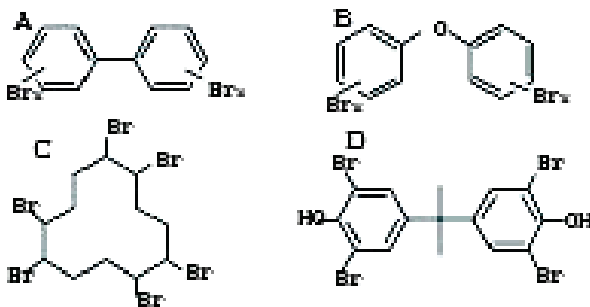
se mogu kontrolisati emisija, transport, dimenzije i temperatura sredine, kao i drugi važni faktori.

## 2. ORGANOBROMNI USPORIVAČI GORENJA KAO POPs

Postoji više od 175 različitih hemikalija, usporivača gorenja (Flame Retardants, FRs), koje su generalno, razvrstane u 4 grupe: halogenovani ugljovodoni (obično bromirani, ili hlorovani), neorganski FRs, FRs koji sadrže fosfor, kao i oni koji sadrže azot u svom sastavu. Smatra se da je, zahvaljujući širokoj primeni ovih materijala, spašeno mnogo ljudskih života, kao i stotine miliona dolara moguće materijalne štete [6-8].

Organobromni usporivači gorenja, BFRs, su grupa FRs koja je dugo godina bila najprisutnija na tržištu zbog niske cene koštanja i velike efikasnosti. Postoji više od 75 različitih alifatičnih, aromatičnih i cikloalifatičnih jedinjenja, odnosno 75 komercijalno prepoznatljivih BFRs, među kojima su najpoznatiji: tetrabrom-bisfenol-A (TBBPA), polibromirani difenil-etri (PBDEs), heksabrom-ciklododekan (HBCDD) i polibromirani bifenili (PBBs) (Slika 1.) [7, 8].

Reaktivni BFRs, su one hemikalije (na primer, TBBPA i njegovi derivati), koje su hemijski vezane u samoj plastici. Aditivni BFRs, koji uključuju PBDEs i HBCDD, su jednostavno umešani u polimere, ili smole i kao takvi, mnogo su podložniji ispiranju iz produkata u kojima su prisutni. Oni mnogo lakše dospevaju u životnu sredinu od reaktivnih BFRs.



Slika 1. Strukture BFRs: (A) PBBs, (B) PBDEs, (C) HBCDD i (D) TBBPA

**Polibromovani bifenili** su grupa BFRs čije je prisustvo u životnoj sredini bilo vrlo brzo uočeno. Prvi put su se pojavili kao FRs još ranih sedamdesetih godina prošlog veka. Njihova komercijalna proizvodnja u SAD trajala je punih šest godina, ali je incident koji se odigrao u Mičigenu 1973. godine (nenamerno mešanje sa stočnom hranom), a koji je doveo do rasprostranjene kontaminacije široke ruralne regije, rezultovao

zabranom proizvodnje heksabrom-bifenila već u 1974. godini [9].

**Tetrabrom-bisfenol-A** je BFR koji je najprisutniji na tržištu. Dobija se brominacijom bisfenola-A u organskom rastvaraču. Približno 90% TBBPA se koristi u proizvodnji epoksi i polikarbonatnih smola gde imaju glavnu primenu u proizvodnji štampanih ploča i integriranih kola. Ostatak od 10% transformiše se u derivate kao što su dimetil-TBBPA i bis(2'-hidroksietil-etar)-TBBPA [10].

Uprkos primarnoj upotrebi TBBPA kao reaktivnog FR (kovalentno vezan na polimer), očigledno je da su izvesne količine ovog BFR bile upotrebljene u smislu aditiva. Tako se desilo da su njegove koncentracije u određenom stepenu ipak bile primećene u životnoj sredini [11]. Detektovan je u vazduhu, zemljištu i sedimentima, ali ne i u uzorcima vode. Iako neke studije pokazuju da ovaj BFR praktično nije toksičan, glavna zabrinutost oko TBBPA leži u činjenici da je njegova hemijska struktura veoma slična hormonu tiroksinu [9]. Meerts i sar. (2000), su dokazali da u *in vitro* uslovima, TBBPA pokazuje jači afinitet za vezivanje sa transportnim proteinom tiroidnog hormona, transtiretinom (TTR), nego prirodni ligand T4 [12].

