

EKOTOKSIKOLOGIJA

Učno gradivo pri predmetu ABIOTIČNI DEJAVNIKI
OKOLJA IN EKOTOKSIKOLOGIJA



IRENA KURAJIĆ

Višješolski strokovni program: naravovarstvo

Učno gradivo: Ekotoksikologija. Učno gradivo pri predmetu ABIOTIČNI DEJAVNIKI OKOLJA IN EKOTOKSIKOLOGIJA.

Gradivo za 2. letnik. Prva izdaja.

Avtorica:

Irena Kurajić, univ. dipl. inž. kmet.

GRM NOVO MESTO – CENTER BIOTEHNIKE IN TURIZMA

Višja strokovna šola

Strokovna recenzentka:

doc. dr. Tina Eleršek

NACIONALNI INŠTITUT ZA BIOLOGIJO

Didaktična recenzentka:

dr. Mateja Colarič Bajc

GRM NOVO MESTO – CENTER BIOTEHNIKE IN TURIZMA

Višja strokovna šola

Lektorica:

Neva Vrčko Novak, prof.

GRM NOVO MESTO – CENTER BIOTEHNIKE IN TURIZMA

Kmetijska šola Grm in biotehniška gimnazija

Vir slike na naslovnici: Shutterstock, 2019.

Kataložni zapis o publikaciji (CIP) pripravili v Narodni in univerzitetni knjižnici v Ljubljani
COBISS.SI-ID=300547584
ISBN 978-961-93475-5-3 (pdf)

Izdajatelj: Grm Novo mesto – center biotehnik in turizma, Višja strokovna šola, Sevn, 2019

KAZALO VSEBINE

1 UVOD V EKOTOKSIKOLOGIJO	1
2 KATERE SNOVI SO STRUPENE?	2
3 OZNAČEVANJE STRUPENIH SNOVI	3
4 EKOTOKSIKOLOŠKO TESTIRANJE STRUPENIH SNOVI.....	6
5 NAJPOMEMBNEJŠE SKUPINE SNOVI, KI OBREMENJUJEJO ORGANIZME IN OKOLJE.....	10
5.1 KOVINE	10
5.2 FITOFARMACEVTSKA SREDSTVA	13
5.2.1 ORGANOKLORIRANE SPOJINE	13
5.2.2 ORGANOFOSFORNE SPOJINE IN KARBAMATI	16
5.2.3 NEONIKOTINOIDI.....	18
5.2.4 TRIAZINI.....	20
5.2.5 GLIFOSAT IN GLUFOSINAT.....	21
5.3 POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB).....	23
5.4 POLICIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI (PAH).....	24
5.5 RADIOAKTIVNOST IN SEVANJE RADIOAKTIVNIH SNOVI.....	26
5.6 PLASTIKA.....	28
6 KAJ SE DOGAJA S STRUPENIMI SNOVMI V ŽIVIH ORGANIZMIH.....	33
7 BIOMARKERJI IN BIOINDIKATORJI	41
8 POGLED V PRIHODNOST.....	50
9 VIRI	51

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1:	Primer ekotoksikoloških podatkov za aktivno snov imidakloprid, ki se nahaja v insekticidu s trgovskim imenom Gaucho FS 350.....	8
Preglednica 2:	Letalne doze (LD_{50}) nekaterih organofosfornih insekticidov za podgane (oralni vnos).....	18
Preglednica 3:	Razpolovne dobe nekaterih radioaktivnih izotopov.....	27
Preglednica 4:	Oznake in imena najpogostejših termoplastov.....	28
Preglednica 5:	Oznake in imena najpogostejših duroplastov.....	29
Preglednica 6:	Imena in oznake najpogostejših vrst biorazgradljive plastike.....	29
Preglednica 7:	Glavne poti vnosa organskih strupenih snovi v organizem.....	33

KAZALO SLIK

Slika 1:	Zelo strupena velika trobelika (<i>Cicuta virosa</i>). Vir: Shutterstock, 2019.....	2
Slika 2:	Deževniki rodu <i>Eisenia foetida</i> . Vir: Shutterstock, 2019.....	6
Slika 3:	Vodna bolha (<i>Daphnia magna</i>). Vir: Shutterstock, 2019.....	7
Slika 4:	Klapavica (<i>Mytilus edulis</i>). Vir: Shutterstock, 2019.....	7
Slika 5:	Mati in Tomoko Uemura, mlada Japonka, ki je zbolela za boleznijo Minamata. Vir: Smith, 1971.....	11
Slika 6:	Samorodno živo srebro na karbonskem glinavcu. Vir: Center za upravljanje z dediščino živega srebra Idrija, 2019.....	12
Slika 7:	Kemijske formule nekaterih organokloriranih spojin. Vir: Vacondio et al., 2015.....	13
Slika 8:	Kranjska sivka (<i>Apis mellifera carnica</i>). Vir: Mlakar, 2010.....	19
Slika 9:	Atrazin. Vir: Shutterstock, 2019.....	20
Slika 10:	Simazin. Vir: Sigma-Aldrich (a), 2019.....	20
Slika 11:	Glifosat. Vir: Sirinathsinghji, Ho, 2012.....	22
Slika 12:	Amonijeva sol glufosinata. Vir: Sigma-Aldrich (b), 2019.....	22
Slika 13:	Splošna kemijska formula polikloriranih bifenilov (PCB). Vir: Shutterstock, 2019.....	23
Slika 14:	Benzo(a)piren (Kirinčič, 2015), najbolj raziskani PAH, ki ga Mednarodna agencija za raziskave raka (IARC) že od leta 2012 uvršča med dokazano kancerogene snovi (International Organisation for Research on Cancer (b), 2018).....	24
Slika 15:	Številne gasilske brigade se bojujejo z ognjem na poškodovani naftni ploščadi Deepwater horizon 21. aprila 2010. Vir: Ferris, 2017.....	25
Slika 16:	Primer logotipa, ki označuje biorazgradljivo plastiko, primerno za kompostiranje doma. Vir: If you care, 2019.....	30
Slika 17:	Pretresljiva podoba albatrosa, poginulega zaradi zaužitja prevelike količine plastike. Vir: Jordan, 2018.....	31
Slika 18:	Najpogostejši načini presnove kovin in polkovin v organizmu. Vir: povzeto po Newman, 2010.....	35
Slika 19:	Najpogostejši načini presnove lipofilnih strupov v organizmu. Vir: povzeto po Newman, 2010; Walker et al., 2012.....	36
Slika 20:	Različni načini izločanja strupov iz organizma pri vretenčarjih, nevretenčarjih in rastlinah.....	38
Slika 21:	Najpogostejši encimi v krvni plazmi, ki jih spremljamo pri ekotoksikoloških raziskavah.....	42
Slika 22:	Pogled na reko Couer d'Alene v ničemer ne razkriva dejstva, da je voda močno obremenjena s svincem in drugimi kovinami. Vir: Shutterstock, 2019.....	43
Slika 23:	Zdrava jetra (leva slika) in cirotična jetra, kjer je jetrne celice v veliki večini zamenjalo zabrazgotinjeno fibrozno tkivo (desna slika). Vir: Shutterstock, 2019.....	45
Slika 24:	Pljučni rak je najpogostejša oblika raka na svetu. Preživetje je odvisno od oblike, tipa in stopnje rakavega obolenja. Večina bolnikov ne preživi več kot leto dni po postavljeni diagnozi. Vir: Shutterstock, 2019.....	46
Slika 25:	Fotografiji 6-dnevnih kokošjih embrijev. Levo normalno razvit embrio, desno deformirani embrio zaradi teratogenih učinkov organokloriranega insekticida endosulfana. Opazimo lahko nepravilno razvito oko, notranje krvavitve, zmanjšano rast ter nepopolno izoblikovanost in nezaraščenost vretenc (t. i. spina bifida). Merilo na skali predstavlja dolžino 5 mm. Vir: Mobarak, Al-Asmari, 2011.....	47
Slika 26:	Shema t. i. zibajočega plesa čebel. Vir: prirejeno po Boutet, 2011.....	48

SEZNAM KRAJŠAV IN SIMBOLOV

univ.	univerzitetni	BP	podjetje British Petrol
dipl.	diplomirani	km	kilometer
inž.	inženir	Curie	starejša enota za aktivnost radioaktivnega izvira
kmet.	kmetijstva	PE	polietilen
dr.	doktor	PP	polipropilen
prof.	profesor	PS	polistirol
DDT	diklorodifeniltrikloroetan	SAN	stiroil/akrilnitrit
et al.	in drugi	ABS	akrilonitril/butadien-stirol
ES	Evropski svet	ASA	akrilonitrilstirol/akrilester
GHS	globalno poenoten sistem razvrščanja, pakiranja in označevanja nevarnih kemikalij	POM	polioksimetilen
P-stavek	previdnostni stavek	PET	polietilentereftalat
H-stavek	stavek o nevarnosti	PBT	polibutilentereftalat
OECD	Organizacija za gospodarsko sodelovanje in razvoj	PC	polikarbonat
ISO	Mednarodna organizacija za standardizacijo	PA	poliamid
CAS	oznaka ustanove, ki je del Ameriškega kemijskega združenja in ki vsaki kemikaliji dodeli edinstveno identifikacijsko številko	PVC	polivinilklorid
%	odstotek	PF	fenolna smola
°C	stopinja Celzija	UF	urea smola
pH	negativni desetiški logaritem množinske koncentracije oksonijevih ionov	MF	melamin
EC ₅₀	efektivna koncentracija strupene snovi, ki izzove določen učinek pri 50 % testnih organizmov	UP	nenasičene poliestrske smole
EC ₁₀	efektivna koncentracija strupene snovi, ki izzove določen učinek pri 10 % testnih organizmov	KEP	epoksi smola
IC ₅₀	inhibitorna koncentracija strupene snovi, ki izzove določen zaviralni učinek pri 50 % testnih organizmov	PUR	poliuretan
LD ₅₀	doza strupene snovi (izražena v mg/kg telesne mase), ki povzroči smrt 50 % testnih organizmov.	PLA	polimlečna kislina
LC ₀	koncentracija strupene snovi, ki ne povzroči smrti nobenega testnega organizma	PHB	polihidroksibutilat
LC ₅₀	koncentracija strupene snovi, ki povzroči smrt 50 % testnih organizmov	PHBV	polihidroksibutirat-ko-valerat
LC ₁₀	koncentracija strupene snovi, ki povzroči smrt vseh testnih organizmov.	PBAT	polibutilenadipattereftalat
LOEC	najnižja koncentracija strupene snovi, ki povzroči statistično značilen učinek	PBS	polibutilensukcinat
NOEC	najvišja koncentracija strupene snovi, ki še ne povzroči nobenega statistično značilnega učinka	PCL	polikaprolakton
µg	mikrogram	PVOH	polivinilalkohol
mg/L	miligram na liter	PVA	polivinilalkohol
PCB	poliklorirani bifenili	PBDE	polibromirani difeniletri
PAH	policiklični aromatski ogljikovodiki	ATP	adenozin trifosfat
Hg	živo srebro	CO ₂	ogljikov dioksid
Cd	kadmij	SeO ₃ ²⁻	selenitni(IV) ion
Pb	svinec	-COO-	estrška vez
Cr	krom	ROS	reaktivna kisikova vrst
Cu	baker	OH ⁻	hidroksilni ion
MKMŽS	Konvencija Minamata o živem srebru	O ₂ ⁻	superoksidni ion
Hg ⁺	živosrebrov(I) ion	H ₂ O ₂	vodikov peroksid
Hg ²⁺	živosrebrov(II) ion	OONO ⁻	peroksinitrilni ion
HgS	živosrebrov sulfid	GSH	reducirani glutation
FFS	fitofarmacevtska sredstva	GSSG	oksidirani glutation
POP	obstojna organska onesnažila	LDH	laktat dehidrogenaza
PPDB	podatkovna baza o lastnostih pesticidov	ALT	alanin aminotransferaza
µg/g	mikrogrami na gram	AST	aspartat aminotransferaza
Cd ²⁺	kadmijev(II) ion	CK	kreatinin kinaza
mm	milimeter	AChE	acetilholin esteraza
mg/kg	miligrami na kilogram	ALAD	aminolevulinat dehidrataza
IARC	Mednarodna agencija za raziskave raka	TDCPP	tris(1,3-dikloro-2-propil)fosfat
ECHA	Evropski urad za kemikalije	PTFE	politetrafluoroeten
EFSA	Evropska agencija za varnost hrane		

1 UVOD V EKOTOKSIKOLOGIJO

Ekotoksikologija je interdisciplinarna veda, ki raziskuje vpliv strupenih (toksičnih) snovi na posamezne organizme, populacije organizmov ter na ekosisteme. Pojem »ekotoksikologija« se je prvič pojavil leta 1969 – skoval ga je Rene Truhaut. Znotraj ekotoksikologije poskušamo predvsem razumeti, kaj se dogaja s strupenimi snovmi v organizmu in v okolju, da bi lahko v prihodnje njihove negativne vplive v čim večji meri preprečili ali pa vsaj bolj učinkovito ukrepali, če do njih pride.

Močnejše potrebe po ekotoksikoloških raziskavah so se pojavile po letu 1962, ko je Rachel Carson izdala knjigo *Silent Spring* (v slovenskem prevodu: *Nema pomlad*). Rachel Carson je prva glasno opozorila na potencialno nevarnost uporabe fitofarmacevtskih sredstev. Še posebej je izpostavila problematiko insekticida DDT in podobnih spojin za človeka in druga živa bitja (Sparling, 2016).

Ali je nek organizem utrpel določene posledice zaradi točno določene strupene snovi ali pa bi do tega prišlo v vsakem primeru zaradi drugih dejavnikov, je pogosto težko dokazati. Eden dobro raziskanih primerov je upadanje populacije ribjega orla ob Severnoatlantski obali v šestdesetih in sedemdesetih letih 20. stoletja. Razlog za upad populacije je bilo kopičenje insekticida DDT in njegovega derivata DDE v ribah, s katerimi se ta ujeta prehranjuje (Sparling, 2016). Drug primer množične zastrupitve, ki je glasno odmeval v javnosti, pa je izjemno hudo onesnaženje z živim srebrom in njegovimi spojinami v zalivu Minamata na Japonskem med letoma 1957 in 1961.

Taki in podobni primeri so prvič v zgodovini sprožili ogorčenje širše javnosti, ki je zahtevala previdnost in nadzor pri sproščanju novih kemikalij v okolje. Danes so toksikološka in ekotoksikološka opozorila sestavni del vsakega varnostnega lista, ki spremlja kemikalijo na njeni poti od proizvodnje do pojavljanja na trgu. Potrebe po omejitvi uporabe strupenih snovi pa iz dneva v dan naraščajo. Čedalje večje število prebivalcev in s tem večja poraba dobrin povzročata namreč čedalje močnejše izčrpavanje in obremenjevanje okolja. Ohranjeno okolje pa je edino, ki ljudem in drugim prebivalcem planeta omogoča preživetje.

Pričujoče učno gradivo je v prvi vrsti namenjeno študentom 2. letnika višješolskega študija naravovarstva pri predmetu Abiotični dejavniki okolja in ekotoksikologija. Je koristen pripomoček za študij in pripravo na izpit. Zaradi aktualnosti vsebine in razumljivega jezika pa verjamem, da nudi zanimive informacije tudi za širšo javnost, ki ji za okolje in za našo prihodnost ni vseeno.

Na koncu vsakega poglavja se nahajajo številna vprašanja v razmislek, s pomočjo katerih lahko ponovite in poglobite svoje znanje s posameznega področja. Koristne spletne povezave naj vam bodo pri tem v pomoč. Poglavji 6 in 7 sta v tem gradivu še posebej obsežni in kompleksni. Da bi ju bolje razumeli in pri tem uporabili čim širši nabor znanj iz različnih drugih področij, sem tu vključila različna vprašanja in spodbude že med samo vsebino, ne le na koncu poglavja.

Z željo, da pričujoče gradivo pri bralcih odpre nova obzorja, naj *Ekotoksikologija* najde pot med ljudi.

2 KATERE SNOVI SO STRUPENE?

Obstaja več različnih definicij, katera snov je toksična ali strupena. Že švicarski zdravnik **Paracelsus** (1493–1541) je dejal, da so »vse snovi strupene. Nobene ni, ki ne bi bila strupena. Samo doza loči strup od zdravila« (Walker et al., 2012).

Po Zakonu o kemikalijah (2003, 2. člen) so **strupene snovi** tiste »kemikalije, ki pri zaužitju, vdihavanju ali pri prehajanju skozi kožo že v majhnih količinah povzročijo smrt ali akutne oziroma kronične okvare zdravja«. **Zelo strupene snovi** pa so »kemikalije, ki pri zaužitju, vdihavanju ali pri prehajanju skozi kožo že v zelo majhnih količinah povzročijo smrt ali akutne oziroma kronične okvare zdravja«.

Turk (2017) opredeljuje strup kot »snov, ki lahko v določenih razmerah povzroči različne simptome v prizadetem organizmu«.

V širšem smislu pa je strupena snov tista, ki povzroča negativne učinke na biološki sistem. Ti učinki so lahko smrt organizma ali vpliv na zgradbo in funkcijo celic, tkiv, organov ali organizma. Lahko gre za vpliv na preživetje, rast in razmnoževanje organizmov, za zmanjšanje stabilnosti populacije ali za zmanjšanje stabilnosti celotnega ekosistema (Sparling, 2016).

V OSPREDJU: Strupi

Strupe je človek poznal že v starem veku. Nekatere živalske strupe in ekstrakte rastlin je koristno uporabljal pri lovu in v vojnah. Egipčanski papirusi (okrog 1500 pr. n. št.) že govorijo o strupih, kot so ekstrakt trobelike, ekstrakt omeja, opij ter kovine, kot so svinec, baker in antimon (Kemija v šoli, 2017).



SLIKA 1: ZELO STRUPENA VELIKA TROBELIKA (*CICUTA VIROSA*).
VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.

Dioskorid, zdravnik na dvoru rimskega cesarja Nerona, je prvi poskusil razvrstiti in opisati strupe.

Ena najbolj znanih žrtev strupa v zgodovini je bil grški filozof Sokrat (470–399 pr. n. št.). Kleopatra (69–30 pr. n. št.), zadnja faraonka, ki je vladala Egiptu, pa naj bi storila samomor s pomočjo strupa kače (Kemija v šoli (a), 2017).

3 OZNAČEVANJE STRUPENIH SNOVI

Strupene snovi sodijo med nevarne kemikalije. **Nevarne kemikalije** so »snovi ali zmesi, ki ustrezajo kriterijem za fizikalne nevarnosti, nevarnosti za zdravje ali nevarnosti za okolje, opredeljene v Prilogi I Uredbe (ES) št. 1272/2008 Evropskega parlamenta in Sveta z dne 16. decembra 2008 o razvrščanju, označevanju in pakiranju snovi ter zmesi« (Zakon o kemikalijah, 2003, 2. člen).

Kot take se lahko nevarne kemikalije dajejo v promet samo, če so ustrezno razvrščene, pakirane in označene. Od 1. julija 2017 morajo biti vse nevarne kemikalije označene po novem globalno poenotenem sistemu razvrščanja in označevanja nevarnih kemikalij, t. i. **GHS-sistemu** («Globally Harmonised System«).

V OSPREDJU: Kaj vse mora vsebovati etiketa na embalaži nevarnih kemikalij?

Nevarne kemikalije morajo imeti na embalaži etiketo, iz katere so jasno razvidni številni podatki. **Na spletu poiščite varnostni list za brezvodni etanol in dopolnite naslednjo preglednico v skladu z veljavnim GHS-sistemom.**

Piktogrami:

Previdnostni stavki (P-stavki):

Trgovsko ime pripravka:

Ime, polni naslov in telefon pravne ali fizične osebe, ki daje pripravek v promet:

Opozorilna beseda:

Stavki o nevarnosti (H-stavki):

Etiketa je napisana **v uradnem jeziku ali uradnih jezikih države članice Evropske unije**, v kateri se snov ali zmes daje v promet, **razen če posamezna članica tega ne določi drugače**. Dobavitelji lahko na etiketah uporabijo več jezikov, kot jih zahtevajo države članice, a pod pogojem, da so v vseh jezikih enake navedbe (Uredba (ES) št. 1272/2008 Evropskega parlamenta in Sveta, 2008, 17. člen). V Sloveniji je etiketa načeloma v slovenskem jeziku, razen če proizvajalec oz. dobavitelj kemikalije na kakšen drug način zagotovita dostop do informacij o kemikaliji v slovenskem jeziku.

Vprašanja v razmislek

1. Katere lastnosti imajo nevarne kemikalije, ki jih označujejo naslednji piktogrami? Navedite vsaj 3 lastnosti pri vsakem piktogramu.

VIR: EVROPSKA KOMISIJA, 2012.

2. Utemeljite, zakaj so se mnoge države odločile za globalno poenoten sistem (GHS) razvrščanja, označevanja in pakiranja nevarnih kemikalij.
3. Na vsaki etiketi nevarne kemikalije se uporablja eno ali dve opozorilni besedi. Raziščite, kateri sta ti dve besedi v slovenskem jeziku!
4. Poiščite, ali imate doma kakšno nevarno kemikalijo. Dobro si oglejte etikete kemikalij. Ugotovite, katere so že označene po novem GHS-sistemu, katere pa še po starem sistemu označevanja, ki je bil za zmesi na trgovskih policah v veljavi do 31. 5. 2017. Primerjajte vsebino etiket in ugotovite, kako se stari in novi sistem označevanja na etiketah razlikujeta med seboj.
5. Vsaka nevarna kemikalija mora imeti tudi svoj varnostni list (»Safety Data Sheet«). Na spletnih straneh Evropske agencije za kemikalije (ECHA) poiščite strnjene Smernice za pripravo varnostnih listov in ugotovite, kdaj in v kakšni obliki mora dobavitelj kemikalije predložiti varnostni list kupcu.
6. »Chemical Abstract Service« (CAS) je danes v svetu največja podatkovna baza kemičnih snovi. Po CAS-številki lahko nedvoumno identificirate katerokoli od do sedaj odkritih oz. sintetiziranih kemikalij. Katero CAS-številko ima kemikalija n-propil alkohol?

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTPS://ECHA.EUROPA.EU/SL/INFORMATION-ON-CHEMICALS/CL-INVENTORY-DATABASE](https://echa.europa.eu/sl/information-on-chemicals/cl-inventory-database) (SPLETNA STRAN EVROPSKE AGENCIJE ZA KEMIKAJIJE ECHA, KI VSEBUJE INFORMACIJE O RAZVRSTITVI IN OZNAČITVI PRIJAVLJENIH IN REGISTRIRANIH SNOVI; TE SO POSREDOVALI PROIZVAJALCI IN UVOZNIKI NEVARNIH KEMIKAJIJ; ZBIRKA SE REDNO OSVEŽUJE S PODATKI IZ NOVIH IN DOPOLNJENIH PRIJAV).

