



# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(06/02)

Organochlorové pesticidy (OCPs)

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

**[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>**

# Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

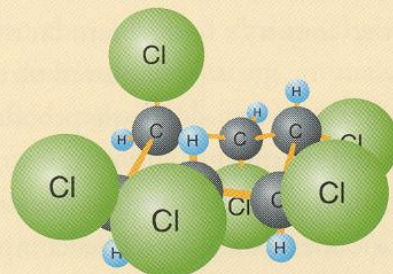
**Hexachlorcyklohexan** byl vyráběn pro své insekticidní účinky a používán v zemědělství jako prostředek k hubení zvířecích a lidských parazitů i na ošetřování lesních a jiných porostů.

Z pěti stereoizomerů, které při výrobě chlorací benzenu vznikají, má nejvýraznější insekticidní účinky  **$\gamma$ -HCH** a proto je surový reakční produkt čištěn frakční krystalizací a získaný  **$\gamma$ -HCH** v čistotě až 99% se nazývá **lindan**.

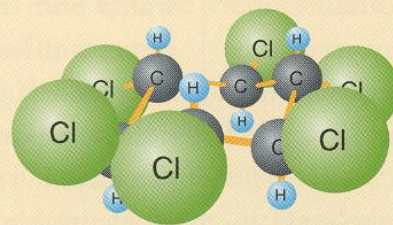
Technický hexachlorcyklohexan je směsí celé řady izomerů – 60-70 %  $\alpha$ -HCH (chirální), 5-12 %  $\beta$ -HCH, 10-12 %  $\gamma$ -HCH, 6-10 %  $\delta$ -HCH, 3-4 %  $\epsilon$ -HCH a několik procent nečistot.

# Hexachlorocyclohexany (HCHs); Lindan

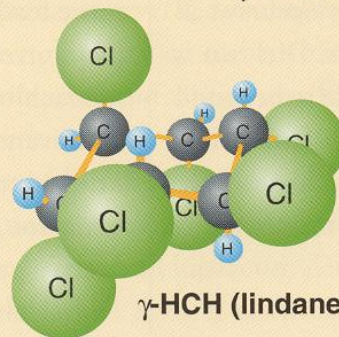
## Hexachlorocyclohexanes (HCHs)



$\alpha$ -HCH



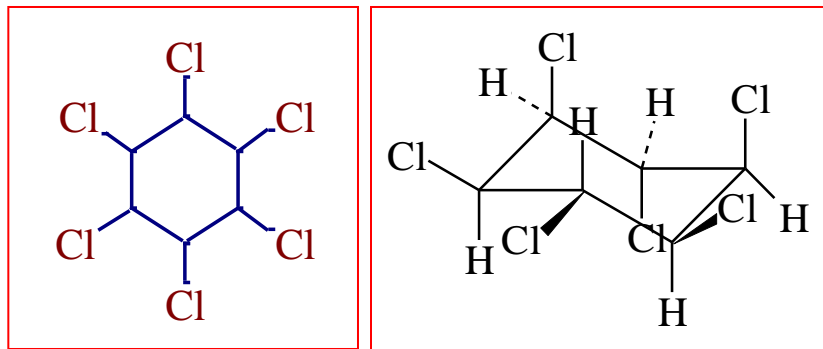
$\beta$ -HCH



$\gamma$ -HCH (lindane)

HCH molecules contain six carbon atoms in a ring, but these substances are not classed as aromatic compounds since all the bonds are single. Despite very similar chemical structures, different isomers of HCH have entirely different properties. The  $\gamma$ -isomer is less persistent but far more toxic to insects than the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers.

# Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan



Izomery HCH jsou relativně chemicky stálé látky lipofilní povahy.

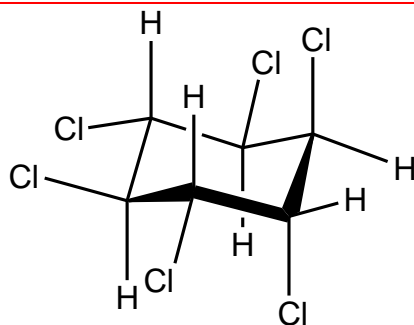
Postupnou mikrobiální dechlorací jsou převáděny na trichlorbenzeny a tetrachlorbenzeny.

Lindan má ve srovnání s řadou jiných perzistentních organických polutantů (např. DDT, Aldrin, Heptachlor a další) vyšší rozpustnost ve vodě a tenzi par a proto i relativně vyšší mobilitu jak v atmosférickém, tak hydrosférickém prostředí.

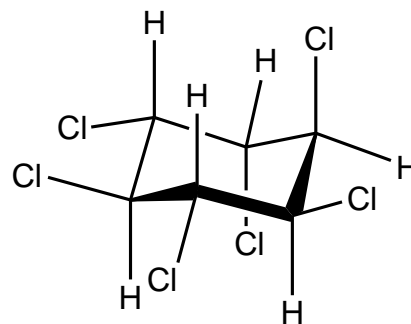


# Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

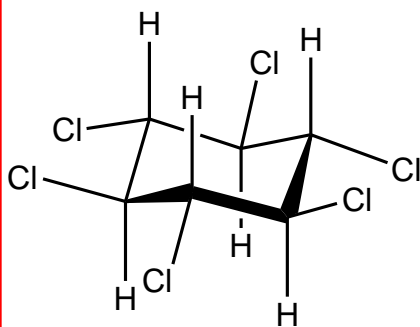
Struktura alfa, beta, gama, delta a epsilon HCH isomerů



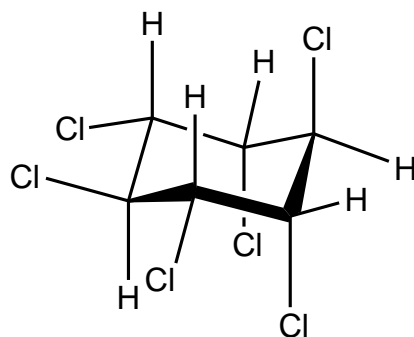
(+)-alpha-HCH



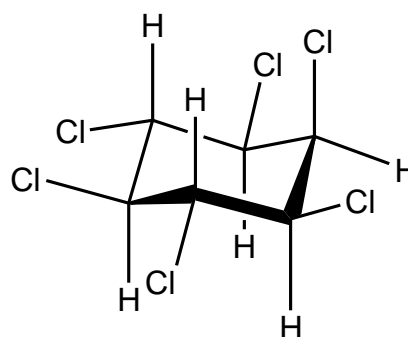
(-)-alpha-HCH



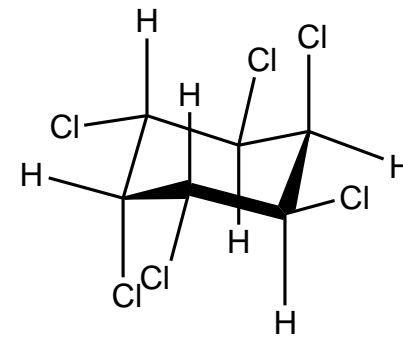
beta-HCH



gamma-HCH



delta-HCH



epsilon-HCH

# $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane

**Chemical name:** alpha-hexachlorocyclohexane (alpha-HCH)

**Synonym:** 1-alpha, 2-alpha, 3-beta, 4-alpha, 5-beta, 6-beta-hexachlorocyclohexane

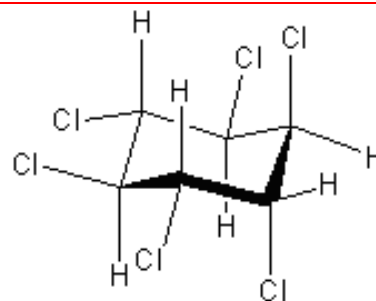
**Chemical formula:**  $C_6H_6Cl_6$

**Molecular weight:** 290.83

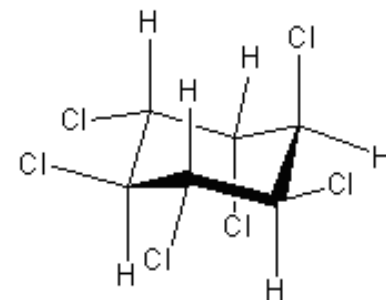
**CAS number:** 319-84-6

Alpha-HCH is a brownish to white crystalline solid (ATSDR, 2005). Alpha-HCH is the only chiral isomer of the eight isomers of 1,2,3,4,5,6-HCH.

Structure of the alpha-HCH enantiomers



(+)-alpha-HCH



(-)-alpha-HCH

# Physical-chemical properties of $\alpha$ -hexachlorocyclohexane

Water solubility ( $C_s$ ), vapor pressure (VP), octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ), soil sorption coefficient ( $K_{oc}$ ), Henry's Law Constant ( $H_c$ )

	<b>Alpha-HCH</b>
Melting Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	159-160
Boiling Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	288
Density ( $\text{g cm}^{-3} \cong 20^{\circ}\text{C}$ )	1.87
$C_s$ ( $\text{mg L}^{-1} \cong 28^{\circ}\text{C}$ )	69.5
VP (mm Hg @ $25^{\circ}\text{C}$ )	$4.5 \times 10^{-5}$
$H_c$ ( $\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$6.86 \times 10^{-6}$
$\log K_{ow}$	3.8
$\log K_{oc}$	3.57

# $\beta$ -Hexachlorocyclohexane

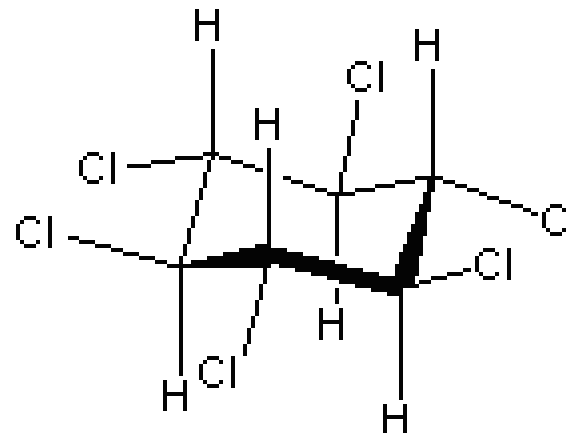
**Chemical name:** Beta-hexachlorocyclohexane (beta-HCH)

**Synonym:** 1-alpha, 2-beta, 3-alpha, 4-beta, 5-alpha, 6-beta-hexachlorocyclohexane

**Chemical formula:**  $C_6H_6Cl_6$

**Molecular weight:** 290.83

**CAS number:** 319-85-7



**Structure of beta-HCH**

# Physical-chemical properties of $\beta$ -hexachlorocyclohexane

	Beta-HCH
Melting Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	314-315
Boiling Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	60
Density ( $\text{g cm}^{-3}$ @ 19 $^{\circ}\text{C}$ )	1.89
$C_s$ (ppm)	5
VP (mmHg @ 20 $^{\circ}\text{C}$ )	$3.6 \times 10^{-7}$
$H_c$ ( $\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$4.5 \times 10^{-5}$
Log $K_{ow}$	3.78
Log $K_{oc}$	3.57

# Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

## Vlastnosti:

**$\beta$ -HCH** má vyšší teplotu tání, menší tlak vypařování a největší biokoncentrační faktor v tuku savců i lidí.

V tuku je schopen zakoncentrovat se až 15 krát.

**Tento izomer je nejstabilnější**, což vyplývá z jeho struktury (má všechny Cl atomy v ekvatoriální poloze) stejně jako jeho perzistence.

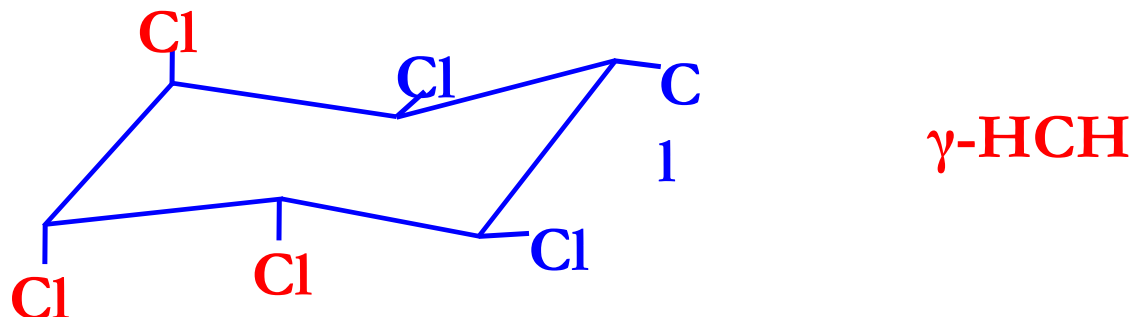
**Poločas života v krvi je 7,2 let.**

**Na výrobu 1 tuny lindanu připadá 8-12 tun HCH reziduí.**



# $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane

Only one form of HCH is effective for killing insects



- ↪ 10-15% of technical HCH is  $\gamma$ -HCH
- ↪ The rest of technical HCH is junk!
- ↪ Lindane is the common name for  $\gamma$ -HCH
- ↪ Technical HCH waste is a problem
- ↪ HCHs added to the Stockholm Convention in 2009

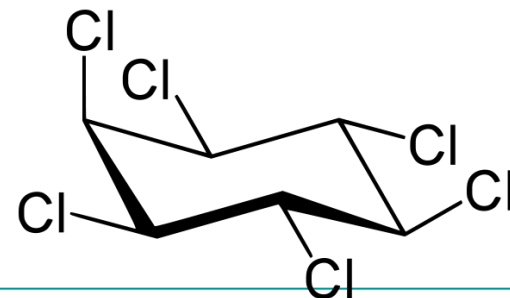
# $\delta$ -HCH

$\delta$ -Isomer represents a special case.

This isomer has the highest log Kow (4.14), strong tendency to soil organic matter sorption, higher water solubility, tendency to accumulation in sediments.

The main attention in the various programmes and projects was/is focused on  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -isomers.

The available information concerning to  $\delta$ -isomers are much more scarce or main published data are round limits of detection.



# Physical-chemical properties of hexachlorocyclohexanes

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Vapour pressure(Pa, 20 °C)	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Water solubility (mg/l)	10	5	7,3	10
Henry's Law constant (Pa m <sup>3</sup> /mol)	0,87	0,12	0,13	0,073
log Kow	3,8	3,78	3,61-3,72	4,14
log Koc	3-3,57	3,57	3,57	3,8
Log Koa	7,25	8,09	7,88-7,99	8,66
RCF	26,1	25,2	18,9-22,8	47,1
BCF roots	0,19	0,18	0,14	0,2
BCF aboveground biomass	0,25	0,25	0,27-0,32	0,16

# Hexachlorcyklohexany (HCHs) - účinky

Nejsou známy všechny toxické efekty.

Mezi prokázané patří **působení na centrální nervovou soustavu.**

Zejména Lindan inhibuje přenos nervového vzruchu - způsobuje prudké křeče až smrt.

Dále jsou poškozeny játra, krevní oběh a jsou ovlivněny některé biochemické pochody.

U krys byly prokázány změny hladin krevní glukózy, dále snížení počtu červených krvinek s poškozením hemoglobinu a také poškození jaterní přeměny tuků.

Z biochemických hledisek dochází ke zvýšení hladiny oxidázy-cytochromu P450 a úbytku glutathion reductázy, glutathion-S-transferázy.

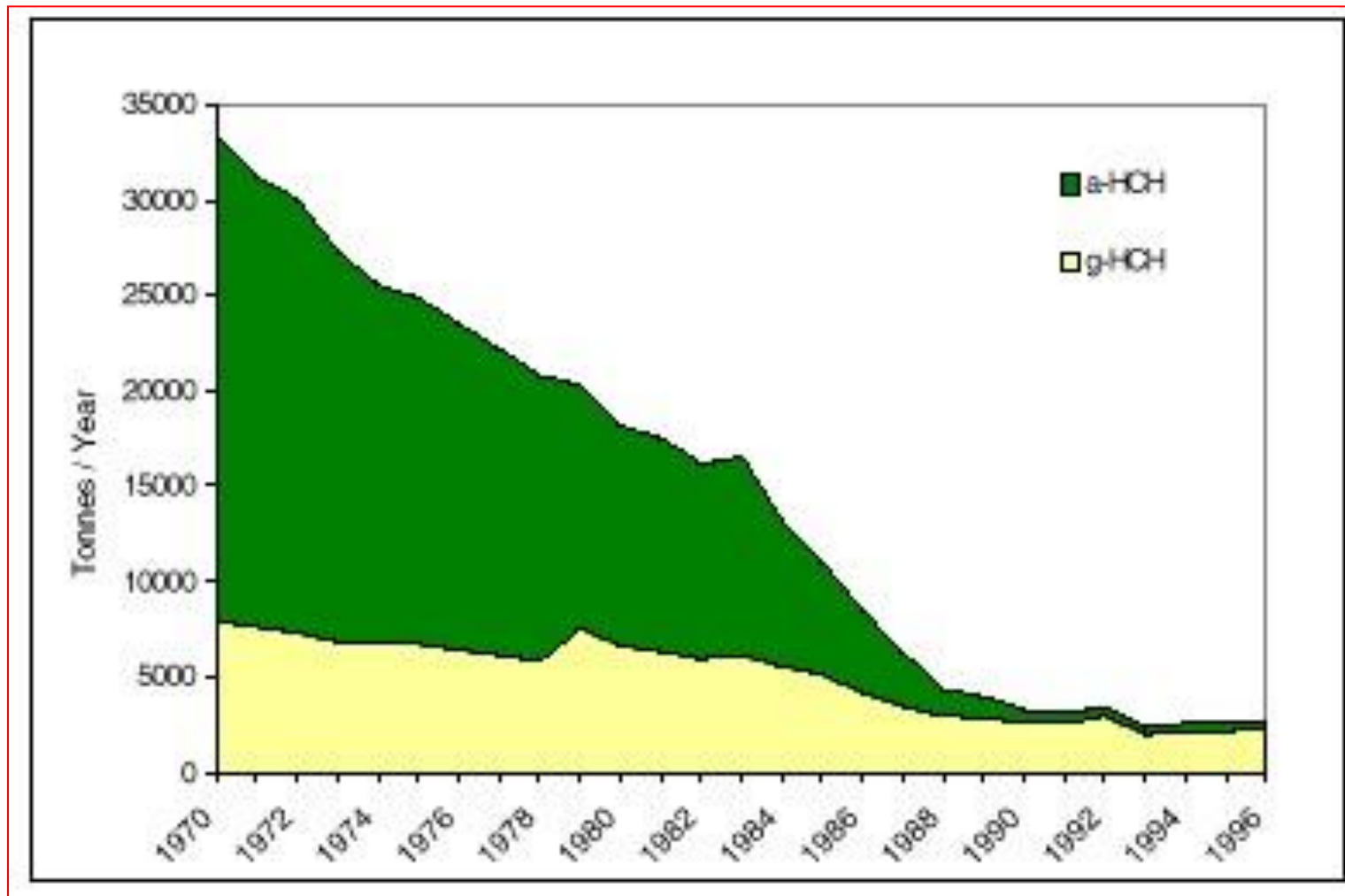
# Hexachlorcyklohexany (HCHs) - účinky

Již při dermální kontaminaci dochází k poklesu množství testosteronu, je omezena spermatogeneze a pohyblivost spermií.

U samic je ovlivněna ovulace a vývoj embryí.

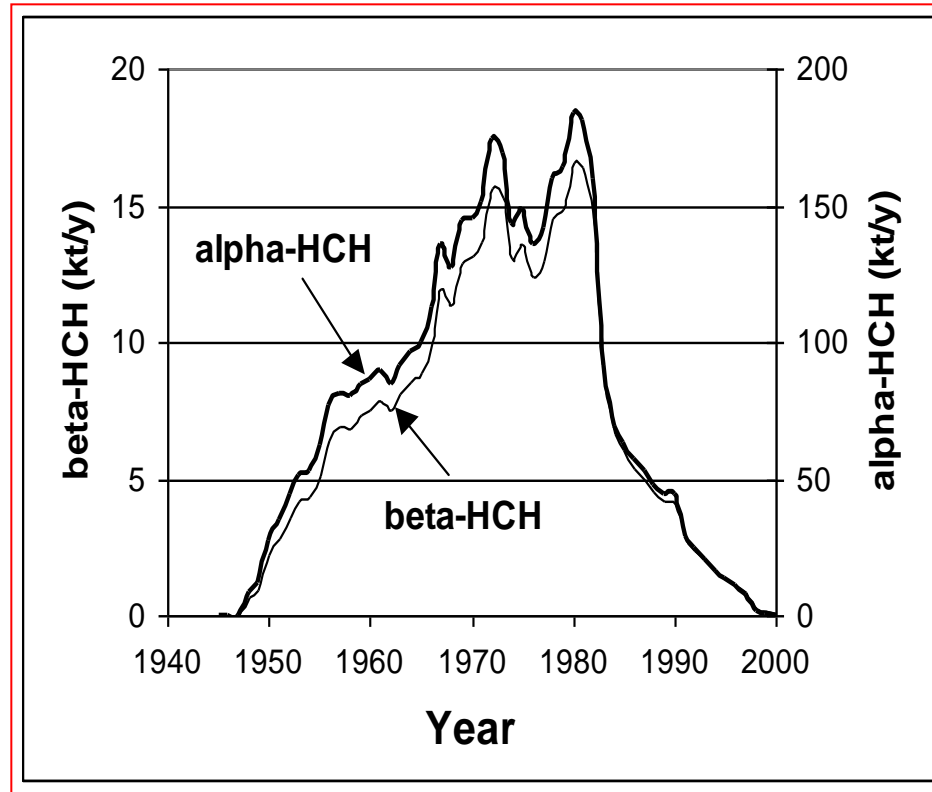
Toto vše bylo pozorováno zejména po expozici  $\beta$ ,  $\gamma$ -izomery.

# Použití $\alpha$ - a $\gamma$ -HCHs





# Použití $\alpha$ - a $\gamma$ -HCHs



↪ Celosvětově nejpoužívanější insekticid (1970s-80s)

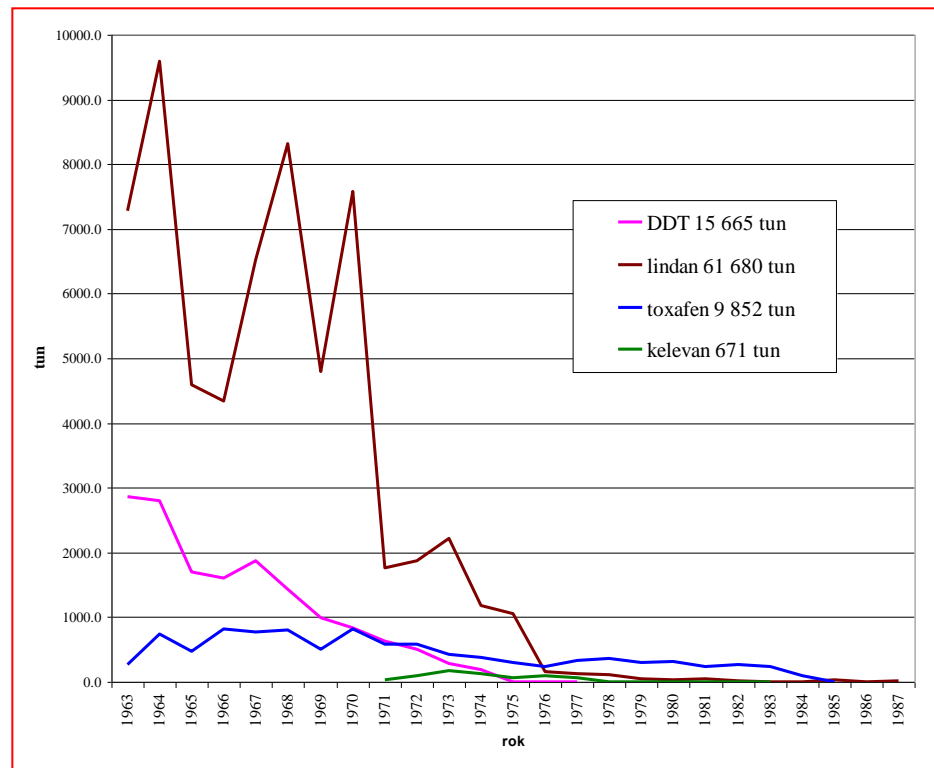
↪ Nejčastěji se vyskytující v arktickém ovzduší a vodě

(Li & Macdonald, 2005; Li et al., 2003)

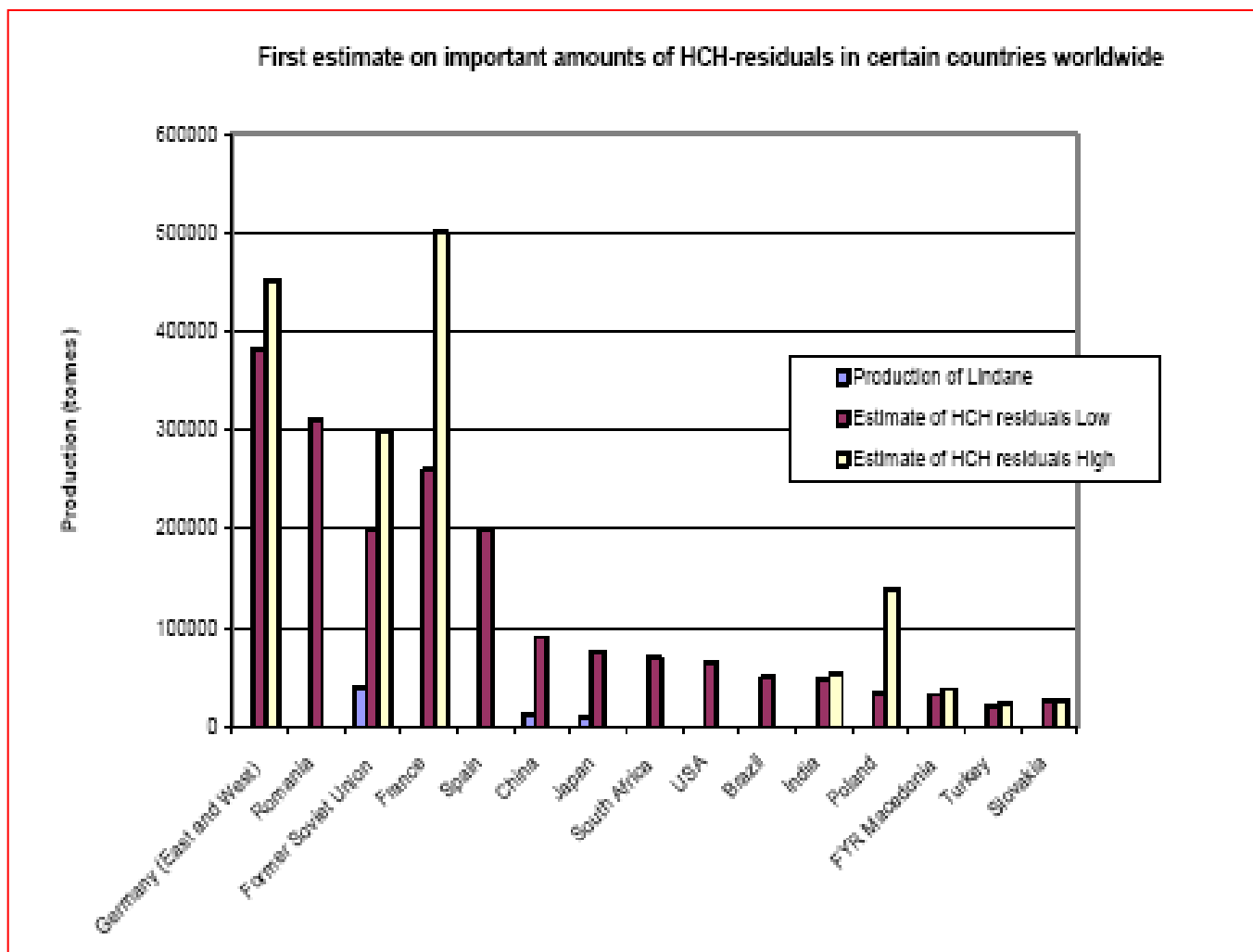
# Hexachlorocyklohexany (HCHs); Lindan

V bývalém Československu se používal  $\gamma$ -HCH v kombinaci s DDT (přípravky Lydikol a Gamadyn), po zákazu DDT byl dále používán k moření osiva.

