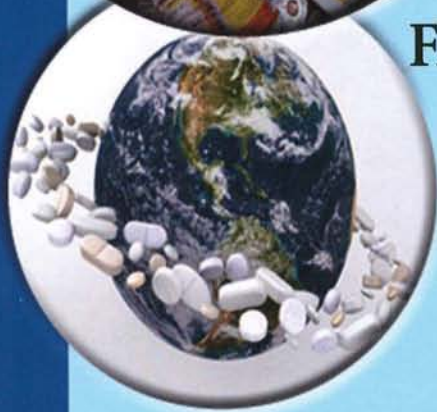




**ZBORNIK RADOVA
PROCEEDINGS**

I Simpozijum sa međunarodnim učešćem

**STANJE I PERSPEKTIVE
FARMACEUTSKOG I MEDICINSKOG
OTPADA**

1st Symposium with international participation

**STATE AND PROSPECTS OF
PHARMACEUTICAL
AND MEDICAL WASTE**

**Palić, 22. i 23. septembar 2014. godine
Palic, September 22nd and 23rd 2014**

Miroslav J. Jurić
22.09.14, Palić

PRIVREDNA KOMORA SRBIJE
SERBIAN CHAMBER OF COMMERCE
CENTAR ZA ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE
CENTER FOR ENVIRONMENTAL

I Simpozijum sa međunarodnim učešćem

**STANJE I PERSPEKTIVE
FARMACEUTSKOG I MEDICINSKOG
OTPADA**

1st Symposium with international participation

**STATE AND PROSPECTS OF
PHARMACEUTICAL AND MEDICAL
WASTE**

**SIMPOZIJUM JE AKREDITOVAN OD STRANE ZDRAVSTVENOG SAVETA
REPUBLIKE SRBIJE POD BROJEM B-177/14**

**ZBORNİK RADOVA
PROCEEDINGS**

**Palić, 22.i 23.septembar 2014.godine
Palić, September 22nd and 23rd 2014**

ZBORNİK RADOVA/ PROCEEDINGS
I Simpozijum sa međunarodnim učešćem
STANJE I PERSPEKTIVE FARMACEUTSKOG I MEDICINSKOG OTPADA

1st Symposium with international participation
STATE AND PROSPECTS OF PHARMACEUTICAL AND MEDICAL WASTE

Urednik/Editors: Ljiljana Tanasijević, dipl. hem.

Izdavač/Publisher: Privredna komora Srbije

Za izdavača/For Publisher: Ljiljana Tanasijević, dipl. hem.

Štampa/Printed by: „Akademska izdanja” d.o.o., Zemun

Tiraž/Copies: 400

ISBN: 978-86-80809-90-8

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

628.4.045/.046(082)

628.4.045/.046:661.12(082)

СИМПОЗИЈУМ са међународним учешћем Стање и перспективе фармацеутског и медицинског отпада (1 ; 2014 ; Палић)

Zbornik radova = Proceedings / I Simpozijum sa međunarodnim učešćem Stanje i perspektive farmaceutskog i medicinskog otpada, Palić, 22.i 23. septembar 2014. godine = 1st Symposium with International Participation State and Prospects of Pharmaceutical and Medical Waste, Palic, September 22nd and 23rd 2014 ; [organizator] Privredna komora Srbije, Centar za zaštitu životne sredine = [organised by] Serbia Chamber of Commerce, Center for Environmental ; [urednik, editor Ljiljana Tanasijević]. - Beograd : Privredna komora Srbije, 2014
(Zemun : Akademska izdanja). - 120 str. :
ilustr. ; 30 cm

"Simpozijum je akreditovan od strane zdravstvenog saveta Republike Srbije pod brojem B-177/14" --> nasl. str. - Tiraž 400. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-80809-90-8

1. Привредна комора Србије (Београд). Центар за заштиту животне средине
а) Отпадне материје - Фармацеутска индустрија - Зборници б) Медицински отпади
- Зборници
COBISS.SR-ID 209609740

NAUČNI ODBOR/SCIENTIFIC COMMITTEE

Prof. dr Zorica Vujić, dekan, Farmaceutski fakultet, Beograd
Prof. dr Biljana Antonijević, Farmaceutski fakultet, Beograd
Prof. dr Dragan Delić, Zdravstveni savet Srbije, Beograd
Prof. dr Ljiljana Marković Denić, Institut za epidemiologiju, Beograd
Prof. dr Dušanka Krajnović, Farmaceutski fakultet, Beograd
Prim. dr Slobodan Tošović, spec.ekotoks, GZZZZJ, Beograd
dr Maja Milošević, Klinički centar Srbije, Beograd
dr Svetlana Mijatović, Ministarstvo zdravlja Republike Srbije
dr Miroslav Rakočević, Dom zdravlja Niš
dr Miroslav Poznić, Medical waste-disposal, Zrenjanin
mr Branislava Matić, Institut Batut, Beograd
mag. farm. spec. Jasminka Bjeletić, Apoteka, Beograd
mr Elizabeta Kostić, „Zdravlje”, A.D. Leskovac
dipl. inž. Ivana Božić, Agencija za lekove, Beograd
dipl. inž. Nevena Čolić Mohora, MITECO, d.o.o., Beograd
dipl. inž. Radmila Šerović, Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine, Beograd
dipl. hem. spec. Anđelka Grubin, Apoteka, Novi Sad
dipl. farm. Đurđina Jeličić, „Investfarm Imepex”, Beograd
dr Jelena Dulović, Opšta bolnica „Impuls“, d.o.o, Beograd

PROGRAMSKO-ORGANIZACIONI ODBOR PROGRAM ORGANISING COMMITTEE

Ljiljana Tanasijević, dipl. hem., PKS, Beograd
dr Miroslav Poznić, Medical Waste Disposal, Zrenjanin
Marija Čonkić, direktor KLINIS-a, Beograd
Nevena Colić Mohora, Miteco, d.o.o., Beograd

I SIMPOZIJUM "Stanje i perspektive farmaceutskog i medicinskog otpada"
1st SYMPOSIUM "State and prospects of pharmaceutical and medical waste"

SADRŽAJ/CONTENTS

PLENARNA PREDAVANJA/ PLENARY PRESENTATIONS

OPASNI OTPAD BEZBEDNOST PRIVATIZOVANE DRŽAVE <i>HAZARDOUS WASTE AND SECURITY OF PRIVATIZED STATE</i> Slobodan I. Marković, Zdravko Skakavac	1
UPRAVLJANJE OTPADOM U VOJNOMEDICINSKOJ AKADEMIJI <i>WASTE MANAGEMENT THE MILITARY MEDICAL ACADEMY</i> Slavoljub Marković, Goran Otić	11
MEDICINSKI /FARMACEUTSKI OTPAD KAO RIZIK ZA ŽIVOTNU SREDINU <i>MEDICAL PHARMACEUTICAL WASTE AS ENVIRONMENTAL RISK</i> Ljiljana Jelenković, Predrag Jelenković	21
POLIHLOROVANI-DIBENZO-p-DIOKSINI (PCDDs) I POLIHLOROVANI-DIBENZO-FURANI (PCDFs) U PROCESU SPALJIVANJA OTPADA <i>POLYCHLORINATED DIBENZO-p-DIOXINS (PCDDs) AND POLYCHLORINATED DIBENZO-FURANS (PCDFs) IN WASTE INCINERATION PROCESSES</i> Miroslav M. Vrvic.....	277

SAOPŠTENJA/CONTRIBUTIONS

FARMACEUTSKI OTPAD U ŽIVOTNOJ SREDINI <i>PHARMACEUTICAL WASTE IN THE ENVIRONMENT</i> Marjana Čurčić, Biljana Ivić, Slavica Ružić, Danijela Đukić-Čosić, Evica Antonijević, Biljana Antonović.....	36
UTICAJ,ODLAGANJE I MONITORING FARMACEUTIKA NJIHOVIH METABOLITA NA JAVNO ZDRAVLJE I ŽIVOTNU SREDINU <i>IMPACT, DISPOSAL AND MONITORING OF PHARMACEUTICALS AND THEIR METABOLITS ON PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENT</i> Milena Grubor, Brankica Krstić, Srđan Marković, Marija Grubor.....	41
INSENERACIJA FARMACEUTSKOG I HEMIJSKOG OTPADA, PRIMERI DOBRE PRAKSE <i>INCINERATION OF PHARMACEUTICAL AND CHEMICAL WASTE, EXAMPLES OF GOOD PRACTICE</i> Nebojša Tomašević, Nevena Čolić Mohora.....	52
NAČIN ZBRINJAVANJA FARMACEUTSKOG OTPADA U APOTECI BEOGRAD <i>PHARMACY WASTE DISPOSAL METHOD IN PHARMACY BELGRADE</i> Rade Milanković, Jasmina Bjeletić, Desanka Nikolić, Aopteka Beograd, Beograd	61
FARMACEUTSKI OTPAD –IZAZOVI ZA SPROVOĐENJE U PRAKSI <i>PHARMACEUTICAL WASTE-THE CHALLENGES OF PRACTISING</i> Ljiljana Tasić, Jelena Manojlović, Andrijana Milošević Georgiev, Dušanka Krajnović.....	71
UPRAVLJANJE FARMACEUTSKIM OTPADOM – ISKUSTVA APOTEKE NIŠ <i>PHARMACEUTICAL WASTE MANAGEMENT - EXPERIENCE OF PHARMACY NIS</i> Tanja Arsić, Andrijana Milošević Georgiev, Jelena Manojlović, Jelena Petrović, Vesna Krstić, Dimitrije Janković.....	76

POLIHLOROVANI-DIBENZO-*p*-DIOKSINI (PCDDs) I POLIHLOROVANI-DIBENZO-FURANI (PCDFs) U PROCESU SPALJIVANJA OTPADA

*POLYCHLORINATED DIBENZO-*p*-DIOXINS (PCDDs) AND POLYCHLORINATED DIBENZO-FURANS (PCDFs) IN WASTE INCINERATION PROCESSES*

Miroslav M. Vrvic

*Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Centar za hemiju Instituta za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, BREM GROUP doo, Beograd*

IZVOD

Rad sadrži opšte fizičke, hemijske i osnovne toksikološke osobine PCDDs (polihlorovani-dibenzo-*p*-dioksini) i PCDFs (polihlorovani-dibenzo-furani), i razmatra uslove za nastajanje ovih POPs u procesu termičkog tretmana opasnog otpada, a posebno medicinskog/farmaceutskog otpada. Ukazano je na uslove i slučajeve emisija navedenih POPs uz objašnjenje verovatnoće i mogućnosti njihovog nastanka, tokom insineracije u specijalizovanim postrojenjima namenjenim za farmaceutski i medicinski otpad.

