

# **ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД**

год. 48

бр. 5 (ноембар)

YU ISSN04406826

UDC 54.001.93

# ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 48.

број 5  
новембар

Editor-in-Chief  
**RATKO M. JANKOV**  
Deputy Editor-in-Chief  
**DRAGICA TRIVIĆ**

Volume 48  
NUMBER 5  
(November)

Publisher  
**SERBIAN CHEMICAL SOCIETY**  
Belgrade/Serbia, Karnegijeva 4

Издаје  
СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

Телефон 3370-467

Карнегијева 4

излази двомесечно

ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК  
Ратко М. Јанков

ПОМОЋНИК ОДГОВОРНОГ И ГЛАВНОГ  
УРЕДНИКА  
Драгица Тривић

ЧЛАНОВИ РЕДАКЦИЈЕ

Владимир Вукотић, Милена Спасић, Јелена Радосав-  
љевић и Милан Драгићевић

Издавање часописа „ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД“ по-  
мажу: Технолошко-металуршки факултет, Хемијски  
факултет и Факултет за физичку хемију у Београду.

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

Никола Благојевић, Иван Гутман, Снежана Зарић, Јо-  
ван Јовановић, Славко Кеврешан, Драган Марковић,  
Радо Марковић, Владимир Павловић, Слободан Риб-  
никар, Радомир Саичић, Живорад Чековић (председ-  
ник).

Годишња чланарина за СХД за 2007. годину је 1.000  
дин, а за ђаке, студенте и пензионере је 450 дин. Го-  
дишња претплата за студенте и ученике који нису чла-  
нови СХД 700 дин, за појединце који нису чланови  
СХД 1400 дин, за радне организације 2.000 дин, за  
иностранство 25 US \$. Претплату прима Српско хе-  
мијско друштво, Београд, Карнегијева 4/III.

Чланарину и претплату можете уплатити на рачун СХД  
205-13815-62, позив на број 320.

Web site: [www.shd.org.yu/hp.htm](http://www.shd.org.yu/hp.htm)  
e-mail редакције: [hempred@chem.bg.ac.yu](mailto:hempred@chem.bg.ac.yu)

Припрема за штампу: Јелена и Зоран Димић,  
Светозара Марковића 2, 11000 Београд

Штампа: Завод за графичку технику Технолошко-  
металуршког факултета Београд, Карнегијева 4

Насловна страна и Интернет верзија часописа:  
Слободан и Горан Ратковић, [RatkovicDesign](http://RatkovicDesign)  
[www.ratkovicdesign.net](http://www.ratkovicdesign.net)  
[office@ratkovicdesign.net](mailto:office@ratkovicdesign.net)

## САДРЖАЈ

### ЧЛАНЦИ

**ИВАН ГУТМАН, ЈЕЛЕНА МАРКОВИЋ, БОРИС  
ФУРТУЛА**  
*IVAN GUTMAN, JELENA MARKOVIĆ, BORIS FURTULA*  
ФОТОГРАФИЈЕ АТОМА И МОЛЕКУЛА  
*PHOTOS OF ATOMS AND MOLECULES* \_\_\_\_\_ 114

**МАЈА ВИТОРОВИЋ-ТОДОРОВИЋ**  
*MAJA VITOROVIĆ-TODOROVIĆ*  
БИОЛОШКЕ МЕТЕ И МЕХАНИЗАМ ДЕЈСТВА  
САВРЕМЕНИХ БОЈНИХ ОТРОВА  
*THE BIOLOGICAL TARGETS AND MODE OF ACTION OF  
PRESENT-DAY CHEMICAL WARFARE AGENTS* \_\_\_\_\_ 116

**ИВАН Г. ДРАГАНИЋ**  
*IVAN G. DRAGANIĆ*  
ПРЕСОЛАРНА МАТЕРИЈА У РУКАМА ХЕМИЧАРА  
*PRESOLAR MATTER IN CHEMISTS HANDS* \_\_\_\_\_ 126

**ЈАГОШ РАДОВИЋ, ТАМАРА ПЕРУНОВИЋ**  
*JAGOŠ RADOVIĆ, TAMARA PERUNOVIĆ*  
КОМПОСТИРАЊЕ ОРГАНСКИХ МАТЕРИЈА ИЗ  
КОМУНАЛНОГ ОТПАДА  
*COMPOSTING OF MUNICIPAL WASTE ORGANIC  
FRACTION* \_\_\_\_\_ 129

**ВЕСТИ ИЗ ШКОЛЕ, ВЕСТИ ЗА ШКОЛЕ**  
**МИХАЈЛО ТЕМКИВ**  
*MIHAJLO TEMKIV*  
СЦЕНАРИО ЗА РЕАЛИЗАЦИЈУ ЧАСА  
«Анализа и синтеза»  
*SCENARIO FOR THE THEME: ANALYSIS  
AND SYNTHESIS* \_\_\_\_\_ 137

**ХЕМИЈА НА ИНТЕРНЕТУ**  
**АЛЕКСАНДАР ДЕКАНСКИ, ВЛАДИМИР ПАНИЋ,  
ДРАГАНА ДЕКАНСКИ**  
*ALEKSANDAR DEKANSKI, VLADIMIR PANIĆ, DRAGANA  
DEKANSKI*  
<http://www.organic-chemistry.org> \_\_\_\_\_ 139  
<http://www.webreactions.net> \_\_\_\_\_ 140



## УВОДНИК

Ове године Српско хемијско друштво обележава 110 година свог постојања и рада. Друштво годинама, већ традиционално, крајем новембра или почетком децембра, организује Свечану скупштину поводом дана свог оснивања - 15. новембра 1897. године (по старом календару!). Присутни чланови и гости Друштва имаће прилику да чују, поред поруке Председништва Друштва, и предавања два добитника прошлогодишњих медаља: Медаље за трајан и изванредан допринос науци и Медаље за прегалаштво и успех у науци. Све ће се завршити, по традицији, са интересантним прилозима из историје нашег Друштва. На овој свечаности биће уручене награде и признања најбољим дипломираним студентима хемије и хемијске технологије из целе Србије и заслужним члановима Друштва.

Свечана скупштина ће се одржати у четвртак, 6. децембра 2007. године у Свечаној сали Српске академије наука и уметности у Београду, Кнез Михаила 35, са почетком у 11 часова. Добродошли.

\* \* \*

На Трибини која је била организована у оквиру Априлских дана професора хемије, још 2001. године, донета је одлука да се у сваком септембарском броју Хемијског прегледа (бр. 4), објаве пропозиције које ће важити за такмичење ученика основних и средњих школа из хемије, које, по традицији, организује СХД. Од тада се, сваке године, објављује и листа освојених места  $\frac{3}{4}$  сваку школску управу у Србији, и то како у основним, тако и у средњим школама. Закаснили смо да ове податке дамо у броју 4, због чега их сад, у овом броју, стављамо у *Уводник*.

Према пропозицијама такмичења ученика број учесника на Републичком такмичењу у школској 2007/08. години дат је у следећој табели:

### Основна школа

Школска управа	VII	VIII
Крагујевац	3	3
Краљево	3	4
Лесковац	3	4
Ниш	4	4
Нови Сад	3	4
Пожаревац	3	3
Сомбор	3	3
Ваљево	3	3
Зајечар	3	3
Зрењанин	3	3
Београд	6	4
Чачак	3	3

Ранилуг	3	3
Косовска Митровица	3	3
Ужице	4	4
Крушевац	4	3

### Средња школа

Школска управа	I	II	III и IV
Крагујевац	3	3	3
Краљево	3	3	3
Лесковац	5	3	5
Ниш	3	4	4
Нови Сад	3	3	3
Пожаревац	3	3	3
Сомбор	3	3	3
Ваљево	3	3	3
Зајечар	3	3	3
Зрењанин	3	3	3
Београд	5	6	7
Чачак	3	4	4
Ранилуг	3	3	3
Косовска Митровица	3	3	3
Ужице	4	4	5
Крушевац	4	3	4

\* \* \*

На страницама овог броја наћи ћете и бројне интересантне чланке. Први је чланак о скенирајућој тунелској микроскопији. Циљ овог чланка је да читаоце *Хемијског прегледа*, а нарочито наставнике хемије, упозна с чињеницом да се данас овом техником могу видети фотографије атома и молекула, па чак и атома унутар појединачних молекула., таком да је приказано неколико карактеристичних фотографија. У другом чланку прочитаћете новије информације о хемијском оружју, што подразумева бојне отрове заједно са системима за њихову примену у чланку «Биолошке мете и механизам дејства савремених бојних отрова». У овом *Хемијском прегледу* моћи ћете прочитати и чланак о томе да је NASA мисија хемичарима током ове године успела да обезбеди неколико милиграма такозване звездане прашине. Приочитајте и чланак о компостирању, које је важна метода искоришћавања органске фракције комуналног отпада и које представља значајан корак у смањивању запремине отпада који се одлаже на депоније.

Ратко М. Јанков



## ЧЛАНЦИ

Иван ГУТМАН, Јелена МАРКОВИЋ, Борис ФУРТУЛА,  
Природно-математички факултет Крагујевац (e-mail: gutman@kg.ac.yu)

### ФОТОГРАФИЈЕ АТОМА И МОЛЕКУЛА

*Најмање два века хемичари знају да је материја изграђена из атома и молекула. До недавно се сматрало да су атоми и молекули толико ситни да се ни на који начин не могу видети. После открића скенирајуће тунелске микроскопије у осамдесетим годинама прошлог века ова тврдња више није тачна: данас се могу направити фотграфије атома и молекула, па чак и атома унутар појединачних молекула. Циљ овог чланка је да читатељце "Хемијског прегледа", а нарочито наставнике хемије, упозна с овом чињеницом, те да им на располагање стави неколико карактеристичних фотграфија.*

#### СКЕНИРАЈУЋА ТУНЕЛСКА МИКРОСКОПИЈА

Због познатог дуализма талас-материја (о чему се може опширније прочитати у уџбеницима [1, 2]) снопови електрона понашају се као таласи. Ова чињеница је још у тридесетим годинама прошлог века искоришћена за конструкцију такозваног *електронског микроскопа*. Помоћу овог уређаја могу се посматрати предмети много мањих димензија од оних који се могу видети на обичном (оптичком) микроскопу. Зато је електронски микроскоп нашао бројне примене у медицини и биологији, као и у неким областима физике и физичке хемије.

У осамдесетим годинама прошлог века учињен је један значајан, могло би се рећи: револуционаран, напредак у овој техници, открићем такозване *скенирајуће тунелске микроскопије* (енглески: Scanning Tunneling Microscopy), скраћено: СТМ. То су заједнички остварили немачки научник Герд Бининг (Gerd Binnig, 1947-), и швајцарски научник Хајнрих Рорер (Heinrich Rohrer, 1963-). Њих двојица су за своје откриће, заједно са конструктором првог електронског микроскопа Ернстом Руском (Ernst Ruska, 1907-1988), године 1986. добили Нобелову награду за физику.

У најкраћим цртама скенирајући тунелски микроскоп ради на следећи начин. Метална игла (најчешће од злата) се постави у непосредну близину (на растојању од око једног нанометра) од површине која се испитује. Између игле и испитиване површине одржава се одређена напонска разлика. Прецизним, електроником вођеним, поступком игла се помера изнад испитиване површине и региструје се струја

која том приликом настаје. Ова струја је последица једне квантно-механичке појаве познате као *тунелски ефекат* [1, 2]. Анализом јачине струје у односу на положај игле може се реконструисати изглед испитиване површине. Прецизност СТМ методе је толико велика да се могу препознати појединачни атоми на површини узорка; о томе касније. Опширније у скенирајућој тунелској микроскопији може се наћи у чланку [3], недавно објављеном у „Хемијском прегледу“.

#### КАКО СЕ ФОТОГРАФИШУ АТОМИ И МОЛЕКУЛИ

Свима је познато да особа коју фотографишу треба да мирује, да би слика испала добро. Сличан захтев постоји и када желимо да фотографишемо атоме и молекуле, једино га је знатно теже остварити. Атоме и молекуле не можемо замолити да се за тренутак, док их сликамо, умире. Да би се атоми и молекули што мање и што спорије кретали потребно је снизити њихову температуру. Зато се, кад год је то могуће, СТМ фотграфије атома и молекула праве на веома ниским температурама, реда неколико десетина келвина.

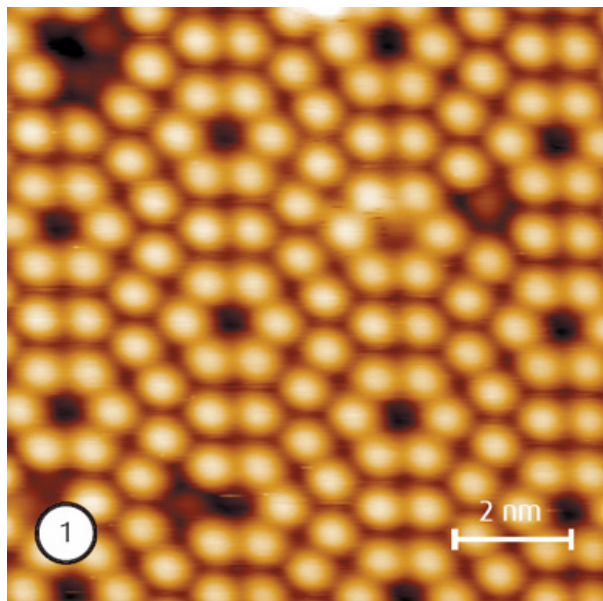
Други, за хемију интересантнији, начин „умиривања“ молекула јесте да се они адсорбују на површину неког метала. Тако „заробљени“ молекули се мало или нимало не крећу и погодни су за снимање. Недавно је успело и фотографисање молекула у покрету и током хемијске реакције, о чему такође постоји чланак [4] у „Хемијском прегледу“.

#### ФОТОГРАФИЈЕ

Данас се на интернету могу пронаћи бројне СТМ фотграфије атома и молекула. Читатељима „Хемијског прегледа“ који за то имају прилику, препоручујемо да их сами потраже. Довољно је у претраживач уписати „STM molecule“. О овом одељку приказујемо и укратко коментаришемо неколико таквих фотграфија – једну на којој се виде атоми, две на којој се виде појединачни молекули, и једну на којој се виде појединачни атоми у молекулу.

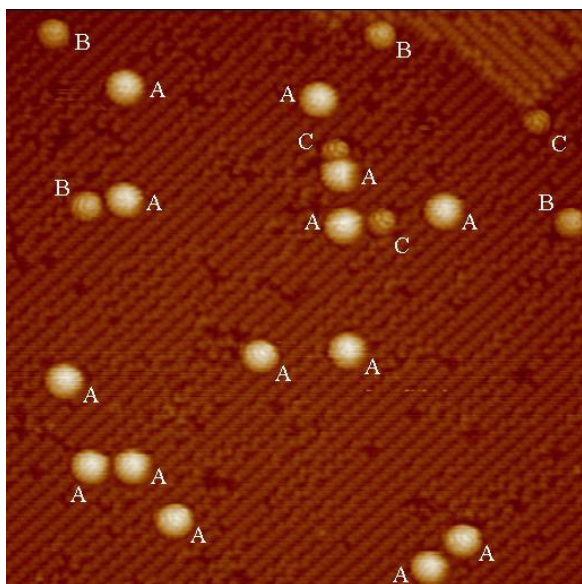
На слици 1 се види површина кристала силицијума. Лепо се уочавају појединачни атоми и њихов правилан распоред у кристалној решетки. Пажљиво

вијим посматрањем уочићемо и неправилности у распореду атома, такозване кристалне дефекте.



Слика 1. Кристална решетка силицијума.

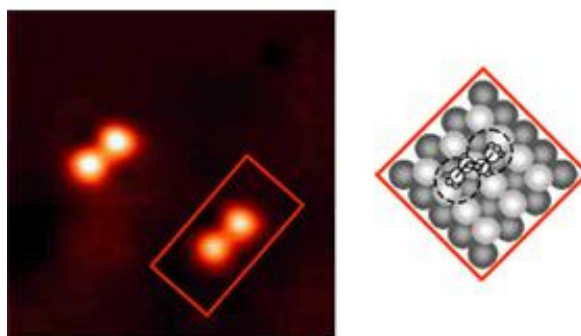
На слици 2 се виде молекули фулерена, адсорбовани на површини сребра (слова А, В, С су, наравно, дописана накнадно). Фулереи су молекули састављени од већег броја угљеникових атома, формуле  $C_n$ . Словом А су означени молекули са шездесет угљеникових атома,  $C_{60}$  док молекули означени са В и С имају мање од шездесет атома (што се и голим оком лако препознаје).



Слика 2. Молекули фулерена ( $C_n$ ) адсорбовани на површини сребра.

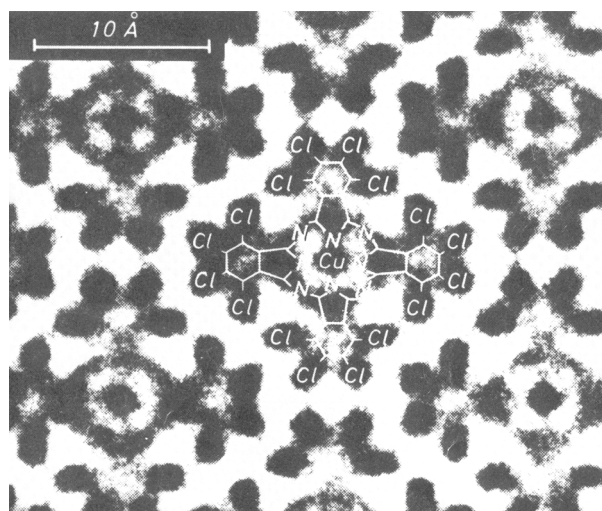
На слици 3 (с леве стране) је фотографија двају молекула транс-бутена,  $CH_3CH=CHCH_3$ , адсорбованих на површини паладијума. Свако светло поље одговара групи  $CH_3CH$ , а између два суседна светла поља је двогуба веза  $C=C$ . Дијаграм с леве стране (који није фотографија) илуструје начин на који су моле-

кули транс-бутена адсорбовани на кристалној решетки метала.



Слика 3. Лево: Два молекула транс-бутена адсорбована на површини паладијума. Десно: Скица која илуструје начин адсорпције транс-бутена на кристалној решетки паладијума

На слици 4 видимо фотографију молекула хлорираног бакар(II)фталочијанина. На једном од молекула накнадно су уписани симболи одговарајућих атома. Лако се препознају атоми бакара и хлора, а атоме хлора можемо чак и пребројати. Да би се уочили остали атоми потребно је мало више маште.