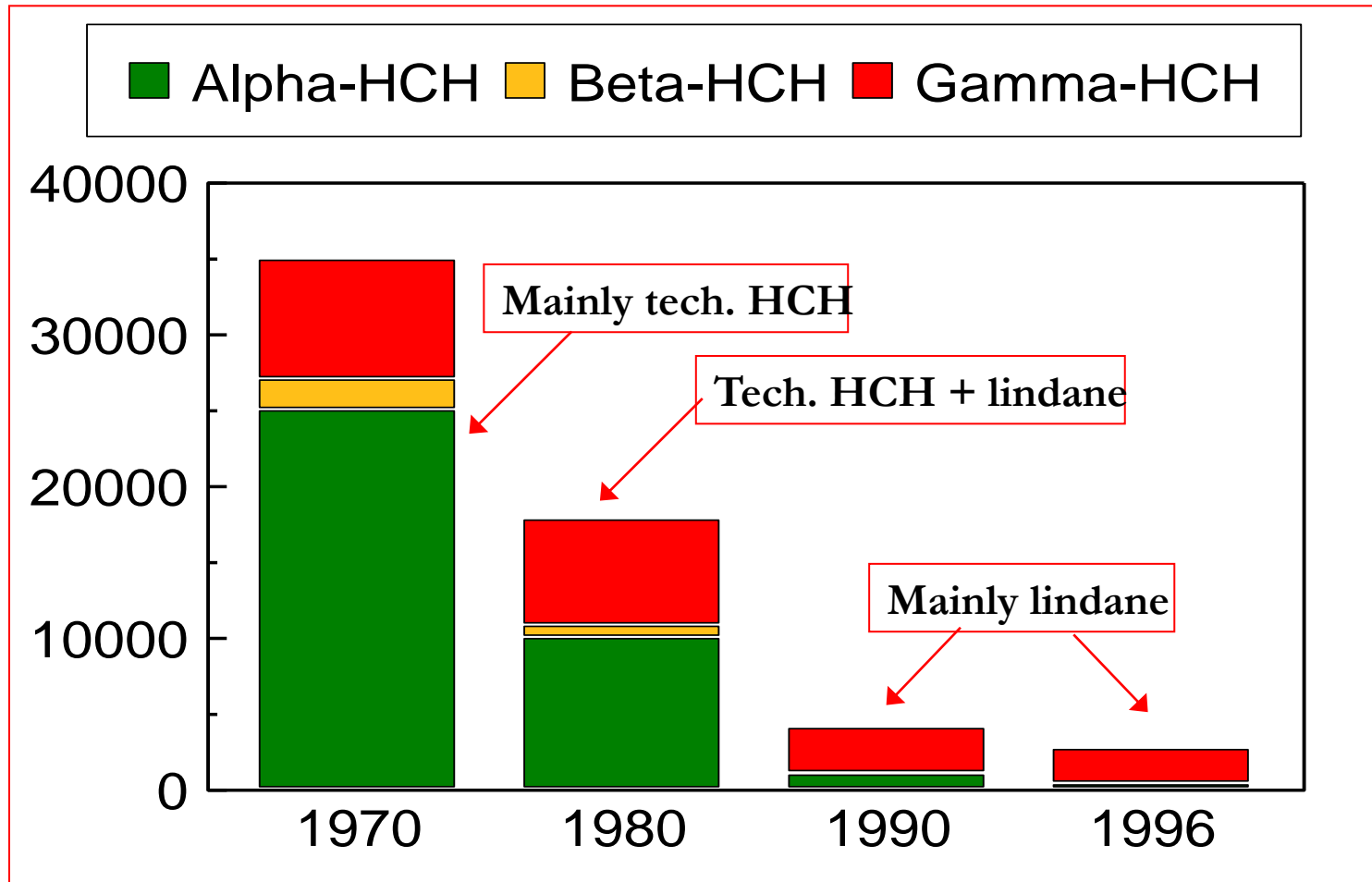
V současné době není jeho použití v zemědělství povoleno, používá se pouze lindan v omezených množstvích pro některé veterinární aplikace.



# Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan



# Use of HCHs in Europe, tonnes/year as technical HCH + lindane



Breivik et al., 1999..

# Releases to the environment

Historically  $\alpha$ - and  $\beta$ -HCH was released during the manufacture of technical HCH and its use as a pesticide.

**Estimated global emissions** from the usage of technical HCH between 1945 and 2000 at 850 000 tons, of which 230 000 tons were emitted into the atmosphere over the same period (Li et al., 2003).

# Estimated global amount

Though no quantitative estimates of these releases exist, the amounts of HCH-residuals in the form of by-products from lindane production were estimated to range between **1.6-1.9 to 4.8 million tons**.

In addition many of local sources are expected to cause environmental pollution and are not maintained or controlled appropriately.

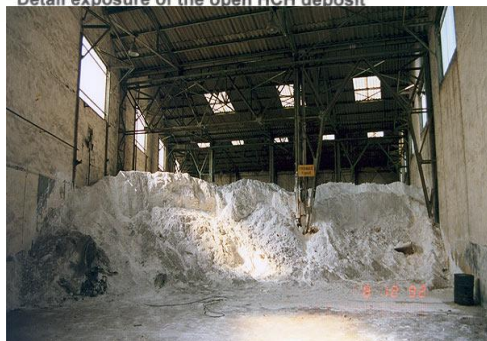


# Obsolete waste

**Local sources** include hazardous waste sites, contaminated sites, stockpiles, landfills, or dumping grounds.



Detail exposure of the open HCH deposit



# Zemědělské použití lindanu, 1950 - 2000

Continent	Usage (kt)	Percentage
Europe	287.16	63.32
Asia	73.20	16.14
America	63.57	14.02
Africa	28.54	6.29
Oceania	1.032	0.23
Total	435.50	100

# HCH skládka, Bitterfeld, Německo



Detail exposure of the open HCH deposit



# Holandsko

- ↪ 200 000 t půdy kontaminované HCH uložené v dočasném skladovacím prostoru
- ↪ 10 let vývoje půdních remediačních technik
- ↪ Nyní stále zbývá 200 000 t
- ↪ Cena dosud 15-20 mil. €



1975

# Holandsko



1976

1988

1960s



# Španělsko

Nejméně 3 regiony:

↪ Baskicko

↪ Aragon

↪ Galicie

Cena řešení HCH problému - ca 50 Mill € →

↪ Zařízení pro destrukci 3 500 t HCH odpadů

↪ Letiště Bilbao – bezpečné uložení 113.000 m<sup>3</sup> půdy

↪ Barakaldo – bezpečné uložení: 300.000 m<sup>3</sup> půdy



# Zničený závod s HCH odpady





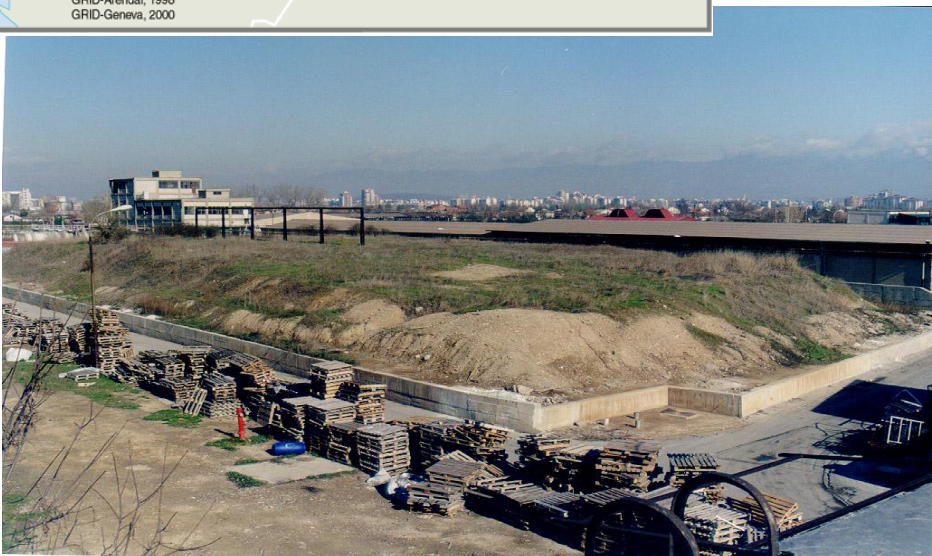
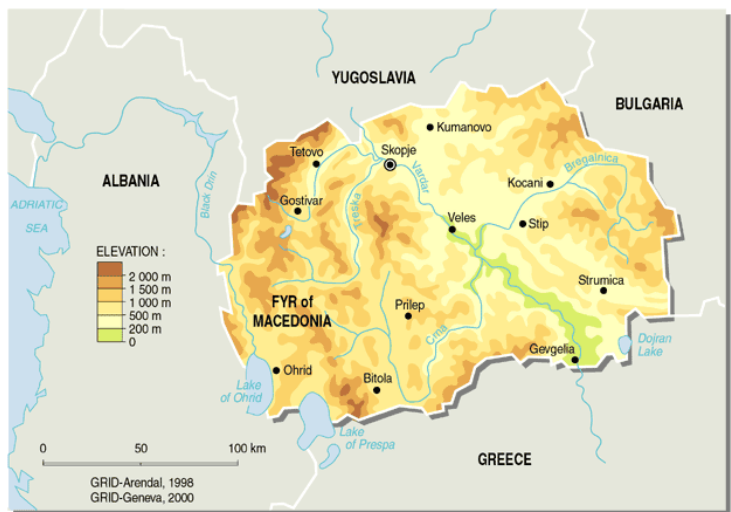
# Chemická výroba Durrës, Albanie



Výroba lindanu – kontaminace půd – 1,3 – 3,1 g HCH.kg<sup>-1</sup>



# OHIS Skopje, Macedonia: $\alpha$ a $\beta$ -HCH – 33 - 38000 t



# Rumunsko - 250.000 t HCH residuí





# Indie – černá skládka lindanu – předpokládá se existence mnohem většího množství





# Ghost of the past - Hot spots



## Spolana Neratovice

- ↪ 1961 – production of HCHs (13% g) → pesticides + production of TrCBz → production of TeCBz and HCB
- ↪ HCB → pentachlorophenolate Na → PeCP
- ↪ TeCBz → trichlorophenolate Na → 245-T → Agent Orange
- ↪ High contents of PCDDs/Fs



# Content of buildings, process plant





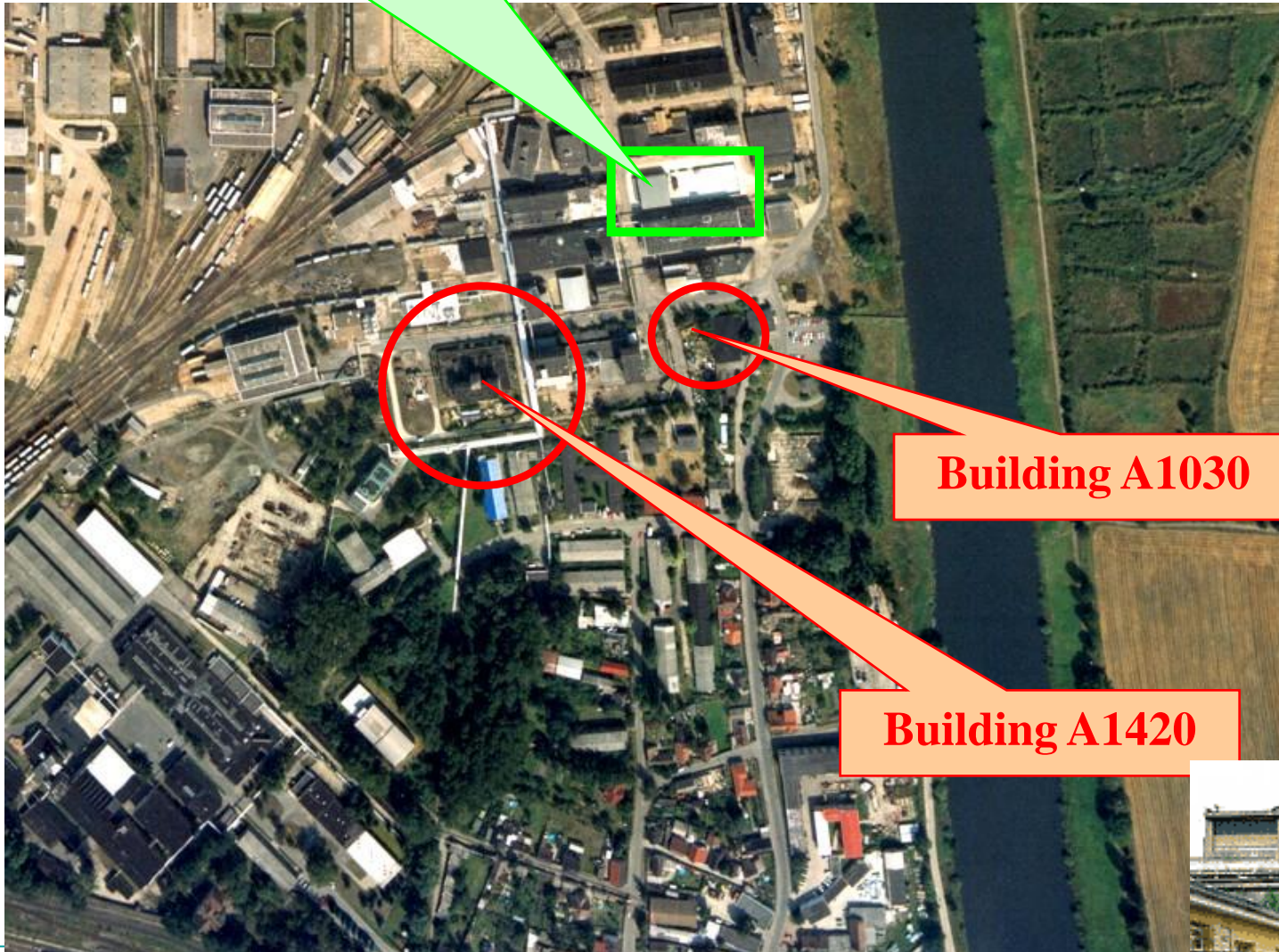
# Content of buildings, chemical waste





# Spolana Neratovice, a.s.

**Saved building A114A**



**Building A1030**

**Building A1420**





Before floods 2002

Spolana Neratovice, a.s.



After floods 2002



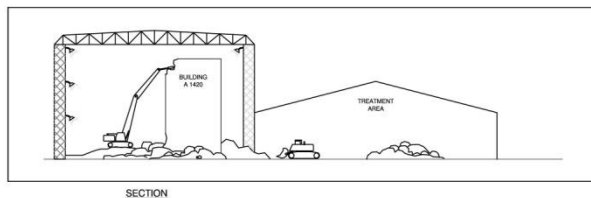
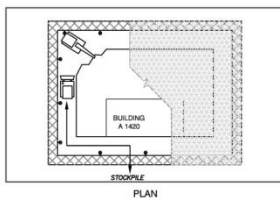
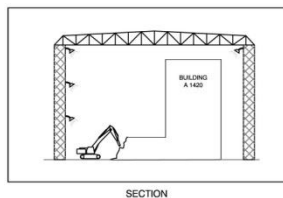
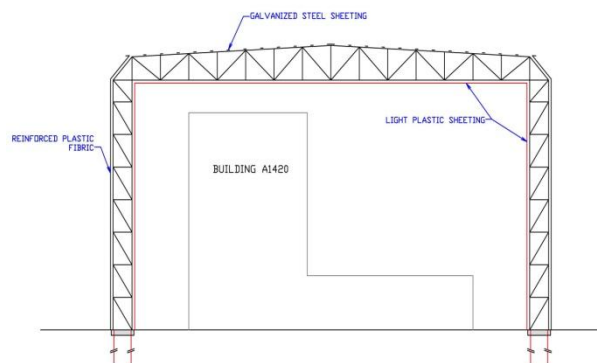
Totally 118 samples were analyzed for contents of PCDDs/Fs, OCPs, PCBs:

- 21 soil samples
- 33 sediment samples
- 27 water samples
- 2 waste samples
- 9 biotic samples

19 samples were analyzed before floods, the rest after + 14 additional sediment samples were analyzed in the River Elbe catchment area.

# Spolana Neratovice, a.s.

## Decontamination/demolition



## Indirect thermal desorption



## Metal part furnace



# Environmental fate of HCH isomers

- $\alpha$  – present mainly in air and water, higher **volatility**, higher **water solubility**
- $\beta$  – less vapour pressure, higher melting point than  $\alpha$ ; **higher occurrence in soils**
- $\delta$  – **the highest log Kow (4,14)**, strong tendency to soil organic matter sorption, higher water solubility, tendency to accumulation in sediments
- $\gamma$  – **environmentally ubiquitous**, most water soluble, prone to leaching

**Rate of aerobic degradation in order:  $\gamma > \alpha > \beta \varepsilon \delta$**



# Environmental fate of HCH isomers

**Biomagnification:**

$\alpha$  and  $\beta$

**Detections in biota:**

$\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$

**Detections in human body (blood, milk, fat tissue):**

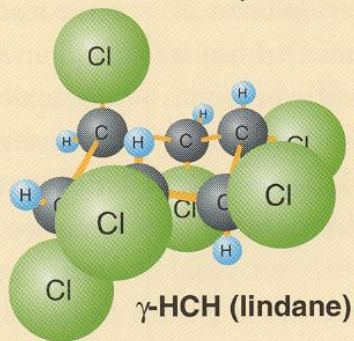
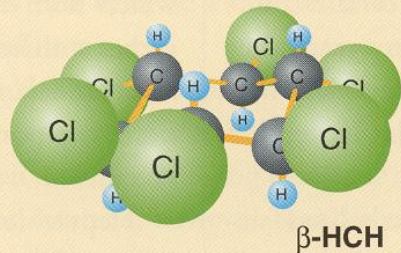
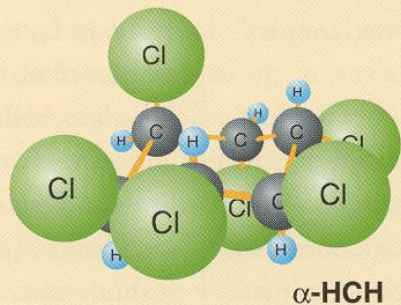
$\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$

**Exposure in development stage:**

$\alpha$  and  $\beta$

# Hexachlorocyclohexanes (HCHs)

## Hexachlorocyclohexanes (HCHs)



HCH molecules contain six carbon atoms in a ring, but these substances are not classed as aromatic compounds since all the bonds are single. Despite very similar chemical structures, different isomers of HCH have entirely different properties. The  $\gamma$ -isomer is less persistent but far more toxic to insects than the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers.

**Most volatile**

**Most persistent**

**Most toxic**

# Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

$\gamma$ -HCH má 3 Cl atomy v axiální poloze, což vede k menší stabilitě.

Může být izomerován na  $\alpha$ -HCH pomocí UV záření.

Poločas života  $\alpha$ -HCH je 26 let a u  $\gamma$ -HCH je 42 let.

Obecně jsou izomery HCH odolné na světle, za vysokých teplot, v horké vodě i v kyselém prostředí.

V alkalickém prostředí dochází k dehalogenaci.

Jde o látky těkavé, hojně rozšířené, rozpustné ve vodě, proto mohou být detekovány ve vodě, v sedimentech i vázané v biotě.

$\alpha$ -HCH podléhá mikrobiálnímu rozkladu.

K vymývání dochází v pořadí  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\beta$ .

# Fractionation of HCH isomers

## Henry's Law Constants (H, Pa m<sup>3</sup>/mol)

$$\text{Log } H_{\alpha} = 10.13 - 3098/T$$

$$\text{Log } H_{\beta} = 9.96 - 3400/T$$

$$\text{Log } H_{\gamma} = 10.14 - 3208/T$$

$$K_{AW} = \text{equilibrium } C_A/C_W = H/RT$$

$$R = 8.31 \text{ Pa m}^3/\text{mol K}$$

## Equilibrium $C_W/C_A$ @ 5°C

$$\alpha\text{-HCH} = 24\ 000 \text{ (1.0)}$$

$$\gamma\text{-HCH} = 58\ 000 \text{ (2.4)}$$

$$\beta\text{-HCH} = 43\ 1000 \text{ (18)}$$

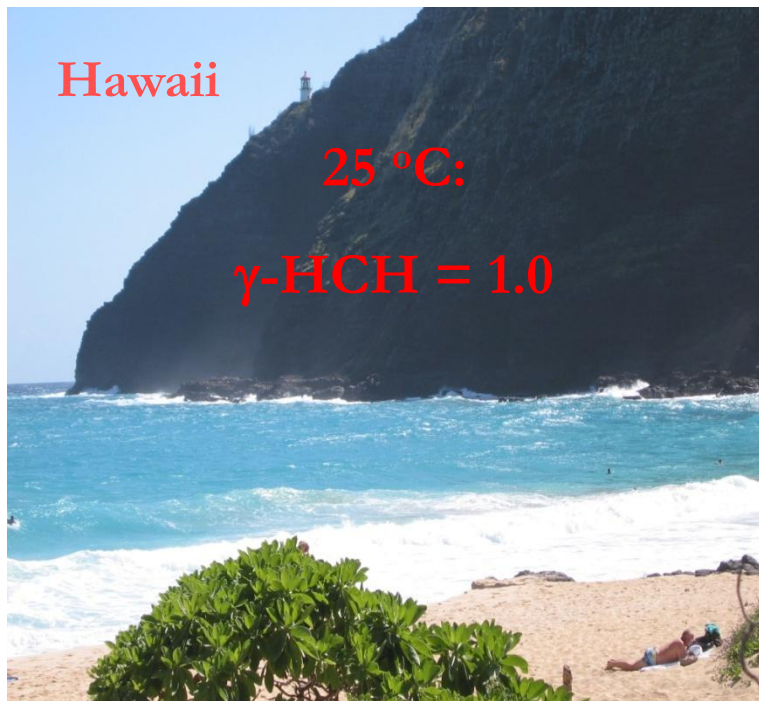
Sahsuvar, L., et al., 2003. *Atmos. Environ.* 37, 983-992.



# HCHs are higher in the Arctic Ocean than in temperate oceans

Cold water holds more dissolved gas!

Relative solubility of gaseous  $\gamma$ -HCH



1. HCHs show the “Cold Condensation” Effect
2. HCHs break down more slowly in cold water

# Hexachlorcyklohexany (HCHs) - výskyt

$\gamma$ -HCH se nejvíce vyskytuje ve vzduchu a zvětšuje tak poměr zastoupení  $\gamma$ -HCH/ $\alpha$ -HCH.

Obtížná interpretace poměru je dána různou rychlostí vymývání, fotolýzy, rozdílnou výměnou voda-atmosféra a rozdílnou rychlostí atmosférického vymývání.

Díky procesu globální destilace se dodnes vyskytuje ve světových mořích a oceánech 95% HCH používaného do roku 1985.

HCH se v největší míře používal v tropických a subtropických oblastech, největším nalezištěm je však oblast Arktidy.

# Hexachlorcyklohexany (HCHs) - výskyt

Je to způsobeno jednak **ochlazením a následnou kondenzací** jinak těkavých látek a jednak **zabráněním zpětnému vytěkání ze zamrzlého oceánu.**

Koncentrace s rostoucí zeměpisnou šířkou se nezvětšuje pouze ve vodě ale i v kůře stromů (v pořadí Kanada, Skandinávský poloostrov, Aljaška, Rusko), v rybách, ptácích a savcích.

V organismech se množství pesticidu zvyšuje se zeměpisnou šířkou a také s rostoucí trofickou úrovní.

A tak není překvapující, že největší koncentrace látek se nachází v tuleních, lachtanech a také v ledních medvědech.

# Hexachlorcyklohexany (HCHs) - výskyt

## HCH ve vodním sloupci:

Transport a degradace HCH jsou ovlivněny vlastnostmi a složením vodní masy.

Pro upřesnění, vertikálním i horizontálním mísením, teplotou a salinitou, měnící se s hloubkou i zeměpisnou šířkou.

Tyto vlastnosti jsou pro jednotlivá moře charakteristická.

# Hexachlorcyklohexany (HCHs) - výskyt

Následující data naměřená v Beringově moři a Čukotském moři udávají koncentrace izomerů v závislosti na hloubce při teplotě kolem  $-1,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  a nízké salinitě.

Hloubka (v metrech)	Koncentrace [ $\text{ng.l}^{-1}$ ]
40 m	$\alpha$ -HCH 1,95
	$\gamma$ -HCH 0,47
60 – 115 m	$\alpha$ -HCH 2,25
	$\gamma$ -HCH 0,52
200 – 350 m	$\alpha$ -HCH 0,62
	$\gamma$ -HCH 0,26

Pokles koncentrací HCH je dobře viditelný.