Ključne reči: PCDDs, PCDFs, POPs, nastajanje, spaljivanje, medicinski otpad.

UMESTO UVODA: NEŠTO O DUGOTRAJNIM ORGANSKIM ZAGADJUJUĆIM SUPSTANCAMA

Dugotrajne (u nekim južnoslovenskim jezicima upotrebljava se termin nerazgradljive) organske zagadjujuće supstance, poznate kao **POPs**-Persistent Organic Pollutants (u širokoj upotrebi, i u Srbiji takodje, je samo engleska skracenica) su verovatno najzloglasniji kontaminanti, pre svega zbog niza negativnih efekata na zdravlje čoveka, životinja i biljaka u izuzetno niskim koncentracijama i njihove bioakumulacije, a ne manje i zbog izuzetne stabilnosti-otpornosti na degradaciju (rekalcitrantnost) u prirodi i tokom procesa željene razgradnje [1].

POPs su ozakonjeni na svetskom nivou poznatom Stokholmskom konvencijom o dugotrajnim organskim zagadjujućim supstancama (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants-POPs), koju je usvojila i počela da sprovodi u praksu agencija Ujedinjenih nacija-UNEP (United Nations Environment Programme) 22. maja 2001. na konferenciji u glavnom gradu Švedske, sa primenom od 17. maja 2004. godine. Ključni cilj Konvencije je »to protect human health and the environment from persistent organic pollutants«, na globalnom nivou za budućnost. Do jula 2014. godine, 179 zemalja je potpisalo ili ratifikovalo ovaj dokument, medju kojima je i Srbija zakonom porvrdila prihvatanje Konvencije 2009. godine [2-4].

Prvobitni spisak POPs sadrži je »žigosano tuce« (»Dirty Dozen«) supstanci svrstanih u tri grupe prema primeni (zato su heksahlorobenzen polihlorovani-bifenili u više grupa) i to:

1. Pesticidi: aldrin, hlordan, DDT, dieldrin, endrin, heptahlor, heksahloro-benzen, mireks i toksafen;
2. Industrijske hemikalije: heksahlorobenzen, polihlorovani-bifenili (poly-chlorinated biphenyls-PCBs); i
3. Sporedni proizvodi: heksahlorobenzen, polihlorovani-dibenzo-*p*-dioksini (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins-PCDDs), polihlorovani-dibenzo-furani (polychlorinated dibenzofurans-PCDFs) i PCBs [2,3].

Lista se od prvobitne proširivala, kako su napredovala isptazivanja negativnih uticaja pojedinih polutanata na zdravlje ljudi i životnu sredinu, medju koje su najinteresantniji i jako aktuelna perfluorovana jedinjenja sa značajnim primenama u protivpožarnoj zaštiti i nizu drugih industrijskih grana, posebno perfluorooktan-sulfonska kiselina (perfluorooctane sulfonic acid-PFOS) i njene soli i perfluorooktan-sulfonil-fluorid, (perfluorooctane sulfonyl fluoride-PFOSF), koja smo identifikovali i odredili i u našim sedimentima tekućih površinskih voda [2,3,5]. Statusi pojedinih POPs su različiti, od striktno zabranjeni do onih čija primena ili ograničenje upotrebe se još razmatraju [2,3].

Još jedna grupa “žigosanih” zagađujućih supstanci je aktuelna skoro kao POPs. To su dokazano izuzetno kancerogeni za čoveka i sisare uopšte, policikličniaromatični ugljovodonici (polycyclic aromatic hydrocarbons, ili skraćeno PAHs, što je u najširoj terminološkoj upotrebi) [6]. Ova jedinjenja su komponente nafte, a takodje nastaju prilikom nepotpunog sagorevanja svih materijala, počev od gasovitih, tečnih i čvrstih goriva, preko biomase do komunalnog otpada, pa se zato nalaze svuda u okruženju uključujući i hranu i vodu za piće. Lista je dugačka, Američka agencija za zaštitu životne sredine (US EPA) na prioritetnoj listi ima preko 120 jedinjenja iz ove klase, od kojih je u najvećem prioritetu 16, zato što su fotomutageni. PAHs nisu posebno reaktivni zbog aromatične strukture, ali nisu ni dugotrajni ni kalcitrantni polutanti [7-10]. Koristan uporedni prikaz POPs i PAHs, istina za okean, koji može u odnosu na ove kontaminante da bude dobar reper, dat je u radu [11].

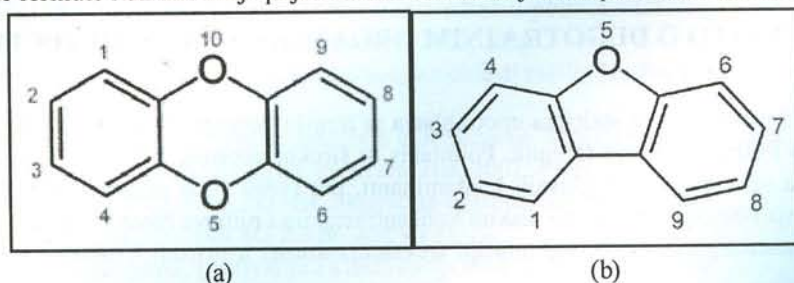
Dakle, PCDDs i PCDFs, koji su objekti ovog rada, su među “12 žigosanih” POPs.

PCDDs I PCDFs

Polihlorovani-dibenzo-*p*-dioksini (PCDDs) i polihlorovani-dibenzo-furani (PCDFs) su zagađujuće supstance u životnoj sredini, koje se u tragovima mogu detektovati na globalnom nivou u svim ekosferama. Za razliku od ostalih polutanata pronađenih na svim delovima Zemlje, kao što su PCBs, polihlorovani naftaleni (PCNs), polihlorovani pesticidi, slični DDTu, pentahlorofenol (PCP) ili drugi POPs, PCDDs/PCDFs nikada nisu proizvedeni sa namerom, niti imaju ikakvu primenu, već su isključivo nuzproizvodi mnogih industrijskih procesa ili uvek nastaju tokom sagorevanja najrazličitijih materijala. Dokazana je i biogena sinteza PCDDs/Fs iz 2,4,5- i 3,4,5-trihlorofenola [12-14].

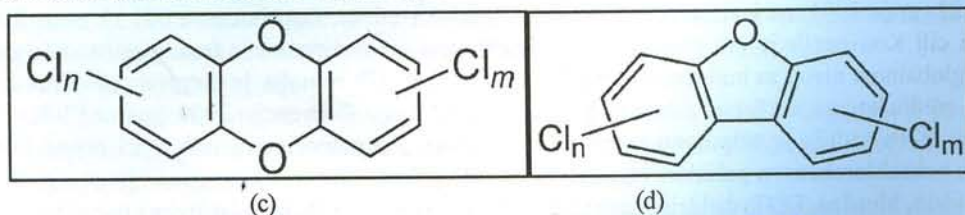
Struktura i osobine

PCDDs su polihlorovani derivati dibenzo-*p*-dioksina, a PCDFs su polihlorovani derivati dibenzo-furana, čije su strukturne formule i označavanje pojedinačnih atoma brojevima prikazani na slici 1.



Slika 1. Strukturne formule dibenzo-*p*-dioksina (a) i dibenzo-furana (b) sa brojevima označenim pojedinim atomima.

Sa slike se vidi da je najveća moguća supstitucija vodonikovih atoma atomima hlora u molekulu dibenzo-*p*-dioksina osam, kao i za dibenzo-furan. Opšte strukturne formule PCDDs i PCDFs prikazane su na slici 2,



Slika 2. Opšte strukturne formule PCDDs (a) i PCDFs (b).

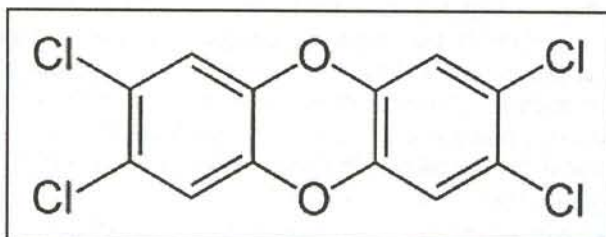
Broj atoma hlora *m* i *n* kao što se vidi sa slika 1. i 2. može da bude od 0 do 4. Jasno je da *m* i *n* ne mogu istovremeno da budu 0. Ukupan mogući broj homologa, na osnovu broja atoma hlora, koje sadrže, za obe grupe jedinjenja je 8, od monohloro- do oktahloro-derivata. Međutim, ukupan broj izomera-kongenera je za PCDDs 75, a za PCDFs 135. Tako na primer za monohloro-DD (Cl₁DD) moguća su dva izomera, a za monohloro-DF (Cl₁DF) 4 kongenera. Cl₄DD ima 22, a Cl₄DF ima 38 kongenera. Maksimalno supstituisani OCDD/F, jasno je da imaju samo po jednu formu. Počev od sedamdesetih godina prošlog veka sintetiše se i ispituje sve veći broj kongenera.

Osim po sadržaju hlora pojedini homolog i kongeneri PCDDs/PCDFs se po fizičkim i hemijskim osobinama mnogo ne razlikuju i karakteristična svojstva su [12,15,16]:

- Nizak napon pare (reda veličine 10^{-8} - 10^{-13} mmHg);
- Ekstremno mala rastvorljivost u vodi (reda veličine ng-pg/L);
- Dobra rastvorljivost u organskim rastvaračima, posebno u lipidnim matriksima (reda veličine 10^6 - 10^9 bolje nego u vodi); i
- Težnja da se vezuju za organsku supstancu u zemljištu i sedimentima (reda veličine 10^7 - 10^8 su veće koncentracije vezanih za organsku supstancu nego slobodnih).

Toksičnost

Pod toksičnošću se u ovom radu podrazumevaju efekti na zdravlje čoveka, dakle toksičnost u širem smislu. Prve procene rizika po zdravlje PCDDs/Fs uradjene su za najtoksičniji kongener 2,3,7,8-tetrahaloro-dibenzo-*p*-dioksin (2,3,7,8-Cl₄DD ili 2,3,7,8-TCDD, odnosno samo TCDD) čija je strukturna formula prikazana na slici 3.



