



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

HEXACHLOROCYCLOHEXANE (HCH)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

i.manciulea@unitbv.ro, lucia.d@unitbv.ro

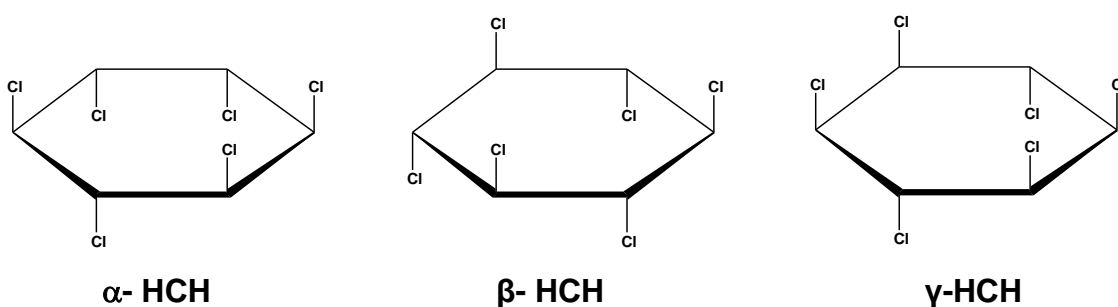


ВЪВЕДЕНИЕ

Техническите хексахлороциклохексани (HCH) са смес от различни HCH изомери; алфа (α), бета (β), делта (δ) и гама (γ) (известен също като линдан). Техническите HCH и γ -HCH се използват като инсектициди за плодови и зеленчукови култури (включително оранжерийни зеленчуци и тютюн), за третиране на семена и за горското стопанство. γ -HCH се използва също за медицинско лечение при хора и животни (1% концентрация) и като лосион, крем или шампоан. Прилагането както на линдан (γ -HCH изомер (след разделяне на отпадъчните изомери), така и на техническите HCHs (съдържащи цялата смес от изомери) през последните шест десетилетия определи замърсяването на околната среда при глобални измерения (Vijgen et al., 2006). Между 60 и 7 милиона тона отпадъци от токсични, устойчиви / биоакumulативни HCHs са произведени и използвани по цялото земно кълбо в продължение на 60 години производство на HCHs (Vijgen et al., 2011). Използването на γ -HCH в Европа е намаляло от около 25 000 тона през 1970 г. на 671 тона през 1990 г. Търговското производство (γ -HCH (линдан) в САЩ приключи през 1976 г., а в ЕС през 2000 г. Линданът беше ограничен до третиране на семена, почвено приложение, последвано от включване в почвата, индустриално третиране на дървесина и дървесни трупи, като инсектицид за обществено здраве и ветеринарна употреба, и индустриални и жилищни приложения на закрито. Поради своите канцерогенни, устойчиви, биоакumulиращи и ендокринни нарушения (ATSDR, 2005) Употребата на линдан е била забранена в 52 държави и HCHs / Lindane са включени в протоколи / конвенции за проследяване на POPS (Стокхолмска конвенция, 2007 г., UNEP New POPS 2010).

СТРУКТУРА НА HCHs

Синтезираният суров HCH съдържа общо 8 стереоизомери които се определят като α - до θ -HCH в зависимост от пространствените depending on the spatial разположения на хлорните атоми. Сред тях само α , β , γ , δ , и ϵ изомерите са стабилни и се образуват в следните проценти в реакционните смеси: α , 55–80%; β , 5–14%; γ , 8–15%; δ , 2–16%, and ϵ , 3–5%. Останалите три изомера са в незначителни количества. На фигура 1 са представени формулите за α - HCH, β -HCH and γ -HCH изомерите.



СВОЙСТВА НА HCHs

Изомерът Lindane съдържа > 99% гама-HCH. Това е бяло твърдо вещество с ниско налягане на парите, слабо разтворимо във вода, но много разтворимо в органични разтворители ацетон, ароматни и хлорирани разтворители. Гама-HCH е сравнително стабилен срещу киселини и окислително и хидролитично разграждане. При алкални условия се получава реакция на дехидрохалогениране.

Някои физични свойства на алфа-, бета- и гама-HCH са изброени в таблица 1. Инсектицидната активност може да бъде почти изцяло приписана на гама-изомера. Следователно, някои компании започнаха през 50-те години да изолират активната съставка γ -HCH, която се използва под името Lindane.

В някои страни промяната в Линдан започва много по-късно от 50-те години на миналия век, например Индия използва технически HCHs до края на 90-те години и след това започва производство и използване на линдан. В Китай употребата на технически HCHs е била забранена през 1983 г., а употребата на линдан започва през 1990 г. (Li et al., 2005).

