

METODE PROCJENE ISTRAJNOSTI OKOLIŠA/ METHODS OF ASSESSING ENVIRONMENTAL PERSISTENCE

¹Suad Obradović,

¹Internacionalni Univerzitet Travnik u Travniku, Aleja Konzula - Meljanac bb, 72270 Travnik, BiH

email: obradovicsuad@gmail.com

UDK / UDC 502.171.5:502.15
Prethodno priopćenje

Sažetak: Ovaj rad će ispitivati metode za procjenu istrajnosti odnosno postojanosti hemikalije u atmosferi i vodenoj i sedimentnoj okolini. Sve metode se koriste, kao potreba za jednostavnu karakterizaciju hemijskih spojeva koji se nalaze u okolišu u toku njihovog ciklusa. Zbog toga oni ne mogu biti razmatrani kao precizni spojevi za procjenu njihovog životnog ciklusa. Oni će biti razmatrani kao polukvantitativni spojevi za procjenu njihovog relativnog trajanja. Ove metode će služiti i kao osnove za procjenu širokog obima parametara koji opisuju trajnosti u okolišu i uticaje na nju. Metodologije predstavljene u ovom radu su samo mala selekcija grupa metoda doprinosa upotrebljena za ove osobine hemikalija. Kako bi se tačnije odredio proračun metode, pokušat ćemo pokazati da li bi ovaj rad bio približno dobar za karbonske kiseline ili bi ovaj rad bio dobar za alkohole i glikole, gdje bi izračunatom metodom tačka ključanja mogla biti predstavljena kao jednostavna linearna funkcija.

Ključne riječi: Okoliš, hemikalije, spojevi, metode, procjena, životni ciklus, proračun.

Abstract: This paper will examine methods for assessing the persistence or persistence of a chemical in the atmosphere and water and sediment environment. All methods are used, as needed for simple characterization of chemical compounds found in the environment during their cycle. Consequently they cannot be considered as precise compounds to assess their life cycle. They will be considered as semi-quantitative compounds to estimate their relative duration. These methods will also serve as a basis for evaluating a wide range of parameters that describe durability in environment and impacts on it. The methodologies presented in this paper are only a small selection of groups contribution method used for these chemical properties. In order to determine the calculation more accurately method, we will try to show whether this work would be approximately good for carboxylic acids and dicarboxylic acids or this work would be good for alcohols and glycols, where the calcd method, the boiling point could be represented as a simple linear function.

Keywords: Environment, chemicals, compounds, methods, assessment, life cycle, calculation.

UVOD

Rad će ispitivati metode za procjenu istrajnosti hemikalija u atmosferi i vodenoj i sedimentnoj okolini. Sve metode se koriste, kao potreba za jednostavnu karakterizaciju hemijskih spojeva koji se nalaze u okolišu u toku njihovog ciklusa. Zbog toga oni ne mogu biti razmatrani kao precizni spojevi za procjenu njihovog životnog ciklusa. Oni će biti razmatrani kao polukvantitativni spojevi za procjenu njihovog relativnog trajanja. Metodologije predstavljene u radu su samo mala selekcija grupa metoda doprinosa upotrebljena za ove osobine.

1. PROCJENA ŽIVOTNOG CIKLUSA U ATMOSFERI

Hemikalije koje se ispuštaju u atmosferu podliježu oksidaciji preko velikog broja procesa. Jedan od teških koraka u ovoj oksidaciji, naročito za organske spojeve, je dio reakcije sa hidroksilnim radikalima. Hidroksilni radikali su veoma reaktivne molekule i mogu odvojiti vodik iz zasićenih organskih spojeva i vezivati ga na dvostruku vezu ili na aromatski prsten. Neke od ovih reakcija predstavljene su niže.