Слика 4. Молекули хлорираног бакар(II)фталочијанина; поједини атоми у молекулу, нарочито бакар и хлор, се добро распознају.

## ЗАКЉУЧАК

Давнашњи сан хемичара да виде атоме и молекуле је остварен.

Abstract

PHOTOS OF ATOMS AND MOLECULES

Ivan Gutman, Jelena Marković, Boris Furtula

Faculty of Science Kragujevac, Serbia

By means of scanning tunnelling microscopy (STM) it is possible to make photographs of atoms and molecules, as well as atoms within molecules. The basic principles of STM are outlined and a few photographs shown and briefly commented.

## ЛИТЕРАТУРА

- В. Вукановић, *Айомисџика*, Научна књига, Београд, 1977, поглавље 6.  
С. Мацура, Ј. Радић-Перић, *Айомисџика*, Службени лист СЦГ, Београд, 2004, поглавље 8.

- М. Р. Радовић, Н. Бундалески, З. Љ. Ракочевић, Сканирајући тунелски микроскоп. Примена за анализу површина чврстог тела, Хем. Преглед 44 (2003) 14.  
И. Гутман, С. Станковић, Б. Чабрић, Н. Стевановић, Хемијска реакција посматрана помоћу електронског микроскопа, Хем. Преглед 45 (2004) 26.



Маја ВИТОРОВИЋ-ТОДОРОВИЋ, истраживач-сарадник, Војнотехнички институт, Београд (email: mvitod@chem. bg. ac. yu)

## БИОЛОШКЕ МЕТЕ И МЕХАНИЗАМ ДЕЈСТВА САВРЕМЕНИХ БОЈНИХ ОТРОВА

Бојни отрови су хемијска једињења која се користе у војним операцијама у намери да усмрте, озбиљно повреде или онеспособе изложене особе, испољавајући своје физиолошко дејство. Термин “хемијско оружје” подразумева бојне отрове заједно са системима за њихову примену. У поређењу са конвенционалним оружјем, релативно мала количина савремених бојних отрова је довољна да усмрти огроман број људи. Стога је хемијско оружје, заједно са нуклеарним и биолошким класификовано као оружје за масовно уништавање. Паралелно са развојем бојних отрова, развијала су се и средства њихове примене. Развојем пројектила дугог домета, пуњених бојним отровима, који могу да носе агенс далеко од оригиналног места сукоба, створена је још већа опасност од оружја за масовно уништавање. Бојни отрови су се дуго сматрали једињењима за која постоји само војни интерес. Управо због наведених карактеристика (мале количине изазивају брзо тровање великог броја људи, релативно лако се примењују) бојни отрови претстављају ефикасно оружје за терористичке акције. Производња бојних отрова више није тајна. У војним учбеницима, страниој литератури и на интернету је лако доћи до података о синтези ових једињења а неке од полазних супстанци за синтезу се могу наћи на слободном тржишту. Терористички напади нервним отровом сарином у Матсумоту и Токију средином деведесетих година прошлог века, претстављају потврду овакве ситуације, а догађаји 11. септембра 2001. године, иако се не тичу употребе хемијског оружја, потврдили су намеру терористичких организација да повећају обим напада и број жртва.

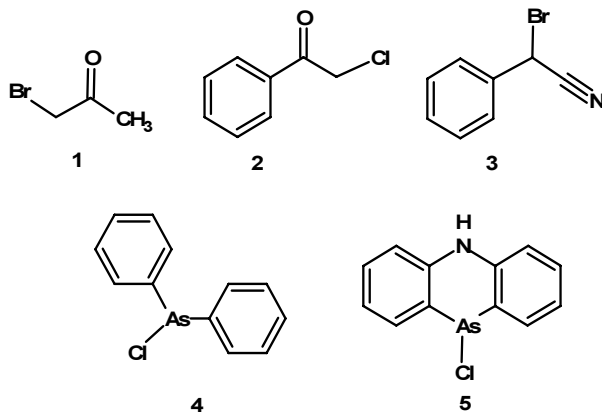
У овом чланку је описан механизам деловања одабраних бојних отрова, тј. једињења из ове групе која имају највећи војни и цивилни значај. Једињења су изабрана на основу токсичности, обима производње и складиштења као и вероватноће употребе у будућим сукобима.

### ПОДЕЛА БОЈНИХ ОТРОВА

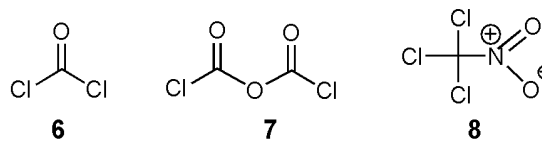
Постоји више различитих критеријума на основу којих се може извршити класификација бојних отрова. Данас се највише користи подела према физиолошком одговору организма који изазивају. Ова подела је додатно корисна, са обзиром да једињења сличне хемијске структуре изазивају сличан физиолошки одговор. На основу тога, могу се разликовати пет група бојних отрова [1]:

1. Надражљивци (иританти) обухватају две подгрупе једињења: сузавце (лакриматоре) као што су бромацетон, хлорацетофенон и бромбензилцијанид и кијавце (стернутагоре) - тровалентна једињења арсена, дифенилхлорарсин (Кларк I (Clark), DA), дифениламинхлорарсин (адамсит, DM) (Сл. 1.). Лакриматори или сузавци су најстарије познато хемијско оружје. Они су штетни по здравље само под екстремним условима - високим концентрацијама и дугим периодима излагања. Тада проузрокују слично оштећење очију и плућа као фозген. Такође, 2-хлоробензилиден малонитрил (CS) и дихлордиметилетар (коришћен у Првом светском рату, а данас важан као интермедијер у хемијској индустрији) имају канцерогено дејство. Са неким изузецима, надражљивци који су се примењивали у Првом светском рату, данас су превазиђени са војне тачке гледишта.
2. Загушљивци (Сл. 2.) су бојни отрови који оштећују плућа (изазивају едем плућа); овој групи припадају халогеновани деривати угљене киселине (фозген и дифозген) и халогеновани нитроалкани (трихлорнитрометан).
3. Крвни отрови, чији су најважнији представници цијановодоник и хлорцијан. Примена ових једињења у модерном сукобу је спорна, са обзиром да се не могу постићи довољне борбене концентрације и имајући у виду постојање органофосфатних једињења која такође имају високу токсичност али далеко боље физичко-хемијске карактеристике.

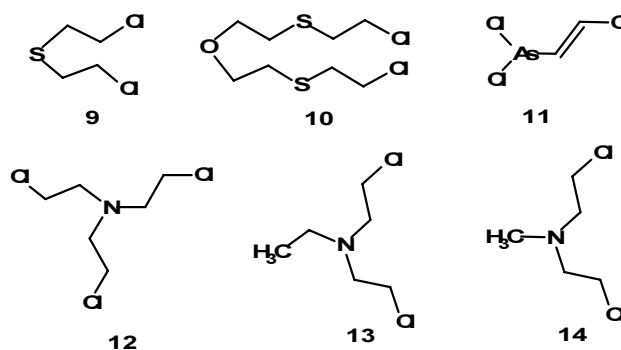
- Пликавци. Постоје три основне групе пликаваца: халогеновани тиоетри (S-иперит), халогеновани алифатични амини (N-иперит) и моноалкилдихлорарсини (лузит) (Сл. 3.).
- Нервни отрови су алкил естри фосфатне и фосфонатне киселине (Сл. 4.).



Слика 1. Бојни отрови који припадају групи надражљиваца (иританата): бромацетон (1), хлорацетофенон (2), бромбензилцијанид (3), дифенилхлорарсин (4) и адамсит (5).



Слика 2. Бојни отрови који припадају групи загушљиваца: фозген (6), дифозген (7) и трихлорнитрометан (8).

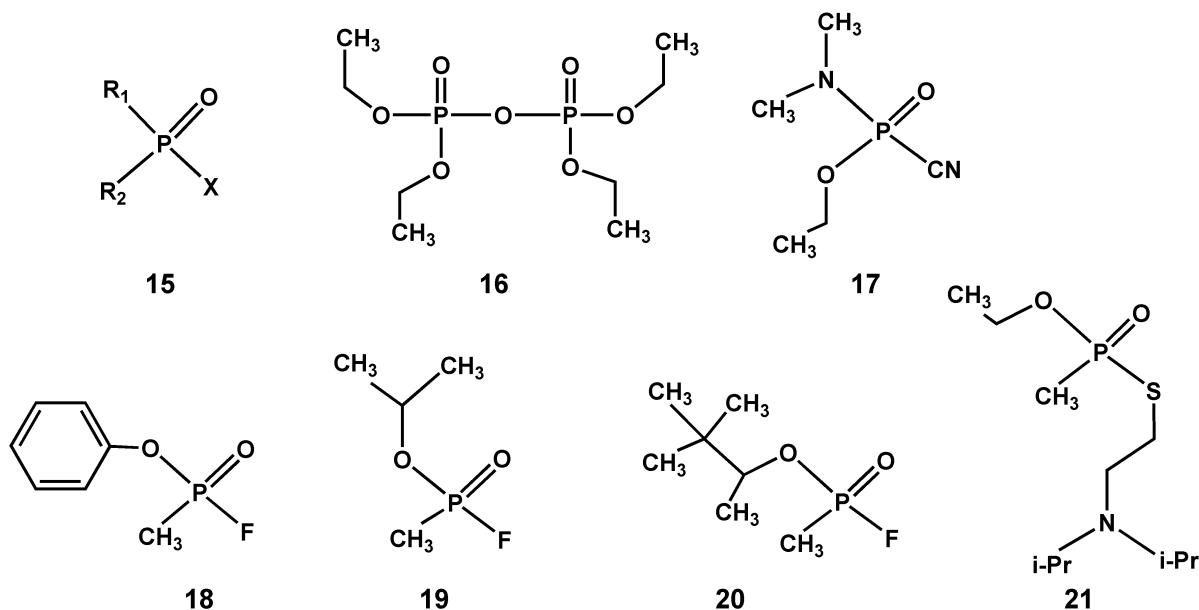


Слика 3. Бојни отрови који припадају групи пликаваца: S-иперит (9), бис-(2-(2-хлороетил)етил)етар (10), лузит (11), N-иперит (12), етилбис(2-хлороетил)амин (13) и метилбис(2-хлороетил)амин (14).

## ИСТОРИЈАТ УПОТРЕБЕ ХЕМИЈСКОГ ОРУЖЈА

Употреба отровних једињења или материјала (најчешће биљног порекла) који их садрже датира још од преисторијских времена [2]. Нпр. 200. године пре Христа Картагињани су користили корење би-

љке мандрагора (буника), чији су активни састојци скополамин и атропин, да би затровали вино својих непријатеља. У биткама средњег века се често користило дим који садржи арсен. Постоје подаци да је овакво оружје употребио Јанко Хуњади 1570. године, бранивши Београд од Турака. Међутим, прва масовна употреба хемијског оружја догодила се 22. априла 1915. године, када су Немачке снаге употре-



Слика 4. Нервни бојни отрови: општа структура органофосфата нервно-паралитичког дејства (15), тетраетилпирофосфат, ТЕРР (16), табун (17), циклосарин (18), сарин (19), соман (20) и VX (21).

биле хлор у нападу код Ипра (Ypres) у Белгији; пар месеци касније први пут је употребљен и фозген, такође од стране Немачке армије. Крвне отрове цијановодоник и хлорцијан је први пут употребила 1916. године Француска армија. Пликавац, S-иперит је први пут употребљен 12. јула такође код Ипра где су Немци током десет дана напада испалили више од милион граната пуњених S-иперитом на савезничке трупе. Након тога је он масовно коришћен од обе стране и био је узрок за више од 80% документованих хемијских повреда. S-иперит је први коришћени агенс који не делује само преко плућа, већ и преко коже. У то време већина војника је била опремљена само заштитним маскама, тако да се број повреда узрокован бојним отровима значајно повећао након увођења овог агенса. Процењено је да је током првог светског рата око 1 200 000 војника било изложено дејству S-иперита, а око једној трећини од овог броја војника је била потребна продужена медицинска нега [3]. Током италијанске кампање у Етиопији (1935-36) италијанске трупе су употребиле S-иперит у великим количинама против незаштићених нативних војника.

Упркос производњи великих количина бојних отрова, они нису коришћени масовно у другом светском рату (изузетак претставља инвазија Јапана на Кину, када су употребљени фозген, S-иперит и луизит) због чега се овај рат често назива "невођен хемијски рат" [2, 3]. Међутим, у децембру 1943. године савезнички брод који је носио велике количине S-иперита је експлодирао у луци код Барија (Италија) што је довело до дисперговања отрова и изазвало више од 600 случајева тровања [3]. Након другог светског рата велике количине S-иперита су бачене у Балтичко море. Скандинавски рибари су понекад случајно извлачили на површину гранате пуњење овим отровом, при чему је долазило до контаминације [3].

Оптужбе и извештаји који се тичу употребе хемијског оружја су били чести након II светског рата, од којих је употреба S-иперита и иританата од стране Египатских снага у Јемени (1963-67) најбоље документована [3]. У Вијетнамском рату (1961-1970) обе стране су користиле иританте хлороацетофенон и адамсит. Недавно, најмасовнија употреба S-иперита се десила од стране Ирачке армије против Иранских војника, а затим против њихове курдске популације (1983-88). Преко 100 000 Иранаца је отровано S-иперитом и једна трећина жртва и даље пати од здравствених последица проузрокованих његовом употребом. У једном нарочито страшном догађају око 5000 курдских цивила је настрадало у селу Халабја (Halabja) 1988. године. У масакру је идентификовано неколико бојних отрова укључујући S-иперит и сарин. И коначно, употреба сарина од стране јапанске религиозне секте Аум Шинрикио (Aum Shinrikiyo) 1994. у Матсумоту и 1995. године у Токијској подземној железници, претставља сурову опомену

човечанству на велику опасност од употребе хемијског оружја од стране терористичких организација.

## S-ИПЕРИТ, ГЛАВНИ ПРЕДСТАВНИК ПЛИКАВАЦА

*Бис*(2-хлороетил)тиоетар (S-иперит) је пликавац од највећег војног значаја. Ово једињење су синтетисали 1822. Деспрец (Despretz) и 1860. године Ниман (Niemann) и Гутри (Guthrie). Они су запазили типично пликавачко дејство овог једињења. Мејер (Meier) је синтетисао S-иперит високе чистоће 1866. године. S-иперит је добио име према месту Ипру (Ypres) у Белгији где је први пут употребљен. S-иперит се обележава са HD према војном коду САД и ова ознака се користи и у западноевропским државама. Друга имена овог једињења су сумпорни мастард (према мирису) и Лост, што претставља акроним имена немачких хемичара Ломела (Lommel) и Штајнкопфа (Steinkopf) који су испитивали могућности војне употребе овог једињења. *Бис*-(2-(2-хлороетил)етил)етар (агенс Т) има слично физиолошко дејство као S-иперит. Такође, постоје и азотни аналози S-иперита: етилбис(2-хлороетил)амин, метилбис(2-хлороетил)амин и *иприс*(2-хлороетил)амин (N-иперит). Чист S-иперит је провидна безбојна течност без мириса ( $T_f = 14,4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_k = 215\text{ }^\circ\text{C}$ ). Техничке нечистоће дају S-ипериту тамни уљасти изглед и типичан мирис на сенф или бели лук. Азотни иперит или N-иперит мирише на рибу. S-иперит је слабо растворан у води али се добро раствара у етанолу и органским растварачима. Иако је првобитно синтетисан за војне сврхе, N-иперит и његови аналози имају далеко већи значај као терапеутска средства. Јак цитотоксични ефекат ове групе једињења је користан у терапији рака [4]. Неки азотни иперити се и даље користе као цитостатици као што су циклофосфамид, мелфалан и хлорамбуцил (Сл. 5.).

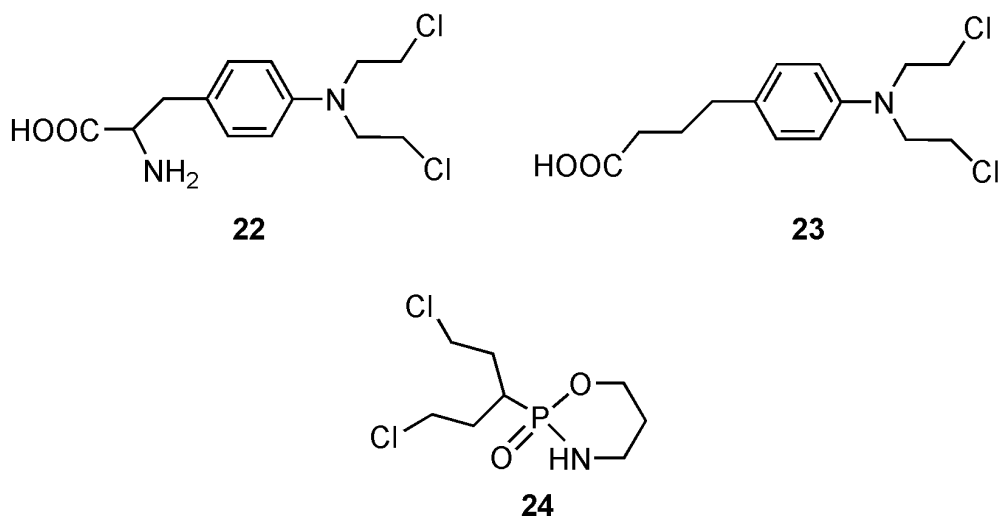
### *Симптоми акутног тровања S-иперитом*

Први контакт са S-иперитом је безболан и једино што се може приметити је мирис на бели лук или сенф. Период без симптома траје 3-5 часова. Трајање овог интервала је обрнуто пропорционално са апсорбованом дозом отрова. Максимални интензитет симптома се постиже неколико часова након појаве првих симптома. Токсичност S-иперита као оне способљавајућег агенса има много већи значај него његова способност да изазове леталне ефекте, у смислу LD<sub>50</sub> вредности (види табелу 1.) Најчешће лезије се јављају на очима, респираторном тракту и кожи [3, 5, 6].