**Heksabrom-ciklododekan** je beli kristalni prah sa 74.7% Br [10]. HBCDD je ciklično, nearomatično jedinjenje koje se dobija bromovanjem ciklododekatriena, pri čemu se dobijaju 3 diastereoizomera:  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -, sa  $\gamma$ -izomerom kao preovlađujućim proizvodom. Glavna primena HBCDD je kao aditivnog FR u termoplastičnim polimerima sa finalnom aplikacijom u polistirenskoj peni koja se koristi u građevinskim konstrukcijama. U manjem stepenu, koristi se i u odevnoj tekstilnoj industriji, kablovima, vezivima od lateksa i u nezasićenim poliesterima [9]. HBCDD je bio detektovan u različitim delovima životne sredine uključujući Arktički vazduh, kao i kod živih organizama, ali njegova štetnost još uvek nije dovoljno ispitana [13].

**Polibromovani difenil etri** su druga grupa BFRs po proizvodnji. PBDEs se dobijaju bromovanjem difenil etra u prisustvu Friedel-Craft-ovog katalizatora ( $AlCl_3$ ) u rastvaraču kao što je dibrom-metan. Molekul difenil etra sadrži 10 atoma vodonika i svaki od njih može biti zamenjen bromom, što rezultuje postojanjem 209 mogućih kongenera. Kongeneri sa istim brojem C-atoma poznati su kao homolozi i ima ih 10 (od mono- do deka-BDE). Najčešće, PBDEs su se proizvodili u tri varijante: penta-BDE, okta-BDE i deka-BDE i za razliku od drugih komercijalnih proizvoda, oni su relativno čiste mešavine [7].

Studije o PBDEs u morskim lancima ishrane obezbedile su dokaze o biomagnifikaciji. Ovo se ogleda u povećanju njihovih koncentracija kod životinja koje se nalaze visoko u lancima i mrežama ishrane [14, 15]. PBDEs se brzo akumuliraju ne samo u tkivima životinja, već i ljudi. Ljudi su izloženi njihovom dejstvu putem ishrane koja je bogata morskim organizmima, kao i udisanjem vazduha zagađenog ovim opasnim kontaminantima. Ovo se odnosi i na inhalaciju u zatvorenim prostorijama (kućnim i kancelarijskim), jer je prisutnost PBDEs veoma velika kod proizvoda koje ljudi svakodnevno koriste za svoje potrebe (madraci, zavese, tapacirani nameštaj, električni i elektronski aparati itd.). Uočeno je da su najosetljivije populacije kod ljudi: trudnice, fetusi u razvoju i deca. Kod žena u SAD detektovane su najveće koncentracije PBDEs (10-100 puta veće nego u Evropi, Aziji i Novom Zelandu) i to u krvi, mleku i masnim tkivima [16, 17].

Neki radovi ukazuju da se PBDEs mogu preneti sa majke na fetus i sa majčinog mleka na decu [18]. Ipak, najveće koncentracije PBDEs kod ljudske populacije, izmerene su u krvnom serumu Kineskih radnika koji rukuju elektronskim otpadom, gde su oni neposredno i dugotrajno izloženi dejstvu ovih hemikalija [19].

Iako još uvek postoje neslaganja oko njihovih toksikoloških svojstava, ekoloških rizika, kao i rizika po ljudsko zdravlje, dve klase BFRs: polibromovani difenil-etri (PBDEs) i polibromovani bifenili (PBBs), jesu supstance koje su danas zabranjene za upotrebu u mnogim zemljama sveta. Srbija se tkd. trudi da se priključi ovom opštem trendu i poslednjih godina donosi zakone koji sagledavaju problematiku BFRs. Za sada, BFRs se pominju u Zakonu o upravljanju otpadom (član 50. koji se odnosi na upravljanje otpadom od električnih i elektronskih proizvoda), koji je usvojen 2009. godine, kao i u Pravilniku o načinu postupanja sa otpacima koji imaju svojstva opasnih materija (Prilog br.1), a koji je usvojen još 1995. godine [6, 7]. Svakako, ovo su tek početni koraci i pred Srbijom je jos dosta posla na putu usklađivanja domaćih, sa evropskim propisima [20]. Pažnja istraživača danas, usmerena je u pravcu potrage za novim strategijama i materijalima koji bi trebali uspešno da zamene BFRs [6, 7, 21, 22].