Odvajanje vodika iz propana



↓

oksidirani produkti

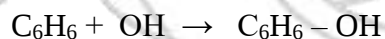
Adicija hidroksilnog radikala na propan



↓

oksidirani produkti

Adicija hidroksilnog radikala na aromatski prsten



Ove reakcije sa hidroksilnim radikalima su često prvi korak u seriji reakcija koje vode do oksidacije organskih spojeva u atmosferi. Mi ne ispitujeemo detalje puteva u reakciji, međutim relativna mjera za koju hidroksilni radikal reaguje sa spojem je polukvantitativni indikator koji određuje dužinu trajanja spoja u atmosferi. Na primjer, za ove tri reakcije prikazane gore (oduzimanje vodika od propana, adicija na propen, i adicija na benzen) brzine reakcija su $1,2 \times 10^{-12}$, $26,0 \times 10^{-12}$, i $2,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekula} \cdot \text{sec.}$, što je respektivno. Ovo nam pokazuje da ako je reakcija sa hidroksilnim radikalom dominantna oksidacija u atmosferi, onda će mjere nestanka

biti u omjeru 1,2 : 26 : 2. To implicira odnos za trajanje u atmosferi od 106 sati : 5sati : 64sata. Tako, jedan metod ispitivanja trajanja u atmosferi je da se promjeni odnos reakcije sa hidroksilnim radikalom. Molekula je podjeljena na skup funkcionalnih grupa i svaka grupa čini definisanu zamjenu za sve odnose u reakciji. Razmotrimo na primjer reakcije na propen. Hidroksilni radikal se može adirati na dvostruku vezu propena. Za procjenu odnosa konstanti napomenimo da olefinska grupa u propenu ima strukturu ($\text{CH}_2 = \text{CH}-$), i na osnovu podataka omjer konstanti za adiciju hidroksilnog radikala bi bio $26,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekula} \cdot \text{sekunda}$. Hidroksilni radikal može često odvojiti vodik iz terminalne metal grupe. Ova reakcija, međutim, dešava se mnogo sporije nego dodatne reakcije. Grupni doprinos za odvajanje metilne grupe je samo $0,136 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekula} \cdot \text{sec}$. Iako propen može djelovati na dva načina, a samo je jedan značajan. U ovom radu mi ćemo ograničiti našu procjenu na dodatne reakcije za olefin i reakcije izdvajanja. Sa osobinama procjenjenim u radu nalaze se i faktori korekcije koji mogu biti primjenjeni u ovoj procjeni. Ovi faktori korekcije uvažavaju se za doniranje elektrona i podvlačenje karakteristika supstituentskih grupa, energiju deformacije prstena i druge parametre. Slijedći primjer prikazuje kako su izvedene osnovne procjene odnosa reakcije hidroksil radikala i atmosferskog polu-života i ilustruje kako su primjenjeni faktori korekcije.

Koristeći brzinu reakcije propena sa hidroksilnim radikalom, može se izračunati polu-život propilena. Brzina reakcije implicira brzinu iščeznuća propena:

$$(d[\text{C}_{\text{propena}}] / dt = k [\text{OH}\cdot] [\text{C}_{\text{propena}}])$$

gdje $[\text{OH}\cdot]$ je koncentracija hidroksilnog radikala, a $[\text{C}_{\text{propena}}]$ je koncentracija propena.

Predpostavimo da je koncentracija hidroksilnog radikala kad je u čvrstom stanju –pretpostavka i da se radi o lažno čvrstom stanju, što nas vodi slijedećem izrazu za koncentraciju propena:

$$\ln [\text{C}_{\text{propena}}] / [\text{C}_{\text{O-propen}}] = - (k [\text{OH}\cdot]) t$$

$[\text{C}_{\text{O-propen}}]$ je početna koncentracija propena, $(k [\text{OH}\cdot])$ je konstanta brzine pomnožena sa koncentracijom hidroksilnog radikala u čvrstom stanju i t je vrijeme reakcije.