Slika 3. Strukturna formula 2,3,7,8-TCDD.

Vrlo brzo je utvrđeno da su kongeneri obe klase ovih POPs najtoksičniji sa hlorom kao supstituentom u položajima 2,3,7 i 8 i da toksičnost smese PCDDs/Fs dominatno potiče od TCDD, kao i da je ovo jedinjenje najdugotrajnije i praktično rekalcitrantno u životnoj sredini, pre svega zbog toga što je najzastupljenije kao sporedni proizvod u mnogim supstancama koje se upotrebljavaju u industriji, ali i u svakodnevnom životu [12,15].

Da bi bili uporedljivi toksični efekti kongenera PCDDs/Fs na čoveka, primenjuju se dve dogovorene veličine [17]:

1. Faktor ekvivalentne toksičnosti-TEF (Toxic Equivalence Factor) je procena toksičnosti ili potencijalne toksičnosti prema potencijalu hemijskog indeksa, odnosno jasno definisanim toksičnim osobinama nekog jedinjenja uključujući i odnos doza-odgovor, što je za PCDDs i jedinjenja slična ovim POPs (dioxin like compounds-DLCs), TCDD, i podrazumevaju se i PCDFs, koji je proizašao kao rezultat naučnog i stručnog proučavanja i sistematiziranih podataka.
2. Ekvivalentna toksičnosti-TEQ (Toxic Equivalence) je proizvod koncentracije individualnog kongenera u smesi koja se nalazi u životnoj sredini i njegove TEF u odnosu na TCDD za to jedinjenje.

Na osnovu ovih pokazatelja i TCDD, kao najtoksičnijeg kongenera dobijeni su vrednosti prikazane u tabeli 1., a što je definisano i u odgovarajućim pravilnikom u Srbiji [15,18].

Tabela 1. TEF vrednosti za PCDDs i PCDFs*

PCDDs	TEF
2,3,7,8-TeCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
PCDFs	TEF
2,3,7,8-TeCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05

2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003

*Te-tetra, Pe-penta, Hx-heksa, Hp-hepta i O-okta

TEF su bezdimenzionalni brojevi, koji pokazuju koliko puta je neki kongener toksičniji od arbitrarnog najtoksičnijeg TCDD! Tako je TeCDF 10 puta manje tokcičan, a oba okta izomera su oko 3333 puta manje rizična za ljudsko zdravlje u odnosu na TCDD, uopšteno rečeno. Toksičnost se određuje u odnosu na interakciju TCDD sa aril-aromatičnim ugljovodoničnim receptorom (AhR), kao modelom i ključnim korakom u ispoljavanju efekata na zdravlje, pomoću koga se ovaj molekul hidrofilizuje i ulazi u ćeliju, u kojoj daje inhibira vitalne procese, uključujući i interakcije DNK sa proteinima. TCDD i DLCs imaju pleiotropni efekat, koji se manifestuje i u mutagenim i teratogenim efektima [12,15,19-22].

Efekti dugotrajnijeg (nekoliko godina) izlaganja malim količinama (red veličine ng/kg lipida dnevno) PCDDs/Fs ili kratkotrajna (nekoliko dana) ekspozicija većim koncentracijama (red veličine mg/kg lipida) na zdravlje čoveka su [12, 23-31]:

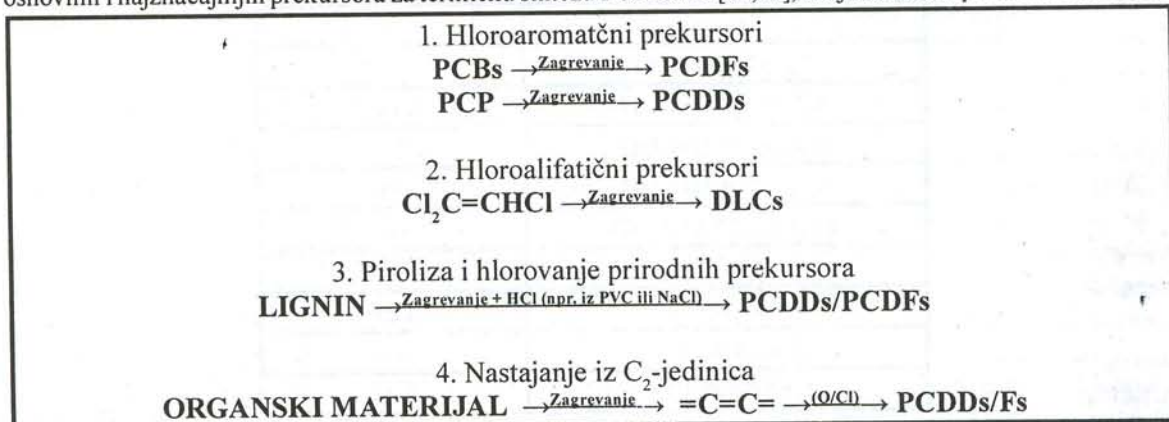
1. Kancerogeni;
2. Mutageni i teratogeni;
3. Karakteristične trajne promene na koži poznate kao "hlorakne";
4. Oboljenja centralnog i perifernog nervnog sistema;
5. Disfunkcija tiroide;
6. Poremecaji imunog sistema;
7. Endometrioza;
8. Dijabetes;...

Stalna ispitivanja na životinjama kontinuirano daju nova saznanja, koja su od velike važnosti za upotpunjavanje znanja i njegove primene o štetnim efektima dejstva PCDDs/PCDDFs na zdravlje čoveka [32-33].

SINTEZA I DEGRADACIJA PCDDs I PCDFs

Prekursori i uslovi za nastajanje i razgradnju

Kao što je na početku rečeno ovi POPs nastaju isključivo kao sporedni proizvodi u mnogih tehnoloških procesa i kao supstance, koje se dobijaju pri nepotpunom sagorevanju različitih materijala, svakako ako sadrže hlor. Uz već pomenutu biosintezu nekih PCDDs/Fs svi ostali putevi sinteze (naravno ne laboratorijske preparativne!) su u organsko-hemijskoj industriji tokom dobijanja drugih proizvoda i termički procesi sagorevanja. Nekoliko je osnovnih i najznačajnijih prekursora za termičku sintezu PCDDs/Fs [34,35], što je šematski prikazano na slici 3:



Slika 3. Osnovni prekursori za termičko nastajanje PCDDs/PCDFs.

Mehanizmi po kojima nastaju PCDDs/Fs su različiti i veoma složeni, postoje reakciona sredina heterogena, ali su uglavnom to hemijske reakcije uz učestalo zagrijavanje inicijalnih slobodnih radikala i dalje nekim od reakcionih kombinacija: radikal/radikalne i radikal/molekulske [35].

Tokom industrijskih procesa nastaju PCDDs/Fs, a tokom termičkih procesa u zavisnosti od uslova u pojedinim fazama sagorjevanja generišu se, a kasnije se razlažu ova jedinjenja, pri čemu mogu da nastanu toksičnija jedinjenja, na primer dehlorovanjem OCDD, može da se dobije najopasniji TCDD. Situacija se dodatno komplikuje ako se spaljuje otpad, pogotovo komunalni nesortirani ili delimično razdvojeni, iz koga neki od prisutnih metala, kao što je bakar imaju katalitičko dejstvo. U suštini kod insinacije otpada svih kategorija, skoro da je nemoguće potpuno izbeći emisiju/imisiju PCDDs/Fs, ali je savremenim upravljanjem procesima i postrojenjima za spaljivanje otpada njihovu termičku sintezu moguće svesti na dopušteni minimum, bezuslovno na visokim temperaturama od oko 900 °C [36-40], što ilustruje primer SAD u kojima je zahvaljujući naprednim tehnologijama u industriji, modernim spalionicama svih vrsta otpada i usavršavanjem motora sa unutrašnjim sagorjevanjem i povećanjem kvaliteta goriva i kontrolisanom upotrebom biomase kao energenata, emisija PCDDs/Fs smanjena 10 puta (!) sa oko 14 kg TEQ u 1987. na samo 1,4 kg TEQ u 2000. godini [41,42] ili manje od 5 µg po stanovniku godišnje što je oko 70 ng/kg »standardnog stanovnika« mase 70 kg, u toku godine!

Spaljivanje otpada i emisija PCDDs/PCDFs

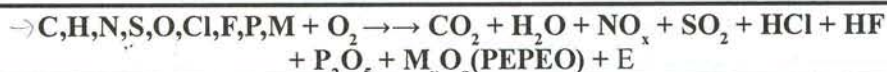
Nastanak PCDDs/Fs i njihova emisija iz insinacionih postrojenja najčešće komunalnog otpada različitog stepena klasiranja, je od lokalnog stanovništva najčešći povod za proteste, koji su uzrokovani pre svega nedovoljnom edukacijom, površnošću i drugim nedobronamernim razlozima.

Drastično smanjenje emisije PCDDs/Fs u poslednjih tridesetak godina iz postrojenja za spaljivanje komunalnog otpada-PSKO, odnosno sa tehničko-tehnološkim napretkom prikazano je u tabeli 2. iz koje se vidi da su i koncentracije i fluks umanjani za 500 puta [15]!

Tabela 2. Emisija PCDDs/Fs iz PSKO

PSKO	Emisija PCDDs/Fs	
	Koncentracija, [ng TEQ/Nm ³]	Fluks, [mg TEQ/h]
1970-tih	50	5
Oko 1990.	5	0,5
Moderne	0,1	0,01

Spaljivanje bilo kog materijala, pa i svakovrsnog otpada može da se prikaze opštom idealnom jednačinom, gde se kao krajnji proizvodi dobijaju jednostavna jedinjenja i pepeo, bez neželjnih i opasnih nuzproizvoda i generiše se energija (E):



Dakle, jedan od ključnih pokazatelja u procesu spaljivanja raznorodnih materijala je njihov elementarni sastav (jako varira u zavisnosti od vrste otpada) i prisustvo dovoljne količine kiseonika (aeracija), tačnije višak kiseonika. Udeo pojedinih tipova otpada u prosečnom otpadu generisanom po stanovniku u toku godine u Kanadi dve hiljaditih, prikazuje tabela 3. [dopunjeno prema 43].