# AMAP Measurements

Pallas, Finland



Zeppelin, Svalbard/Norway



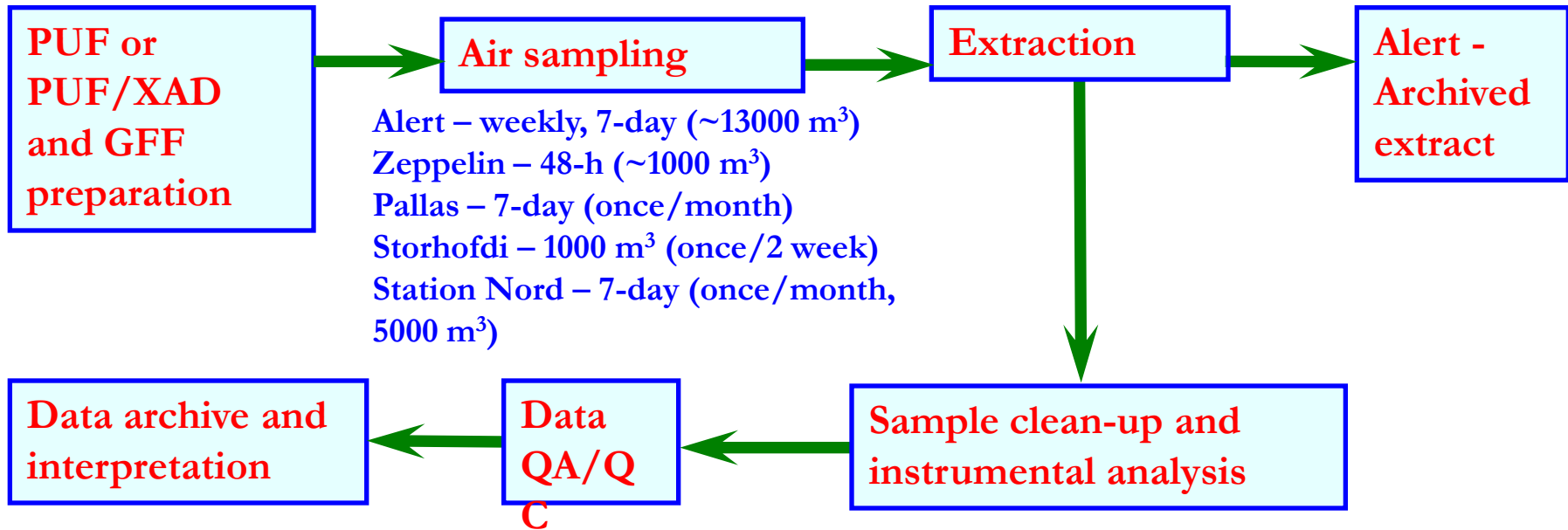
Alert, Nunavut



Storhofdi, Iceland



# AMAP Air Sampling Procedure



# $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ -HCH)

Halflives,  $t_{1/2}$

Storhofdi

4.3 y

Alert

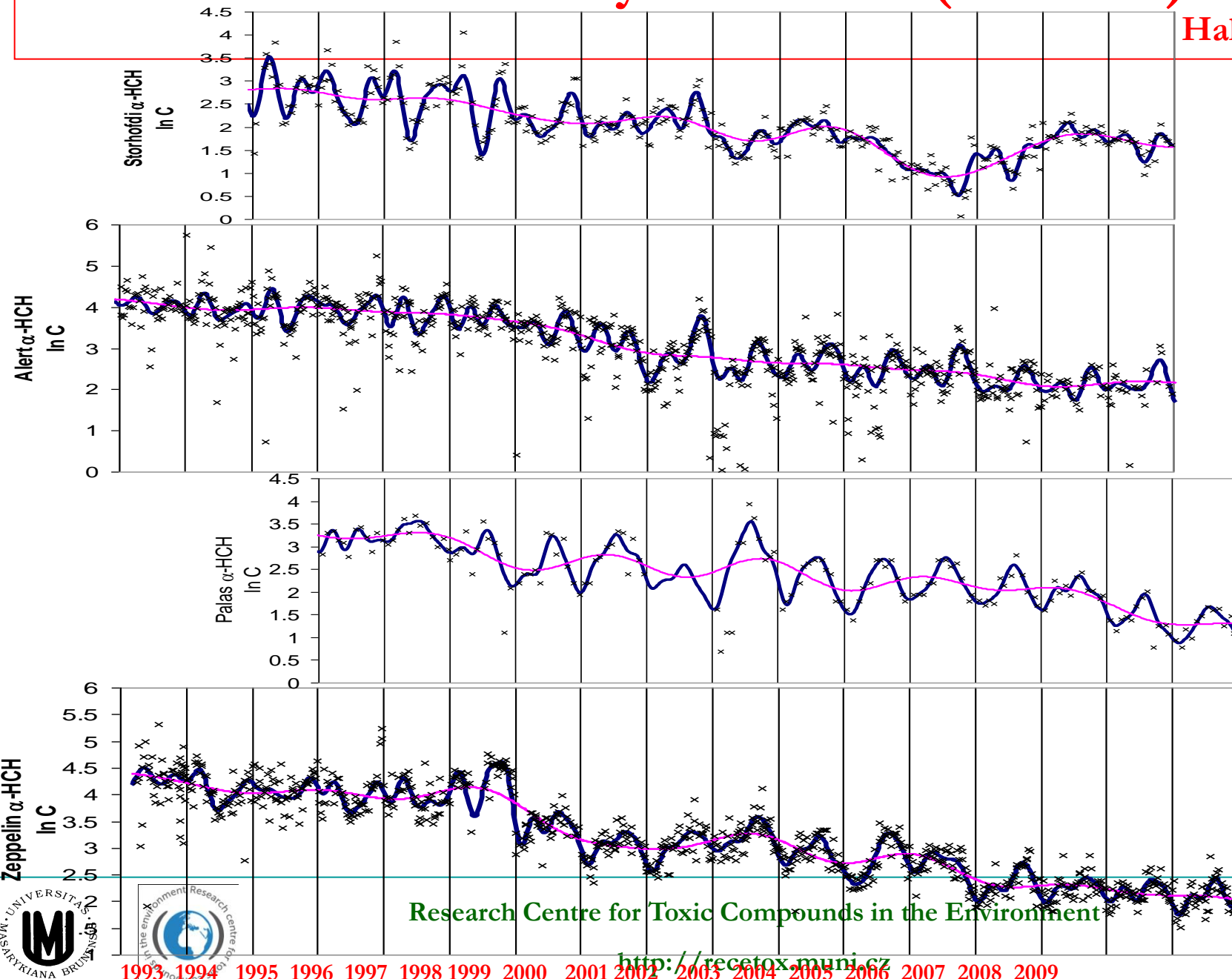
4.6 y

Pallas

5.3 y

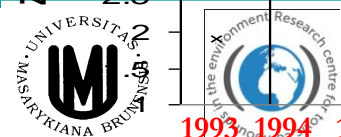
Zeppelin

4.7 y



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

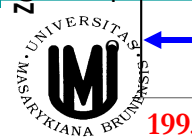
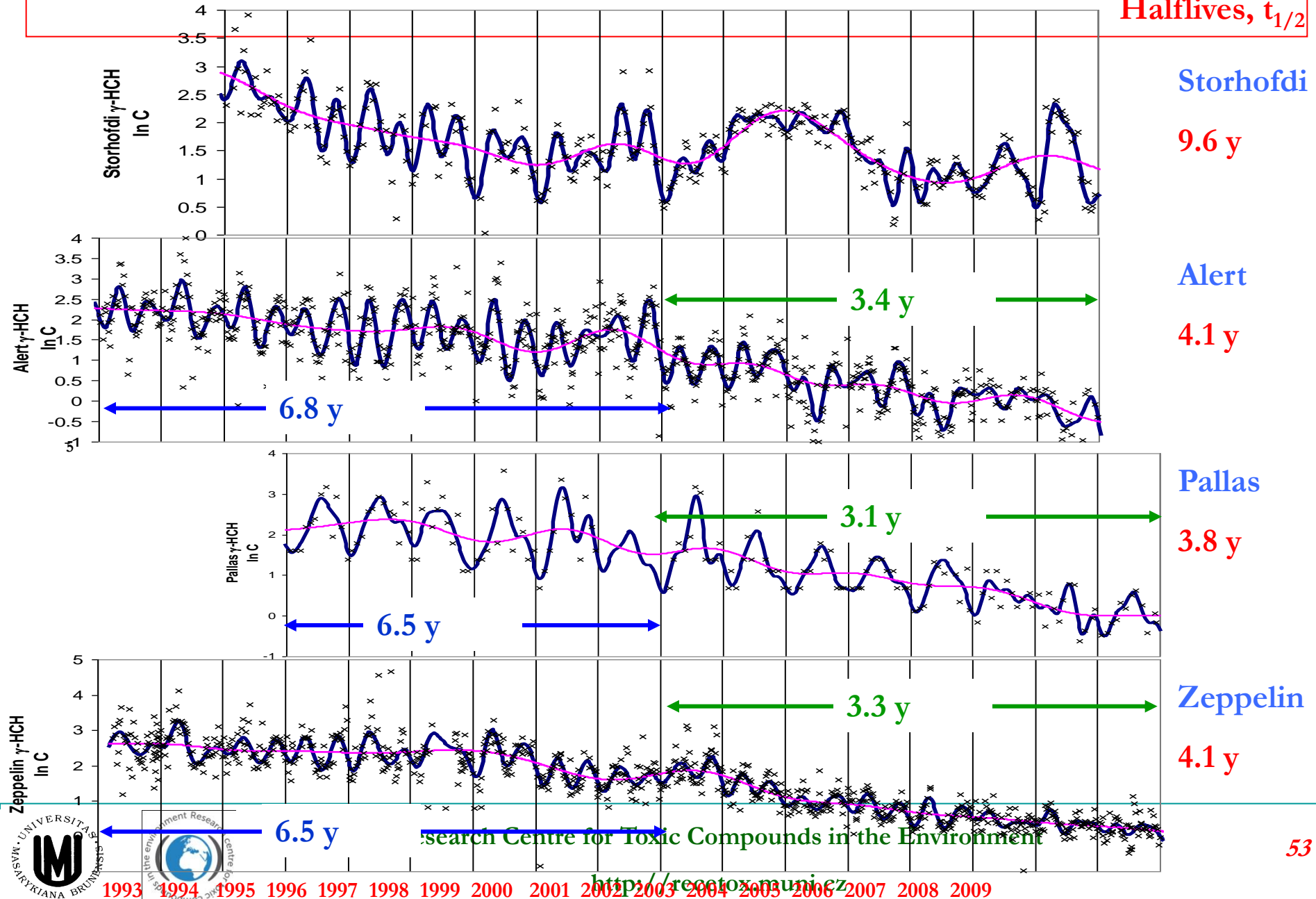
<http://recetox.muni.cz>





# $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ -HCH)

Halflives,  $t_{1/2}$



search Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recotox.muni.cz>

# $\Sigma$ HCHs in Arctic Ocean surface waters ( $\text{ng l}^{-1}$ )

## Higher in the western Arctic

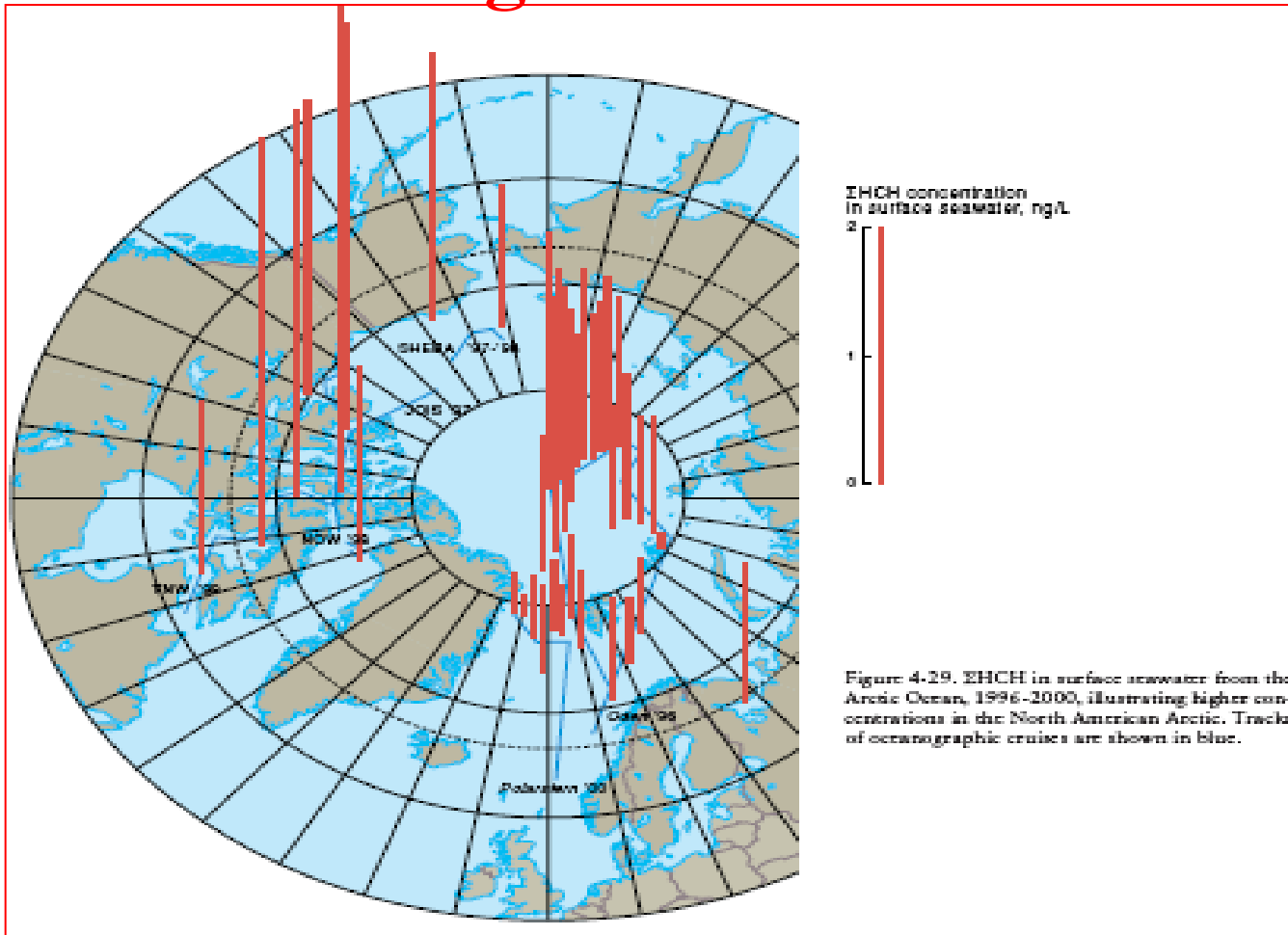
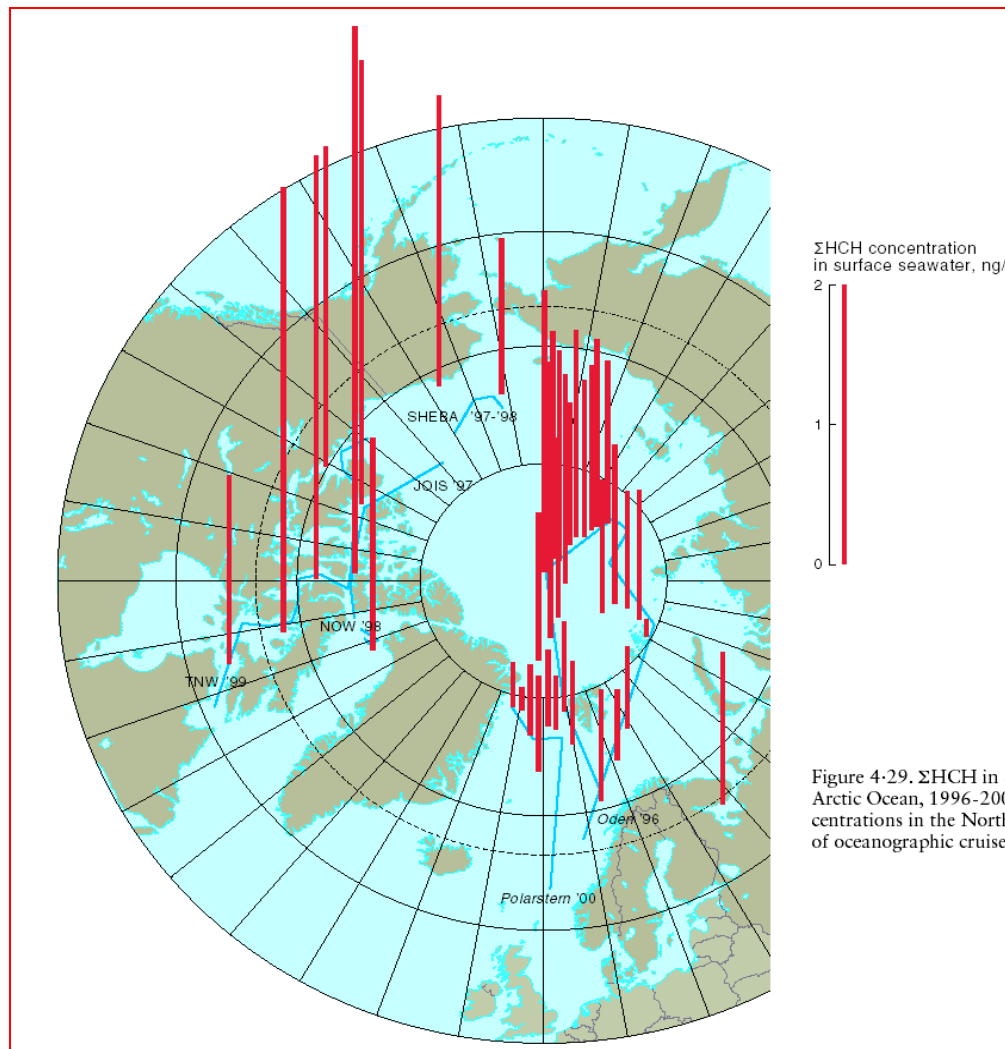


Figure 4-29. EHCH in surface seawater from the Arctic Ocean, 1996-2000, illustrating higher concentrations in the North American Arctic. Tracks of oceanographic cruises are shown in blue.

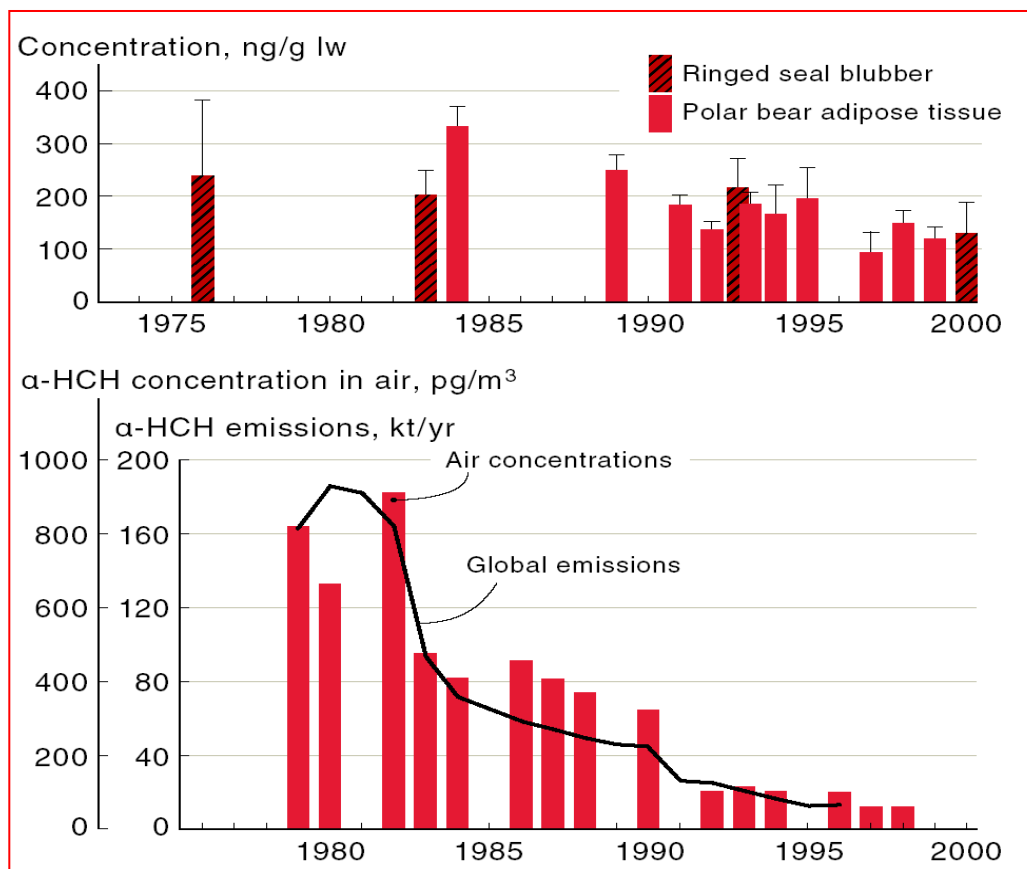
AMAP Assessment Report 2002, Chap. 4, p. 79,  
Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway.

# HCHs v povrchové mořské vodě



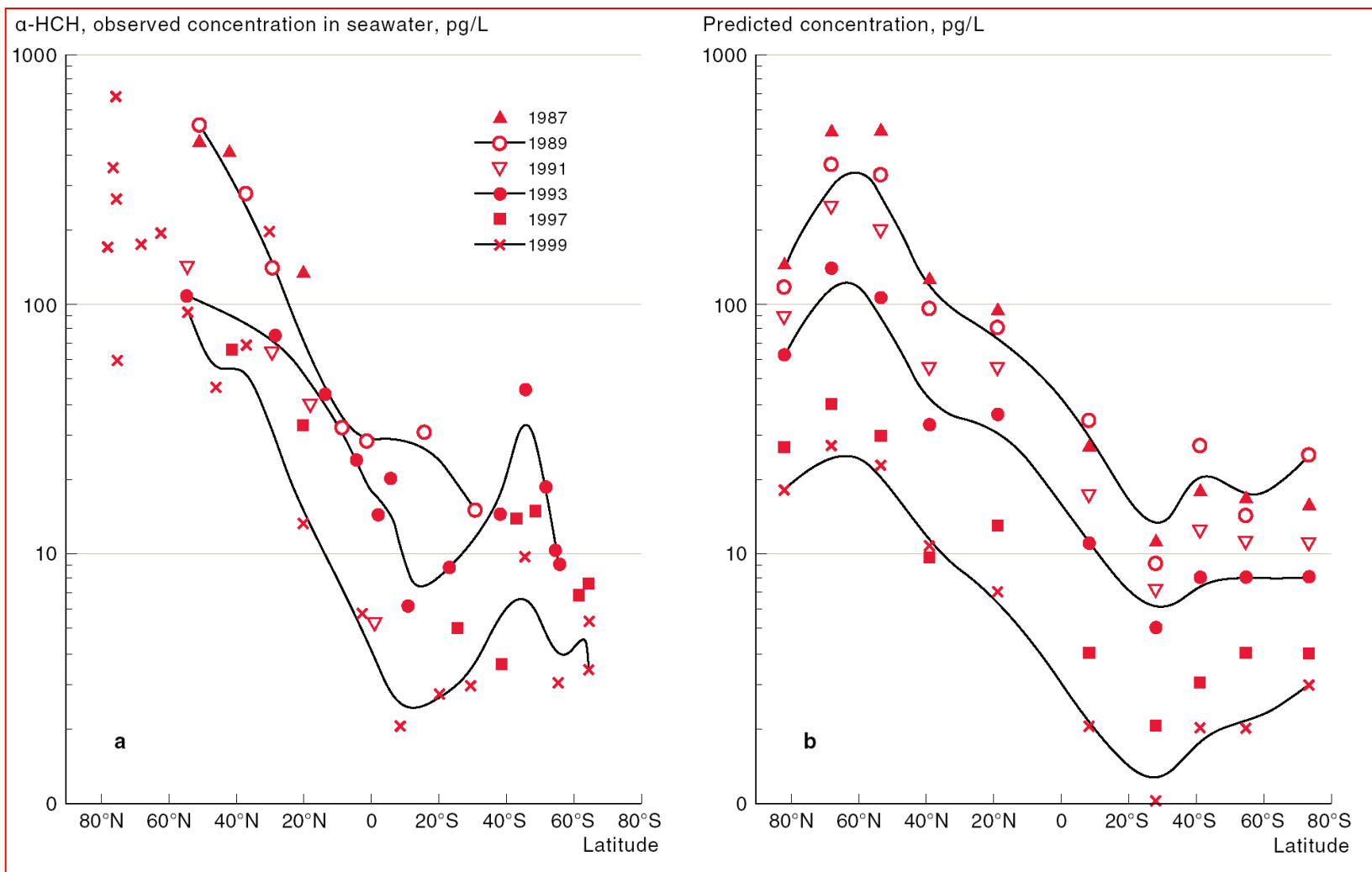
# Levels in Arctic

Levels in Arctic biota do not thoroughly reflect the decreasing trend of the abiotic compartments.



AMAP

# $\alpha$ -HCH v mořské vodě – data z měření a modelu



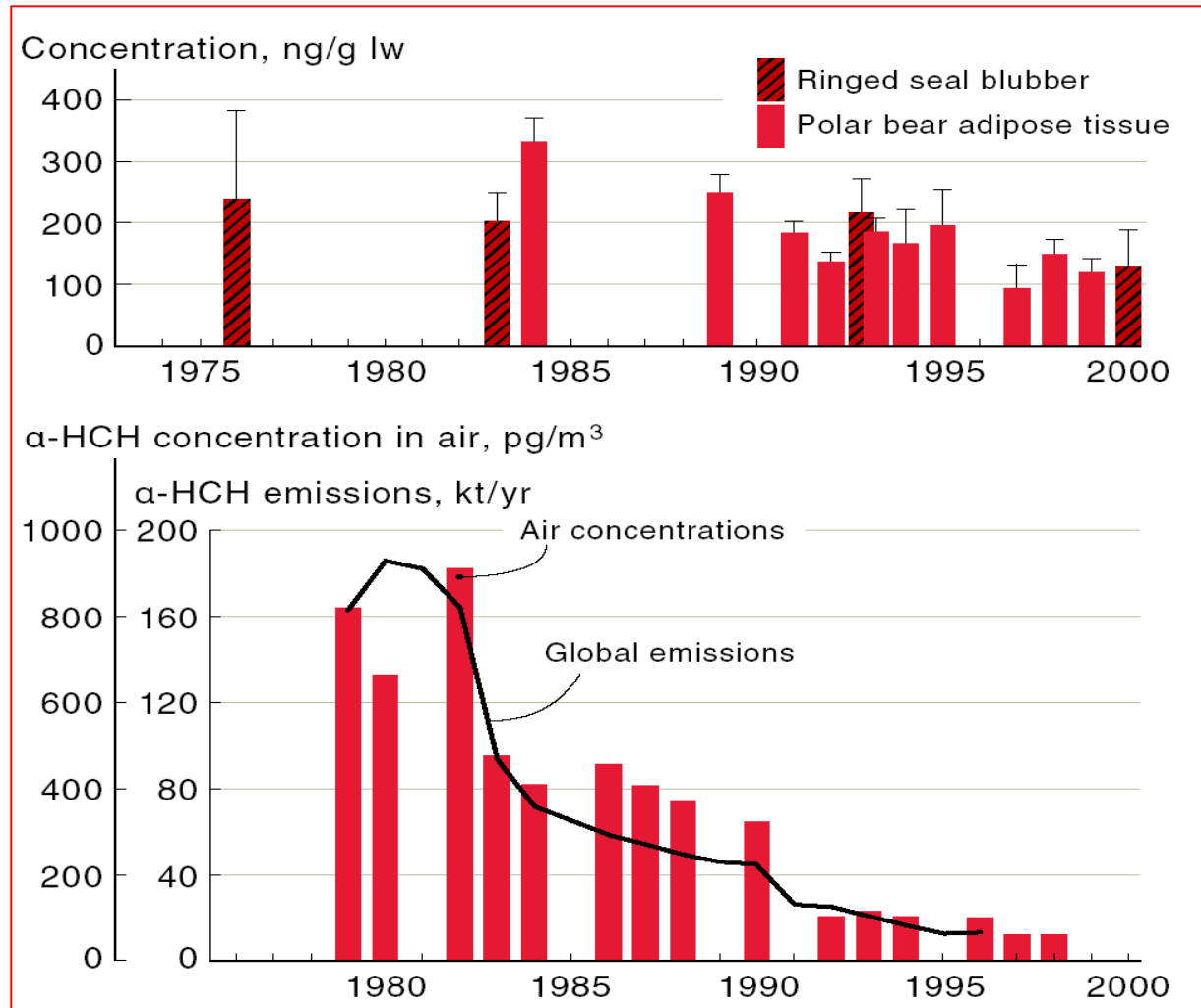
# Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

## Ovzduší

Horizontální změny: v oblasti Beringova a Čukotského moře je koncentrace  $\alpha$ -HCH  $125 \text{ pg.m}^{-3}$  a severněji se koncentrace zvýší přibližně na  $131 \text{ pg.m}^{-3}$ .

