



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ III

Vybrané typy environmentálních polutantů

(06/02)

Organochlorové pesticidy (OCPs)

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

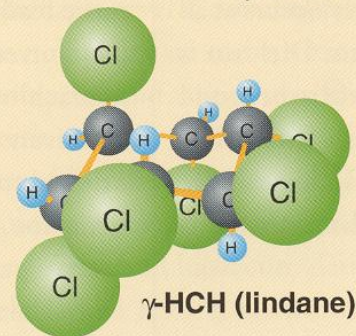
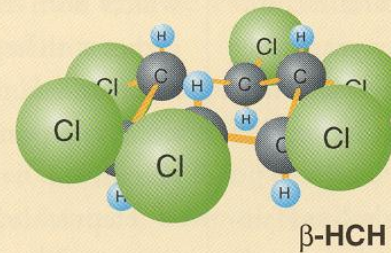
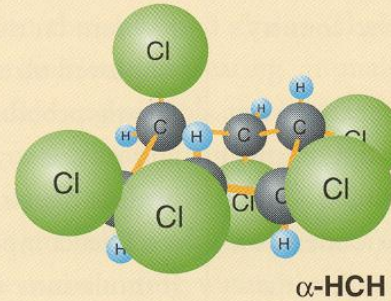
Hexachlorcyklohexan byl vyráběn pro své insekticidní účinky a používán v zemědělství jako prostředek k hubení zvířecích a lidských parazitů i na ošetřování lesních a jiných porostů.

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

Technický hexachlorcyklohexan je směsí celé řady izomerů – 60-70 % α -HCH, 5-12 % β -HCH, 10-12 % γ -HCH, 6-10 % δ -HCH, 3-4 % ε -HCH a několik procent nečistot.

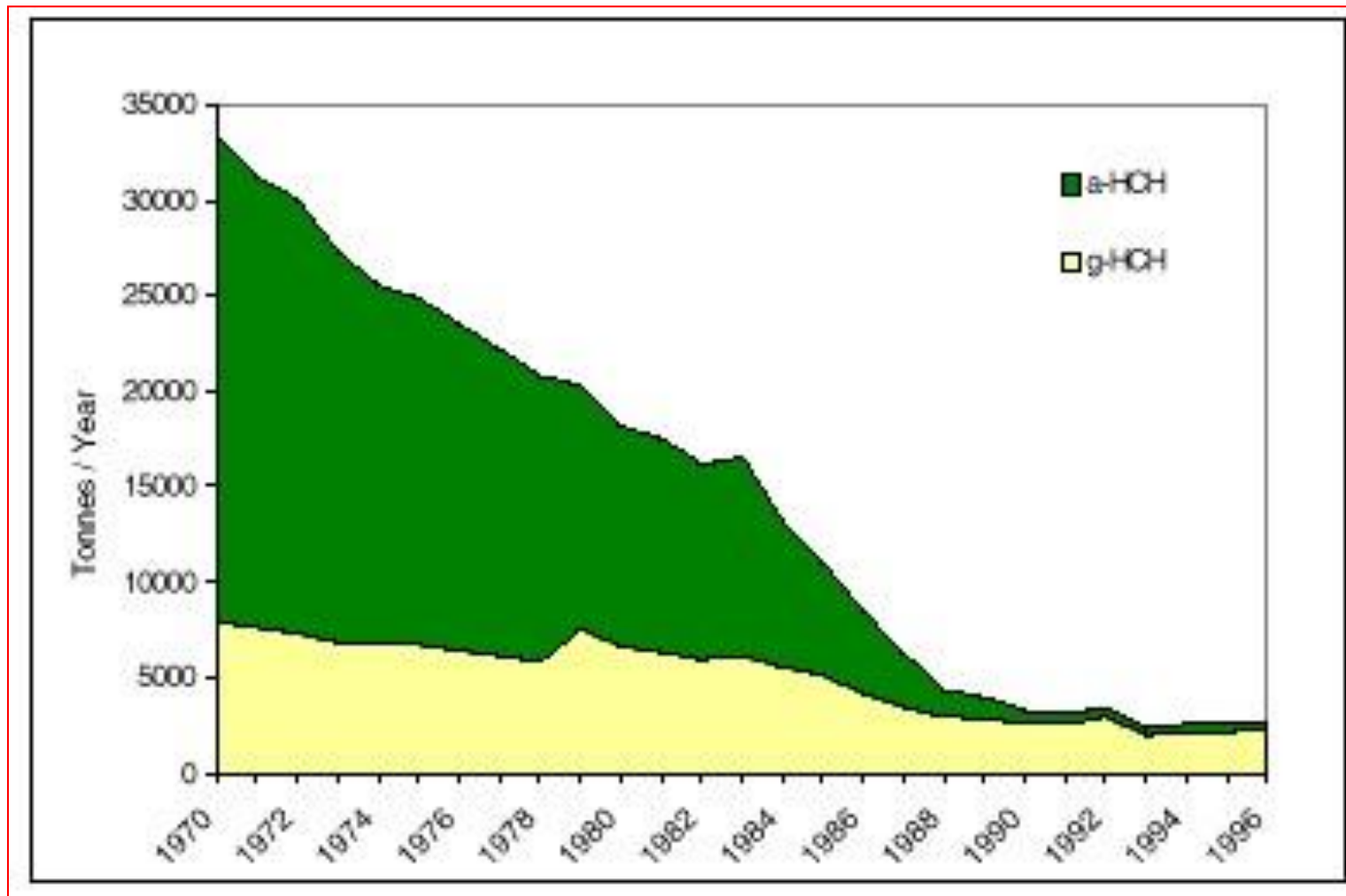
Hexachlorocyclohexany (HCHs); Lindan

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 γ -isomer is less persistent but far more toxic to insects than the α - and β -isomers.

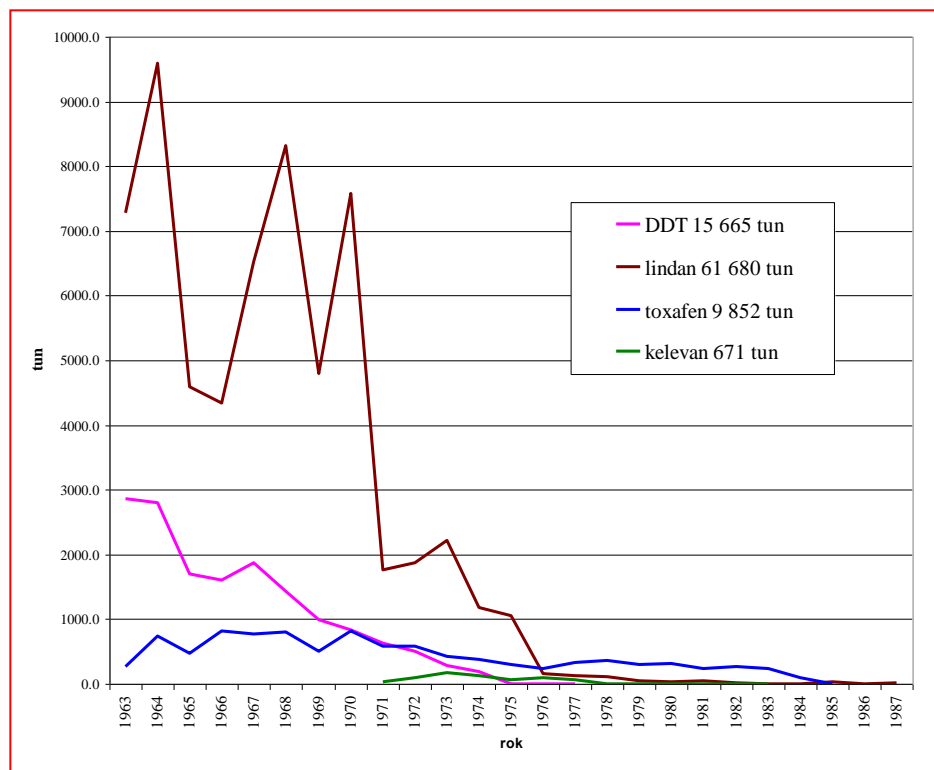
Použití α - a γ -HCHs



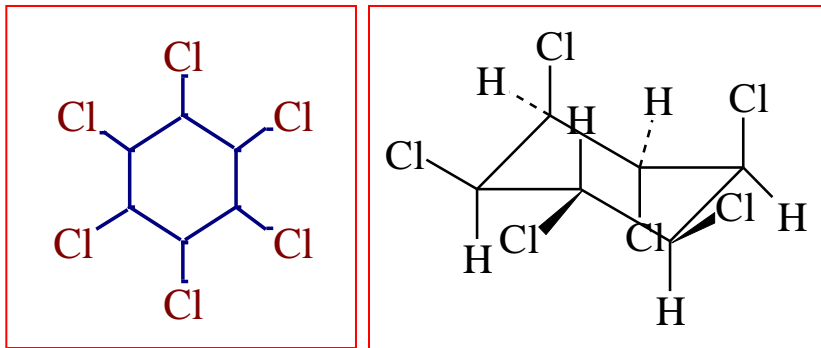
Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

V bývalém Československu se používal γ -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



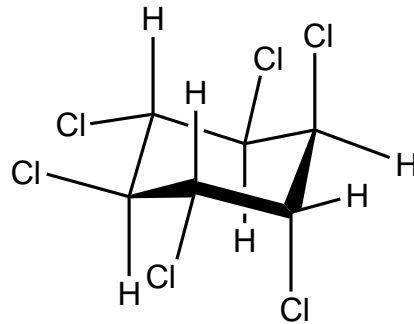
Izomery HCH jsou relativně chemicky stálé látky lipofilní povahy.

Postupnou mikrobiální dechlorací jsou převáděny na trichlorbenzeny a tetrachlorbenzeny.

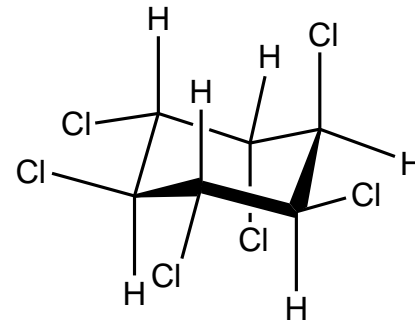
Lindan má ve srovnání s řadou jiných perzistentních organických polutantů (např. DDT, Aldrin, Heptachlor a další) vyšší rozpustnost ve vodě a tenzi par a proto i relativně vyšší mobilitu jak v atmosférickém, tak hydrosférickém prostředí.

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

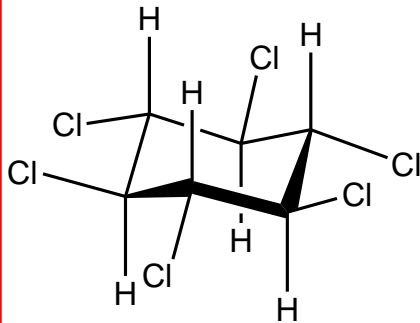
Structure of alpha, beta, gamma, delta and epsilon HCH isomers



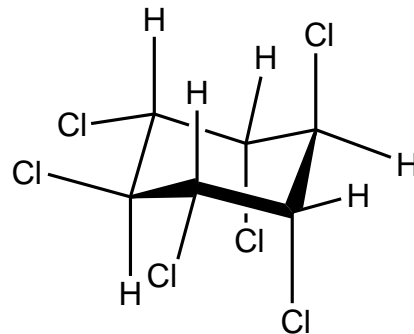
(+)-alpha-HCH



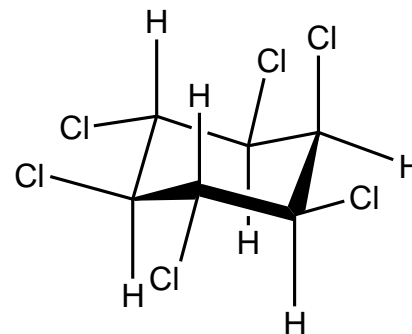
(-)-alpha-HCH



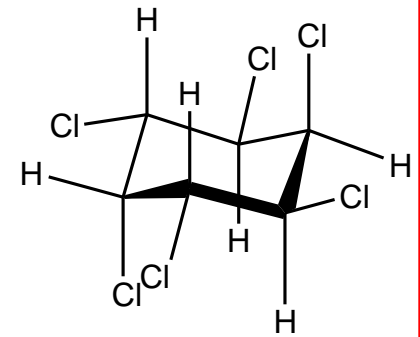
beta-HCH



gamma-HCH



delta-HCH



epsilon-HCH

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

Chemical name: alpha-hexachlorocyclohexane (alpha-HCH)

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

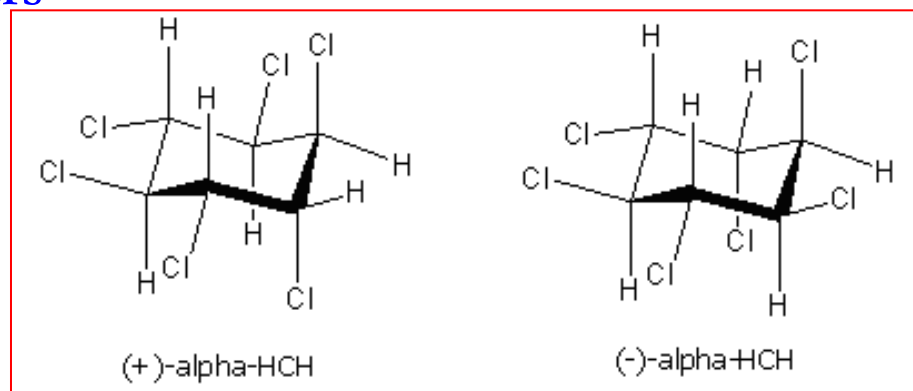
Chemical formula: $C_6H_6Cl_6$

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. The configurations of its enantiomers are shown in Figure 1.

Structure of the alpha-HCH enantiomers



Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

Physicochemical Properties for alpha-HCH. Water solubility (Cs), vapor pressure (VP), octanol-water partition coefficient (K_{ow}), soil sorption coefficient (K_{oc}), Henry's Law Constant (H_c)

| | Alpha-HCH |
|--|-------------------------|
| Melting Point (°C) | 159-160 |
| Boiling Point (°C) | 288 |
| Density (g cm ⁻³ \cong 20 °C) | 1.87 |
| C _s (mg L ⁻¹ \cong 28 °C) | 69.5 |
| VP (mm Hg @ 25 °C) | 4.5 x 10 ⁻⁵ |
| H _c (atm m ³ mol ⁻¹) | 6.86 x 10 ⁻⁶ |
| log K _{ow} | 3.8 |
| log K _{oc} | 3.57 |

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

Chemical name: Beta-hexachlorocyclohexane (beta-HCH)

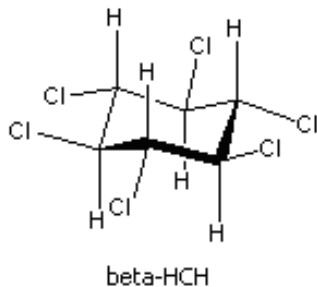
Synonym: 1-alpha, 2-beta, 3-alpha, 4-beta, 5-alpha, 6-beta-hexachlorocyclohexane

Chemical formula: $C_6H_6Cl_6$

Molecular weight: 290.83

CAS number: 319-85-7

Fig.1. Structure of beta-HCH



Modified from Buser et al, 1995

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

Table 1. Physicochemical Properties for beta-HCH. Water solubility (C_s), vapor pressure (VP), octanol-water partition coefficient (K_{ow}), soil sorption coefficient (K_{oc}), Henry's Law Constant (H_c).

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

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

Vlastnosti:

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

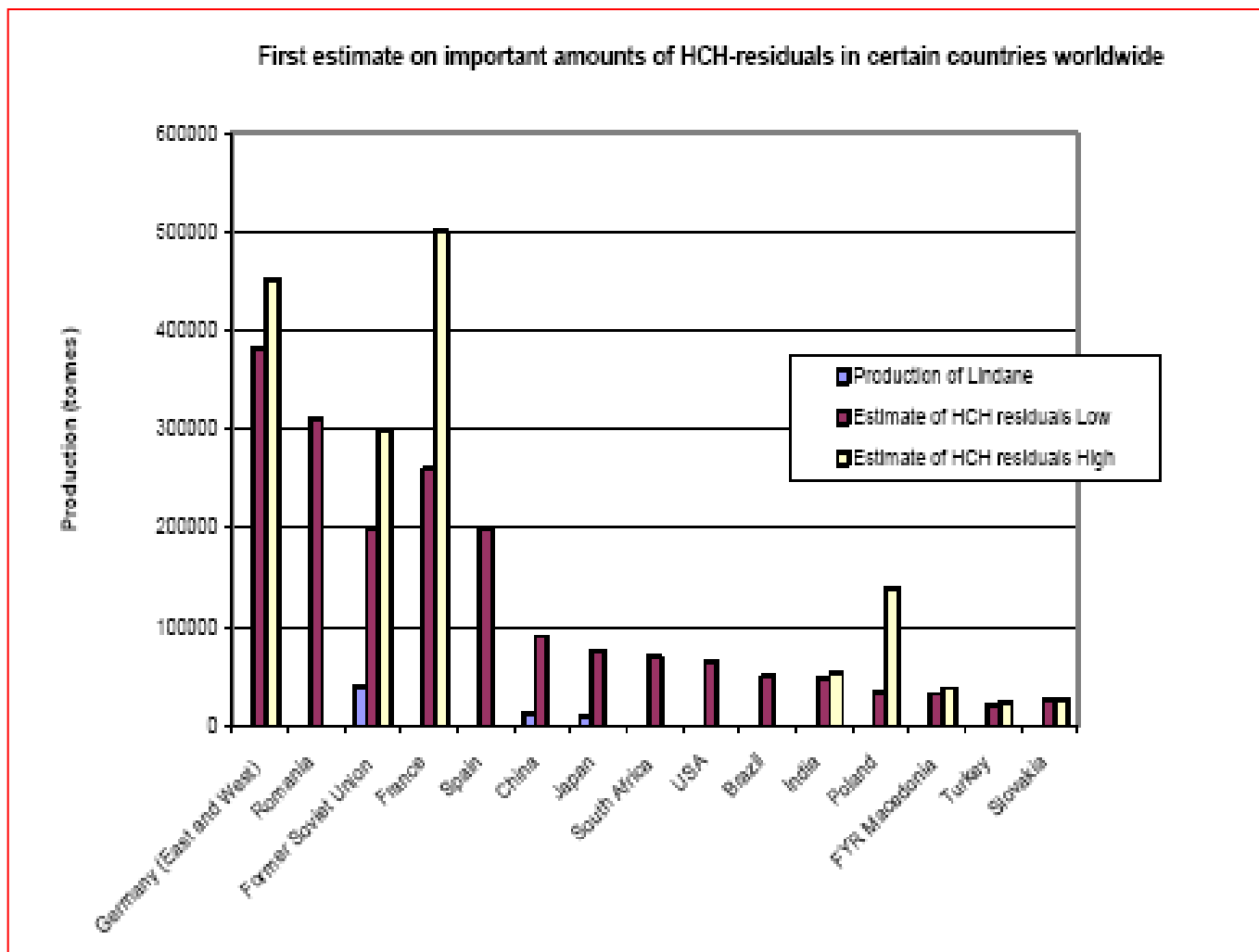
V tuku je schopen zakoncentrovat se až 15 krát.