### 3. PROCENA EKOLOŠKE SUDBINE I PONAŠANJA BFRs

Za bolje razumevanje reaktivnosti organobromnih jedinjenja, neophodno je ukazati na jačinu veze ugljenik-halogen za različite atome halogena. Redosled snage ove veze je: C-F> C-C> C-Br> C-I. Veza

ugljenik-fluor je jedna od najjačih u prirodi i zato se ona izuzetno teško prekida u hemijskim reakcijama. Shodno tome, organo-jedinjenja fluora se nalaze među najviše ekološki prisutnim sintetičkim jedinjenjima [2].

Stabilnost hloro-fluoro-ugljenika i nekih isparljivih organo-hlornih jedinjenja, omogućava im da budu transportovani u stratosferu, gde se mogu razgraditi uz pomoć UV zračenja, formirajući reaktivni hlor.

Isparljivi organobromni molekuli su dovoljno stabilni da bi stigli do stratosfere i doveli do štetnih efekata, iako njihova velika reaktivnost i niska obilnost u troposferi određuje status slobodnog broma u stratosferi u smislu manje zastupljenosti od slobodnog hlora. Za semi-isparljiva organohlorna jedinjenja (na pr. PCBs), povećanje nivoa hlorovanja, povećava stabilnost ovih jedinjenja u atmosferi, površinskim vodama, zemljištu i sedimentima. Glavni uklanjajući mehanizam u atmosferi je oksidacija hidroksilnim radikalima, a u vodi, zemljištu i sedimentima je to aerobna biodegradacija. Povećana hlorinacija pruža stabilnost prema radikalskom napadu u atmosferi, a takođe daje stabilnost prema aerobnoj degradaciji. Smatra se da će povećanje nivoa bromiranja PBDEs, ili PBBs, imati slične efekte na stabilnost prema hidroksilnim radikalima u atmosferi i prema biodegradaciji u drugim medijumima. Ekološke brzine degradacije PBDEs i PBBs su nepoznate, ali se pretpostavlja da priroda veze ugljenik-brom i niska elektronegativnost broma, uslovljavaju da ova jedinjenja budu manje perzistentna od strukturno sličnih organohlornih jedinjenja [2].

Watanabe i Tatsukava (1989) su uradili jednu od prvih studija o osobinama PBDEs i merili napon pare i koeficijente raspodele oktanol/voda (Kow) PBDEs sa različitim stepenom brominacije [23]. Glavni problem pri tumačenju rezultata ove, kao i različitih eksperimentalnih studija koje su usledile je bio taj što su dobijeni iznosi ponekad zavisili od više faktora [2]. Ovo je komplikovalo postupak dobijanja relevantnih podataka. U cilju postizanja "najbolje procene" svojstava hemikalija, najbolji pristup podrazumeva primenu tzv. kvantitativnog odnosa: struktura/osobina (quantitative structure/property relationship, QSPR). Osnovni koncept QSPR je biranje odgovarajućih, molekulske karakteristika (deskriptora), kao što su, na primer, molekulska masa, ili zapremina, broj supstituenata, ili relativno vreme zadržavanja i dovođenje u vezu sa svojstvima dobro proučenih jedinjenja. Dobijen odnos između molekuskog deskriptora i osobine zatim se može koristiti za izvođenje osobina nepoznatih jedinjenja. Ovakav pristup je posebno koristan za hemikalije koje pripadaju

grupama sa sličnim strukturama i ponašanjima, kao što su, na primer, PCBs i halogenovani benzeni, ili PBDEs [2].

Ravnotežni kriterijum, ili EQC (Equilibrium Criterion) model, je široko korišćen vrednosni model za procenu ponašanja nekog jedinjenja u životnoj sredini, a koji razmatra područje od  $10^5$  km<sup>2</sup>, od kojih bar 10% treba da bude prekriveno vodom [24]. Temperatura u EQC sredini se podešava na 25°C, što je uobičajena temperatura na kojoj se mere fizičko-hemijska svojstva jedinjenja. Procena u modelovanju obično napreduje kroz tri nivoa složenosti: I, II, i III. Svaki sledeći nivo zahteva detaljniju informaciju, ili uključuje dodatne procese pružajući tako dodatni stepen povećanja razumevanja ponašanja hemikalija u životnoj sredini. Uobičajeno, u eksperimentima se obezbeđuju samo parametri izlaza III nivoa, jer su oni realno najuticajni.