Очи су најосетљивији орган на дејство S-иперита. На прагу доза пара (50 mg min/m<sup>3</sup> (IC<sub>50</sub><sup>1</sup>)) јавља се коњуктивитис, гребање под очним капцима и сузење очију 4-12 сати након излагања. На вишим дозама (>200 mg min/m<sup>3</sup>) 3-12 сати након излагања јављају се едеми, оштећење вида и фотофобија. Овакво стање се поправља након 1-2 недеље. Дозе пара S-

1 Вредност IC<sub>50</sub> претставља концентрацију паре једињења у ваздуху у јединици времена која је потребна да се изазове одређен физиолошки ефекат (нпр. стварање пликова) код 50 % испитиване популације.





Слика 5. Аналоги N-иперита који се користе у терапији рака као цитостатици: мелфалан (22), хлорамбуцил (23) и циклофосфамид (24).

иперита веће од 400 mg min/m<sup>3</sup> резултују озбиљним оштећењем очију [5, 7].

Инхалација S-иперита углавном утиче на горњи део респираторног тракта. Након периода без симптома јавља се иритација дисајних путева, промуклост, кијање и кашаљ. Излагање средњим дозама резултује лакримацијом, губитком мириса и укуса. Излагање веома великим дозама проузрокује оштећења и едеме горњих и доњих дисајних путева и некротична разарања ткива. Највећу компликацију претстављају респираторне инфекције дисајних путева [5].

Три фактора одређују доступност коже за S-иперит: температура, влажност коже и анатомска локација. На прагу доза пара (100-300 mg min/m<sup>3</sup>) се јављају дермални симптоми као што су свраб и црвенило. На вишим дозама пара (1000-2000 mg min/m<sup>3</sup>) почиње формирање пликова између епидермиса и дермиса. Кератиноцити<sup>1</sup> су главна мета S-иперита. Након повлачења пликова на контаминираним местима годинама може да остане хипер- или хипопигментација коже [5].

S-иперит се такође назива “радиомиметичким отровом”; симптоми системског тровања су веома слични онима проузрокованим зрачењем или хемотерапијом. Излагање ниским дозама може да изазове главобољу, мучнину, повраћање и губитак апетита. Веће дозе излагања озбиљно оштећују гастроинтестинални тракт и коштану срж. Ово може да проузрокује супресију имуног система, леукопенију, грозницу и у веома озбиљним случајевима ексцитацију централног нервног система са конвулзијама [5, 8].

#### Токсикокинетика

S-иперит је веома липофилан и стога лако пролази кроз епителијална ткива. Брзине пенетрације

течног S-иперита мерене *in vitro* (71-294 g/cm<sup>2</sup>/h, хумана кожа) и *in vivo* (60-240 g/cm<sup>2</sup>/h) су сличне [5, 9]. Двадесет микрограма течног S-иперита по квадратном центриметру коже је довољно да изазове пликове али само 4 микрограма S-иперита у парном стању изазива исти ефекат. Ово очигледно неслагање се може објаснити испаравањем око 80% течног S-иперита пре пенетрације кроз кожу [5]. Такође, влажни услови и топлота повећавају брзину пенетрације кроз кожу и стога драстично повећавају токсичност [9]. Преосталих 20% S-иперита који није испарио пролази кроз кожу, а од ове количине апсорбованог једињења 10-20 % остаје фиксирано за макромолекуле у кожи, док се 80-90 % брзо дистрибуира по организму циркулацијом [3, 5]. Аутографске студије са обележеним <sup>32</sup>S-иперитом су показале да се код мишева повећана радиоактивност детектује у назалном региону, затим бубрезима, јетри и цревима након перкутане или интравенозне администрације [5, 10]. Код људи, нехидролизован S-иперит може да буде присутан у мозгу и масним наслагама чак и неколико дана након излагања.

Доступно је само неколико података о биотрансформацијама S-иперита код људи. Недавна испитивања су показала да се 60 % примењене дозе ренално екскретује у току 24 часа. Идентификовани метаболити потичу од реакција коњугације са глутатионом, хидролизе и директне оксидације атома сумпора. Тиодигликол сулфоксид, 1,1'-сулфонилбис[2-S(N-ацетилцистеинил)етан], 1,1'-сулфонилбис[2-S(метилсулфинил)етан] и 1-метилсулфинил-2-[2-(метилтио)етилсулфонил]етан су најзаступљенији метаболити. За два последња метаболита се сматра да су производи деловања β-лиаза и претпоставља се да могу да буду дијагностички и форензички индикатори тровања S-иперитом [11].

<sup>1</sup> Кератиноцити су ћелије од којих се састоји први слој коже, епидерм. Они чине 90 % од укупног броја ћелија који се налази у епидерму.

## Механизам деловања S-иперитија

Постоје три основне теорије о механизму деловања S-иперита. Раније се сматрало да реакције S-иперита са протеинима и инхибиција неколико ензима, нарочито хексокиназе (EC 2. 7. 1. 2) претстављају најважнија биохемијска оштећења [12]. Међутим, ниво алкиловања који је потребан за инхибицију ензима *in vitro* није добро корелисан са дозама S-иперита потребним да изазову настајање пликова. Додатно, инхибиција хексокиназе алкиловањем се одвија у року од минута, што би било очекивано за резултатна хелијска оштећења. За разлику од тога, оштећење ткива проузроковано *in vitro* и *in vivo* S-иперитом се појављује неколико часова након контаминације [13].

Друге теорије су узимале у обзир трошење глутатиона и липидну пероксидацију. S-иперит реагује са глутатионом. Смањене концентрације глутатиона повећавају количину ендогено створених реактивних кисеоничних врста ( $ROS^1$ ) што даље проузрокује липидну проксидацију и оштећење хелија. Међутим, латентни период до хелијске смрти није у сагласности са брзим ефектима S-иперита на смањење количине глутатиона [14, 15].

Данас најшире прихваћена теорија основе токсичних ефеката S-иперита предлаже да су они последица реакција алкиловања хелијских конституента, углавном DNK и у мањој мери RNK, протеина и липидних мембрана [5]. Ове реакције резултују физиолошким, метаболичким и генетским опадањем хелијских функција. Иако S-иперит показује ограничену растворљивост у води, биотрансформација S-иперита је вођена његовим реакцијама у воденом медијуму. Сваки 2-хлоретил супституент S-иперита подлеже интрамолекуларској циклизацији ( $Sn1$ ) тј. отпуштању хлоридног аниона при чему настаје етиленсулфонијум катјонски интермедијер (Сл. 6.), који може да се отвори и тако настаје реактивни карбокатион који веома лако реагује са нуклеофилима као што су DNK, RNK протеини и други молекули. Хелијско једро претставља најосетљивију хелијску компоненту на S-иперит. Са обзиром да DNK функционише као јединствена јединица током хелијске деобе, алкиловање DNK има много већи утицај на хелијске функције и опстанак него алкиловање RNK и протеина. Пуринске и пиримидинске базе на DNK се лако алкилују на физиолошком рН. Иако се сви атоми азота и кисеоника нуклеинских база могу алкиловати, позиција N7 гуанина се најлакше алкилује зато што претставља најнегативније место на DNK [3]. Око 1, 3 % хуманог генома, који укључују и прото-онкогене,<sup>2</sup> су области богате гуанином. 7-(2-Хидроксиетилтиоетил)гуанин (7-НЕТЕ-G) (Сл. 6.) чини 61 % од свих производа алкиловања [16]. При концентрацији S-иперита од 2,3  $\mu M$ , од прилике један 7-НЕТЕ-G на милион нуклеотида се ја-

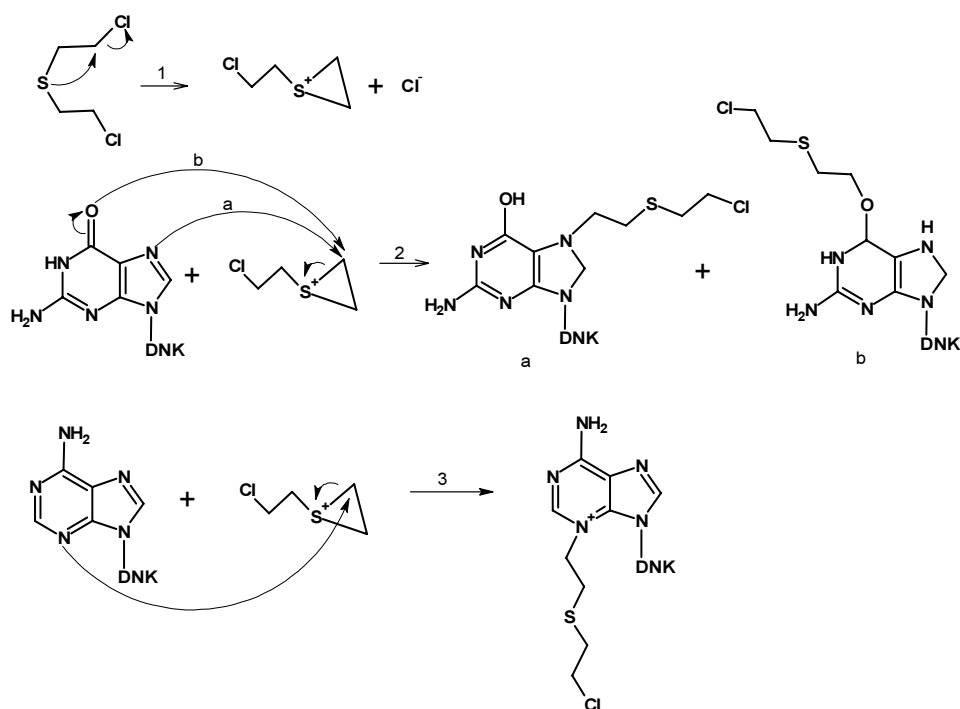
вља [17]. Остала алкиловања се дешавају на позицији 3 аденина (16 %) и на O6 позицији гуанина (0, 1 %) (Сл. 6.). Такође, друга 2-хлоретил група S-иперита може да алкилује следећи гуанински остатак у близини, на истом или супротном ланцу DNK што резултује интра- или интермолекуларним повезивањем. Око 17 % свих производа алкиловања укључује два гуанина (G-алкил-G) било на истом или супротном ланцу DNK.

Након излагања S-ипериту хелије покушавају да поправе оштећену DNK или долази до хелијске смрти. Хелијска смрт кератиноцита може бити изазвана апоптозом, некрозом или терминалном диференцијацијом [5]. Критична тачка одлуке за ова три процеса је активација једарног ензима поли(ADP)рибоза полимеразе, тип I (PARP I, EC 2. 4. 2. 30). Озбиљна оштећења DNK проузрокована високим концентрацијама S-иперита јако активирају PARP I што даље доводи до трошења никотинамидаденин динуклеотида ( $NAD^+$ ), супстрата овог ензима. Трошење  $NAD^+$  инхибира гликолизу што нарушава стварање енергије у хелији и доводи до ослобађања ткивних протеаза. Аденозинтрифосфат (ATP) се такође троши током ресинтезе  $NAD^+$ . Смањење нивоа ATP-а у хелији као и отпуштање протеаза проузрокују некроичну хелијску смрт. Претпоставља се да отпуштене ткивне протеазе нарушавају дермално-епидермалну везу што може да буде главни узрок стварања пликова. Очување високих нивоа  $NAD^+$  никотинамидом, инхибитором PARP I, може спречити хелијску смрт у првим часовима након излагања. Међутим, инхибиција PARP I спречава поправљање DNK. Према томе, оштећење DNK ће изазвати хелијску смрт апоптозом. Благ генотоксични стрес проузрокован S-иперитом умерено активира PARP I и стимулише поправку DNK. Уколико се оштећења DNK не могу поправити хелија иницира апоптозу.

S-иперит је генотоксичан зато што реагује са DNK. Оштећења DNK су важан први корак у канцерогенези. Иако већина хелија поседује ефективне механизме за поправљање оштећења DNK, ови механизми не морају увек да буду ефикасни у случају оштећења изазваних S-иперитом. Претпостављено је да мутагени ефекти S-иперита потичу делимично од формирања O6-(2-етилтиоетил)гуанина. O6-етилтиоетилгуанин је лош супстрат за ензим који поправља DNK, O6-алкилгуанин-DNK алкилтрансферазу (EC 2. 1. 1. 63) [5, 18]. Стога, алкиловања на позицији O6 гуанина могу да буду најважније мутагене лезије [5]. Међутим, само је ограничен број података доступан о специфичним мутацијама које ствара S-иперит. Мутације на туморсупресорским или онкогенима могу да фаворизују пролиферативну активност хелије. Најјачи доказ за хуману карциногеност потиче из студија радника у фабрикама које су производиле S-иперит.

1 Скраћеница ROS претставља акроним од енглеског назива "reactive oxygen species", која се код нас такође користи.

2 Прото-онкогени кодирају протеине који регулишу раст и диференцијацију хелија.



Слика 6. Интрамолекуларна циклизација S-иперита и настајање етиленсулфо- нијум јона (1), алкиловање гуанина (2) на положају N7 (а) и положају O6 (б), и алкиловање аденина на положају N3 (3).

## ЛУИЗИТ, ПЛИКАВАЦ КОЈИ САДРЖИ АРСЕН

Органоарсенова једињења су подељена у две групе: стернутатори (надражљивци и кијавци) који примарно производе иритацију носа и грла, и пликавце који нападају било који део тела са којим течност или пара овог типа оргоаноарсеновог једињења дође у контакт. Диалкилхалоген арсени имају јако надражујуће дејство док моноалкилдихалогенарсени имају јако пликавачко дејство. Главни представници надражљиваца су дифенилхлорарсин (Clark I), дифенилцијаноарсин (Clark II) и дифениламинхлорарсин (адамсит) (Сл. 1.). Добро познати представник оргоаноарсенових једињења који спада у групу пликаваца је 2-хлоретенилдихлорарсин (луизит) (Сл. 3.). Луизит је добио назив по америчком хемичару Ли Луису (Lee Lewis) чија су истраживања ово једињење сврстала у ужи избор за бојни отров [1].

Пликавачко дејство моноалкилдихалоген арсина је највише изражено код једињења чије су алкил групе у положају 2 халогеноване. Са продужењем алкил групе опада пликавачко дејство. Луизит делује на кожу и као инхалациони отров оштећује дисајне органе. Сматра се да је настајање пликова последица инхибиције пируват оксигеназе. Инхибиција ензима се остварује формирањем стабилних тиаорсенитних комплекса са вициналним –SH групама на ензиму. Осим пируват оксигеназе луизит инхибира и хексокиназу (EC 2. 7. 1. 2), сукцинат дехидрогеназу (EC 1. 3. 5. 1),  $\alpha$ -кетоглутарат дехидрогеназу (EC 1. 2.

4. 2), малат дехидрогеназу (EC 2. 3. 1. 8) и АТФ-азу [1, 19].

Луизит брже продира у кожу од пликаваца типа S-иперита или N-иперита. Непосредно после контакминације коже без латентног периода настају исти стадијуми оштећења као и у случају тровања S-иперитом. Иако су некротична разарања ткива луизитом дубље захваћена него у случају интоксикација S-иперитом, епидерм се релативно брже обнавља, па су опасности од секундарних инфекција мање. Луизит делује као инхалациони отров најпре на горње дисајне органе. Симптоми тровања одговарају симптомима тровања S-иперитом. Перорална тровања овим једињењем након неколико часова могу да резултују леталним исходом [1].

Војска САД је велику наду полагала у луизит као бојни отров због његовог брзог пликавачког дејства, тако да је 1918. године у близини Кливленда (Cleveland) веома брзо подигнуто постројење за његову производњу. Међутим, због незадовољавајуће стабилности и физичко-хемијских карактеристика, Американци су били приморани да залихе од 150 тона луизита униште потапањем у океан. Оргоаноарсенова једињења су данас превазиђена са војне тачке гледишта, међутим није искључена могућност да особе које раде у складиштима преосталих залиха бојних отрова или на местима где је закопан овакав отпад осете хроничне здравствене последице [1, 19].

## ОРГАНОФОСФАТИ – НЕРВНИ ОТРОВИ

Нервни отрови припадају великој групи оргоанофосфатних једињења (OP) која укључује инсекти-

циде, пламене ретарданте, пластификаторе, омењиваче, емулгаторе, адитиве за уља и лекове за третирање болести као што су глауком или мијастенија гравис. Бојни отрови органофосфатног типа спадају у најтоксичнија синтетичка једињења (Табела 1). Илустрације ради, 10 mg VX-а (*O*-6-етил-*S*-диизопропиламиноетил метилфосфонотиоат), што одговара капи величине главе чиоде, изазива леталне ефекте за одраслу особу у року од 20 минута након перкутане контаминације. Упркос томе што су присутна око 60 година, колико је отприлике и познат њихов основни механизам деловања и споредни здравствени ефекти, органофосфатна једињења настављају да буду предмет многих истраживања. Нпр. претраживање на МЕДЛАЈНУ<sup>1</sup> (MEDLINE, MEDical Literature on liNE) из августа 2005. године са уносом "organophosphates" даје око 5000 референци за последњих пет година, што је више од 1/4 свих цитата од средине педесетих година до 2000. године [20].

Немачки хемичар Герхард Шредер<sup>2</sup> (Gerhardt Schrader) је заслужан за откриће опште хемијске структуре антихолинестераза<sup>3</sup> органофосфатног типа и за синтезу првог комерцијалног ОР инсектицида (Бладан, који је као активни састојак садржавао тетраетилпирофосфат, ТЕРР) као и за синтезу најпознатијег инсектицида паратиона 1944. године и два добро позната бојна отрова, диметиламиноетоксифосфорилцијанида (табун) 1936. и пропокси-2-метилфосфорилфлуорида (сарин) 1937. године. 3, 3-диметилбутоксид-2-метилфосфорилфлуорид (соман) је први синтетисао Ричард Кун<sup>4</sup> (Richard Kuhn) 1944. године [2]. Од тог времена је направљено више стотина ОР једињења и многа су комерцијализована широм света у различитим формулацијама пестицида.

Општа структура ОР једињења (инсектицида и бојних отрова) може се претставити структуром **15**, где је X одлазећа група која се замењује када органофосфат фосфорилује ацетилхолинестеразу (AChE, EC 3. 1. 1. 7) и највише је подложен хидролизи. R1 и R2 су уобичајене алкил или алкокси групе. Бојни отрови обично садрже једну алкил и једну алкокси групу и атом флуора као одлазећу групу (алкилфосфонати) а пестициди две алкокси групе (алкилфосфати). За једињења која садрже сумпор уместо кисеоника (тиофосфати и тиофосфонати) метаболичка биоактивација је неопходна јер су само једињења са кисеониковим атомом способна да фосфорилују AChE. Кисеонични аналози тиофосфата и тиофосфоната се називају оксони. Стога биоактивација обухвата оксидативну десулфурацију, која се углавном одвија у јетри, цитохромима P-450 (CYP-450).