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.

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan



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 m³ půdy

↪ Barakaldo – bezpečné uložení: 300.000 m³ půdy

Zničený závod s HCH odpady

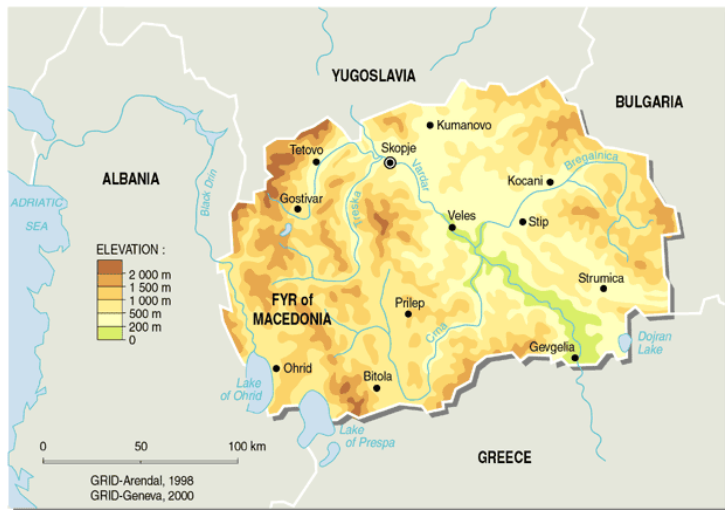


Chemická výroba Durrës, Albanie



Výroba lindanu – kontaminace půd – 1,3 – 3,1 g HCH.kg⁻¹

OHIS Skopje, Macedonia: α and β -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

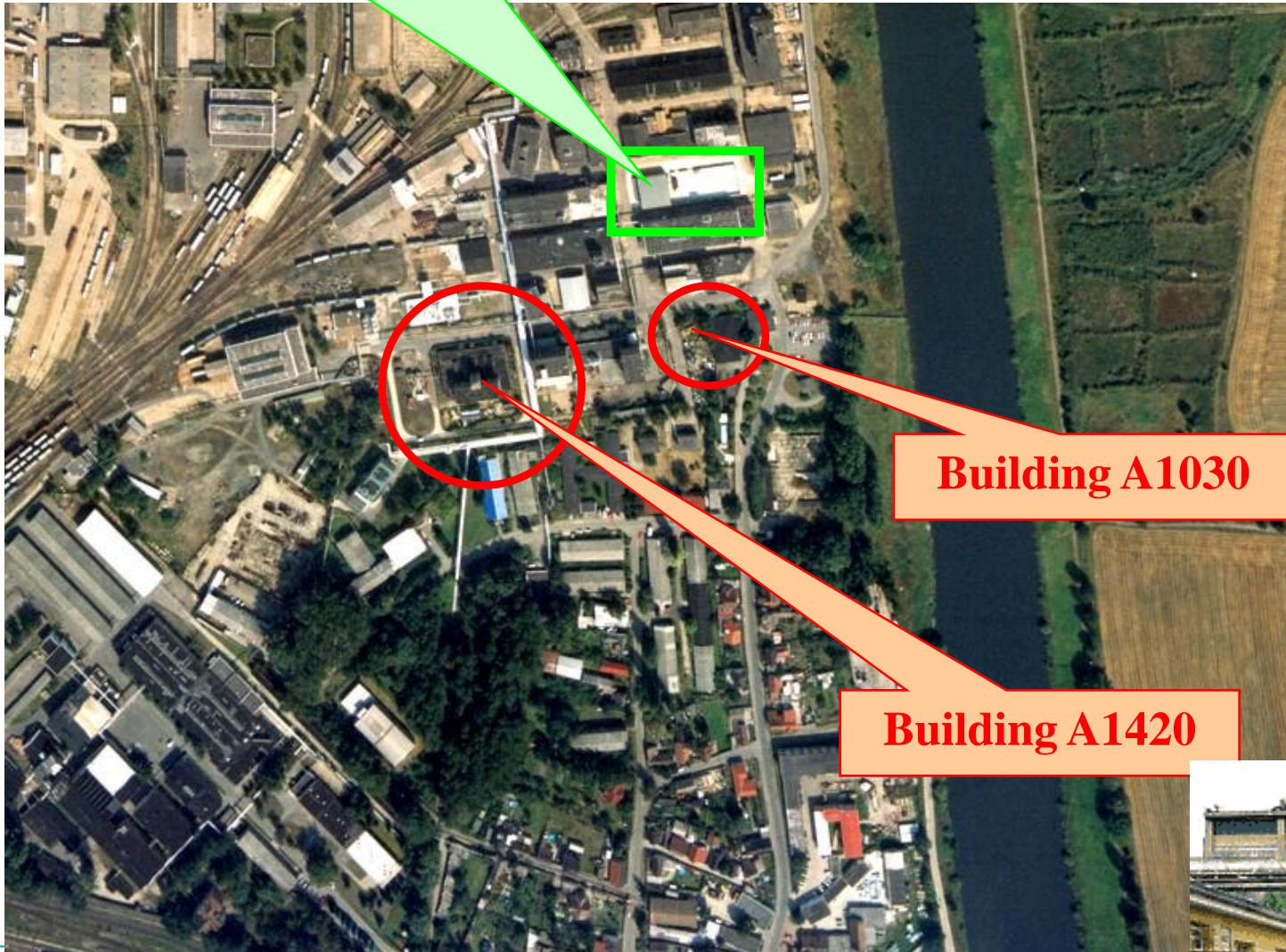


Content of buildings, chemical waste



Spolana Neratovice, a.s.

Saved building A114A



Building A1030

Building A1420



Before floods 2002

Spolana Neratovice, a.s.



After floods 2002



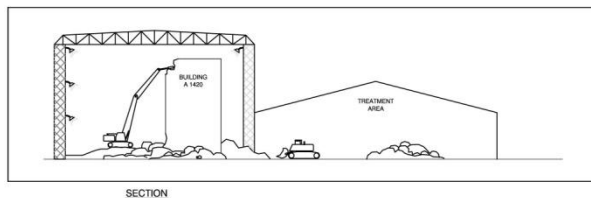
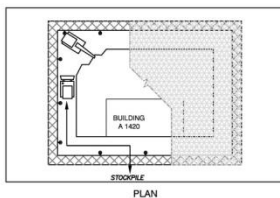
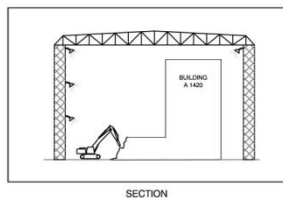
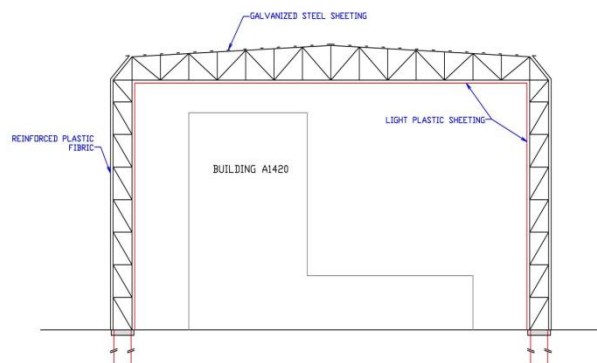
Totally 118 samples were analyzed for contents of PCDDs/Fs, OCPs, PCBs:

- 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



Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

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

Může být izomerován na α -HCH pomocí UV záření.

Poločas života α -HCH je 26 let a u γ -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.

α -HCH podléhá mikrobiálnímu rozkladu.

K vymývání dochází v pořadí α , γ , δ , β .

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

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); Lindan

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 β , γ -izomery.

Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

Výskyt:

γ -HCH se nejvíce vyskytuje ve vzduchu a zvětšuje tak poměr zastoupení γ -HCH/ α -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); Lindan

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); Lindan

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); Lindan

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.

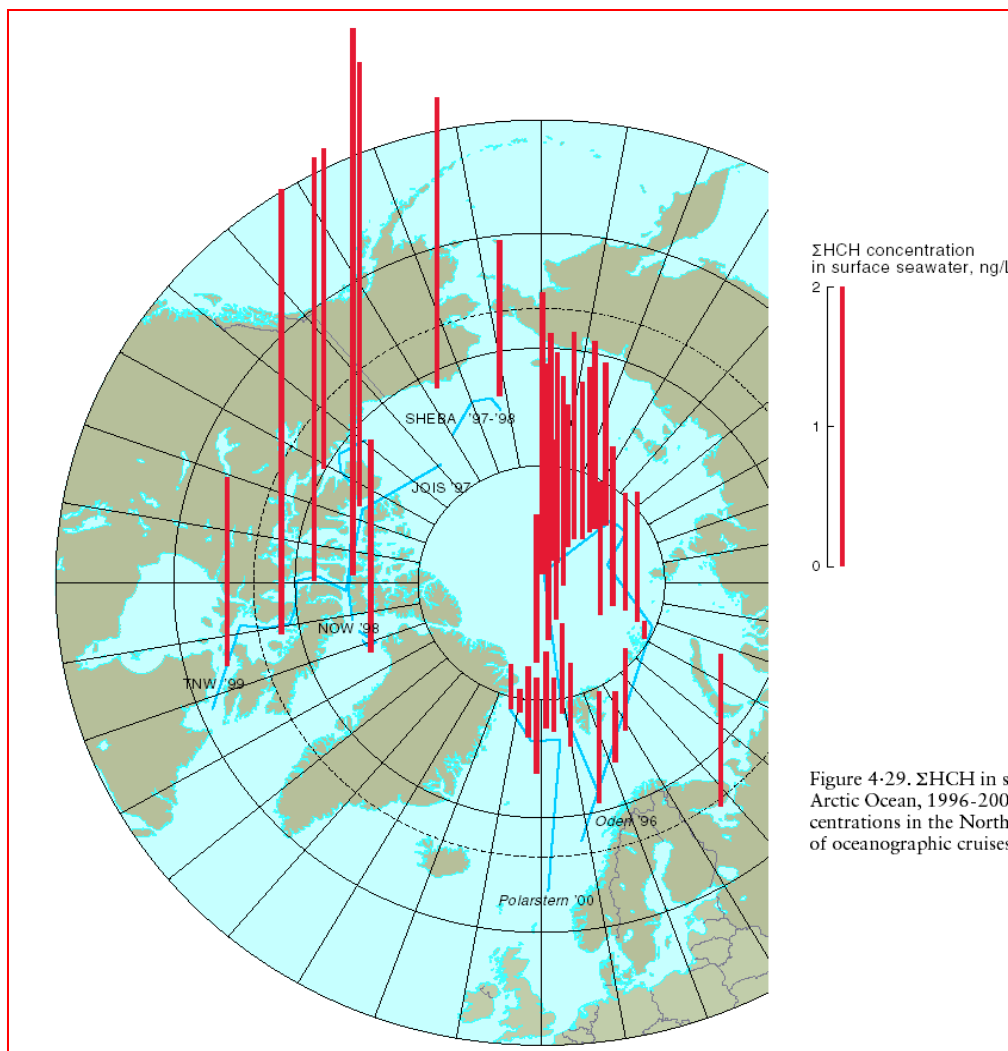
Hloubka (v metrech)

Koncentrace [ng.l^{-1}]

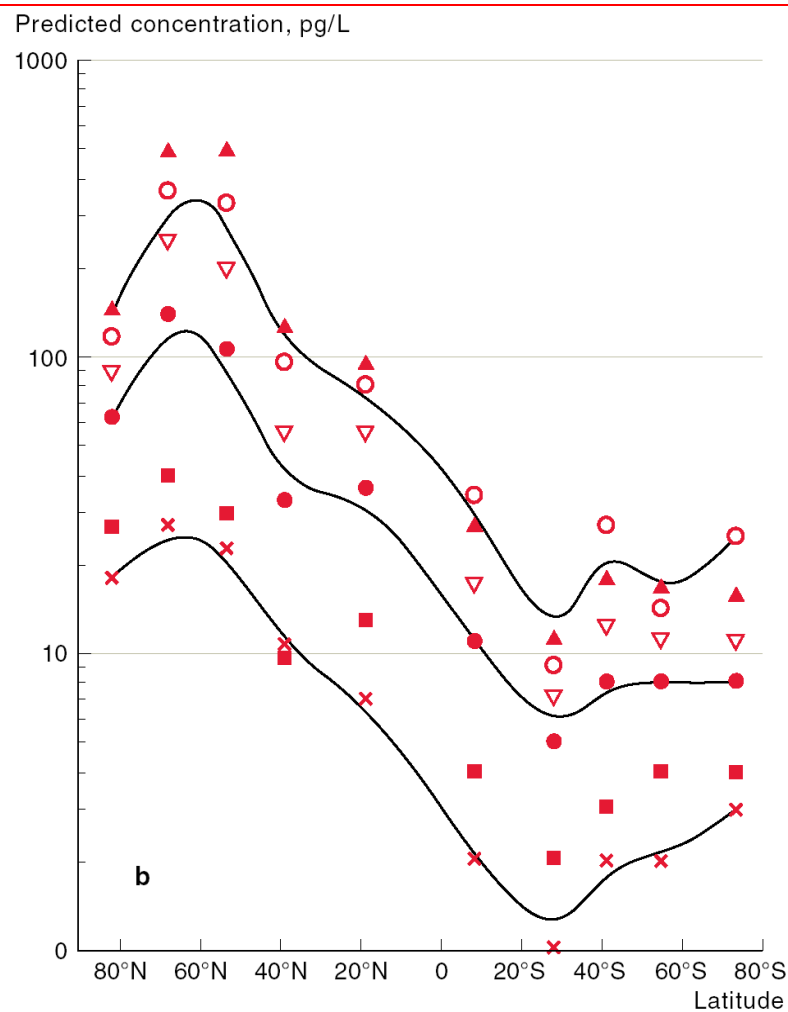
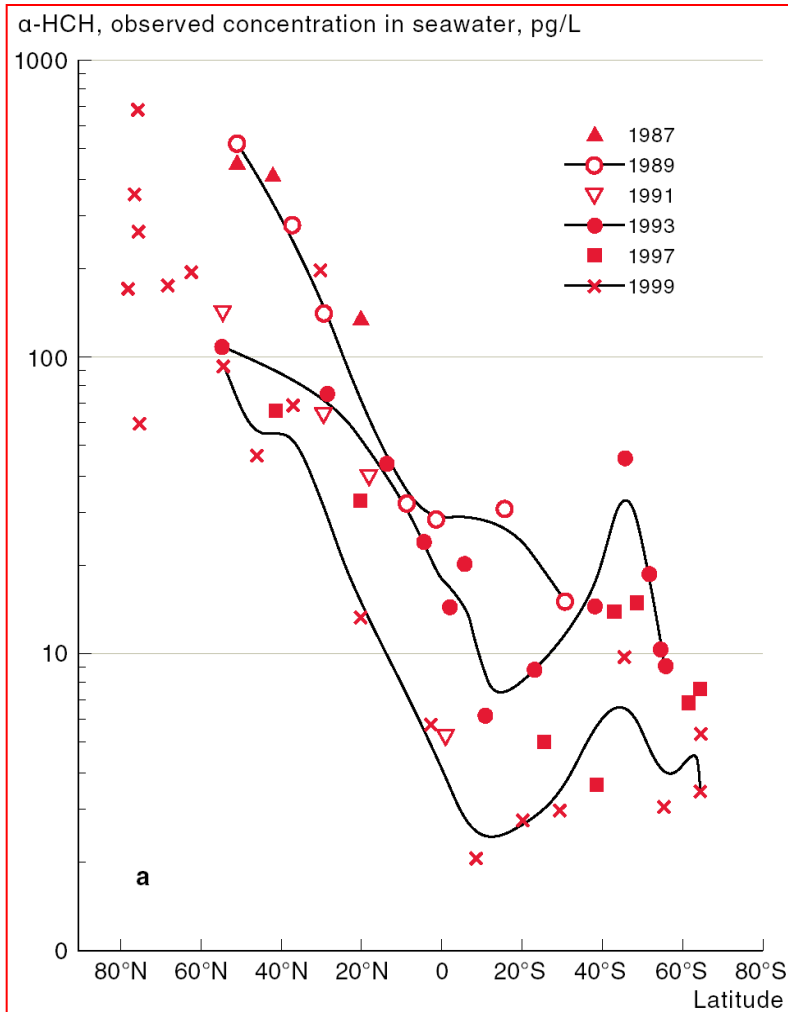
| | | |
|-------------|---------------|------|
| 40 m | α -HCH | 1,95 |
| | γ -HCH | 0,47 |
| 60 – 115 m | α -HCH | 2,25 |
| | γ -HCH | 0,52 |
| 200 – 350 m | α -HCH | 0,62 |
| | γ -HCH | 0,26 |

Pokles koncentrací HCH je dobře viditelný.