Proračun nivoa III, pokazuje zavisnost ukupne sudbine u životnoj sredini u odnosu na način ulaska, dominantnost transportnih puteva (npr. razmena vazduh-voda, ili vazduh-zemlja) i izračunava ukupnu perzistentnost u modelovanom okruženju.

Makej je sa svojim saradnicima (1996; 2001) pružio kompletan opis sudbine i ponašanja najvažnijih BFRs, kao i proračune sa primerima za svaki nivo složenosti [24, 25]. Jedinjenja koja su bila odabrana od strane Cousinsa i Palma (2003), za obrazloženje eksperimenta modelovanja su bila: PBDE kongener 47 (2,2,4,4-tetrabrom-difenil etar), koji je bio upoređen sa strukturno sličnim PCB kongenerom 52 (2,2,5,5-tetrahlor-bifenil) i drugi važni BFRs: HBCD, TBBPA i PBB kongener 52 (2,2,5,5-tetrabrom-bifenil) (Tabela 1.) [2].

**Tabela 1.** Fizičko-hemijska svojstva i podaci za jedinjenja koja su korišćena za procenu u modelovanom eksperimentu [2]

Jedinjenje	Molekulska masa (g/mol)	Rastvorljivost u vodi (g/m <sup>3</sup> )	Napon pare (Pa)	Log K <sub>ow</sub>	Tačka topljenja (°C)	Pretpostavljeno vreme poluživota (h)			
						Vazduh	Voda	Zemljište	Sediment
PBDE-47	485,8	$3,0 \times 10^{-2}$	$9,6 \times 10^{-5}$	6,3	81,6	256	3600	3600	14400
PCB-52	292	$3,0 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-3}$	6,1	87	352	3600	3600	14400
HBCD	641,7	$3,4 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-5}$	5,6	185	51,2	14400	14400	57600
PBB-52	469,8	$6,3 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-5}$	7,32	158	400	3600	3600	14400
TBBPA	543,88	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,35 \times 10^{-9}$	7,20	181	86,8	3600	3600	14400

Pored izračunavanja ukupne postojanosti (perzistentnosti): totalni prinos (kg) / totalni gubitak (kg/h) zbog gubitaka tokom reakcije i iz advekcije (transport hemikalija u vazduh i vodu izvan modela životne sredine), takođe se izračunavalo i vreme trajanja reakcije, koje predstavlja odnos: ukupan prinos u kg / gubici reakcije (kg/h) (Tabele 2. i 3.). Vreme trajanja reakcije daje najbolju indicaciju uklanjanja hemikalija iz životne sredine, s tim da apsolutne vrednosti za ukupne postojanosti u toku vremena koje su bile procenjene, ne mogu precizno odražavati stvarno vreme postojanosti u

medijima životne sredine, zato što postoje velike neizvesnosti kod dodele "polu-života" reakcijama.

Drugi kriterijum korišćen za rangiranje organskih jedinjenja iz Makejevog rada, bio je njihov potencijal za dugo-dometni transport (long-range transport, LRT). Postoje dva glavna faktora koji kontrolišu LRT potencijal i to su: istrajnost u atmosferi koja se može okarakterisati "polu-životom" i "prijemčivost", tj. sklonost hemikalija ka raspodeli na površini zemlje kada se prenose vazduhom, ili njihova sklonost ka raspodeli u sedimentima, ako se prenose vodom.



Tabela 2. Rezultati za nivo III za PBDE-47 i PCB-52 [2]

Jedinjenje	Medijum	Iznos u stabilnom stanju (kg)*				Vreme zadržavanja**	Domet raznošenja (km)
		Vazduh	Voda	Zemljište	Sediment		
PBDE-47	vazduh	49,458 (2,07)	17,040 (0,71)	1,810,000 (75,9)	510,000 (21,4)	99,4 (208)	Vazduh: 1,40
	voda	952 (0,01)	304,000 (3,22)	34,844 (0,37)	9,090,000 (94,4)	393 (779)	Voda: 1,70
	zemljište	2,02 (<0,01)	178 (<0,01)	5,190,000 (99,9)	5,335 (0,10)	217 (217)	
	ukupno	50,413 (0,30)	321,000 (1,89)	7,040,000 (41,4)	9,610,000 (56,5)	236 (358)	
PCB-52	vazduh	81,406 (31,1)	4,128 (1,58)	77,316 (29,6)	98,615 (37,7)	10,9 (60,6)	Vazduh: 6,40
	voda	19,620 (0,29)	270,000 (4,00)	18,634 (0,28)	6,450,000 (95,4)	282 (696)	Voda: 1,40
	zemljište	79,2 (<0,01)	172 (<0,01)	5,190,000 (99,9)	4,104 (0,80)	216 (217)	
	ukupno	101,000 (0,17)	274,000 (2,25)	5,280,000 (43,3)	6,560,000 (53,7)	170 (321)	