Иако је ова реакција већ деценијама позната, и даље се не зна тачна изоформа CYP-450 која катализује оксидативну десулфурацију [20].

Хидролиза органофосфатним фосфотриестеразама (које су познате као А-естеразе<sup>5</sup> и које се не инхибирају ОР једињењима) такође игра важну улогу у процесу детоксификације ОР. Један пример оваквог ензима је параксоназа (PON1, EC 3. 1. 1. 2).

#### *AChE и NTE као главне биолошке метије*

Примарна биолошка мета органофосфата је ензим ацетилхолинестераза (AChE), В-естераза чија је примарна физиолошка улога хидролиза ацетилхолина (ACh) на нервним спојевима (синапсама). ACh је главни неуротрансмитер у периферном (аутономном и моторичком) и централном нервном систему. У активном центру AChE се могу разликовати пет функционалних региона (групе просторно блиских аминокиселинских остатака) са којима ACh интерагује током каталитичког циклуса. Након почетне интеракције триметиламино групе ACh са остатком периферног анијонског центра (Тр 286 који се налази на рубу шупљине активног центра), холински естар "склизне" до дна шупљине у којој се налази каталитичка тријада (Ser 203, His 447, Glu 334) [21]. Карбонилна група ACh се смешта у оксианијонску шупљину коју чине -NH пептидног групе аминокиселинских остатака Gly 121, Gly 122 и Ala 204 и које стварају водоничне везе са карбонилним кисеоником. Позитивно наелектрисана триметиламиногрупа холинског естра интерагује са тзв. анијонским центром<sup>6</sup> на ензиму, Тр 86 катјон-π интеракцијама [22]. Метил група ацетил остатка интерагује са Phe 295 и Phe 297, остацима у ацил цепоу ензима, који заправо оријентишу супстрат у одговарајући положај за нуклеофилни напад -ОН групе Ser 203 [22, 23] (Сл. 7.). Хидролиза ACh се даље одвија механизмом преноса наелектрисања као и код осталих серин естераза (Сл. 7.).

Органофосфатна једињења фосфорилују -ОН групу на бочном остатку Ser 203, спречавајући тако хидролизу физиолошког супстрата (Сл. 8.). Интеракције органофосфатних једињења са аминокиселинским остацима у активном центру холинестераза су аналогне интеракцијама које ствара ACh. Кисеоник фосфатног естра се смешта у оксианијонску шупљину, једна алкил (алкокси) група интерагује са Тр 86, а друга са аминокиселинским остацима у ацил цепоу (Phe 295 и Phe 297) [24] (Сл. 9.). Веза између атома фосфора и Ser 203 је много стабилнија него веза између карбонилног угљеника на ацетату (из ацетилхолина) и Ser 203. Док раскидање везе између угљеника и Ser 203 траје неколико микросекунди,

1 www.ncbi.nlm.nih.com

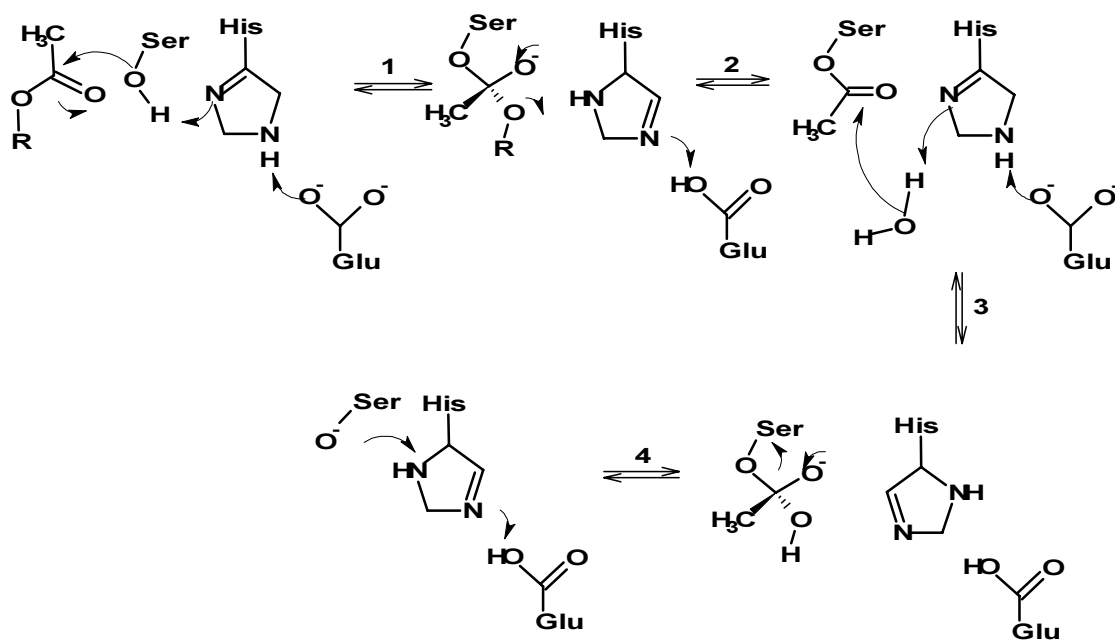
2 У марту 1937. године Герхард Шредер је патентирао општу формулу свих пестицида органофосфатног типа.

3 Ово је заједничко име за све типове инхибитора AChE (иреверзибилни, реверзибилни, аналози прелазног стања и спорни супстрати).

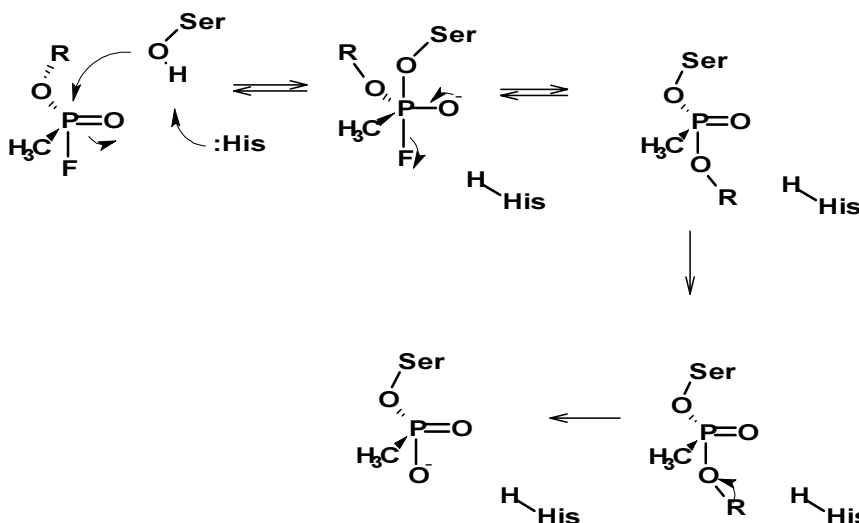
4 Добитник Нобелове награде за хемију 1938. године за испитивање каротеноида и откриће структуре витамина В<sub>2</sub> и В<sub>6</sub>.

5 Све естеразе су подељене у три групе (А, В и С) према начину на који интерагују са органофосфатним једињењима.

6 Раније се сматрало да се на овом месту налази негативно наелектрисани аминокиселински остатак, па отуда и назив "анијонски". Међутим мутације Тр 86 су недвосмислено показале да овај остатак интерагује са триметиламино групом холинског естра, али се ипак традиционално назив "анијонски центар" и данас користи.



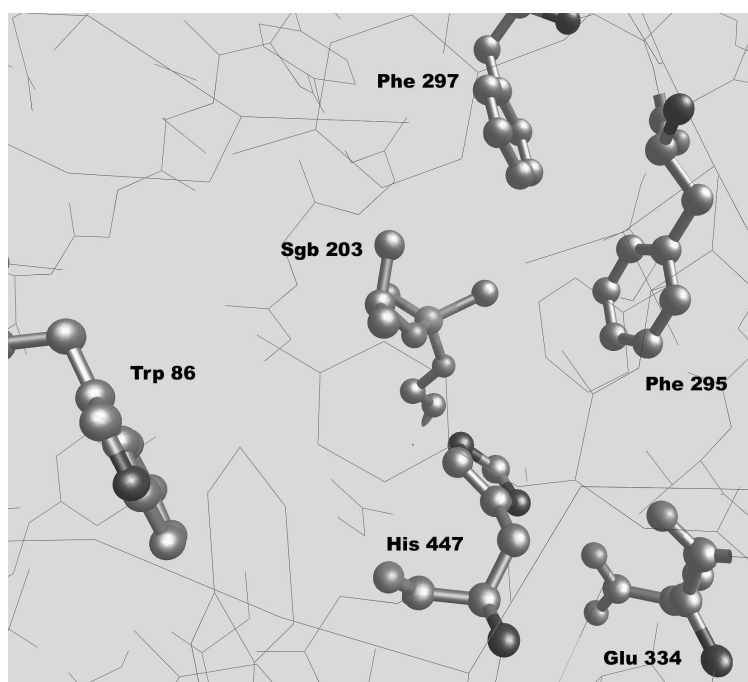
**Слика 7.** Механизам хидролизе ацетилхолина. -R одговара холинском остатку, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> а остаци Ser 203, His 447 и Glu 334 претстављају каталитичку тријаду. Након трансфера протона са Ser 203 преко His 447 на Glu 334 долази до нуклеофилног напада Ser 203 на карбонилни угљеник ACh, при чему настаје тетраедарски интермеђијер (1). Након тога одлази холинска група и добија се ациловани ензим (2) који се у наредним корацима (3, 4) хидролизује активираним молекулом воде.



**Слика 8.** Механизам фосфорилације и старења. Прва два корака су аналогна реакцији хидролизе супстрата, међутим не долази до хидролизе фосфатног естра. Даља реакција претставља одлазак алкокси групе са фосфоната ("старење").

раскидање везе између фосфора и Ser 203 може да траје неколико сати или неколико дана зависно од хемијске структуре ОР. Спора хидролиза фосфорилваних холинестераза (AChE и BChE) је објашњавана стерним разложима, према којима His 447 у активном центру није позициониран да оријентише молекуле воде тако да он може да врши нуклеофилни напад [25, 26]. Такође се сматра да His 440 није ефикасан као општи базни катализатор зато што имидазолиум јон формира непродуктивну водонични везу са кисеониковим атомом на оргонофосфату [27].

Садашња терапија интоксикација проузрокованих инхибиторима АСhЕ оргонофосфатног типа подразумева администрацију атропина и одговарајућих оксима. Атропин, као што је познато делује као блокатор мускаринских рецептора АСh и штити од вишка АСh, створеног због инхибиције АСhЕ. Оксими реактивирају ензим, вршећи нуклеофилни напад на атом фосфора, што је праћено уклањањем фосфатног естра са ензима. 2-РАМ или пралидоксим (Сл. 10.) је први оксим који је синтетисан за ову сврху, који се и данас користи. Његова структура претставља комбинацију добре реактивирајуће гру-



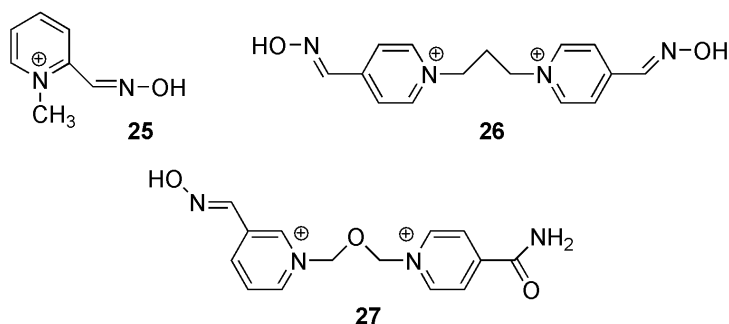
**Слика 9.** Оријентација сарина (ковалентно везаног за серин 203 (Sgb 203)) у активном центру HuAChE: метил група интереагује са остацима у ацил цепоу ензима, Phe 295 и Phe 297. Изопропокси група инхибитора интереагује са Trp 86. Кристална структура, PDB ознака 2JGG.

пе са погодном смештеном кватернерном амонијум групом која интереагује са Trp 86. Касније су синтетисани и бискватернерни оксими међу којима су HI-6 и ТМВ-4 (Сл. 10.) ефектнији антидоти и бољи реактиватори од пралидоксима и имају релативно ниску токсичност.

Реактивација фосфорилване АСhE оксимима се не одвија када је једном ензим-инхибитор комплекс "остарио". Старење претставља губитак једне алкокси групе са атома фосфора и брзина старења зависи од природе одлазеће алкокси групе (Сл. 8.). Груба корелација супституената на атому фосфора са брзином старења даје секвенцу: пинаколокси-метил >> диметокси, диизопропокси >> изопропокси-метил > диметиламидо-етокси >> диетокси. Илустрације ради, полувреме старења АСhE фосфорилване сарином износи око 12 часова, а фосфорилване соманом око 2 минута. Учествовање аминокиселинских остатака у активном центру АСhE у про-

цесу старења је давно показано чињеницом да до старења не долази код денатурираних фосфорилваних и фосфонилованих ензима. Данас је предложено више механизма према којима старење може да се одвија. Који механизам доминира зависи од структуре и стереохемије оргонофосфата [28, 29]. Када фосфорилвана АСhE остари за ензим се сматра да је пререверзибилно инхибиран и једини начин да се надомести његова активност јесте биосинтеза новог ензима, што је процес који траје данима.

Оргонофосфати могу да доспеју у организам инхалацијом, перорално или перкутано. Апсорпција ових ових практично безмиричних и безукусних једињења у организам није обележена никаквим видљивим ефектима. Инхибиција АСhE са ОР проузрокује акумулацију ацетилхолина у холинергичким синапсама што доводи до прекомерне, константне стимулације мускаринских и никотинских рецептора. Према месту на коме долази до акумулације АСh



**Слика 10.** Антидоти типа оксима за терапију тровања оргонофосфатним бојним отровима: пралидоксим, 2-РАМ (25), ТМВ-4 (26) и HI-6 (27).

симптоми тровања су класификовани као мускарински, никотински и симптоми интоксикације CNS-а [19]. Мускарински симптоми су миоза (сужење зеница), бронхоконстрикција, бронхоспазам, брадикардија, мучнина, повраћање, абдоминални грчеви, повећана саливација, перспирација, лакримација и повећан крвни притисак. Никотински симптоми су тремор, мијастенија, грчеви и парализа. Симптоми интоксикације CNS-а су главобоља, осећање анксиозности, поремећај равнотеже и говора, депресија респираторних центара и коначно кома и конвулзије. Данас је широко прихваћено становиште да је узрок смрти код тровања органофосфатима инхибиција респираторних центара у кори великог мозга, бронхоконстрикција, бронхијална секреција и парализа респираторних мишића.

Неки органофосфати могу да проузрокују други тип токсичности познат као "органосфатима индукована одложена полинеуропатија", (OPIDPN) [20, 30]. Знаци и симптоми обухватају дрхтање шака и стопала, што је праћено сензорним губицима, прогресивним слабљењем мишића и атаксијом. Ови симптоми се обично јављају две до три недеље након излагања органофосфатима, када се изгубе холинергички и интермедијерни симптоми. OPIDPN није повезана са инхибицијом АСhЕ. Свеобухватне студије спроведене у последњих 30 година [31, 32] су идентификовале као мету другу естеразу, тзв. NTE-LysoPLA ("neuropathy target esterase", LysoPLA = лизофосфолипаза). NTE-LysoPLA има Asp-Asp-Ser каталитичку тријадну и лизолецитин је ендогени супстрат овог ензима. Неколико ОР могу да инхибирају NTE-LysoPLA, као и многи карбамати и сулфонилфлуориди. Фосфорилација NTE-LysoPLA са ОР је слична оној која је запажена код АСhЕ. Међутим, само они ОР чија хемијска структура доводи до старења фосфорилване NTE-LysoPLA (процесом који је аналоган оном описаном код АСhЕ) може да проузрокује OPIDPN.

Још једна клиничка манифестација токсичности ОР једињења је тзв. "интермедијерни синдром". Овај синдром је карактерисан слабљењем респираторних, вратних и проксималних лимбичких мишића. Симптоми нису директна последица инхибиције АСhЕ и јављају се неколико сати након почетка симптома прекомерне холинергичке стимулације, али пре појаве знакова OPIDPN, отуда и назив интермедијарни. Механизми настанка симптома су непознати, али постоји хипотеза да мишићна слабост може да буде резултат десензитизације холинергичких рецептора због продужене холинергичке стимулације [20].

#### Секундарне мете органофосфатних једињења

Секундарне мете ОР једињења које могу да имају токсиколошки значај су бутирилхолинестераза (ВСhЕ, ЕС 3. 1. 1. 8), три амидазе: амид хидролаза масних киселина (FAAH), која у каталитичком центру садржи Ser и Lys, арилформамидаза (AFMID, ЕС 3. 5. 1. 9) и ацилпептид хидролаза (АРh) које имају Asp-His-Ser каталитичку тријадну и канабиноидни ре-

цептор CB1 [30]. Функционални значај инхибиције FAAH, AFMID и АРh ензима као и блокаде CB1 рецептора до данас није познат, мада се зна да инхибиција AFMID има тератогено дејство, нарочито код птица. Будући да је ВСhЕ присутна у плазми, она служи као ендогени "хватач" органофосфата када они доспеју у крв, и на тај начин смањује количину отрова који доспе до АСhЕ, снижавајући токсичност ОР.