HCHs v povrchové mořské vodě



α -HCH v mořské vodě – data z měření a modelu



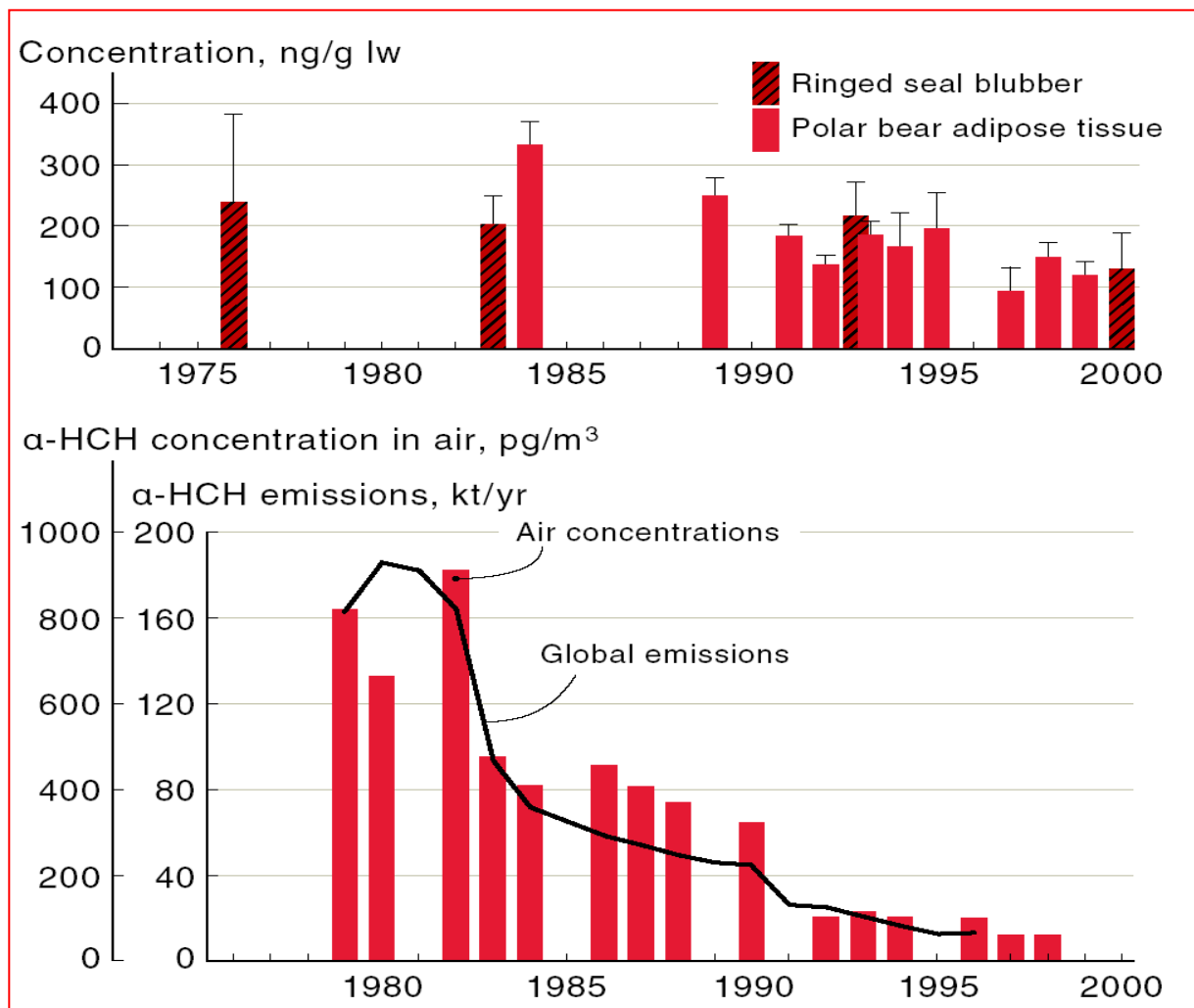
Hexachlorcyklohexany (HCHs); Lindan

Ovzduší

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

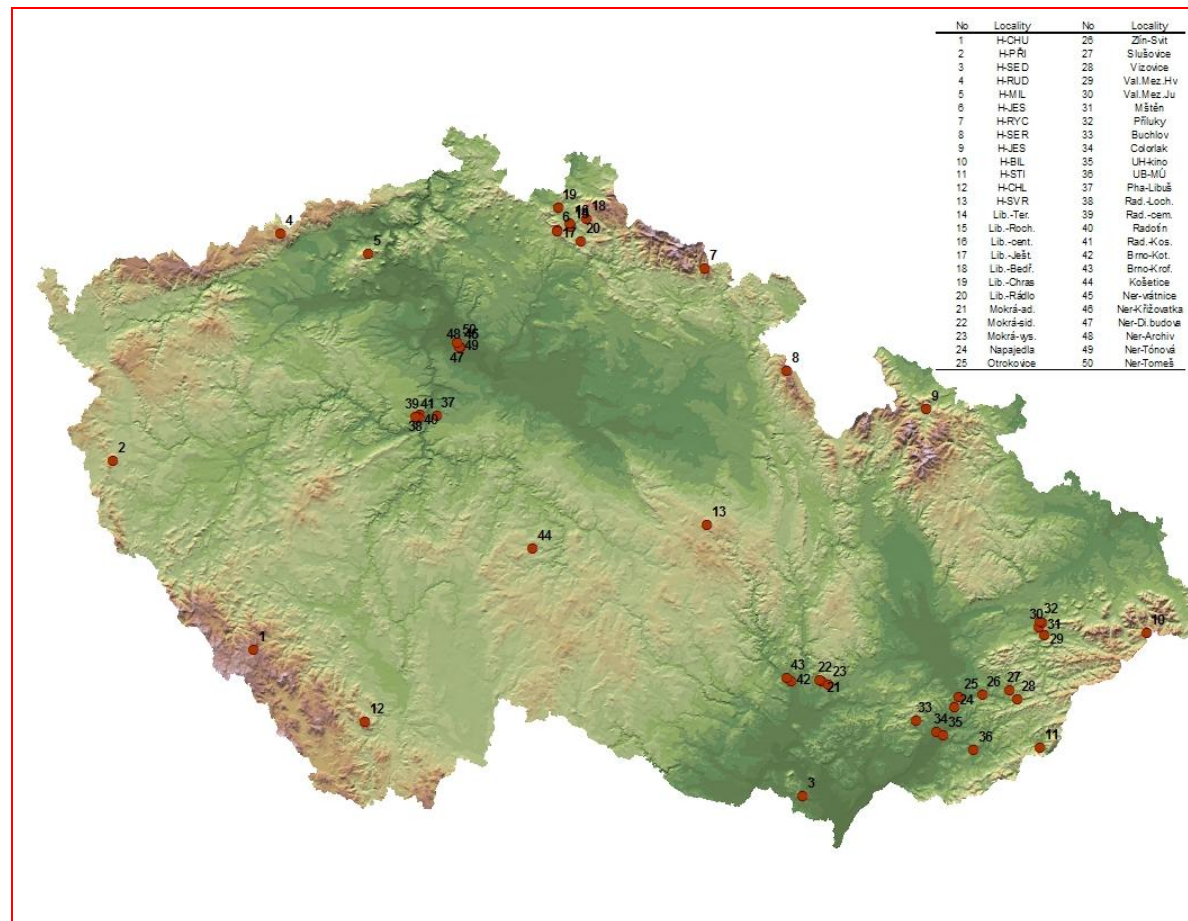
Na pólu následuje prudký pokles na 64 pg.m^{-3} , tuto změnu nejspíše způsobuje kondenzace a žádné zpětné vytěkání.

α -HCH - Globální emise a koncentrace v ovzduší a mořských savcích



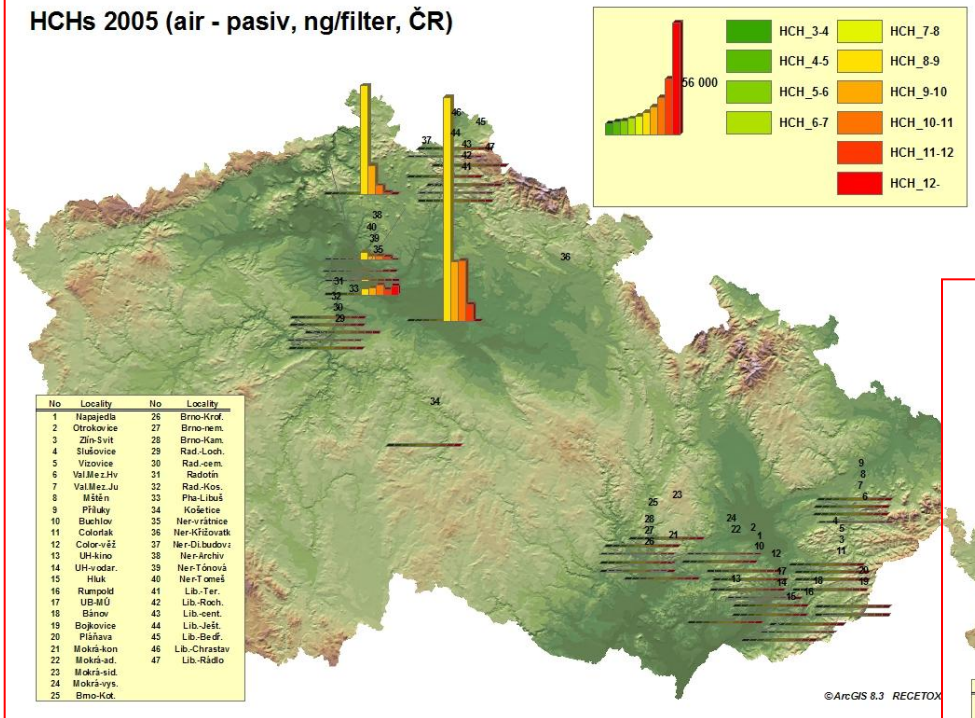
Application of passive air samplers – regular monitoring

↪ Establishment of long-term monitoring programmes may be necessary to assess the local point sources determination and their impact evaluation as well as to enhance our understanding to contribution of primary and secondary sources and transport to the contamination of various regions.

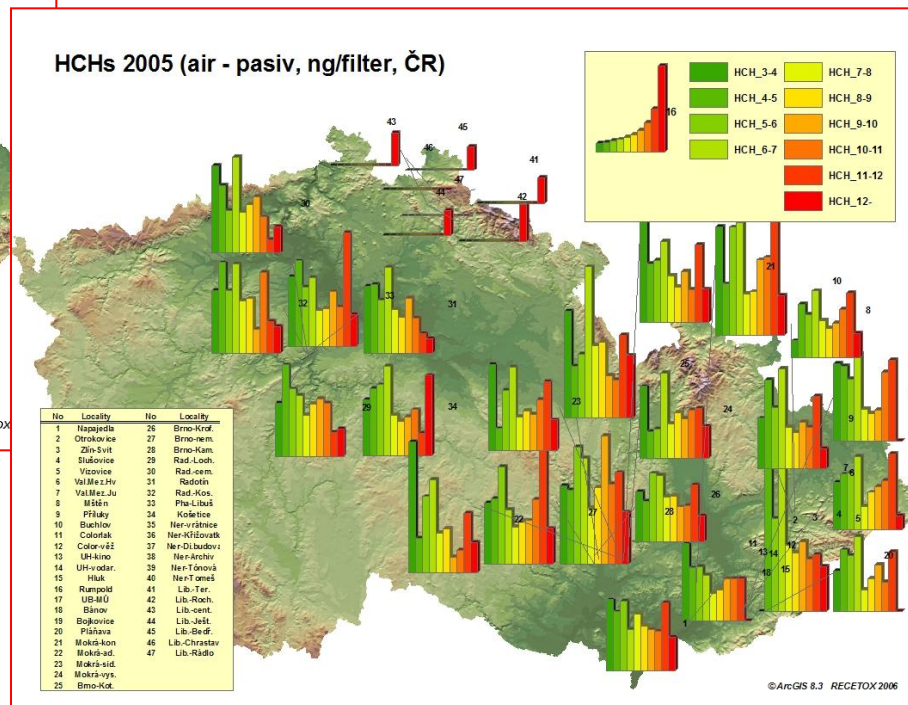


Passive sampling CR, III-XII/2005, HCHs [ng.filter⁻³]

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



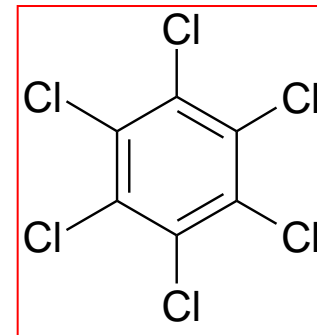
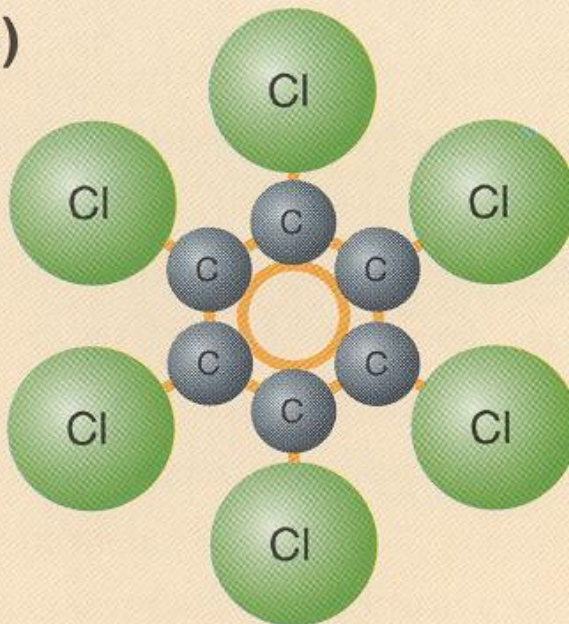
HCHs 2005 (air - pasiv, ng/filter, ČR)



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 těkává 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.

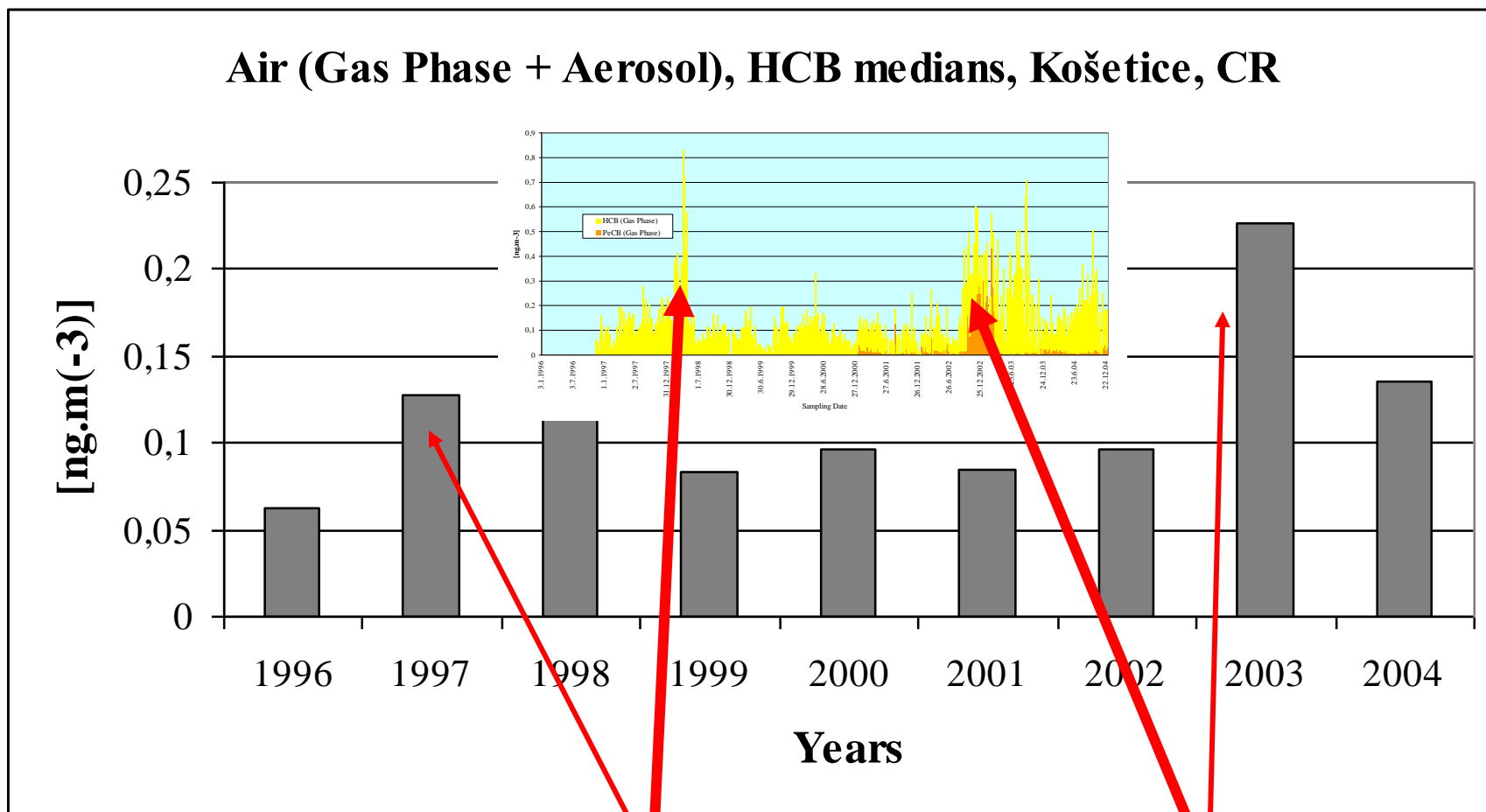
Hexachlorbenzen (HCB)

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⁻³]



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

Toxafen

Toxafen je směsí asi stovek hexa-deka bornanů.