\* vrednosti u zagradama označavaju iznos u procentima

\*\* vrednosti u zagradama označavaju procenjeno reakcijsko vreme zadržavanja

Tabela 3. Rezultati za nivo III za HBCD, PBB-52 i TBBPA [2]

Jedinjenje	Medijum	Iznos u stabilnom stanju (kg)*				Vreme zadržavanja**	Domet raznošenja (km)
		Vazduh	Voda	Zemljište	Sediment		
HBCD	vazduh	39,709 (3,10)	8,197 (0,64)	1,080,000 (84,4)	151,000 (11,8)	53,3 (90,1)	Vazduh: 1,00
	voda	11,160 (0,13)	441,000 (4,96)	304,000 (3,42)	8,140,000 (91,5)	371 (1,301)	Voda: 5,00
	zemljište	148 (<0,01)	1,514 (<0,01)	20,700,000 (99,8)	27,944 (0,14)	862 (865)	
	ukupno	51,017 (0,17)	451,000 (1,46)	22,000,000 (71,4)	8,320,000 (26,9)	429 (686)	
PBB-52	vazduh	60,041 (3,28)	8,985 (0,49)	1,320,000 (72,2)	440,000 (24,0)	76,4 (200)	Vazduh: 2,30
	voda	1,061 (<0,01)	217,000 (2,00)	23,390 (0,22)	10,600,000 (97,8)	453 (809)	Voda: 1,10
	zemljište	2,05 (<0,01)	144 (<0,01)	5,190,000 (99,9)	5,597 (0,11)	217 (217)	
	ukupno	61,104 (0,34)	226,000 (1,26)	6,540 (36,5)	11,100,000 (61,9)	249 (389)	
TBBPA	vazduh	19,873(0,53)	17,474 (0,34)	3,000,000 (80,5)	694,000 (18,6)	155 (201)	Vazduh: 440
	voda	0,01 (<0,01)	224,000 (2,04)	0,765 (<0,01)	10,8000 (98,0)	457 (816)	Voda: 1,10
	zemljište	<0,01 (<0,01)	118 (<0,01)	5,190,000 (99,9)	5,672(<0,11)	217 (217)	
	ukupno	19,873 (0,10)	239,000 (1,20)	8,190,000 (41,2)	11,500,000 (57,5)	276 (355)	

\* vrednosti u zagradama označavaju iznos u procentima

\*\* vrednosti u zagradama označavaju procenjeno reakcijsko vreme zadržavanja

### 3.1. Procenjena sudbina i ponašanje PCBs i PBDEs

Tetra-halogeni jedinjenja: PBDE-47 i PCB-52 bila su odabrana za prikaz eksperimentalnog modelovanja, zbog njihove strukturne sličnosti [2]. Kao što je poznato, zamena vodonika bromom, smanjuje pritisak pare i rastvorljivost u vodi više nego supstitucija hlorom. Kako raste nivo bromovanja, tako raste i brzina transfera u odnosu prema organskom ugljeniku i medijama bogatim lipidima.

Kada je PBDE-47 emitovan u sva tri medija (voda, vazduh, zemljište) istovremeno, postojao je neto prenos iz vode na sedimente od 848 kg/h, iz vazduha na zemljište 355 kg/h, a iz vazduha u vodu 57 kg/h. Zemljište je bilo glavno mesto deponovanja ovog jedinjenja (1354 kg/h). Osim u zemljištu, ova hemikalija se akumulirala i u sedimentima, dok je u vazduhu i vodi bila prisutna u manjim koncentracijama. Procenjeno je da je 26% ove hemikalije prisutne u vazduhu bilo povezano na atmosferske aerosole [2].