[HTTPS://ECHA.EUROPA.EU/SL/CHEMICALS-IN-OUR-LIFE/CLP-PICTOGRAMS](https://echa.europa.eu/sl/chemicals-in-our-life/clp-pictograms) (SPLETNA STRAN EVROPSKE AGENCIJE ZA KEMIKAJIJE ECHA, KI VSEBUJE INFORMACIJE O POMENU NOVIH GHS PIKTOGRAMOV)

POVZETEK

Strupene snovi so lahko naravnega izvora, takšni so bakterijski, glivni, rastlinski in živalski strupi, ali pa antropogenega izvora. Slednje je ustvaril človek, denimo s sintezo v laboratoriju. Nekatere laboratorijsko sintetizirane strupene snovi sodijo med nevarne kemikalije, zato morajo biti razvrščene, označene in pakirane po novem GHS-sistemu. Na etiketi nevarnih kemikalij morajo biti navedeni podatki o trgovskem imenu pripravka, identifikacijska številka kemikalije (recimo CAS-številka), nominalna količina, opozorilna beseda, stavki o nevarnosti (H-stavki), previdnostni stavki (P-stavki), piktogrami ter ime, naslov in telefonska številka pravne ali fizične osebe, ki daje pripravek v promet.

4 EKOTOKSIKOLOŠKO TESTIRANJE STRUPENIH SNOVI

Če želimo ovrednotiti morebitne negativne učinke posameznih potencialno strupenih snovi na organizme, populacije in ekosisteme, potrebujemo **standardne teste**. Organizacija za gospodarsko sodelovanje in razvoj (OECD) je za področje Evropske unije sprejela vrsto smernic, ki natančno določajo, kako izvajati posamezne ekotoksikološke teste. Obenem upoštevamo tudi standarde Mednarodne zveze za standardizacijo, t. i. ISO-standarde.

V OSPREDJU: Kako izvajamo ekotoksikološko testiranje z deževniki?

Za ekotoksikološke preizkuse pogosto uporabljamo vrsto deževnika, ki primarno izhaja iz Sredozemlja: gre za vrsto *Eisenia foetida*. Severneje preživi zimo le globoko v kompostu, hlevskem gnoju ali v ogrevanem rastlinjaku (Walker, 2012), kar je potrebno upoštevati pri načrtovanju poskusov. Pri testiranju uporabljamo različne koncentracije potencialno strupenih snovi.

Test običajno izvajamo 8 tednov. V vsako testno posodo prenesemo po 10 odraslih deževnikov, starih najmanj 2 meseca in največ 1 leto, vendar ne z več kot 4 tedne starostne razlike v isti posodi. Po prvih 4 tednih ocenjujemo vpliv kemikalije na rast in smrtnost osebkov, po naslednjih 4 tednih pa vpliv na razmnoževanje. Slednje ovrednotimo s pomočjo štetja mladih osebkov v testnih tleh.

Tla za testiranje sestavimo iz 70 masnih % zračno suhega kremenčevega peska, 20 % kaolinske gline, 10 % šote iz šotnega mahu (s pH 5,5 do 6,0) in 0,3 do 1 % uprašenega kalcijevega karbonata (CaCO_3). Pred poskusom jih navlažimo. Rastopino kemikalije nanesemo pri 20 ± 2 °C na površino tal šele, ko se vsi deževniki skrijejo pod površino tal, tako da ne pride do neposrednega stika. Testne posode pustimo odprte 1 uro, da morebitne hlapne snovi izhlapijo. Pri tem pazimo, da noben deževnik ne pobegne iz posode (OECD, 2015).



SLIKA 2: DEŽEVNIKI RODU *EISENIA FOETIDA*. VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.

Tipični organizmi, ki jih uporabljamo pri ekotoksikološkem testiranju, so **talni mikroorganizmi, organizmi iz aktivnega blata komunalnih čistilnih naprav, školjke, dvoživke, ogorčice, vodne bolhe, deževniki, čebele, ribe, ptice, alge, bakterije, cianobakterije in vodna leča**. Zaradi težnje po zmanjševanju poskusov na živalih se vse bolj uveljavljajo alternativna testiranja, npr. testi na zarodkih rib.



SLIKA 3: VODNA BOLHA (*DAPHNIA MAGNA*).
VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.



SLIKA 4: KLAPOVICA (*MYTILUS EDULIS*).
VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.

Spremljamo lahko različne učinke: **rast, razmnoževanje in smrtnost organizmov, rast v zgodnjih fazah razvoja organizmov, kalitev semen, sposobnost pretvorbe dušika, sposobnost pretvorbe ogljika** ipd. Ekotoksikološke vplive lahko izražamo na več načinov.

- a) **EC₅₀** je efektivna koncentracija strupene snovi, ki izzove določen učinek pri 50 % testnih organizmov.
- b) **EC₁₀** je efektivna koncentracija strupene snovi, ki izzove določen učinek pri 10 % testnih organizmov.
- c) **IC₅₀** je inhibitorna koncentracija strupene snovi, ki izzove določen zaviralni učinek pri 50 % testnih organizmov.
- d) **LD₅₀** je doza strupene snovi (izražena v mg/kg telesne mase), ki povzroči smrt 50 % testnih organizmov.
- e) **LC₀** je koncentracija strupene snovi, ki ne povzroči smrti nobenega testnega organizma.
- f) **LC₅₀** je koncentracija strupene snovi, ki povzroči smrt 50 % testnih organizmov.
- g) **LC₁₀₀** je koncentracija strupene snovi, ki povzroči smrt vseh testnih organizmov.
- h) **LOEC** je najnižja koncentracija strupene snovi, ki povzroči statistično značilen učinek.
- i) **NOEC** je najvišja koncentracija strupene snovi, ki še ne povzroči nobenega statistično značilnega učinka.
- j) **Stopnja reprodukcije**: povprečno število potomcev odraslih testnih osebkov v testnem obdobju (OECD, 2015).

Omenjenih vrednosti ne uporabljamo samo v ekotoksikologiji. Tudi v farmakologiji določajo koncentracijo ali dozo farmacevtske učinkovine, ki izzove nek učinek pri določenem deležu bolnikov.

Primer:

- 15 µg acetaminofena v mL krvne plazme (EC₅₀) bo povzročilo zmanjšanje občutka bolečine pri 50 % testnih bolnikov (Pharmwiki, 2019).

PREGLEDNICA 1: PRIMER EKOTOKSIKOLOŠKIH PODATKOV ZA AKTIVNO SNOV IMIDAKLOPRID, KI SE NAHAJA V INSEKTICIDU S TRGOVSKIM IMENOM GAUCHO FS 350.

EKOTOKSIKOLOŠKI PODATKI ZA NEONIKOTINOIDNI INSEKTICID IMIDAKLOPRID	
postrv (<i>Oncorhynchus mykiss</i>), LC ₅₀ (96 ur)	211 mg/L
vodna bolha (<i>Daphnia magna</i>), EC ₅₀ (48 ur)	85 mg/L
zelena alga (<i>Desmodesmus subspicatus</i>), EC ₅₀ (72 ur)	>10 mg/L

Povzeto po: Pinus, 2006.

V naravi so organizmi sorazmerno redko izpostavljeni velikim trenutnim koncentracijam strupenih snovi, da bi prišlo do množičnega pogina oz. odmiranja organizmov. Dosti bolj pogosta je **kronična izpostavljenost subletalnim koncentracijam**, ki traja več kot 10 % življenjske dobe organizma. Negativne učinke je pri takšni dolgotrajni izpostavljenosti bistveno težje zaznati in spremljati. Običajno se pokažejo zakasnjeno, npr. šele po tem, ko se bioakumulira dovolj kemikalije v maščobnem tkivu organizmov.

Potrebno se je zavedati, da daje testiranje akutne toksičnosti drugačne rezultate kot dolgodobni testi ali pa testi, pri katerih zasledujemo **subletalne učinke**. Organizmi s kratkimi generacijskimi časi so primerni za semi-kronične teste, saj v nekaj dneh trajanja testa zamenjajo več generacij (npr. bakterije, cianobakterije, alge), nimajo pa tako tesne fiziološke napovednosti kot višji organizmi in zato na njihovi osnovi težje sklepamo o toksičnosti določene strupene snovi za človeka. Organizmi so bolj občutljivi na prisotnost strupenih snovi v zgodnjih fazah razvoja, zato tudi testiranje pogosto izvajamo ravno v tej dobi.

Vprašanja v razmislek

1. S pomočjo spletnih virov raziščite značilnosti razmnoževanja vodne leče (*Lemna minor*), ki je pogost testni organizem v ekotoksikologiji. Vpliv strupenih snovi na katero lastnost vodne leče običajno spremljamo pri omenjenih testih?
2. Obrazložite, zakaj je pri testiranju z deževniki smiselno uporabiti testna tla natančno določene sestave!
3. Lahko rezultate, pridobljene s testiranjem strupenih snovi v testnih tleh, neposredno posplošimo na katerakoli tla? Utemeljite svoj odgovor.
4. Napovejte in pojasnite, kako bi na rezultate ekotoksikoloških testov z deževniki vplivala zamenjava kaolinske gline v testnih tleh z montmorillonitno glino.
5. Je po vašem mnenju pomembno, katero od več kot 200 vrst čebel uporabimo za ekotoksikološko testiranje? Zakaj?
6. Na varnostnem listu za insekticid Gaucho WS 70 je toksičnost za alge izražena kot IC₅₀. V čem je sploh razlika med EC₅₀ in IC₅₀?

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTP://WWW.UK.GOV.SI/](http://www.uk.gov.si/) (SPLETNA STRAN URADA ZA KEMIKALIJE, OD KODER IMATE – MED DRUGIM – DOSTOP DO VSE VELJAVNE ZAKONODAJE V ZVEZI S KEMIKALIJAMI)

[HTTP://WWW.OECD.ORG/CHEMICALSAFETY/TESTING/OECDGUIDELINESFORTHE TESTING OF CHEMICALS.HTM](http://www.oecd.org/chemicalsafety/testing/oecdguidelinesforthetestingofchemicals.htm) (SPLETNA STRAN OECD Z VELJAVNIMI SMERNICAMI ZA TESTIRANJE KEMIKALIJ)

POVZETEK

Ekotoksikološke teste izvajamo v skladu s smernicami ISO in Organizacije za gospodarsko sodelovanje in razvoj (OECD). Kot testne organizme pogosto uporabljamo talne mikroorganizme, školjke, dvoživke, ogorčice, vodne bolhe, deževnike, čebele, ribe, zarodke rib, ptice, alge, bakterije in cianobakterije ter vodno lečo. Za prepoznavanje učinkov lahko spremljamo rast, razmnoževanje in smrtnost organizmov, kalitev semen, sposobnost pretvorbe dušika in ogljika ipd.

Ekotoksikološki vpliv kemikalij lahko izrazimo z različnimi koncentracijami strupenih kemikalij (EC_{50} , IC_{50} , LC_0 , LC_{50} , LC_{100} , LOEC, NOEC ...) ali s stopnjo reprodukcije. Testi akutne toksičnosti nam dajo popolnoma drugačne informacije kot dolgodobni testi in testi, pri katerih se zasledujejo tudi subletalni učinki.

5 NAJPOMEMBNEJŠE SKUPINE SNOVI, KI OBREMENJUJEJO ORGANIZME IN OKOLJE

5.1 KOVINE

Kemijski elementi, ki jih najdemo v periodnem sistemu elementov, so večinoma **kovine**. V svoji elementarni obliki imajo značilen **kovinski sijaj, visoko tališče in vrelišče**. Razen živega srebra so vse kovine pri sobni temperaturi in normalnem tlaku v trdnem agregatnem stanju in dobro prevajajo toploto ter električni tok. Kovine najdemo v naravi v obliki različnih anorganskih spojin. Nekatere med njimi se vežejo tudi na organske molekule. Takšne **organsko vezane kovine se pogosto kopičijo v živih organizmih** in povzročajo nepredvidljive posledice.

Kovine sodijo v posebno skupino kemikalij. Za razliko od organokloriranih spojin, polikloriranih bifenilov (PCB) ter policikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAH), ki jih za preživetje ne potrebuje noben organizem, so mnoge kovine **makro- in mikrohranila**. To v praksi pomeni, da so določeni kovinski ioni, npr. železovi, cinkovi, manganovi, bakrovi, v majhnih koncentracijah nujno potrebni za življenje, v večjih pa postanejo problematični in obremenjujejo organizme in okolje.

Kovine se nahajajo v različnih rudah. Z izbruhi vulkanov in z izkopavanjem ter predelavo rud pridejo na površje tudi kovine iz globljih plasti – včasih v elementarni obliki, včasih v obliki sulfidov, karbonatov, kloridov, oksidov in drugih spojin. Nahajajo se tudi kot primes v fosilnih gorivih, kot sta premog in nafta. Z izgorevanjem le-teh prihaja do sproščanja plinastih spojin v zrak, padavine pa jih sperejo nazaj v tla in vodne ekosisteme.

S toksikološkega vidika si največjo pozornost zaslužijo živo srebro (Hg), kadmij (Cd), svinec (Pb), krom (Cr) in baker (Cu).

V OSPREDJU: Živo srebro in bolezen Minamata

Živo srebro je kovina, ki vzbuja veliko skrbi po celem svetu. Prenaša se po zraku in na velike razdalje, po antropogenem vnosu pa ostaja dolgo v okolju (Zakon o ratifikaciji Konvencije Minamata o živem srebru (MKMŽS), 2017). V obliki metilživosrebrovih(II) ionov je sposobno kopičenja v živih organizmih (t. i. **bioakumulacije**) in povečevanja koncentracije po prehranjevalni verigi navzgor (t. i. **biomagnifikacije**).

Podobno kot svinec je živo srebro izjemno strupeno za organizem. Pri normalnih pogojih je edina tekoča kovina. Najdemo ga v elementarni obliki (Hg), v obliki Hg^+ in Hg^{2+} ionov ter v organsko vezanih oblikah, od katerih so **najbolj toksični metilživosrebrovii(II) ioni**. Največ Hg pridobijo iz rude cinabarit (HgS). 75 % vse svetovne proizvodnje Hg (približno 1810 ton/leto) se odvija na Kitajskem (Sparling, 2016).

Ena najbolj odmevnih okoljskih katastrof v zgodovini človeštva se je zgodila na Japonskem. Med letoma 1932 in 1968 je podjetje **Chisso Corporation** izpuščalo neprečiščeno odpadno vodo, močno onesnaženo z metilživosrebrovimi(II) ioni, neposredno v **zaliv Minamata**.

Visoke koncentracije metilživosrebrovih(II) ionov so našli v školjkah in ribah, s katerimi se je množično prehranjevalo lokalno prebivalstvo. V aprilu 1956 je umrla prva človeška žrtev – mlado dekle. Za »**bolezen Minamata**«, kot so jo imenovali, so bile značilne težave s hojo in govorom, zmedenost, izguba občutka za mraz, vročino in bolečino. Ogrožene so bile sposobnost vida, sluha in požiranja, pojavili so se mišični krči in trzanje mišic. Do leta 2001 je za posledicami zastrupitve z živim srebrom in živosrebrovimi spojinami iz zaliva Minamata umrlo 1784 ljudi, več kot 10.000 ljudi pa je po dolgotrajnem boju prejelo odškodnino s strani podjetja Chisso Corporation (Sparling, 2016).



SLIKA 5: MATI IN TOMOKO UEMURA, MLADA JAPONKA, KI JE ZBOLELA ZA BOLEZNIJO MINAMATA. VIR: SMITH, 1971.

Združeni narodi so s ciljem varovanja človekovega zdravja in okolja pred antropogenimi izpusti Hg in njegovih spojin v Kumamotu 10. oktobra 2013 podpisali **Konvencijo Minamata o živem srebru**. Slovenija je konvencijo ratificirala 2. julija 2017 (Zakon o ratifikaciji Konvencije Minamata o živem srebru (MKMŽS), 2017).

Vprašanja v razmislek

1. S pomočjo različnih virov ugotovite, zakaj prihaja do zastrupitev z živim srebrom v rudnikih zlata.
2. Živo srebro je sestavina varčnih sijalk. Čemu služi?
3. Utemeljite naravovarstveni vidik uporabe varčnih sijalk.
4. Zakaj bi bilo zelo nespametno shranjevati živo srebro v aluminijastih posodah?
5. Pojasnite, zakaj se metilživosrebrovi(II) ioni v organizmu kopičijo, elementarno živo srebro pa ne.
6. Pojasnite, kako je mesto Idrija na poseben način povezano z dediščino živega srebra.



SLIKA 6: SAMORODNO ŽIVO SREBRO NA KARBONSKEM GLINAVCU. VIR: CENTER ZA UPRAVLJANJE Z DEDIŠČINO ŽIVEGA SREBRA IDRIJA, 2019.

7. Ob uporabi spletnih virov ugotovite, kateri opis ustreza posamezni kovini. Povežite vsako kovino z ustreznim opisom.

Krom (Cr)	Uporablja se v zlitinah, baterijah in za izdelavo plastike. Posebej izpostavljeni tej kovini so kadilci, saj se nahaja v cigaretah. Je strupen in kancerogen (Newman, 2010).
Svinec (Pb)	Iz njega so izdelane električne žice. Uporablja se v elektroniki, pri izdelavi žlebov in je sestavina fungicidov. Je mikrohranilo, v večjih koncentracijah pa je toksičen (Newman, 2010).
Kadmij (Cd)	Je sestavina nerjavečega jekla, baterij, pigmentov in premazov za les. V oksidacijskem stanju (+6) je kancerogen in bolj toksičen kot v stanju (+3). Pogosto tvori oksianione (Newman, 2010).
Baker (Cu)	Še vedno se uporablja kot dodatek gorivom v letalstvu. Iz njega so bile narejene vodovodne cevi (Newman, 2010) in pomivalna korita v kemijskih laboratorijih. Je sestavina akumulatorjev. Prevelike koncentracije te kovine najdemo na območjih vojaških spopadov, ker je sestavina vojaškega streliva. Je živčni in krvni strup, dokazali so tudi njegovo teratogenost (Kemija v šoli (b), 2017).

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTP://WWW.NIJZ.SI/SL/ZIVO-SREBRO-V-VARČNIH-SIJALKAH](http://www.niuj.si/sl/zivo-srebro-v-varcnih-sijalkah) (SPLETNA STRAN NACIONALNEGA INŠTITUTA ZA JAVNO ZDRAVJE Z INFORMACIJAMI O VARČNIH SIJALKAH)

[HTTP://KEMIJA.NET/SLOVARCEK](http://kemija.net/slovarcek) (SPLETNA STRAN REVIE KEMIJA V ŠOLI S SLOVARČKOM, V KATEREM NAJDETE TUDI PODATKE O LASTNOSTIH KOVIN)

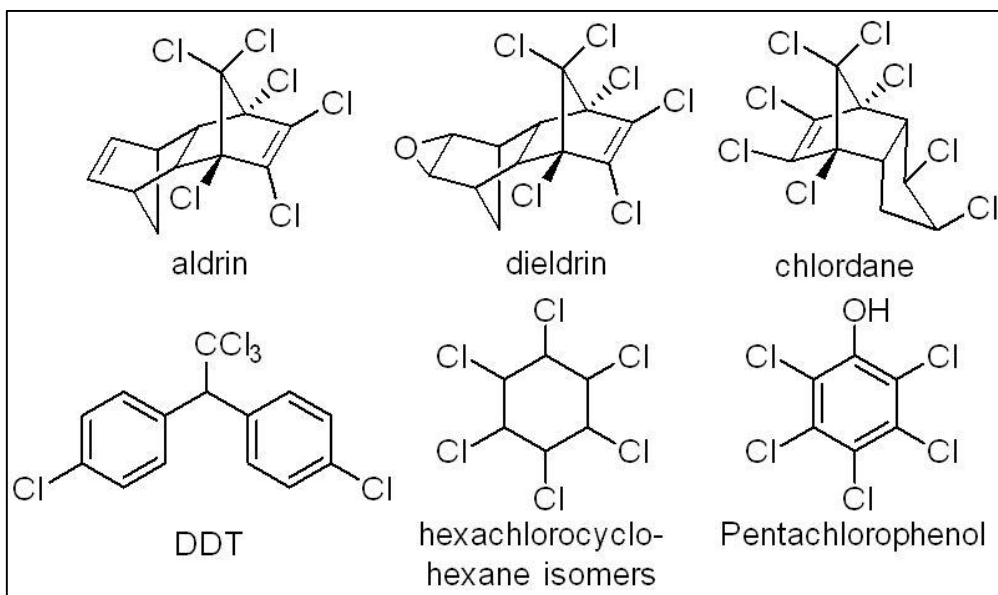
5.2 FITOFARMACEVTSKA SREDSTVA

Fitofarmacevtska sredstva (v nadaljevanju: **FFS**) »so pripravki, ki se v kmetijstvu uporabljajo za varstvo rastlin in pridelkov pred povzročitelji bolezni in pred plevelom« (Uprava RS za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin, 2017). FFS so obsežna skupina t. i. **pesticidov**, torej pripravkov, ki se uporabljajo za zatiranje katerihkoli škodljivih organizmov v kmetijstvu, javnem zdravstvu, lesni industriji, gospodinjstvih, železnicah, pomorskem prometu idr. Za razliko od druge skupine pesticidov, ki jim rečemo **biocidi**, se FFS uporabljajo izključno v kmetijstvu, biocidi pa izven njega.

Na območju Evropske unije se v fitofarmacevtskih sredstvih uporablja ali se je uporabljalo približno 1150 aktivnih snovi, 700 metabolitov in 100 drugih snovi (Uprava RS za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin, 2017).

5.2.1 ORGANOKLORIRANE SPOJINE

Organoklorirane spojine so organske spojine z vsaj enim obročem ogljikovih atomov in več klorovimi atomi. Najbolj znana organoklorirana spojina je **diklorodifeniltrikloroetan (DDT)**, sorodne spojine pa so še lindan, metoksiklor, endrin, endosulfan, heptaklor, klordan in toksafen (Sparling, 2016).



SLIKA 7: KEMIJSKE FORMULE NEKATERIH ORGANOKLORIRANIH SPOJIN. VIR: VACONDIO ET AL., 2015.

Republika Slovenija je 23. junija 2001 podpisala t. i. **Stockholmsko konvencijo o obstojnih organskih onesnaževalih** (t. i. »**persistent organic pollutants**«, na kratko »**POP**«), kamor sodijo tudi organoklorirane spojine. Ratificirala jo je 4. maja 2004. Glavni cilj Stockholmske konvencije je zaščita zdravja ljudi in okolja z uporabo previdnostnega načela (Urad Republike Slovenije za kemikalije, 2017), države podpisnice pa so se zavezale, da bodo spoštovale popolno prepoved ali močno omejitev uporabe 12 najbolj problematičnih POP (Sparling, 2016). Večina prepovedanih snovi sodi ravno med organoklorirane spojine.