Je možných 32 000 kongenerů

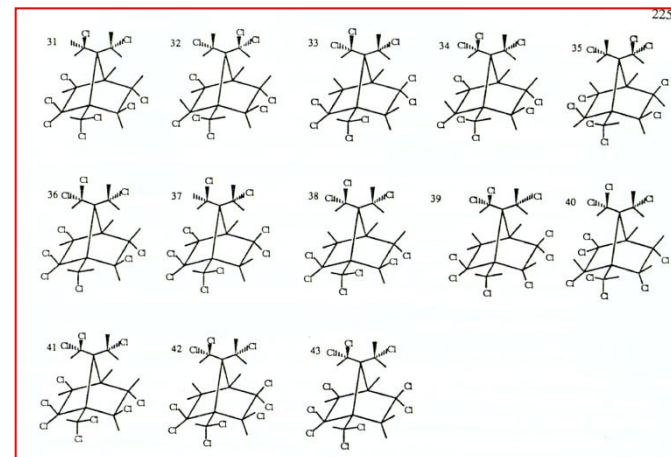
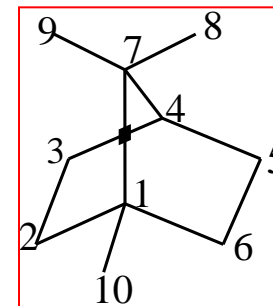
Hlavní složky směsi:

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

↪ chlorované bornany

↪ 2,2,3-trimethyl-dihydrocamphen

↪ 2,2-dimethyl,3-methylencamphen

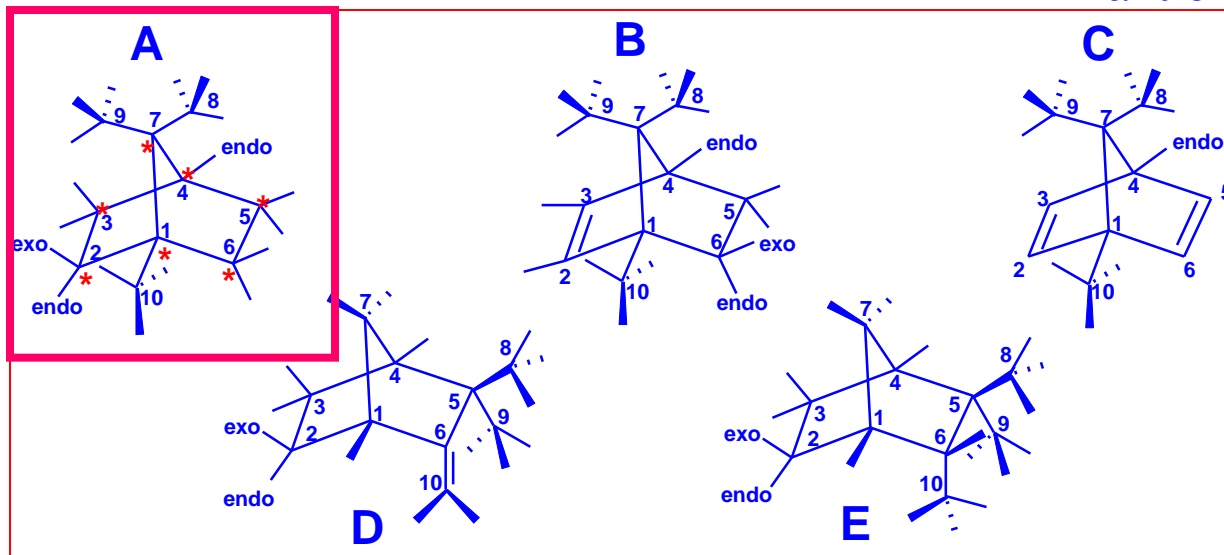


512 sloučenin je nechirálních a asi 16 130 enantiomerních párů

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 [ng.l^{-1}] | | Množství toxafenu [kg] | Ztráty v jezerech [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

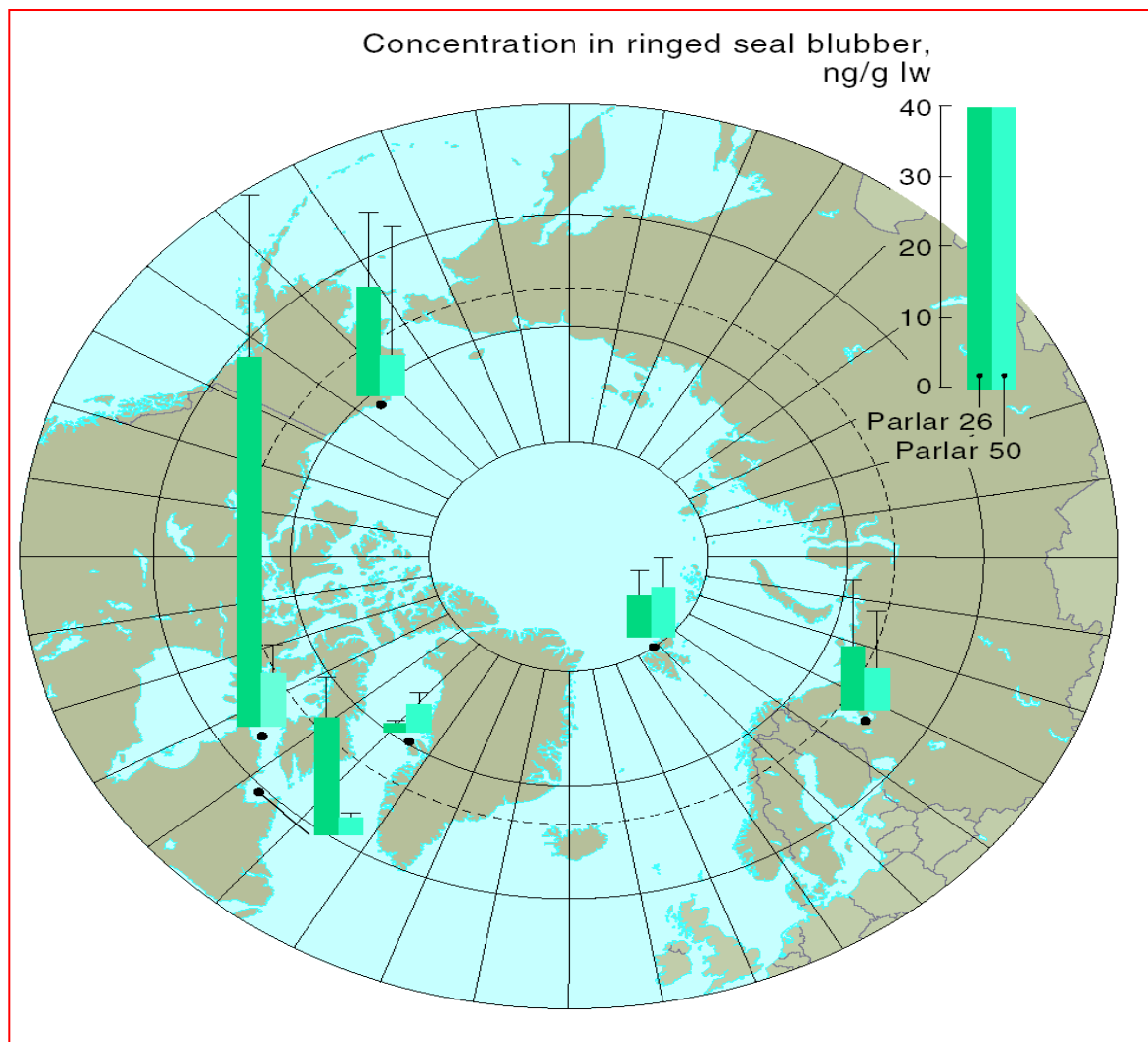
Bylo prokázáno, že koncentrace toxafenu klesá ve směru toku k jezeru Ontariu.

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

Byly pozorovány i rozdíly bioakumulace v závislosti na struktuře kongenerů.

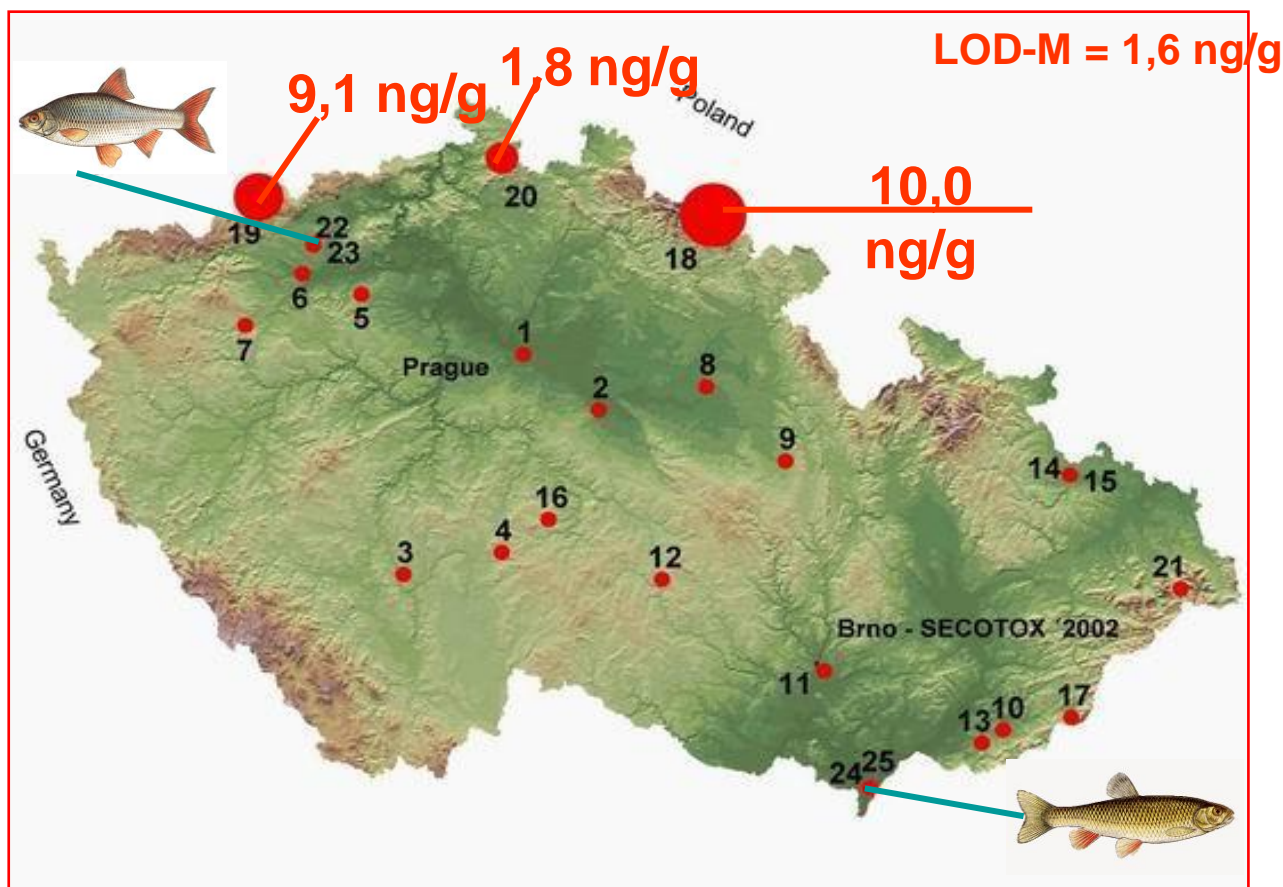
Ryby přednostně akumulují méně chlorované sloučeniny, které jsou více rozpustné ve vodě.

Toxaphene Parlar 26 & 50 in Ringed Sea blubber



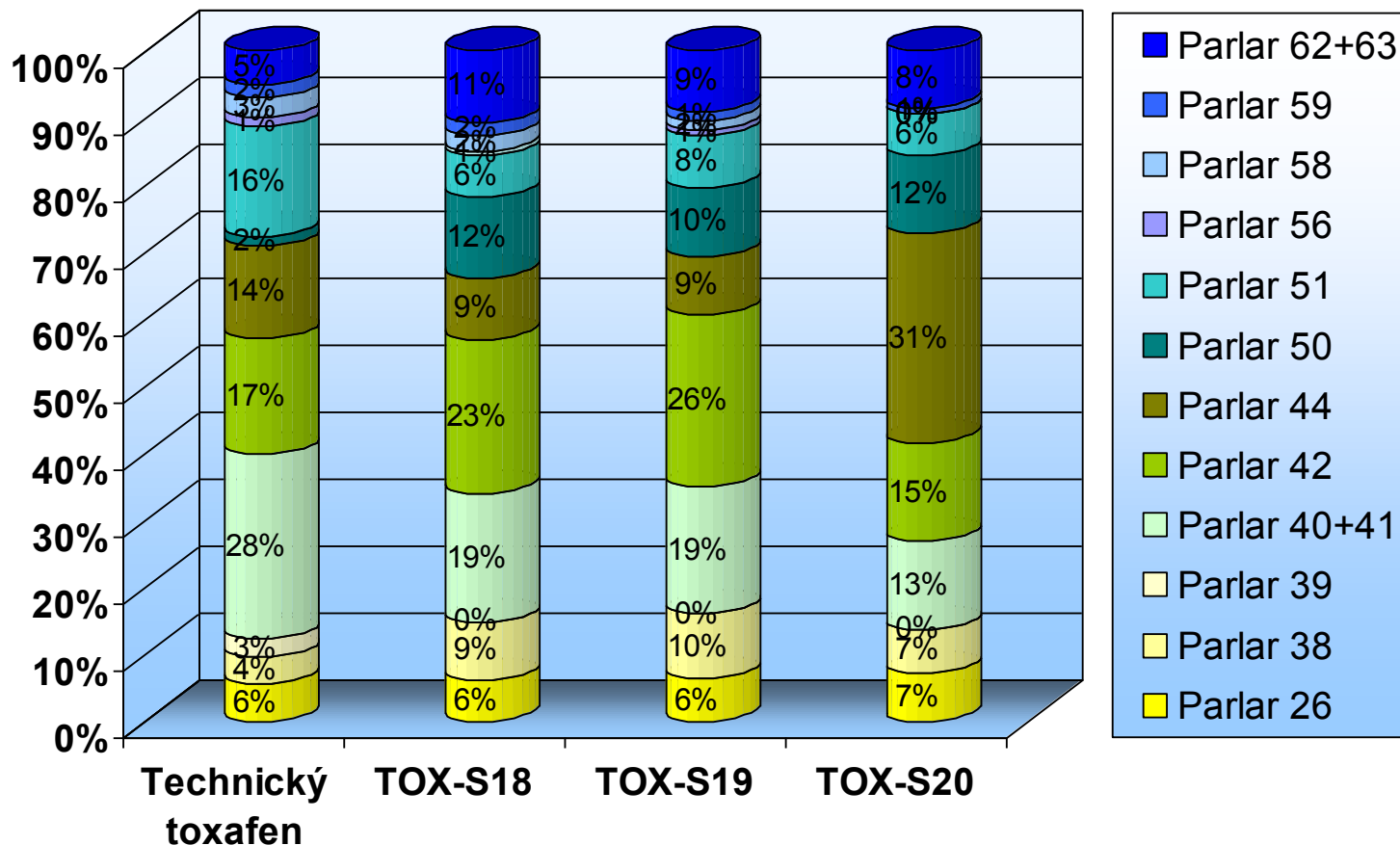
(HR)GC-MS/MS analysis of toxaphene congeners in various matrices from the Czech environment

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



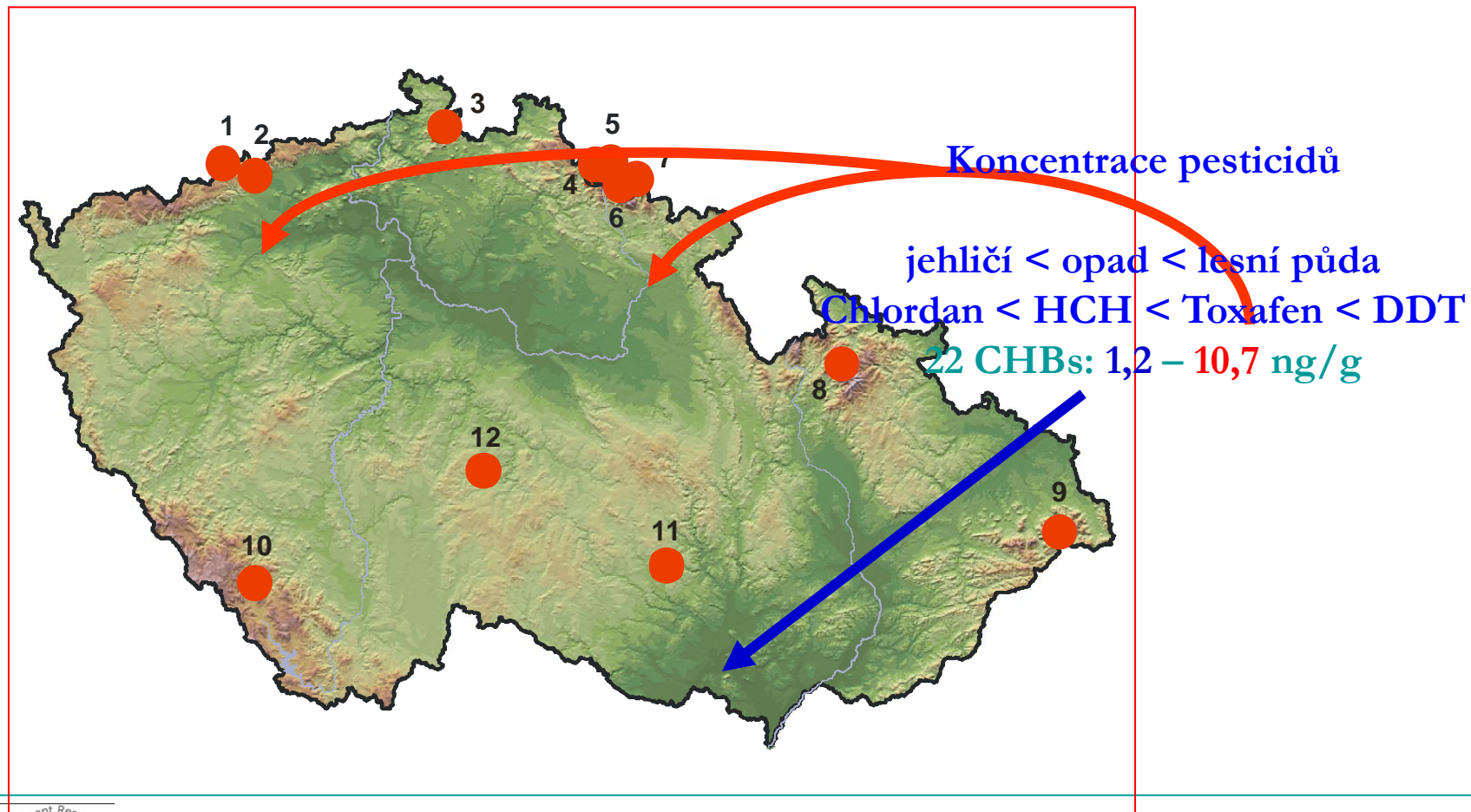
(HR)GC-MS/MS analysis of toxaphene congeners in various matrices from the Czech environment

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

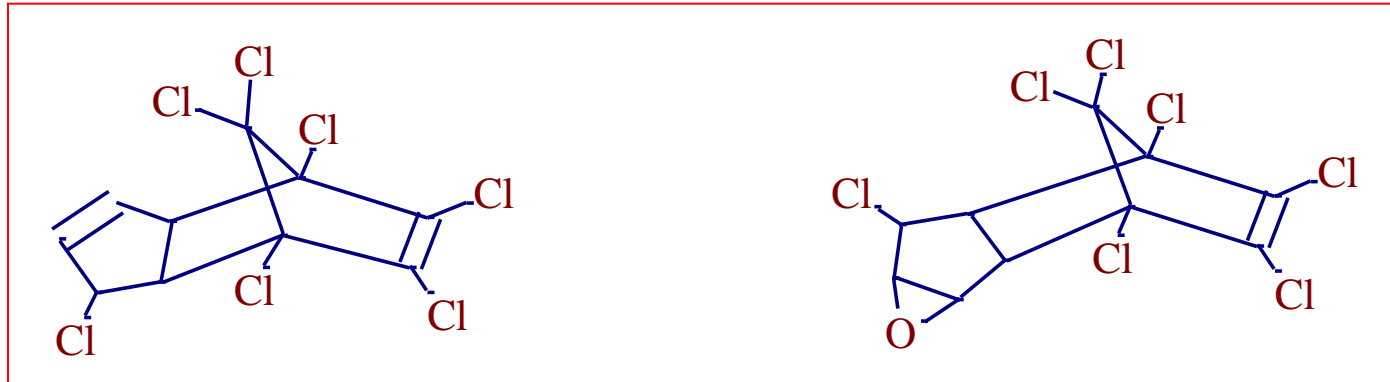


Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<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.