Table 1. Физични свойства на alfa-, beta- and gama-HCH

Свойство	alfa-HCH	beta-HCH	gamma-HCH
Молекулно тегло	290.83	290.83	290.83
Растворимост във вода	10 ppm; 69.5 mg/L at 28 °C	5 ppm	17 ppm
Log Kow	3.46–3.85	4.50; 3.78; 3.98	3.3–3.61
Log Koc	3.57	3.57	3.0–3.57
Налягане на парата	0.02 mmHg at 20 °C	0.005 mmHg at 20 °C	9.4 x 10 ⁻⁶ mmHg at 20°C
Константа на закона на Henry's при 25 °C	4.8 x 10 ⁻⁶ atm·m ³ /mol 6.0 x 10 ⁻⁶ atm·m ³ /mol	4.5 x 10 ⁻⁷ atm·m ³ /mol	7.8 x 10 ⁻⁶ atm·m ³ /mol 13.2 x 10 ⁻⁶ atm·m ³ /mol

Източник: ATSDR 2000.

УСТОЙЧИВОСТ НА HCHs

HCHs / Lindane са много устойчиви в околната среда, биоакмулиращи се в утайките, растенията и животните и токсични. HCHs / Lindane, които се намират в почвата, бавно се разграждат и натрупват или могат да се излужат в подпочвените води, да се абсорбират в почвените частици и да

се изпарят в атмосферата. Gamma-HCH (Lindane), абсорбиран в почвата, може да се раздели на атмосферата чрез вятърна ерозия на частици от почвена повърхност и чрез изпаряване от третирани земеделски почви и растения. Устойчивостта зависи от климата, свойствата на почвите, микробната среда, дифузията и начина на приложение, т.е. влагане в листа или в почвата (EPA, 2003). Обширните изследвания в умерените страни с аеробни почви показват, че HCHs продължават да съществуват в почвата в продължение на няколко години. 41% от приложения линдан се възстановява 11 години след прилагането му в почвата (Padhi et al., 2016). Бета-HCH е най-устойчивият изомер. Биоразграждането и абиотичното разграждане с ултравиолетови лъчи се появяват в околната среда и се получава пентахлороциклохексан с по-бавна скорост, отколкото в случая на гама-HCH. Линданът е открит в проби от околната среда в цял свят, както и в човешка кръв, човешко мляко и човешка мастна тъкан в различни проучени популации (EPA, 2003), особено в арктическите общности, които зависят от морските храни за хранене (AMAP, 2014). HCHs са били използвани в целия свят за контрол на вредители в селското стопанство и болести, пренасяни от вектори, както и са идентифицирани в местата за опасни отпадъци. Страничните продукти на HCH като цяло се превръщат в опасни отпадъци, предизвикващи сериозна загриженост, тъй като за всеки тон произведен линдан се генерират 8-12 тона други HCH изомери като отпадъци (Viigen et. Ал. 2011 г.). Въпреки че в повечето държави употребата на HCH е ограничена или напълно забранена в повечето страни, тя продължава да създава сериозни опасения за околната среда и здравето, като е наложително разработването на методи за отстраняване на HCHs от околната среда (Alvarez et al., 2012).

БИОАКОМУЛАЦИЯ БИОКОНЦЕНТРАЦИЯ НА HCHs

Поради липофилните свойства и устойчивостта в околната среда, β -HCH, последвана от α -HCH и в по-малка степен γ -HCH, може да генерира



биоаккумуляция / биомагнификация чрез хранителната верига (FDA, 2015). Коефициентът на разпределение октанол-вода ($\log K_{ow} = 3.8$) за алфа-НСН показва потенциал за биоаккумуляция. Поради устойчивостта на бета-НСН (с намалена разтворимост във вода) се определя бърза биоконцентрация, посочена като BCF, при безгръбначни животни (125 дни), при риби (250-1500 дни), при птици и при хора 525 дни). Биоконцентрацията е по-висока и елиминирането е по-бавно за бета-НСН, отколкото за другите HCHs изомери (ATSDR, 2005). Алфа- и гама-НСН са относително водоразтворими и имат малък потенциал за биоконцентрация. Гама-НСН е преобладаващ в морската среда и почвите, но ниските нива се намират в биота. Остатъци от HCHs се намират във водни и въздушни проби по целия свят, като по-високи концентрации се откриват във водите на северните региони в сравнение с регионите в средните географски ширини. Отбелязва се LRTAP на гама-НСН, далеч от източника, особено в Европейския регион (AMAP, 2014). Наличието на големи количества гама-НСН в океаните или езерата забавя отговора на атмосферните концентрации до редуцираните емисии (Viigen et.al. 2011 г.).