Organoklorirane spojine delujejo **insekticidno**. Pri žuželkah motijo delovanje njihovega živčnega sistema. Pride do krčev, vznemirjenja in vznburjenosti, zaradi česar žuželke propadejo. Žal so kasneje ugotovili, da imajo organoklorirane spojine mnoge nezaželene stranske učinke. Med drugim lahko pri drugih organizmih povzročajo rast novotvorb (so **kancerogene**), motijo delovanje hormonskega sistema (so **hormonski motilci**) ter motijo delovanje številnih encimov (so **encimski motilci**) (Sparling, 2016).

V OSPREDJU: Diklorodifeniltrikloroetan (DDT)

DDT je organoklorirana spojina, ki so jo prvič sintetizirali leta 1874, insekticidno delovanje pa odkrili šele leta 1939 (Sparling, 2016). Zelo priljubljen je postal med 2. svetovno vojno. Z njim so zatirali malarijo in tifus pri vojaki. Množično so ga začeli uporabljati leta 1945. Je slabo topen v vodi, nasprotno pa je v tleh **zelo obstojen** in **nemobilen** (Pesticide Properties DataBase (PPDB), 2017). Celo do 50 % DDT lahko ostane v tleh še po 10 do 15 letih od vnosa v tla (Stockholm Convention (a), 2017)! Je zmerno toksičen za sesalce (LD₅₀ za podgane z enkratnim zaužitjem znaša 113 mg/kg telesne teže). DDT so široko uporabljali za zatiranje komarjev, hišnih muh, naglavnih uši, koloradskega hrošča (Pesticide Properties DataBase (PPDB), 2017) in drugih vrst žuželk v kmetijstvu, gozdarstvu in drugod.

Da DDT povzroča smrtnost netarčnih organizmov, so ugotovili že leta 1940. Pozornost širše javnosti pa so vzbudili šele podatki o poginu več kot 90 vrst ptic, predvsem taščic, ko so v petdesetih letih 20. stoletja (Sparling, 2016) v gozdovih z DDT zatirali velikega in malega brestovega beljavarja. Gre za hroščka, ki prenašata nevarno glivično obolenje dreves, imenovano holandska bolezen brestov (Gozd in gozdarstvo, 2017). Zaradi **bioakumulacije** in **biomagnifikacije** DDT so zelo ogrožene tudi ptice ujede.

Insekticid DDT je zmes 80 % p,p-DDT in 20 % o,p-DDT. Prvi deluje predvsem **nevrotoksično**, drugi **estrogeno** (vpliva na izločanje ženskih spolnih hormonov). Oba se sčasoma pretvorita v spojino DDE, ki povzroča **tanjšanje jajčne lupine pri številnih pticah**. Tanke jajčne lupine prezgodaj pokajo, s tem pa se močno poveča verjetnost pogina nedozorelih mladičev. Koncentracije DDE, ki povzročajo tanjšanje jajčnih lupin, so pri najbolj občutljivih vrstah ptic zelo majhne: samo 3 µg/g pri rjavem pelikanu (*Pelecanus occidentalis*), 3,5 µg/g pri španskem kraljevem orlu (*Aquila adalberti*) in 4 µg/g pri beloobrazem ibisu (*Plegadis chihi*) (Sparling, 2016). **DDT uvrščamo tudi med kancerogene snovi, obenem pa je hormonski motilec.**

V Sloveniji je fitofarmacevtska uporaba DDT in iz njega izdelanih snovi prepovedana od leta 1996 (Odločba o prepovedi prometa in uporabe strupenih substanc in iz njih izdelanih preparatov, ki se uporabljajo kot fitofarmacevtska sredstva, 1996, 1. člen). Prav tako je Slovenija podpisnica Stockholmske konvencije, v kateri je DDT eden od prvih 12 POP, katerih raba je bila s konvencijo močno omejena. DDT se sme v svetu uporabljati samo za nadzor nad prenašalci bolezni, kot je malarija, če ni druge učinkovite, varne in cenovno dostopne alternative, in še to samo v skladu s priporočili in smernicami Svetovne zdravstvene organizacije (WHO) (Stockholm Convention (b), 2017).

1. Kaj imamo v mislih, ko za določeno spojino rečemo, da je »POP«?
2. Zakaj je bilo težko dokazati, da so ravno organoklorirane spojine razlog za povečano smrtnost ptic?
3. Utemeljite, zakaj so lahko laboratorijske študije, pri katerih se uporabljajo bistveno višje koncentracije organokloriranih spojin, kot se pojavljajo v naravi, zavajajoče? Kaj je pri zasnovi študij in pri interpretaciji rezultatov študije po vašem mnenju zelo pomembno?
4. Drži trditev, da je bila s Stockholmsko konvencijo uporaba DDT popolnoma prepovedana? Pojasnite svoj odgovor.
5. Obrazložite, zakaj se DDT kopiči v živih organizmih, Hg^{2+} in Cd^{2+} ioni pa se večinoma izločijo iz organizma.
6. Kako to, da so ravno ptice ujede, kot so beloglavi orel, kraljevi orel in ribji orel, tako zelo ogrožene zaradi DDT?
7. Odsjö in Sondell (2014) sta na Švedskem raziskovala tanjšanje jajčnih lupin in vpliv tanjšanja jajčnih lupin na pokanje jajc ter uspešnost razmnoževanja pri ribjem orlu (*Pandion haliaetus*). V študijo sta vključila neizvaljena nepoškodovana jajca iz 666 legel ter koščke jajčnih lupin iz 693 gnezd. Starejši vzorci (od leta 1840 do leta 1970) so izvirali iz muzejske kolekcije, novejši (od 1970 do 2008) pa so bili v sklopu projekta nabrani v različnih delih Švedske. Ugotovili so, da je bila jajčna lupina povprečno najtanjša leta 1973 (0,438 mm), kar pomeni 15 % stanjšanje jajčne lupine v primerjavi s povprečjem iz leta 1946 (0,515 mm). Po letu 1973 se je začela lupina zopet debeliti in dosegla povprečno vrednost iz leta 1946 šele čez 30 let. S tanjšanjem jajčne lupine je bilo povezano tudi pokanje jajc. V letih 1971 do 1973, ko je bilo tanjšanje lupin najbolj izrazito in ko so bile lupine debele samo 0,366 mm, ni v gnezdu ostalo nobeno jajce nepoškodovano. Pri debelini 0,393 mm je v gnezdu ostalo 1 jajce nepoškodovano. Pri 0,431 mm debeline sta ostali nepoškodovani 2 jajci. Pri 0,450 mm debeline jajčne lupine pa so ostala nepoškodovana 3 jajca v gnezdu.

b) S pomočjo ustreznega grafikona prikažite odvisnost števila nepoškodovanih jajc v gnezdu od debeline jajčne lupine.

Vsak grafikon naj ima svoj naslov, oznake veličin, ki jih nanašate na x oz. y os (z enotami vred) ter ustrezno legendo.

<i>Grafikon a:</i> _____ _____ _____ _____ <i>Legenda:</i>	<i>Grafikon b:</i> _____ _____ _____ _____ <i>Legenda:</i>
---	---

[HTTP://ITEM.HERTS.AC.UK/AERU/PPDB/EN/ATOZ.HTM](http://item.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm) (SPLETNA STRAN CELOVITE PODATKOVNE BAZE O OKOLJSKIH IN TOKSIKOLOŠKIH LASTNOSTIH REGISTRIRANIH PESTICIDOV IN TISTIH, KI NISO VEČ REGISTRIRANI; PODATKOVNA BAZA SE IMENUJE »PESTICIDE PROPERTIES DATABASE«, NA KRATKO »PPDB«; RAZVILA JO JE RAZISKOVALNA SKUPINA ZA KMETIJSTVO IN OKOLJE PRI UNIVERZI V HERTFORDSHIRU V VELIKI BRITANiji, PRI RAZVOJU PA JE SODELOVAL TUDI CENTER ZA PEDOLOGijo IN VARSTVO OKOLJA BIOTEHNIŠKE FAKULTETE UNIVERZE V LJUBLJANI)

5.2.2 ORGANOFOSFORNE SPOJINE IN KARBAMATI

Po tem, ko so v sedemdesetih in osemdesetih letih 20. stoletja mnoge organoklorirane spojine prepovedali za uporabo, so se na trgu pojavile nove spojine z insekticidnim delovanjem. Zanje je značilno, da so lažje razgradljive in da njihova koncentracija v organizmu ne narašča navzgor po prehranjevalni verigi. Vzrok za odsotnost biomagnifikacije je največkrat boljša topnost teh snovi v vodi.

Organofosforne spojine in karbamati so v osnovi **nevrotoksini**. Zavirajo delovanje encima **acetilholinesteraza** (Walker et al., 2012). Naloga acetilholinesteraze je hidroliza živčnega prenašalca acetilholina. Če omenjeni encim deluje normalno, pride do hidrolize acetilholina in do sprostitve mišičnih vlaken. V primeru uporabe organofosfornega ali karbamatnega insekticida pa encim ne razgradi acetilholina in mišična vlakna ostanejo stalno vzburljena. Žuželke običajno umrejo zaradi nepravilnega delovanja dihalnega sistema, ki ga povzročijo nenadzorovani krči njihovih mišic (Sparling, 2016).

V OSPREDJU: Acetilholin in sinapse

V dostopnih virih poiščite slikovni prikaz sinapse, to je stika med dvema celicama: med živčnim končičem oddajne (živčne) celice in sprejemno (mišično) celico. Dobro si oglejte, kako je sinapsa zgrajena. Bodite posebej pozorni na to, odkod in kam potuje acetilholin, če je prisoten, da potem pride do krčenja mišičnih vlaken.

Na sliki A shematično prikažite, kaj se dogaja v sinapsi, če ste uporabili organofosforni ali karbamatni insekticid, na sliki B pa, kako deluje sinapsa v primeru, če omenjenih insekticidov niste uporabili.

Slika A:

Slika B:

Osnovna razlika med organofosfornimi spojinami in karbamati je v tem, da se organofosforne spojine **nepovratno (ireverzibilno)** vežejo na acetilholinesterazo, karbamati pa **povratno (reverzibilno)** (Sparling, 2016).

Razlike obstajajo tudi v kemijski zgradbi:

organofosforne spojine so organski derivati fosforne kisline, $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_L - \text{P} - \text{O} - \text{R}_3 \\ \\ \text{OR}_2 \end{array} $	karbamati pa so derivati karbamidne kisline. $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{N} - \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} $
---	---

Vprašanja v razmislek

- Bi glede na reverzibilnost/ireverzibilnost vezave insekticida na acetilholinesterazo pričakovali, da bodo žuželke hitreje okrevale po nanosu organofosfornega ali karbamatnega insekticida? Utemeljite svoj odgovor.
- Med znanimi organofosfornimi insekticidi so klorpirifos-metil, diazinon, diklorvos, dimetoat in malation. S pomočjo registra fitofarmacevtskih sredstev Uprave RS za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin ugotovite, ali so ta sredstva sploh še registrirana za uporabo v slovenskem prostoru in – če so – katere nevarnosti za ljudi in okolje povzročajo.

IME SREDSTVA	REGISTRIRANO V SLOVENIJI (DA/NE)	NEVARNOSTI
klorpirifos-metil		
diazinon		
diklorvos		
dimetoat		
malation		

- Iz predhodno povedanega presodite, katere so glavne prednosti uporabe organofosfornih spojin pred organokloriranimi spojinami. S pomočjo preglednice na naslednji strani pa ugotovite, s katerimi spojinami moramo zaradi zelo velike akutne strupenosti zelo pozorno ravnati.

PREGLEDNICA 2: LETALNE DOZE (LD₅₀) NEKATERIH ORGANOFOSFORNIH INSEKTICIDOV ZA PODGANE (ORALNI VNOS).

PESTICID	LD ₅₀ (mg/kg telesne mase)
azinfosmetil	4
klorpirifos	96–270
diazinon	1250
disulfoton	2–12
malation	5500
metilparation	6
forat	2–4

Povzeto pa: Sparling, 2016.

4. Raziščite tragedijo, ki se je v zvezi s proizvodnjo karbamatov zgodila leta 1984 v mestu Bhopal v Indiji. Postavite se v vlogo poročevalca osrednje informativne oddaje na javni radioteleviziji. V spodnji okvir zapišite 12-vrstično vsebino vašega poročanja z Bhopala ob 35. obletnici omenjenega dogodka.

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTP://WWW.TOX.SI/](http://www.tox.si/) (SPLETNA STRAN SLOVENSKEGA TOKSIKOLOŠKEGA DRUŠTVA – SLOVENIAN SOCIETY OF TOXICOLOGY, KI VSEBUJE ŠTEVILNE POVEZAVE DO AKTUALNIH STROKOVNIH VSEBIN; PRAV TAKO NAJDEMO NA NJEJ NAJAVE STROKOVNIH DOGODKOV, KOT SO KONGRESI, SIMPOZIJ IN PREDAVANJA, S PODROČJA TOKSIKOLOGIJE)

5.2.3 NEONIKOTINOIDI

Neonikotinoidi so sintetični derivati alkaloida nikotina. Nikotin je naravno odvračalo za mnoge žuželke in večje rastlinojedce, neonikotinoidi pa imajo še močnejši tako odvračalni kot insekticidni učinek. Prve neonikotinoide so registrirali sredi devetdesetih let prejšnjega stoletja (Sparling, 2016).

Neonikotinoide nanašamo s škropljenjem ali pa z njimi oblagamo semena koruze, žit in oljne ogrščice. S tem jih zavarujemo pred napadi rastlinojedih žuželk. Neonikotinoidi delujejo **sistemske**, kar pomeni, da se vsrkajo in porazdelijo po celotni rastlini – ne ostanejo samo na površini. Predstavljajo več kot petino vseh v svetu prodanih insekticidov (Rundlöf et al., 2015).

Podobno kot nikotin delujejo na **acetilholinske receptorje** v žuželčjem živčnem sistemu. Učinkujejo na sesajoče in grizoče žuželke (Fairbrother et al., 2014), kot so koloradski hrošč, ameriški škržatek, kaparji, listni zavrtači, bolšice, ščitkarji in listne uši. Žuželke imajo acetilholinske receptorje v centralnem živčnem sistemu. Običajno se na te receptorje veže živčni prenašalec acetilholin, kar povzroči zmerno vzbujenje živčevja. Če uporabimo neonikotinoide, pride do prevelike stimulacije in zato blokade receptorjev, kar vodi v ohromelost in smrt žuželk (Sparling, 2016).

V OSPREDJU: Neonikotinoidi in čebele

V maju 2013 je Evropska komisija **omejila uporabo treh neonikotinoidov: klotianidina, imidakloprida in tiametoksama**. Pri predhodnih raziskavah se je namreč izkazalo, da lahko neonikotinoidi predstavljajo resno nevarnost za čebele, če se sredstva nahajajo v cvetnem prahu ali nektarju, če so v obliki prahu, s katerim oblagamo semena, ali če čebela pride v neposreden stik s škropivom (Zehn Fakten zu Neonikotinoiden, 2017).



SLIKA 8: KRANJSKA SIVKA (*APIS MELLIFERA CARNICA*). VIR: MLAKAR, 2010.

Woodcock in sodelavci so na osnovi obsežnih poskusov v več evropskih državah v letu 2017 potrdili, da neonikotinoidi zmanjšujejo preživelost čebel čez zimo ter razmnoževanje tako divjih kot medonosnih čebel. Poskuse so izvajali na oljni ogrščici. Tsvetkov (2017) pa je s sodelavci dokazal, da se zaradi 3 do 4-mesečnega stika z onesnaženim netarčnim cvetnim prahom zmanjšata preživelost in imunski odziv pri čebelah. Omenjeni vpliv je bil še posebej izrazit, če so na koruzi istočasno uporabili poleg neonikotinskega insekticida še fungicide.

Vprašanja v razmislek

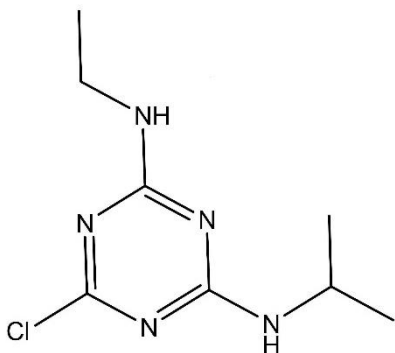
1. V svetu se v zadnjih dveh desetletjih srečujemo s splošnim upadanjem števila čebel, še posebej pozno jeseni in pozimi. Proizvajalci neonikotinoidov kategorično zavračajo trditve, da so tudi neonikotini zelo pomemben dejavnik pri upadanju staleža čebel. Kateri so – poleg fitofarmacevtskih sredstev – najbolj verjetni vzroki za umiranje čebel? Ob pomoči spletnih in drugih virov obrazložite vsaj tri.
2. V četrti številki revije Slovenski čebelar iz leta 2012 gospod Vlado Avguštin navaja, da sta – glede na LD_{50} – sredstvi za zatiranje varoj amitraz in kumafos pravi »blažev žegen« v primerjavi z imidaklopridom, ki naj bi bil več kot 8000-krat bolj strupen kot kumafos. Ovrednotite omenjeno trditev.

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

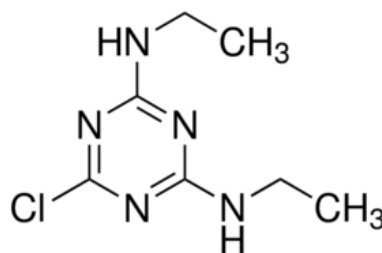
[HTTP://WWW.CZS.SI/CONTENT/C15](http://www.czs.si/content/C15) (SPLETNA STRAN ČEBELARSKE ZVEZE SLOVENIJE, KJER NAJDETE MNOGO ZANIMIVIH INFORMACIJ O VRSTAH ČEBEL, ZGRADBI IN RAZVOJU ČEBEL TER SESTAVI IN RAZVOJU ČEBELJIH DRUŽIN).

5.2.4 TRIAZINI

Triazinski herbicidi so v svetovnem merilu najpogosteje uporabljeni herbicidi (Prosen, 2012). Sestavljeni so iz benzenovega obroča, v katerem so trije ogljikovi atomi nadomeščeni z dušikovimi, ter iz drugih funkcionalnih skupin. Prvič so jih sintetizirali v zgodnjih petdesetih letih prejšnjega stoletja. Naravni triazini ne obstajajo (Sparling, 2016). Če so dušikovi atomi enakomerno razporejeni po benzenovem obroču, pravimo, da gre za **simetrične triazine** (klorotriazini, metoksitriazini, metiltiotriazini) (Prosen, 2012). Med **nesimetrične triazine** uvrščamo atrazin in simazin, dva od najbolj množično uporabljenih triazinskih herbicidov, po porabi v ZDA sicer takoj za glifosatom (Sparling, 2016).



SLIKA 9: ATRAZIN. VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.



SLIKA 10: SIMAZIN. VIR: SIGMA-ALDRICH (A), 2019.

Tako atrazin kot simazin sta relativno obstojna. Razpolovni čas v tleh znaša od nekaj tednov do nekaj mesecev. V površinskih vodah sta obstojna več kot 200 dni, v zraku pa 14 dni (Sparling, 2016). Sčasoma triazini razpadejo na **desetilatrazin**, desizopropilatrazin ter hidroksiatrazin.

Triazinski herbicidi kažejo **nizko akutno toksičnost** za ptice in sesalce. LD_{50} za simazin pri podganah je, recimo, več kot 5000 mg/kg telesne mase. Med sesalci obstajajo tudi izjeme: pri ovcah se je izkazalo, da povzroči smrt polovice testnih osebkov že 500–1400 mg simazina/kg telesne mase (Prosen, 2012). Bolj problematični so pokazatelji kronične toksičnosti za triazine. Raziskave so potrdile, da atrazin **vpliva na spolni razvoj** samcev pri dvoživkah, na razvoj samcev in samic pri podganah ter na spolno aktivnost pri samicah podgan (Prosen, 2012).

Atrazin spreminja koncentracijo plazemskih hormonov, povečuje delež abortusov pri podganah, zmanjšuje telesno maso ploda ter zavira pravilno okostenitev skeleta pri podganah (Sparling, 2016). Vpliva tudi na imunski sistem pri miših. Podobne lastnosti kažejo razgradni produkti atrazina (Prosen, 2012), zato se poleg vsebnosti atrazina spremljajo tudi koncentracije desetilatrazina v vodi in tleh. V Evropski uniji je bil zaradi navedenih vzrokov **atrazin prepovedan v letu 2003**.

Vprašanja v razmislek

1. S pomočjo Seznama registriranih fitofarmacevtskih sredstev Uprave za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin raziščite, kateri triazinski herbicidi so v Sloveniji sploh dovoljeni, katero aktivno snov vsebujejo in v kakšne namene se smejo uporabljati.
2. Agencija Republike Slovenije za okolje redno objavlja rezultate monitoringa kakovosti podzemne vode v Sloveniji. Poiščite zadnje dostopne obdelane podatke ter ovrednotite in obrazložite kemijsko stanje podzemne vode v Sloveniji z vidika prisotnosti triazinov.

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTP://WWW.ARSSO.GOV.SI/VODE/PODZEMNE%20VODE/](http://www.arsso.gov.si/vode/podzemne%20vode/) (SPLETNA STRAN AGENCIJE RS ZA OKOLJE, NA KATERI SO PREDSTAVljena POROČILA IN PUBLIKACIJE S PODROČJA KAKOVOSTI IN VARSTVA PODZEMNIH VODA V SLOVENIJI)

5.2.5 GLIFOSAT IN GLUFOSINAT

Glifosat in **glufosinat** po kemijski zgradbi uvrščamo v skupino fosfonoglicinskih herbicidov. Glifosat je najbolje prodajani herbicid na svetu, čeprav najprej ni kazalo, da bo tako. Tako glifosat kot glufosinat sta namreč **širokospektralna herbicida** in lahko uničita tudi gojene rastline. V osnovi je bila njuna uporaba omejena na vinograde, ozke pasove pod krošnjami v sadovnjakih, njive po žetvi (strniščna raba) in neketijske površine.

Glifosat je v prodaji v obliki izopropilamino soli, diamonijeve soli ali trimetilsulfonijeve soli, glufosinat pa se prodaja kot amonijeva sol. Prvi pripravek z glifosatom na tržišču je bil t. i. RoundUp, ki ga je ameriško podjetje Monsanto začelo prodajati v letu 1974 (Zgonik, 2017). Patentna zaščita je potekla v letu 2000 (Sparling, 2016). Po tem se je proizvodnja glifosata razširila po vsem svetu, tudi v Slovenijo, kjer ga danes (2019) proizvaja podjetje Albaugh TKI v Račah. Povpraševanje po glifosatu stalno narašča, saj je z uvedbo gensko spremenjenih rastlin, odpornih na glifosat, postala uporaba glifosata mogoča tudi na poljih z gensko spremenjeno sojo, koruzo, oljno ogrščico, sladkorno peso, bombažem ipd. Odkar je podjetje Bayer CropScience dalo na tržišče sorte gensko spremenjenih rastlin, odpornih na glufosinat, pa se je v poljedelstvu razširila tudi uporaba le-tega.