Tabela 3. Udeo osnovne četiri klase otpada po stanovniku u toku godine

Vrsta otpada	Godišnja količina po stanovniku, [kg] (%)	Tipičan sastav otpada	Metode tretmana/ponovne upotrebe
Komunalni	550 (73,3)	Sve vrste otpada iz domaćinstva, kao što je papir, plastika, metal, hemijske supstance, organski materijal i drugo	• Odlaganje na deponije • Spaljivanje uz dobijanje energije i nuzproizvoda, kao što su pepeo i pepelu slični materijali • Biološki tretman • Klasiranje/recikliranje • Presovanje, granulovanje

Opasni	170 (22,6)	Ostaci otrovnih hemikalija, radioaktivni otpad, otrovni gasovi, toksični metali, električni i elektronski otpad, baterije,....	• Hemijski tretman • Filtracija gasova • Presovanje, spaljivanje uz dobijanje šljake, pakovanje u burad i odlaganje u slane vode ili rudnike • Klasiranje/recikliranje
Medicinski	0,42 (0,1)	Tkiva, upotrebljeni zavojni materijal, igle i špricevi, plastična medicinska sredstva, radioaktivni materijal,...	• Insineracija • Fizička i hemijska dezinfekcija i sterilizacija • Odlaganje na deponije i u specijalizovana skladišta
Pepeo	30 (4)	Ostatak od spaljivanja	• Odlaganje na deponije i moguća upotreba
Ukupno	750,42 (100)		

Podaci u tabeli 3. ukazuju i da elementarni sastav jako varira, kao i udeo organskog i neorganskog materijala i pojedinih komponenti, što ilustruje tabela 4. [dopunjeno prema 44].

Tabela 4. »Prosečni« sastav komunalnog otpada u Londonu

Pokazatelj	Udeo, [% (m/m)]
Komponenta otpada (dominantno neorganska-N ili/i pretežno organska-O)	
Papir (O)	30,6
Plastika (O)	8,4
Tekstil (O)	1,9
Različiti sagorljivi materijali (O/N)	5,5
Različiti nesagorljivi materijali (N)	1,7
Staklo (N)	9,5
Ostaci hrane i slični otpad (O)	28,0
Gvoždje i legire (N)	7,0
Obojeni metali i legure (N)	0,6
Drugi materijal, kao što je drvo, pesak i slično veličine do 10 mm (O/N)	6,8
Ukupno	100
Hemijski sastav	
Ukupna vlaga	25,7
Pepeo	25,0
Ugljenik	31,8
Vodonik	4,1
Kiseonik	12,4
Azot	0,4
Sumpor	0,6
Ukupno	100
Prosečna donja kalorična vrednost, [kJ(kcal)/kg]	10.260 (2.449)

Koncentracija hlora u komunalnom otpadu, biomasi i »specijalnim« otpadima kao što je medicinski (i farmaceutski) otpad varira od 0,06 do 0,33 % (važan je i atomski odnos S/Cl) [36], a prema drugim autorima u granicama je 492-45.787 g/t suvog otpada [37], u zavisnosti od udela PVC ambalaže.

Tokom spaljivanja otpada ukoliko procesni uslovi (količina kiseonika/dovod vazduha, brzina dodavanja otpada i temperatura) nisu optimalni u zavisnosti od udela pojedinih komponenti i hemijskog sastava, bez obzira na moderne koncepte i opremu postrojenja za insineraciju dobijaju se neželjeni proizvodi nepotpunog sagorevanja, tzv. PICs (Products of Incomplete Combustion) u koje spadaju i PCDDs/Fs [44]. Nepotpuno sagorevanje se dešava zbog [45]:

- Dodavanja prevelikih komadima;

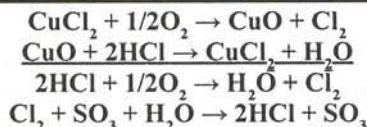
- Rada na suviše niskim temperaturama (manja od 800 °C);
- Gašenja plamena; i
- Preopterećenosti postrojenja.

Ukoliko otpad nema dovoljnu energetska vrednost, potrebnu količinu isparljivih supstanci i ima previše vode i pepela, što su osnovni uslovi koje otpad mora da ispunjava za insineraciju tada ne može uspešno da se spaljuje i potrebno je dodatno gorivo, što je često slučaj sa medicinskim (i farmaceutskim otpadom). Emisije PCDDs/Fs iz nekih starih individualnih bolničkih insineratora u SAD su bile od oko 50 do čak preko 30.000 ng/Nm³ (uobičajeno je da se naglasi da se podatak odnosi na emisiju gasova iz insineratora sa 7 % kiseonika, što ukazuje da procesi spaljivanja zahtevaju višak kiseonika!), da bi savremena postrojenja bila eksploatisana uz minimalnu emisiju reda veličine manje od 1 ng TEQ/Nm³ [15,34,45].

Najbolji pregled upravljanja otpadom, uključujući i insineraciju, na srpskom jeziku, je odličan udžbenik-priručnik kolege Šimona A. Djarmatija [46].

Tokom uspešnog spaljivanja otpada, uvek nastaju minimalne količine PCDDs/Fs, čije koncentracije nemaju negativan uticaj na zdravlje čoveka i životnu sredinu, kao što je prikazano u tabeli 2. Insineracijom se ovi POPs emituju u atmosferu, zagadjuju se otpadne vode postrojenja za spaljivanje i dobija se pepeo kontaminiran ovim polutantima. Emisija TCDD i TCDF u atmosferu je reda veličine 0,1 do najviše 1 ng/Nm³, a granične vrednosti koncentracija PCDDs/Fs za emisiju su za nove insineratore, reda veličine desetak ng/Nm³, u otpadnim vodama ukupni PCDDs/Fs su koncentracije reda veličine 10 µg/m³, a u čvrstom ostatku od spaljivanja njihova koncentracija je nivoa 10 do oko 200 µg/kg [12,15,36,45,47,48], što je manje od graničnih vrednosti koncentracija za odlaganje čvrstog otpada pod različitim režimima [18].

Konačno, nastajanje i degradacija PCDDs/Fs tokom insineracije uslovljeno je mogućnostima nastajanja i interakcije elementarnog hlora sa derivatima nepotpunog sagorevanja. Prva reakcija je katalisana oksidima metala, odnosno njihovim solima, a najbolji se pokazao bakar, koji je zapravo katalizator, koga, kao što se vidi u tabeli 4. uvek ima u otpadu (reda veličine min. 100 g/t), a što prikazuju sledeće jednačine [12,38,45]:



Katalitičko nastajanje PCDDs i PCDFs je studiozno izučavano od strane mnogih istraživačkih grupa, čiji su rezultati pokazali da su termička sinteza i razlaganje, koje započinje dehlorovanjem kompetitivne reakcije, U oblasti 200-400 °C dominira nastajanje PCDDs/Fs sa maksimumom na 300 °C, preko 400 °C reakcija destrukcije eksponencijalno raste, dok je na temperaturama preko 800 °C, prisutna neznatna količina ovih POPs, svakako pod pretpostavkom da su svi operacionalni uslovi odgovarajući. Predložen je heterogeni mehanizam sinteza/degradacija u četiri faze, na osnovu eksperimentalnih rezultata, kako sledi [36,38,40,45,48,49]:

- (1) Nastajanje dioksina: $\text{P}_g + \text{P}_s \rightarrow \text{D}_s$
- (2) Desorpcija dioksina: $\text{D}_s \rightarrow \text{D}_g$
- (3) Dehlorovanje: $\text{D}_s \rightarrow \text{Proizvodi}$
- (4) Razlaganje dehlorovanog dioksina: $\text{D}_g \rightarrow \text{Proizvodi}$

P_g i P_s su koncentracije prekursora u gasnoj fazi, odnosno sorbovanih na površini čestica letećeg pepela, a D_s i D_g su koncentracije dioksina na letećem pepelu i u gasnoj fazi posle desorpcije. Odnos koncentracija nastalih/zaostalih PCDDs/Fs zavisi od adsorpciono/desorpcionih procesa.

Savremena postrojenja za insineraciju otpada i konkretno medicinskog otpada u koji se prema legislativi u Srbiji, koja je uskladjena sa EU [50], klasifikuje i farmaceutski otpad, sa uspehom rešavaju problem ovog/ih »specijalnih« otpada shodno EU direktivi iz 2000. godine o spaljivanju otpada [51]. Budućnost je svakako u primeni kiseonične plazme za spaljivanje rekalcitrantnih otpada na radnim temperaturama u električnom luku temperature od oko 5000 °C i snagama od 2-20 MW [43]. U ovim operativnim uslovima molekuli svih POPs, pa i PCDDs/Fs su praktično razloženi na elemente (atomi, joni, slobodni radikali, nepobudjeni i/ili ekscitovani), jer na temperaturama od oko 1500 °C sve organske supstance se raspadaju.

Upravljanje medicinskim/farmaceutskim otpadom je deo stratezijskog menadžmenta ovim materijalima, što podrazumeva i stalnu kontrolu koncentracija svih POPs u životnoj sredini [52], a insineracija bi trebalo da i u Srbiji postane uobičajena tehnologija za rešavanje problema otpada, posebno medicinskog, što podrazumeva donošenje propisa upravo za spaljivanje medicinskog otpada u instalacijama namenjenim za ove svrhe, kao što imaju razvijene zemlje već godinama, uz istovremenu samoprocenu operatera o proveru uticaja na životnu

sredinu, koji imaju ili nameravaju da pribave opremu za spaljivanje [53,54].

UMESTO ZAKLJUČKA

1. Insineracija je najefikasnija i savremena metoda za rešavanje problema otpada, posebno "specijalnih" kao što je medicinski/farmaceutski, naravno osim radioaktivnog materijala.
2. Tokom spaljivanja uvek nastaju izvesne količine PCDDs i PCDFs, ali je njihova količina koja odlazi u atmosferu, otpadne vode postrojenja i ostaje na pepelu, ako se proces ispravno vodi i kontroliše i poštuju standardi i tehnološka disciplina u svim segmentima od pakovanja i dopremanja otpada, pa zaključno sa odlaganjem/upotrebom pepela i analitičkim postupcima za kontrolu uticaja postrojenja na okolinu, ispod graničnih vrednosti-nema negativnih uticaja na zdravlje čoveka i prirodu.
3. Moderna postrojenja su apsolutno bezbedna za rad i uspešan tretman medicinskog otpada, a nova generacija reaktora sa kiseoničnom plazmom će sigurno za jos nekoliko potenci podići bezbednost i smanjiti negativan uticaj na čoveka i prirodu.
4. Možda će predstojeći ugledni i autoritativni "34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants-Dioxin Madrid 2014", koji će se održati u prestonici Španije od 31. avgusta do 05. septembra ove godine (<http://www.dioxin2014.org/#!science-with-tapas/clxqt>) doneti nenadane novosti, posebno u delu teričkog tretmana i PCDDs/Fs, kao što su na primer dokazi da je hemijski tretman bezbedniji za dehlorovanje od insineracije?