МОНИТОРИНГ

Изследване на глобалното разпространение и LRTAP на хлорираните въглеводороди в Западния Тихи океан, Източна Индия и Антарктически океани потвърди разпространението на HCHs изомери във въздуха и водните проби. Gamma-НСН / Lindane се намира в долната тропосфера, в снега и в пробите от лед, събрани в канадските острови и океани, които представляват основен резервоар на гама-НСН / Lindane (Стокхолмска конвенция, 2007 г.). В Арктическият океан, в продължение на 20 години мониторинг, α - и γ -НСН намаляват във въздуха във всички мониторингови станции. Полуживотът на α -НСН варира от 4.8 до 5.7 години; а полуживотът на γ -НСН е бил около 4 години за всички обекти. Докато

употребата на технически HCH намалява значително от 80-те години на миналия век, Линдан продължава да се използва в Канада до 2004 г., а в САЩ до 2009 г. Атмосферните спадове на линдана се ускоряват в Арктика, след като използването му е ограничено в Северна Америка, 2014). Alpha-HCH имат дълго време на пребиваване в атмосферата и се контролират главно от транспорта (ATSDR, 2005). Според EMEP UE, 2008, по-малко от 1% от линдана във въздуха се свързва с частици, а сухото отлагане надвишава мокрото отлагане и зависи от сезона. Концентрациите на линдан във въздуха са свързани с температурата на атмосферния въздух и отстраняването им от валежи и сухо отлагане, като максималните концентрации се наблюдават през летния период, което предполага, че по-топлият период може да бъде повторно отлепен от почвата или друга повърхностна среда. Според официалните / неофициалните данни за емисиите общите емисии на Линдан в ЕС са намалели с 98% в периода 1990-2006 г. Времевите колебания на емисиите на γ -HCH в отделните страни през периода 1990-2006 г. могат да се характеризират с примера на официалните емисии на Обединеното кралство, Испания и Германия. Емисиите на линдан в Обединеното кралство през този период са намалели с 87%, а в Испания - с 26%. В Германия годишните емисии на линдан са прекратени през 1990-1998 г. (от 60 тона през 1990 г. до 14,5 тона през 1998 г.) (EMEP, 2008 г.). Може да се прецени, че през 28-годишен период около 60% от емисиите ще бъдат транспортирани извън региона на ЕС (EMEP, 2014 г.).

ИСТОЧНИЦИ НА ЕКПОЗИЦИЯ НА ЧОВЕКА ПРИ HCHs

HCHs / Lindane могат да бъдат открити по целия свят във всички компоненти и нива на въздуха, водата, почвените утайки, водните и сухоземните организми и храната (Стокхолмска конвенция, 2007 г.), въпреки че концентрациите в различни места са по принцип ниски и постепенно намаляват. Линданът може лесно да се натрупва лесно в

хранителната верига поради високата му разтворимост в липидите и може бързо да се биоконцентрира в микроорганизми, безгръбначни, риби, птици и бозайници. HCH изомерите, включително Lindane, се натрупват в по-студения климат на света. Общата експозиция на населението на гама-HCH може да бъде резултат от прием на храна (FDA, 2015), особено от животински произход, продукти като мляко и месо, както и вода, замърсена с HCHs / Lindane (EPA, 2003). Хората в Аляска и Арктика, които зависят от традиционните хранителни продукти като риба и морски бозайници (AMAP, 2014). Най-големият източник на линдан, изпускан във въздуха, е селскостопанското използване на този пестицид. Всички приложения на Lindane са забранени в ЕС и САЩ. Някои изпускания на въздух се появяват и по време на производството на пестициди и в резултат на други употреби или депониране на отпадъци от предишно производство на HCH и HCHs, задържани в замърсени почви и отпадъци от строителството и разрушаването (Стокхолмска конвенция, 2007 г.). Хората се експонират ежедневно чрез храна, Lindane се намира в кръвта, мастната тъкан и кърмата. Определените средни концентрации в човешката адипозна тъкан в различни страни варират от <0,01 до 0,2 mg / kg на база мазнини. Концентрациите на линдан в човешкото мляко обикновено са ниски (<0.001 до 0.1 mg / kg на база мазнини), което представлява намаление във времето. Храната е основният източник на експозиция на β -HCH за общата популация (FDA, 2015). Отчетените концентрации в хранителните продукти, съдържащи мазнини, варират до 0.03 mg / kg (на база мазнини), но в млечните продукти се установяват нива до 4 mg / kg (на база мазнини) (ATSDR, 2005).