Glifosat sicer moti nastanek klorofila, citokrom oksidaz in peroksidaz. V rastlino se vsrka preko listov, nato pa se prenese v vse dele rastline, tudi v korenine. Glufosinat, nasprotno, moti nastanek encimov za tvorbo aminokisline glutamin ter encimov za detoksifikacijo amonijevih ionov v rastlinah in tudi živalih. Organizmi posledično propadejo zaradi kopičenja toksičnih koncentracij amonijevih ionov v celicah.

Oba herbicida se dobro vežeta na talne delce in sta obenem izjemno dobro topna v vodi. **V okolju se glifosat hitro razgradi**. Njegova povprečna razpolovna doba v tleh je 60 dni, v vodi nekaj dni, kar pa se pri nizkih temperaturah podaljša (v tleh na več mesecev, v vodi na več tednov).

V OSPREDJU: Prepovedati glifosat ali ne?

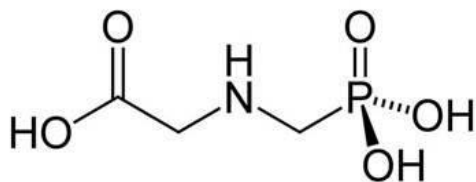
V letu 2015 je Mednarodna agencija za raziskave raka (IARC) uvrstila glifosat na seznam verjetno rakotvornih snovi (t. i. skupina 2A). Objava je sovpadala z odločanjem Evropske unije o vnovični desetletni odobritvi uporabe glifosata in povzročila pravi vihar tako v medijih kot v gospodarskih, okoljevarstvenih in političnih krogih.

Temeljito raziščite dostopne vire IARC, ECHA in EFSA na temo glifosata, nato pa se postavite v vlogo:

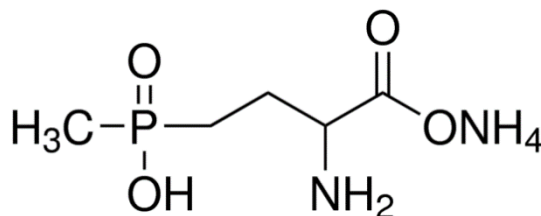
- a) okoljevarstvenega aktivista, ki bi rad dosegel prepoved uporabe glifosata,
- b) predstavnika podjetja, ki si prizadeva za podaljšanje dovoljenja za uporabo glifosata.

Pripravite pisno utemeljitev za oba primera, nato pa poskušajte v igri vlog v živo prepričati predstavnike Evropskega parlamenta, da imate ravno vi prav!

Glufosinat ima razpolovno dobo do 43 dni v tleh, v vodi pa se razkroja dlje in je njegova razpolovna doba lahko tudi 300 dni. Zaradi omenjenih lastnosti se niti glifosat niti glufosinat ne kopičita v živih organizmih, zato zanj ni značilna biomagnifikacija skozi prehranjevalno verigo (Sparling, 2016).



SLIKA 11: GLIFOSAT. VIR: SIRINATHSINGHJI, HO, 2012.



SLIKA 12: AMONIJEVA SOL GLUFOSINATA.
VIR: SIGMA-ALDRICH (B), 2019.

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTPS://MONOGRAPHS.IARC.FR/ENG/MONOGRAPHS/VOL112/MONO112-10.PDF](https://monographs.iarc.fr/eng/monographs/vol112/mono112-10.pdf) (SPLETNA MONOGRAFIJA IARC O ZNAČILNOSTIH TER DOKAZANI RAKOTVORNOSTI GLIFOSATA)

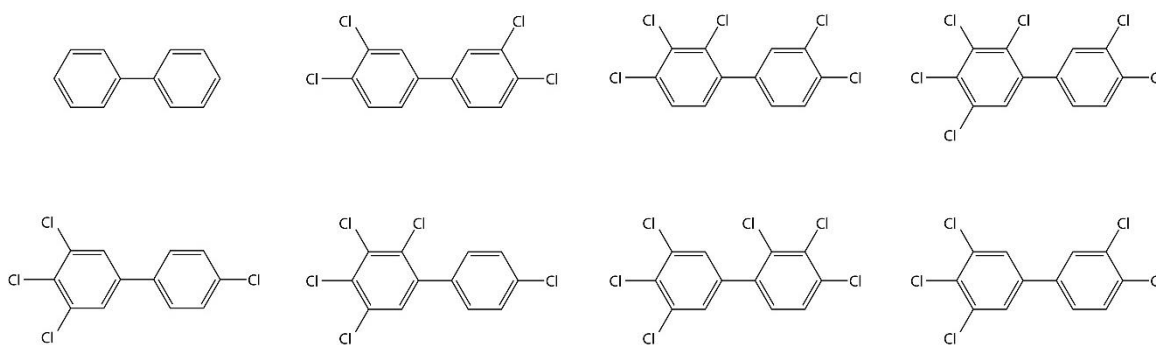
[HTTPS://ECHA.EUROPA.EU/SL/-/GLYPHOSATE-NOT-CLASSIFIED-AS-A-CARCINOGEN-BY-ECHA](https://echa.europa.eu/sl/-/glyphosate-not-classified-as-a-carcinogen-by-echa) (SPLETNA STRAN Z MNENJEM EVROPSKEGA URADA ZA KEMIČALIJE (ECHA) O NERAKOTVORNOSTI GLIFOSATA)

[HTTP://ONLINELIBRARY.WILEY.COM/DOI/10.2903/J.EFSA.2015.4302/EPDF](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2015.4302/epdf) (SPLETNA STRAN Z MNENJEM EVROPSKE AGENCIJE ZA VARNOST HRANE (EFSA), DA JE MALO VERJETNO, DA JE GLIFOSAT RAKOTVOREN)

5.3 POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)

Poliklorirane bifenile (PCB) skupaj z dioksini, furani, polibromiranimi difeniletri ter polibromiranimi bifenili uvrščamo v skupino halogeniranih aromatskih ogljikovodikov. Vse omenjene spojine sodijo v obstojna organska onesnaževala (»persistent organic pollutants« ali **POP**). PCB vsebujejo dva benzenova obroča, na katere je vezanih od 1 do 10 klorovih atomov. Obstaja 209 različnih PCB, prodajali pa so jih v mešanicah, ki so lahko vsebovale tudi 120 različnih spojin. Prvič so PCB sintetizirali v Nemčiji leta 1881.

PCB z malo klorovimi atomi so brez vonja in okusa, srednje viskoznosti in blede rumene barve, tisti z več klorovimi atomi pa bolj viskozni in bolj intenzivne rumene barve. V vodi se zelo slabo topijo, zato jih tudi rastline črpajo iz tal le v majhnih koncentracijah. Posebnost so nekatere rastline, kot je, recimo, buča (*Cucurbita pepo* L.), ki jo zato uporabljajo za načrtno fitoremediacijo tal, obremenjenih s PCB (Sparling, 2016).



SLIKA 13: PRIMERI NEKATERIH POLIKLORIRANIH BIFENILOV (PCB). VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.

PCB so pri sobni temperaturi načeloma trdni, pri višjih temperaturah pa tekoči. Vsi PCB so kemijsko sintetizirane spojine z lipofilnim značajem, ki se **bioakumulirajo** in **biomagnificirajo**. Več kot je klorovih atomov v molekuli, bolj se kopičijo v maščobnih tkivih in bolj njihova koncentracija narašča po prehranjevalni verigi navzgor. PCB so **hormonski motilci**, **toksični za živčni ter imunski sistem pri živalih** in dokazano **kancerogeni za človeka** (Sparling, 2016). Zaradi vseh navedenih lastnosti sodijo med spojine, za katere se po mednarodno zavezujoči Stockholmski konvenciji iz leta 2001 države podpisnice trudijo močno zmanjšati njihovo prisotnost v okolju (Nacionalni inštitut za javno zdravje, 2017).

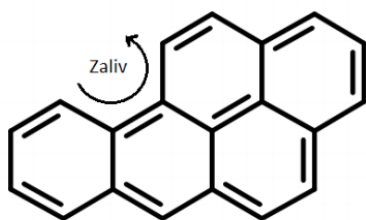
Vprašanja v razmislek

1. S pomočjo spletnih virov ugotovite, v kakšne namene so PCB sploh uporabljali in katera lastnost je bila njihova največja prednost.
2. Reka Krupa v Beli krajini je vodotok, ki je v svetovnem merilu najbolj obremenjen s PCB. Raziščite dokumente iz preteklih let, ki so dostopni na spletu ali v tiskani obliki, in ugotovite, kako je to mogoče. Svoje ugotovitve predstavite v obliki miselnega vzorca, ki bo nazorno povzemal dejstva v zvezi s PCB in reko Krupo.
3. Na kratko (v 10 vrsticah vaše pisave) povzemite posebna določila v zvezi s PCB iz besedila Stockholmske konvencije.

WWW.SEMIC.SI/UPLOAD/FILES/PCB_BELAKRAJINA_ELABORAT_DOPOLNITEV_II.PDF (SPLETNA STRAN, NA KATERI JE ELABORAT ZAVODA ZA ZDRAVSTVENO VARSTVO MARIBOR S PREGLEDNO OCENO STANJA OBREMENITEV OKOLJA S PCB V BELI KRAJINI TER NEKATERIMI PREDLOGI ZA RAVNANJE PREBIVALCEV, DA BI TVEGANJA ZA ZDRAVJE V POVEZAVI S PCB ČIM BOLJ ZMANJŠALI)
[HTTP://WWW.UK.GOV.SI/FILEADMIN/UK.GOV.SI/PAGEUPLOADS/PDF/POPS_PREVOD.PDF](http://WWW.UK.GOV.SI/FILEADMIN/UK.GOV.SI/PAGEUPLOADS/PDF/POPS_PREVOD.PDF) (SPLETNA STRAN S SLOVENSKIM VERIFICIRANIM PREVODOM BESEDILA STOCKHOLMSKE KONVENCIJE)

5.4 POLICIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI (PAH)

Policiklični aromatski ogljikovodiki (v nadaljevanju **PAH**) so skupina več kot stotih organskih spojin, ki vsebujejo od 2 do 7 med seboj povezanih aromatskih obročev. Nastajajo **med nepopolnim zgorevanjem organskih snovi** (fosilnih goriv, lesa, travinja, tudi med požari). Sproščajo se med izbruhu vulkanov, ob razlitjih surove nafte in naftnih derivatov, so v izpušnih plinih vozil, v asfaltu in katranu. Tvorijo jih tudi organizmi sami. So sestavni del kadilskega dima, nastajajo tudi med postopki za pripravo hrane, kot so peka na žaru, praženje in dimljenje živil. **Sodijo med najbolj kancerogene kemikalije v okolju** (Sparling, 2016). Nekateri PAH so tudi **genotoksični** (povzročajo poškodbe na DNK oz. kromosomih), **teratogeni** (vplivajo na razvoj zarodka), **imunotoksični** (negativno vplivajo na imunski sistem) in so **hormonski motilci** (Kirinčič, 2015).



SLIKA 14: BENZO(A)PIREN (KIRINČIČ, 2015), NAJBOLJ RAZISKANI PAH, KI GA MEDNARODNA AGENCIJA ZA RAZISKAVE RAKA (IARC) ŽE OD LETA 2012 UVRŠČA MED DOKAZANO KANCEROGENE SNOVI (INTERNATIONAL ORGANISATION FOR RESEARCH ON CANCER (B), 2018).

PAH z majhno molekulsko maso, kot je naftalen, so hlapni in relativno dobro topni v vodi. PAH s štirimi ali petimi aromatskimi obroči, kot sta piren in fenantren, so, nasprotno, hidrofobni, zato pa dobro topni v lipidih in zelo malo hlapni. **Največ PAH sprostijo v ozračje Kitajska (22 %), Indija (17 %) in ZDA (6,5 %)**. V vodi tvorijo PAH tanko plast na površini ali pa potonejo in sčasoma pristanejo v sedimentu, kjer so lahko prisotni še leta zatem. **Približno tretjina PAH je v vodi raztopljenih, ostali so vezani na trdne delce**. PAH pogosto prehajajo v vodo ob razlitjih nafte in naftnih derivatov. Ob razlitjih nafte se PAH močno vežejo na talne delce in se slabo izpirajo.

Policiklične aromatske ogljikovodike razkrajajo bakterije, rastline in drugi organizmi, kot so deževniki (*Eisenia foetida*). Še posebej uspešne pri razgradnji so aerobne heterotrofne bakterije. Hlapni PAH so podvrženi tudi **fotorazgradnji** ob pomoči ultravijolične svetlobe (Sparling, 2016).

V OSPREDJU: Eksplozija naftne ploščadi Deepwater horizon v Mehiškem zalivu

Do največjega izlita nafte v morje v človeški zgodovini je prišlo v letu 2010 zaradi **eksplozije naftne ploščadi**, imenovane **Deepwater Horizon**, v Mehiškem zalivu. Naftna vrtina se je nahajala 1522 m pod morsko gladino in segala še 5486 m v morsko dno. Bila je last britanske naftne družbe **BP**. Vrtino so začasno prekrili z betonskim čepom, vendar je 20. aprila 2010 zaradi prevelikega pritiska začel beton pokati, skozi razpoke pa je začel uhajati plin. Ta je povzročil eksplozijo naftne ploščadi, ki se je dva dni zatem tudi potopila. Pri tem je umrlo 11 delavcev, iz nezamašene vrtine pa je še **87 dni** bruhala surova nafta. Šele 15. julija 2010 so po dolgotrajnih prizadevanjih uspeli vrtino zatesniti. Po znanstvenih ocenah je v vode Mehiškega zaliva izteklo približno 4.900.000 sodčkov surove nafte, onesnaženih pa je bilo na tisoče kvadratnih kilometrov morja in približno 1770 km obale zveznih držav Mississipi, Alabama in Florida (Pallardy).

Nafta je sicer **zmes alifatskih in aromatskih ogljikovodikov**, povprečno pa vsebuje **od 0,2 do 7 % PAH** (Sparling, 2016). Je lažja od vode in plava na njeni gladini, s tem pa preprečuje dostop kisika vsem vodnim organizmom. Posledice razlita nafte so bile uničujoče predvsem za ribe, vodne ptice, delfine, kite, morske želve in vodne nevretenčarje.



SLIKA 15: ŠTEVILNE GASILSKE BRIGADE SE BOJUJEJO Z OGNJEM NA POŠKODOVANI NAFTNI PLOŠČADI DEEPWATER HORIZON 21. APRILA 2010. VIR: FERRIS, 2017.

Vprašanja v razmislek

1. Samostojno raziščite okoljske posledice eksplozije naftne ploščadi v Mehiškem zalivu leta 2010. Svoje ugotovitve nazorno predstavite v smiselno zasnovani shemi, ki bo navedena dejstva povezala med seboj.
2. Podrobno obrazložite, katere ukrepe so uporabili, da bi odpravili posledice razlitja nafte. Svoje ugotovitve podkrepite z ustreznim slikovnim materialom.
3. Zakaj so PAH tako iz nafte kot iz drugih virov tako zelo nevarni, če pa zanje nista značilni ne bioakumulacija ne biomagnifikacija?

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTPS://WWW.BRITANNICA.COM/EVENT/DEEPWATER-HORIZON-OIL-SPILL-OF-2010](https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill-of-2010) (SPLETNA RAZLIČICA NAJSTAREJŠE – IN PO MNENJU MNOGIH – NAJBOLJŠE SPLOŠNE ENCIKLOPEDIJE V ANGLEŠKEM JEZIKU, KJER JE PODROBNO PREDSTAVLJENA ZGORAJ OMENJENA EKOLOŠKA KATASTROFA)

5.5 RADIOAKTIVNOST IN SEVANJE RADIOAKTIVNIH SNOVI

Radioaktivnost je poseben primer obremenjevanja okolja, kjer ne gre za snovi, strupe in kemikalije v klasičnem smislu. Radioaktivnost je pojav, pri katerem atomsko jedro razpade samo po sebi, brez zunanje pomoči ali prisile. Kemijski elementi na Zemlji obstajajo navadno v več različicah, t. i. izotopih. **Izotopi** nekega elementa imajo v jedru enako število protonov, vendar različno število nevtronov. Kadar je število protonov in nevtronov uravnovešeno, pravimo, da je atomsko jedro stabilno. Če temu ni tako, izotop razpada toliko časa, dokler ne nastanejo stabilna atomska jedra.

Poznamo tri vrste radioaktivnega razpada.

- a) **Razpad alfa:** gre za sevanje helijevih jeder, ki vsebujejo 2 protona in 2 nevtrona.
- b) **Razpad beta:** v jedru se 1 nevtron spremeni v proton ali obratno, ob tem jedro odda elektron ali pozitron.
- c) **Razpad gama:** presežek energije jedro odda s sevanjem gama žarkov, pri tem se ne spremenita niti masno niti vrstno število (Mele, 2006).

Alfa delci so precej večji od beta delcev, vendar so slabo prodorni: potujejo le nekaj cm skozi zrak oz. nekaj mm skozi tkiva. Zaustavi jih že list papirja. Kljub temu lahko povzročijo veliko škodo organizmu, če pride do neposrednega trka s celicami ali jih organizem vdihne skozi pljuča. **Beta delci** so bolj prodorni kot alfa delci: skozi zrak lahko potujejo nekaj metrov daleč. Zaustavimo jih lahko s tanko plastjo stekla ali aluminija. Ker so manjši od alfa delcev, povzročajo načeloma manjšo škodo kot slednji. **Gama žarki** predstavljajo zelo prodorno elektromagnetno valovanje, ki lahko prehaja tudi skozi nekaj cm debelo plast svinca. V tkivu povzročajo podobno škodo kot beta delci (Walker et al., 2012). Njihovo prodiranje zaustavi šele debela plast svinca ali posebnega betona.

Radioaktivni izotopi razpadajo različno dolgo časa. **Razpolovne dobe** nekaterih so predstavljene v preglednici 3.

IME IZOTOPA	RAZPOLOVNA DOBA	IME IZOTOPA	RAZPOLOVNA DOBA
radon-222	3,8 dni	cezij-137	30 let
jod-131	8 dni	radij-226	1600 let
polonij-210	108 dni	plutonium-239	24000 let
cezij-134	2,04 leta	jod-129	$1,6 \times 10^8$ let
vodik-3	12,3 leta	uran-235	$7,1 \times 10^8$ let
plutonium-241	13 let	kalij-40	$1,26 \times 10^9$ let
stroncij-90	27,7 let	uran-238	$4,51 \times 10^9$ let

Povzeto po: Walker et al., 2012; Newman, 2010; Radioaktivnost in radioaktivne snovi, 2018.

V OSPREDJU: Česa (če sploh) smo se naučili iz tragedije v Černobilu in Fukušimi?

Leta **1986** je v tedanji Sovjetski zvezi v mestu **Pripjat**, 16 km od Černobila, prišlo do **najhujše jedrske nesreče v zgodovini**. 26. aprila 1986 je zaradi več človeških napak ob 1.23 ponoči verižna reakcija ušla izpod nadzora. Prišlo je do več eksplozij, velikega požara in delnega taljenja sredice, odneslo je tudi jekleni in betonski pokrov reaktorja. V zrak se je sprostil od 50 do 180 milijonov Curiev radioaktivnih snovi, ki so jih vetrovi zanesli preko Belorusije, Rusije in Ukrajine vse do Italije in Francije. Sovjetska zveza je šele nekaj dni po dogodku javno priznala, da je prišlo do nesreče, medtem pa je bilo radioaktivnemu sevanju nevede izpostavljenih na stotisoče ljudi in živali (Encyclopaedia Britannica (a), 2018).

Druga največja jedrska nesreča na svetu se je zgodila leta **2011** na Japonskem v **jedrski elektrarni Fukušima I** kot posledica močnega potresa in popotresnega tsunamija. Prišlo je do izpada električne energije, odpovedali so rezervni generatorji ter hladilni sistemi. Gorivne palice so se preglele in delno stalile. Sledilo je več eksplozij vodika ter obsežnih izpustov radioaktivnih snovi v okolje. V ocean je skozi razpoke začela iztekati tudi radioaktivna voda, obremenjena z izotopom joda-131 (Encyclopaedia Britannica (b), 2018). Kasneje so med več parlamentarnimi preiskavami ugotovili, da je lastnik elektrarne (Tepco) že pred nesrečo vedel, da elektrarna ni ustrezno opremljena, pa vseeno niso pravočasno posredovali. Prav tako sta tako vlada kot Japonska agencija za varnost v industriji (NISA) po nesreči delovali slabo in neusklajeno (MMC RTV SLO, 2012).

Nekateri radioaktivni izotopi so posebej nevarni, ker se presnavljajo po istih biokemijskih poteh kot drugi, stabilni elementi v organizmu.

Primer 1: 80 % vsega joda v telesu se nahaja v žlezi ščitnici kot sestavina hormona tiroksina. Če zaužijemo radioaktivni jod, se ta nakopiči v ščitnici in povzroči raka na ščitnici.

Primer 2: Radioaktivni stroncij-90 se presnavlja po isti poti kot kalcij v telesu. Večino radioaktivnega stroncija so prejeli organizmi, ki so bili izpostavljeni atmosferskemu stronciju zaradi poskusov z jedrskimi bombami v petdesetih in šestdesetih letih prejšnjega stoletja (Walker et al., 2012). Koncentrira se v lupinah mehkužcev, kutikuli členonožcev in skeletu vretenčarjev. Slednje lahko vodi k uničenju celic kostnega mozga in levkemiji.

Primer 3: Radioaktivni cezij-137 se presnavlja tako kot kalij. Ker se – podobno kot kalij – kopiči v celicah, prihaja do biomagnifikacije (Newman, 2010).

Vprašanja v razmislek

1. Podrobno raziščite, v kakšne namene načrtno uporabljamo radioaktivne izotope in njihovo sevanje.
2. Ovrednotite prednosti in pomanjkljivosti uporabe radioaktivnih izotopov v različne namene.
3. Kritično osvetlite uporabo energije iz jedrskih elektrarn kot enega od načinov upočasnitve globalnega segrevanja ozračja in s tem povezanih podnebnih sprememb.