Na pólu následuje prudký pokles na  $64 \text{ pg.m}^{-3}$ , tuto změnu nejspíše způsobuje kondenzace a žádné zpětné vytěkání.

# $\alpha$ -HCH - Globální emise a koncentrace v ovzduší a mořských savcích

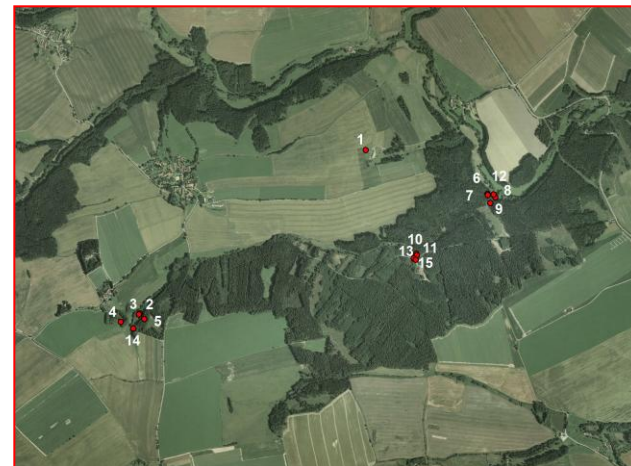
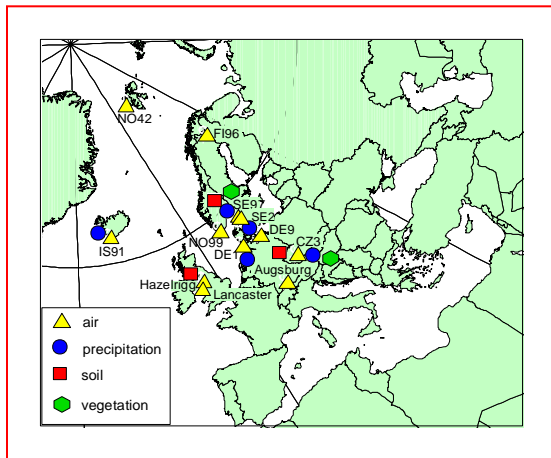




# Concept of superstation - observatory Košetice, ČR

EMEP POPs Network

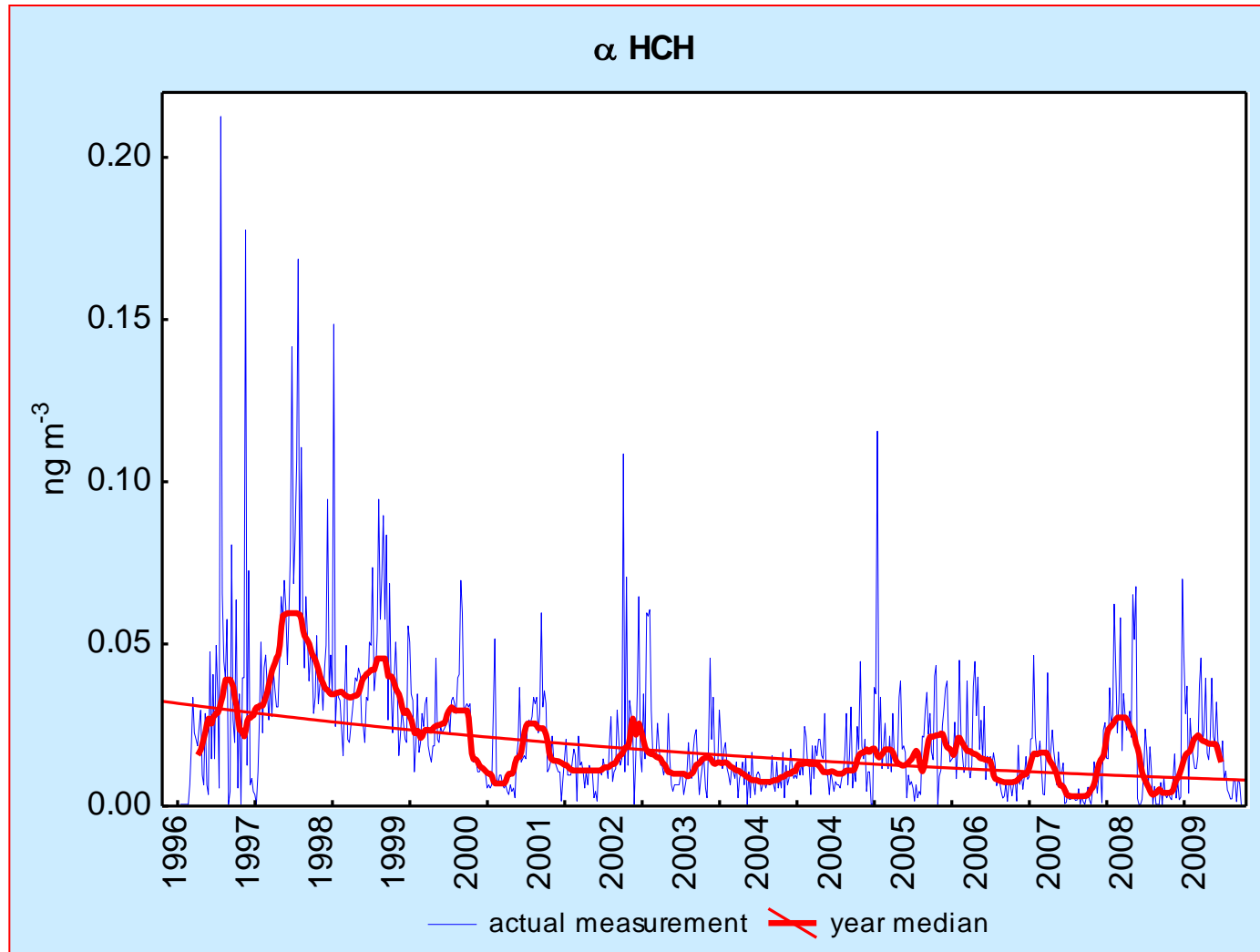
Integrated POPs monitoring - observatory Košetice



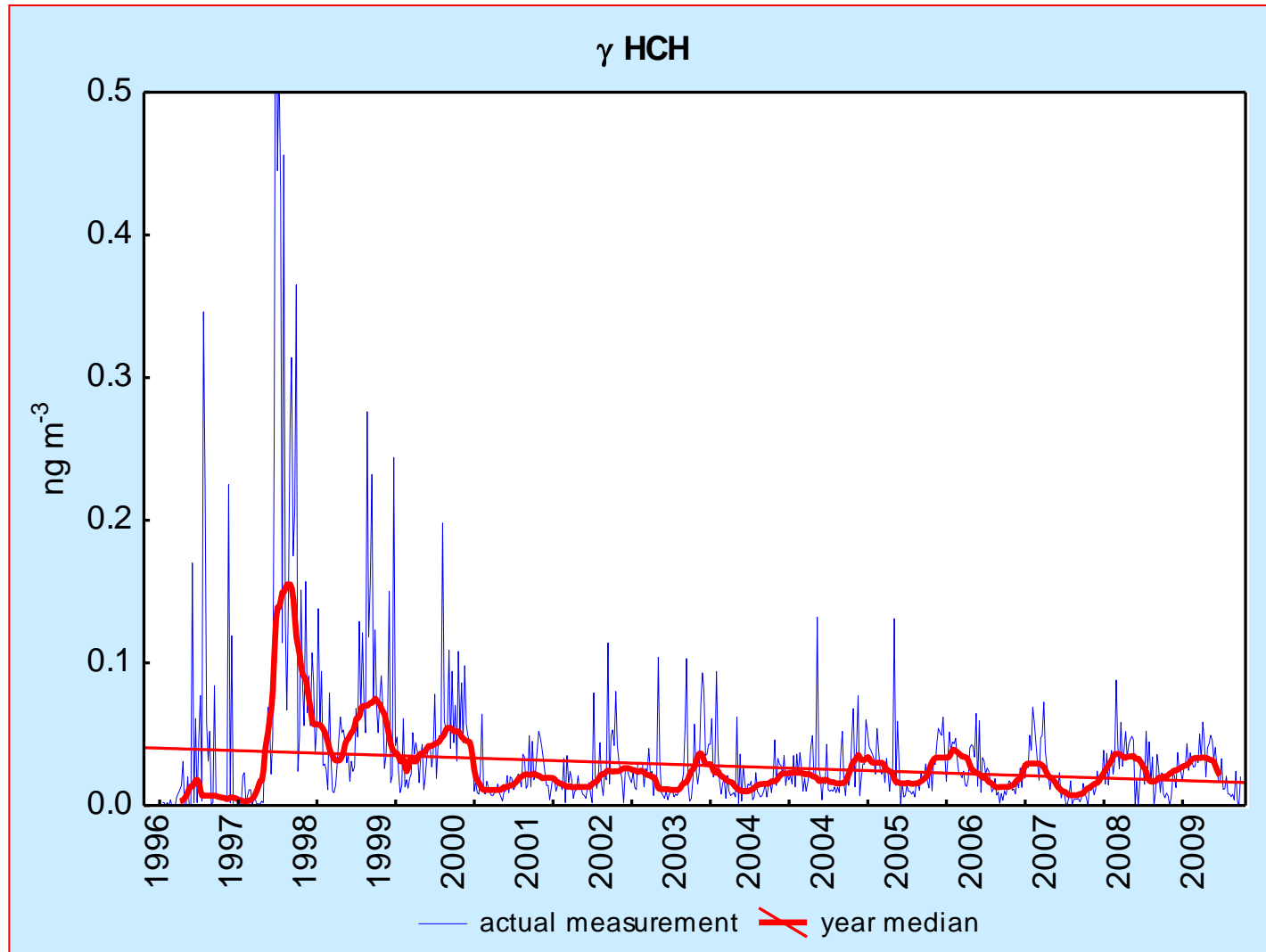
Comparison of existing programmes (EMEP, GAPS, MONET) and approaches (active vs. passive sampling)



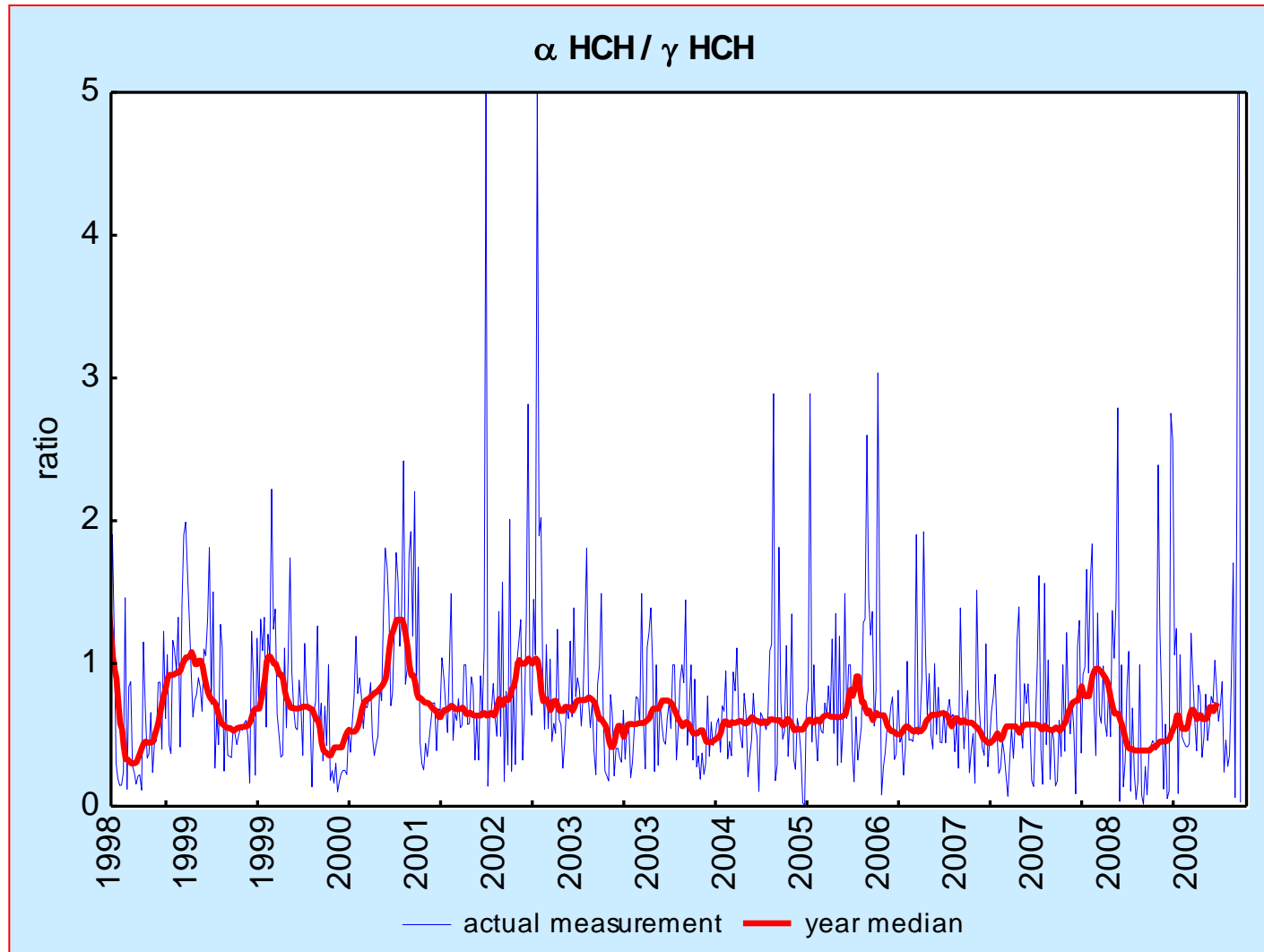
# Long-term monitoring of POPs in ambient air, EMEP observatory Košetice – $\alpha$ -HCH, 1996-2009 [ng.m<sup>-3</sup>]



# Long-term monitoring of POPs in ambient air, EMEP observatory Košetice – $\gamma$ -HCH, 1996-2009 [ng.m<sup>-3</sup>]



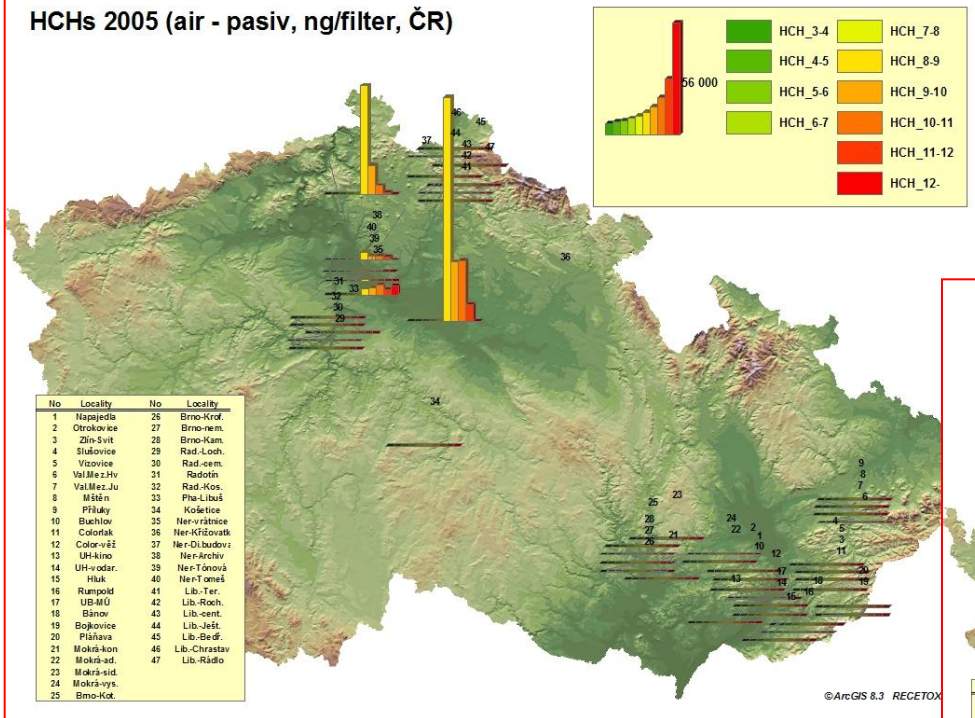
# Long-term monitoring of POPs in ambient air, EMEP observatory Košetice – $\alpha/\gamma$ -HCH, 1996-2009



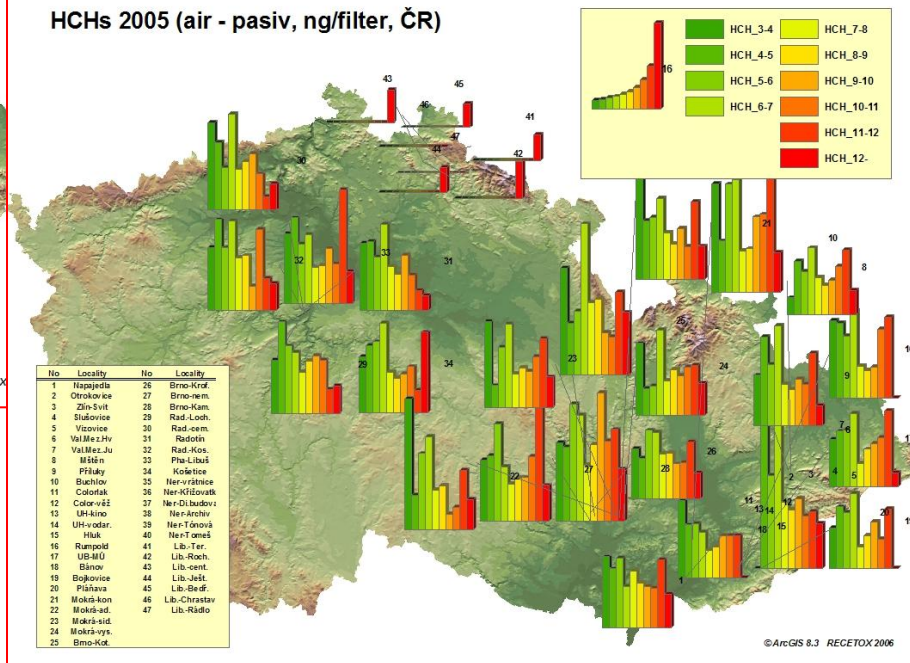
# Passive sampling CR, III-XII/2005, HCHs

## [ng.filter<sup>-3</sup>]

HCHs 2005 (air - pasiv, ng/filter, ČR)

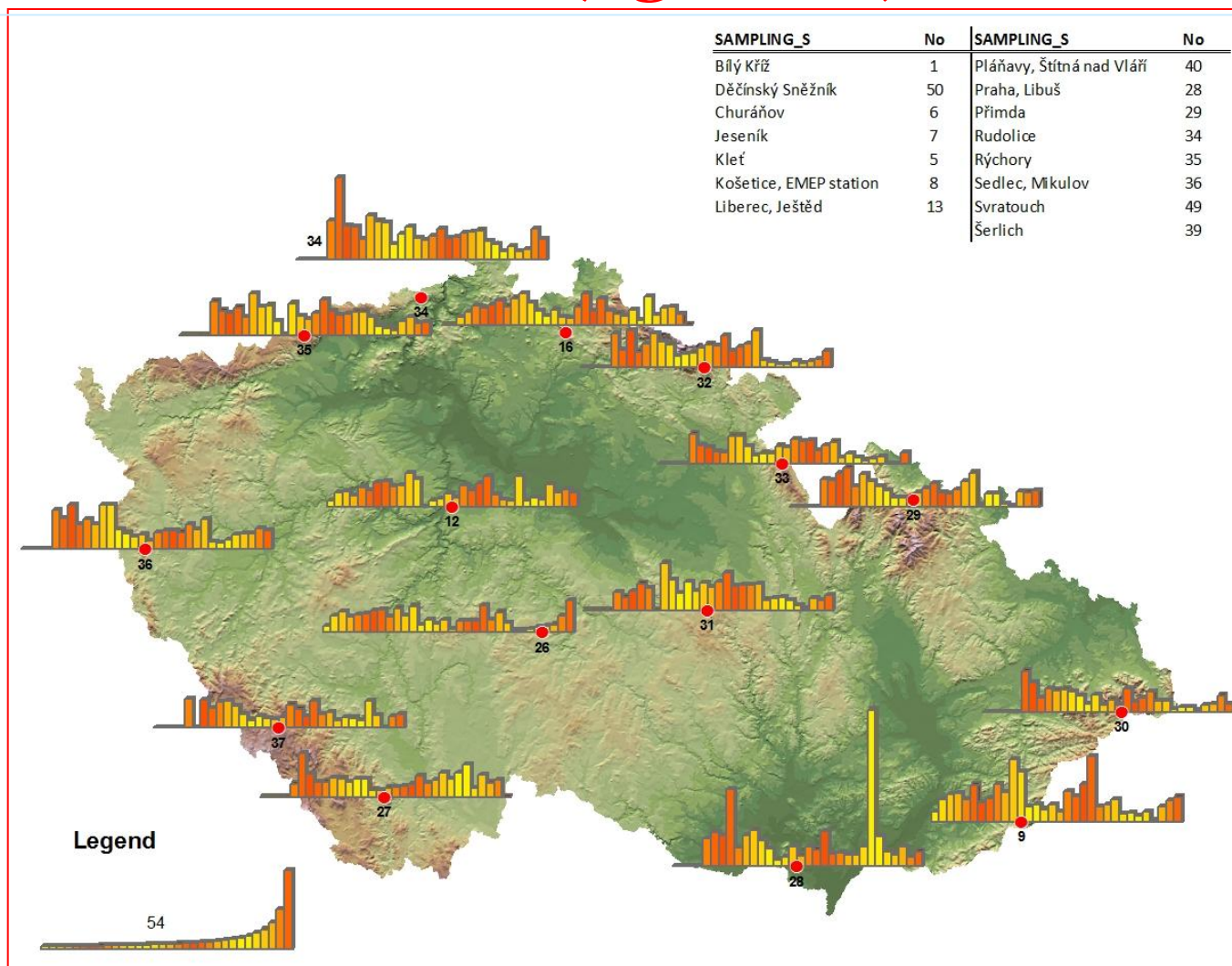


HCHs 2005 (air - pasiv, ng/filter, ČR)