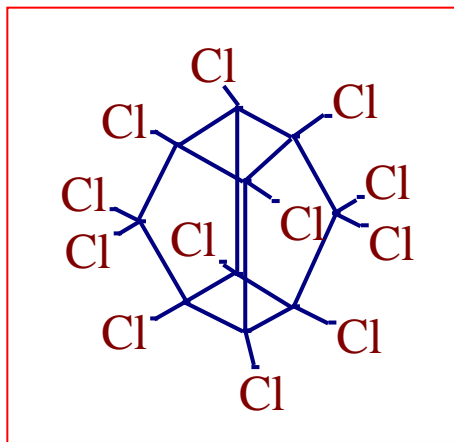
HEPX se akumuluje v planktonu a bentosu, rybách i savcích jakým je např. tuleň, lední medvěd a také v plasmě lidí v severním Quebecu.

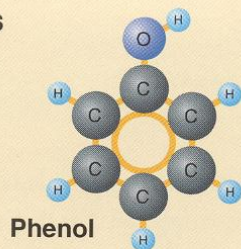
Mirex

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

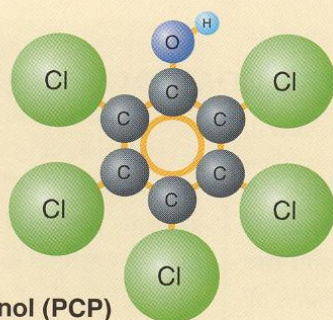
Používán také jako přísada do některých materiálů.

V České republice nebyl nikdy vyráběn ani používán.





Phenol

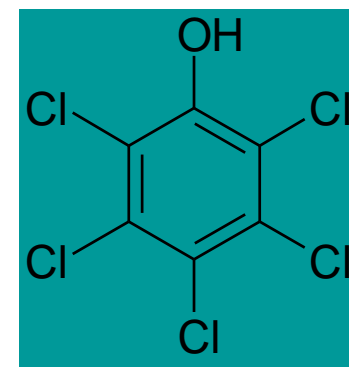


Pentachlorophenol (PCP)

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.

Pentachlorofenol (PeCP)



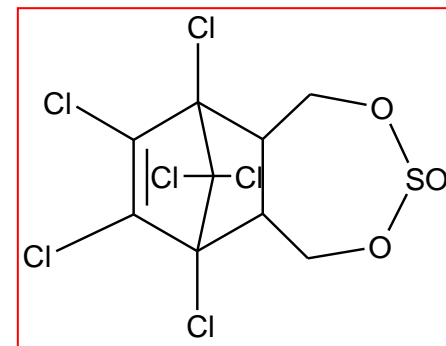
Pentachlorofenol je fungicid používaný od 30-tých let na ochranu dřeva.

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..).

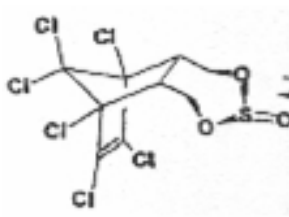
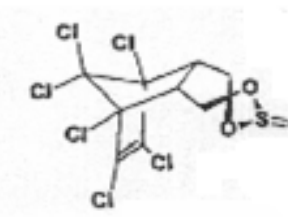
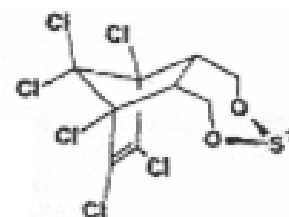
Endosulfan [hexachlorhexahydromethano-2,3,4-benzodioxathiepin-3-oxid]

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



* Technical endosulfan is a 2:1 to 7:3 mixture of α - and β -isomer.

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

| | | |
|--|---|----------------------------|
| Molecular formula | $C_9H_6Cl_6O_3S$ | $C_9H_6Cl_6O_4S$ |
| Molecular mass | 406.96 g·mol ⁻¹ | 422.96 g·mol ⁻¹ |
| Structural formulas of the isomers and the main transformation product | <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>α-endosulfan</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>β-endosulfan</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>endosulfan sulphate</p> </div> </div> | |

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-benzodioxo-thiepin-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 |

OCs ve sněžových vrstvách, Svalbard

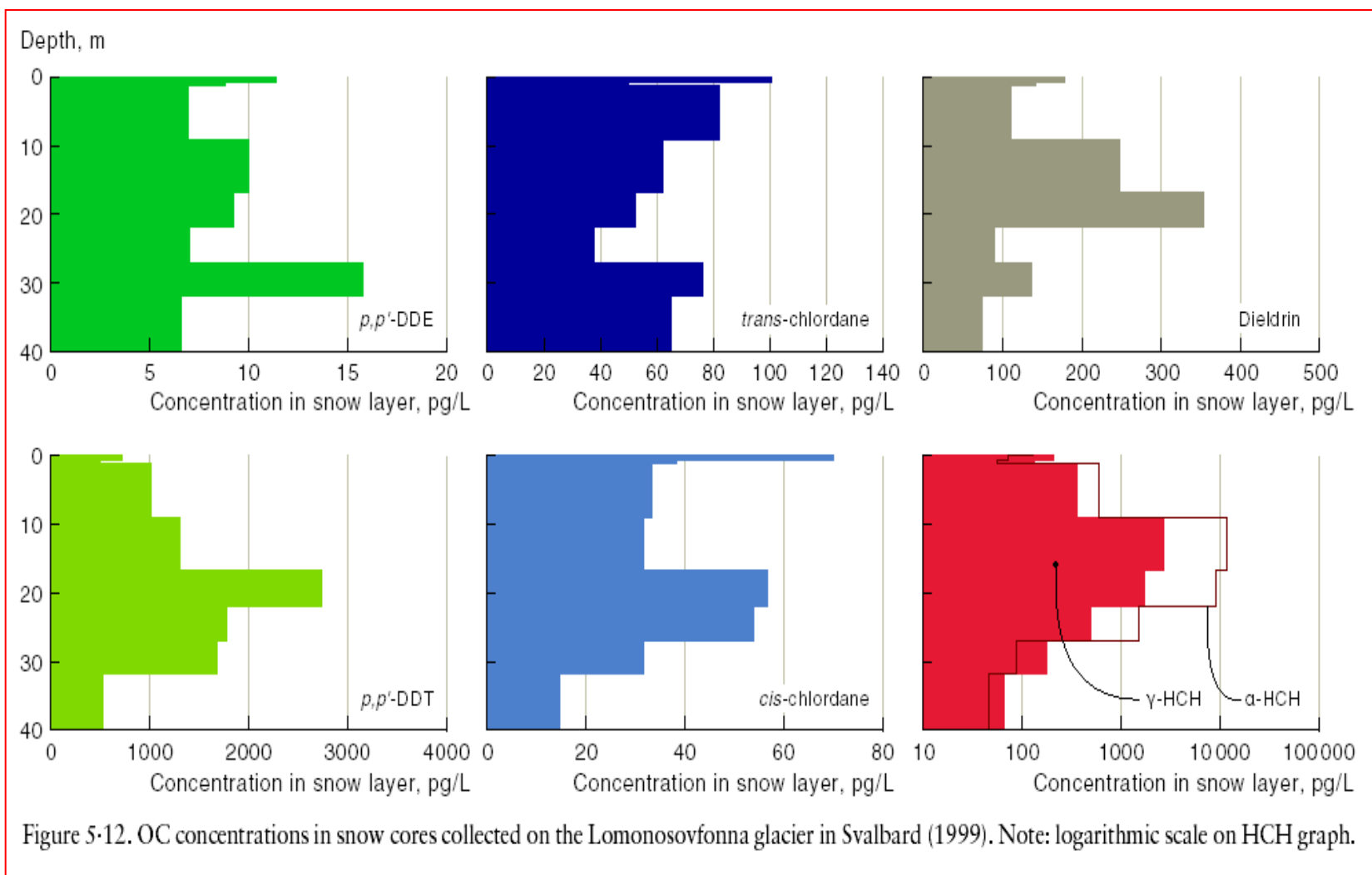
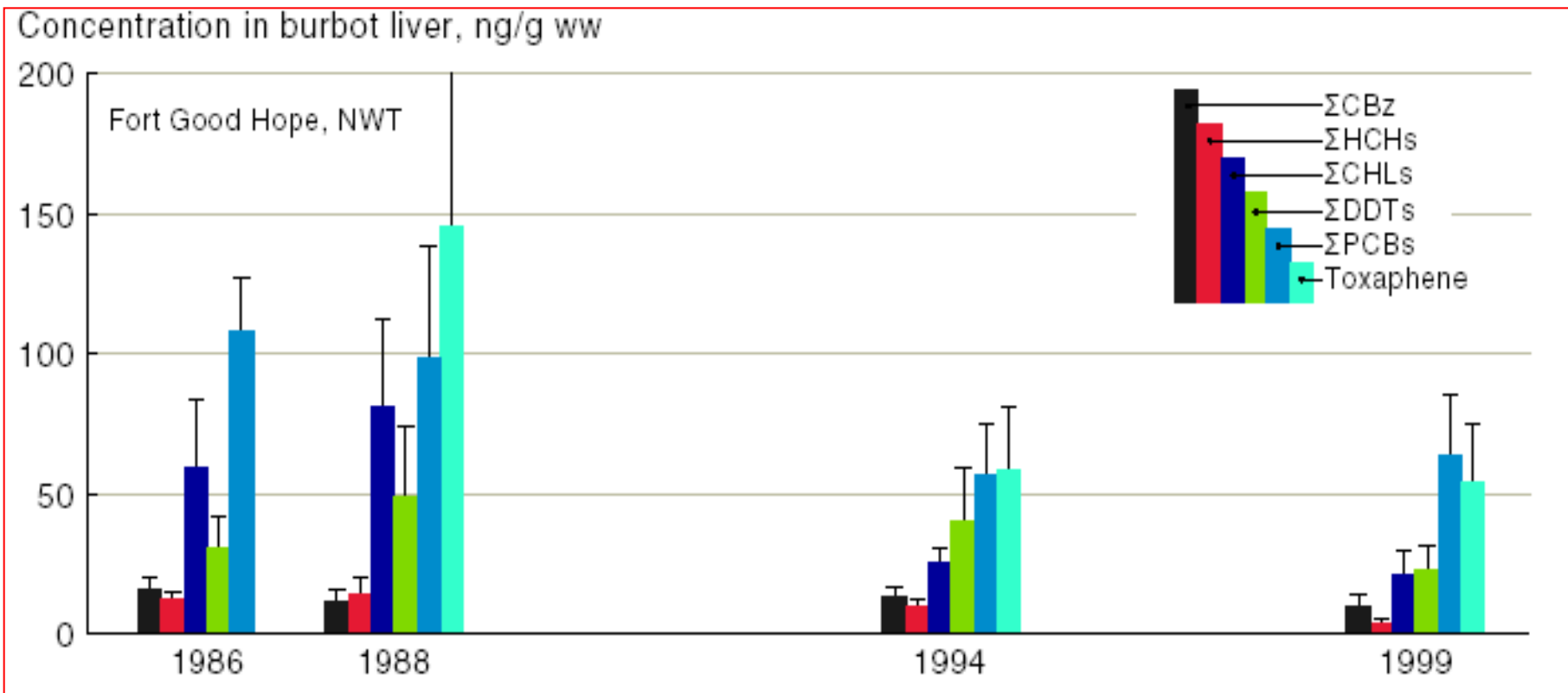
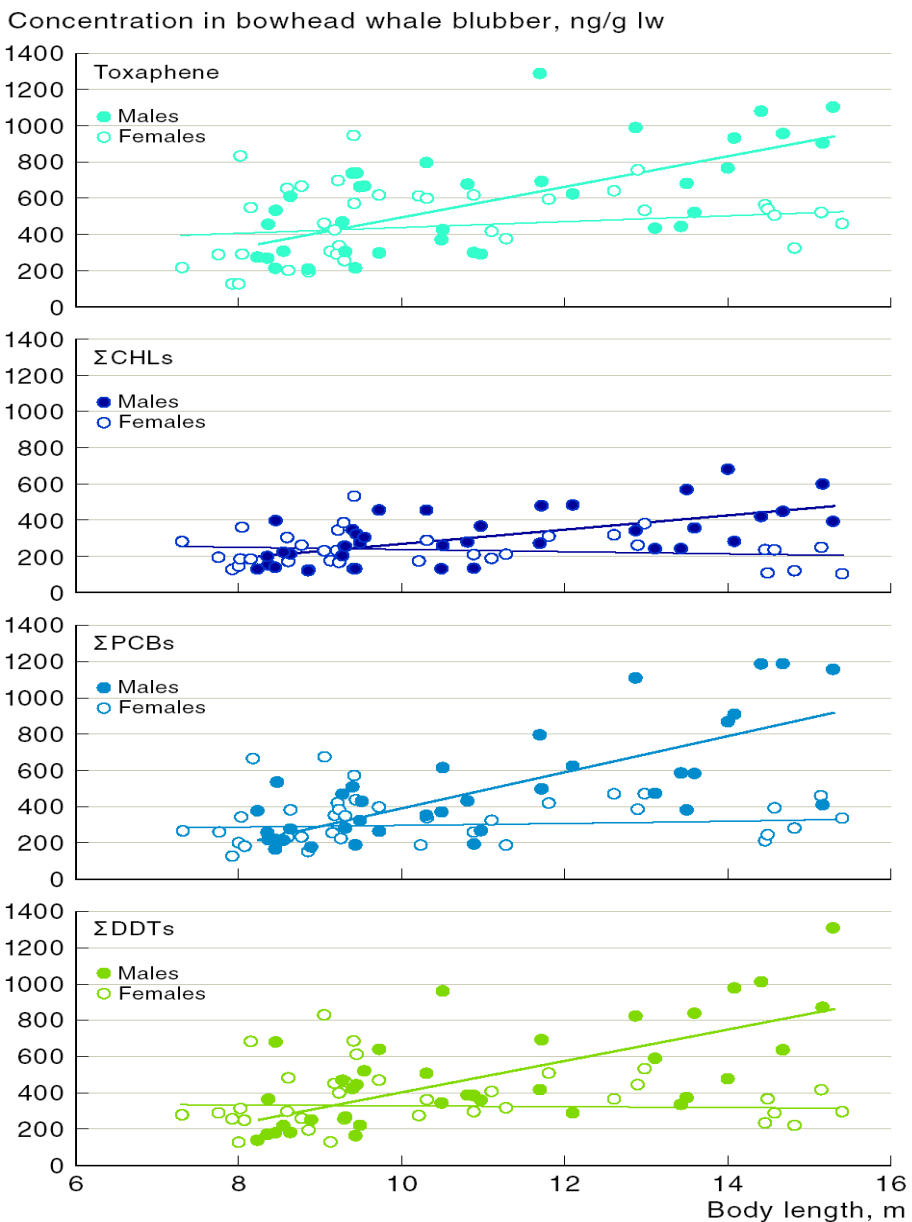


Figure 5-12. OC concentrations in snow cores collected on the Lomonosovfonna glacier in Svalbard (1999). Note: logarithmic scale on HCH graph.