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTP://WWW.ARAO.SI](http://www.arao.si) (SPLETNA STRAN AGENCIJE ZA RADIOAKTIVNE ODPADKE, NA KATERI LAHKO NAJDETE ŠTEVILNE INFORMACIJE O RADIOAKTIVNOSTI, RADIOAKTIVNIH ODPADKIH, SEVANJH IN VARSTVU PRED SEVANJEM)

[HTTPS://WWW.NEK.SI/SL](https://www.nek.si/sl) (SPLETNA STRAN NAŠE EDINE JEDRSKE ELEKTRARNE, NUKLEARNE ELEKTRARNE KRŠKO (NEK), S ŠTEVILNIMI INFORMACIJAMI O DELOVANJU NEK IN UPORABI JEDRSKE ENERGIJE; OGLEDATE SI LAHKO TUDI NAJNOVEJŠE IN ARHIVSKE REZULTATE MERITEV RADIOAKTIVNOSTI V OKOLICI NEK)

5.6 PLASTIKA

Izraz **plastika** ali **plastične mase** običajno uporabljamo za **kemijsko pridobljene visokomolekularne snovi, ki se pod določenimi pogoji zelo dobro preoblikujejo**. Ker takšne snovi v naravi izvirno ne obstajajo, jim včasih rečemo tudi umetne snovi. Ker so običajno iz velikega števila monomernih enot, pa jih lahko imenujemo tudi **polimerne snovi**. Pridobivamo jih s polimerizacijo, polikondenzacijo ali poliadicijo (Laboratorij za preoblikovanje (a), 2018). Glede na njihove lastnosti delimo plastične mase na termoplaste, duroplaste in elastomere.

Termoplasti so razvejani polimeri, ki se največkrat predelujejo pri povišani temperaturi. Pri višjih temperaturah postanejo namreč tekoči in primerni za brizganje. Tako v svetu kot pri nas so najbolj razširjeni.

PREGLEDNICA 4: OZNAKE IN IMENA NAJPOGOSTEJŠIH TERMOPLASTOV.

OZNAKA TERMOPLASTA	IME TERMOPLASTA	OZNAKA TERMOPLASTA	IME TERMOPLASTA
PE	polietilen	POM	polioksimetilen
PP	polipropilen	PET	polietilentereftalat
PS	polistirol	PBT	polibutilentereftalat
SAN	stiroil/akrilnitril	PC	polikarbonat
ABS	akrilonitril/butadien-stirol	PA	poliamid
ASA	akrilonitrilstirol/akrilester	PVC	polivinilklorid

Povzeto po: Kuzman, 2018.

Duroplasti so prostorsko zamrežene makromolekule z amorfno strukturo. Preoblikujemo jih samo enkrat (med samo proizvodnjo), tako da jih ni možno reciklirati. So zelo trdni in obstojni (Laboratorij za preoblikovanje (c), 2018).

PREGLEDNICA 5: OZNAKE IN IMENA NAJPOGOSTEJŠIH DUROPLASTOV.

OZNAKA DUROPLASTA	IME DUROPLASTA	OZNAKA DUROPLASTA	IME DUROPLASTA
PF	fenolna smola	UP	nenasičene poliestrske smole
UF	urea smola	KEP	epoksi smola
MF	melamin	PUR	poliuretan

Povzeto po: Laboratorij za preoblikovanje (c), 2018.

Elastomeri so polimerne snovi, ki nastanejo tako, da se nitaste makromolekule kavčuka med vulkanizacijo na redkih mestih elastično povezujejo. So zelo raztegljivi, vendar se jih ne da (podobno kot to velja za duroplaste) ponovno staliti in preoblikovati. Več veznih točk kot imajo elastomeri v molekuli, bolj so trdi. Največkrat uporabljeni elastomer je **guma** (Laboratorij za preoblikovanje (d), 2018).

V zadnjem času čedalje večji delež plastičnih mas na tržišču zavzema t. i. **biorazgradljiva plastika**. Njena osnovna značilnost je ta, da so jo živi organizmi v aerobnih ali anaerobnih razmerah sposobni razgraditi na vodo, ogljikov dioksid, metan in druge snovi. Biorazgradljivo plastiko namreč mikroorganizmi prepoznajo kot hrano, z razgradnjo takšne plastike pa pridobijo energijo za življenje. Pri tem se mikroorganizmi namnožijo. Pravimo, da nastaja biomasa.

Biorazgradljivo plastiko lahko proizvedemo iz **fosilnih goriv** ali iz **obnovljivih virov energije**.

PREGLEDNICA 6: IMENA IN OZNAKE NAJPOGOSTEJŠIH VRST BIORAZGRADLJIVE PLASTIKE.

ANGLEŠKA IMENA OZ. OZNAKE ZA BIORAZGRADLJIVO PLASTIKO	SLOVENSKA IMENA ZA BIORAZGRADLJIVO PLASTIKO	SUROVINE
starch based plastics	plastika na osnovi škroba	obnovljivi viri
polylactide, polylactic acid, PLA	polilaktidi, polimlečna kislina	
polyhydroxyalkanoates, PHB, PHBV	polihidroksialkanoati, polihidroksibutirat, polihidroksibutirat-ko-valerat	
	plastika na osnovi celuloze	
	plastika na osnovi lignina	
PBAT	polibutilenadipateretalat	fosilna goriva
PBS	polibutilensukcinat	
PCL	polikaprolakton	
PVOH, PVA	polivinilalkohol	

Povzeto po: Kržan, 2012; Bioplastics Guide, 2018.

Ni vsaka biorazgradljiva plastika primerna za razgradnjo na domačem kompostnem kupu. Če je res tako, sklepamo po logotipu, ki mora biti natisnjen na samem materialu.



SLIKA 16: PRIMER LOGOTIPA, KI OZNAČUJE BIORAZGRADLJIVO PLASTIKO, PRIMERNO ZA KOMPOSTIRANJE DOMA. VIR: IF YOU CARE, 2019.

V OSPREDJU: Kako je glavna prednost plastike postala njena glavna pomanjkljivost?

Prvo plastično maso v zgodovini je leta 1839 sintetiziral Američan Charles Goodyear s postopkom vulkanizacije iz naravnih materialov: kavčuka in žvepla. Nitroceluloza (1846) je bila prvi polysintetični polimerni proizvod. Prvi popolnoma sintetični plastični material pa je izdelal Leo Hendrich Baekeland 1907. leta; poimenovali so ga bakelit (Laboratorij za preoblikovanje (e), 2018). Sledila je izdelava mnogih drugih plastičnih snovi, pravi razmah pa je proizvodnja plastičnih mas doživela po prvi svetovni vojni. **Cenena izdelava, odpornost na razgradnjo in številne možnosti prilagajanja lastnosti materialov** so razlog, da je plastika danes prisotna skorajda povsod: v tleh, mokriščih, potokih, rekah, jezerih, morjih in oceanih, v hrani, pitni vodi in celo v organizmih.

Plastični materiali imajo **zelo dolgo razpolovno dobo**, denimo plastenke več kot 400 let, plenice za enkratno uporabo 450 let, ribiške vrvi 600 let ipd. Med razgradnjo prihaja do fizikalnega razpada na manjše delce (**fragmentacije**) in do kemijske razgradnje (**mineralizacije**). Najbolj problematični niso veliki kosi plastike, pač pa **mikro- in nano-plastika**, ki jo mnoge živali nehote ali namerno zaužijejo, preko hrane in vode pa prehajajo tudi v druge organizme, vključno v človeka. **Na mikroskopsko majhne delce plastike se pogosto vežejo različne strupene snovi**, recimo **PCB** (poliklorirani bifenili) in **PBDE** (polibromirani difeniletri) (Sparling, 2016), ki lahko ob prehodu v organizme povzročijo dodatne, težko predvidljive posledice.



SLIKA 17: PRETRESLJIVA PODOBA ALBATROSA, POGINULEGA ZARADI ZAUŽITJA PREVELIKE KOLIČINE PLASTIKE. VIR: JORDAN, 2018.

Vprašanja v razmislek

1. Raziščite, kaj vse od materialov in opreme v vašem lastnem domu je izdelano iz plastike!
2. Po čem lahko zanesljivo prepoznamo biorazgradljivo plastiko?
3. Kako vemo, ali je biorazgradljiva plastika primerna za industrijsko ali domače kompostiranje?
4. Zakaj ni pametno odlagati biorazgradljivih vrečk v zabojnik za embalažo?
5. Predlagajte 5 konkretnih ukrepov, s katerimi bi lahko v Sloveniji zmanjšali uporabo plastičnih materialov na čim manjšo mero.

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTPS://WWW.EUROPEAN-BIOPLASTICS.ORG/](https://www.european-bioplastics.org/) (SPLETNA STRAN ZDRUŽENJA EVROPSKIH PROIZVAJALCEV BIOPLASTIKE S ŠTEVILNIMI INFORMACIJAMI V ZVEZI Z BIOPLASTIČNIMI MATERIALI, KI SO TRENUTNO NA VOLJO)

[HTTPS://WWW.PLASTICE.ORG/](https://www.plastice.org/) (SPLETNA STRAN ZELO USPEŠNEGA PROJEKTA PLASTICE, KI JE ZDRUŽIL 13 PARTNERJEV IZ 4 EVROPSKIH DRŽAV; CILJI PROJEKTA SO BILI PREDVSEM IDENTIFICIRANJE IN ODSTRANJEVANJE OVIR ZA HITREJŠO UPORABO TRAJNOSTNIH VRST PLASTIKE, PREDVSEM BIORAZGRADLJIVE PLASTIKE IN PLASTIKE NA OSNOVI OBNOVLJIVIH VIROV, V SREDNJI EVROPI; PROJEKT JE KOORDINIRAL KEMIJSKI INŠTITUT IZ LJUBLJANE)

POVZETEK

Najpomembnejše skupine snovi, ki obremenjujejo organizme in okolje, navajamo v nadaljevanju.

a) **Kovine:** nekatere med njimi (železovi, manganovi, cinkovi, bakrovi ioni) so v majhnih koncentracijah nujno potrebne za življenje, v večjih pa postanejo strupene; drugih (živo srebro, kadmij, svinec, krom in njihove spojine) pa organizmi sploh ne potrebujejo in vedno delujejo toksično; posebej problematične so organokovinske spojine, za katere sta značilni bioakumulacija in biomagnifikacija.

b) **Fitofarmacevtska sredstva:** najbolj problematične so organoklorirane spojine (recimo DDT; so kancerogene, hormonski in encimski motilci, značilni sta bioakumulacija in biomagnifikacija), organofosforne spojine in karbamati (so nevrotoksini, vendar brez biomagnifikacije); neonikotinoidi (nevarni za čebele); triazini (vplivajo na spolni razvoj dvoživk in sesalcev ter na imunski sistem sesalcev) in glifosat (po IARC je verjetno rakotvoren).

c) **Poliklorirani bifenili (PCB):** so kancerogeni, hormonski motilci, toksični za živčni in imunski sistem, se bioakumulirajo in biomagnificirajo.

d) **Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH):** so kancerogeni, genotoksični, teratogeni, imunitoksični in hormonski motilci.

e) **Radioaktivne snovi:** nekatere posebej nevarne, ker se presnavljajo po istih biokemijskih poteh kot drugi, stabilni elementi v organizmu (recimo radioaktivni jod povzroča raka na ščitnici, radioaktivni stroncij-90 levkemijo, radioaktivni cezij-137 moti presnovo kalija in se biomagnificira).

f) **Plastika:** ima dolgo razpolovno dobo, razpada na mikro- in nano-plastiko, ki vstopa v prehranske verige; nanjo se vežejo različne strupene snovi, recimo PCB (poliklorirani bifenili) in PBDE (polibromirani difeniletri); posledice so zaenkrat težko predvidljive.

6 KAJ SE DOGAJA S STRUPENIMI SNOVI V ŽIVIH ORGANIZMIH

Mnoge strupe uvrščamo med **kšenobiotike**. To so snovi, ki so organizmu tuje. Lahko so antropogenega izvora ali pa so prisotni v okolju sami po sebi in niso posledica človekove dejavnosti. V slednjem primeru so nastali kot produkt presnove drugih organizmov ali pa so nastali tekom Zemljine evolucije in so sestavni del nežive narave.

Kakšen vpliv ima določen strup na posamezen organizem, lahko določamo s **standardnimi ekotoksikološkimi testi**, medtem ko je vpliv na populacije organizmov ali na celotne ekosisteme težje ovrednotiti. Daljnosežne vplive strupenih snovi na populacije in na ekosisteme pa – žal ali na srečo – spoznavamo preko številnih študij primerov dobre in slabe prakse.

a) VSTOP STRUPENIH SNOVI V ORGANIZEM

Kot osnovo za nadaljnji razmislek si najprej dobro oglejte spodnjo preglednico.

PREGLEDNICA 7: GLAVNE POTI VNOSA ORGANSKIH STRUPENIH SNOVI V ORGANIZEM.

ORGANIZMI	POT VNOSA	VIRI ONESNAŽEVAL
kopenski vretenčarji	prebavni trakt	hrana in zaužita voda
	koža	s strupi obremenjene površine
	pljuča	kapljice in drugi delci v zraku, hlapih
kopenski nevretenčarji	prebavni trakt	hrana in voda
	kutikula (insekti)	s strupi obremenjene površine
	celična stena (polži, črvi)	s strupi obremenjeno okolje, recimo tla
	traheje	kapljice in drugi delci v zraku, hlapih
ribe	škрге	strupi, raztopljeni ali suspendirani v okoliški vodi
	prebavni trakt	hrana
vodni sesalci in ptice	prebavni trakt	hrana
		manjše količine tudi iz okoliške ali zaužite vode
dvoživke	prebavni trakt	hrana, manjše količine iz zaužite vode
	koža	strupi, raztopljeni ali suspendirani v okoliški vodi
vodni nevretenčarji	prebavni trakt	hrana, nekaj tudi iz okoliške vode
	površina dihal	strupi, raztopljeni ali suspendirani v okoliški vodi
rastline	listi	strupi v kapljicah ali trdnih delcih, hlapi
	korenine	strupi, raztopljeni v talni raztopini

Povzeto po: Walker et al., 2012.

Najprej dobro razmislite, ali bi takšna preglednica lahko veljala tudi za anorganske strupene snovi. Po kateri lastnosti se večina anorganskih strupov razlikuje od večine organskih? Namig: Razmislite o topnosti snovi v polarnih in nepolarnih topilih oz. o hidrofilnosti in hidrofobnosti strupenih snovi.

Strupi pri prehodu v organizem naletijo na različne prepreke: kožo, kutikulo, slej kot prej pa na celične in druge membrane. **S pomočjo spleta raziščite, kako je zgrajena tipična membrana v živih celicah. Je večji del membran hidrofilen ali hidrofoben? Pojasnite svoj odgovor.**

Snovi, ki so dobro topne v lipidih ali pa vsaj nimajo naboja in so dovolj majhne, lahko z difuzijo prehajajo v celice kar neposredno skozi membrano. Ker gre pri difuziji za prehajanje snovi s področja večje koncentracije na področje manjše koncentracije, za ta prehod ni potrebna energija (ATP). **Za katero od navedenih snovi bi pričakovali, da bo v celico prehajala kar neposredno skozi membrano: CO₂, kadmijevi ioni, voda, policiklični aromatski ogljikovodiki, glicerol ali NH₃?**

Če so strupene snovi nabite in njihovi ioni dovolj majhni, lahko prehajajo skozi membrano skozi beljakovinske kanale. Tudi za ta proces ni potrebna energija, ker snovi prehajajo od tam, kjer jih je več, tja, kjer jih je manj. **Naštejte nekaj najpogostejših kemikalij, ki se v okolju nahajajo v obliki ionov in prehajajo skozi membrano na omenjeni način!**

Kadar gre za prehajanje nekoliko večjih molekul, pa prideta v poštev transport z aktivnimi prenašalci (transportni kanali) ali pa endocitoza in eksocitoza. Kadarkoli prehajajo snovi v smeri proti večji koncentraciji, je za to potrebna energija ATP. V nasprotnem primeru še vedno govorimo o pasivnem transportu, za katerega energija ni potrebna.

Do endocitoze, pri kateri celica privzame velike molekule tako, da jih objame z uvihkom celične membrane, pogosto prihaja ob privzemanju hranil v celico. Endocitozo so dokazali celo za privzem onesnaževal v obliki kovinskih ionov, saj se le-ti se vežejo na membransko vezane beljakovine, t. i. transferine. Na mestu, kjer se nahajajo kovinski kompleksi s transferini, se membrana uviha in nastane endocitotski mehurček. Ko se le-ta znotraj celice združi s primarnim lizosomom, se kovinski ioni sprostijo v celico (Newman, 2010).

b) PREMEŠČANJE STRUPENIH SNOVI ZNOTRAJ ORGANIZMA

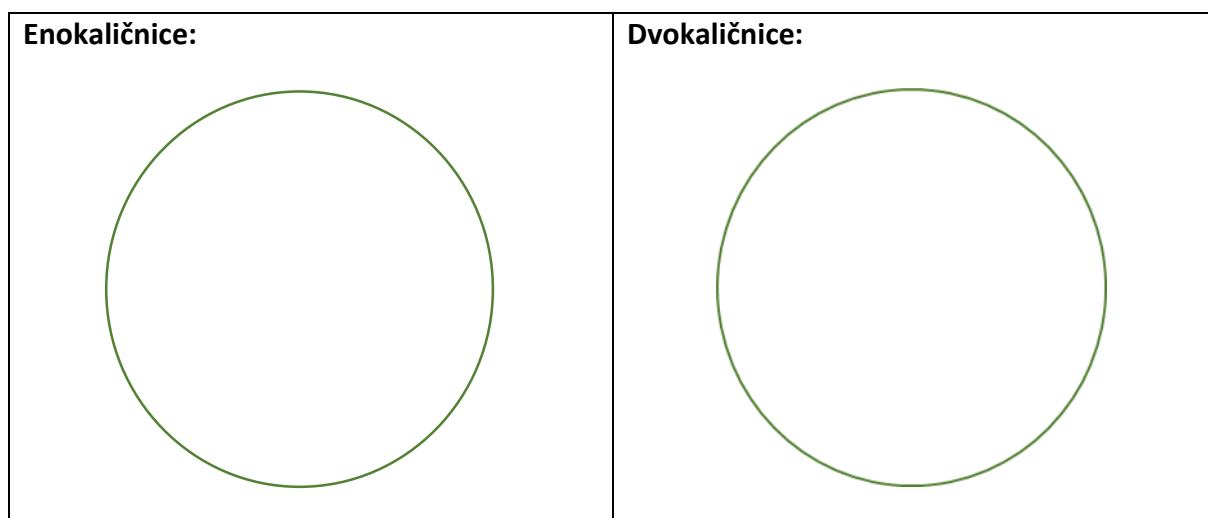
Strupene snovi se znotraj organizma vretenčarjev premeščajo po krvnem in – v manjši meri – po limfnem sistemu. **Raziščite, v čem je ključna razlika med sestavo krvi in limfe ter zakaj je logično, da snovi po limfnem sistemu potujejo počasneje.**

Če pride do absorpcije onesnaževal v prebavilih, bo večina onesnaževal najprej potovala v jetra. V jetrne celice, t. i. hepatocyte, bodo z difuzijo vstopila preko membran ali s pomočjo endocitoze, če se bodo kemikalije predhodno vezale na lipoproteine. Če gre za inhalacijski vnos strupenih snovi (preko vdihavanja), snovi ne potujejo najprej v jetra, pač pa v druga tkiva in organe (Walker et al., 2012). **Ob pomoči različnih virov si oglejte zgradbo in osnovno funkcijo jeter! Predvidite, kateri procesi ne bi potekali, če bi organizmu odpovedala jetra!**

Na kakšen način snovi potujejo po telesu, je zelo odvisno od njihove topnosti. **Potujejo lipofilne snovi po krvi vezane na lipoproteine oz. se vežejo na membrane krvnih celic ali po vašem mnenju potujejo po tekočem delu krvi? Obrazložite svoja predvidevanja.**

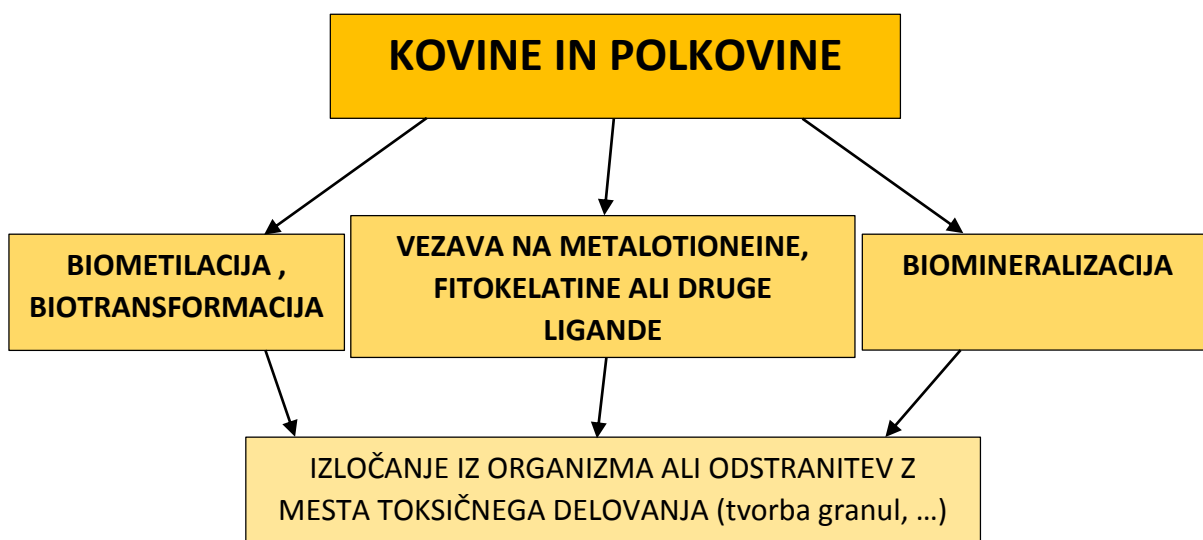
Zaskrbljujoč je prehod zelo strupenih snovi v možgane preko krvno-možganske pregrade. **Katera od navedenih snovi po vašem mnenju hitreje preide do možganov, če bi primerjali hitrost prehoda nikotina (iz cigaretnega dima) ter kadmijevih ionov (ki so ravno tako prisotnih v tobaku)? Zakaj?**

Pri nevretenčarjih strupene snovi potujejo po organizmu predvsem po hemolimfi, mehanizmi premeščanja pa so podobni tistim pri vretenčarjih. Rastline vsrkavajo kemikalije preko korenin in le-te potujejo v zelene dele rastlin preko ksilema. Če gre za vstop preko listov, pa se snovi po floemu premeščajo v druge dele rastlin. **S pomočjo različnih virov na prerezu stebela narišite, kako je videti razporeditev stebelnih žil pri enokaličnicah in dvokaličnicah. Na sliki jasno označite, kje se pri posamezni žili nahaja ksilem in kje floem.**