Za PCB-52, nađen je transfer od vode do sedimenta 579 kg/h, iz vazduha ka zemljištu 18,5 kg/h, a iz vazduha ka vodi 19,0 kg/h. Tu je takođe bio značajan prenos ove hemikalije iz vode ka vazduhu od 246 kg/h, u poređenju sa 23,7 kg/h za PBDE-47. Zemljište (1017 kg/h) i sediment su bili najvažniji mediji akumulacije PCB-52. Procenjeno je da je 0,60% ove hemikalije prisutne u vazduhu bilo vezano na atmosferske aerosole. Karakteristično rastojanje putovanja za PCB-52 (6350 km) je oko 4-5 puta bilo veće nego za PBDE-47 (1400 km), što je odraz njegove veće "prijemčivosti" za atmosferske aerosole [2].

Može se reći da je ponašanje ove dve vrste jedinjenja slično po tome što su oba postojana i bioakumulativna i da se zbog hidrofobnosti verovatno akumuliraju u organski bogatim fazama (zemljište i sediment). Međutim, PBDEs su manje isparljivi i manje rastvorni u vodi u poređenju sa drugim jedinjenjima sa istim nivoom halogenovanja, pa stoga deluju snažnije na atmosferske aerosole, čestice zemljišta i sedimenta. Rezultat svega je, da su oni manje biorasploživi i manje pokretljivi u okruženju u odnosu na PCBs. Jedan mali procenat emitovanih PBDEs "putuje" dugim relacijama, što dokazuje i činjenica da su otkriveni na Arktiku. Ovo nije neočekivano s obzirom na rasprostranjenost ovih materija, kao i na njihovu visoku ekološku postojanost. Međutim, po opštem mišljenju, ogromna većina BFRs oslobođenih u životnu sredinu ostaće u blizini njihovih izvora u naseljenim regionima, gde će se pretežno nalaziti u zemljištu i sedimentima.

Prenos do udaljenih regiona, mogao bi biti povećan pod posebnim atmosferskim uslovima, ili preko dugogodišnjeg prenosa čestica u atmosferi i vodi.

### 3.2. Procenjena sudbina i ponašanje: HBCD, TBBPA i PBBs

Kada su ostali komercijalno važni BFRs: HBCD, TBBPA i PBBs, emitovani u sva tri medija istovremeno, uočen je čist transfer HBCD iz vode u sediment od 458 kg/h, iz vazduha u zemljište 69,7 kg/h i iz vazduha ka vodi 24,7 kg/h. Zemljište je bilo glavno mesto deponovanja ovog jedinjenja (1063 kg/h), iako je reakcija u vazduhu bila konkurentna sa 682 kg/h. Ova hemikalija je bila akumulirana u zemljištu i na dnu sedimenta, a postojale su relativno male količine i u vazduhu i vodi. Prisustvo HBCD u vazduhu je bilo procenjeno na 0,05% i povezano je sa atmosferskim aerosolima [2].

Za TBBPA, uočen je prenos iz vode u sedimente 1021 kg/h, iz vazduha ka zemljištu 684 kg/h i iz vazduha ka vodi 76,0 kg/h. Postojao je zanemarljiv prenos iz vode do vazduha (<0,01 kg/h) i iz zemljišta ka vazduhu (<0,01 kg/h) jer se radi o krajnje neisparljivom molekulu. On se akumulira u zemljištu, a posebno na dnu sedimenta. Količine TBBPA koje su bile prisutne u vazduhu, 99,9% su bile povezane sa atmosferskim aerosolima. Imale su veoma niske domete raznošenja vazduhom (440 km) i brzo su se deponovale iz atmosfere ka zemljišnim i vodenim površinama [2].

Za PBB-52, nađen je transfer od vode ka sedimentima 977 kg/h, iz vazduha ka zemljištu 263 kg/h i iz vazduha ka vodi 42,6 kg/h. Postojalo je samo malo pomeranje količina iz vode ka vazduhu od 18,4 kg/h i iz zemljišta ka vazduhu 0,03 kg/h. Zemljište (1263 kg/h) i sedimenti su bili najvažniji mediji akumulacije. Količine prisutne u vazduhu su bile procenjene na 0,16% i bile su povezane sa atmosferskim aerosolima. Ovo nije iznenađujuće, s obzirom na strukturne sličnosti PBB-52 sa BDE-47. Očigledno, PBBs imaju veću sklonost ka atmosferskim aerosolima [2].