Pošto je $([\text{C}_{\text{propena}}] / [\text{C}_{\text{O-propena}}] = \ln 2 / (k [\text{OH}\cdot]) = 1/2$ kad koncentracija dostigne polovinu svoje prave vrijedosti, polu-život je dat izrazom:

$$t_{1/2} = \ln 2 / (k [\text{OH}\cdot])$$

Predpostavimo da je vrijednost od $1,5 \times 10^6 \text{ molekula} / \text{cm}^3$ za koncentraciju hidroksilnog radikala (iako je $1,5 \times 10^6 \text{ molekula} / \text{cm}^3$ tipična vrijednost, ponekad ta koncentracija u urbanim

područjima može dostići i 10^7 molekula / cm^3), a vrijednost od $26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekula-sek}$ za k:

$$t_{1/2} = \ln(2) / (39 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1})$$

pa je tako polu-život za propen u atmosferi:

$$t_{1/2} = 5,0 \text{ sati}$$

Ponavljanjem ovog proračuna za propen i benzen, sa brzinom reakcije od $1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekul-sek.}$, navodi nas na zaključak, da je atmosferski polu-život od 106 i 64 sati za pojedine komponente.

2. PROCJENA ŽIVOTNOG CIKLUSA U VODENOJ SREDINI

Hemikalije ispuštene u vodu sredinu podliježu velikom broju hemijskih reakcija. Jedna od najznačajnijih je hidroliza, koja može biti katalizirana kiselinama i bazama. Hidroliza se također može odvijati i u neutralnim vodama. Proračun brzine kojom supstanca reaguje u vodi, pomaže nam u procjeni koncentracije te supstance u površinskim vodama našeg okruženja.

Brzina hidrolize može biti izračunata za ograničen broj tipova supstanci pomoću korelacije zasnovane na odnosu struktura-aktivnost. Veza struktura-aktivnost je generalno zasnovana na linearnoj ovisnosti slobodne energije. Linearna zavisnost slobodne energije pretpostavlja da omjer konstante brzine i neke referentne brzine je linearno proporcionalan strukturnom parametru koji na neki način karakterizira slobodnu energiju prelaznog stanja neke reakcije. Dakle, reakcija hidrolize može biti korelirana pomoću jednačine

$$\log(\text{brzina hidrolize}) = \log(\text{brzina hidrolize referentne supstance}) + \text{Konstanta} \times \delta$$

$$\log(\text{brzina hidrolize}) = A + B\delta$$

gdje je δ strukturni parametar obično korišten u vezi linearne zavisnosti slobodne energije, Hammet-ova konstanta. Hammet-ova konstanta karakterizira elektron donorske i elektron akceptorske osobine funkcionalnih grupa. Ovdje treba naglasiti da empirijske vrijednosti konstanti A i B u navedenoj jednačini moraju biti tačno određene za individualne slučajeve reaktanata (npr. vrijednosti za estere trebale bi biti drugačije nego za epoksidge). Parametar A je specifična klasa jedinjenja ili specifična reakcija jer zavisi od referentno izabrane reakcije. Parametar B je klasificiran prema reakciji i jedinjenju jer zavisnost brzine o strukturnom sklopu ovisi o tipu reakcije koji se posmatra. Dodatna kompleksnost je to da brzina reakcije, kao što je hidroliza, ne zavisi samo od strukture reaktanta, nego i od primijenjene vode (tj. pH). Zbog toga, proračun brzine hidrolize zahtjeva oboje, dobre metode proračuna brzine, koje su oskudne i detaljno razumjevanje uslova lokalne sredine.