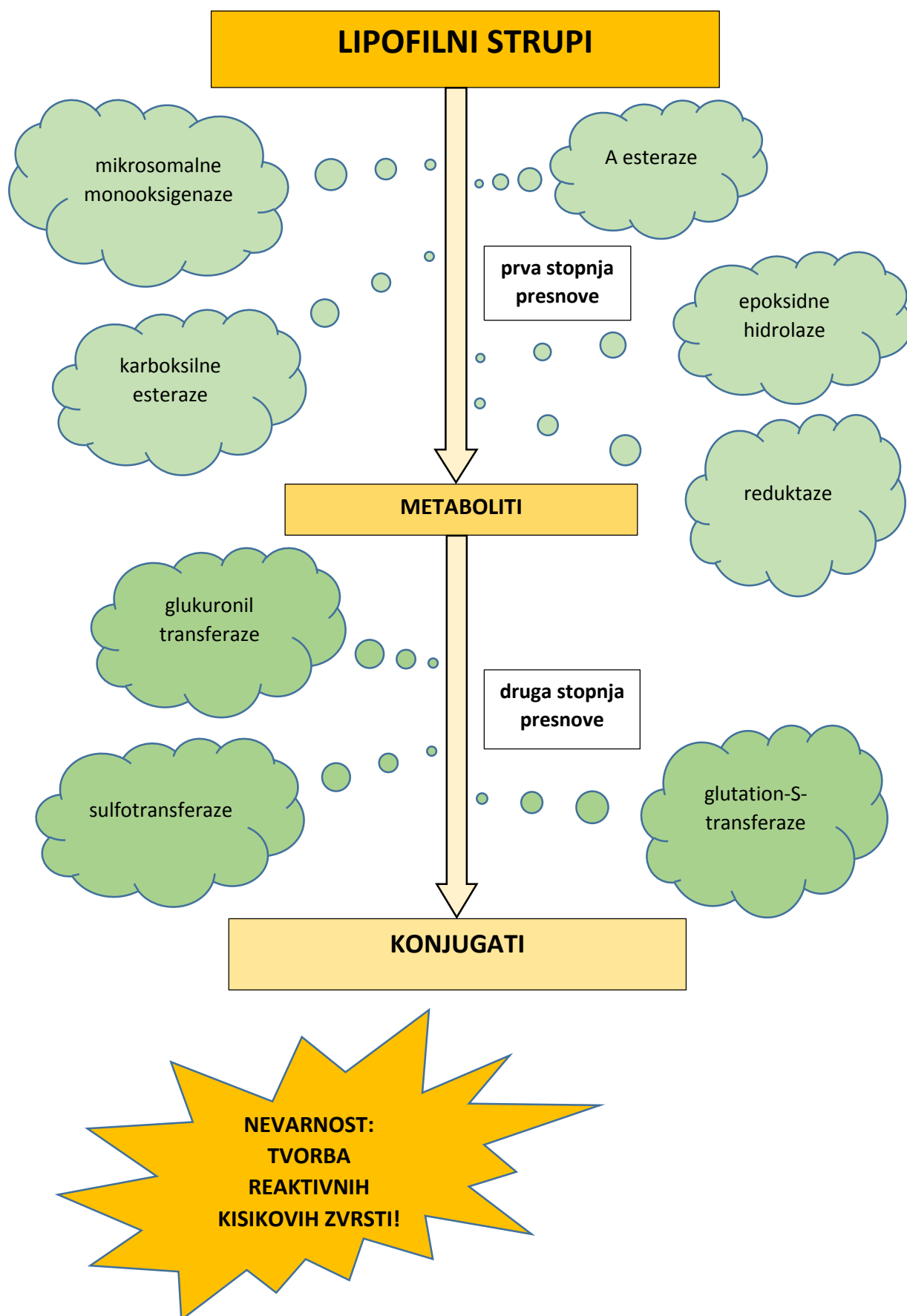


c) PRESNOVA STRUPENIH SNOVI V ORGANIZMU

Na način presnove strupenih snovi v organizmu imajo velik vpliv kemijske in fizikalne lastnosti strupenih snovi, predvsem lipofilnost oz. hidrofilnost molekul. Dobro si oglejte naslednja grafična prikaza presnove kovin in polkovin ter lipofilnih strupov v organizmu.



SLIKA 18: NAJPOGOSTEJŠI NAČINI PRESNOVE KOVIN IN POLKOVIN V ORGANIZMU. VIR: POVZETO PO NEWMAN, 2010.



SLIKA 19: NAJPOGOSTEJŠI NAČINI PRESNOVE LIPOFILNIH STRUPOV V ORGANIZMU. VIR: POVZETO PO NEWMAN, 2010; WALKER ET AL., 2012.

Anorganski strupi, kot so kovine in polkovine, v organizem pogosto vstopajo v obliki ionov, ki so dobro topni v vodi, medtem ko so organski strupi običajno lipofilni. Organizmi so razvili različne mehanizme, s katerimi poskušajo zmanjšati toksičnost kemikalij, povečati njihovo polarnost in s tem vodotopnost ter jih čimprej izločiti iz organizma.

Poglejmo si nekaj primerov presnove kovin in polkovin v organizmih (primeri so povzeti po Newman, 2010).

- Mikroorganizmi na živosrebrove(I) in živosrebrove(II) ione vežejo metilno skupino, pri čemer nastanejo metilživosrebrovi(II) ioni. Le-ti so bistveno bolj topni v lipidih kot običajni Hg^{2+} ioni. **Kakšne so logične posledice tega dejstva?**
- V živalih in rastlinah prihaja do metilacije arzenatnih(III) in arzenatnih(V) ionov; nastaja monometilarzonična in monometilarzinična kislina, ki sta za celice manj toksični. **Primerjajte zgradbo arzenatnih(V) ionov s fosfatnimi (V) ioni. Kaj ugotovite? Kateri procesi so v organizmu močno moteni, če se namesto fosfatnih ionov v določene molekule (katere?) vežejo arzenatni ioni?** Arzen se lahko sicer v celicah veže tudi na sladkorje in fosfolipide ali pretvori v arzenobetain.
- Selenitni ioni (SeO_3^{2-}) se lahko reducirajo in pretvorijo v selenocistein. Ta se lahko veže v beljakovine namesto pravega cisteina. Cistein je ena od aminokislin, običajno prisotnih v celičnih beljakovinah. **Napovejte, kaj se po vašem mnenju lahko zgodi s funkcionalnostjo beljakovine v opisanem primeru, in pojasnite svojo napoved.** *Namig: Dobro preučite primarno, sekundarno, terciarno in kvartarno zgradbo beljakovin.* Nekatere rastline so sicer našle pot, kako se toksičnemu učinku selena izogniti. V primeru obremenjenosti tal s selenom ga namreč vsrkavajo, potem pa pretvorijo v takšne aminokisline, ki običajno ne sestavljajo celičnih beljakovin. Eleganten način, kako zmanjšati toksičnost selena, kajne?
- Kadmij, baker, živo srebro in cink se pogosto vežejo na metalotioneine. Ena molekula metalotioneina lahko veže 6 ali 7 kovinskih atomov. Tudi pri srebru, platini in svincu so že dokazali takšen način vezave. Čim so kovine vezane na metalotioneine, niso več prosto dostopne in njihov toksični učinek se navadno zmanjša.
- Kovine, na primer svinec, se lahko vgradijo v lupine školk in eksoskelet talnih nevretenčarjev. Radionuklidi, na primer radioaktivni stroncij, se vgrajuje v kosti skupaj s kalcijem. **Katera populacija je pri ljudeh zato še posebej občutljiva na radioaktivni stroncij in zakaj?**

Presnova lipofilnih strupov poteka običajno v dveh stopnjah. V prvi stopnji sodelujejo različni encimi. **Kateri od encimov, navedenih na sliki 21, po vašem mnenju skrbi za oksidacijo kemikalij, kateri za nastanek -COO- vezi, kateri za reakcijo kemikalij z vodo, kateri pa povzroča zmanjšanje oksidacijskega števila ključnega elementa v določeni kemikaliji? Pojasnite vašo odločitev.**

Včasih so metaboliti, nastali po prvi stopnji presnove, že primerni za izločanje iz organizma. Drugi metaboliti pa vstopajo v drugo stopnjo, pri kateri se vežejo z različnimi konjugati, kot so acetat, sulfat, glicin, glutamin in glutation (Newman, 2010). **Kateri encimi pogosto sodelujejo pri konjugaciji metabolitov? Za pomoč uporabite sliko 20.**

Včasih se s presnovnimi procesi toksičnost strupenih snovi celo poveča, ne pa zmanjša.

Primer št. 1: Oksidacija organofosfornih spojin, kot so dimetoat, diazinon, malation, disiston, klorpirifos in drugi, vodi k nastanku zelo reaktivnih metabolitov, t. i. oksonov. Ti se lahko fosforilirajo in zavrejo delovanje acetilholinesteraze v živčnem sistemu.

Primer št. 2: Oksidacija kancerogenov, kot so benzopiren, aflatoksin in vinil klorid, vodi k nastanku zelo reaktivnih metabolitov, ki so se sposobni vezati na DNK – s tem pa postanejo potencialni mutageni.

Primer št. 3: Posebej nevarne so **reaktivne kisikove zvrsti (t. i. ROS)**, ki povzročajo veliko škodo v celicah. Včasih se tvorijo, če v prvi stopnji presnove sodelujejo encimi reduktaze. Herbicid parakvat in nitroaromske spojine so primeri strupov, ki ob pomoči reduktaz botrujejo nastanku superoksidnih anionov, hidroksilnega radikala in vodikovega peroksida. Celice sicer z namenom, da detoksificirajo ROS, tvorijo encime dismutazo, katalazo in peroksidazo, ni pa nujno, da je le-teh dovolj, ko se v celici pojavijo večje količine ROS (Walker, 2012). **Razišcite, katero konkretno funkcijo imajo posamezni od omenjenih treh encimov.**

d) IZLOČANJE STRUPENIH SNOVI IZ ORGANIZMA

Koncentracijo strupov v organizmu lahko organizem zmanjša tako, da jih pretvori v druge snovi (**metabolite, konjugate**), nato pa jih izloči na enega od številnih načinov. Včasih se tako izloča kar originalni, nespremenjeni ksenobiotik. Najpogostejše poti za izločanje strupov pri vretenčarjih, nevretenčarjih in rastlinah so prikazane na sliki 21.

Z IZDIHAVANJEM (pljuča, ...)	Z BLATOM (jetra, žolč, ...)	Z URINOM (ledvice)	Z MATERINIM MLEKOM (mlečna žleza)
Z ZNOJEM (žleze znojnice)	S SLINO (žleze slinavke)	S SEMENSKO TEKOČINO (spolne žleze)	Z LEVITVIJO
PREKO POSTELJICE (v zarodek / plod)	Z LASMI, DLAKAMI, PERESI	Z JAJCI	S ŠKRGAMI
Z LUŠČENJEM ODMRLIH CELIC (koža, prebavni trakt)	Z IZLOČKI RASTLINSKIH KORENIN	Z IZHLAPEVANJEM IZ RASTLIN	SKOZI PREPUSTNO KOŽO

SLIKA 20: RAZLIČNI NAČINI IZLOČANJA STRUPOV IZ ORGANIZMA PRI VREtenČARJIH, NEVREtenČARJIH IN RASTLINAH.

Dobro razmislite, nato pa izmed naštetih načinov izločanja strupov, prikazanih na sliki 22, izberite tiste, ki jih v ta namen uporabljajo:

- sesalci:

- plazilci:

- dvoživke:

- ptice:

- rastline:

Vprašanja v razmislek

1. Razmislite, po katerih poteh vstopajo strupi v človeško telo in po katerih jih – delno presnovljene – telo izloča.
2. V današnji prehrani pogosto priporočajo pogostejše uživanje rib. Je s stališča ekotoksikologije bolj priporočljivo uživanje sardel ali rumenoplavutega tuna? Utemeljite svoj odgovor!
3. Ovrednotite ekotoksikološki vpliv pogostega uživanja hrane, pripravljene na žaru, za človeka.
4. Zakaj organizme, ki živijo v vodi, strupi načeloma bolj ogrožajo, kot ogrožajo kopenske organizme?
5. Kateri strupi so glede na svoje lastnosti, pojavljanje v okolju in presnovo po vašem mnenju najbolj problematični? Pojasnite svoj odgovor s strokovnega stališča.

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTP://WWW.MERCURYCONVENTION.ORG/](http://www.mercuryconvention.org/) (SPLETNA STRAN OKOLJSKEGA PROGRAMA ZDRUŽENIH NARODOV Z BESEDILOM IN INFORMACIJAMI V ZVEZI S KONVENCIJO MINAMATA O ŽIVEM SREBRU)

[HTTPS://WWW.SCIENCEDIRECT.COM/TOPICS/EARTH-AND-PLANETARY-SCIENCES/REACTIVE-OXYGEN-SPECIES](https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/reactive-oxygen-species) (SPLETNA STRAN PORTALA SCIENCE DIRECT Z DELI ZNANSTVENIH OBJAV O T. I. REAKTIVNIH KISIKOVIH ZVRSTEH (ROS))

POVZETEK

Strupene snovi vstopajo v organizem preko prebavnega trakta, kože, pljuč, kutikule, celične stene, trahej, škrg, listov in korenin. Manjše lipofilne snovi prehajajo v celice kar skozi membrano. Majhni nabiti delci prehajajo skozi transportne kanale ali s pomočjo posebnih ionskih črpalk. Večje molekule prehajajo s transmembranskimi prenašalci ali z ekso- in endocitozo.

Znotraj organizma se strupene snovi premeščajo po krvnem sistemu, limfnem sistemu, hemolimfi, ksilemu ali po floemu. Snovi po limfnem sistemu potujejo počasneje kot po krvnem. Če se snovi absorbirajo v prebavilih, potujejo največkrat najprej v jetra. Če gre za inhalacijski vnos, potujejo v druga tkiva in organe.

Pri presnovi kovin in polkovin gre običajno za biometilacijo, biotransformacijo, vezavo na metalotioneine, fitokelatine ali druge ligande ali za biomineralizacijo. Lipofilna onesnaževala se presnavljajo v dveh stopnjah. Pri prvi stopnji pogosto sodelujejo encimi mikrosomalne monooksigenaze, karboksilne esteraze, A esteraze, epoksidne hidrolaze in reduktaze. V drugi stopnji presnove se lahko vključijo encimi glukuronil transferaze, sulfotransferaze in glutathion-S-transferaze.

Pri presnovi strupov nastajajo različni metaboliti in konjugati, ki jih vretenčarji, nevretenčarji in rastline izločijo z izdihavanjem, blatom, urinom, materinim mlekom, znojem, slino, semensko tekočino, levitvijo, preko posteljice, z lasmi, dlakami, peresi, jajci, škrgami, luščenjem odmrlih celic, izločki korenin, izhlapevanjem ali skozi prepustno kožo.

Pri lipofilnih strupih lahko namesto izločanja iz organizma pride do biomagnifikacije, torej kopičenja strupov v organizmu.

7 BIOMARKERJI IN BIOINDIKATORJI

Če želimo ugotoviti, ali se v organizmu ali populaciji organizmov nahaja prekomerna koncentracija določene strupene snovi, lahko to storimo s pomočjo zelo dragih, zapletenih in dolgotrajnih laboratorijskih analiz. Pogosto pa je mnogo bolj učinkovito, hitreje in ceneje, če spremljamo določene fiziološke vplive strupenih snovi na organizme ali vedenje organizmov. To je, seveda, možno le, če smo predhodno ugotovili, da so ti pojavi ali vedenje posledica prisotnosti določene strupene kemikalije v organizmu.

V strokovni literaturi se v ta namen uporabljata dva izraza: pravimo, da spremljamo **biomarkerje** oz. **bioindikatorje**. Nekateri avtorji definirajo pojem »**biomarker**« kot kakršnokoli funkcionalno meritev, ki kaže na posledico prisotnosti določene strupene snovi na nižjih organizacijskih ravneh: na ravni organov, tkiv, celic ali snovi v celicah. Pojem »**bioindikator**« pa uporabljajo za tiste strukture ali procese, ki odražajo prisotnost določene strupene snovi na višjih organizacijskih ravneh – torej na ravni celotnega organizma, populacije organizmov in ekosistema. Drugi avtorji uporabljajo za kakršnekoli fiziološke ali vedenjske posledice prisotnosti strupenih snovi kar izraz bioindikatorji ne glede na to, za katero organizacijsko raven gre. Tretji pa v ta isti namen vedno uporabljajo izraz biomarkerji.

Na tem mestu bomo zaradi poenostavitve za vse omenjene primere uporabljali kar izraz **bioindikatorji**. V nadaljevanju navajamo nekaj najpogostejših bioindikatorjev s konkretnimi primeri, ki tovrstne spremembe povzročajo, ter vprašanja v razmislek.

a) Indikatorji oksidativnega stresa

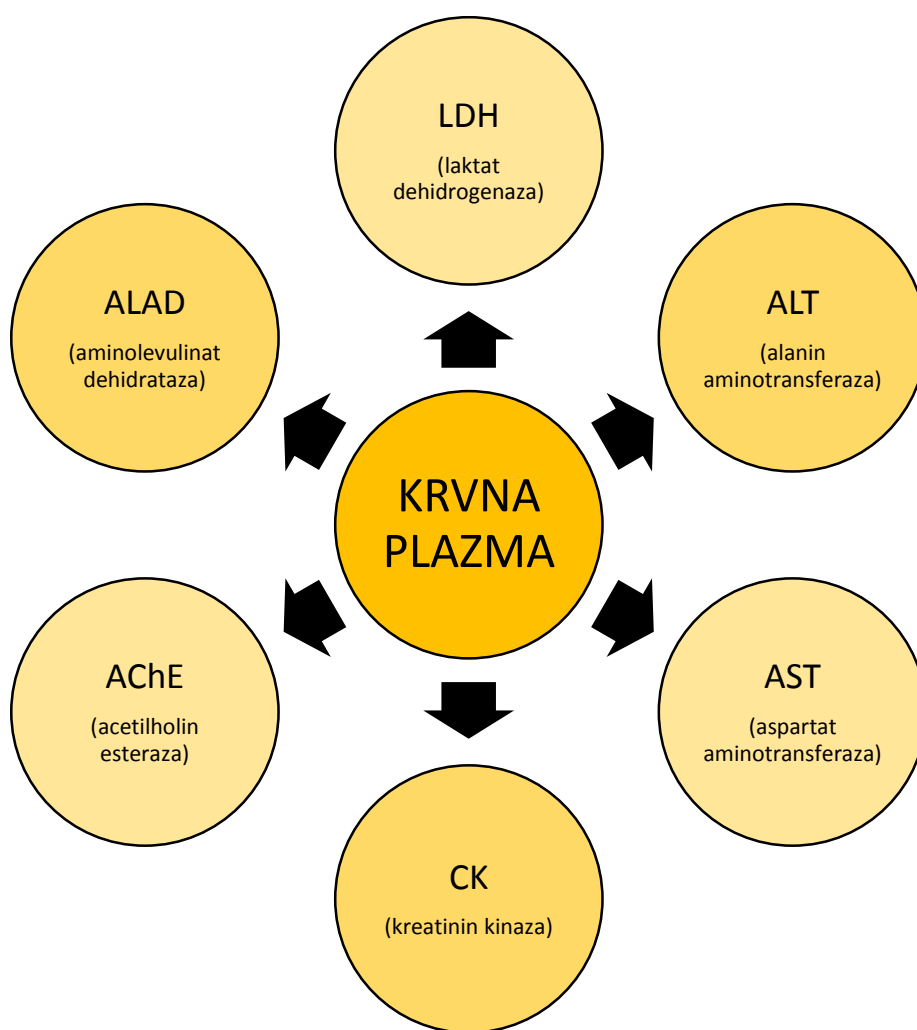
Oksidativni stres je stanje neravnotežja med tvorbo t. i. reaktivnih kisikovih zvrsti (t. i. ROS) v organizmu in zmožnostjo biološkega sistema, da detoksificira te reaktivne zvrsti oz. da popravi nastalo škodo. Med presnovo policikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAH), polikloriranih bifenilov (PCB) in kloriranih ogljikovodikov nastajajo ob pomoči sistema citokrom P450 različni ROS: **OH⁻ (hidroksilni ioni)**, **O₂⁻ (superoksidni ioni)**, **H₂O₂ (vodikov peroksid)** in **OONO⁻ (peroksinitrilni ioni)**. Povzročajo veliko škodo v celicah in lahko pripomorejo k nastanku Aspergerjevega sindroma, motenj pozornosti, raka, Parkinsonove in Alzheimerjeve bolezni, ateroskleroze, odpovedi srca, anemije srpastoceličnih eritrocitov in avtizma. **Raziščite glavne značilnosti omenjenih bolezni, ki lahko nastopijo kot posledica oksidativnega stresa!**

Da bi ovrednotili stopnjo oksidativnega stresa, pogosto spremljamo prisotnost encimov, imenovanih **monooksigenaze**, katerih koncentracija se poveča ob izpostavljenosti določenim kemikalijam. Prav tako nam o oksidativnem stresu veliko pove **razmerje med GSH (reduciranim glutathionom) in GSSG (oksidiranim glutathionom)**. Ko tripeptid, imenovan glutathion, detoksificira reaktivne kisikove zvrsti, se sam namreč oksidira. **Kaj pravzaprav pomeni, če se snov reducira, in kaj, če se oksidira?**

Zmanjšano razmerje med obema spojinama nakazuje prisotnost oksidativnega stresa, recimo zaradi obremenjenosti s kadmijem (Sparling, 2016). **Napišite strukturno formulo glutathiona, če veste, da je sestavljen iz cisteina, glutaminske kisline in glicina. Katere vezi v glutathionu povezujejo omenjene tri aminokisline med seboj – v katerih spojinah jih v organizmih zelo pogosto najdemo (ne všteti glutathiona)?**

b) Spremembe plazemskih encimov

Kot posledica prisotnosti različnih kemikalij v organizmu lahko pri sesalcih zaznamo spremembe v koncentraciji in sestavi encimov v krvni plazmi. Krvna plazma je tekoči del krvi brez krvnih celic, še vedno pa vsebuje encime in beljakovine za strjevanje krvi. Pri analizi iz krvi najprej s centrifugiranjem odstranimo krvne celice, nato pa krvno plazmo odpipetiramo v stekleničke z dodanim antikoagulantom, da se vzorec ne bi strdil.