ZAHVALNOST

Autor izražava zahvalnost Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i kompaniji "BREM GROUP" doo iz Beograda, koji su delom podržali ovaj rad u okviru realizacije projekta III 43004.

LITERATURA

1. T. Puzyn, A. Mostrag-Szlichtyng Eds., Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention—Environmental and Analytical Update, InTech, Rijeka, 2012, pp. 1-472.
2. <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx-15>. 08. 2014.
3. www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf-15. 08. 2014.
4. Zakon o potvrđivanju Stokholmske konvencije o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama, Sl. glasniku RS, Br. 42/2009.
5. V.P. Beškoski, S. Takemine, T. Nakano, L. Slavković Beškoski, G. Gojgić-Cvijović, M. Ilić, S. Miletić, M.M. Vrvic, Chemosphere, **91** (2013) 1408.
6. E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert Eds., Environmental Chemistry-Green Chemistry and Pollutants in Eco systems, Springer, Berlin-Heidelberg, 2005, pp. 1-780.
7. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), Office of Solid Waste, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Washington DC, January 2008, pp. 4.
8. Office of Federal Registration (OFR) Appendix A: Priority Pollutants, Fed. Reg. **47** (1982) 52309.
9. J. Yan, L. Wang, P.P. Fu, H. Yu, Mutat. Res. **557** (2004) 99.
10. J. Djinović, A. Popović, A. Spirić, L. Turubatović, W. Jira, Tehnologija mesa, **49** (2008) 181.
11. J.W. Farrington, H. Takada, Oceanography, **27** (2014) 196.
12. H. Fiedler, in The Handbook of Environmental Chemistry, Persistent Organic Pollutants, Vol. 3, Part O, H. Fiedler Ed., Springer, Berlin-Heidelberg, 2003, p.123.
13. H. Fiedler, O. Hutzinger, C. Timms, Toxicol. Environ. Chem. **29** (1990) 157.
14. H.C. Wagner, K-W. Schramm, O. Hutziger, UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. **2** (1990) 63.
15. http://www.chem.unep.ch/pops/pops_inc/proceedings/slovenia/FIEDLER1.html-18. 08. 2014.
16. D. Mackay, W-Y. Shiu, K-C. Ma, Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fates for Organic Chemicals, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated dibenzo-*p*-dioksins and Dibenzofurans, Vol. 2, Lewis Publishers, Chelsea (MI), 1992, pp. 1-457.
17. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin and Dioxin-Like Compounds. Risk Assessment Forum-EPA/600/R-10/005, Washington DC, 2010, pp. 1-26.
18. Pravilnik o listi POPs materija, načinu i postupku za upravljanje POPs otpadom i graničnim vrednostima koncentracija POPs materija koje se odnose na odlaganje otpada koji sadrži ili je kontaminiran POPs materijama, Sl. glasnik RS, Broj 65/2011.
19. A. Lusaka, E. Shen, J.P. Whitlock, Jr., J. Biol. Chem. **268** (1993) 6575.

20. M. Nie, A.L. Blankenship, J.P. Giesy, *Environ. Toxicol. Phar.* **10** (2001) 17.
21. M. Procopio, A. Lehm, A. Tramontano, L. Bonati, D. Pitea, *Eur. J. Biochem.* **269** (2002) 13.
22. M. Abdelrahim, R. Smith, III, S. Safe, *Mol. Pharmacol.* **63** (2003) 1373.
23. A. Büchert, T. Cederberger, P. Dyke, H. Fiedler, P. Fürst, A. Hanberg, J. Hosseinpour, O. Hutziger, J.G. Kuenen, R. Malisch, L.L. Needham, K. Olie, O. Pöpke, A.J. Riveera, G. Thanner, G. Umlauf, T. Vartiainen, C. van Holst, *Food Environ. Sci. Pollut. Res.* **8** (2001) 84.
24. A. Geusau, K. Abraham, K. Geissler, M.O. Sator, G. Stingl, E. Teschacher, *Environ. Health Perspect.* **109** (2001) 865.
25. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 69, WHO IARC, Lyon, 1997, pp. 1-666.
26. S. Alaluusua, P. Calderara, P.M. Gerthoux, P.L. Lukinmaa, O. Kovero, L. Needham, D.G. Patterson, Jr., J. Tuomisto, P. Mocarelli, *Environ. Health Perspect.* **112** (2004) 1313.
27. R.E. Peterson, H.M. Theobald, G.I. Kimmel, *Crit. Rev. Toxicol.* **23** (1993) 283.
28. D. Pelclová, P. Urban, J. Preiss, E. Lukás, Z. Fenclová, T. Navrátil, Z. Dubská, Z. Senholdová, *Rev. Environ. Health*, **21** (2006) 119.
29. M. Pavuk, A.J. Schecter, F.Z. Akhtar, J.E. Michalek, *Annals Epidemiol.* **13** (2003) 335.
30. A. Baccarelli, P. Mocarelli, D.G. Peterson, Jr, M. Bonzini, A.C. Pesatori, N. Caporaso, M.T. Landi MT, *Environ. Health Perspect.* **110** (2002) 1169.
31. B. Eskenazi, P. Mocarelli, M. Warner, S. Samuels, P. Vercellini, D. Olive, L.L. Needham, D.G. Patterson, Jr, P. Brambilla, N. Gavoni, S. Casalini, S. Panazza, W. Turner, P.M. Gerthoux, *Environ. Health Perspect.* **110** (2002) 627.
32. K. Arisawa, H. Takeda, H. Mikasa, *J. Med. Invest.* **52** (2005) 10.
33. R. Pohjanvirta, J. Tuomisto, *Pharmacol. Rev.* **46** (1994) 483.
34. O. Hutziger, H. Fiedler, *Chemosphere*, **18** (1989) 23.
35. R. Louw, S.I. Ahonkhai, *Chemosphere*, **46** (2002) 1273.
36. H. Mannien, A. Perkiö, T. Vartiainen, J. Ruuskanen, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **3** (1996) 129.
37. H. Hunsiger, K. Jay, J. Vehlouw, *Chemosphere*, **46** (2002) 1263.
38. R. Weber, K. Nagai, J. Nishino, H. Shiraishi, M. Ishida, T. Takasuga, K. Konndo, M. Hiraoka, *Chemosphere*, **46** (2002) 1247.
39. M. Giugliano, S. Cernuschi, M. Grosso, R. Miglio, E. Aloigi, *Chemosphere*, **46** (2002) 1321.
40. G.J. Song, S.H. Kim, Y.C. Seo, S.C. Kim, *Chemosphere*, **71** (2008) 248.
41. WHO, *Food Addit. Contam.* **17** (2000) 223.
42. J. Tuomisto, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **207** (2005) 2.
43. www.plasmawastedisposal.com-23. 08. 2014.
44. U.S. EPA, Research and Development, Project Summary-EPA/600/SR'96/007, Cincinnati (OH), March 1996, p. 2.
45. R.E. Hester, R.M. Harrison Eds., *Waste Incineration and the Environment*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994, pp. 1-158.
46. Š.A. Djarmati, *Menadžment otpada*, Fakultet za primenjenu ekologiju, Beograd, 2008, str. 1-255.
47. Working Groups, Report of WHO Meeting, 17-21 March 1986, Naples, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 1986, pp. 1-56.
48. R.R. Black, C.P. (Mick) Meyer, A. Touati, B.K. Gullet, H. Fiedler, J.F. Mueller, *Environ. Int.* **38** (2012) 62.
49. R. Weber, T. Takasuga, K. Nagai, H. Shiraishi, T. Sakurai, T. Matuda, M. Hiraoka, *Chemosphere*, **46** (2002) 1255.
50. Pravilnik o upravljanju medicinskim otpadom, Sl. glasnik RS, Broj 78/2010.
51. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste, *Off. J. Eu. Comm. L.* **332** (2000) 91.
52. G. O'Sullivan, C. Sandau, *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 1-424.
53. Minimum Standards for Permitting Medical Waste Facilities-Chapter 21,, California Code of Redulation, Title 22. Social Security, Division 4. Environmental Health, Health and Human Services Agency of the State of California, January 22, 2003, pp. 1-18.
54. The Self-Assessment Project Partnership, *Self'-Assessment Manual for the Proper Management of Medical Waste*, 3rd Edn., California Department of Health Services and the California Healthcare Association, November 1, 2010, pp. 1-34.