Uočeno je da postoji velika sličnost između ponašanja i sudbina HBCD, TBBPA i PBBs u životnoj sredini. Ekperiment je potvrdio da su svi oni skloni akumulaciji u zemljištu i sedimentima i da imaju visoku postojanost, a malu pokretljivost u životnoj sredini. Oni imaju veći potencijal bioakumulacije i biomagnifikacije od hlorovanih jedinjenja, zbog njihove visoke hidrofobnosti, iako je verovatno da će biti manje biološki raspoloživi. TBBPA i visoko bromirani BFRs

su posebno nepokretni i trebalo bi očekivati da budu ograničeni na mesta blizu izvora zagađenja. Nisko bromovani PBDEs i u izvesnoj meri HBCD, transportovaće se na mnogo veća rastojanja od izvora, ali se ne očekuje da oni budu globalni zagađivači, u istoj meri kao pokretljivija organohlorna jedinjenja (kao što su: PCBs, heksahlor-benzen i heksahlor-cikloheksan) [2].

#### 4. ZAKLJUČAK

Eksperimentalno modelovanje ekološkog ponašanja analiziranih bromiranih jedinjenja, izuzetno je korisno u određivanju implikacija rezultata fizičko-hemijskih promena u organskim molekulima, a koje proističu iz različitih zamena halogenima. Zamena vodonika bromom prouzrokuje značajne promene u osobinama organskih molekula, kao što su pritisak pare, rastvorljivost u vodi i hidrofobnost. Ove promene su uglavnom uporedive sa onima koje se javljaju kao posledica zamene vodonika hlorom, iako postoje kvantitativne razlike u veličini i masi ovih halogenih atoma, kao i posledicama koje ovi različiti halogeni atomi prouzrokuju u međumolekulskim interakcijama. Zamena vodonika bromom, obično izaziva smanjenje rastvorljivosti u vodi i napona pare, što se u velikoj meri može pripisati većoj masi i zapremini ovog halogena u odnosu na vodonik.

EQC model primenjen na semi-isparljiva organobromna jedinjenja poput BFRs, potvrdio je njihovu sklonost da budu manje isparljiva, manje rastvorljiva u vodi i više hidrofobna, nego njihovi hlorovani analozi. Ove osobine im obezbeđuju mnogo lakšu akumulaciju u organsko-lipidnim fazama živog sveta, ali i atmosferskim česticama, zemljištu i sedimentima. Zato su ova jedinjenja manje pokretljiva i manje biološki raspoloživa u poređenju sa svojim organohlornim analogima. Niska bioraspoloživost može dalje da ograniči njihovu biodegradaciju mikroorganizmima. Njihova stabilnost i niska rastvorljivost u vodi će rezultovati u nižoj pokretljivosti, a time i nižoj izloženosti vodenih organizama od organohlornih analoga, kao i manjem potencijalnom zagađenju udaljenijih oblasti. Procena ponašanja odabranih BFRs jedinjenja u modelovanom eksperimentu, potvrdila je da se ne očekuje da ova jedinjenja mogu da budu globalni zagađivači, u istoj meri kao pokretljivija organohlorna jedinjenja, kao što su: PCBs, heksahlor-benzen i heksahlor-cikloheksan, pa zato od njih pretpostavlja se manja opasnost po živi svet. Ipak, iako su njihove koncentracije i ponašanje u životnoj

sredini, manje opasni od odgovarajućih organohlornih analoga, brojne studije su pokazale da i takvi nivoi imaju negativan uticaj po ljudsko zdravlje, pa bi istraživači danas trebalo da usmere svu pažnju na iznalaženju novih materijala i strategija za zamenu BFRs.