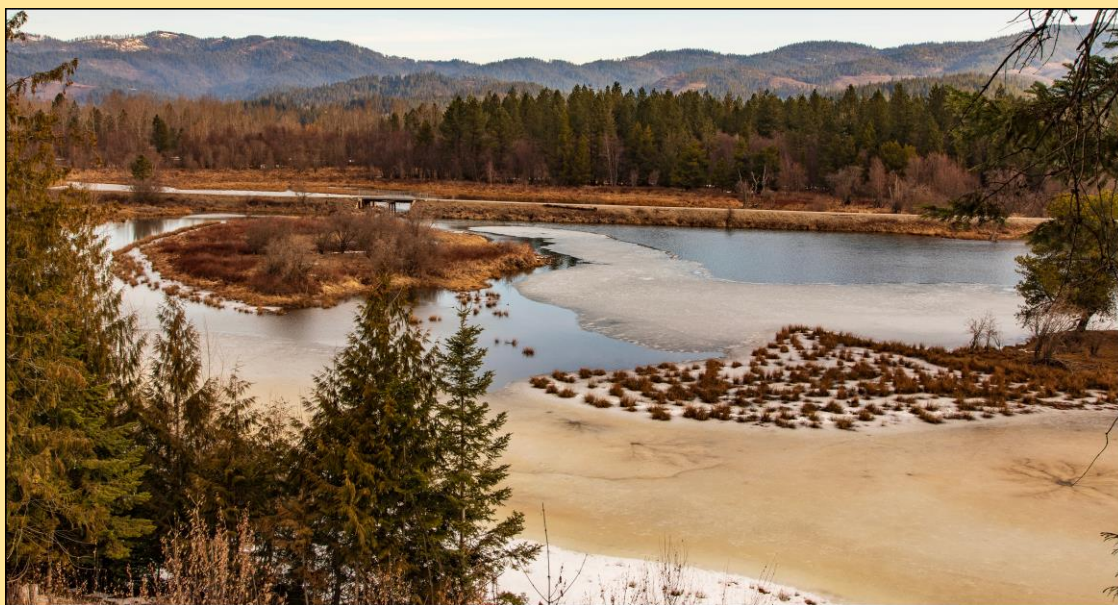
SLIKA 21: NAJPOGOSTEJŠI ENCIMI V KRVNI PLAZMI, KI JIH SPREMLJAMO PRI EKOTOKSIKOLOŠKIH RAZISKAVAH.

Na okvare jeter kažeta **povišano razmerje med ALT in AST ter povišan ALT**. Na motnje v delovanju ledvic kažeta **povišan AST in CK**. Pri onesnaženju s težkimi kovinami se ravno tako pogosto povišata CK in AST. **ALAD** je visoko občutljiv encim pri onesnaženju s svincem. V slednjem primeru koncentracija ALAD pade. **Nizke koncentracije AChE** pa kažejo na onesnaženje s karbamati in organofosfornimi spojinami (Sparling, 2016). **Ugotovite, zakaj je pričakovano, da pri onesnaženju s karbamati in organofosfornimi spojinami pride do znižanja koncentracije acetilholin esteraze.**

V OSPREDJU: Porečje reke Couer d'Alene, Idaho, ZDA, in plazemski encimi

Porečje reke Couer d'Alene in istoimensko jezero v Idahu, ZDA, sta že desetletja močno obremenjena s svincem in drugimi kovinami. Že več kot 100 let se te snovi spirajo iz rudnikov t. i. Srebrne doline.

Na onesnaženje so postali pozorni v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja, ko so začele poginjati večje vodne ptice, kot so race, gosi in labodi (Kramer, 2017). Ko so v poskusu krmili race mlakarice s sedimentom iz treh predelov Couer d'Alene (v sedimentu je bilo od 4520 do 6990 mg svinca na kg sedimenta), je bilo očitno, da se je aktivnost ALAD zmanjšala za 90 %. Nasprotno pa so bile koncentracije ALT, CK in LDH povišane do 2,2-krat v primerjavi s prehranjevanjem rac z neobremenjenim sedimentom (Sparling, 2016).



SLIKA 22: POGLED NA REKO COUER D'ALENE V NIČEMER NE RAZKRIVA DEJSTVA, DA JE VODA MOČNO OBREMENJENA S SVINCEM IN DRUGIMI KOVINAMI. VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.

c) Druge spremembe v sestavi krvi

Poleg krvne plazme se v krvi nahajajo tudi krvne celice. Rdečim krvničkam pravimo eritrociti, belim krvničkam levkociti, pri strjevanju krvi pa pomagajo trombociti. Zaradi prisotnosti strupenih kemikalij lahko pride do različnih sprememb v številu krvnih celic. Na ta način se porušijo pričakovana razmerja med posameznimi skupinami celic v krvi. Pri levkocitih, ki jih je v krvi več vrst – recimo monociti, eozinofilci, bazofilci, nevtrofilci, limfociti ... – se lahko spremeni le število posameznih vrst in ne vseh levkocitov.

Kovine, kot sta svinec in živo srebro, povzročajo znižan hematokrit (to je volumski delež eritrocitov v nekoagulirani krvi), zmanjšujejo količino hemoglobina in količino raztopljenega kisika v krvi (Sparling, 2016). **Zakaj je logično, da zmanjšano število eritrocitov neposredno vpliva na manjšo količino raztopljenega kisika v krvi?**

Akutne infekcije in stres, na primer, povečujejo delež nevtrofilcev. Slabokrvnost, ionizirajoča sevanja ali hude bakterijske ter virusne okužbe zmanjšujejo delež nevtrofilcev v krvi. Kronične bakterijske in virusne okužbe povečujejo število limfocitov, medtem ko znižano število limfocitov kaže na možno izpostavljenost ionizirajočim sevanjem (Sparling, 2016). **Raziščite, katera sevanja uvrščamo med ionizirajoča in kaj imajo vsa ta sevanja skupnega!**

Organofosforni insekticid, kot je malation, statistično značilno znižuje število eritrocitov v krvi in količino hemoglobina pri živalih, ki so bile 24 do 96 ur izpostavljene povišani koncentraciji malationa. Sočasno prihaja v takih primerih do povečanega števila levkocitov, med njimi predvsem limfocitov in eozinofilcev, v krvi (Sparling, 2016). **S pomočjo registra fitofarmacevtskih sredstev v Sloveniji ugotovite, ali je malation pri nas sploh še registriran ali ne.**

d) Spremembe na DNK

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH), poliklorirani bifenili (PCB), dioksini, furani in nekatere organokovinske spojine ter njihovi metaboliti vstopajo v jedro celic in se vežejo na DNK (Sparling, 2016).

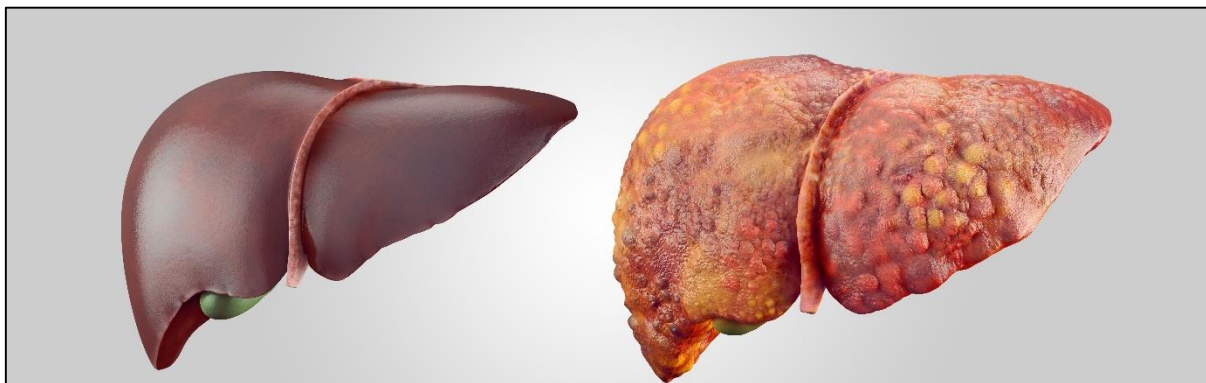
Ta vezava je lahko kratkotrajna in napako celični popravljalni mehanizmi hitro odpravijo. Lahko pa gre za bolj stabilne povezave. Te posledično onemogočajo normalno vezavo in delovanje encimov za podvojevanje DNK ter za sintezo beljakovin v celici. Če se iz omenjenega razloga celicam spremeni zaporedje nukleotidov na DNK, pravimo, da je prišlo do mutacije. Ta se lahko preko celičnih delitev telesnih celic prenese na celice potomke, na generacijo organizmov potomcev pa ne. Popolnoma drugačna situacija pa se pojavi v primeru, ko je do mutacije prišlo v spolnih celicah. Pri oploditvi se takšna mutirana spolna celica združi z drugo spolno celico, mutacija se prenese tudi na zigoto in na vse celice razvijajočega organizma. **Shematsko prikažite dogajanje pri združitvi mutirane in nemutirane spolne celice. Iz sheme naj bo jasno razvidno, zakaj so vse celice nastajajočega organizma ravno tako nosilke mutacije, kot je bila mutirana spolna celica.**

e) Histopatološke spremembe

Z neposrednim opazovanjem tkiv v izbranih organih lahko ugotovimo, kakšne posledice povzroča prekomerna prisotnost strupenih snovi v organizmu. Običajno opazujemo ledvice, jetra, vranico ali trebušno slinavko oziroma ustrezne organe pri nevretenčarjih, pa tudi škrge pri ribah. Tipični bioindikatorji so:

- prekomerno kopičenje fosfolipidov v celicah,
- več različnih oblik iste vrste celic ali jedra v celicah,
- lezije (poškodbe) jetrnega tkiva,

- benigne (neinvazivne) in maligne (rakaste) novotvorbe na jetrih, žolčevodih, krvnih žilah in trebušni slinavki (Newman, 2010).



SLIKA 23: ZDRAVA JETRA (LEVA SLIKA) IN CIROTIČNA JETRA, KJER JE JETRNE CELICE V VELIKI VEČINI ZAMENJALO ZABRAZGOTINJENO FIBROZNO TKIVO (DESNA SLIKA). VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.

Herbicide atrazin povzroča zamaščenost jeter pri racah mlakaricah (Sparling, 2016). Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) pogosto povzročajo lezije v jetrih pri kili ribah vrste *Fundulus heteroclitus*. Prevelika koncentracija cinka, denimo, pa prispeva k ločevanju kloridnih celic od epitelijskih celic primarnih lamel pri škrgah rib, kot je cebrica (*Danio rerio*) (Newman, 2010). **Poiščite slike omenjenih treh živalskih vrst, pri katerih so dokazali povezavo med določenim onesnaževalom in histopatološkimi spremembami.**

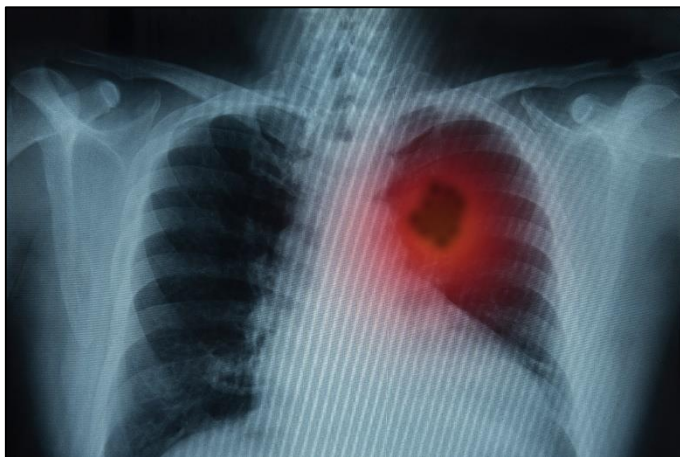
f) Rakasta obolenja

Z izrazom »rak« ali »rakasto obolenje« imamo v mislih nastanek t. i. **malignih novotvorb**. To pomeni, da gre za hitro povečevanje števila večinoma nediferenciranih celic, ki napadajo tudi druga tkiva. Razlogi za nastanek malignih novotvorb so lahko fizikalni (recimo **ultravijolično, gama ali rentgensko sevanje**), kemijski (raka lahko povzročajo določene kemikalije, kot so **živo srebro, arzen, krom in njegove spojine, nikelj in njegove spojine, snovi iz tobakovega dima, azbest, benzen** idr.) ali biološki (**virus HIV, humani papiloma virusi, Epstein Barrov virus, bakterija *Helicobacter pylori*** idr.). Vsi ti dejavniki povzročajo dedne spremembe na DNK, ki vodijo do nenehne delitve celic.

Med časom izpostavitve organizma določenemu kancerogenemu dejavniku ter napredovano obliko raka je pogosto dolga doba mirovanja (t. i. **latentna doba**), ki lahko traja več let. Ravno zato je pogosto težko dokazati povezavo med določenim dejavnikom in določeno vrsto raka.

Znotraj Svetovne zdravstvene organizacije (WHO) deluje **Mednarodna agencija za raziskave raka (IARC)**. Ta na svojih spletnih straneh redno objavlja posodobljeni **seznam kancerogenih dejavnikov**, ki jih razvršča v nekaj skupin: skupino 1, skupino 2A, skupino 2B, skupino 3 in skupino 4.

S pomočjo spletne strani IARC in njihovega zadnjega seznama kancerogenov ugotovite, katera je skupna značilnost vseh kancerogenov iz posamezne skupine.



Poleg tega na njihovi spletni strani poiščite nekaj tipičnih kancerogenov, ki dokazano povzročajo:

- raka na želodcu,
- raka na jetrih,
- raka na pljučih ter
- melanomsko obliko raka na koži.

SLIKA 24: PLJUČNI RAK JE NAJPOGOSTEJŠA OBLIKA RAKA NA SVETU. PREŽIVETJE JE ODVISNO OD OBLIKE, TIPA IN STOPNJE RAKAVEGA BOLENJA. VEČINA BOLNIKOV NE PREŽIVI VEČ KOT LETO DNI PO POSTAVLJENI DIAGNOZI. VIR: SHUTTERSTOCK, 2019.

g) Motnje endokrinega sistema

Mnoga organska onesnaževala, kot so **poliklorirani bifenili (PCB)**, **polibromirani difeniletri (PBDE)**, **DDT**, **bisfenol A** in **ftalati**, povzročajo motnje delovanja endokrinega sistema. Znani hormonski motilci so tudi organokovinske spojine, kot so **metilživosrebrovi(II) ioni**, **selenometionin** in **tributilkositrove spojine**.

Običajno gre za **motnje v izločanju spolnih hormonov** (estrogenov, testosterona), **ščitničnih hormonov** (tiroksina, trijodotironina) in/ali **stresnih hormonov** (kortizola, epinefrina, kortikosterona). Posledično se lahko pojavijo feminizacija moških osebkov, maskulinizacija ženskih osebkov ter sterilnost.

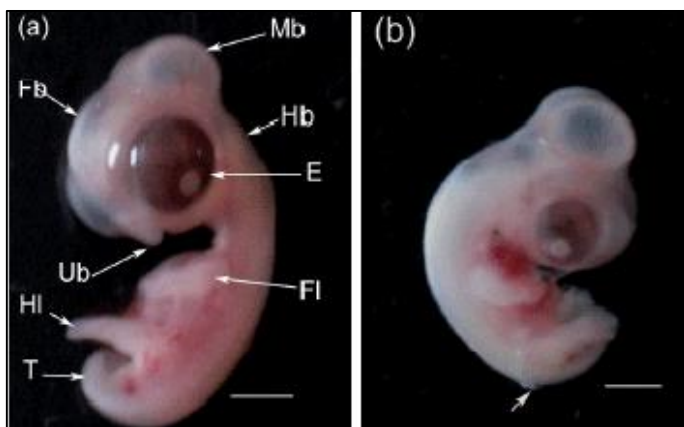
Tipični primer snovi, ki motijo delovanje endokrinega sistema, je **tris(1,3-dikloro-2-propil)fosfat (TDCPP)**, ki se uporablja kot **zaviralec gorenja**. Dolgotrajna izpostavljenost nizkim koncentracijam TDCPP lahko škoduje razmnoževanju ribic vrste *Danio rerio*. Močno se namreč poveča koncentracija plazemskega estradiola pri samicah, pospeši se dozorevanje jajčec, zavre tvorba semenčic, jajčeca so manjša, povečana pa je stopnja deformacije potomcev (Sparling, 2016).

Raziščite, v katerih izdelkih, ki jih uporabljamo v vsakdanjem življenju, so prisotni bisfenol A in ftalati.

h) Teratogeneza in razvojna toksičnost

Pri živalih, še posebej pri vretenčarjih, lahko zaradi različnih kemikalij pride do **nenormalnega razvoja tkiv in organov pri zarodku oz. plodu**. Za take snovi pravimo, da so teratogene. Širši izraz »razvojna toksičnost« vključuje poleg teratogenih učinkov tudi spremenjeno rast, funkcionalne pomanjkljivosti ali celo smrt zarodka oz. ploda zaradi določene kemikalije. Omenjeni učinki so močno pogojeni z zadostno koncentracijo strupene snovi v organizmu.

Zelo znan je teratogeni učinek **selena** in **seleno-L-metionina**. Povzročata kopičenje odvečne tekočine v lobanji, posledično otekanje glave, zmanjšane oči, deformacije nog in prekržani kljun pri zarodkih v jajcih črne liske (*Fulica americana*), mlakarice (*Anas platyrhynchos*), črnovratega ponirka (*Podiceps nigricollis*) ter polojnika (*Himantopus sp.*) (Sparling, 2016).



SLIKA 25: FOTOGRAFIJI 6-DNEVNIH KOKOŠJIH EMBRIJEV. LEVO NORMALNO RAZVIT EMBRIO, DESNO DEFORMIRANI EMBRIO ZARADI TERATOGENIH UČINKOV ORGANOKLORIRANEGA INSEKTICIDA ENDOSULFANA. OPAZIMO LAHKO NEPRAVILNO RAZVITO OKO, NOTRANJE KRVAVITVE, ZMANJŠANO RAST TER NEPOPOLNO IZOBlikOVANOST IN NEZARAŠČENOST VRETENC (T. I. SPINA BIFIDA). MERILO NA SKALI PREDSTAVLJA DOLŽINO 5 MM. VIR: MOBARAK, AL-ASMARI, 2011.

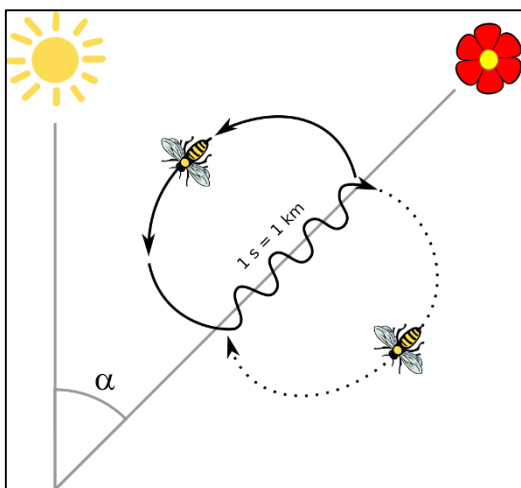
Teratogena in razvojno toksična sta tudi elementarno **živo srebro** in **metilživosrebrovi(II) ioni**, ki pri človeškem zarodku povzročata preveliko glavo, nesimetrično lobanjo, vdrti očesni predel na lobanji, nižji inteligenčni kvocient (IQ), slabo koordinacijo mišic, izgubo ali izboljšanje sluha, težave pri govoru in hoji ter duševno zaostalost (Newman, 2010).

V javnosti še danes močno odmevajo teratogeni učinki talidomida pri ljudeh. Podrobneje raziščite, za kaj je šlo v tem primeru in svoje ugotovitve povzemite v 12–15 vrstičnem lastnoročno napisanem sestavku.

i) Spremembe v vedenju

Pri organizmih, izpostavljenih previsokim koncentracijam strupenih snovi, se lahko pojavijo različne spremembe v vedenju. Lososi, izpostavljeni **DDT**, so v poskusu izbrali kot življenjski prostor kar za 4,3 °C toplejšo vodo kot kontrolna skupina. Ljudje, kronično zastrupljeni s **svincem**, so kazali očitne znake izčrpanosti. Raki mahači (*Uca pugilator*), izpostavljeni **tributilkositrovim spojinam**, so postali hiperaktivni. Ribam vrste gambuzija (*Gambusia affinis*) se je, denimo, zmanjšala sposobnost izogibanja plenilcem (Newman, 2010), kar je lahko za organizem izjemno nevarno.

Pri čebelah (*Apis mellifera*) so **nevrotoksični insekticidi** povzročili spremembo prehranjevalnih navad, neonikotinski insekticid **imidakloprid**, pa je vplival na t. i. **zibajoči ples čebel** (Walker et al., 2012). Gre za zanimiv vedenjski vzorec, ki ga izvajajo čebele delavke ob povratku v panj.



Z njim sporočajo drugim čebelarjem, da so našle zadovoljiv vir hrane in kje ter kako daleč se ta vir hrane nahaja. Če se vzorec takšnega gibanja poruši, to pravzaprav pomeni, da je čebela izgubila orientacijo, z »napačnim« plesom pa zavede še ostale čebele v panju.

Na spletu poiščite posnetek resničnega čebeljega zibajočega plesa (če ga opazujete v naravi, toliko bolje!) in poskušajte razbrati, kako oddaljen je bil vir hrane v tem konkretnem primeru.

SLIKA 26: SHEMA T. I. ZIBAJOČEGA PLESA ČEBEL. VIR: PRIREJENO PO BOUTET, 2011.

Vprašanja v razmislek

1. Ključna dejstva v zvezi z različnimi bioindikatorji povežite v smiselno shemo, izdelano na papirju A3 formata. Pri tem uporabljajte tako pisne kot slikovne prikaze posameznih primerov.
2. Oktobra 2010 je v Ajki na Madžarskem popustil nasip ogromnega zbiralnika rdečega blata – odpadka pri proizvodnji aluminija. V okolje se je sprostilo približno 800.000.000 L rdečega blata in povzročilo ekološko katastrofo neslutene razsežnosti.
 - Ugotovite, kaj je v sestavi rdečega blata posebej problematično za organizme in okolje.
 - Kritično predstavite sanacijske ukrepe, ki so jih na Madžarskem dejansko izvedli, da bi odpravili posledice omenjenega razlitja.
 - Na osnovi študija različnih virov o omenjenem razlitju izberite primerne bioindikatorje, s pomočjo katerih bi lahko ocenili vpliv razlitja različnih kemikalij iz rdečega blata na organizme v okolju (vključno s človekom).