ISPRAVKE UZ RAD
"POLIHLOROVANI-DIBENZO-*p*-DIOKSINI (PCDDs) I
POLIHLOROVANI-DIBENZO-FURANI (PCDFs) U PROCESU
SPALJIVANJA OTPADA"

Miroslav M. Vrvic

Str. 27-35

MESTO U TEKSTU	PIŠE	TREBA
UMESTO UVODA..., 3. red, str. 27	skracenica	skraćenica
UMESTO UVODA...,9. red, str. 27	i počela (neka slova boldovana)	i počela
UMESTO UVODA...,14. red, str. 27	sadrža	sadržao
UMESTO UVODA...,15. red, str.27	heksahlorobenzen polihlorovani-bifenili	heksahlorobenzen i polihlorovani-bifenili
UMESTO UVODA...,20. red, str. 27	isptaživanja	istraživanja
UMESTO UVODA...,25. red (pretposlednji), str. 27	zabranjeni	zabranjenih
UMESTO UVODA...,5. red, str. 28	okružnju	okruženju
PCDDs I PCDFs,5. red, str. 28	več	već
PCDDs I PCDFs,6. red od dole, str. 28	na na	na
PCDDs I PCDFs, str. 28 ispod Slike 2.	(c) (d)	(a) (b)
PCDDs I PCDFs,Ispod Tabele 1,2. red, str.30	tokcičan	toksičan
PCDDs I PCDFs,7. red, str. 30	efektia	efektima
PCDDs I PCDFs,19. red, str. 30	upotpunjavanju	upotpunjavanja
SINTEZA I DEGRADACIJA PCDDs I PCDFs,1.red,str. 30	u (treba izbaciti)	
SINTEZA I DEGRADACIJA PCDDs I PCDFs,1. red, str. 31	mastaju	nastaju
SINTEZA I DEGRADACIJA PCDDs I PCDFs,3. red, str. 31	radical	radikal
SINTEZA I DEGRADACIJA PCDDs I PCDFs,1.red ispod Tabele 2., str. 31	prikaze	prikaže
U Tabeli 4., 10. red, str.32	Gvožde i legire	Gvožde i legure
Poslednji red, str. 32	komadima	komada
Str. 33, prvi boks sa jednačinama	Cl ₂ +SO ₃ +...	Cl ₂ +SO ₂ +...
3.red ispod prvog boksa u kom su jednačine CuCl ₂str. 33	U	u
1. red ispod drugog boksa Nastajanje dioksina.....str. 33	koncentravije	koncentracije
Pretposlednji red, str. 33.	instaladijama	instalacijama
UMESTO ZAKLJUČKA Tačka 1. str. 34	i (izbaciti ga)	
UMESTO ZAKLJUČKATačka 3. str. 34	jos	još
UMESTO ZAKLJUČKATačka 4. Pretposlednji red str. 34	teričkog	termičkog

**Autor zahvaljuje saradnici mr Jeleni Avdalović, dipl. ing. tehnol. na
uradjenim ispravkama!**

17/09/14

I Simpozijum sa međunarodnim učešćem
**STANJE I PERSPEKTIVE FARMACEUTSKOG I
MEDICINSKOG OTPADA**

Палић, 22.-24. септембар 2014,

Проф. др. Мирослав М. ВРВИЋ
Хемијски факултет
11158 Београд
Студентски трг 16
П. факс 51

Београд, 10. 07. 2014.

Поштовани професоре,

Позивамо Вас да из области настанка полихлорованих POPs
одржите пленарно предавање на:

**I Симпозијуму са међународним учешћем
СТАЊЕ И ПЕРСПЕКТИВА ФАРМАЦЕУТСКОГ ОТПАДА**

На Скупу ће, осим наших стручњака, учествовати и колеге из
иностранства.

Скуп ће се у организацији Привредне коморе Србије и уз подршку
Министарства здравља Републике Србије и Министарства пољопривреде и
заштите животне средине одржати у конгресном центру "Велика тераса" на
Палићу од 22. до 24. маја 2014. године.

Молимо Вас да предавање у форми рада на српском језику, према
упутству достављеном уз прво обавештење, пошаљете у електронском
облику на: ljiljana.tanasijevic@pks.rs, најкасније 28. августа 2014. године.

Радови ће бити публиковани у Зборнику радова, који ће бити
регистрован код Народне библиотеке Србије и задовољаваће све критеријуме
за „Зборник радова са научног скупа националног значаја“, тако да ће
радови штампани у целини одговарати категоријама M₆₁, односно M₆₃.

Симпозијум је акредитован од стране Здравственог савета Републике
Србије под бројем Б-177/14.

Унапред захваљујемо и поздрављамо Вас.



Љиљана ТАНАСИЈЕВИЋ, дипл. хем.
Пројект менаџер



I Simpozijum sa medjunarodnim učešćem:
**“STANJE I PERSPEKTIVE FARMACEUTSKOG I
MEDICINSKOG OTPADA”**

**POLIHLOROVANI-DIBENZO-*p*-DIOKSINI (PCDDs)
I POLIHLOROVANI-DIBENZO-FURANI (PCDFs) U
PROCESU SPALJIVANJA OTPADA**

Prof. dr Miroslav M. VRVIĆ, dipl. hem.

*Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Centar za
hemiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu, BREM GROUP doo, Beograd
(mmvchem@sezampro.rs)*

Palić, Konferencijska sala “Elite”

22.-23. septembar 2014.

Prvobitni spisak POPs sadržao je "žigosano tuce" ("Dirty Dozen") supstanci svrstanih u tri grupe prema primeni/poreklu (zato su heksahlorobenzen i polihlorovani-bifenili u više grupa) i to:

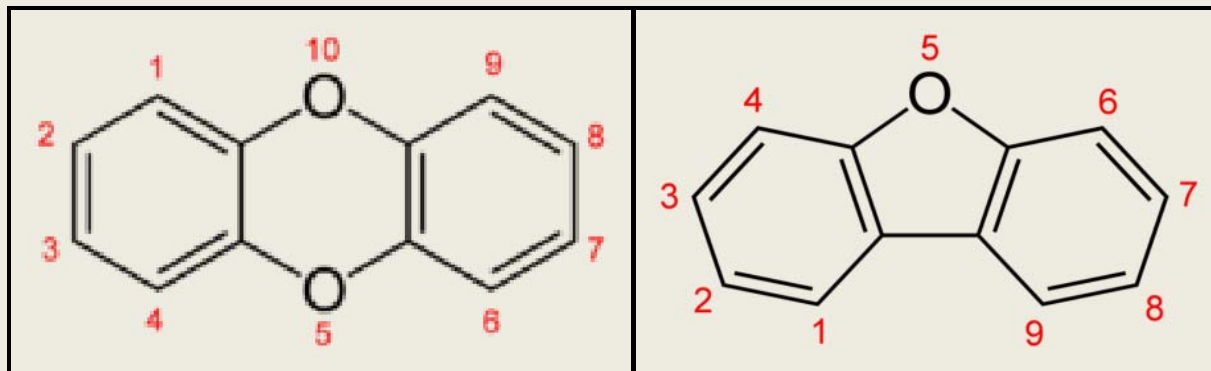
1. Pesticidi: aldrin, hlordan, DDT, dieldrin, endrin, heptahlor, heksahlorobenzen, mireks i toksafen;
2. Industrijske hemikalije: heksahlorobenzen, polihlorovani-bifenili (polychlorinated biphenyls-PCBs); i
3. Sporedni proizvodi: heksahlorobenzen, POLIHLOROVANI-DIBENZO-*p*-DIOKSINI (POLYCHLORINATED DIBENZO-*p*-DIOXINS-PCDDS), POLIHLOROVANI-DIBENZO-FURANI (POLYCHLORINATED DIBENZO-FURANS-PCDFS) i PCBs.

Lista se od prvobitne proširivala, kako su napredovala isptazivanja negativnih uticaja pojedinih polutanata na zdravlje ljudi i životnu sredinu, medju koje su najinteresantniji i jako aktuelna perfluorovana jedinjenja sa značajnim primenama u protivpožarnoj zaštiti i nizu drugih industrijskih grana, posebno perfluorooktan-sulfonska kiselina (perfluorooctane sulfonic acid-PFOS) i njene soli i perfluorooktan-sulfonil-fluorid (perfluorooctane sulfonyl fluoride-PFOSF), koja smo identifikovali i odredili i u našim sedimentima tekućih površinskih voda.

Statusi pojedinih POPs su različiti, od striktno zabranjeni do onih čija primena ili ograničenje upotrebe se još razmatraju!

Polihlorovani-dibenzo-*p*-dioksini (PCDDs) i polihlorovani-dibenzo-furani (PCDFs) su zagađujuće supstance u životnoj sredini, koje se u tragovima mogu detektovati na globalnom nivou u svim ekosferama. Za razliku od ostalih polutanata pronadjenih na svim delovima Zemlje, kao što su PCBs, polihlorovani naftaleni (PCNs), polihlorovani pesticidi, slični DDTu, pentahlorofenol (PCP) ili drugi POPs, PCDDs/PCDFs NIKADA NISU PROIZVEDENI SA NAMEROM, NITI IMAJU IKAKVU PRIMENU, VEĆ SU ISKLJUČIVO NUZPROIZVODI MNOGIH INDUSTRIJSKIH PROCESA ILI UVEK NASTAJU TOKOM SAGOREVANJA NAJRAZLIČITIJIH MATERIJALA. Dokazana je i biogena sinteza PCDDs/Fs iz 2,4,5- i 3,4,5-trihlorofenola.

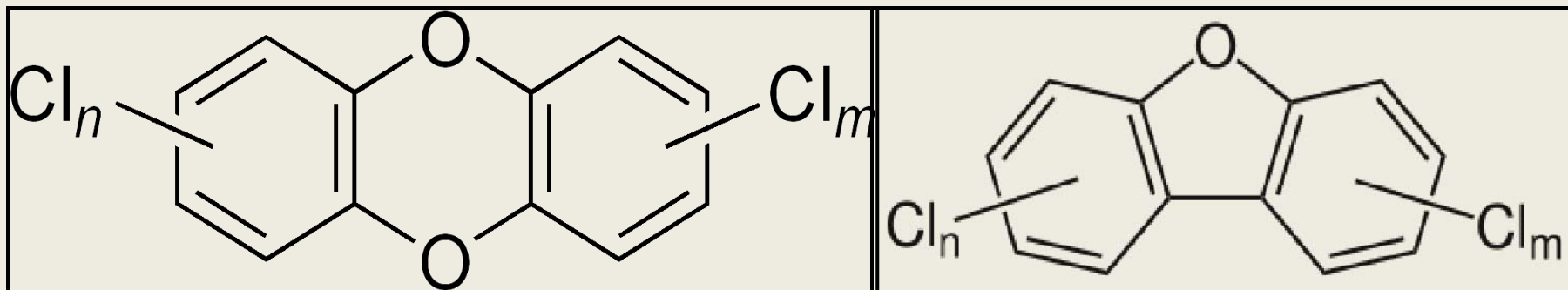
STRUKTURA I OSOBINE



(a)

(b)

Strukturne formule dibenzo-*p*-dioksina (a) i dibenzo-furana (b) sa brojevima označenim pojedinim atomima.



(a)

(b)

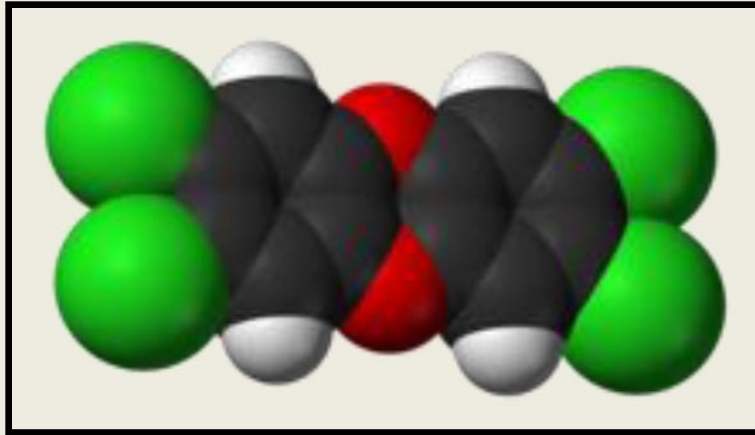
Opšte strukturne formule PCDDs (a) i PCDFs (b).