**Табела 1. LD<sub>50</sub> вредности одабраних бојних отрова**

Назив једињења	LD <sub>50</sub> вредност [mg/kg]	Начин администрације	Организам
S-иперит	0, 700	орално	Човек
	100	перкутано	
N-иперит	5	орално	Пацов
	2	перкутано	
лузит	50	орално	Пацов
	15	перкутано	
TEPP	0, 300	интравенозно	Пацов
	2, 400	перкутано	
	0, 500	орално	
табун	0, 066	интравенозно	Пацов
	8, 700	орално	
	18	перкутано	
сарин	28	перкутано	Човек
	0, 039	интравенозно	Пацов
	2, 500	перкутано	
циклосарин	0, 080	интрамукуларно	Пацов
	0, 225	субкутано	
соман	0, 044	интравенозно	Пацов
	0, 071	субкутано	
VX	0, 012	субкутано	Пацов
	0, 007	интравенозно	

#### ИНТЕРНАЦИОНАЛНА КОНТРОЛА УПОТРЕБЕ ХЕМИЈСКОГ ОРУЖЈА

Конвенција о забрани развоја, производње, складиштења и употребе хемијског оружја и о његовом уништавању ("Chemical Weapons Convention", CWC) је отворена за потпис на церемонији у Паризу, 13. јануара 1993. године. Ову конвенцију је потписало 130 држава у току прва два дана, а 2003. године 153 државе. Организација за забрану употребе хемијског оружја ("Organisation for Prohibition of Chemical Weapons", OPCW) спроводи примену CW конвенције [33]. Конвенција је јединствена зато што је то први мултилатерални споразум који забрањује једну читаву категорију оружја за масовно уништавање. Државе чланице се потписивањем ове конвенције обавезују да неће користити хемијско оружје у војним операцијама и такође да неће развијати, производити, складиштити и директно или индиректно снабдевати било ког појединца или организацију хемијским оружјем. Државе чланице такође морају уништити залихе хемијског оружја који поседују и

погоне за производњу. Наша земља је приступила OPCW-у 02. априла 2000. године.

#### ABSTRACT

#### THE BIOLOGICAL TARGETS AND MODE OF ACTION OF PRESENT-DAY CHEMICAL WARFARE AGENTS

**Maja Vitorović-Todorović**, *Military-Technical Institute, Belgrade*

The chemical weapons are classified as weapons of mass destruction. Although majority of chemical warfare agents was developed at the beginning of the past century and extensively used during WWI, today there is increasing threat from usage of this weapons by terrorist organisations. In this article the biological targets and mode of the vesicants and nerve agents action, are described.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Franke, S., "Hemija bojnih otrova", Tehnički školski centar KoV JNA, Zagreb, 1974
2. Szinicz, L., *Toxicology*, **214** (2005) 167
3. Balali-Mood, M., Hefazi, M., *Fundam. Clin. Pharmacol.* **19** (2005) 214
4. Josephy, D. P. *Molecular Toxicology*, Oxford University Press, New York, 1996
5. Kehe, K., Szinicz, L., *Toxicology*, **214** (2005) 198
6. Smith, K. J., Hurst, C. G., Moeller, R. B., Skelton, H. G., Siedell, F. R., *J. Am. Acad. Derm.*, **32** (1995) 765
7. Willems, J. L., *Ann. Med. Mil.* **3** (1989) 1
8. Dacre, J. C., Goldman, M., *Pharmacol. Rev.*, **48** (1996) 289
9. Chilcott, R. P., Jenner, J., Carrick, W., Hotchkiss, S. A., Rice, P., *J. Appl. Toxicol.*, **20** (2000) 349
10. Clemenson, C. J., Kristofferson, H., Sorbo, B., Ulberg, S., *Acta Radiol. Ther.* **1** (1963) 314
11. Black, R. M., Read, R. W., *Xenobiotica* **22** (1995) 405
12. Dixon, D. B., Needham, D. M., *Nature*, **158** (1946) 432
13. Peters, R. A., *Nature*, **159** (1947) 149
14. Maccadei, S., Kyle, M. E., Gilfor, D., *Arch. Biochem. Biophys.*, **265** (1988) 311
15. Trenam, C. W., Blake, D. R., Morris, C. J., *J. Invest. Dermatol.*, **99** (1992) 675
16. Ludlum, D. B., Austin-Ritchie, P., Hagopian, M., Niu, T. Q., Yu, D., *Chem. Biol. Inter.*, **91** (1994) 39
17. Niu, T., Matijasevic, Z., Austin-Ritchie, P., Stering, A., Ludlum, D. B., *Chem. Biol. Inter.*, **100** (1996) 77
18. Ludlum, D. B., Kent, S., Mehta, J. R., *Carcinogenesis*, **7** (1986) 1203
19. Lohs, Kh., *Delayed Toxic Effects of Chemical Warfare Agents*, A & W, 1975
20. Costa, I. G., *Clin. Chim. Acta*, **366** (2006) 1
21. Shafferman, A., Kronman, C., Flashner, Y., Leitner, M., Grosfeld, H., Ordentlich, A., Cohen, S., Ariel, N., Barak, D., Harel, M., Silman, I., Susman, J. L., Velan, B., *J. Biol. Chem.*, **267** (1992) 17640
22. Ordentlich, A., Barak, D., Kronman, C., Flashner, Y., Leitner, M., Segall, Y., Ariel, N., Cohen, S., Velan, B., Shafferman, A., *J. Biol. Chem.*, **268** (1993) 17083
23. Hosea, N. A., Berman, H. A., Taylor, P., *Biochemistry*, **34** (1995) 11528
24. Ordentlich, A., Barak, D., Kronman, C., Ariel, N., Segall, Y., Velan, B., Shafferman, A., *J. Biol. Chem.*, **271** (1996) 11953
25. Steitz, T. A., Henderson, R., Blow, D. M., *J. Mol. Biol.* **46** (1969) 337
26. Jarv, J., *Bioorg. Chem.* **12** (1984) 259
27. Kovach, I., *J. Enzyme Inhib.* **2** (1988) 199
28. Benschura, A., Enyedy, I., Kovach, I. M., *Biochemistry* **34** (1995)
29. Nachon, P., Asojo, A. O., Borgstahl, G. E. O., Masson, P., Lockridge, O., *Biochemistry* **44** (2005) 1154
30. Casida, J. E., Quistad, G. B., *Chem. Res. Toxicol.* **17** (2004) 983
31. Lotti, M., *Crit. Rev. Toxicol.*, **21** (1992) 465
32. Johnson, M. K., *Rev. Biochem. Toxicol.* **4** (1982) 141
33. [www.opcw.org](http://www.opcw.org)

Цела свеска часописа *Toxicology* из 2007., волумен 233 (1-3) је посвећена новим приступима у медицинској заштити од органофосфорних једињења.



**ИВАН Г. ДРАГАНИЋ**, Институт за нуклеарне науке Винча, (e-mail: [draganic@eunet.yu](mailto:draganic@eunet.yu))

## ПРЕСОЛАРНА МАТЕРИЈА У РУКАМА ХЕМИЧАРА

### УВОД

Све је почело пре 4, 6 милијарди година када су се, ковитлањем пресоларне небуле, из међузвезданог праха рађали наша звезда Сунце, планете и материја из које смо ми. Шта је био хемијски састав те прашине? Где тражити одговор?

Научници верују да су нам комете, небеска тела са периферије Сунчевог система, сачувале пресоларну материју. Потврда за ово је тражена у посматрањима комета из даљине сложеним инструментима у астрономским опсерваторијама и на космичким летилицама у орбити Земље. Научну јавност је недав-

но узбудио пројект америчке космичке агенције "Звездана прашина" ("Stardust"). После седам година путовања летилице и пређених стотине милиона километара, на Земљу су донети делићи комете. Сада је кометарна материја у рукама научника

### МИСИЈА "ЗВЕЗДАНА ПРАШИНА"

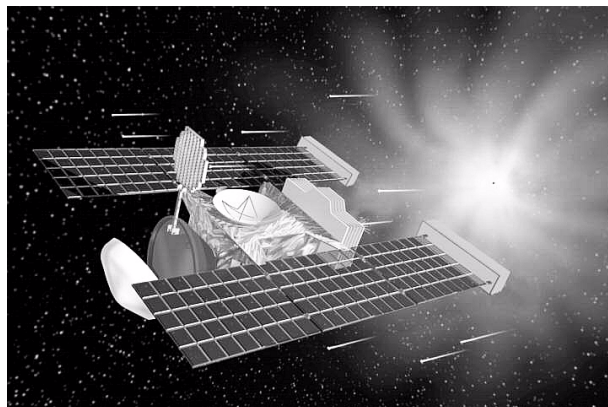
Подухват се састоји у избору комете са подесном путањом, усмеравању летилице да се комети приближи, уђе у кому комете, захвати жељени материјал и донесе га на Земљу. Изабрана је комета *Wild 2*, десетак километара велико небеско тело чија је



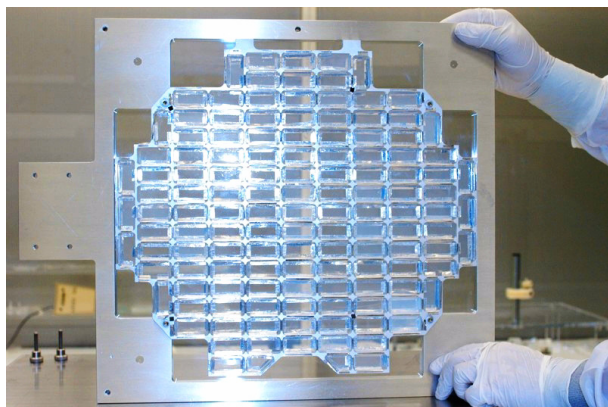
путања удаљена стотинак милиона километара од наше планете.

Обзиром на брзину од двадесет хиљада километара на сат којом се крећу комета и делићи који се хватају, важно је било да се приликом захвата кометарни делићи не загреју. За захват је коришћена специјална подлога мале густине (98,8% ваздуха) од силикагела.

Спектакуларни пројекат је почео 1999 године лансирањем летилице и ова је до коме комете доспела 2004 године (види слику 1). Тада се колектор са



Слика 1.

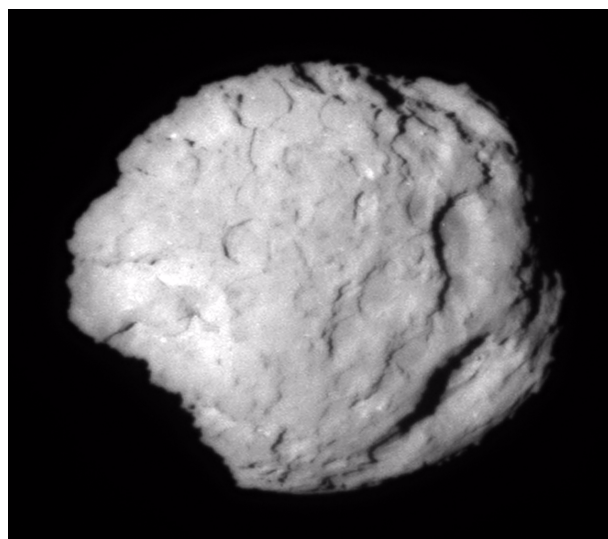


Слика 2.

силикагелом (види слику 2) приближио кометарном језгру на 234 километра (види слику 3) и одиграо захват жељеног кометарног материјала. Следило је враћање на Земљу. Капсула са драгоценим материјалом је 15 јануара 2006 године падобраном спуштена у пустињском просторству на западу САД.

Није тешко замислити узбуђење научника када су у својим рукама држали овај материјал (види слику 5) који је доспео из дубина простора и времена. И изненађење после првих микроскопских прегледа силиконског “хватала”. Радило се о хиљадама “захваћених” честица, микронских димензија и микрограмских тежина (види слику 4).

Наставак мисије је ништа мање спектакуларан: анализа драгоценог материјала у стотинак научних лабораторија у САД и даље, широм света. И врхунска техника физичкохемијске анализе: електронски микроскопи, масени спектрометри, синхротронски



Слика 3.



Слика 4.



Слика 5.

акцелератор и мноштво других уређаја који омогућају продоре на нивое структуре материје не тако давно тешко замисливе.

Јавност је импресионирана бројношћу установа и учесника у овим активностима. Примера ради, један од радова објављених у часопису *Science* на листи аутора има 180 имена из сто научних лабораторија. Мало је вероватно да је нечег сличног било до сада у тимском раду у свету науке.

## ХЕМИЈСКЕ АНАЛИЗЕ – ПРВИ РЕЗУЛТАТИ

Амерички научни часопис *Science* је у свом броју од 15 децембра 2006 године објавио прве радове са резултатима испитивања кометарног материјала

**Комеџа под микроскопом (1).** Прелиминарни налази указују да се ради о материји која има како пресоларно тако и соларно порекло. Нађено је обиље силикатних зрна знатно већих него што је очекивано за интерстеларне честице. Многе од ових су високотемпературски минерали који су вероватно настали у унутрашњости соларне небуле. Њихово присуство у комети указује да су се у рађању сунчевог система одиграла турбулентна мешања на великој скали.

**Удари честица о колектор (2).** Честице су на колектор доспевале брзином 6, 1 километара у секунди, изазивајући ударне трагове. (види слику 4). Морфологија ових збивања је разнолика обзиром да су и узрочници различитих димензија: од зрна минерала до полиминералних агрегата чије су се димензије биле различите, од десетак нанометара до стотинак микрометара. У хемијским анализама треба да се узимају у обзир евентуални утицај удара и повишене температуре.

**Органска једињења (3).** Анализе у току указују на присуство обиља органских једињења. Посебну пажњу је скренуло присуство полицикличних ароматичних једињења. Многи налази говоре о стабилним органским молекулама које налазимо у метеоритима, али и о присуству врло испарљивих једињења. Поређења са органским једињењима у интерпланетарним честицама и метеоритима говоре о сличностима али и изразитим разликама. Многе анализе тек претстоје пре општих закључака и комплетног инвентара хемијског садржаја донетог материјала. Ово је од посебног интереса за астробиологе обзиром на значајну улогу кометарног доприноса процесима порекла живота раној Земљи.

**Изотопски састав (4).** Свестрано је праћен изотопски састав водоника, угљеника, азота и кисеоника. Врше се поређења са налазима у метеоритима и међузвезданом праху. Аномалије говоре о пореклу кометарног материјала у молекулском облаку који претходи рађању сунчевог система

**Инфрацрвена спектрографија (5).** Налази указују да је кометарна материја смеша материјала пресоларне небуле и соларног система.

**Елементарни састав (6).** Обављена је анализа материјала у 23 траке у силикагел колектору, чија је укупна маса процењена на 115 нанограма. Подаци се

свестрано анализирају у светлу ранијих налаза у вези са метеоритима и другим кометама. Потврђују оно што знамо о саставу метеорита за хемијске елементе Mg, Si, Mn, Fe, и Ni до 35%, за Ca и Ti до 60%; мерења су у току.

**Минералологија и петиологија (7).** Испитивани су узорци са 52 траке у колектору; разумевање минералогije су задовољавајућа за 26 анализираних трака. Узорци су смеше зрна нанометарских димензија. Неки већи узорци (већи од 1 микрометра) су феромагнетни силикати и сулфиди гвожђа и никла. Кристална зрна су обилно присутна дуж испитиваних трака. Оливин, један од најобилнијих минерала у сунчевом систему, присутан је у већини испитиваних узорака. Видни су трагови удара о подлогу и последице загревања.

## ХЕМИЧАРИМА ОСТАЈЕ ЈОШ ПУНО ПОСЛА

Полазна тачка у пројекту “Звездана прашина” је била да се ради о небеском телу састављеном од међузвезданог праха и леда, рођеном на крајњој периферији сунчевог система. Ово доводе у питање налази минерала који су могли да се роде једино на високим температурама у близини Сунца. Ситуацију компликују и налази обилног присуства различитих органских једињења, чијем пореклу одговарају процеси на ниским температурама на периферији сунчевог система.

Очигледно је да су се у вртлозима рађања сунчеве породице одиграла бурна физикохемијска збивања. Шта ће нам све казати даље анализе видећемо. Сумње нема да нас чекају многа нова изненађења пошто је до сада само 5 % сакупљеног материјала анализирано. Посебно нестрпљиви су они који у кометама виде значајног учесника у пореклу и еволуцији живота (8).

### ABSTRACT

#### PRESOLAR MATTER IN CHEMISTS HANDS

Ivan G. Draganić, *Institute of Nuclear Sciences Vinča, Belgrade, Serbia*

Micrograms of comet Wild 2 material are delivered to chemists thanks to ‘‘Stardust’’ NASA mission. Results of first analyses are reported and provide an insight into pristine material of solar nebula.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Don Brownlee et al., *Science* **314**(2006), 1711-1716.
2. F. Horz et al., *Science* **314**(2006), 1716 – 1719.
3. Scott A. Sandford et al., *Science* **314**(2006), 1720-1724.
4. Kevin D. McKeegan et al., *Science*, **314**(2006), 1724-1728
5. Lindsay P. Keller et al., *Science*, **314**(2006), 1728-1731.
6. George J. Flynn et al., *Science*, **314**(2006), 1731-1735.
7. Michael E. Zolensky et al., *Science*, **314**(2006), 1735-1739
8. R. J. Thomas, R. D. Hicks, C. F. Chyba, C. P. McKay (Eds): COMETS and the Origin and Evolution of Life, Springer 2006.

Јагош Радовић (jagos. radovic@gmail. com), студент IV године хемије;  
 Тамара Перуновић (tamara. perunovic@gmail. com), дипл. хемичар  
 смер Контрола квалитета и менаџмент животне средине, Департман за хемију, Природно-математички факултет, Нови Сад

## КОМПОСТИРАЊЕ ОРГАНСКИХ МАТЕРИЈА ИЗ КОМУНАЛНОГ ОТПАДА

Компостирање је важна метода искоришћавања органске фракције комуналног отпада и представља значајан корак у смањивању зајемине отпада који се одлаже на депоније. Компостирање је делимично разлагање органске материје помоћу микроорганизама под контролисаним условима. Производ је компост који представља корисно ђубриво и користи се за побољшање квалитета баштенског земљишта уместо комерцијалних вештачких ђубрива.

У раду је дао приказ процеса компостирања, физичко-хемијских параметара процеса, њихову међузависност и врсте микроорганизама који учествују у микробиолошкој разградњи. Поред тога приказан је и утицај компостирања на животну средину и мере контроле загађивања животне средине.