#### LITERATURA

1. Pavlikova, D.; Macek, T.; Mackova, M.; Pavlik, M. Monitoring native vegetation on a dumpsite of PCB-contaminated soil. *International Journal of Phytoremediation* **2007**, *9*, 71-78.
2. Cousins, I.T.; Palm, A. (2003) Physical-Chemical Properties and Estimated Environmental Fate of Brominated and Iodinated Organic Compounds. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3, Part R, 301-334.
3. Alagić, Č.S. *Toksikologija*. Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2012.
4. Watanabe, O.; Kashimoto, T.; Tatsukawa, R. Polybrominated biphenyl ethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan. *Chemosphere* **1987**, *16*, 2389-2396.
5. Watanabe, I.; Kawano, M.; Wang, Y.; Tatsukawa, R. Polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDD) and -dibenzofurans (PBDFs) in atmospheric air in Taiwan and Japan. *Organohalogen Compounds*, **1992**, *9*, 309-312.
6. Alagić S., Urošević S. (2010): Polybrominated Diphenyl Ethers and Polybrominated Biphenyls – Two Banned BFRs Classes, XII YUCORR, International Conference, "Cooperation of researches of different branches in the fields of corrosion, materials protection and environmental protection", 18-21 May 2010, Tara, Serbia, PS28.
7. Alagić, S.; Urošević, S. Organobromni usporivači gorenja - supstance nepoželjne za zaštitu materijala od dejstva vatre/Brominated Flame Retardants – Unwelcome Materials in Fire Protection. *Zaštita materijala/Materials protection* **2010**, *51(1)*, 43-49.
8. Alae, M.; Wenning, R.J. The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges. *Chemosphere* **2002**, *46*, 579-582.
9. Birnbaum, L.S.; Staskal, D.F. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112(1)*, 9-17.
10. Alae, M.; Arias, P.; Sjödin, A.; Bergman, A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in



- different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* **2003**, *29*, 683-689.
11. Lee, H.B.; Peart, T.E. Organic contaminants in Canadian municipal sewage sludge: Part I. Toxic or endocrine-disrupting phenolic compounds. *Water Quality Research Journal of Canada* **2002**, *37*, 681-694.
  12. Meerts, I.A.T.M.; van Zanden, J.J.; Luijks, E.A.C.; van Leeuwen-Bol, I.; Marsh, G.; Jakobsson, E. et al.: Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin in vitro. *Toxicology Science* **2000**, *56*, 95-104.
  13. de Wit, C. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* **2002**, *46*, 583-624.
  14. Wan, Y.; Hu, J.; Zhang, K.; An, L. Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay, North China. *Environmental Science and Technology* **2008**, *42*, 1078-1083.
  15. Xia, K.; Luo, M.B.; Lusk, C.; Armbrust, K.; Skinner, L.; Sloan, R. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biota representing different trophic levels of the Hudson river, New York: from 1999 to 2005. *Environmental Science and Technology* **2008**, *42*, 4331-4337.
  16. Alagić Č.S.; Urošević M.S.; Vuković V.M. Rizici od upotrebe dekabrom difenil etra i moguće zamene u tekstilnoj industriji/Risks of Decabromo Diphenyl Ether Usage and Possible Substitutes in Textile Industry. *Zaštita materijala/Materials protection* **2011**, *52(1)*, 49-54.
  17. Norén, K.; Meironyté, D. Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organohlorine and increasing levels of organobromine compounds. *Organohalogen Compounds* **1998**, *38*, 1-4.
  18. Hooper, K.; McDonald, T.A. The PBDEs: An emerging environmental challenge and another reason for breast milk monitoring programs. *Environmental Health Perspectives* **2000**, *108(5)*, 387-392.
  19. Qu, W.; Bi, X.; Sheng, G.; Lu, S.; Fu, J.; Yuan, J.; Li, L. Exposure to polybrominated diphenyl ethers among workers at an electronic waste dismantling region in Guangdong, China. *Environment International* **2007**, *33*, 1029-1034.
  20. Mihajlov, A. Segment održivog korišćenja prirodnih resursa i integralnog upravljanja otpadom: Reciklaža. *Reciklaža i održivi razvoj* **2010**, *3(1)*, 1-8.
  21. Betts, K.S. New Thinking on Flame Retardants. *Environmental Health Perspectives* **2008**, *116(5)*, 211-213.
  22. Report on Alternatives to the Flame retardant DecaBDE: Evaluation of Toxicity, Availability, Affordability and Fire Safety Issues, Illinois Environmental Protection Agency, March 2007. Available online at: <http://www.epa.state.il.us>
  23. Watanabe, I.; Tatsukawa, R. (1989) Anthropogenic brominated aromatics in the Japanese environment. Proceedings. Workshop on brominated aromatic flame retardants. Swedish National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden 24-26 October 1989, 63-71.
  24. Mackay, D.; Paterson, S.; Di Guardo, A.; Cowan, C.E. Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. *Environmental Toxicological Chemistry* **1996**, *15*, 1627-1637.
  25. Mackay, D. In: *Multimedia environmental models: the fugacity approach*. (2nd Ed.), Lewis Publishers, Boca Raton, 2001, pp. 261.