Broj atoma hlora m i n kao što se vidi sa slika može da bude od 0 do 4. Jasno je da m i n ne mogu istovremeno da budu 0. Ukupan mogući broj homologa, na osnovu broja atoma hlora, koje sadrže, za obe grupe jedinjenja je 8, od monohloro- do oktahloro-derivata. Medjutim, ukupan broj izomera-kongenera je za PCDDs 75, a za PCDFs 135. Tako da na primer za monohloro-DD (Cl_1DD) moguća su dva izomera, a za monohloro-DF (Cl_1DF) 4 kongenera. Cl_4DD ima 22, a Cl_4DF ima 38 kongenera. Maksimalno supstituisani OCDD/F, jasno je da imaju samo po jednu formu. Počev od sedamdesetih godina prošlog veka sintetiše se i ispituje sve veći broj kongenera.

Osim po sadržaju hlora pojedini homolog i kongeneri PCDDs/PCDFs se po fizičkim i hemijskim osobinama mnogo ne razlikuju i karakteristična svojstva su:

- NIZAK NAPON PARE (REDA VELIČINE 10^{-8} - 10^{-13} mmHg);
- EKSTREMNO MALA RASTVORLJIVOST U VODI (REDA VELIČINE ng-pg/L);
- DOBRA RASTVORLJIVOST U ORGANSKIM RASTVARAČIMA, POSEBNO U LIPIDNIM MATRIKSIMA (REDA VELIČINE 10^6 - 10^9 BOLJE NEGO U VODI); I
- TEŽNJA DA SE VEZUJU ZA ORGANSKU SUPSTANCU U ZEMLJIŠTU I SEDIMENTIMA (REDA VELIČINE 10^7 - 10^8 SU VEĆE KONCENTRACIJE VEZANIH ZA ORGANSKU SUPSTANCU NEGO SLOBODNIH).

TOKSIČNOST



Model molekula
2,3,7,8-tetrahloro-
dibenzo-dioksina
(TCDD).

Vrlo brzo je utvrđeno da su kongeneri obe klase ovih POPs najtoksičniji sa hlorom kao supstituentom u položajima 2,3,7 i 8 i da toksičnost smese PCDDs/Fs dominatno potiče od TCDD, kao i da je ovo jedinjenje najdugotrajnije i praktično rekalcitrantno u životnoj sredini, pre svega zbog toga što je najzastupljenije kao sporedni proizvod u mnogim supstancama koje se upotrebljavaju u industriji, ali i u svakodnevnom životu.

Da bi bili uporedljivi toksični efekti kongenera PCDDs/Fs na čoveka, primenjuju se dve dogovorene veličine:

- 1. FAKTOR EKVIVALENTNE TOKSIČNOSTI-TEF** (Toxic Equivalence Factor) je procena toksičnosti ili potencijalne toksičnosti prema potencijalu hemijskog indeksa, odnosno jasno definisanim toksičnim osobinama nekog jedinjenja uključujući i odnos doza-odgovor, što je za PCDDs i jedinjenja slična ovim POPs (dioxin like compounds-DLCs), TCDD, i podrazumevaju se i PCDFs, koji je proizašao kao rezultat naučnog i stručnog proučavanja i sistematisanih podataka.
- 2. EKVIVALENTNA TOKSIČNOSTI-TEQ** (Toxic Equivalence) je proizvod koncentracije individualnog kongenera u smesi koja se nalazi u životnoj sredini i njegove TEF u odnosu na TCDD za to jedinjenje.

TEF vrednosti zs PCDDs/Fs

PCDDs	TEF
2,3,7,8-TeCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003

PCDFs	TEF
2,3,7,8-TeCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003

Te-tetra, Pe-penta, Hx-heksa,
Hp-hepta i O-okta

Efekti dugotrajnijeg (nekoliko godina) izlaganja malim količinama (red veličine ng/kg telesnih lipida dnevno) PCDDs/Fs ili kratkotrajna (nekoliko dana) ekspozicija većim koncentracijama (red veličine mg/kg telesnih lipida) na zdravlje čoveka su:

- 1. KANCEROGENI;**
- 2. MUTAGENI I TERATOGENI;**
- 3. Karakteristične trajne promene na koži poznate kao "hlorakne";**



Віктор Ющенко (1954.-) pre i posle trovanja sa TCDD (2004.)

- 4. Oboljenja centralnog i perifernog nervnog sistema;**
- 5. Disfunkcija tiroide;**
- 6. Porememećaji imunog sistema;**
- 7. Promene na tkivima uterusu;**
- 8. Dijabetes;...**

SINTEZA I DEGRADACIJA PCDDs/Fs

Prekursori i uslovi za nastajanje i razgradnju

1. Hloroaromatčni prekursori

PCBs → Zagrevanje → **PCDFs**

PCP → Zagrevanje → **PCDDs**

2. Hloroalifatični prekursori

Cl₂C=CHCl → Zagrevanje → **DLCs**

3. Piroliza i hlorovanje prirodnih prekursora

LIGNIN → Zagrevanje + HCl (npr. iz PVC ili NaCl) →

PCDDs/PCDFs

4. Nastajanje iz C₂-jedinica

ORGANSKI MATERIJAL → Zagrevanje → **=C=C=**

→ (O/Cl) → **PCDDs/Fs**

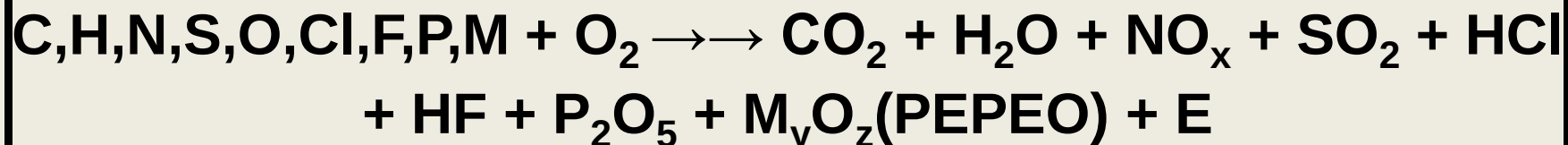
N.B. Zahvaljujući naprednim tehnologijama u industriji, modernim spalionicama svih vrsta otpada i usavršavanjem motora sa unutrašnjim sagorevanjem i povećanjem kvaliteta goriva i kontrolisanom upotrebom biomase kao energenata, emisija PCDDs/Fs u SAD smanjena 10 puta (!) sa oko 14 kg TEQ u 1987. na samo 1,4 kg TEQ u 2000. godini ili manje od 5 µg po stanovniku godišnje što je oko 70 ng/kg "standardnog stanovnika" mase 70 kg, u toku godine!

Spaljivanje otpada i emisija PCDDs/PCDFs

Emisija PCDDs/Fs iz PSKO

PSKO	Emisija PCDDs/Fs	
	Koncentracija, [ng TEQ/Nm ³]	Fluks, [mg TEQ/h]
1970-tih	50	5
Oko 1990.	5	0,5
Moderne	0,1	0,01

Spaljivanje bilo kog materijala, pa i svakovrsnog otpada može da se prikaze opštom idealnom jednačinom, gde se kao krajnji proizvodi dobijaju jednostavna jedinjenja i pepeo, bez neželjnih i opasnih nuzproizvoda i generiše se energija (E):

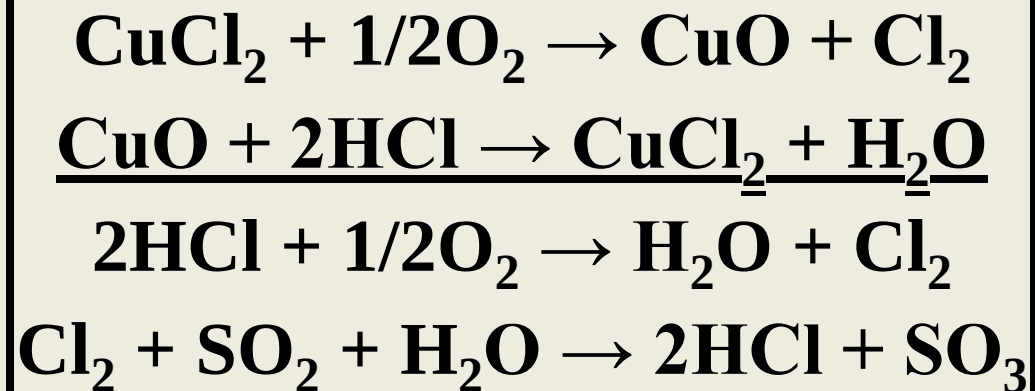


“Prosečan” sastav komunalnog otpada u Londonu

Pokazatelj	Udeo, [%(m/m)]
Komponenta otpada (dominantno neorganska-N ili/i pretežno organska-O)	
Papir (O)	30,6
Plastika (O)	8,4
Tekstil (O)	1,9
Različiti sagorljivi materijali (O/N)	5,5
Različiti nesagorljivi materijali (N)	1,7
Staklo (N)	9,5
Ostaci hrane i slični otpad (O)	28,0
Gvoždje i legure (N)	7,0
Obojeni metali i legure (N)	0,6
Drugi materijal, kao što je drvo, pesak i slično (veličine do 10 mm O/N)	6,8
Ukupno	100
Hemijski sastav	
Ukupna vlaga	25,7
Pepeo	25,0
Ugljenik	31,8
Vodonik	4,1
Kiseonik	12,4
Azot	0,4
Sumpor	0,6
Ukupno	100
Prosečna donja kalorična vrednost, [kJ(kcal)/kg]	10.260 (2.449)

Koncentracija hlora u komunalnom otpadu, biomasi i "specijalnim" otpadima kao što je medicinski (i farmaceutski) otpad varira od 0,06 do 0,33 % (važan je i atomski odnos S/Cl), a prema drugim autorima u granicama je 492-45.787 g/t suvog otpada, u zavisnosti od udela PVC ambalaže.