### УВОД

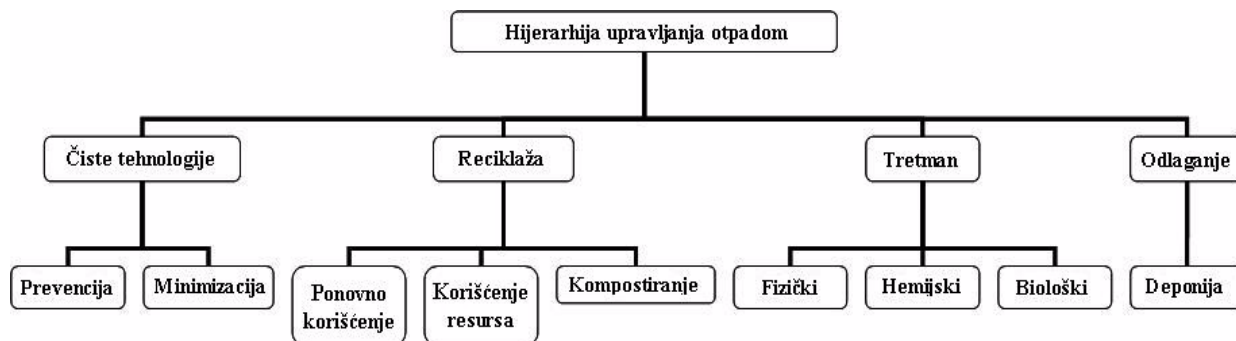
Хијерархија управљања отпадом је инструмент који се користи за рангирање опција управљања отпадом према критеријуму и користима за квалитет животне средине. На првом месту у хијерархији је превенција настајања отпада и минимизација (применом чистијих технологија), затим следи поновно коришћење, рециклажа и искоришћавање отпада (нпр. компостирањем) а на крају је опција одлагања отпада на санитарним депонијама. Раздвајање на извору настајања, поновно коришћење и рециклажа имају важно место у хијерархији управљања отпадом. Поред наведених опција присутна је опција третмана отпада која се спроводи физичким, хемијским или биолошким методама (слика 1) [1]. Да би се побољшао квалитет материјала за поновно коришћење и рециклажу (укључујући и органске материјале за компостирање) материјали из отпада треба да се раздвоје на извору настајања, колико год је то

могуће, да би се смањила енергија која је потребна за сакупљање и побољшали услови рада на свим нивоима и у свим фазама.

Најједноставнији начин одлагања чврстог комуналног отпада је одлагање на санитарну депонију. Такав начин управљања, иако није одржив, дуго је био најприхватљивији и најјефтинији метод третмана отпада. Управљање отпадом које се базира на хијерархији тежи максимализацији опција за прераду материјала који се могу користити и минимизацији одлагања на депоније. Поред недостатка терена за нове депоније одлагање отпада има још један велики недостатак а то је чињеница да се органска материја не искоришћава.

Уколико се органски материјал из комуналног чврстог отпада издвоји и подвргне бактеријској декомпозицији настаје крајњи производ који се назива компост. Цео тај процес који обухвата сепарацију отпада и бактеријску конверзију органског чврстог отпада је компостирање. Теоријски се компостирањем може искористити 18 - 20% комуналног чврстог отпада [1]. Разлагање органског чврстог отпада може се постићи аеробним или анаеробним процесом у зависности од присутне количине кисеоника. Пошто су анаеробни процеси веома спори и могу произвести непријатне мирисе које је тешко контролисати, компостирање се најчешће изводи под аеробним условима.

У даљем тексту ће се приказати стање управљања отпадом у једном региону у Србији који представља и план управљања отпадом у том региону са освртом на могућност искоришћавања органске фракције отпада. Стање управљања отпадом у Србији је у жижи интересовања и постоје значајни напори у успостављању санитарног депоновања отпада, уместо досадашње праксе неконтролисаног одлагања на сметлишта.



Слика 1. Хијерархија управљања отпадом

Управљање комуналним отпадом у једном региону у Србији

Комунални отпад настаје свакодневно а његов састав зависи од разних фактора као што су начина живота (урбано насеље или неурбано), њиховог релативног стандарда, технолошког развоја одређене земље, шеме навика потрошач, климе и годишњег доба [2]. Састав комуналног отпада се изражава у облику морфолошког састава и присутни су папир, стакло, пластика, метали, улични отпад, органски отпад и специфични неоргански отпад. Количина отпада који се генерише у Србији, у једном мањем региону где су заступљена урбана и сеоска домаћинства, износи 0, 90-1, 00 kg/становнику на дан, а у неурбаним насељима се креће 0, 63-0, 78 kg/становнику на дан. Састав комуналног отпада који генерише 299 000 становника у 6 насељених места нарочито варира у садржају органских материјала од 5 до 24, 1; садржај папира се креће од 5, 0 до 23, 2; а отпад са јавних површина од 3, 60 до 10, 3 масених % [3]. И поред тога што је заступљена знатна количина биодеградабилног материјала у отпаду није заступљена примена компостирања као методе искоришћавања отпада а не постоји ни санитарно одлагање отпада. У периоду 2004. -2009. године планирана је изградња регионалне депоније, а у периоду од 2009. - 2018. године планирано је успостављање система сакупљања и рециклаже. Обзиром на Директиву ЕУ о депонијама (99/31/ЕЦ) која захтева од земаља чланица имплементирање националних стратегија за смањивање одлагања биодеградабилног отпада на депоније [4], компостирање ће имати све већи значај као алтернативна опција третмана биодеградабилног отпада.

Део комуналног отпада представља кућни опасан отпад а чине га боје, растварачи, уља, батерије и пестициди при чему ови производи садрже опасна хемијска једињења. У случају одлагања комуналног отпада на депоније није потребан посебна карактеризација отпада осим, уколико садржи значајније количине опасног отпада. Када се управља са отпадом по принципу хијерархије управљања (где је на последњем месту одлагање отпада) потребно је извршити карактеризацију отпада и за сваки ток отпада утврдити најоптималнију методу управљања. За планирање рециклаже материјала и програма компостирања је неопходно познавање количине рециклабилног отпада као и органских материјала у отпаду.

## ПРЕГЛЕД ПРОЦЕСА КОМПСТИРАЊА

Компостирање се дефинише као контролисана аеробна, биолошка конверзија органског отпада у сложени и стабилан материјал компост. Овај крајњи производ има разне корисне примене, најчешће у пољопривреди и уређењу земљишта. У пољопривреди се компост користи као кондиционер земљишта пошто побољшава капацитет задржавања воде, повећава аерацију и побољшава дренажу земљишта. Сем тога, компостом се обезбеђују нутријенти, нарочито једињења азота, фосфора и сумпора, а тако-

ђе и бројни микронутријенти као што су бакар, гвожђе, цинк, никл и то у облику органских хелата и комплекса који су доступни биљкама. Компост најчешће има неутралну рН вредност па се користи за регулисање рН вредности земљишта, а може се користити и на депонијама као дневни покров, за ремедијацију контаминираног земљишта и земљишта деградираним рударењем. Због својих позитивних ефеката, компостирање има све масовнију примену а у појединим земљама се успешно примењује већ деценијама (САД, Јапан, Израел).

Процес компостирања на комерцијалном нивоу одиграва се у три основне фазе. Прва фаза подразумева примарну обраду отпада која укључује сепарацију инертних материјала (стакла, пластике, метала) из органске фракције отпада, уситњавање и хемијско и биолошко кондиционирање. У следећој фази микроорганизми разлажу сирови супстрат до једноставнијих једињења при чему се као резултат њихових метаболичких активности ослобађа топлота. Током ове фазе запремина компоста се смањује а ослобођена топлота уништава многе патогене организме. Током последње фазе долази до „сазревања“ компоста. Услед исцрпљивања количине нутријентата успорава се микробиолошка активност, температура опада и компост се суши. Након завршеност зревања компост се сматра стабилизованим а свака даља микробиолошка разградња дешава се веома споро.

У зависности од потреба и доступних ресурса могу се применити различити системи за компостирање - почевши од врло једноставних који се примењују за мање количине отпада, па до комплексних, механизованих система са великим капацитетима.

## УЛОГА МИКРООРГАНИЗАМА У КОМПСТИРАЊУ

Компостирање је аеробан биолошки процес који контролишу различите конкурентне популације микроорганизма. Најактивнији организми у процесу компостирања су бактерије, гљиве, актиномицете и протозое. Ови организми су присутни у већини органских материјала као што су отпаци хране, земљиште, лишће и отпаци траве. Компостирање је засновано на сукцесији микробиолошких популација при чему услови које ствара једна група микроорганизма подстичу активност популације организама која је наслеђује. Различите врсте микроорганизма су активне у различитим фазама компостирања. Бактерије имају највећи утицај на декомпозицију, оне се прве јављају у компостној гомили и разграђују лако доступна једињења (протеине, угљене-хидрате). Такође, присутне азот-фиксирајуће бактерије везују атмосферски азот и инкорпорирају га у ћелијску масу. Гљиве имају важну улогу у компостирању и то у фази сушења компоста, пошто оне подносе услове са мало влаге боље него бактерије. Такође, неке гљиве имају мању потребу за азотом у односу на бактерије, па су способне, за разлику од бактерија, да разлажу лигнин и целулозне материјале. Акти-

номиците се сматрају прелазном групом између бактерија и гљива. Оне формирају танке, разгранате филаменте који образују мицелијум. Актиномиците разлажу ароматична једињења, стероиде, феноле и друге сложене органске молекуле.

## ФАКТОРИ КОЈИ УТИЧУ НА ПРОЦЕС КОМПОСТИРАЊА

Као што смо видели процес компостирања контролисан је од стране микроорганизама па су самим тим фактори који утичу на њихово размножавање и активност уједно и фактори који одређују брзину и обим компостирања. Основни фактори који регулишу брзину и степен декомпозиције су количина нутријената, баланс нутријената (однос угљеника према азоту), аерација, садржај воде, температура, рН вредност и величина честица супстрата. Сви ови фактори су међусобно зависни, промена једног параметра условиће промене осталих. Што се више сви ови фактори заједно приближе оптималним вредностима то ће и брзина компостирања бити већа. Физичко-хемијске особине супстрата и аерација су посебно важни фактори за пројектовање процеса компостирања.

## НУТРИЈЕНТИ

Органска фракција комуналног чврстог отпада садржи читав спектар супстрата за микроорганизме као што су протеини, липиди, шећери, скроб, хитин, целулоза, лигнин, чврста влакна и друга једињења која се међусобно разликују по садржају нутријената, енергетској вредности и доступности за микроорганизме. Азот, фосфор, калијум, магнезијум, сумпор, гвожђе, калцијум, манган, цинк, бакар, кобалт и молибден су интегрални конституенти протоплазматске структуре ћелије микроорганизама. Ови нутријенти уз угљеник, водоник и кисеоник су есенцијални за нормалну ћелијску синтезу.

Нутријенти, осим што морају бити присутни у довољно великој количини у супстрату, треба да буду у таквом облику који микроорганизми могу лако да усвајају. Доступност нутријената делом зависи и од ензимске продукције микроорганизама. Наиме,

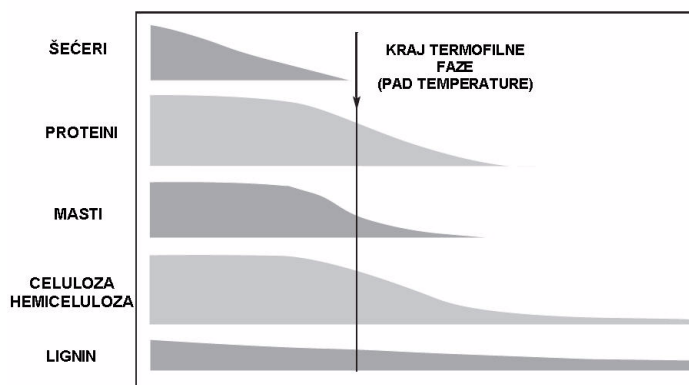
поједини микроорганизми поседују ензиме који им омогућавају да разложе и искористе органску материју у супстрату, док други микроорганизми могу да користе само интермедијерне продукте разлагања. Ово је значајно због чињенице да је декомпозиција односно компостирање резултат динамичке сукцесије различитих група микроорганизама, при чему једна група организама формира такве услове окружења који ће одговарати популацијама микроорганизама које ће је наследити.

Још један аспект доступности нутријената при компостирању је тај да су одређени органски молекули отпорни на разлагање од стране микроорганизама, чак и оних који поседују одговарајуће ензимске системе. Овакве отпорне материје се стога разлажу постепено, чак и при оптималним условима. Примери оваквих материја су лигнин (у дрвету) и хитин (у егзоскелетима). Целулозни угљеник је недоступан већини бактерија али га поједине гљиве успешно разлажу. Азот је лако доступан када се налази у облику аминокиселина, док је азот присутан у хитину релативно недоступан. Већина шећера и скроб су лако разградљиви, а такође и масти и масне киселине (Слика 2).

На доступност нутријента такође утиче и рН вредност супстрата. У неутралној рН области, метали у траговима као што су Цу, Ни, Zn налазе се у раствореном облику и самим тим су доступни у довољним количинама. Насупрот томе, високе концентрације метала које се јављају при нижим рН вредностима (кисела средина), могу деловати инхибиторно. При неутралној рН вредности највећа је и доступност фосфора.

## БАЛАНС НУТРИЈЕНАТА (ОДНОС УГЉЕНИКА ПРЕМА АЗОТУ, Ц/Н)

Однос садржаја угљеника према садржају азота у супстрату пресудно утиче на брзину микробиолошке активности. Остали нутријенти су обично присутни у одговарајућим количинама и односима у органском отпаду. Угљеник и азот се користе од стране микроорганизама као извор енергије и за синтезу новог ћелијског материјала. Велики део уг-



Слика 2. Степен разградње појединих органских материја при компостирању

љеничног супстрата се оксидише до  $\text{CO}_2$  током метаболизма. Остатак угљеника се користи за изградњу ћелијског зида или мембране, протоплазме и складишних продуката. С друге стране, азот као нутријент има само једну основну улогу а то је да представља есенцијални конституент протоплазме (протеина, аминокиселина, нуклеинских киселина). Стога је за правилан ћелијски раст потребно је знатно више угљеника него азота.

После многих емпиријских истраживања показало се да је за компостирајуће микроорганизме оптималан Ц/Н однос приближно 25:1 [2]. Много већи однос од овог успориће декомпозицију. Наиме, ако је почетни Ц/Н однос већи од 35, микробиолошка популација мора да прође кроз велики број животних циклуса како би оксидисала вишак угљеника до  $\text{CO}_2$  и достигла повољнији Ц/Н однос. Насупрот томе, ако је Ц/Н однос нижи од 20:1, компостирање ће бити успорено због мале количине расположиве енергије, а сем тога доћи ће и до губитка азота услед излуживања и испаравања у облику амонијака ( $\text{NH}_3(\text{r})$ ). Уколико је почетни Ц/Н однос сувише висок, додавање отпада богатог азотом може га спустити на одговарајући ниво. Супротно, сувише низак С/Н однос регулише се додавањем високоугљеничног отпада као што је слама, отпади дрвета, пиљевина и исецкани папир. У табели 1 дат је С/Н однос појединих материјала који се компостирају [5].

**Табела 1. С/Н однос појединих материјала за компостирање**

Материјали са високим садржајем Н	С/Н
Отпади траве	19:1
Канализациони муљ (након дигестије)	16:1
Отпади хране	15:1
Кравља балеге	20:1
Коњска балеге	25:1
Материјали са високим садржајем Ц	С/Н
Лишће	40-80:1
Кора дрвета	100-130:1
Папир	170:1
Дрво и пиљевина	300-700:1

Ако је познат С/Н однос појединих компоненти у отпаду, укупан С/Н однос мешавине за компостирање се израчунава помоћу следеће релације [5]:

$$R = \frac{Q_1 \times C_1 \times (100 - M_1) + Q_2 \times C_2 \times (100 - M_2) + Q_3 \times C_3 \times (100 - M_3) + \dots}{Q_1 \times N_1 \times (100 - M_1) + Q_2 \times N_2 \times (100 - M_2) + Q_3 \times N_3 \times (100 - M_3) + \dots}$$

где је:

R – С/Н однос мешавине за компостирање

$Q_n$  – маса материјала Q (влажног)

$C_n$  – проценат угљеника у материјалу n

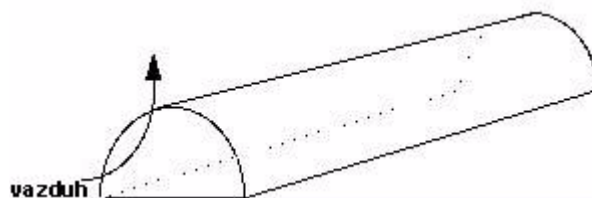
$N_n$  – проценат азота у материјалу n

$M_n$  – проценат влаге у материјалу n

## АЕРАЦИЈА

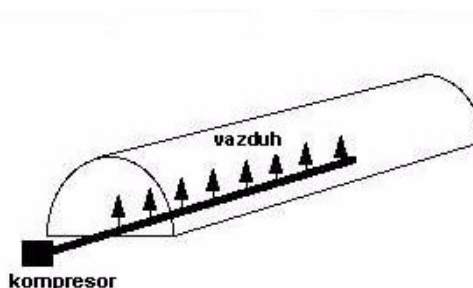
Састав ваздуха у пораме масе за компостирање веома варира током процеса декомпозиције. Микроорганизми користе кисеоник из амбијенталног ваздуха који доспева дифузијом у компостабилну гомилу, или из ваздуха који је заробљен у пораме супстрата. Међутим, пошто је брзина дифузије амбијенталног ваздуха у масу супстрата веома ограничена, интерстицијални ваздух представља главни извор кисеоника. На почетку компостирања, састав ваздуха у пораме је врло сличан саставу амбијенталног ваздуха (приближно 20,9%  $\text{O}_2$  и 0,03%  $\text{CO}_2$ , запреминских [2]). За релативно кратко време (неколико сати до неколико дана), активирају се пионирске популације хетеротрофа које започињу декомпозицију сировог органског супстрата при чему долази до повећавања концентрације  $\text{CO}_2$  и смањивања концентрације  $\text{O}_2$ . У системима за компостирање са добрим мониторингом садржај кисеоника треба да се креће у опсегу од 15 до 20%, а  $\text{CO}_2$  од 0,5 до 5% да би процес био успешан [2].

Аерација може да буде пасивна или активна. За мање или средње количине компоста користи се пасиван начин аерације који подразумева дифузију и конвекцију. Конвекција се дешава услед тзв. „ефекта димњака” при чему се топао ваздух из центра масе компоста подиже и излази кроз врх гомиле а свеж ваздух бива усисан са стране, при дну гомиле (Слика 3).



Слика 3. Пасивна аерација компоста

У случају да је потребна додатна аерација може се применити превртање компоста или активна аерација која се постиже помоћу система састављеног од компресора и перфорираних цеви које се налазе у компостној гомили и врше њену аерацију (Слика 4).