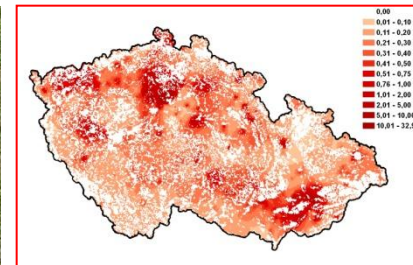
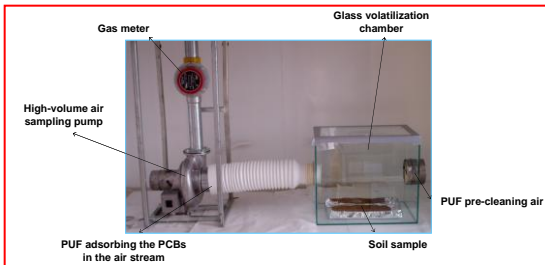
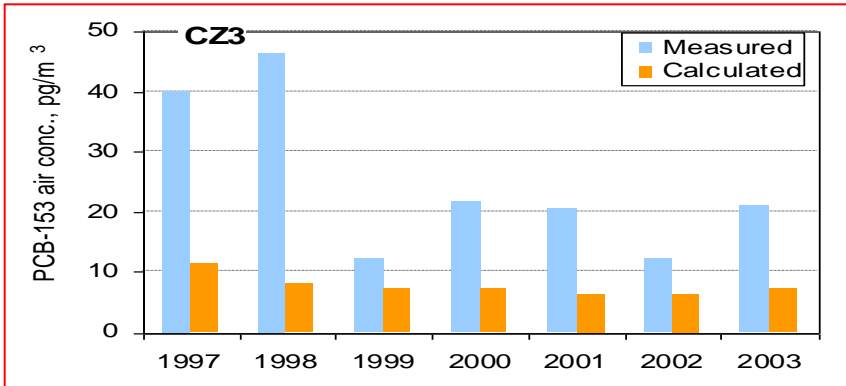
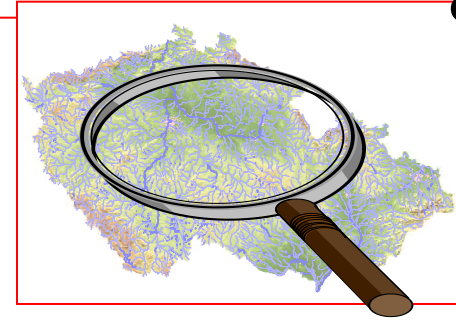
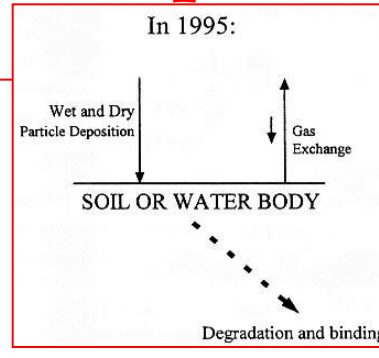
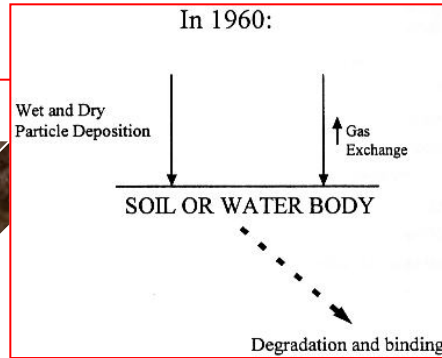
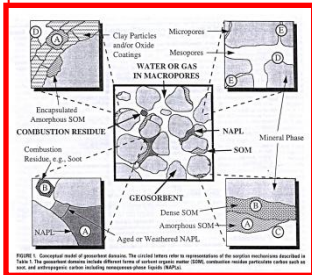
Trendy OCs - mník



OCs v tuku velryb grónských



POPs Stockpiles

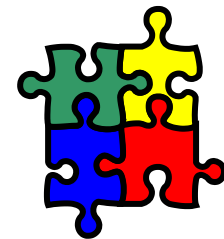


POPs Stockpile

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 |
| α -HCH | 71.85 |
| β -HCH | 88.33 |
| γ -HCH | 118.89 |
| δ -HCH | 24.16 |
| HCHs | 303.23 |

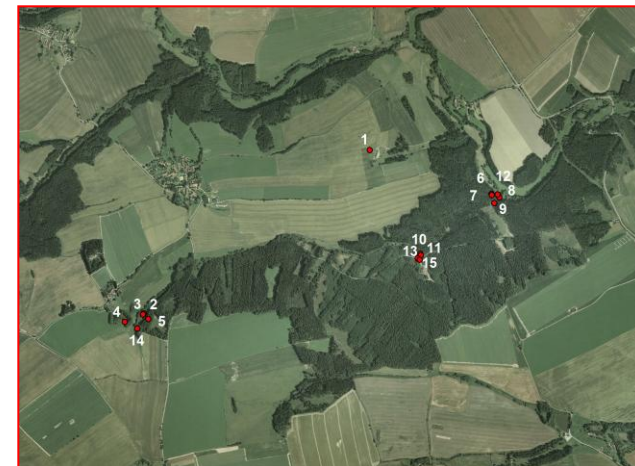
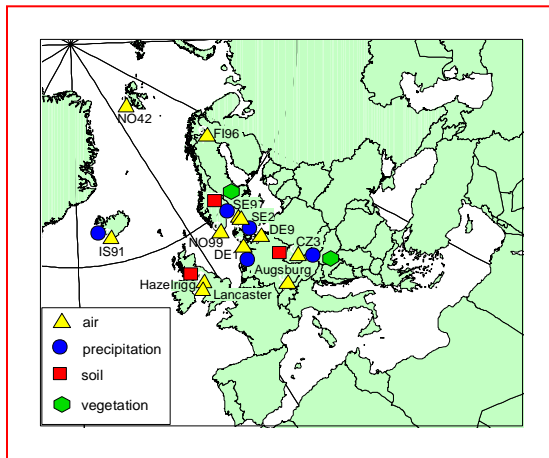
| | |
|--------|--------|
| HCB | 120.96 |
| PCB118 | 19.06 |
| PCB101 | 25.48 |
| PCB52 | 15.52 |
| PCB28 | 13.57 |
| PCB180 | 63.25 |
| PCB153 | 61.39 |
| PCB138 | 82.44 |
| PCBs | 280.70 |



Concept of superstation - observatory Košetice, ČR

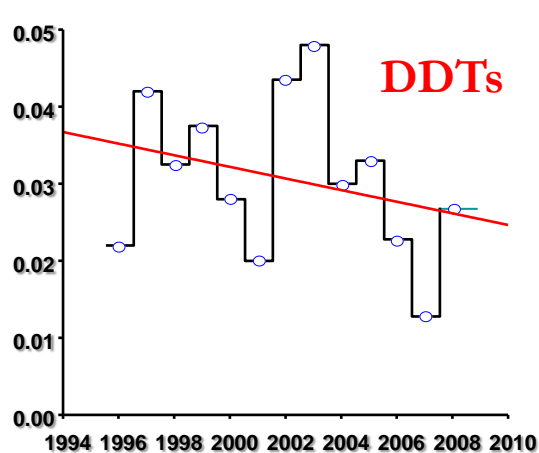
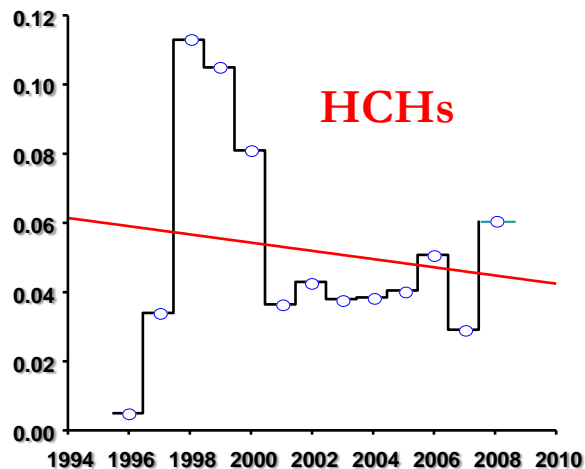
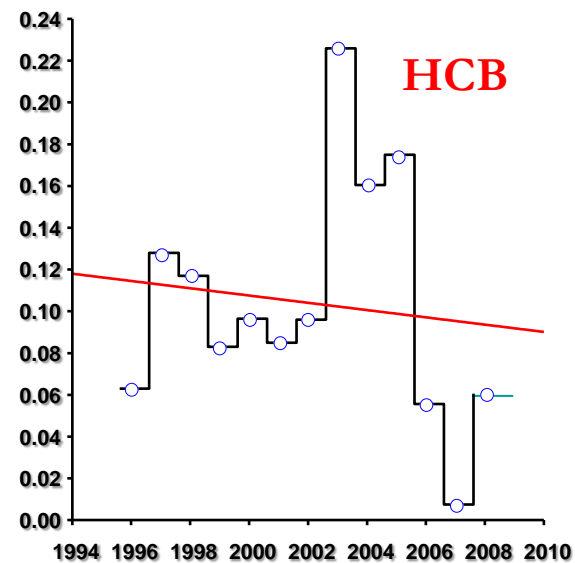
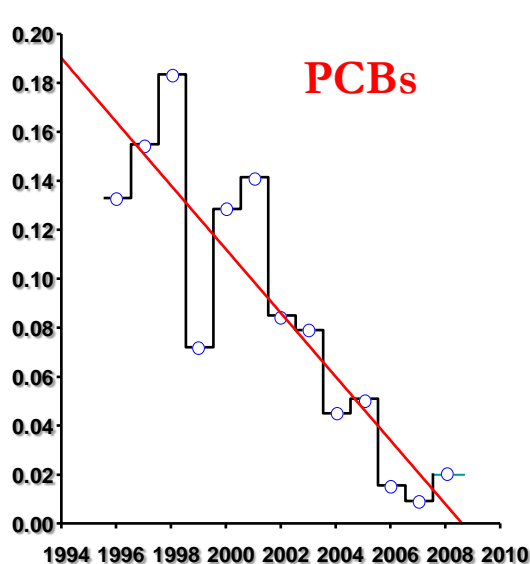
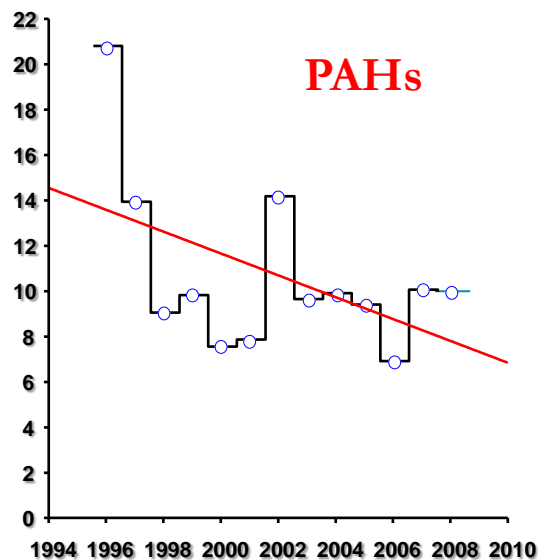
EMEP POPs Network

Integrated POPs monitoring - observatory Košetice

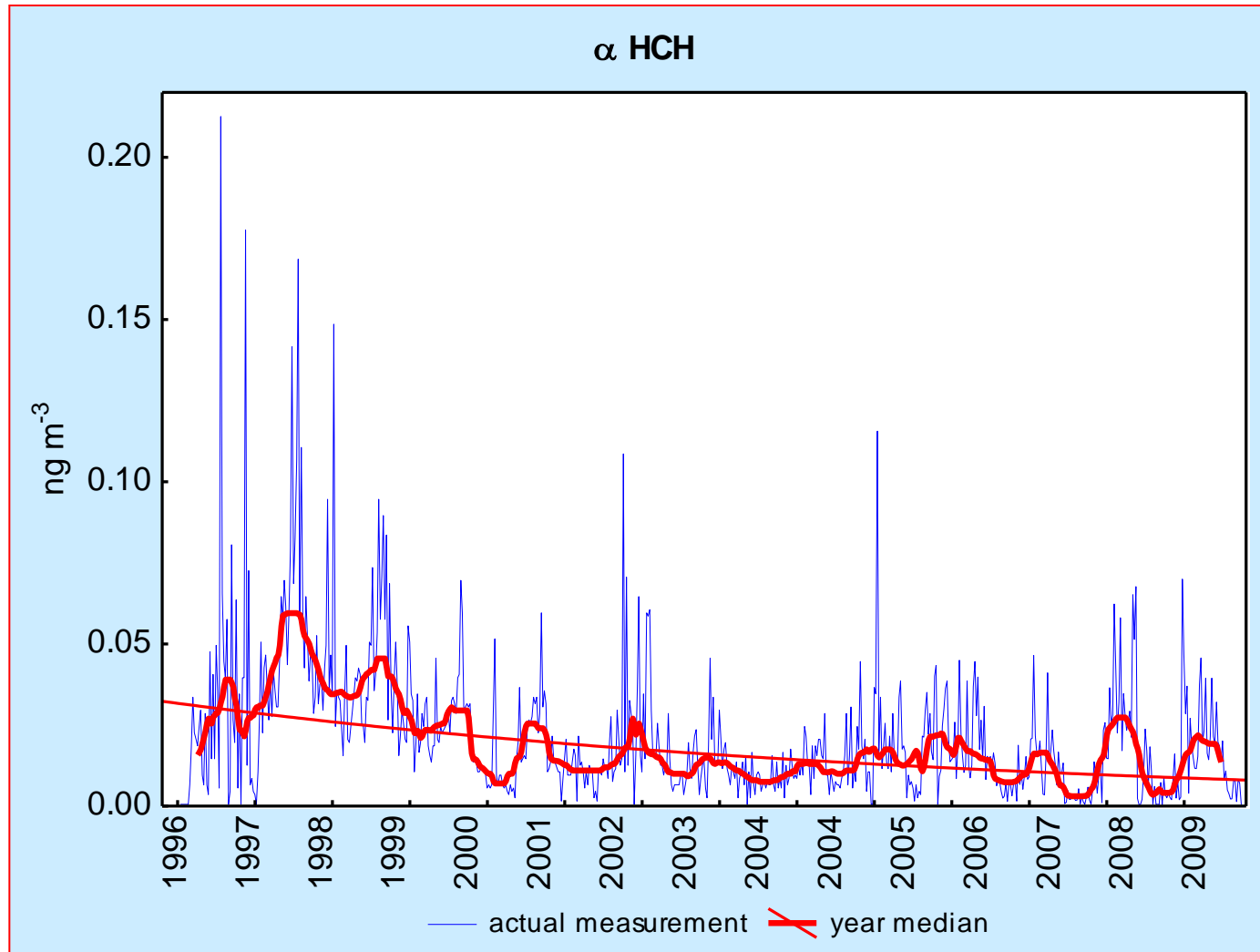


Comparison of existing programmes (EMEP, GAPS, MONET) and approaches (active vs. passive sampling)

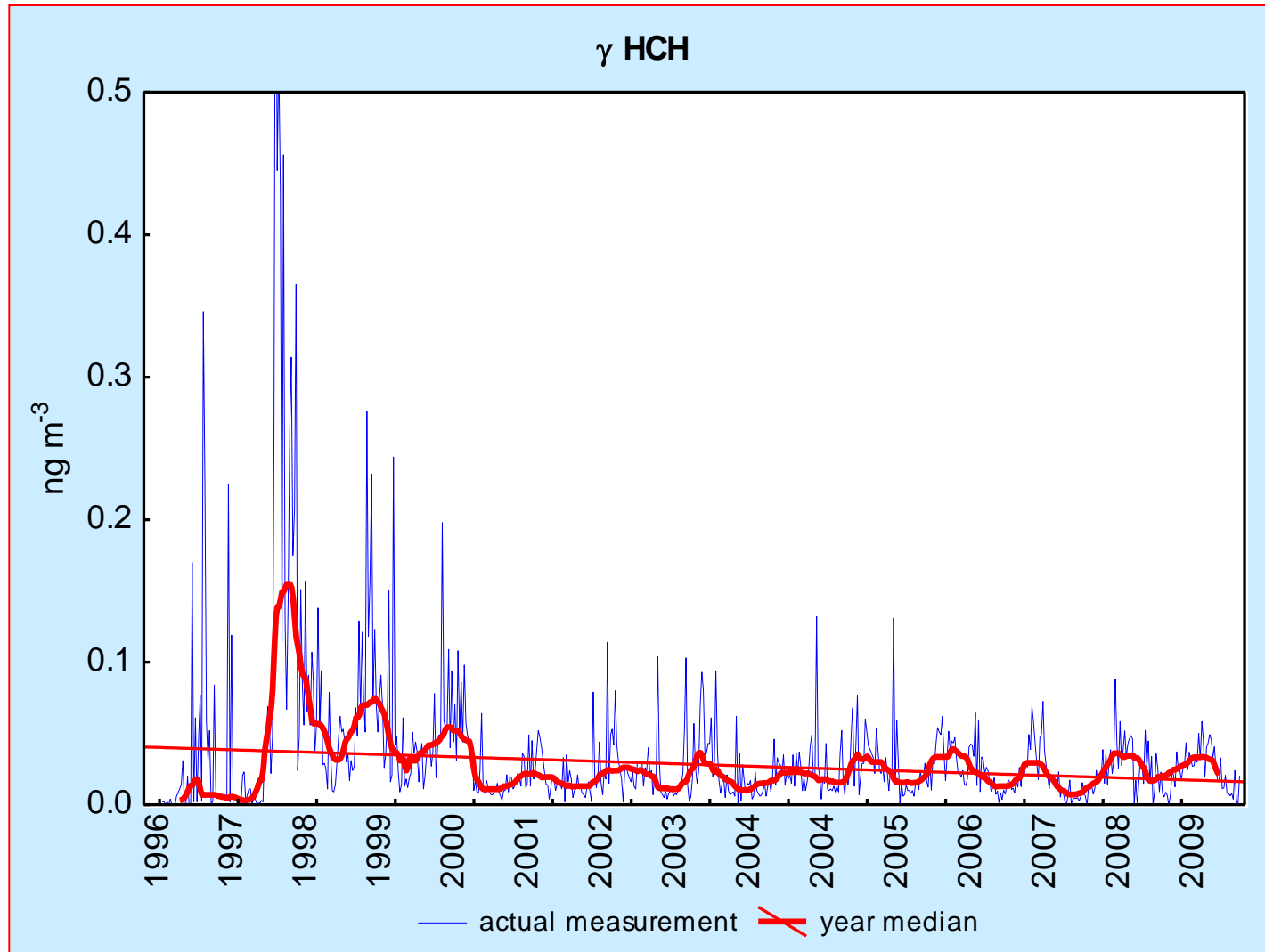
Long-term temporal trends of POPs in ambient air – observatory Košetice – 1996-2008 [ng.m⁻³]