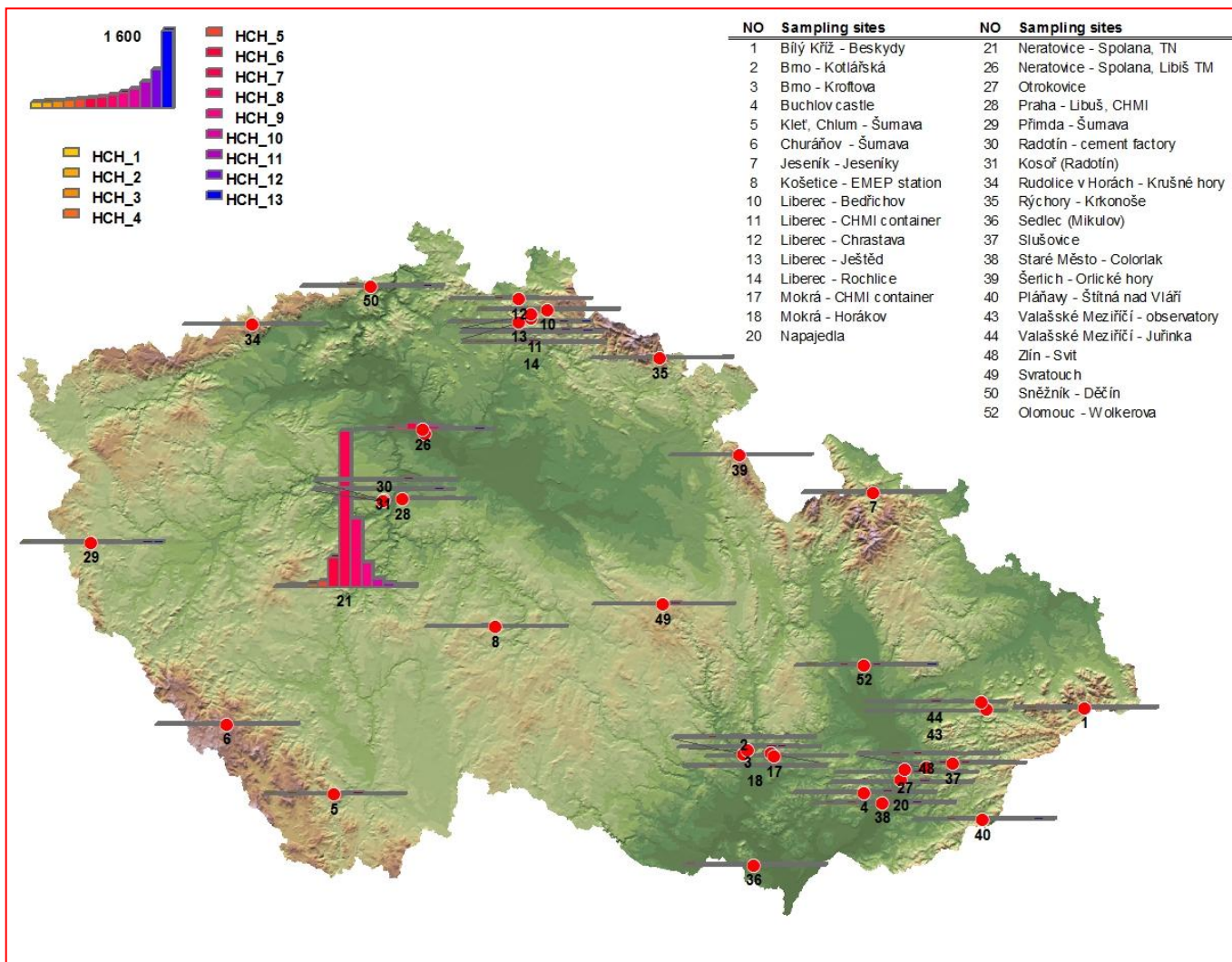




# Passive air sampling 2006-2008, MONET-CZ, HCHs (ng filter<sup>-1</sup>)



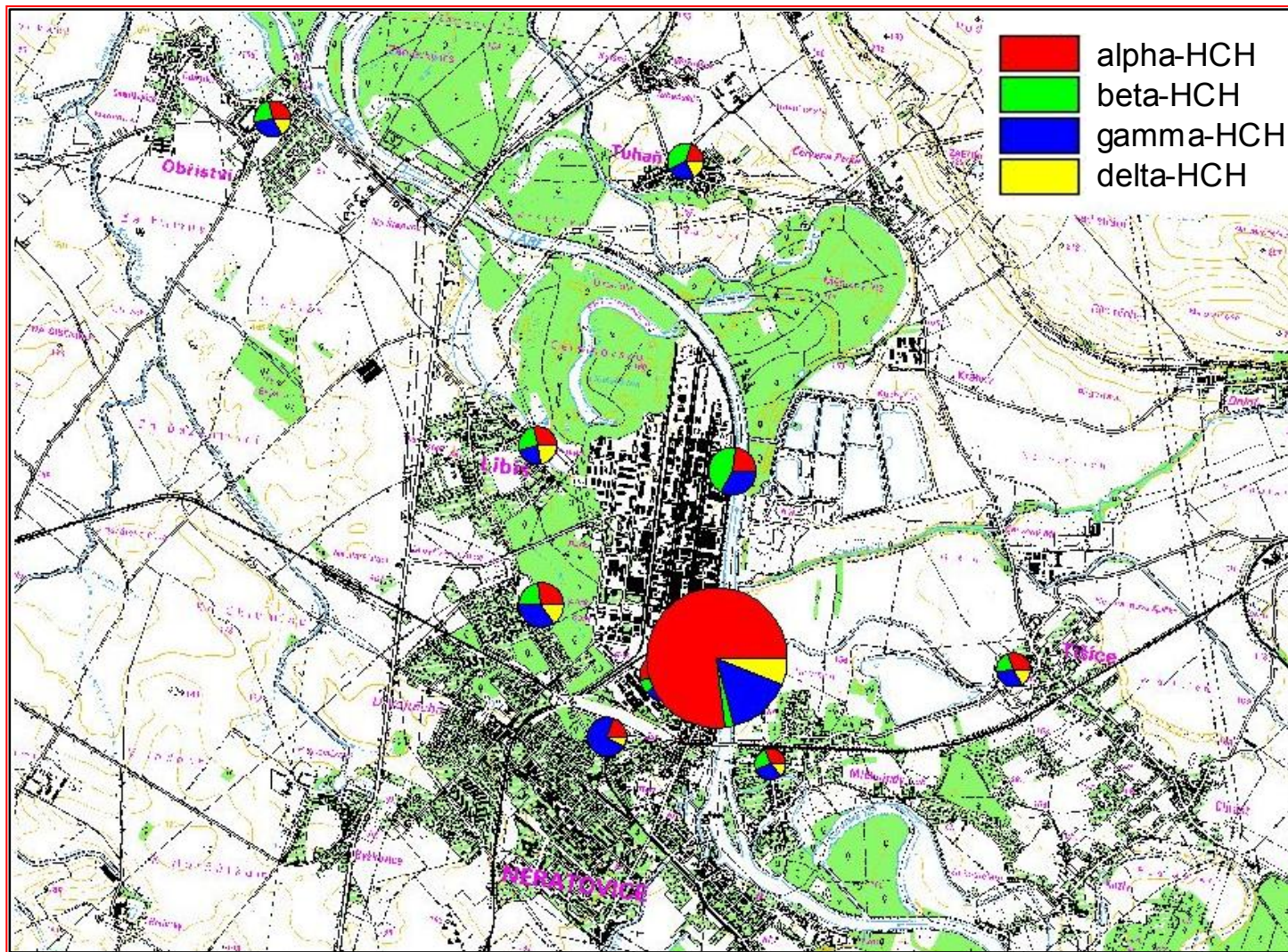
# HCH levels ( $\Sigma \alpha, \beta, \gamma, \delta$ -HCH) in ambient air (PAS, ng filter<sup>-1</sup>) in the Czech Republic, 2008





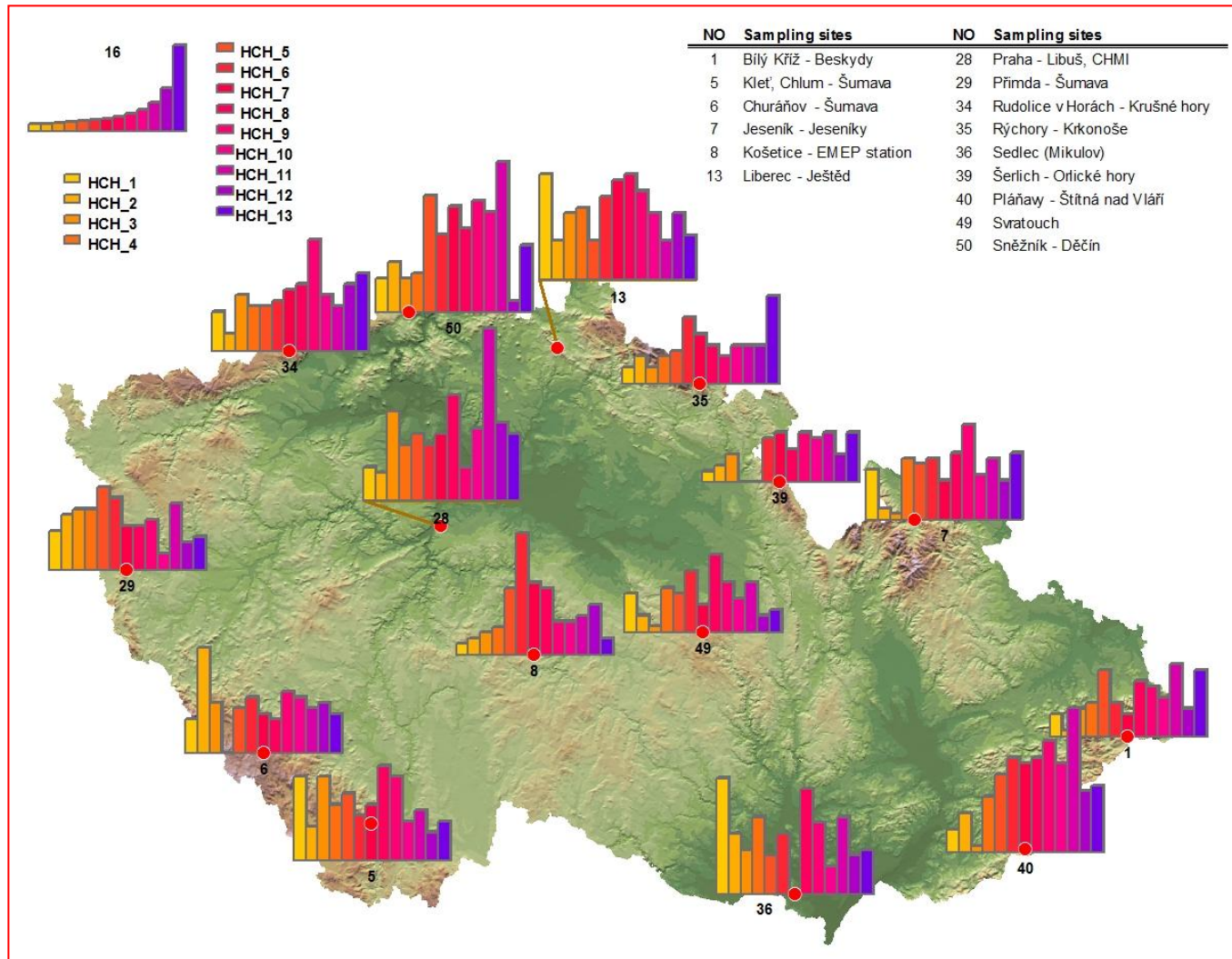
# Distribution of HCHs in SPOLANA vicinity, 16/02-15/03/2004

Biggest circle represents the total amount of 445 ng of HCHs (a sum of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -HCH) sequestered on the filter



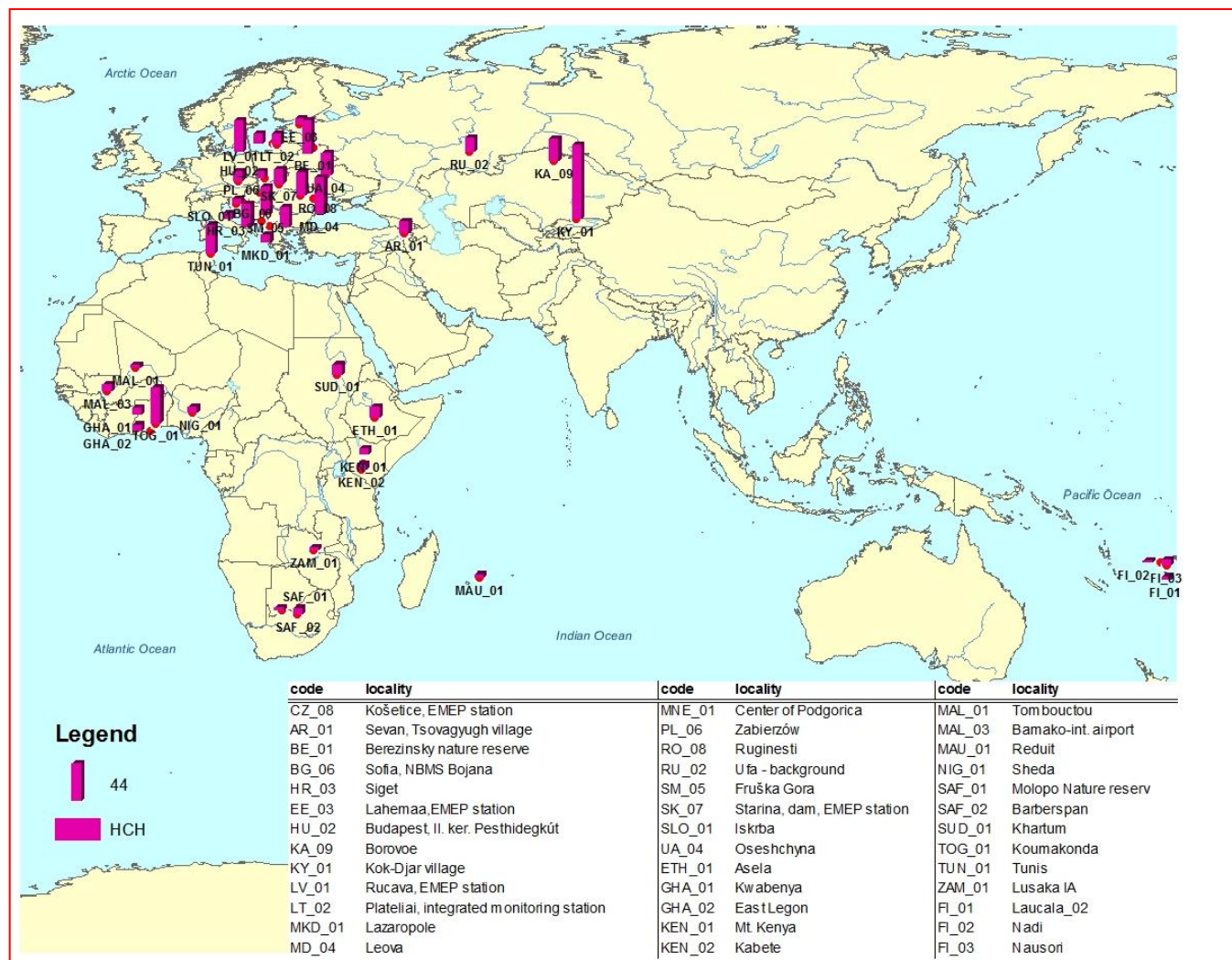


# HCH levels ( $\Sigma \alpha, \beta, \gamma, \delta$ -HCH) in ambient air (PAS, ng filter<sup>-1</sup>) in the Czech Republic, background sites, 2008

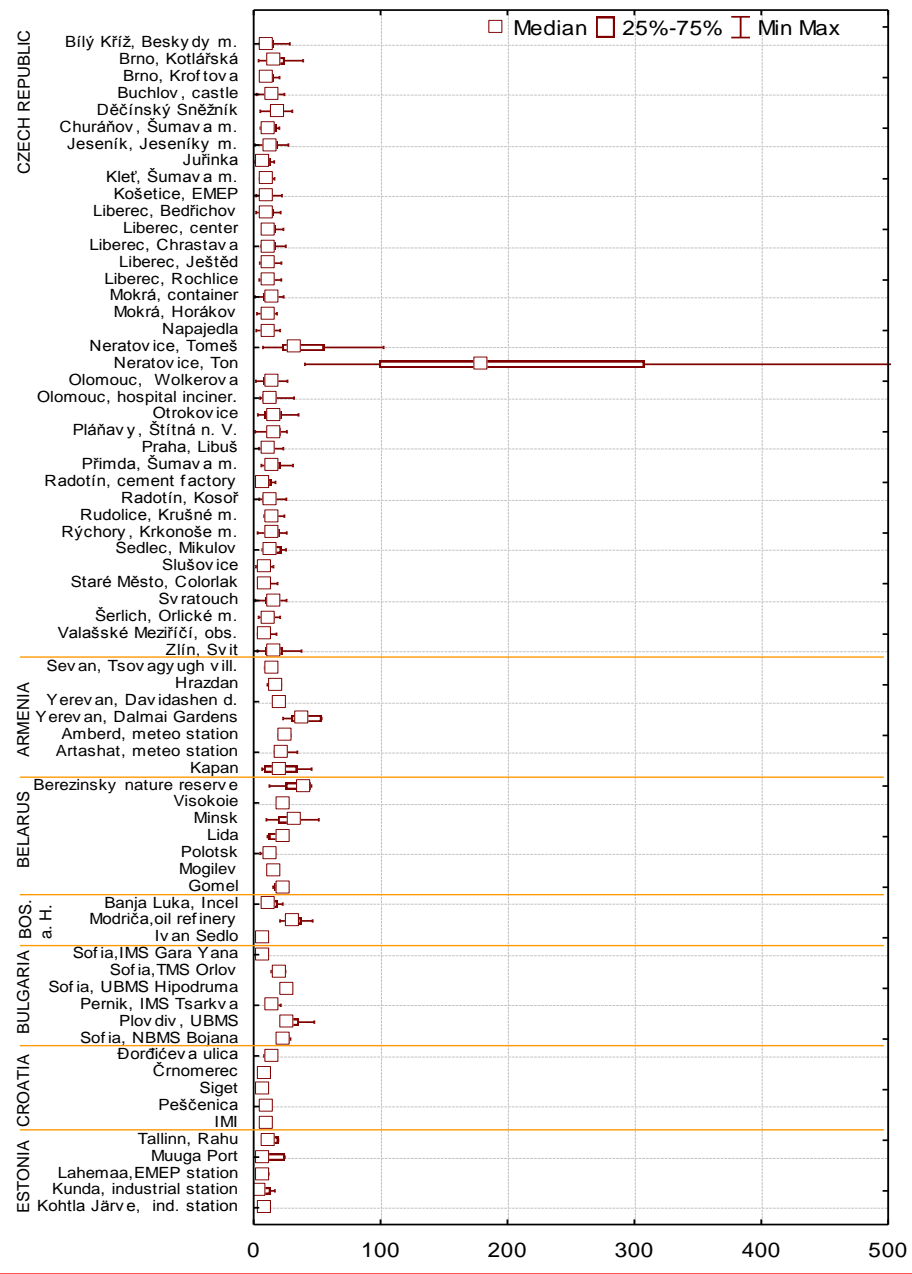


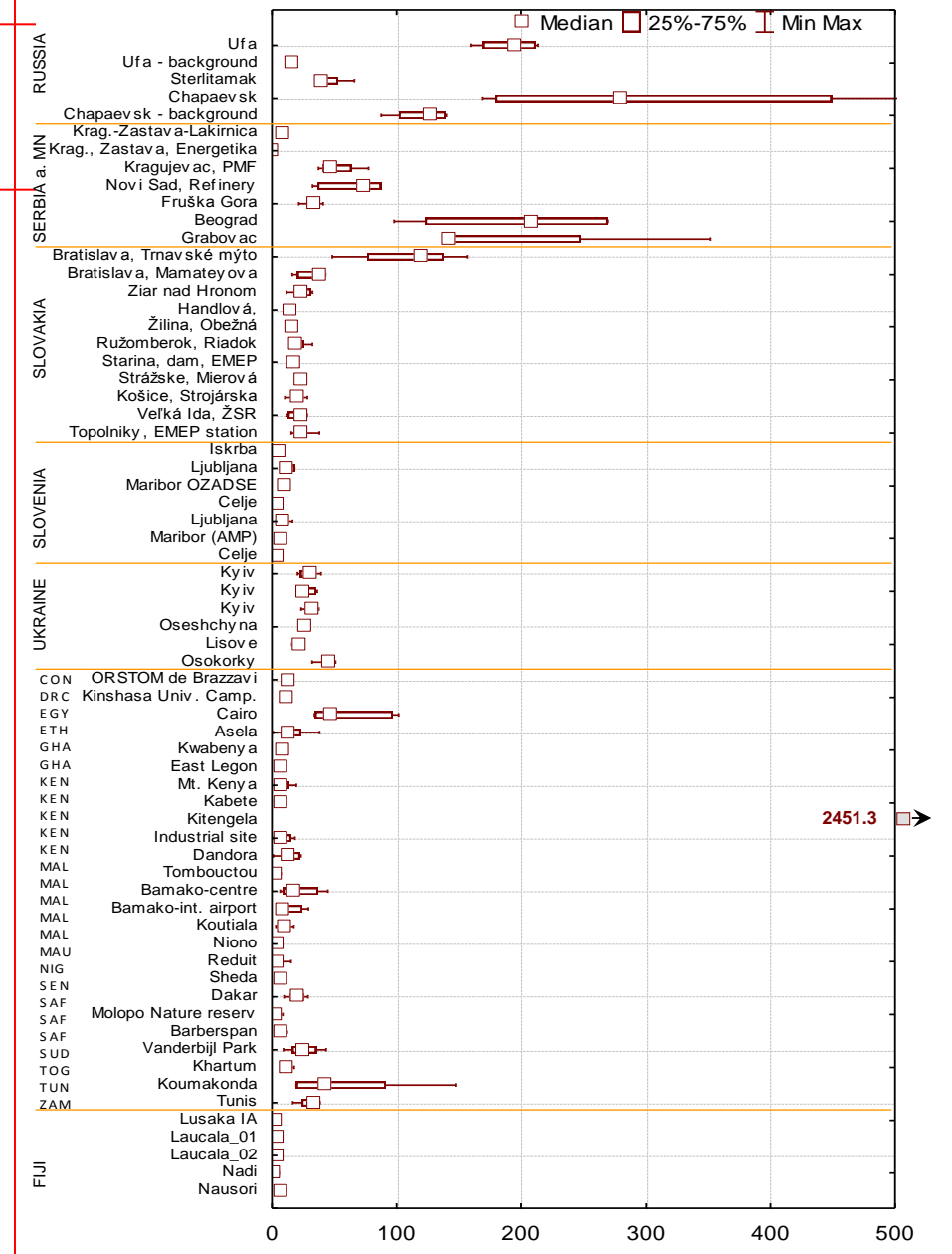
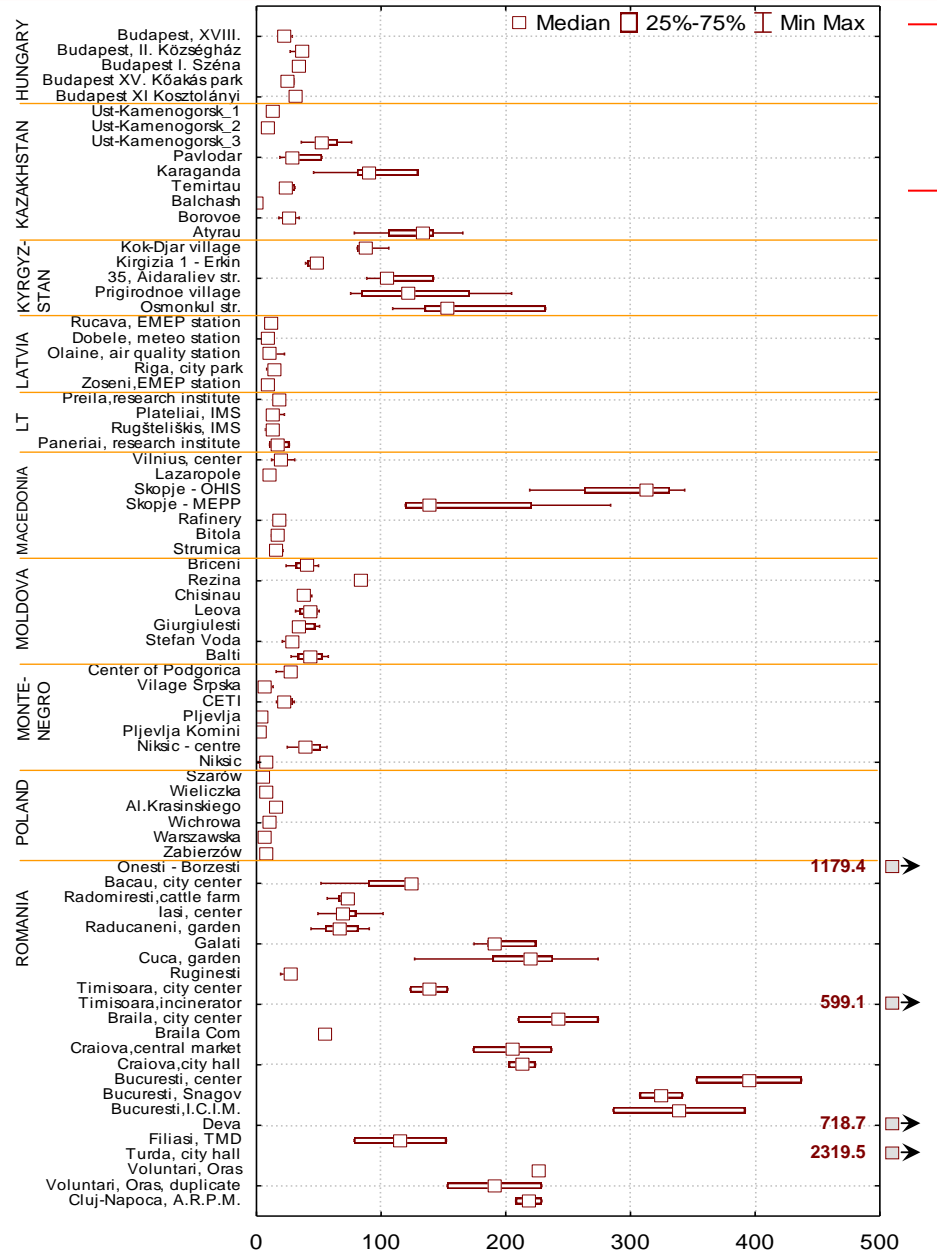


# Central and Eastern Europe, Asia, Africa, Fiji, 2006-2008 (HCHs, ng filter<sup>-1</sup>)



# HCH levels (sum of $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ -HCH) in ambient air (PAS, ng filter<sup>-1</sup>), 2004 – 2008





Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

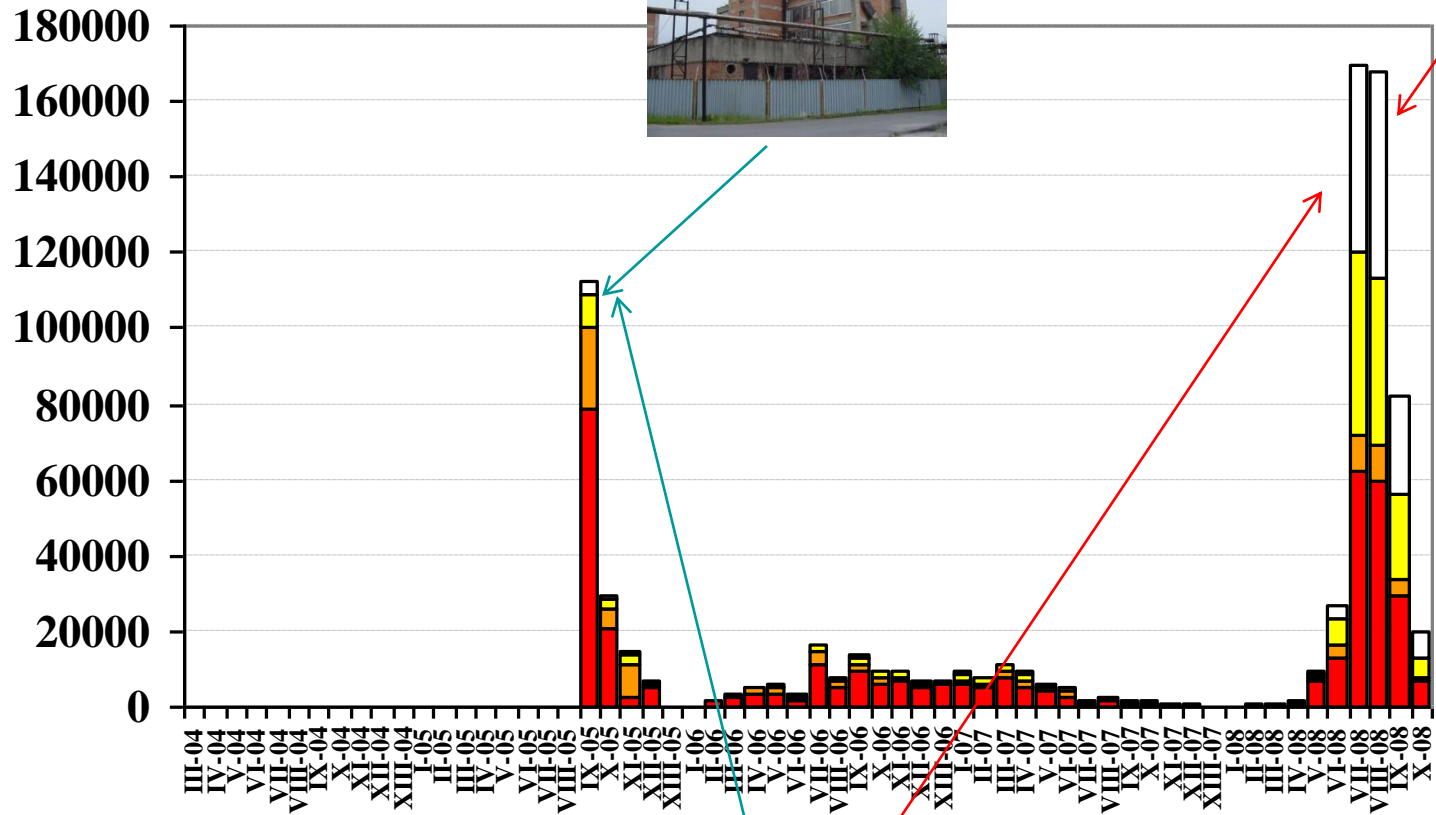








$\delta$  ??