3. PROCJENA UKUPNE BIODEGRDABILNOSTI

Sveukupno sa svim reakcijama koje su uzrokovane postojećim hemikalijama u atmosferi i vodenim sedinama, moramo biti zabrinuti brzinom pri kojoj su supstance metabolizirane od strane živih organizama. Razvijanje cjelokupnog procesa proračuna biodegradacije bit će veoma težak. Ipak, polu- kvantitativna procjena je moguća. Idealan okvir za proračun biodegradacije bi razlikovao primarne strukturna promjene neke supstance (primarna biodegradacija) i potpuno prevođenje supstanci u stabilne produkte kao što su CO₂ i H₂O (konačna biodegradacija). On bi , razlikovao aerobnu (uz prisustvo kisika) i anaerobnu degradaciju. Nažalost, procjena brzine primarne, konačne, aerobne i anaerobne degradacije moguća je za samo mali broj hemijskih supstanci. Veoma je važno imati kvalitativno saznanje o prisustvu hemijskih supstanci u životnom okruženju. Biodegradacija je jedan od najznačajnijih načina za uklanjanje hemijskih supstanci iz okoliša. Jedini učinkovit odgovor na ovaj problem jeste onaj koji se oslanja na procjenu biodegradacije pomoću specijalnih ploča. Kao što je opisao Howard i sar.(1992) i Boethling i sar. (1994), da te specijalne ploče mogu nam dati uvid u trajanje biodegradacije, bilo to nekoliko sati, dana, sedmica, mjeseci ili duže. Ovaj vid ekspertne procjene može se iskoristiti kao osnova za ukupan doprinos pronalaska metode biodegradacije.

Jedan takav metod (Boethling i saradnici ,1994) uključuje izračunavanje indeksa karakterističnog za brzinu aerobne biodegradacije u uslovima sredine u kojoj se odvija.

$$I = 3,199 + a_1f_1 + a_2f_2 + \dots + a_nf_n + a_mMW$$

gdje je I indikator brzine aerobne degradacije. Vrijednost 5 ukazuje na to da će materija degradirati tokom nekoliko sati, dok vrijednost 4 odgovara procesu koji se mjeri u danima; veličine 3,2, i 1 odnose se na sedmicu , mjesec i duže. Ove vrijednosti I indikatora ne bi se trebale posmatrati kao precizan kvantitativni pokazatelj brzine biodegradacije. Bolje ih je posmatrati kao niz relativnih mogućnosti da će određena supstanca biodegradirati. Parametar f_n je broj grupa n tipa u molekkuli, a_n je doprinos grupe n brzini degradacije.

Na kraju možemo pokazati kako se računa procjena indeksa biodegradacije za 1-propanol i difenil-eter.

1-propanol ima molekulsku masu 60 i sadrži jednu alifatsku –OH . Njegov index biodegradacije je:

$$I = 3,199 + 0,160 - 0,00221 (60) = 3,22$$

Ovo nas upućuje na vijek trajanja koji se računa u sedmicama.

Difenil-eter ima molekulsku masu 170 i sadrži aromatsku i dva mono-aromska prstena. Njegov index biodegradacije je:

$$I = 3,199 + 2(0,022) - 0,058 - 0,00221 (170) = 2,81$$

Ovo nas upućuje na vijek trajanja u sedmicama ili mjesecima.

4. ZAKLJUČAK

Metode su specifične za određeni medij životne sredine (zrak, voda, ili zemljište) i za tačno određeni put reakcije (npr. reakcija sa hidroksilnim radikalima u atmosferi ili hidroliza u vodenoj sredini). Često će metode ovisiti o osnovnim karakteristikama, kao što su aciditet ili alkalitet vodenog medija i koncentracije oksidirajućih vrsta u atmosferi. Uzimajući sve ove napomene u obzir, pravilna upotreba ovih metoda, u toku snimanja procjena, je jednostavno ispitivanje relativne izdržljivosti okoliša.

5. LITERATURA

- [1] Atkinson, R., and Carter, WPL. 1984, "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of ozone with organic compounds under atmospheric conditions", Chem. Rev. 84:437-470
- [2] Atkinson, R., 1985, "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions," Chem. Rev. 85:69-201.
- [3] Atkinson, R., 1988, "Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constant for organic chemicals," Environm Toxicol. Chem. 7:435-442
- [4] Atkinson, R., 1989, "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of the hydroxyl radical with organic compounds", J. Phys. & Amer. Chem. Soc.
- [5] Hansch, C., Leo and Hoekman, eds., "Exploring QSAR: Volume 1, Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology," American Chemical Society, Washington D.C., 1995a.