Слика 4. Активна аерација компоста

Током аеробне респирације, органска једињења се оксидишу до угљен-диоксида и воде или других крајњих продуката при чему је кисеоник крајњи електрон акцептор.

Реакција аеробне оксидације молекула глукозе је следећа:



Када концентрација кисеоника опадне испод 15% активирају се и постају доминантни факултативни анаеробни микроорганизми. Реакције ферментације и анаеробне респирације почињу да преовладавају, при чему настају нежељени продукти као што су сирћетна киселина, етанол, метан и етан. Ова једињења изазивају непријатан мирис и могу инактивирати пожељне компостирајуће микроорганизме. Глукоза се при анаеробним условима разлаже на следећи начин:



Додатне реакције при анаеробним условима биће описане касније.

Разлагање органског материјала је знатно брже и потпуније у присуству кисеоника. Енергија која се ослободи у првој реакцији око 14 пута је већа од енергије ослобођене при анаеробној декомпозицији.

## САДРЖАЈ ВЛАГЕ

Одговарајући садржај влаге потребан за компостирање је у блиској вези са расположивим кисеоником. Пошто се у порам супстрата може налазити и ваздух и вода, присуство једне компоненте утиче на концентрацију друге. Оптимални садржај влаге потребан за успешно компостирање зависи од физичких особина и величине честица као и од врсте коришћеног система за компостирање.

Вода учествује у бројним ћелијским процесима и као компонента у небројеним биохемијским реакцијама. Мањи садржај влаге у компосту доводи до дехидратације и успоравања биолошких процеса. Вишак влаге смањује аерацију пошто зачепљује интерстицијалне поре, а ако је садржај влаге толики да истисне сав ваздух из пора доћи ће до стварања анаеробних услова.

Влага се убрзано губи из активне компостирајуће гомиле па се мора надокнадити редовним додавањем воде или у неким случајевима применом канализационог муља (који такође може да служи и као богат извор хетеротрофних микроорганизма).

Оптимална количина воде која треба да се дода компостирајућој гомили може да се израчуна из следеће једначине [2]:

$$M_p = (M_s X_s + 100 \cdot X_w) / (X_w + X_s)$$

где је:

$M_p$  - садржај влаге компостирајуће гомиле на почетку компостирања (%)

$M_s$  - садржај влаге чврсте материје (%)

$X_c$  - маса чврсте материје (влажне, у тонама)

$X_w$  - маса воде, отпадне воде или другог извора воде (у тонама)

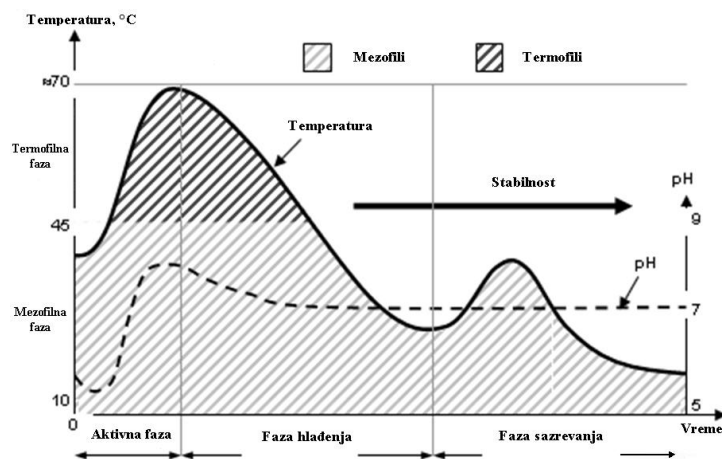
## ТЕМПЕРАТУРА

Између температуре компостне гомиле и микробиолошке активности постоји директна веза. Топлота ослобођена у микробиолошкој респирацији се акумулира унутар компостне гомиле услед њених изолационих особина.

Температура која подстиче микробиолошку активност је у опсегу од 28 до 55 °C, а у том опсегу је и највећа потрошња кисеоника. Превисоке температуре инхибирају раст већине микроорганизма и самим тим успоравају декомпозицију супстрата. Када температура порасте изнад 65 до 70 °C спорогени микроорганизми почињу да се конвертују у споре, док остали микроорганизми бивају снажно инхибирани или чак уништени. Због тога температура током компостирања не би смела да прелази 65 °C.

Бактерије и гљиве које учествују у разлагању органске фракције комуналног чврстог отпада могу се поделити на термофилне и мезофилне организме према температури која је оптимална за њихово деловање. Мезофилни организми се најбрже развијају на температурама 25-45 °C. Овакви услови владају на почетку процеса компостирања када су температуре унутар компостне гомиле блиске амбијенталној температури. Мезофили у присуству кисеоника оксидишу угљеник како би добили потребну енергију при чему као крајњи производи реакције настају угљен-диоксид и вода, уз ослобађање топлоте. Када температура компоста порасте изнад 45 °C мезофилни организми почињу да изумиру а истовремено долази до активирања термофилних организама. Оптимална температура за развој термофила је 45-70 °C. Термофилни организми током свог метаболизма стварају још више топлоте него мезофили, а температура која се постиже током ове фазе процеса довољна је да уништи већину патогених организама и семење коровских биљака. Да би се осигурала деструкција патогена и инактивација коровског семена температура у унутрашњости компоста мора да се одржава на 55 °C током 72 часа. Разлагањем супстрата од стране термофила количина расположивих нутријената почиње да опада што доводи до њиховог постепеног изумирања и снижавања температуре. У тој фази поново се активирају мезофили који разлажу преостали супстрат све док сви расположиви енергетски извори нису искоришћени (Слика 5).

Температурна дистрибуција у маси компоста зависи од спољашњих климатских услова и начина аерације. Код статичних гомила, највише температуре су у средишту масе а најниже према спољашњости гомиле. Као што смо претходно навели, овај температурни градијент ствара умерену конвекцију (природни ток ваздуха). Интензитет тог протока зависи од спољашњих услова и порозности компостне масе. Проблем контролисања температуре ипак се



Слика 5. Промена температуре током компостирања

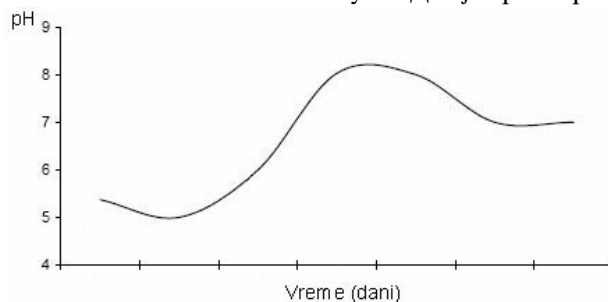
најбоље решава периодичним превртањем гомиле или принудном аерацијом.

### pH ВРЕДНОСТ

Оптимална pH вредност при компостирању се налази у релативно широкој области па се проблеми са њеним регулисањем ретко јављају. За компостирање је погодан органски материјал чија је pH вредност од 3 до 11, а оптималне вредности су између 5, 5 и 8 [2]. Као што смо видели, бактерије који су кључни фактор у трансформацији органске материје, преферирају pH неутралну средину, док се гљиве боље развијају у киселој средини.

Током почетне фазе компостирања pH вредност опада услед настајања органских киселина (мравље, сирћетне, пируватне). Ове киселине представљају супстрат за микроорганизме који се јављају у каснијим фазама процеса. Постепеним разлагањем тих киселина pH вредност постепено расте и обично се стабилизује у неутралном pH опсегу, а у неким случајевима може порастати до 8, 5 (Слика 6).

Пошто pH врло ретко опада до инхибиторних вредности у највећем броју случајева нема потребе за пуферовањем супстрата додавањем креча. Додатак креча може побољшати физичке особине компоста стварањем агрегата и олакшавањем кретања воде и ваздуха. Међутим, због могућих губитака амонијачног азота додавање креча би требало избегавати.



Слика 6. Промена pH вредности током компостирања

### ВЕЛИЧИНА ЧЕСТИЦА

Микробиолошка активност и декомпозиција органске материје првенствено се одигравају на површини честица супстрата, где је дифузија кисеоника кроз порозни водени филм који окружује честицу довољна да обезбеди услове за аеробни метаболизам, а сам супстрат је доступан микроорганизмима и њиховим екстрацелуларним ензимима. Мале честице имају већу површину по јединици масе, односно запремине, па се брже разлажу него веће честице. Такође, мање честице боље задржавају влагу. С друге стране, код сувише малих честица се може јавити проблем појаве анаеробних услова, због тога што су међучестичне поре веома мале и брзо се испуне водом па спречавају дифузију кисеоника. Веће честице обезбедиће бољу аерацију супстрата али ће брже доћи до исушивања компоста па ће разлагање бити непотпуно. Емпиријски се показало да величина честица у опсегу 1, 5-5 cm омогућава постизање равнотеже између задржавања влаге и дифузије кисеоника која је потребна за успешно компостирање [6].

### КОМПОСТИРАЊЕ КОМУНАЛНОГ ЧВРСТОГ ОТПАДА АНАЕРОБНИМ ПРОЦЕСОМ

Технологија анаеробне дигестије може се користити за третман органске фракције комуналног чврстог отпада. Постоје бројна постројења у Европи и у САД која ористе реакторе са високим садржајем



чврсте материје (30% и више). Производња метана из чврстог отпада анаеробном дигестијом често се назива и анаеробна ферментација. Анаеробна декомпозиција (биометанизација) може довести до истих крајњих продуката као и аеробна, али је процес спорији, а долази и до појаве непријатних мириса. Надаље, спорији анаеробни процес неће произвести довољно топлоте неопходне за дезинфекцију производа или уништавање семена корова, те ће производ бити мање повољан за биљке. Анаеробна дигестија може се представити следећом једначином:

Органска фракција комуналног чврстог отпада + H<sub>2</sub>O CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S + мешана чврста фракција + нова ћелијска биомаса

Пожељни крајњи производи овог процеса су метан и муљна вода. Остали производи су угљен-диоксид и у траговима амонијак и водоник-сулфид. Муљна вода се филтрира при чему се добија филтрат и филтерски колач који се може користити као додаток земљишту. Филтрат се може мешати са органским комуналним чврстим отпадом како би се добио муљевити супстрат, или се може директно уводити у дигестор. Сем тога, филтрат се може користити и као течна ђубриво.

Микробиолошки процес анаеробне ферментације органске фракције комуналног чврстог отпада тече у три фазе:

### 1. Хидролиза

Једињења велике молекулске масе се конвертују микробиолошком активношћу у једињења мале молекулске масе, нпр. полисахариди до моносахарида, липиди до масних киселина, протеини до аминокиселина, а нуклеинске киселине до пурина и пиримидина. Ови производи служе као супстрат за нове популације микроорганизама.

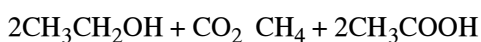
### 2. Насијање киселина

Амино киселине, масне киселине и моносахариди се претварају у интермедијерне производе мање молекулске масе деловањем неметаногених, ацидогених бактерија које су факултативни и облигатни анаеробни. У ове интермедијере спадају угљен-диоксид и бројне органске киселине и алкохоли као што су сирћетна киселина (CH<sub>3</sub>COOH), пропанска киселина (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH), бутанска киселина (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) и етанол (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH).

### 3. Метаногенеза

Киселине и алкохоли настали у другој фази се конвертују у метан и угљен-диоксид деловањем метаногених бактерија које су стриктни анаероби.

Реакције метаногенезе су следеће:



На комерцијалном нивоу, технолошки процес анаеробне дигестије има четири фазе. Прва фаза по-

дразумева претходну обраду при чему се мешани комунални чврсти отпад прихвата, сортира да би се издвојила органска фракција а затим уситњава. У другој фази врши се припрема и кондиционирање како би се добио материјал погодан за биолошку обраду. Додају се влага и нутријенти, врши се мешање, рН се подешава на неутралну вредност а затим се муљна мешавина загрева на 55 до 60 °С. Влага и нутријенти се додају у виду канализационог муља или животињске балеге. Анаеробна дигестија обично се изводи у реакторима са континуалним током а у неким случајевима и у серији шаржних реактора. Завршне фазе процеса подразумевају хватање, складиштење и сепарацију гасних компоненти као и обезводњавање и одлагање (или коришћење) муља из дигестије.

## КОМПОСТИРАЊЕ И ЖИВОТНА СРЕДИНА

Компостирање на нивоу шире друштвене заједнице обухвата третман већих количина отпада који потенцијално одаје мирис и који садржи различите микроорганизме. Домаћинства и институције се могу наћи близу постројења за компостирање. Из тог разлога важна је контрола процеса компостирања ради ограничавања или превенције загађивања околине као што је контрола ваздуха, вода, земљишта, мириса, буке и пожара [2].

## КВАЛИТЕТ ВАЗДУХА

Загађење ваздуха није типични проблем загађивања које потиче од стране постројења за компостирања изузев оних везаних за природне мирисе. У летњим месецима када је суша појављује се прашина од органског материјала који није ускладиштен, а посебно је присутна прашина приликом уситњавања и просејавања материјала, као и од возила за превоз. Прашина је носилац бактерија и гљивица које могу утицати негативно на раднике као и људе који живе близу постројења.

## МИРИС

Током компостирања се развија мирис. Материјал за компостирање може да садржи компоненте које имају мирис, а он се може произвести и током свих фаза од сакупљања материјала до складиштења. Поред тога у случају недовољне концентрације кисеоника, под анаеробним условима, ослобађају се органске киселине, меркаптани, алкохоли, амини, водоник-сулфид и остала једињења сумпора. Амонијак се јавља и код аеробног процеса разградње, нпр. код C/N односа од 20:1. Ради праћења овог параметра уведен је појам индекса мириса као мерило потенцијала мириса одређеног једињења. То је однос притиска паре једињења, које представља мерило појаве те компоненте у гасној фази, и граничне концентрације препознавања мириса, која представља мерило јачине мириса. Тачка кључања амонијака (-33 °С), водоник-сулфида (-66 °С), метил-меркаптана (8 °С), диметил-сулфида (36 °С) и ацеталдехида (20 °С) је нижа од температуре приликом компостира-

ња те се ове компоненте, у случају настанка, налазе у гасној фази.

## БУКА

Бука се јавља од транспортних возила и од опреме која се користи код појединих технолошких операција компостирања. Специјални млинови и машине за уситњавање стварају буку од око 90 дБ. Из тог разлога предузимају се различите мере за ублажавања буке која се јавља као што су обезбеђивање зоне око постројења са засадом многобројног дрвећа, као и посебним мерама ублажавања буке унутар постројења.

## ТОКСИНИ УНУТАР МАСЕ ЗА КОМПСТИРАЊЕ

Многе површине су засађене вегетацијом (игралишта, пољопривредне површине) и на њима се примењују хербициди, пестициди и остали биоциди. Нађено је да су неки од њих перзистентни након компостирања. Хербициди се често примењују на површинама у домаћинствима (окућницама) а имају и комерцијалну и индустријску примену. Мониторингом улазног материјала за компостирање ради издвајања амбалаже и осталих сличних материјала може се допринети смањењу појаве синтетичких хемикалија у компосту. Лишће може да садржи олово које потиче од сагоревања горива добијених из нафте као и из боја. Из тог разлога поједини материјали пре употребе захтевају додатну контролу садржаја специфичних метала.

## ПРОЦЕДНЕ ВОДЕ

Процедне воде настају приликом обимних падавина на непокривене гомиле за компостирање. Процедне воде које настају испирањем материјала из гомиле за компостирање имају повишене вредности БПК (биохемијске потрошње кисеоника) и фенола који су последица природне декомпозиције органског материјала. Нитрати ( $\text{NO}_3^-$ ) се такође јављају као последица присуства у лишћу и трави. Поред тога процедурна вода садржи и синтетичка једињења; поллароматичне угљоводонике и пестициде као и једињења која се користе за заштиту дрвета.

Образовање процедурних вода се може смањити мониторингом и корекцијом садржаја воде у маси за компостирање. Старост гомиле за компостирање такође утиче на састав процедурне воде. Код зрелих гомила микроорганизми разлажу комплексна једињења и отпуштају или троше значајну количину Ц или Н. Уколико се њихов однос одржава у оптималном опсегу, мали вишак Н ће се испирати из гомиле, али и брзо утрошити микроорганизмима ради њиховог раста.

Инсталисањем основе од цемента као базе за гомилу која се компостира постиже се сакупљање и контрола процедурних вода. Најједноставније решење је да се сакупи цела количина и врати у гомилу за компостирање. Овакво рециклирање се не спроводи

након што је гомила за компостирање прошла високо температурну фазу разградње јер би опасни микроорганизми, који су инактивисани у процесу поново били унесени са испирном водом. Вода се може и транспортовати у постројење за третман комуналних отпадних вода. Уколико испирна вода садржи загађења у високим концентрацијама које не може да прихвати постројење за пречишћавање, требао би се инсталисати предтретман вода на месту настајања. Осим тога спроводе се мере контроле испирних вода путем инсталисања фолија од синтетичких материјала за изолацију или слоја земље која има малу пропустљивост.

## ОБОРИНСКЕ ВОДЕ

Оборинске воде се јављају код обилних падавина на спирањем са различитих површина. Оборинске воде код компостирања комуналног отпада и уличног отпада садрже неорганске нутријенте и разна остала загађења. Из тог разлога је потребна контрола вода које су биле у контакту са гомилом за компостирање, нпр. њиховим одвођењем, покривањем гомила, изградњом ретенционих базена и слично.

Контрола примене компоста на земљиште

Код примене компоста на земљиште неопходно је фокусирати проблем на загађења као што су патогени *Салмонела* сп. и хемијски елементи као што су кадмијум, селен, бакар, олово, жива, никл и арсен [7].

## ЗАКЉУЧАК

Економска и технолошка ограничења, нарочито у земљама у развоју, често сужавају избор прихватљивог метода за управљање, третман и одлагање чврстог комуналног отпада. Међу доступним опцијама у које спадају минимизирање, рециклирање, компостирање, спаљивање и депоновање, компостирање представља опцију која је најпогоднија како због мањих ресурса које захтева тако и због могућности адаптације на веома различите ситуације.

Главни предуслов за успешно компостирање је одлично разумевање свих аспеката процеса, нарочито физичко-хемијских параметара, њихове међузависности и утицаја на микробиолошку деградацију органске материје. Само у том случају, процес компостирања може се пројектовати и контролисати на такав начин који ће обезбедити максималну ефикасност и економску исплативост. Контролом квалитета компоста и његовог утицаја на земљиште, ваздух и воду, као и спречавањем појаве мириса, буке и пожара умањује се загађивање животне средине и негативне последице по околину и здравље људи.