Country background  
Košetice in this time –  
below 10 ng filter<sup>-1</sup>

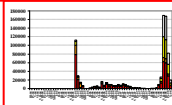
$\delta$

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>



# And what $\delta$ based on the MONET data ??



**Spolana Neratovice, CR** – area of company –  $\delta$  represents 5-10 % of HCHs ambient air mixtures, outside, near to LOQ.

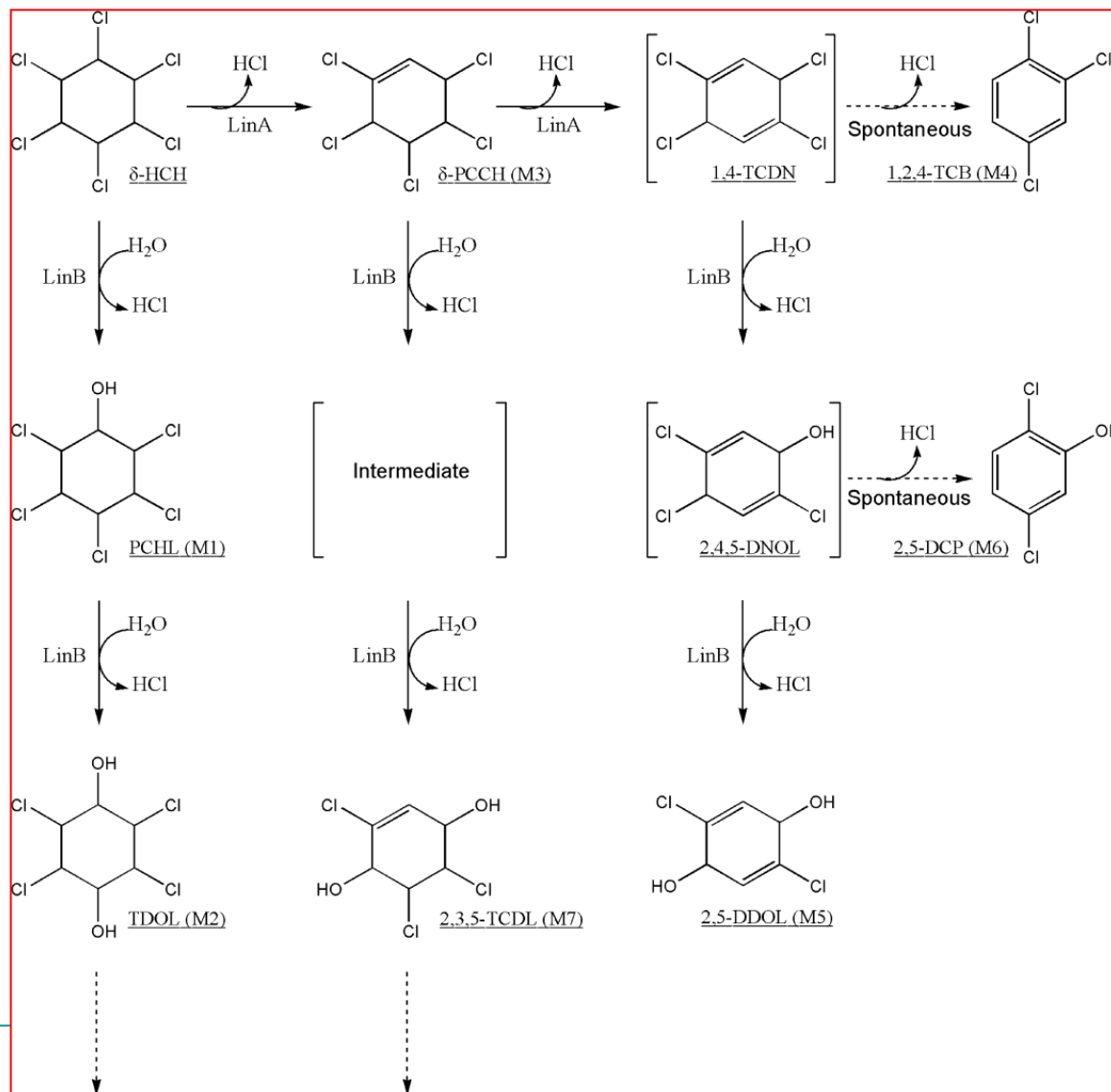
**During this remediation episode** – 25-33 % as a result of the excavation of unsaturated zone

**Former production localities** – OHIS Skopje, Macedonia (suburban area) – 10-15 %; Chapaevsk, RF (outside factory) – 5 – 13 %; Kitangela, Kenya – pesticide dumpsite – 45-60 % in air and round 45 % in soil



**Romania** – Air – one month, no more - Deva – 11 %, Filiasi – 9,5 %, ARPM – 13 %; soil – below LOQ

# Proposed conversions of $\delta$ -HCH by LinA and LinB



Wu et al., 2010



# Conclusions - Future challenge

Technical hexachlorocyclohexane is a mixture of isomers – 60-70 %  $\alpha$ -HCH, 5-12 %  $\beta$ -HCH, 10-12 %  $\gamma$ -HCH, 6-10 %  $\delta$ -HCH, 3-4 %  $\epsilon$ -HCH and few % of impurities.

Ambient air monitoring including MONET results –  $\delta$  – very low levels, usually round LOQ – less volatile, higher  $K_{OW}$

**Different situation** in the highly contaminated sites – former production facility, dumps, storages.

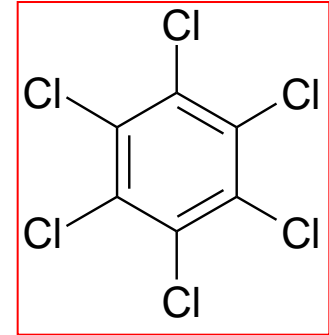
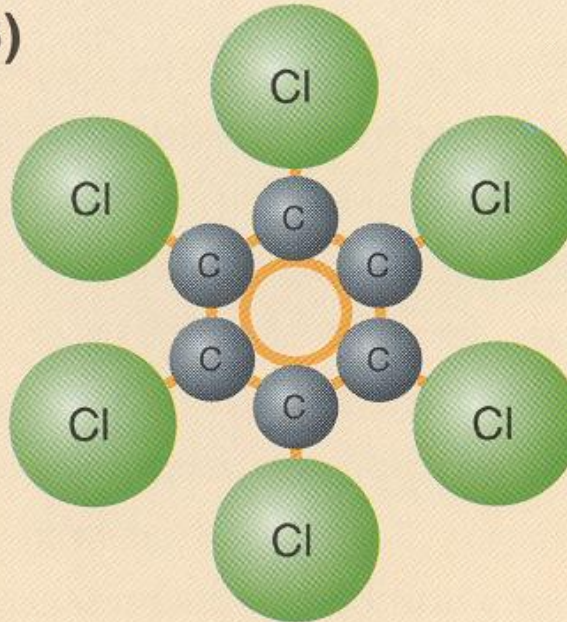
Transformations ??? Natural accumulation ???

**Is the observed percentage of  $\delta$ -isomer in some environmental mixtures of HCHs a result of natural accumulation processes or some unknown environmental transformations in deeper layers of soils, dumping sites and sediments ???**

# Hexachlorbenzen (HCB)

## Hexachlorobenzene (HCB)

The HCB molecule consists of a single fully chlorinated benzene ring, making it one of the simplest of the chlorinated hydrocarbons.



**Hexachlorbenzen (HCB) se vyrábí katalytickou chlorací benzenu nebo oxidací odpadního hexachlorcyklohexanu (HCH) z výroby lindanu.**

# Hexachlorbenzen (HCB)

**V České republice** není HCB vyráběn, jeho výroba byla ve Spolaně Neratovice ukončena v roce 1968.

**HCB je však vedlejším produktem** při výrobě průmyslových chemikálií jako jsou tetrachlormetan, perchlorethylen, trichlorethylen či pentachlorbenzen (výroba např. ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí n/L).

HCB také vzniká při elektrolytické výrobě chlóru spolu s oktachlorstyrenem.

# Hexachlorbenzen (HCB)

Hexachlorbenzen je plně chlorovaná aromatická sloučenina, vyráběná pro užití jako **fungicid, desinfekční prostředek i jako průmyslová chemikálie** jako vstupní či meziproductová surovina při výrobě některých chemikálií (pentachlorfenol, některé chlorované aromáty).

Jako **průmyslová chemikálie** se používá např. při výrobě pyrotechniky, syntetického kaučuku a hliníku.

Jeho fungicidních vlastností se využívá při ošetřování pšenice, cibule a jako mořidlo osiva..

Největší množství HCB se v současné době uvolňuje do životního prostředí z výrob jistých chlorovaných látek, především chlorovaných benzenů, tetrachlorethylenu, trichlorethylenu apod.



# Hexachlorbenzen (HCB)

HCB byl detekován jak v kouřových plynech tak v popílku z komunálních spaloven odpadů a jako nečistota při výrobě určitých pesticidů.

Vzhledem k jeho chemické stabilitě a rezistenci vůči biodegradaci, HCB má tendenci být vysoce persistentním v prostředí.

HCB je velmi stálá, málo těkavá sloučenina lipofilní povahy s nízkou rozpustností ve vodě a naopak výraznou schopností se jednak kumulovat v tukových tkáních organismů a jednak se adsorbovat na povrchy tuhých částic.

Degradace v atmosféře (fotolýzou) je extrémně pomalá, přibližná hodnota poločasu života je 80 dnů.

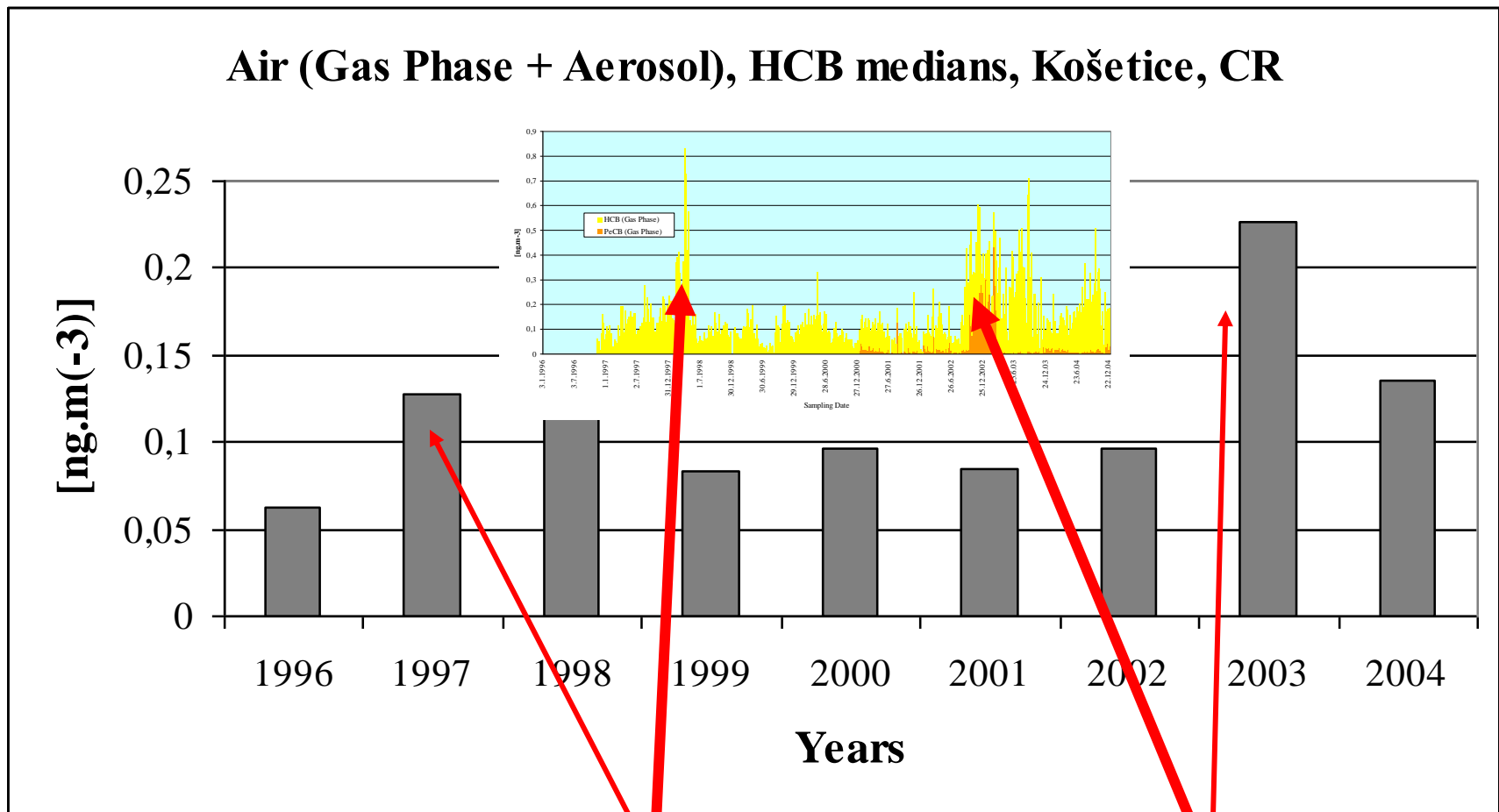
# Hexachlorbenzen (HCB)

Z povrchu půd je HCB odstraňován především prostřednictvím  
těkání.

V životním prostředí se rozkládá jen velmi pomalu, jako  
rozkladné produkty jsou v literatuře uváděny chlorované  
fenoly.

Tyto vlastnosti předurčují HCB k dlouhé perzistenci v životním  
prostředí a pronikání do potravních řetězců.

# HCB in air, observatory Košetice, time trends, medians, sampling every week, 1996 - 2004 [ng.m<sup>-3</sup>]

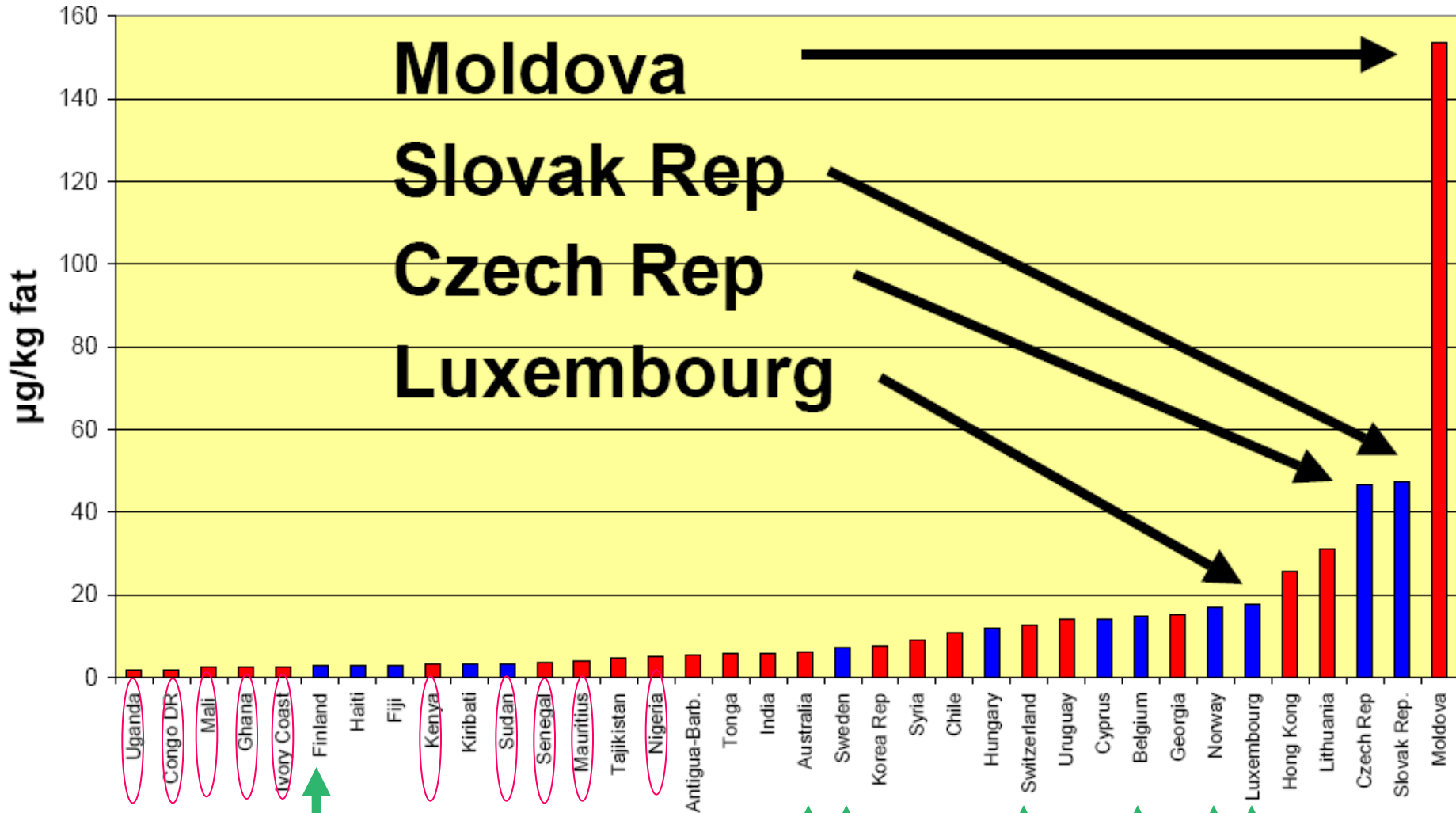


Effects of floods in Moravian region at 1997 and in South and Central Bohemia at 2002

# POPs v mateřském mléce, studie WHO, 2008-9 – HCB

[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  tuku]

4th and 5th round: HCB



Malisch et al., Dioxin2010, San Antonio, TX



# Toxafen

Toxafen je směsí asi stovek hexa-deka bornanů.

Je možných 32 000 kongenerů

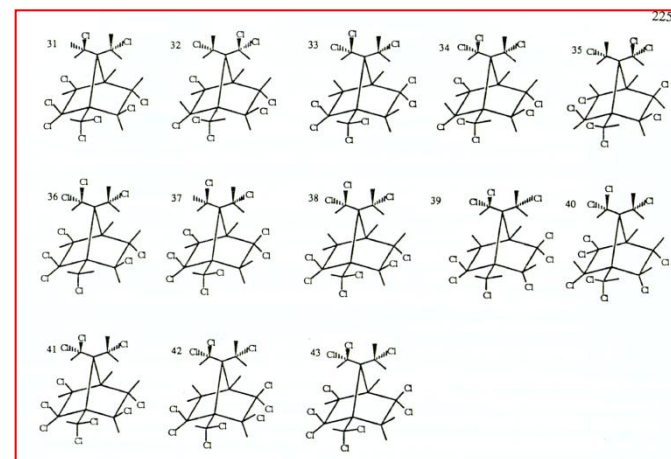
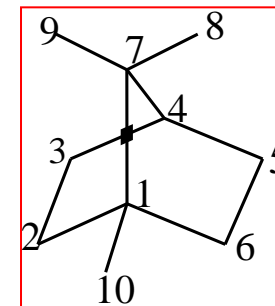
Hlavní složky směsi:

↪ chlorovaný trimethyl- (popř. dimethyl-) methylen-bicyklo(2,2,1)heptan (popř. hepten)

↪ chlorované bornany

↪ 2,2,3-trimethyl-dihydrocamphen

↪ 2,2-dimethyl,3-methylencamphen

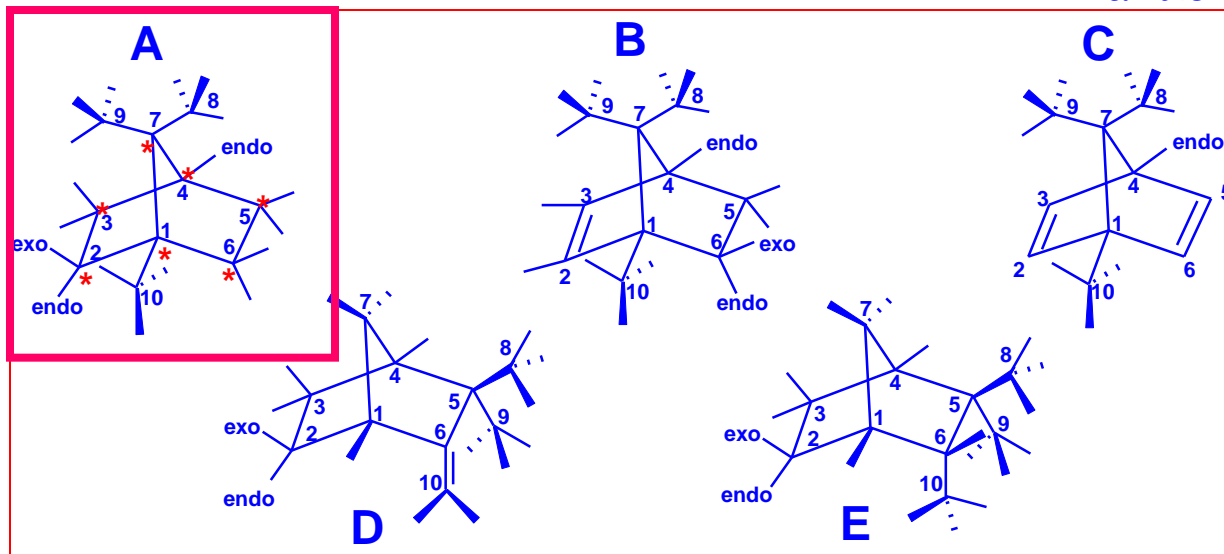


512 sloučenin je nechirálních a asi 16 130 enantiomerních párů

# Technický toxafen

Hlavní složky	Relativní zastoupení (%)	Teoretický počet kongenerů
bornany (A)	76	32 767
borneny (B)	18	8 191
bornadieny (C)	2	2 047
kamfeny (D)	1	16 383
dihydrokamfeny (E)	3	65 534

Prakticky identifikováno: 1 000



# Toxafen

## Výroba:

Směs se vyrábí chlorací kamphenu, vzniká směs bornanů.

## Použití:

Nejpoužívanějším insekticidem v USA byl toxafen během 60. a 70.let.

Poprvé byl tento pesticid představen ve 40. letech jako prostředek pro ochranu bavlny, dále byl toxafen užíván na ochranu sójových bobů.

Jeho současné použití je omezeno na likvidaci ektoparazitů v živém dobytku, pod veterinárním dohledem.

V SSSR byl vyráběn pod názvem polychlorcamphen.

# Toxafen

V České republice není vyráběn a jeho používání bylo zakázáno v roce 1986.

Podle některých informací však v letech 1963 – 1987 bylo do bývalého Československa dovezeno velké množství přípravků, které toxaphen obsahovaly (Melipax) – kolem 10 000 t.



# Důvody sledování toxafenu

Persistence (poločas setrvání v půdě ~ 14 let)

Bioakumulace (obtížně degradujících kongenerů – Parlar 26 a 50)

Toxicita (akutní toxicita pro ryby a další vodní organismy, genotoxicita v kulturách lymfoblastů, karcinogenita pro krysy a myši). Možný karcinogen pro člověka dle IARC (skupina 2B)

Použití pesticidních přípravků Agrofen, Toxafen, Melipax (VEB Fahlberg-List, Magdeburg) k ošetření řepky olejné proti blýskáčkovi a v semenářství na vojtěšku napadenou plodomorkou



# Toxafen

## Toxicita:

Byly prokázány hepatotoxické, neurotoxické, mutagenní a karcinogenní vlastnosti některých kongenerů.

Jako většina pesticidů i toxafen se hromadí v tukích a má schopnost bioakumulace.

Toxafen se našel v rybách již v 60. letech.

Ryby, ptáci, mořští savci mají vysoce vyvinuté enzymatické systémy a dokáží proto degradovat sloučeniny toxafenu, u některých kongenerů i enantioselektivně.

# Toxafen

## Vlastnosti:

Toxafen je tepelně málo stabilní, těkavý, proto dochází k dálkovému transportu z teplých oblastí a je nacházen ve vyšších koncentracích v savcích žijících v Arktické oblasti.

Za anaerobních podmínek např. v sedimentech a kalech dochází k reduktivní dehalogenaci v tomto případě dechloraci.

# Bioobohacování toxafenů (Arctic Canada: after Bidleman et al 1989, Hargrave et al 1993)

Složka prostředí	Koncentrace (mokrú hmot.)
Ovzduší	0.007 ppb
Sníh	0.009 – 0.002 ppb
Mořská voda	0.0003 ppb
Zooplankton	3.6 ppb
Arktická treska svalovina	14 – 46 ppb
Arctic char whole body	44 – 157 ppb
Ringed tulení tuk	130 – 480 ppb
Beluga - tuk	1 380 – 5 780 ppb
Narval - tuk	2 440 – 9 160 ppb



# Toxafen

## Výskyt:

Do roku 1992 bylo použito asi 1,3 mil. tun.

30-40 kongenerů se nachází v abiotických složkách prostředí – ve vodě, atmosféře a půdě.

Asi 10 kongenerů bylo nalezeno v biotě a to v na různých trofických úrovních potravního řetězce.

V tukových tkáních se vyskytuje v koncentracích řádově ppb a to převážně hepta- a nona-chlorované kongenery.

Po přeměnách v biotě a půdě mohou tvořit směsi s PCBs nebo PCDD/Fs.

# Toxafen

## Studium toxafenu v oblasti Great Lakes:

Toxafen byl požíván převážně v USA v letech 1950-1980, díky těkavosti se dostává do chladnějších oblastí z jižních, zemědělských částí států.