ОПАСТНОСТ ЗА ЧОВЕШКОТО ЗДРАВЕ

Съществуват доказателства, че хората абсорбират HCHs / Lindane изпарения или прах чрез инхалация, последвано от бързото абсорбиране на гама-HCH от стомашно-чревния тракт. Разпределението на HCH

изомерите при хората и животните е предимно в мастната тъкан, но най-често се откриват и HCH в стотиците тестове на човешката телесна тъкан: кръв, мастна тъкан, мозък, бъбреци, мускули, бели дробове, сърце, далака, черния дроб , Кръв и кърма (WHO, 2016). Поради тяхната химическа структура, HCH се разпадат бавно, се натрупват в мастната тъкан и остават в живите организми дълго време. HCHs / Lindane имат широк спектър от остри и хронични ефекти върху здравето, включително рак, неврологични увреждания и вродени дефекти. При високи дози Lindane е показал, че е невротоксичен, хепатотоксичен, имунотоксичен и има репродуктивен ефект при лабораторни животни (EPA, 2003). Данните за остра интоксикация при хора показват, че линданът може да причини тежки неврологични ефекти и възможни хематологични ефекти. Неблагоприятните последици за здравето, свързани с фармацевтичната употреба на линдан, включват припадъци, замаяност, главоболие и парестезия. Припадъци и смъртни случаи са съобщени след употребата на Lindan шампоан с повторно или продължително приложение. (FDA, 2015). Международната агенция за изследване на рака (IARC) класифицира Линдана като вероятно канцерогенна за хората (ATSDR, 2005).

REFERENCES

1. Alvarez A., Benimeli C. S. Saez, Juliana M., Fuentes M. S., Cuozzo S., A. Polti M. Amoroso. A. M. J. Bacterial Bio-Resources for Remediation of HCH. International Journal of Molecular Sciences (Alvarez et.al. 2012).
2. ATSDR, 2005. Toxicological Profile for HCHs., U.S. Dep. Health & Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (ATSDR, 2005).
3. Bohlin P.N., Katsoyiannis A, Aas W, Breivik K, Hung H. Long-term Trends of POPS under the European Monitoring and Evaluation (EMEP)



- Programme. Contribution to Global Monitoring Plan. Organohalogen Compounds. (EMEP, 2014).
4. EMEP Status Report 3. POPS in the Environment, (EMEP, 2008).
 5. FDA. Food and Drug Administration of Lindane Products, (FDA, 2015).
 6. Li Y-F, MacDonald R. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. Science Total Environ, (Li et al. 2005).
 7. Padhi Sanhita & Pati Bandita. Severity of persistence and toxicity of HCH to the environment. Scholarly Research Journal Interdisciplin. Studies. (Padhi et al. 2016).
 8. Stockholm Convention on POPs. Report of POPs. Risk management evaluation on Lindane. United Nations Environment Programme (Stockholm Convention, 2007).
 9. Trends in Stockholm Convention Persistent Organic Pollutants (POPs) in Arctic Air, Human media and Biota. AMAP Technical Report No.7 (AMAP 2014).
 10. U.S. Environmental Protection Agency. EPA'S Report on Environment (EPA, 2003).
 11. UNEP NEW POPs. An introduction to the nine chemicals added to the Stockholm Convention by the Conference of the Parties at its fourth meeting, (UNEP New POPs 2010).
 12. Vijgen John & Abhilash P. C. & Li Yi Fan & Lal Rup & Forter Martin & Torres Joao & Singh Nandita & Yunus Mohammad & Tian Chongguo & Schäffer Andreas & Weber Roland. HCHs as new Stockholm Convention POPs, Aglobal perspective on the management of Lindane and its waste isomers. Environmental Science and Pollution Research (Vijgen et. al. 2011).
 13. Vijgen, J., 2006. The Legacy of Lindane Isomer Production. A Global Overview of Residue Management, Formulation and Disposal. Main Report and Annexes. International HCH and Pesticides Association. January, (Vijgen et al. 2006).

14.WHO EU, 2016, WHO Regional Office for Europe. Health risk assessment of air pollution. General principles, 2016, (WHO, 2016).



This work is licensed under a Creative Commons attribution – non commercial 4.0 international license



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665



This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license