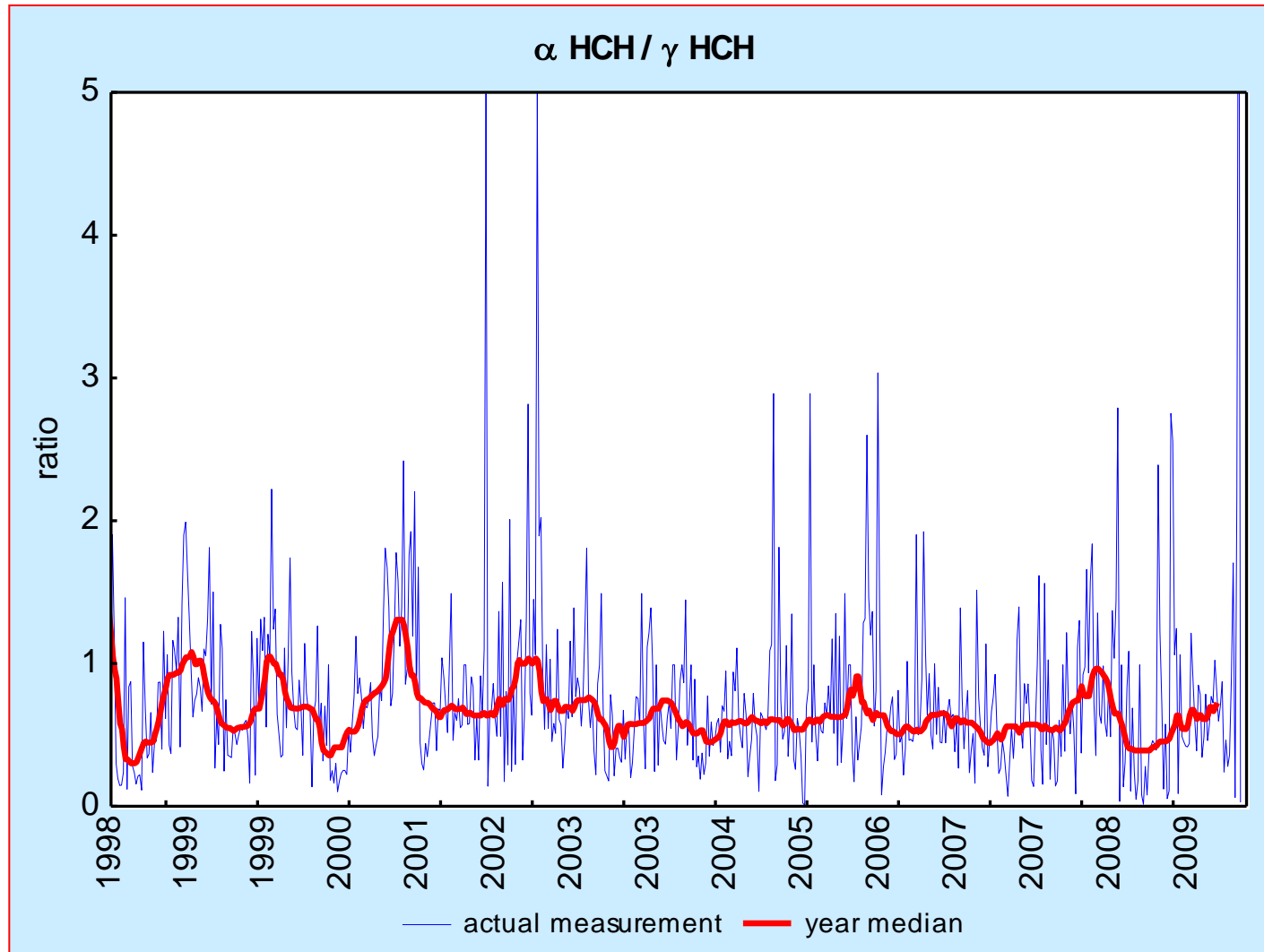
Long-term monitoring of POPs in ambient air, EMEP observatory Košetice – α -HCH, 1996-2009 [ng.m⁻³]



Long-term monitoring of POPs in ambient air, EMEP observatory Košetice – γ -HCH, 1996-2009 [ng.m⁻³]

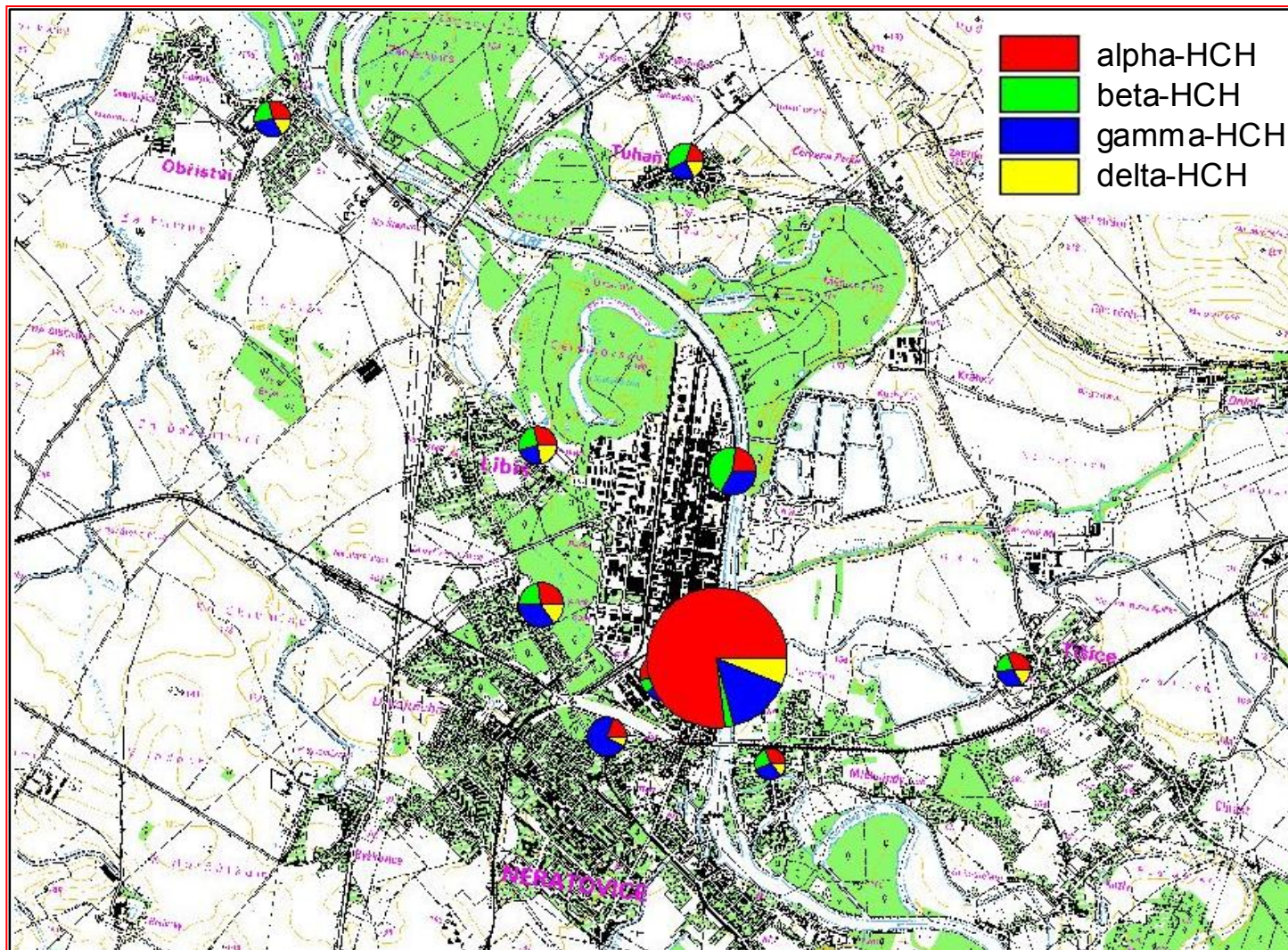


Long-term monitoring of POPs in ambient air, EMEP observatory Košetice – α/γ -HCH, 1996-2009

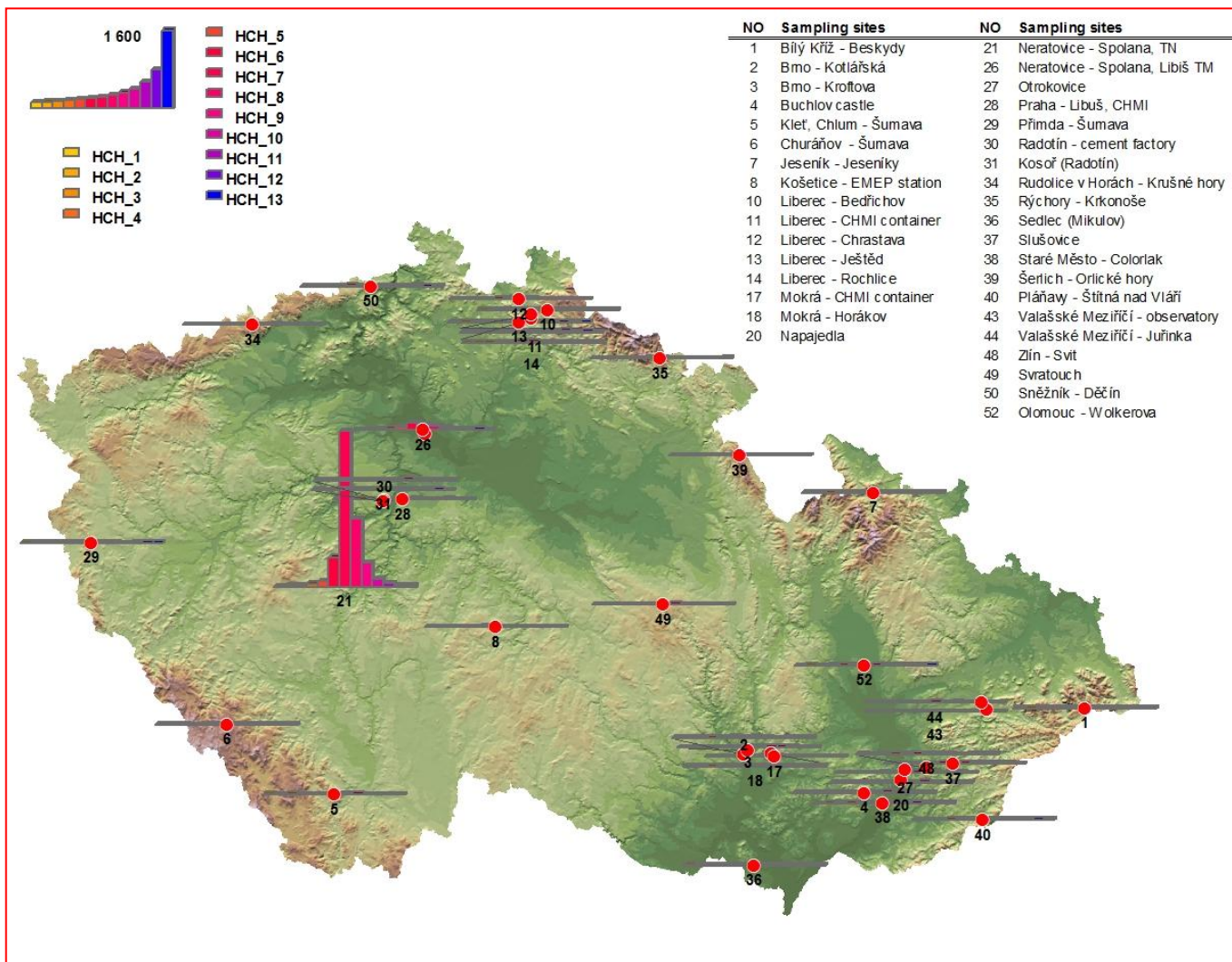


Distribution of HCHs in SPOLANA vicinity, 16/02-15/03/2004

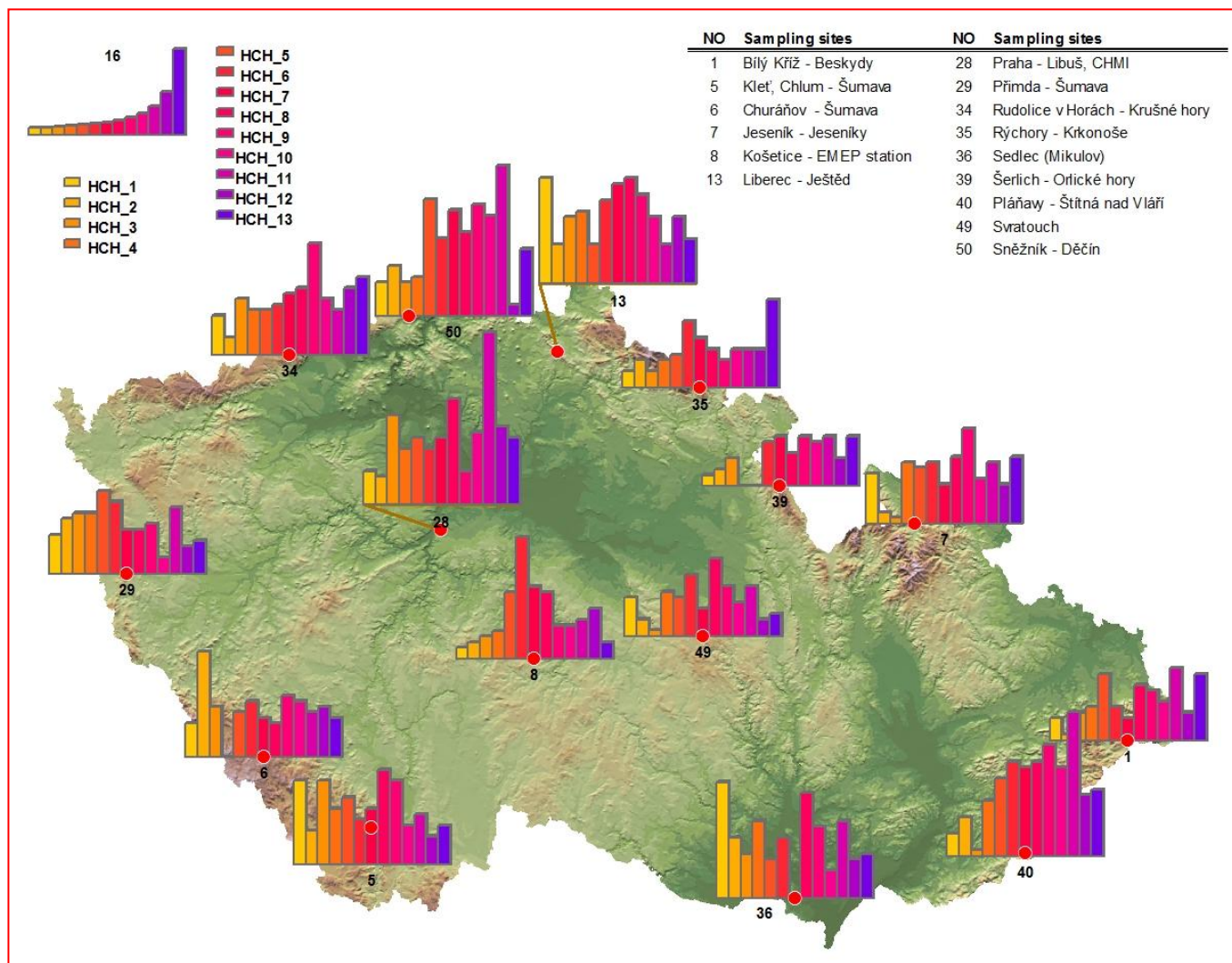
Biggest circle represents the total amount of 445 ng of HCHs (a sum of α , β , γ , δ -HCH) sequestered on the filter



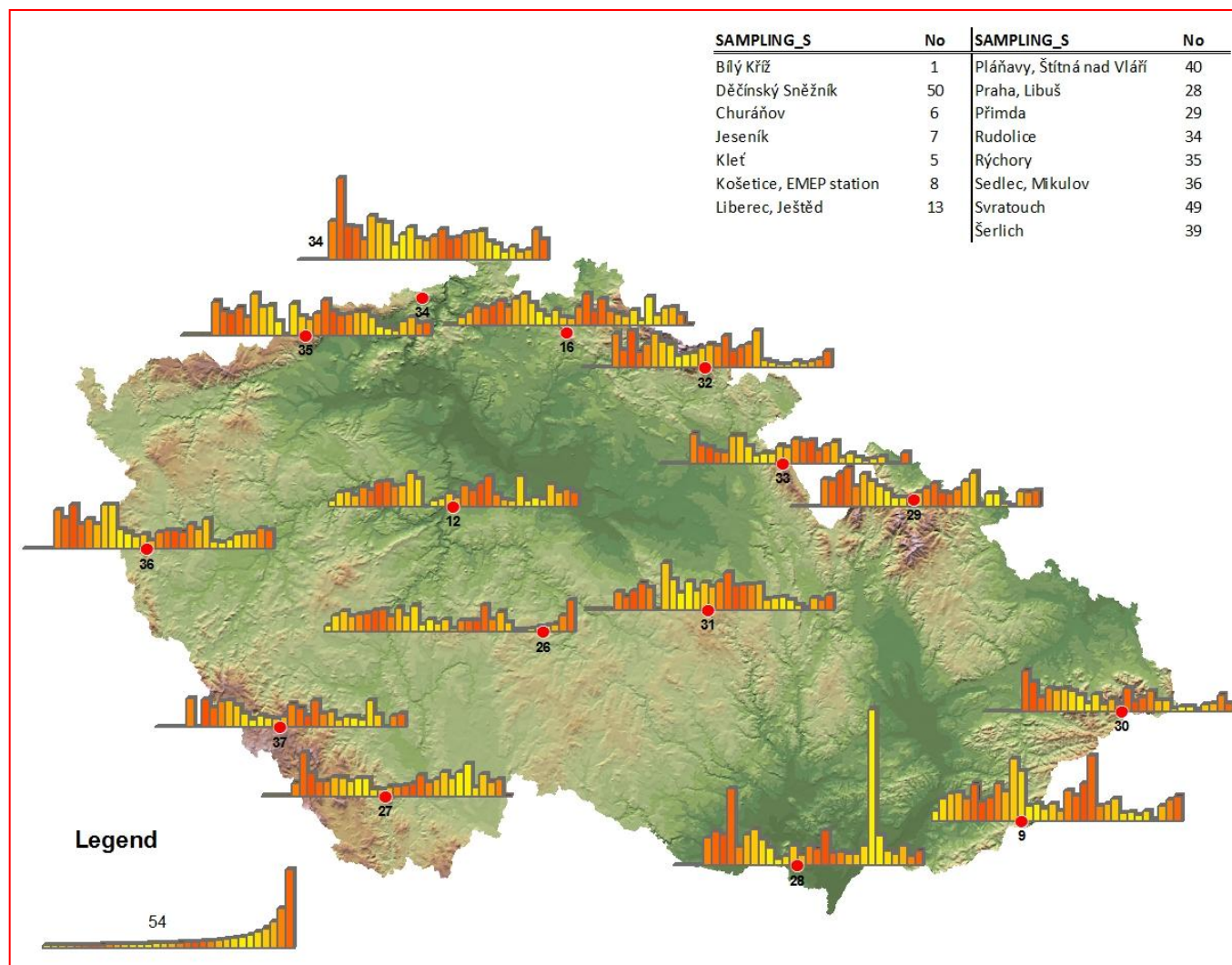
HCH levels ($\Sigma \alpha, \beta, \gamma, \delta$ -HCH) in ambient air (PAS, ng filter⁻¹) in the Czech Republic, 2008