Proto je největší naleziště (mimo Aljašky) v USA ve vodách Velkých jezer na severovýchodě Ameriky.

Vzorkováním vod z jednotlivých jezer bylo prokázáno, že úbytek toxafenu je mnohem rychlejší v menším a teplejším jezeře Ontariu než ve velkém a chladnějším Hořejším jezeře.

Koncentrace toxafenu se stanovovaly i v biotě a to ve pstruzích (délka 6-7cm) z každého jezera.

# Toxafen

## Výsledky:

Obecně jsou koncentrace toxafenu v jezerech 2 – 7  $\mu\text{g.g}^{-1}$  lipidů nebo 0,5 – 1,4  $\mu\text{g.g}^{-1}$  mokré váhy ryby.

Koncentrace v jednotlivých jezerech jsou uvedeny v následující tabulce:

Jezero	Koncentrace ve vodě [ $\text{ng.l}^{-1}$ ]		Množství toxafenu [kg]	Ztráty v jezerech [ $\text{kg.rok}^{-1}$ ]	log BAF	$t_{1/2}$ (voda) [roky]	$t_{1/2}$ (ryba)
	1982	1995					
Superior	1,5	1,12	13600	538	6,77	18	
Huron		0,47			6,61		7,7
Michigan	1,2	0,38	1900	245	6,87	5,3	9,1
Ontario		0,17	280	31	6,63	6,3	4,3

Pozn.: Případné odchylky jsou ovlivněny různým stářím ryb, jejich odlišnou potravou.

# Toxafen

Bylo prokázáno, že koncentrace toxafenu klesá ve směru toku k jezeru Ontariu.

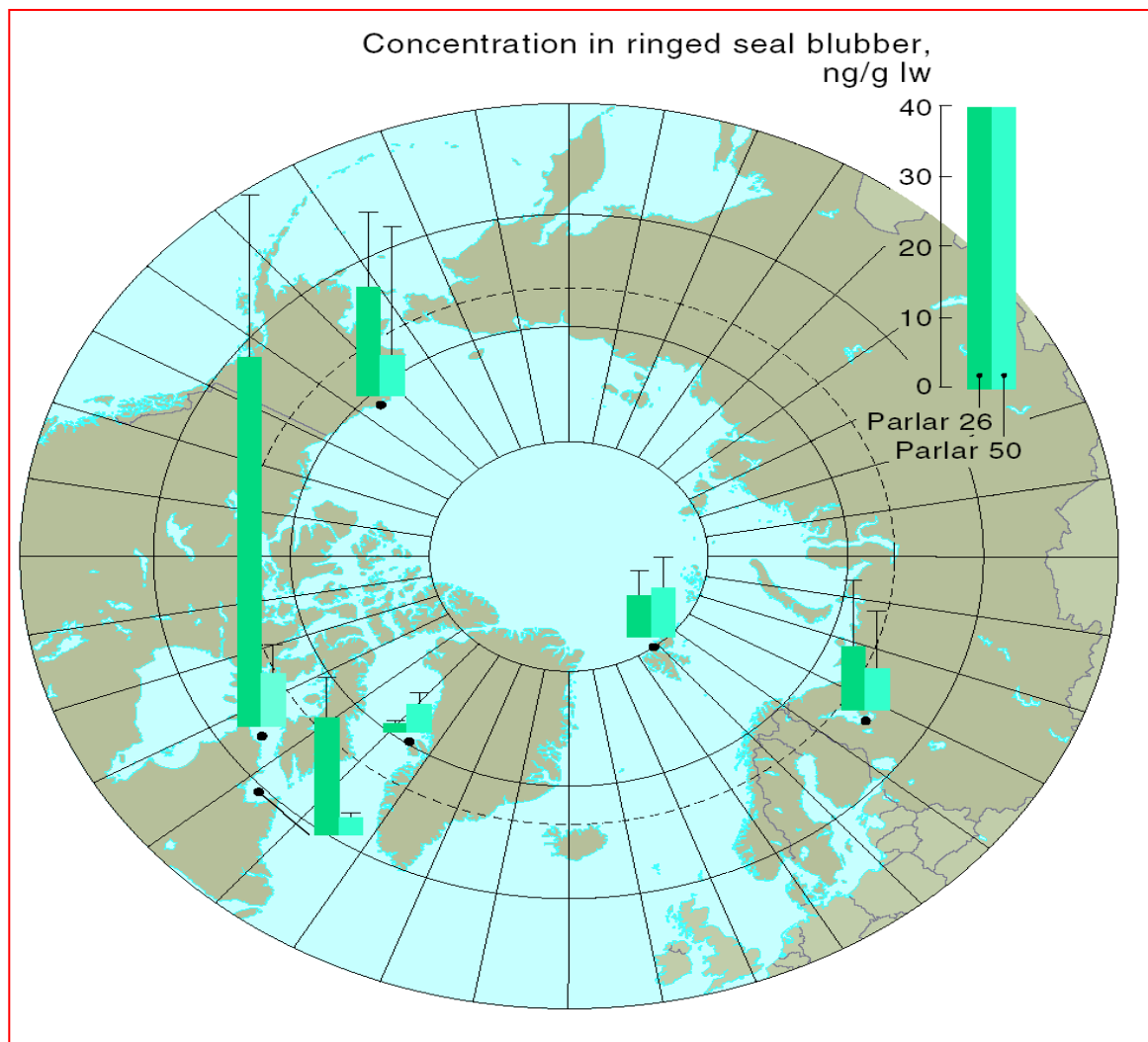
V teplejších vodách je rychlejší i metabolismus ryb, který je závislý na teplotě.

Byly pozorovány i rozdíly bioakumulace v závislosti na struktuře kongenerů.

Ryby přednostně akumulují méně chlorované sloučeniny, které jsou více rozpustné ve vodě.

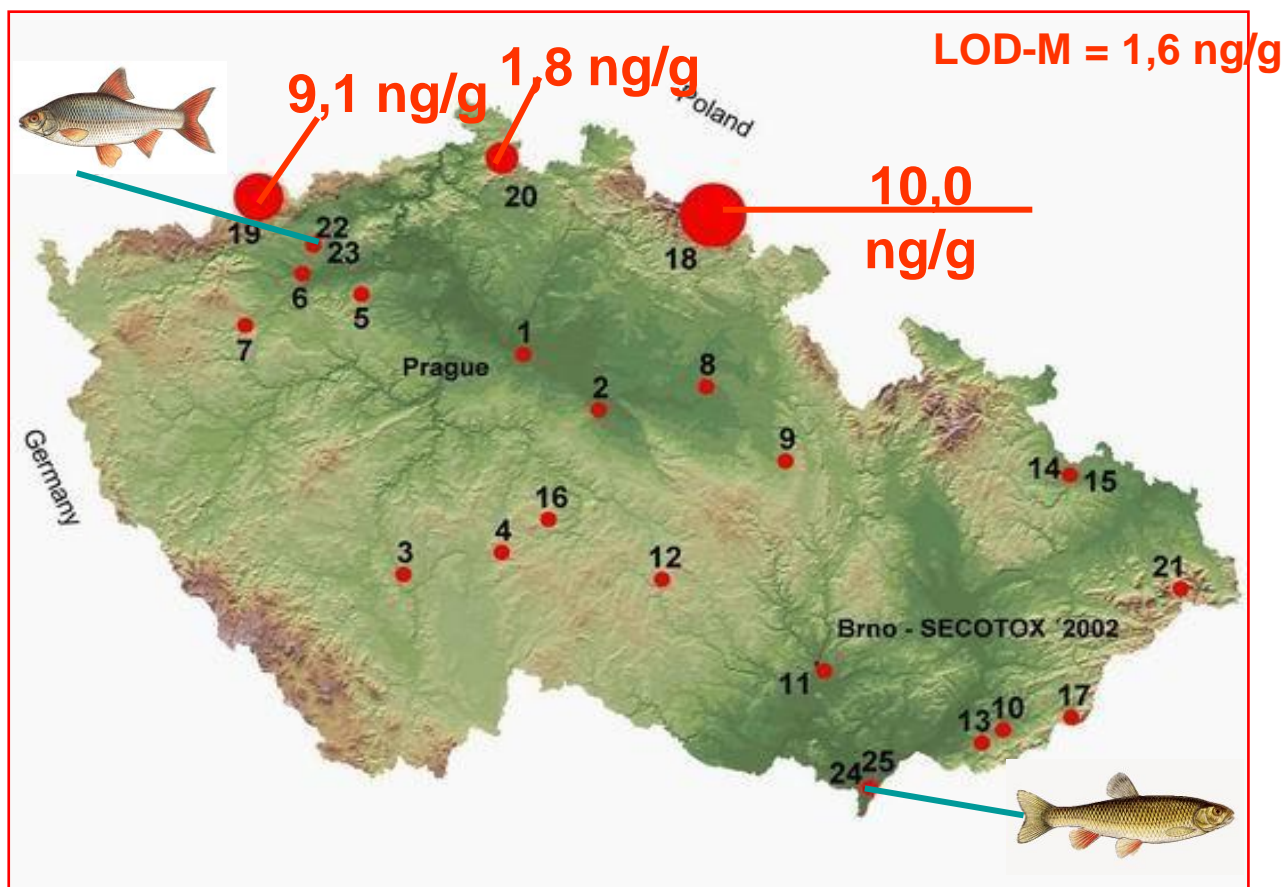


# Toxaphene Parlar 26 & 50 in Ringed Sea blubber



# (HR)GC-MS/MS analysis of toxaphene congeners in various matrices from the Czech environment

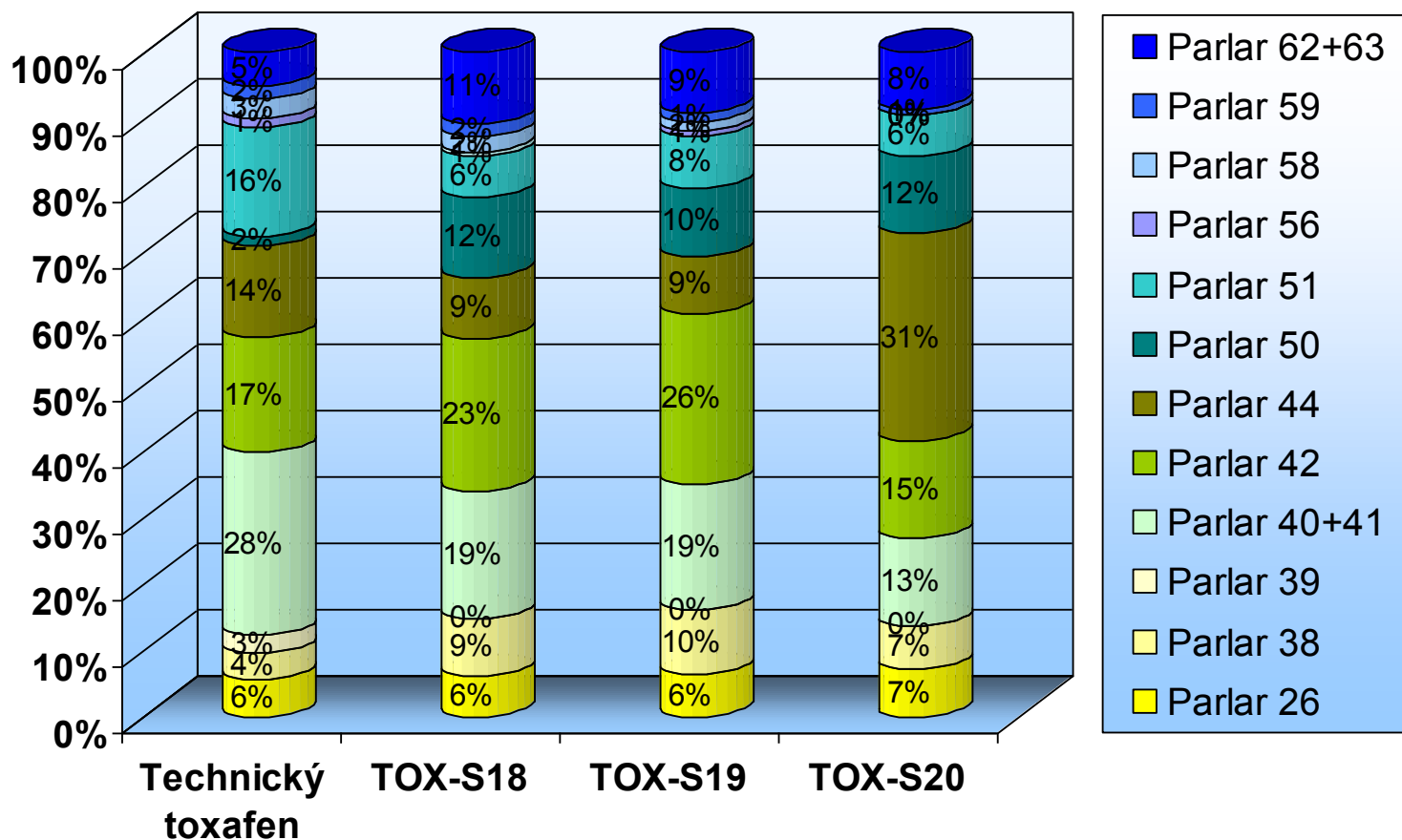
Petra Kosubová, Roman Grabic, Ivan Holoubek  
*Fresenius Environmental Bulletin* 2003, 12, 1303-1308



# (HR)GC-MS/MS analysis of toxaphene congeners in various matrices from the Czech environment

Petra Kosubová, Roman Grabic, Ivan Holoubek

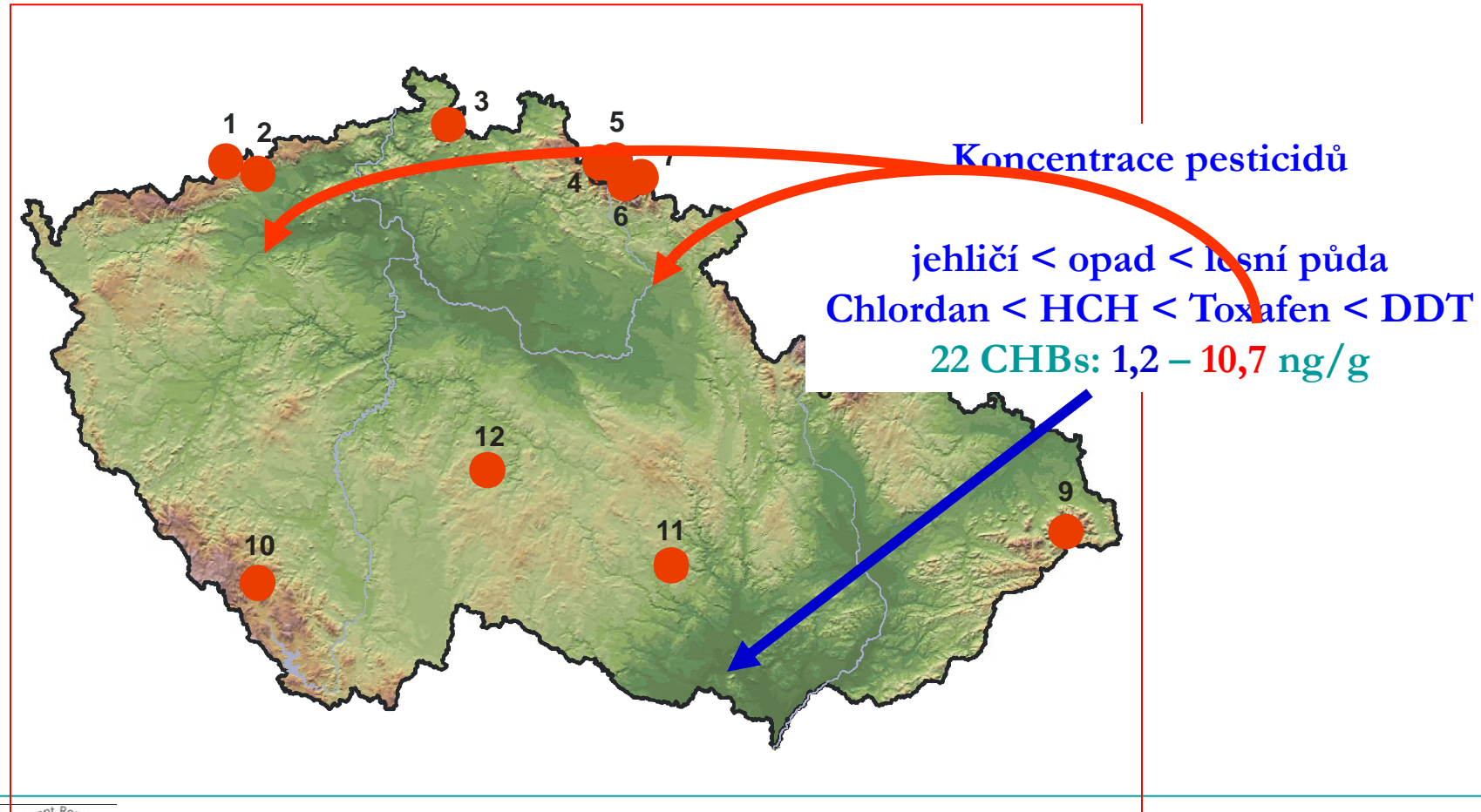
*Fresenius Environmental Bulletin 2003, 12, 1303-1308*



# Fate of toxaphene and other chlorinated pesticides in the Czech mountain and lowland forest ecosystem

P. Kosubová, R. Grabic, I. Holoubek

*Environmental Pollution*

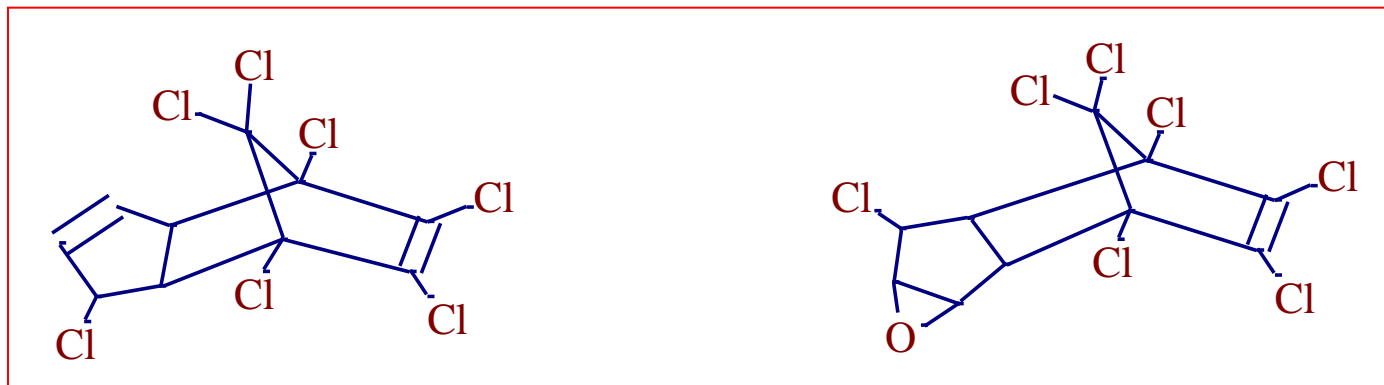


Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

# Heptachlor (HEPT) a heptachlorepoxid (HEPX)

Jedná se o 1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene (HEPT) a o 1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-2,3-epoxy-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan (HEPX).





# Heptachlor (HEPT) a heptachlorepoxid (HEPX)

Heptachlor je organochlorovaný insekticid používaný především k hubení půdního hmyzu a mravenců.

Částečně byl také použit k hubení hmyzu v domácnostech, hospodářských prostorách a ošetření osiva.

Aplikován je většinou přímo do půdy, někdy i na listy. Jeho insekticidní účinky byly popsány počátkem 50. let poté, co byl izolován z technického chlordanu.

Komerčně byl vyráběn především firmou Velsicol Chemical Corp.

V České republice není vyráběn, jeho použití pro zemědělské účely bylo zakázáno v roce 1989.

# Heptachlor (HEPT) a heptachlorepoxid (HEPX)

## Vlastnosti:

Heptachlor je stálá, málo těkavá sloučenina lipofilní povahy s nízkou rozpustností ve vodě a naopak schopností se jednak kumulovat v tukových tkáních organismů a jednak se adsorbovat na povrchy tuhých částic.

Tyto vlastnosti předurčují heptachlor k určité perzistenci v životním prostředí a pronikání do potravních řetězců.

Poločas jeho rozkladu v půdě se odhaduje na 9 až 10 měsíců, ve vodním prostředí dochází k relativně rychlé hydrolyze na 1-hydroxy-chlordene a následným epoxidačním dějům pod vlivem mikrobiální činnosti.

# Heptachlor (HEPT) a heptachlorepoxid (HEPX)

HEPT i HEPX jsou tedy perzistentní, bioakumulativní a toxické, HEPX je karcinogenní, odolný vůči chemickým a biologickým změnám.

Je známa endo a exo forma heptachlorepoxidu.

Exo-forma je známá pod zkratkou HEPX.

Exo-HEPX je méně těkavý v prostředí více stabilní, ale také vzácnější.

HEPT degraduje více způsoby.

Prvním z nich je fotolýza na fotoheptachlor, dalším epoxidace na HEPX a hydrolýza ve vodním prostředí na 1-hydroxychloridan.

Epoxidace probíhá enantioselektivně.

# Heptachlor (HEPT) a heptachlorepoxid (HEPX)

## Výskyt:

Možností, jak se dostává HEPT do prostředí je vytěkáním z budov, kde se provádí termicidní kontrola.

Také z použití technického chlordanu, který obsahuje 10% HEPT se tato látka uvolňuje.

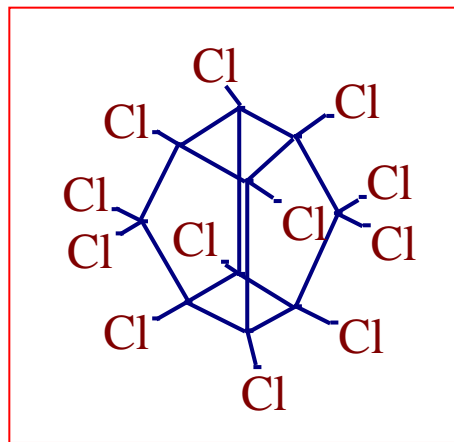
HEPX se akumuluje v planktonu a bentosu, rybách i savcích jakým je např. tuleň, lední medvěd a také v plasmě lidí v severním Quebecu.

# Mirex

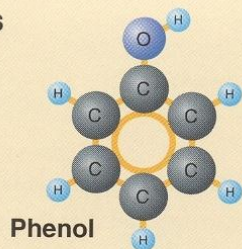
Insekticid používaný k hubení mravenců a hmyzu požírajícího zelené části zemědělských rostlin.

Používán také jako přísada do některých materiálů.

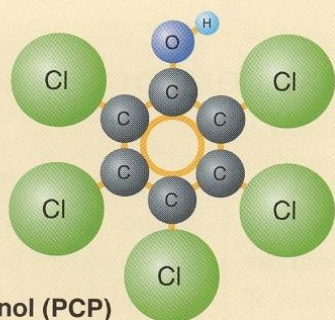
V České republice nebyl nikdy vyráběn ani používán.







Phenol

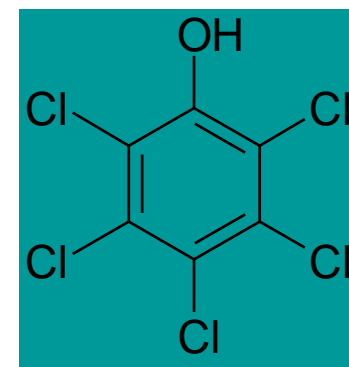


Pentachlorophenol (PCP)

Phenol, the molecule which provides the starting material for the production of pentachlorophenol (PCP), consists of a benzene ring in which one of the hydrogen atoms has been replaced by a hydroxy (OH) group. The hydroxy group makes phenol a

polar (water-soluble) compound, but chlorination reduces its polarity. In pentachlorophenol, all five remaining hydrogen atoms of the benzene ring have been replaced by chlorine atoms, and this substance therefore has relatively low solubility in water.

# Pentachlorfenol (PeCP)



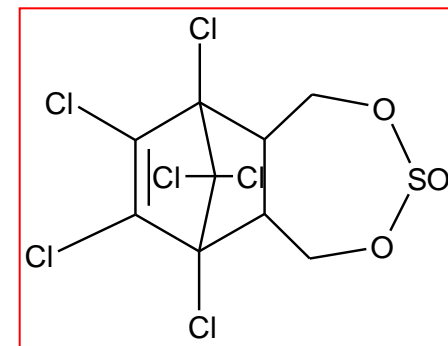
**Pentachlorfenol je fungicid používaný od 30-tých let na ochranu dřeva.**

**Využití našel též v transformátorech a kondenzátorech, vzniká jako vedlejší produkt při bělení celulózy a spalovacích procesech spolu s nižšími kongenery.**

**Některé jeho deriváty nejsou mikrobiálně odbouratelné, nebo se biomethylací mohou přeměnit na toxičtější produkty (anisoly..).**

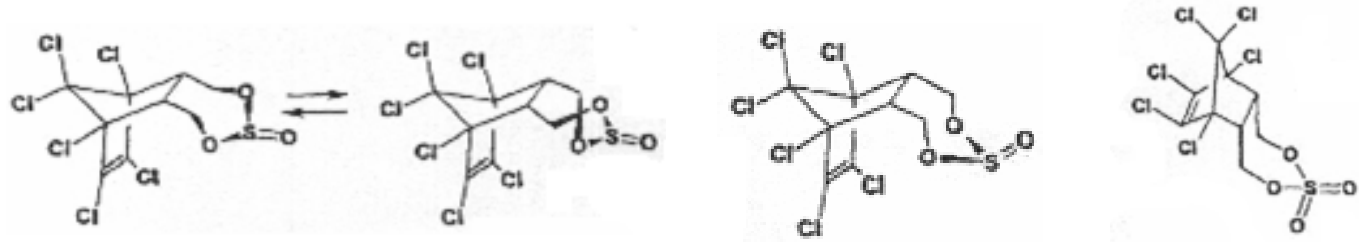
# Endosulfan [hexachlorhexahydromethano-2,3,4-benzodioxathiepin-3-oxid]

<b>Common name</b>	<u>Endosulfan</u>	
<b>IUPAC</b>	6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide	
<b>Chem. Abstracts</b>	6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9-hexahydro-3-oxide	
<b>CAS registry numbers</b>	alpha ( $\alpha$ ) endosulfan	959-98-8
	beta ( $\beta$ ) endosulfan	33213-65-9
	technical endosulfan *	115-29-7
	endosulfan sulfate: *	1031-07-8
	stereochemically unspecified	
<b>Trade name</b>	Thiodan®, Thionex, Endosan, Farmoz, Endosulfan, Callisulfan	



\* Technical endosulfan is a 2:1 to 7:3 mixture of  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomer.