KORISTNE SPLETNE POVEZAVE

[HTTP://PULITZERCENTER.ORG/REPORTING/RECALCULATING-NORMAL-HUNGARIAN-DISASTER-ZONE](http://pulitzercenter.org/reporting/recalculating-normal-hungarian-disaster-zone) (SPLETNA STRAN S ČLANKOM O STANJU NA PODROČJU RAZLITJA RDEČEGA BLATA OSEM MESECEV PO RAZLITJU)

[HTTPS://PUBS.RSC.ORG/EN/CONTENT/ARTICLEHTML/2014/EM/C4EM00452C](https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/em/c4em00452c) (SPLETNA STRAN Z ZNANSTVENIM ČLANKOM O GEOKEMIJSKEM OKREVANJU REČNEGA SISTEMA TORNA – MARCAL PO RAZLITJU RDEČEGA BLATA; ČLANEK JE BIL OBJAVLJEN V LETU 2014, TOREJ ŠTIRI LETA PO RAZLITJU)

[HTTPS://WWW.THEGUARDIAN.COM/WORLD/2016/JAN/28/OUTRAGE-PLANT-BOSSSES-ACQUITTED-FATAL-TOXIC-SPILL-HUNGARY](https://www.theguardian.com/world/2016/jan/28/outrage-plant-bosses-acquitted-fatal-toxic-spill-hungary) (SPLETNA STRAN S ČLANKOM IZ LETA 2016 O OPROSTITVI ODGOVORNOSTI VODSTVA TOVARNE ALUMINIJA V AJKI ZA RAZLITJE RDEČEGA BLATA)

POVZETEK

Za spremljanje posledic povečanih koncentracij določenih strupenih snovi v organizmu ali populaciji organizmov lahko opazujemo značilne fiziološke in anatomske pojave ter vedenje organizmov. Za vse to uporabljamo izraz bioindikatorji. Najpogostejše bioindikatorje s konkretnimi primeri navajamo v nadaljevanju.

- a) **Indikatorji oksidativnega stresa:** povečana koncentracija encimov, imenovanih monooksigenaze, zmanjšano razmerje med GSH (reducirani glutation) in GSSG (oksidirani glutation) idr.
- b) **Spremembe plazemskih encimov:** povišano razmerje med encimom ALT (alanin aminotransferaza) in AST (aspartat aminotransferaza), povečana koncentracija encima CK (kreatinin kinaza), zmanjšana koncentracija encima ALAD (aminolevulinat dehidrataza) idr. v krvni plazmi.
- c) **Druge spremembe v sestavi krvi:** znižan hematokrit (volumski delež eritrocitov v nekoagulirani krvi), zmanjšana količina hemoglobina, zmanjšana koncentracija raztopljenega kisika v krvi, spremembe v številu določenih vrst levkocitov idr.
- d) **Spremembe na DNK:** dedne in nededne spremembe v zaporedju nukleotidov na DNK.
- e) **Histopatološke spremembe:** prekomerno kopičenje fosfolipidov v celicah, poškodbe jetrnega tkiva, benigne (neinvazivne) in maligne (rakaste) novotvorbe v različnih organih in tkivih.
- f) **Rakasta obolenja:** nenehna delitev celic v različnih organih in tkivih in s tem povezani zapleti.
- g) **Motnje endokrinega sistema:** motnje v izločanju spolnih hormonov (estrogenov, testosterona), ščitničnih hormonov (tiroksina, trijodotironina), stresnih hormonov (kortizona, adrenalina ...) idr.
- h) **Teratogena in razvojna toksičnost:** nenormalni razvoj tkiv in organov pri zarodku oz. plodu, funkcionalne pomanjkljivosti organov in tkiv, smrt zarodka oz. ploda.
- i) **Spremembe v vedenju:** izbiranje toplejših voda za svoj življenjski prostor, izčrpanost organizmov, hiperaktivnost, zmanjšana sposobnost izogibanja plenilcem, spremembe prehranjevalnih navad, spremenjen t. i. zibajoči ples čebel in posledično izguba orientacije v prostoru idr.

8 POGLED V PRIHODNOST

Številna podjetja zelo rada poudarjajo, da so njihovi izdelki »brez kemije«. Spletni in tiskani mediji naravnost tekmujejo v izpostavljanju prednosti življenja »brez kemije« pred običajnim vsakdanom. Potrošniki tako nehote dobivamo občutek, da je vsaka kemična snov nevarna in nepotrebna. Ali je res tako?

Žal vas moram razočarati. Če v celicah v vsakem trenutku ne bi potekalo na tisoče in tisoče kemijskih reakcij, bi bili živi organizmi že zdavnaj pokojni. Naj navedem nekaj primerov. Pri predelavi mleka v jogurt poteka v celicah mlečnokislinskih bakterij mlečnokislinsko vrenje. Pri nastanku vina in piva kvasovke vršijo alkoholno vrenje. Da nastane kis, potečeta v celicah kar dva niza reakcij – alkoholno in oetnokislinsko vrenje. Jabolka na drevesu ne bi bila sladka, če ne bi vsebovala glukoze in fruktoze. Ta dva ogljikova hidrata ne bi nastala, če ne bi v rastlinskih celicah potekale številne kemijske reakcije fotosinteze, ki omogočajo, da se energija svetlobe pretvori v energijsko bogate molekule, ki so potrebne za življenje. Ko zaužijete hrano, bogato z ogljikovimi hidrati, beljakovinami in lipidi, se aktivirajo mnoge kemične snovi, ki jim rečemo encimi. S pomočjo encimov lahko naše telo sploh presnovi, kar smo zaužili, ob pomoči kemijskih reakcij dihanja pa dobimo iz hrane molekule ATP. Te nam omogočajo govor, hojo, tek, kolesarjenje, plavanje, planinarjenje in celo – razmnoževanje.

Tudi zunaj našega telesa dnevno prihajamo v stik s številnimi kemičnimi snovmi. S pomočjo encimov v detergentih in pralnih praških odstranjujemo ostanke nečistoč, ki bi jih bilo samo z vodo nemogoče odstraniti. Radi uporabljamo teflonsko posodo z oblogo iz politetrafluoroetilenom (PTFE), ker se nam hrana ne prime na posodo. Všeč nam je nepremočljiva obutev z membrano, nepropustno za vodo, ki pa vseeno omogoča dihanje kože. Ne boste verjeli, tudi ta vsebuje raztegljiva vlakna polimera PTFE.

Radi imamo kuhinjsko posodo iz nerjavečega jekla, ki je zlitina železa, ogljika, niklja in kroma, ker je odporna in enostavna za vzdrževanje. Na avtomobilu smo ponosni na platišča iz kromiranega jekla, ker nam jih sosede zavidajo. Večina oblačil, ki jih nosimo, vsebuje enega od sintetičnih polimerov, kot sta poliester in poliamid. Mehko in vpojno spodnje perilo je pogosto iz polsintetičnega materiala, imenovanega modal. Oblačila, pasovi, čevlji in modni dodatki iz goveje kože, strojene s kalijaluminijevim sulfatom in kromovimi solmi, so še vedno izjemno priljubljeni. Če vam je mar za živali, boste, seveda, raje kupili izdelke iz t. i. umetnega usnja. To je običajno proizvedeno iz mešanice polivinilklorida (PVC), poliuretana (PU), polietilena (PE), poliamida (PA) in poliestra.

Tako bi lahko naštevala tako rekoč v nedogled. Če si priznamo ali ne, nam številne kemične snovi dnevno, če ne že omogočajo, pa vsaj lajšajo življenje, da nam je prijetneje in bolj udobno. Dejstvo pa je, da lagodno življenje prinaša svoje posledice. Proizvodnja mnogih kemičnih snovi je okoljsko zelo problematična, uporaba številnih kemikalij obremenjuje naše vode, tla in zrak. To pogosto nepovratno vpliva na zdravje številnih organizmov, prisotnih v okolju. Na vrhu prehranjevalnih verig smo slej kot prej negativnih posledic deležni tudi mi sami.

Smo pripravljeni v *resnici* spremeniti svoje navade? Se v *resnici* odreči določenemu lagodju? Misliti v *resnici* še na koga drugega, ne le nase? Ne od moraliziranja, od našega *resničnega* odgovora bo odvisna naša prihodnost. Pa srečno – nam vsem.

9 VIRI

Bayer Cropscience. *Varnostni list: Gaucho WS 70* (online). (Dostopano: 23. 6. 2017). Dostopno na naslovu: <http://spletni2.furs.gov.si/FFS/FFSCD/CD/FFS/S/V/GAUCHO%20WS%2070.pdf>

Bioplastics Guide: *Biodegradable fossil-based polymers* (online). (Dostopano: 10. 7. 2018). Dostopno na naslovu: <http://www.bioplastics.guide/ref/fossil-based/biodegradable>

Boutet, E.: *Bee dance* (online). (Shema ustvarjena: 2011). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: https://www.google.com/search?q=wikipedija+bee+dance&rlz=1C1GGRV_enSI751SI751&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjV7KnbdXiAhURsaQKHdJGBUkQ_AUIECgB&biw=1680&bih=858#imgsrc=L_cTsQn8DTk5gM:

Center za upravljanje z dediščino živega srebra Idrija: *Barviti mineralni svet v idrijskem rudniku* (online). (Dostopano: 13. 5. 2019). Dostopno na naslovu: <http://www.cudhg-idrija.si/barviti-mineralni-svet-v-idrijskem-rudniku/>

Encyclopaedia Britannica (a): *Chernobyl disaster* (online). (Dostopano: 28. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <https://www.britannica.com/event/Chernobyl-disaster>

Encyclopaedia Britannica (b): *Fukushima accident* (online). (Dostopano: 28. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <https://www.britannica.com/event/Fukushima-accident>

Evropska komisija; Obdavčenje in carinska unija: *Oznake za nevarnost* (online). (Objavljeno: 12. 10. 2012). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: https://ec.europa.eu/taxation_customs/dds2/SAMANCTA/SL/Safety/SymbolsOfHazard_SL.htm

Fairbrother, A. et al.: *Risks of neonicotinoid insecticides to honeybees*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, let. 33, št. 4, str. 719-731.

Ferris, R.: *Much of the Deepwater Horizon oil spill has disappeared because of bacteria*. CNBC, 26. 6. 2017 (online). (Dostopano: 13. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <https://www.cnbc.com/2017/06/26/much-of-the-deepwater-horizon-oil-spill-has-disappeared-because-of-bacteria.html>

Gozd in gozdarstvo. *Holandska bolezen brestov* (online). (Dostopano: 12. 7. 2017). Dostopno na naslovu: <https://www.gozd-les.com/novice/holandska-bolezen-brestov>

If you care: *Our statements* (online). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: <https://www.ifyoucare.com/our-certifications/>

International Organisation for Research on Cancer (a): *IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides* (online). (Dostopano: 2. 3. 2018). Dostopno na naslovu: <https://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/MonographVolume112.pdf>

International Organisation for Research on Cancer (b): *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. List of classifications, Volumes 1-121* (online). (Dostopano: 13. 6. 2018). Dostopno na naslovu: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php

Jordan, C.: *Dead albatross* (online). (Slika posneta: 2018). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: <https://www.theguardian.com/environment/2018/mar/12/albatross-film-dead-chicks-plastic-saving-birds>

Kemija v šoli (a). *Slovarček: strupi* (online). (Dostopano: 16. 6. 2017). Dostopno na naslovu: <http://kemija.net/slovarcek/373>.

Kemija v šoli (b). *Slovarček: strupi* (online). (Dostopano: 4. 7. 2017). Dostopno na naslovu: <http://kemija.net/slovarcek/215>.

Kirinčič, S.: *Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) v hrani in njihov vpliv na zdravje. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and their Impact on Health*. Nacionalni inštitut za javno zdravje, e-NBOZ, 2015 (online). (Dostopano: 13. 6. 2018). Dostopno na naslovu: http://www.nijz.si/sites/www.nijz.si/files/uploaded/enboz_pah_3.pdf

Kramer, B.: *Phosphorus pollution flowing into lake Couer d'Alene has doubled since 1990s*. The Spokesman-Review (online). (Objavljeno: 15. 11. 2017). (Dostopano: 9. 9. 2018). Dostopno na naslovu: <http://www.spokesman.com/stories/2017/nov/15/phosphorus-pollution-flowing-into-lake-coeur-dalen/>

Kržan, A.: *Biorazgradljivi polimeri in plastika*. Plastice. Innovative value chain development for sustainable plastics in Central Europe, 2012 (online). (Dostopano: 10. 7. 2018). Dostopno na naslovu: http://www.plastice.org/fileadmin/files/Biorazgradljivi_polimeri_in_plastika.pdf

Kuzman, K.: *Polimeri in tehnologije predelave* (online). (Dostopano: 28. 6. 2018). Dostopno na naslovu: http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/img/pool/5_Preoblikovanje_polimerov-PT-11-12.pdf

Laboratorij za preoblikovanje (a): *Materiali* (online). (Dostopano: 28. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/pages/si-polimerna-gradiva-materiali.htm>

Laboratorij za preoblikovanje (b): *Predstavitev termoplastov* (online). (Dostopano: 28. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/pages/si-polimerna-gradiva-materiali-termoplasti.htm>

Laboratorij za preoblikovanje (c): *Predstavitev duroplastov* (online). (Dostopano: 28. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/pages/si-polimerna-gradiva-materiali-duroplasti.htm>

Laboratorij za preoblikovanje (d): *Predstavitev elastomerov* (online). (Dostopano: 28. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/pages/si-polimerna-gradiva-materiali-elastomeri.htm>

Laboratorij za preoblikovanje (e): *Zgodovinski pregled razvoja in delitev polimernih gradiv* (online). (Dostopano: 10. 7. 2018). Dostopno na naslovu: <http://lab.fs.uni-lj.si/lap/html/pages/si-polimerna-gradiva-materiali.htm>

Mele, I.: *Radioaktivnega sevanja ni – je le sevanje radioaktivnih snovi*. Raopis, 2006, št. 14, str. 9-12 (online). (Dostopano: 18. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <http://www.arao.si/uploads/datoteke/raopis-14.pdf>

Mlakar, P.: *Kranjska sivka (Apis mellifera carnica)* (online). (Objavljeno: 2010). (Dostopano: 13. 12. 2017). Dostopno na naslovu: <http://petersfotoblog.blogspot.si/2010/02/kranjska-sivka-apis-mellifera-carnica.html>

MMC RTV SLO: *Fukušima »predvsem človeška jedrska nesreča«* (online). (Objavljeno: 5. 7. 2012). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: <https://www.rtv slo.si/svet/fukusima-predvsem-cloveska-jedrska-nesreca/286759>

Mobarak, Y. M., Al-Asmari, M. A.: *Endosulfan Impacts on the Developing Chick Embryos: Morphological, Morphometric and Skeletal Changes. International Journal of Zoological Research*, 2011, let. 7, št. 2, str. 107-127 (online). (Dostopano: 29. 11. 2018). Dostopno na naslovu: <http://docsdrive.com/pdfs/academicjournals/ijzr/2011/107-127.pdf>

Nacionalni inštitut za javno zdravje: *Dioksini in poliklorirani bifenili (PCB) - prehranska izpostavljenost prebivalcev Slovenije in ocena tveganja za zdravje ljudi* (online). (Objavljeno: 9. 1. 2017). (Dostopano: 14. 3. 2018). Dostopno na naslovu: <http://www.nijz.si/sl/dioksini-in-poliklorirani-bifenili-pcb-prehranska-izpostavljenost-prebivalcev-slovenije-in-ocena>

Nacionalni inštitut za javno zdravje: *Opisi kemijskih parametrov: atrazin in metabolita: desetil atrazin, desizopropil atrazin* (online). (Dostopano: 5. 1. 2018). Dostopno na naslovu: <http://www.nijz.si/sl/opisi-kemijskih-parametrov#pesticidi>

Newman, M. C. *Fundamentals of Ecotoxicology*. Boca Raton, London, Newyork: CRC Press, 2010.

Odločba o prepovedi prometa in uporabe strupenih substanc in iz njih izdelanih preparatov, ki se uporabljajo kot fitofarmacevtska sredstva. Uradni list Republike Slovenije, (1996) 29 (online). (Dostopano: 12. 7. 2017). Dostopno na naslovu: <https://www.uradni-list.si/glasilo-uradni-list-rs/vsebina/1996-01-1843/odlocba-o-prepovedi-prometa-in-uporabe-strupenih-substanc-in-iz-njih-izdelanih-preparatov-ki-se-uporabljajo-kot-fitofarmacevtska-sredstva>

Odsjö, T., Sundell, J. *Eggshell thinning of osprey (Pandion haliaetus) breeding in Sweden and its significance for egg breakage and breeding outcome*. Science of The Total Environment, 2014, let. 470-471, str. 1023-1029.

OECD. *OECD Guideline for The Testing of Chemicals: Draft Updated TG 222: Earthworm Reproduction Test (Eisenia foetida / Eisenia andrei)* (online). (Objavljeno: 2015). (Dostopano: 21. 6. 2017). Dostopno na naslovu: <https://www.oecd.org/env/ehs/testing/Draft-Updated-Test-Guildeline-222-Earthworm-Reproduction-Test.pdf>

Pallardy, R.: *Deepwater Horizon oil spill in 2010* (online). (Dostopano: 13. 6. 2018). Dostopno na naslovu: <https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill-of-2010>

Pesticide Properties DataBase (PPDB). *DDT (Ref: OMS 16)* (online). (Dostopano: 7. 7. 2017). Dostopno na naslovu: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/204.htm>

Pharmwiki: *Basic Principles of Pharmacology* (online). (Dostopano: 4. 4. 2019). Dostopno na naslovu: http://tmedweb.tulane.edu/pharmwiki/doku.php/basic_principles_of_pharm

Pinus: *Varnostni list za GAUCHO® FS 350*. (Objavljeno: 28. 7. 2006). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: <http://spletni2.furs.gov.si/FFS/FFSCD/CD/FFS/S/V/GAUCHO%20FS%20350.pdf>

Prosen, H: *Fate and Determination of Triazine Herbicides in Soil*. V: Hasaneen, M. N. (ured.): *Herbicides – Properties, Synthesis and Control of Weeds*. Intech, 2012 (online). (Dostopano: 9. 1. 2018). Dostopno na naslovu: <https://www.intechopen.com/books/herbicides-properties-synthesis-and-control-of-weeds/fate-and-determination-of-triazine-herbicides-in-soil>

Radioaktivnost in radioaktivne snovi (online). (Dostopano: 18. 6. 2018). Dostopno na naslovu: https://kemija.net/e-gradiva/nevarne_snovi/1_4_Radioaktivnost_in_radioaktivne_snovi/tabela.html

Rundlöf, M. et al.: *Seed coating with neonicotinoid insecticide negatively affects wild bees*. *Nature*, 2015, let. 521, str. 77-80.

Shutterstock: Slike 1, 2, 3, 4, 9, 13, 22, 23, 24 (online). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: <https://www.shutterstock.com>

Sigma-Aldrich (a): *Simazine* (online). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/32059?lang=en®ion=SI>

Sigma-Aldrich (b): *Glufosinate-ammonium* (online). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/glufosinateammonium198167718282211?lang=en®ion=SI>

Sirinathsinghji, E., Ho, M. W.: *Why Glyphosate Should Be Banned* (online). (Objavljeno: 10. 10. 2012). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu: http://www.i-sis.org.uk/Why_Glyphosate_Should_be_Banned.php

Smith, W. E.: *Mother and daughter with Minamata disease*. (Slika posneta: 1971). (Dostopano: 6. 6. 2019). Dostopno na naslovu:

<https://www.flickr.com/photos/histolines/30442719844/in/photolist-53dtqG-cctKsY-539dg8-cctJ6J-cctYNo-K7F2jX-bV7K3t-9J5Z1S-cctJry-53dsx9-2chb3cc-JiaiXS-247gT7-247gSY-KeCXva-Jiegma-JiahXL-Jiewsc-JiabJ3-JiafXy-K5sG9j-K5swam-KeCTEK-JNFBYJ-JieC5K-KbFrvU-K7ENLv-Ji9sV3-K7ER8p-JNF4YG-Jiakfw-No7U15-K7F6rV-K7F8TZ-KbFE8h-JiehW4-K5steS-K5sgZ7-KeCEJp-Jieaoi-KeCMUg-JidRC8-K7Fvu4-SayzyN-R7CNjs-RajiwP-s66seK-bV7GJT-bV7EVv-cctL1G>

Sparling, D. W. *Ecotoxicology Essentials: Environmental Contaminants and Their Biological Effects on Animals and Plants*. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2016.

Stockholm Convention (a). *The 12 initial POPs under the Stockholm Convention* (online). (Dostopano: 12. 7. 2017). Dostopno na naslovu:

<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>

Stockholm Convention (b). *Overview: Dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT)* (online). (Dostopano: 12. 7. 2017). Dostopno na naslovu:

<http://chm.pops.int/Implementation/PesticidePOPs/DDT/Overview/tabid/378/Default.aspx>

Tsvetkov, et al.: *Chronic exposure to neonicotinoids reduces honey bee health near corn crops*. Science, 2017, let. 356, št. 6345, str. 1395-1397.

Turk, T. *Toksinologija z osnovami toksikologije* (online). (Dostopano: 16. 6. 2017). Dostopno na naslovu:

<http://web.bf.uni-lj.si/bi/biokemija/studenti/Teze/Toksinologija%20s%20toksikologijo.htm>

Uprava RS za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin. *Fitofarmacevtska sredstva* (online). (Dostopano: 7. 7. 2017). Dostopno na naslovu:

http://www.uvhvvr.gov.si/si/delovna_podrocja/fitofarmacevtska_sredstva/

Urad Republike Slovenije za kemikalije. *Stockholmska konvencija o obstojnih organskih onesnaževalih* (online). (Dostopano: 7. 7. 2017). Dostopno na naslovu:

http://www.uk.gov.si/si/delovna_podrocja/obstojna_organika_onesnazevala/stockholmska_konvencija_o_obstojnih_organika_onesnazevalih/

Uredba (ES) št. 1272/2008 Evropskega parlamenta in Sveta. Uradni list Evropske unije, (2008) 353 (online). (Dostopano: 27. 6. 2017). Dostopno na naslovu: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R1272&from=SL>

Vacondio, B. et al. *Screening of Marine-derived Fungi Isolated from the sponge Didemnum ligulum for Biodegradation of Pentachlorophenol*. V: *Advances in Bioremediation of Wastewater and Polluted Soil* (online). (Objavljeno: 2015). (Dostopano: 7. 7. 2017). Dostopno na naslovu: <https://www.intechopen.com/books/advances-in-bioremediation-of-wastewater-and-polluted-soil/screening-of-marine-derived-fungi-isolated-from-the-sponge-didemnum-ligulum-for-biodegradation-of-pe>

Walker, C. H. et al. *Principles of ecotoxicology: Fourth Edition*. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2012.

Woodcock, et al.: *Country-specific effects of neonicotinoid pesticides on honey bees and wild bees*. Science, 2017, let. 356, št. 6345, str. 1393-1395.

Zakon o kemikalijah. Uradni list Republike Slovenije, (2003) 110 (online). (Dostopano: 14. 6. 2017). Dostopno na naslovu: <https://www.uradni-list.si/glasilo-uradni-list-rs/vsebina/46005>.

Zehn Fakten zu Neonikotinoiden (online). (Dostopano: 3. 11. 2017). Dostopno na naslovu: <https://www.agrarheute.com/pflanze/zehn-fakten-neonicotinoiden-452342>

Zgonik, S.: *Glifosat na zatožni klopi* (online). (Dostopano: 10. 1. 2018). Mladina (2017) 46. Dostopno na naslovu: <http://www.mladina.si/182829/glifosat-na-zatozni-klopi/>