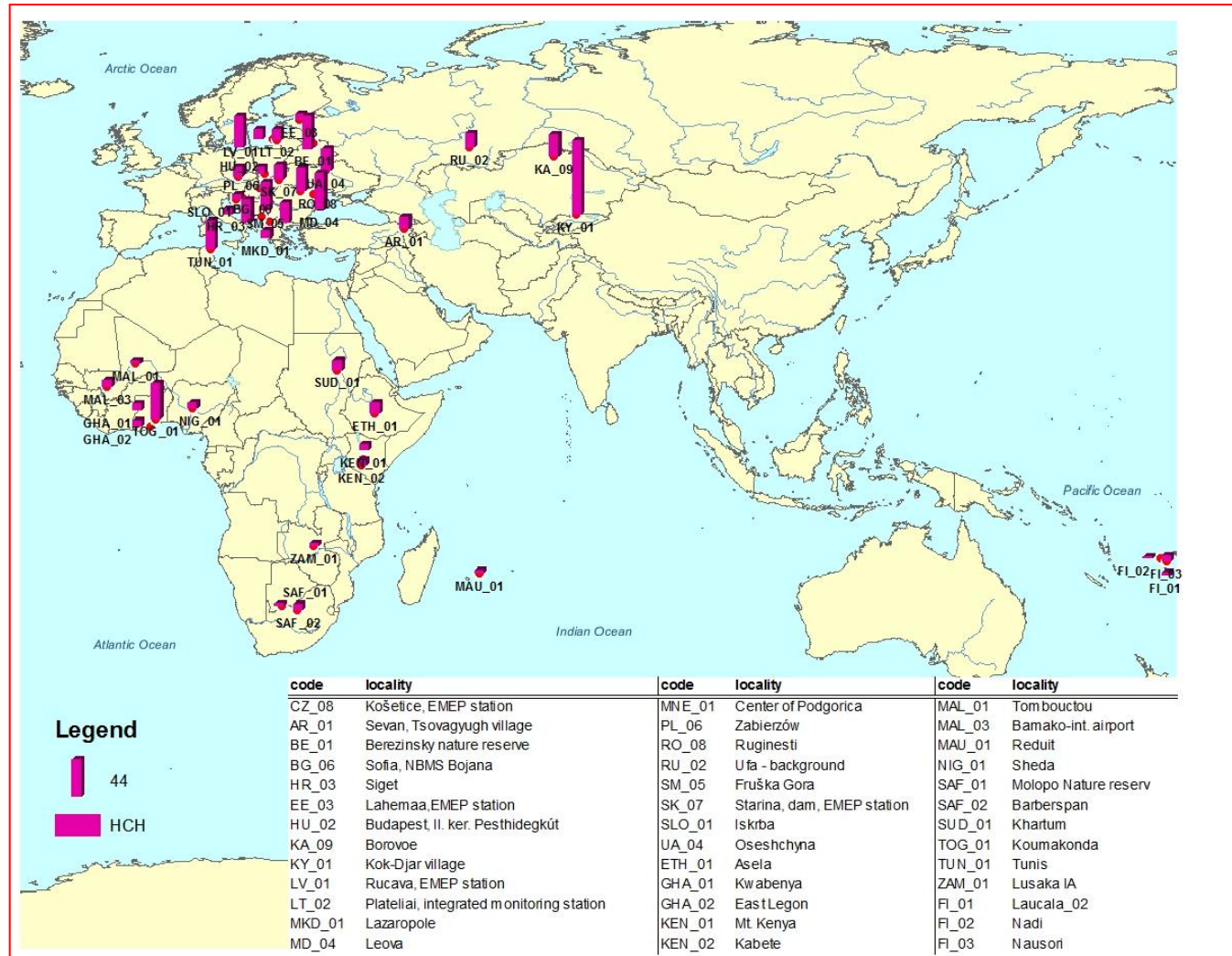
HCH levels ($\Sigma \alpha, \beta, \gamma, \delta$ -HCH) in ambient air (PAS, ng filter⁻¹) in the Czech Republic, background sites, 2008



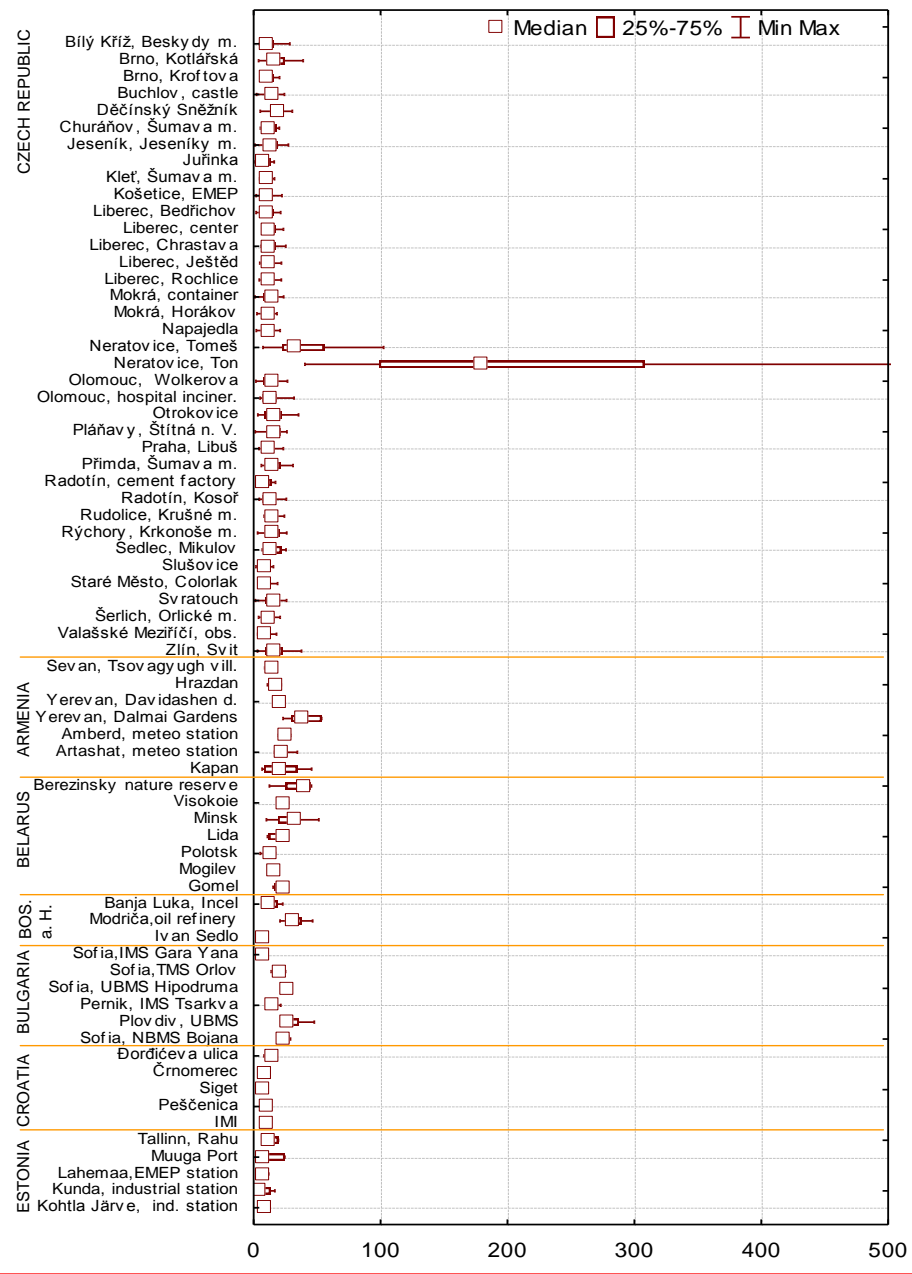
Passive air sampling 2006-2008, MONET-CZ, HCHs (ng filter⁻¹)

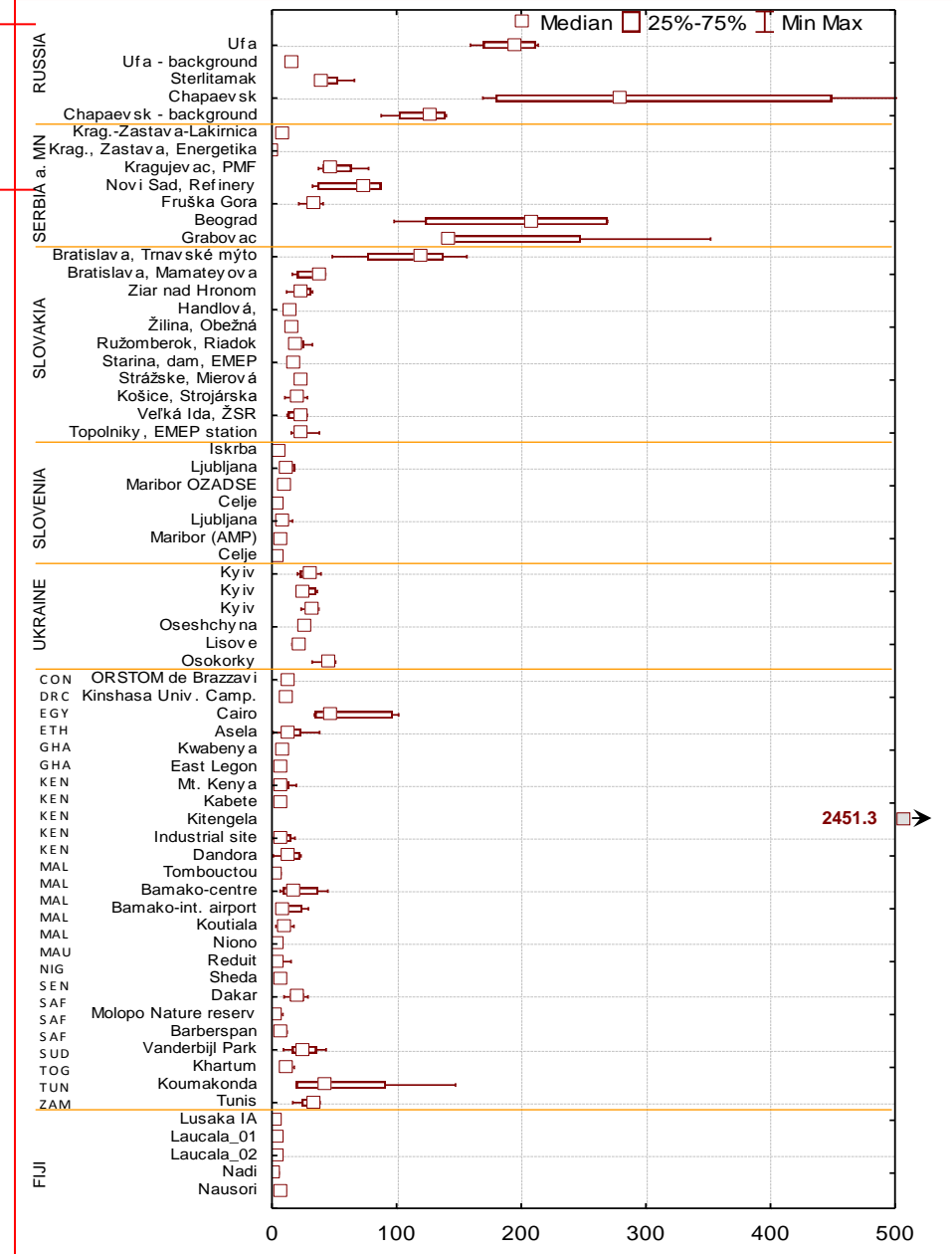
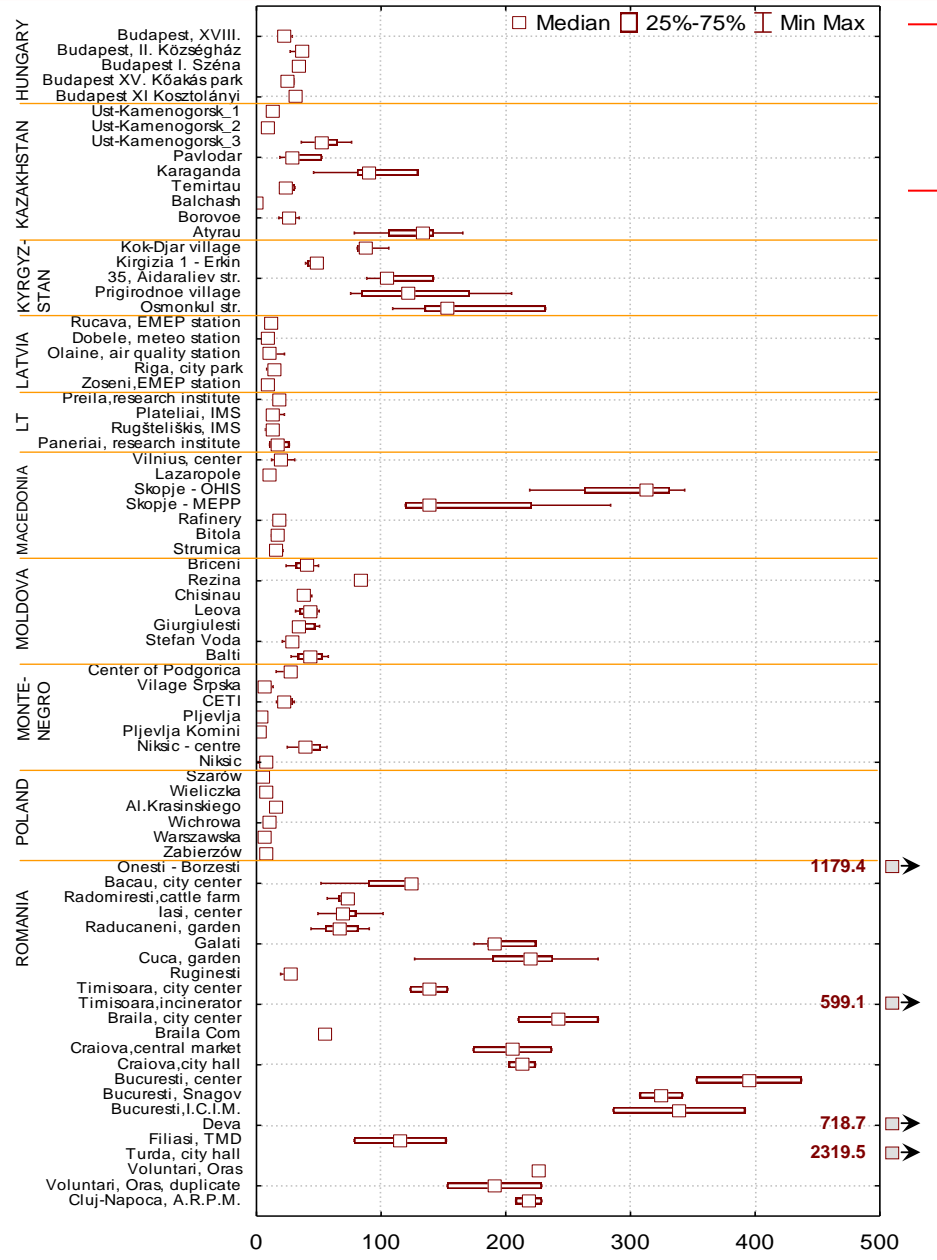


Central and Eastern Europe, Asia, Africa, Fiji, 2006-2008 (HCHs, ng filter⁻¹)



HCH levels (sum of α , β , γ , δ -HCH) in ambient air (PAS, ng filter⁻¹), 2004 – 2008





Zdroj a jeho vlivy

Zdroj

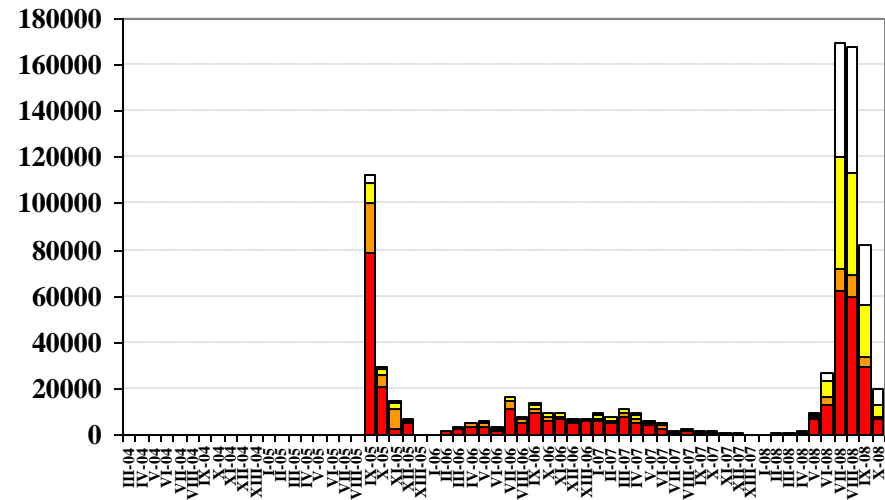
Dlouhodobá výroba

Stará zátěž

Remediace – účinná, úplná

Co víme o takové lokalitě – α , β , γ , δ -HCH, proč δ - ???

Co se děje v podzemí ???



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://reco>