# Endosulfan [hexachlorhexahydromethano-2,3,4-benzodioxathiopin-3-oxid]

Molecular formula	$C_9H_6Cl_6O_3S$	$C_9H_6Cl_6O_4S$
Molecular mass	406.96 g·mol <sup>-1</sup>	422.96 g·mol <sup>-1</sup>
Structural formulas of the isomers and the main transformation product		
	$\alpha$ -endosulfan	$\beta$ -endosulfan      endosulfan sulphate

Endosulfan je široce používán jako insekticid na polní plodiny v květu, protože není toxický vůči včelám.

Ačkoliv je schopen biokoncentrování, v organismu je rychle odbourán a proto se neakumuluje.

# Endosulfan [hexachlorhexahydromethano-2,3,4-benzodioxathiopin-3-oxid]

Current use quantities of endosulfan, average annual application per ha and estimated area to which endosulfan is currently applied per country/region

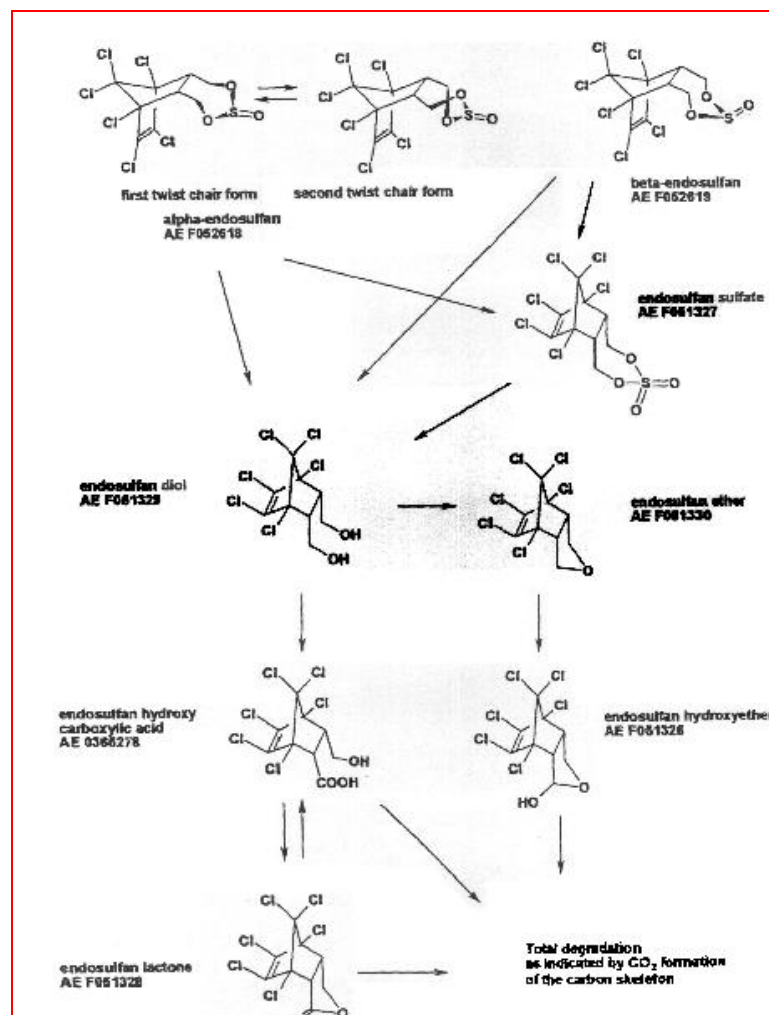
Country/Region	Use (tonnes)	Average annual application per ha (kg)	Estimated area to which endosulfan is currently applied (million ha)
World	18 000 to 20 000	1.50 to 2.32	Up to 11.5
India	5 000	1.50	3.33
Brazil	4 400 to 7 200	2.00	2.20-3.60
China	4 100	1.50	2.73
Argentina	1 500	2.00	0.75
USA	180 to 400	2.32	0.08-0.17
Total for major known use countries	15 180 to 18 200	1.50 to 2.32	9.09 to 10.59
Rest of world	Up to 4 820	2.00	Up to 2.41

# Endosulfan – physical-chemical properties

	$\alpha$ isomer	$\beta$ isomer	Technical mixed isomers	sulfate
Melting point, °C	109.2	213.3	70-124	181 - 201
Solubility in water pH 5, at , mg/L	0.33	0.32	0.05-0.99 Recommended value: 0.5	0.22
Vapor Pressure, Pa, at	1.05 E-03	1.38 E-04	2.27E-5 – 1.3E-3 Recommended value: 1.3E-3	2.3 E-05
Henry's Law Constant Pa m <sup>3</sup> /mol, at	1.1	0.2	1.09-13.2, recommended value: 1.06	
Log Kow at pH 5.1	4.7	4.7	3.6	3.77
Dissociation constant	n.a. (no acidic protons)	n.a. (no acidic protons)	n.a. (no acidic protons)	n.a. (no acidic protons)



# Endosulfan – degradation in waters





# OCs ve sněžových vrstvách, Svalbard

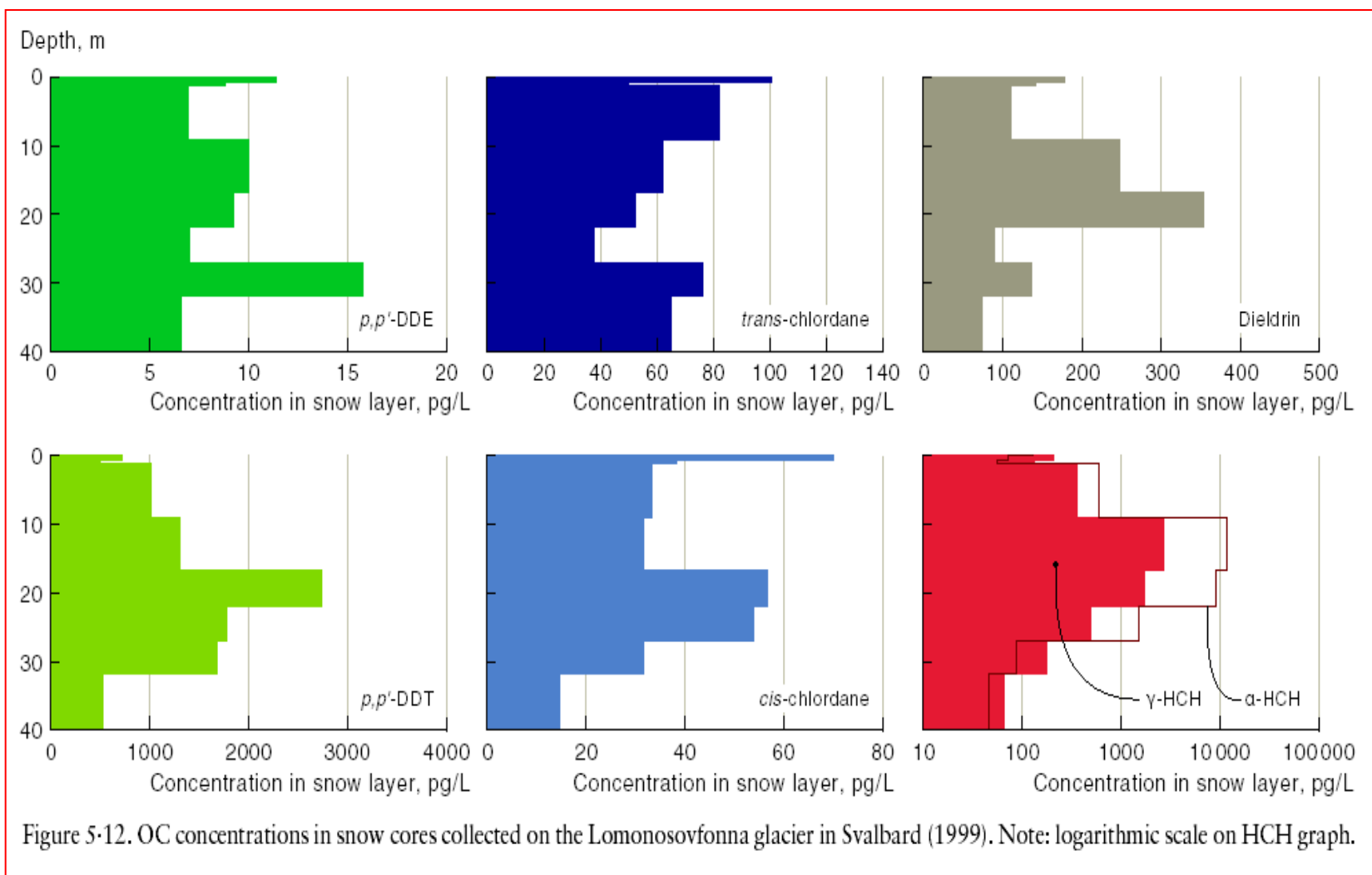
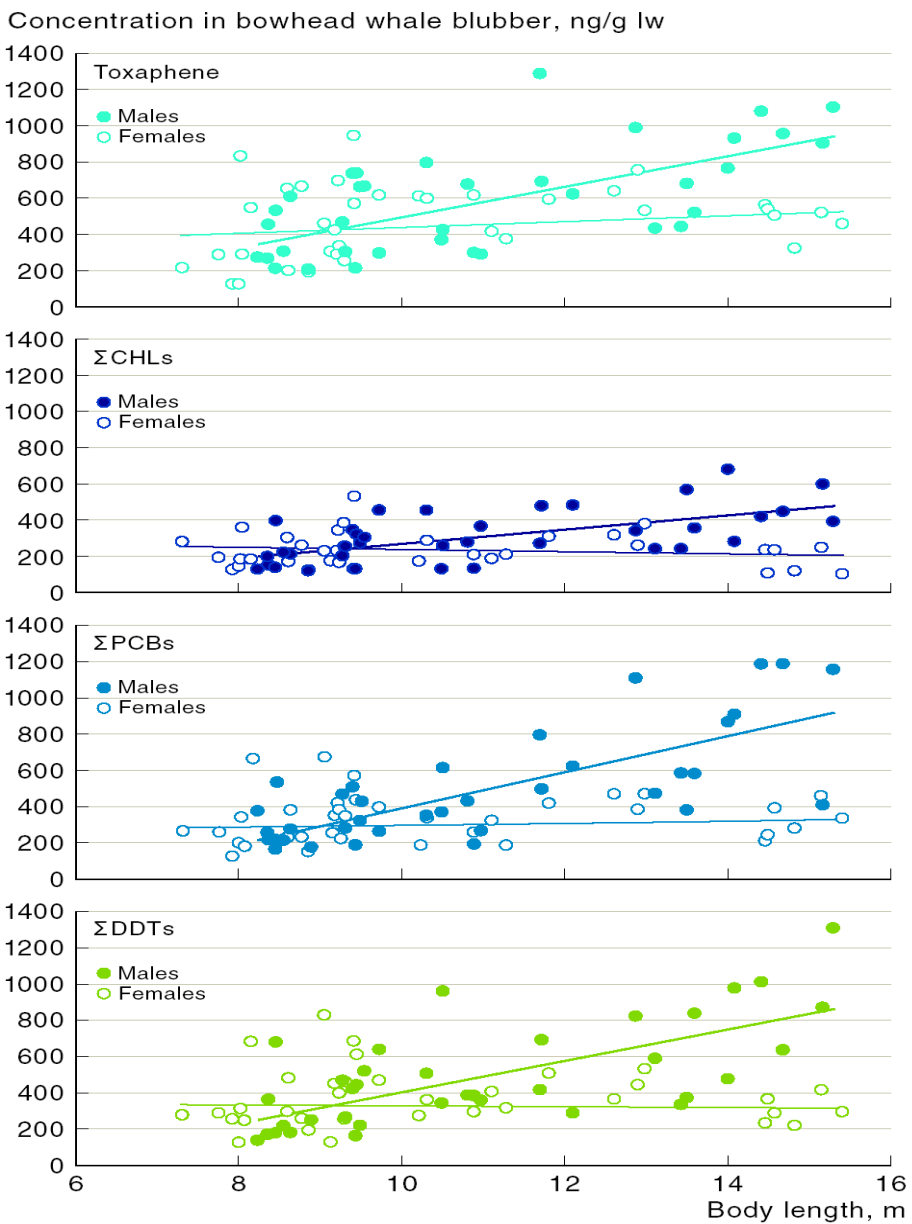


Figure 5-12. OC concentrations in snow cores collected on the Lomonosovfonna glacier in Svalbard (1999). Note: logarithmic scale on HCH graph.

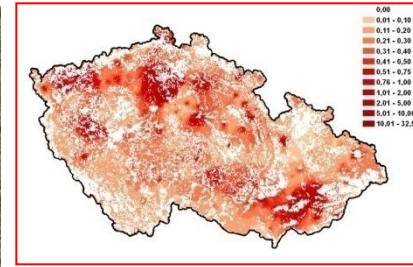
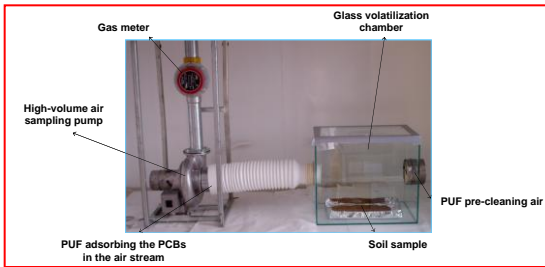
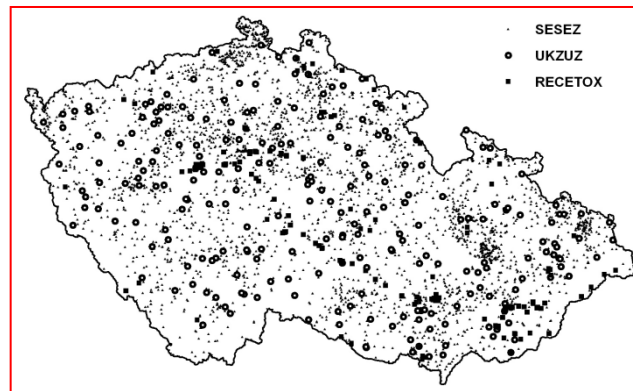
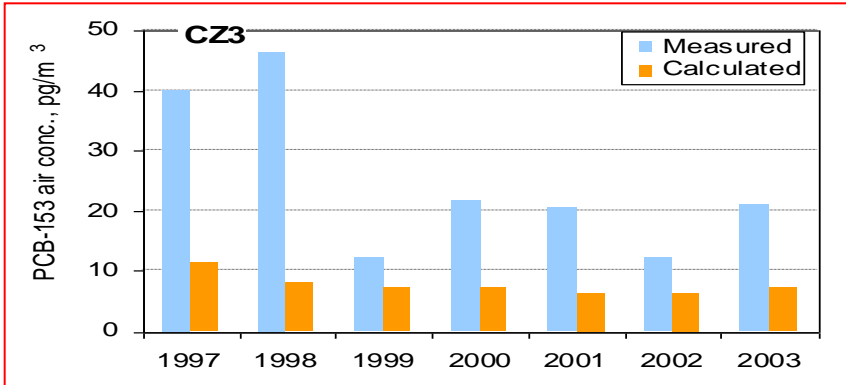
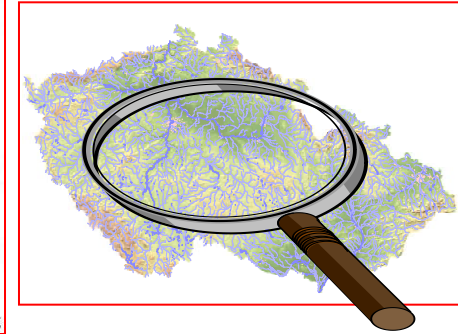
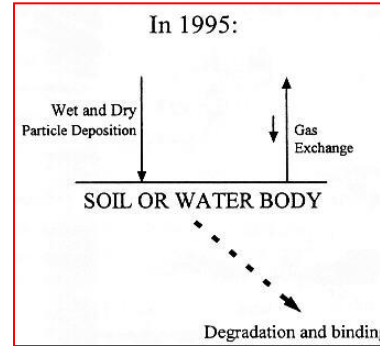
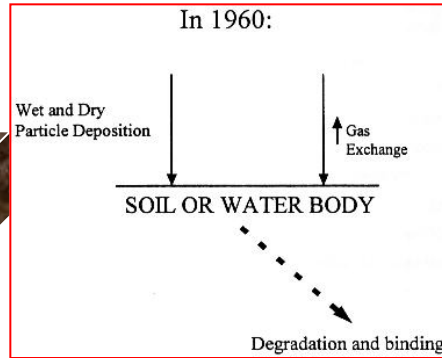
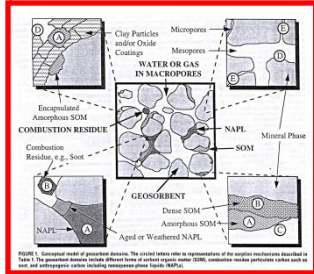
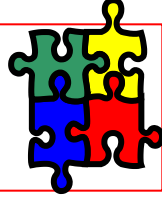


# OCs v tuku velryb grónských





# POPs Stockpiles

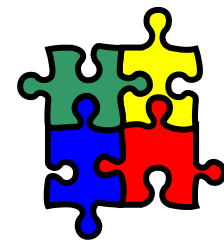


# POPs Stockpiles

## Stockpiles of POPs in the soil [t] - area of the Czech Republic

pp'-DDT	897.18
pp'-DDD	51.43
pp'-DDE	529.64
op'-DDT	149.32
op'-DDD	19.22
op'-DDE	22.32
DDTs	1 669.11
$\alpha$ -HCH	71.85
$\beta$ -HCH	88.33
$\gamma$ -HCH	118.89
$\delta$ -HCH	24.16
HCHs	303.23

HCB	120.96
PCB118	19.06
PCB101	25.48
PCB52	15.52
PCB28	13.57
PCB180	63.25
PCB153	61.39
PCB138	82.44
PCBs	280.70



# POPs Stockpiles in the soil [t] – territory of the Czech Republic

pp'-DDT	897.18
pp'-DDD	51.43
pp'-DDE	529.64
op'-DDT	149.32
op'-DDD	19.22
op'-DDE	22.32
DDTs	1 669.11
$\alpha$ -HCH	71.85
$\beta$ -HCH	88.33
$\gamma$ -HCH	118.89
$\delta$ -HCH	24.16
HCHs	303.23

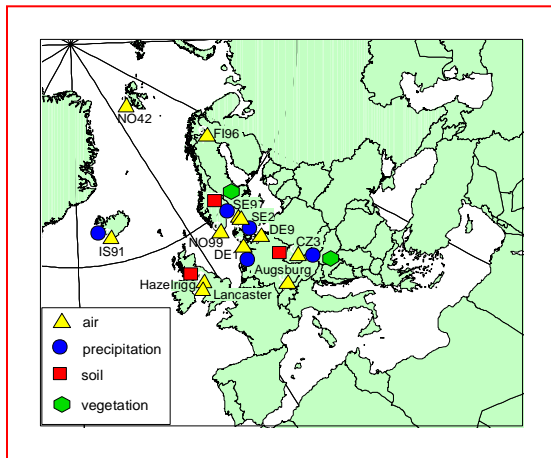
HCB	120.96
PCB118	19.06
PCB101	25.48
PCB52	15.52
PCB28	13.57
PCB180	63.25
PCB153	61.39
PCB138	82.44
PCBs	280.70

BUT we have ??? - the estimation of obsolete waste - storage, dumps, unsaturated and saturated zones in the area of former producer ... – ten's thousands tones

# Concept of superstation - observatory Košetice, ČR

EMEP POPs Network

Integrated POPs monitoring - observatory Košetice



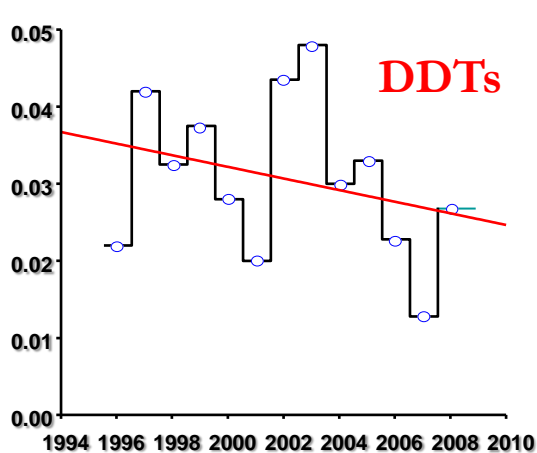
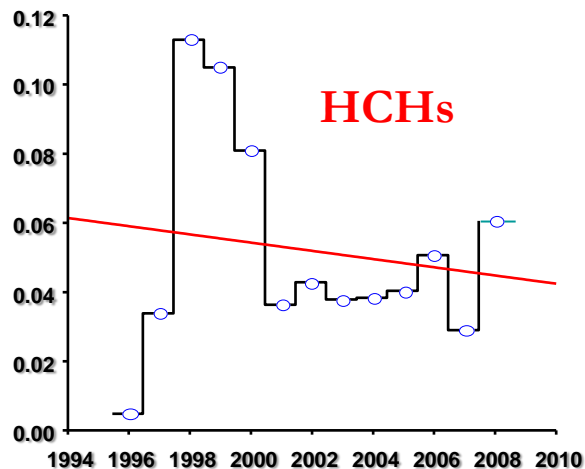
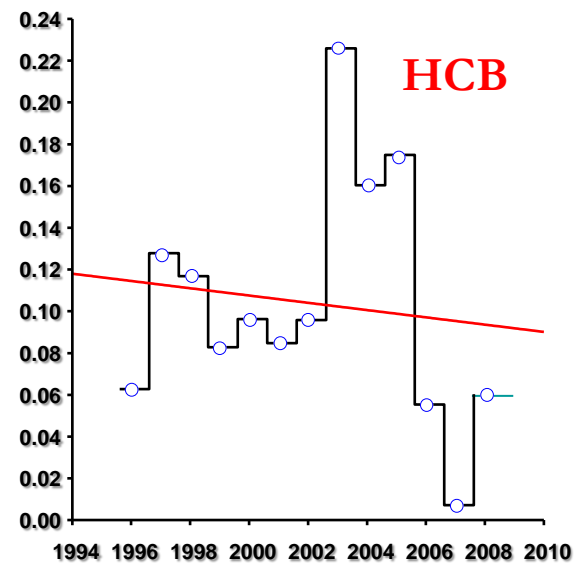
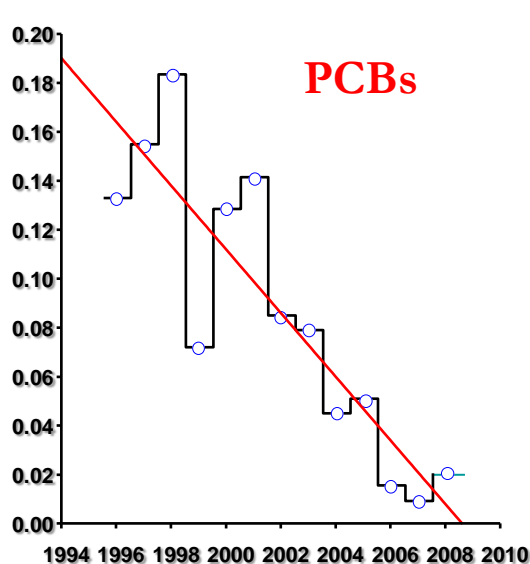
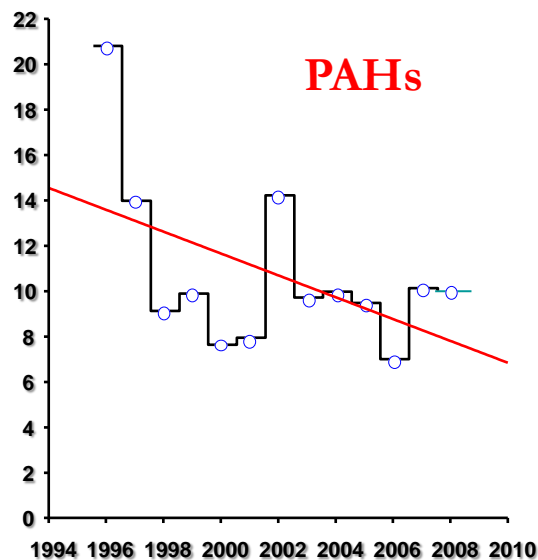
Comparison of existing programmes (EMEP, GAPS, MONET) and approaches (active vs. passive sampling)

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

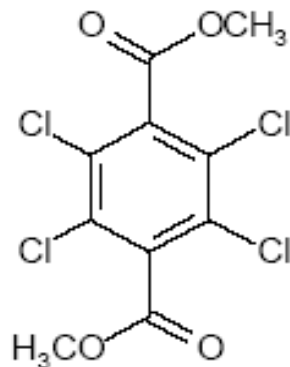


# Long-term temporal trends of POPs in ambient air – observatory Košetice – 1996-2008 [ng.m<sup>-3</sup>]

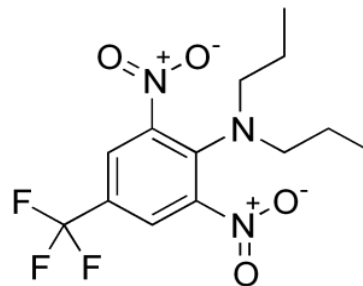




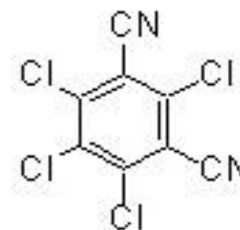
# Další typy sledovaných pesticidů – CUPs (currently used pesticides)



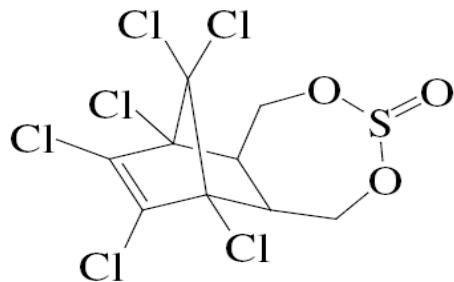
chlorthal dimethyl  
(DCPA, dacthal) herbicide



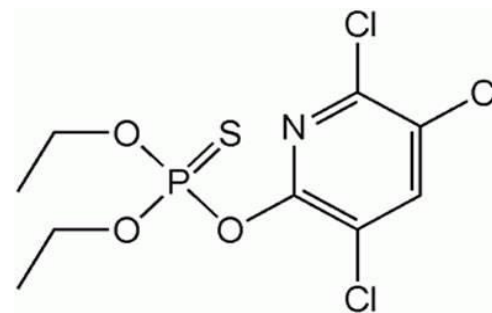
trifluralin  
herbicide



chlorothalonil  
fungicide



endosulfan  
insecticide



chlorpyrifos  
insecticide