Nastajanje i degradacija PCDDs/Fs tokom isinercije uslovljeno je mogućnostima nastajanja i interakcije elementarnog hlora sa derivatima nepotpunog sagorevanja. Prva reakcija je katalisana oksidima metala, odnosno njihovim solima, a najbolji se pokazao bakar, koji je zapravo katalizator, koga, koga uvek ima u otpadu (reda veličine min. 100 g/t), a što prikazuju sledeće jednačine:



Katalitičko nastajanje PCDDs i PCDFs je studiozno izučavano od strane mnogih istraživačkih grupa, čiji su rezultati pokazali da su termička sinteza i razlaganje, koje započinje dehlorovanjem kompetitivne reakcije, U oblasti 200-400 °C dominira nastajanje PCDDs/Fs sa maksimumom na 300 °C, preko 400 °C reakcija destrukcije eksponencijalno raste, dok je na temperaturama preko 800 °C, prisutna neznatna količina ovih POPs, svakako pod pretpostavkom da su svi operacionalni uslovi odgovarajući. Predložen je heterogeni mehanizam sinteza/degradacija u četiri faze, na osnovu eksperimentalnih rezultata, kako sledi:

(1) Nastajanje dioksina: $P_g + P_s \rightarrow D_s$

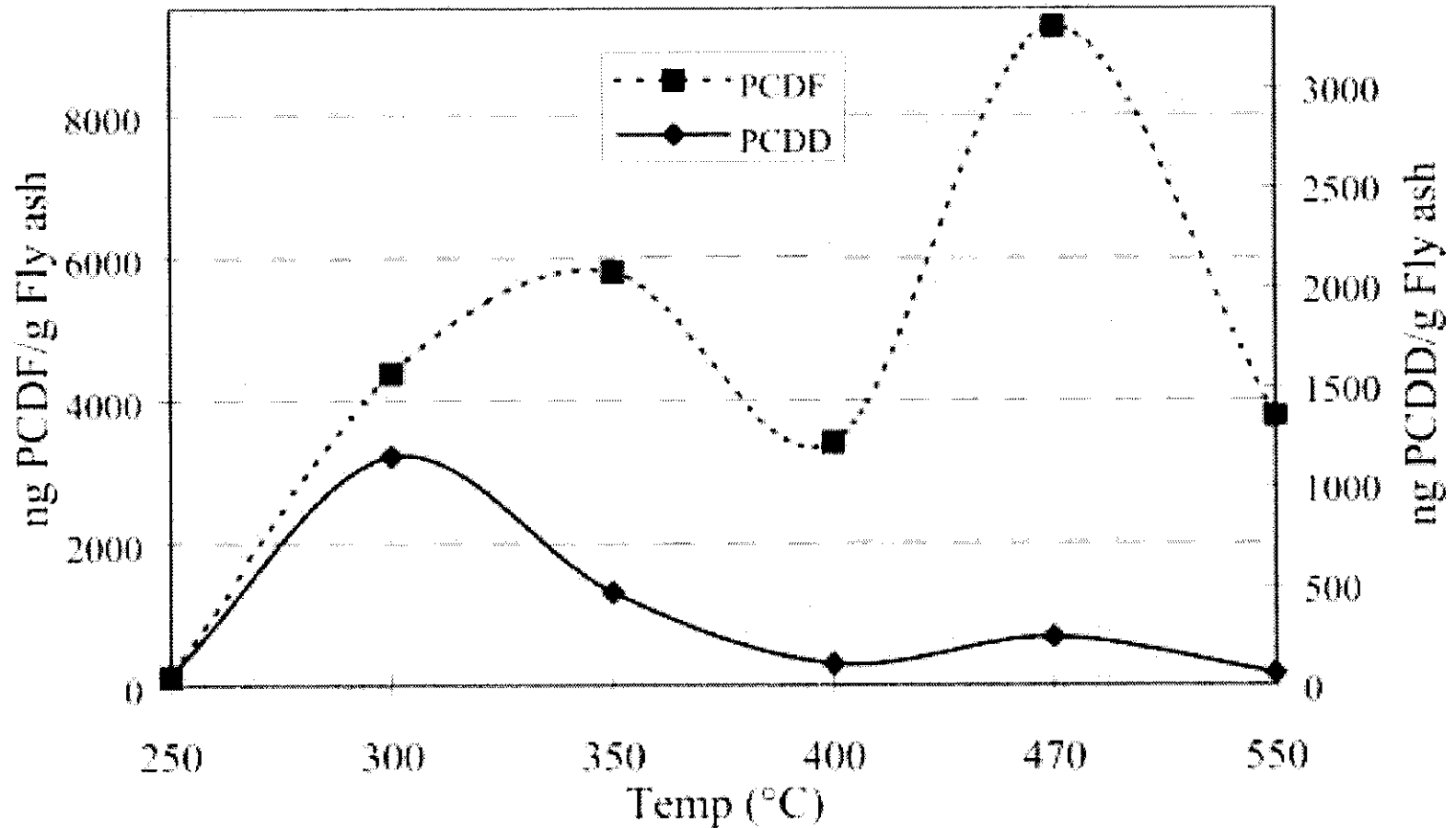
(2) Desorpcija dioksina: $D_s \rightarrow D_g$

(3) Dehlorovanje: $D_s \rightarrow \text{Proizvodi}$

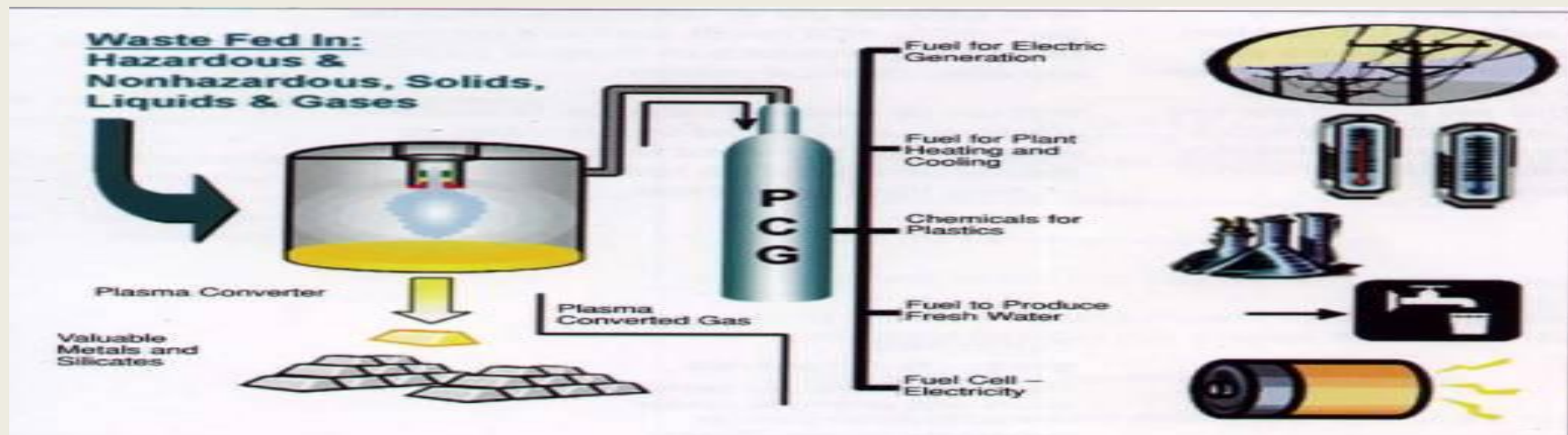
(4) Razlaganje dehlorovanog dioksina: $D_s \rightarrow \text{Proizvodi}$

P_g i P_s su koncentracije prekursora u gasnoj fazi, odnosno sorbovanih na površini čestica letećeg pepela, a D_s i D_g su koncentracije dioksina na letećem pepelu i u gasnoj fazi posle desorpcije. Odnos koncentracija nastalih/zaostalih PCDDs/Fs zavisi od adsorpciono/desorpcionih procesa.

NASTAJANJE PCDDs/PCDFs U ZAVISNOSTI OD TEMPERATURE



Savremena postrojenja za insineraciju otpada i konkretno medicinskog otpada u koji se prema legislativi u Srbiji, koja je uskladjena sa EU, klasifikuje i farmaceutski otpad, sa uspehom rešavaju problem ovog/ih "specijalnih" otpada shodno EU direktivi iz 2000. godine o spaljivanju otpada. Budućnost je svakako u primeni kiseonične plazme za spaljivanje rekalcitrantnih otpada na radnim temperaturama u električnom luku temperature od oko 5000 °C i snagama od 2-20 MW.



U ovim operativnim uslovima molekuli svih POPs, pa i PCDDs/Fs su praktično razloženi na elemente (atomi, joni, slobodni radikali, nepobudjeni i/ili ekscitovani), jer na temperaturama od oko 1500 °C sve organske supstance se raspadaju.

UMESTO ZAKLJUČKA

1. Insineracija je najefikasnija i savremena metoda za rešavanje problema otpada, posebno "specijalnih" kao što je medicinski/farmaceutski, naravno osim radioaktivnog materijala.
2. Tokom spaljivanja uvek nastaju izvesne količine PCDDs i PCDFs, ali je njihova količina koja odlazi u atmosferu, otpadne vode postrojenja i ostaje na pepelu, ako se proces ispravno vodi i kontroliše i poštuju standardi i tehnološka disciplina u svim segmentima od pakovanja i dopremanja otpada, pa zaključno sa odlaganjem/upotrebom pepela i analitičkim postupcima za kontrolu uticaja postrojenja na okolinu, ispod graničnih vrednosti-nema negativnih uticaja na zdravlje čoveka i prirodu.
3. Moderna postrojenja su apsolutno bezbedna za rad i uspešan tretman medicinskog otpada, a nova generacija reaktora sa kiseoničnom plazmom će sigurno za jos nekoliko potenci podići bezbednost i smanjiti negativan uticaj na čoveka i prirodu.



DIOXIN
MADRID
2014

**FORMATION AND DEGRADATION PROCESSES AND PRODUCTS
THERMAL SOURCES AND FORMATION PROCESSES**

**"34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic
Pollutants-Dioxin Madrid 2014"**

31. avgust-05. septembar 2014.

<http://www.dioxin2014.org/#!science-with-tapas/c1xqt>



**HVALA NA
PAŽNJI!
PITANJA?**