Компостирање поседује много предности биолошких система: мање трошкове опреме и коришћења, мањи утицај на животну средину и користан производ који настаје. С друге стране, компостирање има и неке недостатке који пре свега потичу од непредвидљивости биолошких система.

## COMPOSTING OF MUNICIPAL WASTE ORGANIC FRACTION

QUALITY CONTROL AND ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, DEPARTMENT OF CHEMISTRY,

Jagos Radovic (jagos. radovic@gmail. com), Tamara Perunovic (tamara. perunovic@gmail. com), Faculty of Sciences and Mathematics, Novi Sad

### Abstract

Composting is an important method in treating organic fraction of municipal solid waste and represents an effective step in reducing the volume of waste to be deposited. Composting is partial degradation of organic materials by the action of microorganisms under controlled conditions. The product is compost which can be used as useful fertilizer and can improve quality parameters of garden soils instead of commercial fertilizers.

The work presents the overview of composting process, various physicochemical parameters affecting the composting process and their co-dependence, and the types of microorganisms involved in microbial degradation. In addition, effects of composting on the environment and measures for pollution control are presented.

### ЛИТЕРАТУРА

Горан В. Ристић, Газдовање отпадом - основе интегралног одрживог менаџмента отпадом, Агенција за заштиту животне средине, Ниш, 2005.

John Pichtel, Waste Management Practices: Municipal, Hazardous and Industrial, Taylor & Francis, Boca Raton-Singapore, 2005.

М. Илић (уредник), Регионални план управљања комуналним отпадом, Регионални центар за животну средину за Централну и Источну Европу Канцеларија у Србији и Црној Гори, Београд, 2004.

[http://ec.europa.eu/environment/waste/landfill\\_index.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/landfill_index.htm)

<http://compost.css.cornell.edu/science.html>

[http://www.compost.org/pdf/sheet\\_1.PDF](http://www.compost.org/pdf/sheet_1.PDF)

Nicholas P. Cheremisinoff, Handbook of Solid Waste Management and Minimization Technologies, Butterworth-Heinemann, Amsterdam-Tokyo, 2003.

George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Rolf Eliassen, Solid wastes: Engineering principles and management issues, McGraw-Hill, Inc., 1977.

Милан Павловић, Еколошко инжењерство, друго издање, Универзитет у Новом Саду, Технички факултет „Михајло Пупин“, Зрењанин, 2004.

[www.unep.or.jp/etcc/Publications/spc/Solid\\_Waste\\_Management/Vol\\_I/14-Chapter8.pdf](http://www.unep.or.jp/etcc/Publications/spc/Solid_Waste_Management/Vol_I/14-Chapter8.pdf)

Елвира Карловић, Загорка Тамаш; Компостирање отпада, Зборник радова Међународне конференције „Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад“, Крушевац, 2005., стр. 223-226.

Елвира Карловић, Загорка Тамаш, Улога рециклаже код управљања отпадом, Зборник радова Међународне конференције „Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад“, Крушевац, 2007., стр. 171-175.



## ВЕСТИ из ШКОЛЕ ВЕСТИ за ШКОЛЕ

Михајло ТЕМКИВ, студент Биолошког факултета Универзитета у Београду, студијске групе Професор биологије и хемије

## СЦЕНАРИО ЗА РЕАЛИЗАЦИЈУ ЧАСА

### «АНАЛИЗА И СИНТЕЗА»

**Тема часа:** Анализа и синтеза

**Разред:** VII

**Тип часа:** Обрада новог градива

**Циљеви часа:**

- да ученици разликују два најопштија типа хемијских промена: реакције анализе и синтезе,
- да ученици знају хемијским једначинама да прикажу реакције анализе и синтезе.

### Материјал потребан за час:

Супстанце:	Прибор:
Водоник-пероксид $H_2O_2$	Епрувета
Хлороводонична киселина	Дрвени стакак за епрувете
Грануле цинка	Запушач за епрувету са капиларом

Коцкице кромпира или шаргарепе	Стаклена чаша
	Ерленмајер
	Дрвени штапић
	Упљач

- Радни листови са сликовним приказом једначина хемијских реакција анализе и синтезе.

### ТОК ЧАСА:

**1. Корак.** Наставник најпре кроз питања активира претходно знање ученика о појмовима: елемент, једињење, хемијска реакција, једначина хемијске реакције, коефицијент, индекс, молекул, валенца, атом и јонски пар. Потом објашњава значење појмова анализа и синтеза.

**2. Корак.** Ученици демонстрирају огледе уз помоћ наставника (наставник одабере ученике који ће са њим да изводе огледе): а) добијање воде и б) разлагање водоник-пероксида.

**3. Корак.** Кроз питања у вези с демонстрираним огледима наставник упућује ученике на закључак да изведени огледи представљају реакције анализе и синтезе. На табли сликовно приказује хемијске реакције помоћу кружића који представљају моделе атома и молекула, а затим сликовни приказ хемијске реакције преводи у једначину хемијске реакције.

**4. Корак.** Наставник дели ученицима радне листове и даје им инструкције за решавање задатака. Надгледа рад ученика и помаже им у решавању задатака. Црта табелу на табли у коју ће ученици писати добијене резултате.

**5. Корак.** Ученици излазе пред таблу и уписују у табелу једначине хемијских реакција. Уз помоћ наставника коментаришу резултате и испраћају евентуалне грешке. У коментарисању резултата и исправљању грешака учествују сви ученици.

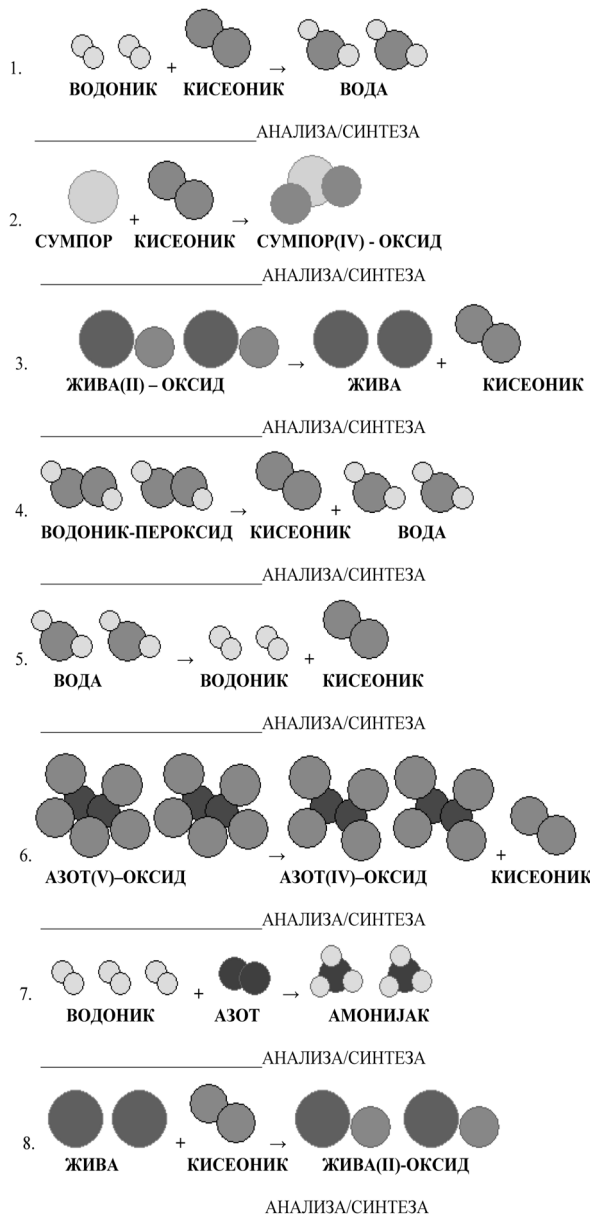
**Напомена:** Обратити пажњу на једињења са јонском и ковалентном везом у сликовном приказу једначина хемијских реакција. Објаснити ученицима како су сликовно представљени молекули, а како јонски парови. Такође, скренути пажњу на величину кругова који представљају атоме одређених хемијских елемената.

**Изглед табле где ће се писати добијени резултати (једначине хемијских реакција)**

АНАЛИЗА	СИНТЕЗА

## РАДНИ ЛИСТ

Сликовно приказане једначине хемијских реакција напиши користећи хемијске ознаке супстанци на линијама намењеним за то. Поред сваке једначине хемијске реакције заокруживањем одреди да ли се ради о анализи или синтези.



Abstract

SCENARIO FOR THE THEME: ANALYSIS AND SYNTHESIS

Mihajlo Temkiv

This paper presents an approach to the elaboration of teaching theme *Analysis and synthesis* by methods of active learning.



# ХЕМИЈА НА ИНТЕРНЕТУ

Александар ДЕКАНСКИ, Владимир ПАНИЋ, ИХТМ – Центар за електрохемију, Београд и Драгана ДЕКАНСКИ, Галеника А. Д. - Институт, Земун

E-mail: [dekanski@ihtm.bg.ac.yu](mailto:dekanski@ihtm.bg.ac.yu), [panic@ihtm.bg.ac.yu](mailto:panic@ihtm.bg.ac.yu), [ddekan@sezampro.yu](mailto:ddekan@sezampro.yu)



<http://www.organic-chemistry.org>

Први део овог наставка рубрике Хемија на интернету посвећујемо сајту *Organic Chemistry Portal* ([www.organic-chemistry.org](http://www.organic-chemistry.org)), који нуди преглед актуелних тема и интересантних реакција, као и информације о најзначајнијим хемикалијама у области органске хемије. Сајт се састоји од десет секција, од којих су две посвећене спонзорима (*Sponsored Links*) и партнерима (*Partner Web Sites*) сајта, једна пружа информације о контактима и могућностима комерцијалног рекламирања (*Imprint*), док су садржаји осталих седам секција стручно-научног карактера. Посебно ћемо представити сваку од њих.

Прва, најважнија и посебно истакнута секција нуди садржај бесплатаног електронског (online) часописа под именом *Organic Chemistry Highlights* ([www.organic-chemistry.org/Highlights/](http://www.organic-chemistry.org/Highlights/)), који објављује кратке прегледне чланке из области органске хемије и биохемије, органометалних једињења, микроталасне хемије, потпуне синтезе природних производа и вишеккомпонентних реакција. Динамика објављивања чланака је један чланак сваке недеље, а да би чланак био објављен неопходно је платити одређену суму, која се креће од 50 до 350 америчких долара, у зависности од врсте спонзорства која ће бити придружена чланку (50 долара уколико спонзорство обезбеђује менаџмент сајта, 200 уколико се чланак објављује без спонзорства и 350 уколико сам аутор жели да уз чланак објави и своју спонзорску поруку или рекламу). Као илустрацију наводимо наслове последња три чланка објављена у часопису крајем маја и почетком јуна месеца 2007. године: *Interconversion of Organic Functional Groups; Best Synthetic Methods: Carbon-Carbon Bond Formation, The Overman Synthesis of (-)-Sarain A*, чији је аутор Douglass F. Taber.

У оквиру часописа до сада је објављена једна серија чланака из области **Вишеккомпонентних реакција** (4 чланка током 2005. године аутора Alexandera Doemlinga - [www.organic-chemistry.org/Highlights/mcr.shtm](http://www.organic-chemistry.org/Highlights/mcr.shtm)), а у току је објављивање још две серије чланака из области **Микроталасне хемије** (од 2004. године до сада објављено је 38 чланака више аутора - [www.organic-chemistry.org/Highlights/microwave.sh](http://www.organic-chemistry.org/Highlights/microwave.sh)

*tm*) и **Потпуне синтезе** (41 чланак Douglassa F. Tabera од 2004. године - [www.organic-chemistry.org/Highlights/totalsynthesis.shtm](http://www.organic-chemistry.org/Highlights/totalsynthesis.shtm)).

Секција под именом **Органске реакције** (*Organic Reactions*) подељена је на четири области

**Name Reactions** - садржи информације о најзначајнијим органским реакцијама као и кључне речи на пољу органске синтезе

**Преглед реакција по врсти успостављене везе** (*Browse Reactions by bond formation*) – Помоћу графичких симбола врста веза могуће је претраживати одређене трансформације и пронаћи примере који могу помоћи у решавању проблема током различитих синтеза.

**Заштитне групе** (*Protecting Groups*) – подаци о стабилности најзначајнијих група и методама њихове заштите, и

**Специјалне теме** (*Special Topics*), у које су укључене области Микроталасне синтезе (*Microwave Synthesis*), Вишеккомпонентних реакција (*Multicomponent Reactions*) и Органокатализа (*Organocatalysis*).

Секција **Абстракти** (*Abstracts*) нуди линкове ка абстрактима најновијих чланака у области органске синтезе, објављеним у најцењенијим часописима из области органске хемије. За сваку синтезу приказана је кључна реакција или схема синтезе, а кликом на њу приступа се абстракту чланка, уз који је наведена и адреса (линк) на којој се налази комплетан рад.

**Хемикалије** (*Chemicals*) је секција у оквиру које је могуће претраживати целокупну *Chemexper Chemical Directory* (CCD) базу података са тренутно 1.441.210 хемикалија у њој. Претраживање је могуће по молекулској формули, IUPAC имену, тривијалном имену, CAS броју, каталожном броју и структурним или физичким карактеристикама. Поред овога, у овој секцији се могу пронаћи и основне информације и преглед најновије литературе о оксидујућим и редукујућим агенсима (*Oxidizing* и *Reducing Agents*), као и елементарне информације и јонским течностима (*Ionic Liquids*).

Секција **Хемијски алати** (*Chemistry Tools*) је уствари приступ интерактивном (online) програму

*OSIRIS Property Explorer*, који омогућава цртање хемијских структура уз предвиђање њихових основних својстава. Тако се за валидно нацртану структуру могу добити предвиђања токсиколошких ризика са становишта коришћења супстанце као лека (мутагеност, канцерогеност, репродуктивни ефекат. . . ), као и нека основна (молекулска маса, растворљивост, *cLogP*. . . ) својства супстанце. При томе, уколико су потенцијална својства опасна или ризична, оне ће бити исписана црвеном бојом, док зелена боја означава својства које нису ризична са становишта коришћења супстанце у медицини. Секција садржи и кратке приручнике који могу бити од помоћи при тумачењу и разумевању предвиђених својстава нацртаних хемијских структура (*Toxicity Risk Assessment, cLogP Prediction, Solubility Prediction, Molecular Weights, Fragment Based Druglikeness Prediction, Overall Drug-Likeness Score*).

Секција **Књиге о хемији** (*Chemistry Books*), као што се може и претпоставити, даје приказе одабраних монографских или уџбеничких издања из обла-

сти органске хемије и сродних хемијских дисциплина. Све представљене књиге су подељене у три области: Органска хемија, Аналитичка хемија и Медицинска хемија, са подобластима у свакој од ових. За сваку књигу сем наслова, имена аутора, назива издавача, ISBN броја и података о обиму и години издавања, дат је и кратак приказ садржаја и коментар уредника књиге. За већину представљених издања могуће је наћи и информацију како се и где књига може купити и по којој цени.

Секција **Извори** (*Resources*) представља богату збирку линкова ка Интернет страницама са садржајима блиским садржају сајта. Основна подела ове секције је на **Хемијске изворе** (*Chemistry Resources*) и **Испоручиоци** (*Suppliers*). Први су подељени на опште и посебне, по гранама хемије, а други обухватају испоручиоце хемикалија, литературе, опреме и инструмената, база података, софтвера и сл. Хемијски извори обухватају: образовање, претрагу литературе, хемикалије, хемијске књиге, речнике, часописе, новости и сл.



<http://www.webreactions.net>

Други део рубрике у овом броју посвећујемо кратком приказу једног занимљивог, необичног и, за органске хемичаре, врло корисног сајта. У питању је *OnLine* претраживање прилично обимне базе хемијских реакција, али за разлику од класичног претраживања, принцип овог је заснован на променама у везама које се дешавају током реакције. Познато је да када органски хемичар, или још прецизније синтетичар, размишља о реакцији, првенствено мисли на кидање и стварање веза у реакционом центру, што у суштини дефинише природу реакције. Он тада разматра ефекте околних група, на пример на брзину реакције, или да ли оне ометају или блокирају промене под задатим реакционим условима. Програм *WebReactions* полази од тог приступа при претраживању реакција које се налазе у бази података. Тако се захтев за претраживање базе поставља као врста реакционих промена које се очекују, а за одговор се добијају групе реакција које задовољавају тражени постављени критеријум. На тај начин се добијају веома брзи одговори, који занемарују све структуре које евентуално могу бити присутне у реактантима, а које остају непромењене током реакције. Тиме се значајно сужава област за евентуална даља претраживања.

У оквиру *WebReactions*, уноси у бази су таксативно индексирани, са следећим сукцесивно груписаним критеријумима:

- Стриктна подела класа и типова реакција,
- Природа субституције у околини реакционог центра,
- Природа «улазећих» и/или «одлазећих» група,
- Делови реактаната који остају непромењени током реакције.

Тражена реакција се у захтев уноси са онолико детаља колико то жели корисник. Једини услов је да се дефинишу сви атоми чије се везе мењају током реакције, тј. атоми који чине реакциони центар.

Програм затим формулише могуће реакције под истим условима како су реакције унете у базу података и одмах лоцира све уносе истих карактеристика са траженом реакцијом, а број «погодака» приказује на екрану.

Уствари, *WebReactions* подешава критеријуме претраге толико дуго колико је потребно да добије између 10 и 20 «погодака», колико би требало да буде довољно да корисник пронађе жељену реакцију. Наравно, остаје могућност даљег детаљнијег претраживања.

На самом сајту налази се детаљно упутство и приручник за коришћење програма, али доста тога се може научити и након пар покушаја тражења неких познатих и једноставнијих реакција. Тиме се стиче увид у то како програм ради и «размишља», па се део приручника и упутства може и прескочити.

На крају треба напоменути да је за коришћење програма неопходно имати Java подршку (*Java-enabled*) инсталирану у оквиру програма за приступ Интернету.

На сајту се налази и *Trouble Shooting Page* са детаљним списком програма за приступ Интернету (*Web Browsers*) који подржавају програм, као и са описом, објашњењима и решењима најчешћих проблема који се јављају при коришћењу програма. На истој страни се налазе и информације о инсталирању *Java Runtime Environment (JRE)* у све најпопуларније Интернет програме.