



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

HEKSAKLOORISYKLO- HEKSAANI (HCH)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

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

Käännös Merja Mäkelä



Erasmus+

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

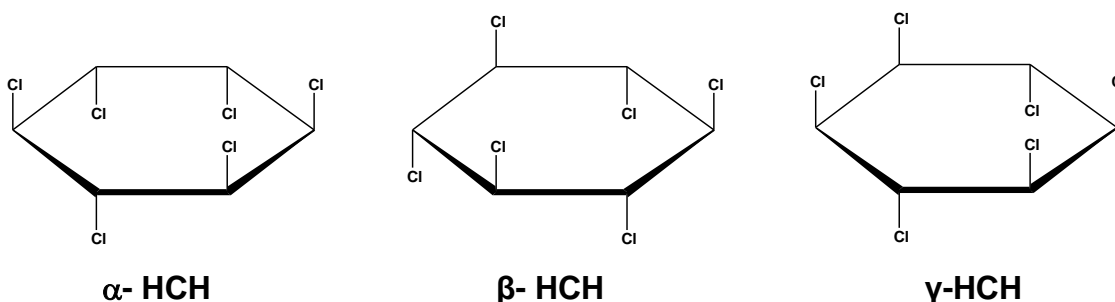


JOHDANTO

Tekniset heksakloorisykloheksaanit (HCHs) ovat erilaisten HCH-isomeerien seos, alfa (α), beta (β), delta (δ) ja gamma (γ) (tunnetaan myös nimellä Lindaani). Sekä teknisiä HCH- että γ -HCH-yhdisteitä on käytetty maailmanlaajuisesti hedelmien ja vihannesten (mukaan lukien kasvihuonekasvien ja tupakan), siementen käsittelyn ja metsätalouden hyönteismyrkyinä. γ -HCH:tä käytettiin myös ihmisten ja eläinten hoitoon (1% pitoisuus) ja voiteena, voiteena tai shampooona. Sekä Lindaanin (γ -HCH-isomeeri (jätelmäisten isomeerien erottamisen jälkeen) että teknisiä HCH-yhdisteitä (jotka sisältävät koko isomeeriseoksen) käytettiin viimeisten kuuden vuosikymmenen aikana merkittävästi kaikkialla ympäristössä (Vijgen et al 2006). 4-7 miljoonaa tonnia myrkyllisiä, hitaasti hajoavia ja biokertyviä HCH-yhdisteitä sisältäviä jätteitä tuotettiin ympäri maailmaa 60 vuoden aikana HCH-yhdisteiden tuotannossa (Vijgen et al. 2011). Gamma-HCH:n käyttö Euroopassa väheni vuoden 1970 noin 25 000 tonnista vuonna 671 tonniin vuonna 1990. Kaupallinen (γ -HCH (lindaani) tuotanto Yhdysvalloissa päättyi vuonna 1976 ja EU:ssa vuonna 2000. Lindaani rajoittui siementen käsittelyyn, maaperän levittämiseen, sen jälkeen, kun se oli sisällytetty maaperään, puun ja hirsien teolliseen käsittelyyn, hyönteismyrkkinä kansanterveydelle ja eläinlääketieteelliselle käyttöön sekä sisä- ja teollisuuskäyttöön. Lindaanin käyttö on kielletty 52 maassa, koska sen karsinogeeniset, pysyvät, biokertyvät ja endokriiniset häiriöominaisuudet (ATSDR, 2005) on sisällytetty POP-seurantaan tähtääviin pöytäkirjoihin ja yleissopimukseen (Tukholman yleissopimus, 2007, UNEP New POPs 2010).

HCH-YHDISTEIDEN RAKENNE

Syntetisoitu raaka HCH sisältää yhteensä 8 stereoisomeeriä, joita kutsutaan nimellä α -HCH riippuen klooriatomien spatiaalisista järjestelyistä. Näistä ainoastaan α , β , γ , δ ja ϵ -isomeerit ovat stabiileja ja muodostuvat seuraavissa prosentiosuuksissa reaktioseoksissa: α 55 - 80%, β 5-14%, γ 8 - 15%, δ 2-16% ja ϵ 3-5%. Jäljellä olevat kolme isomeeria muodostuvat jääminä. Kuvassa 1 esitetään α -HCH-, β -HCH- ja γ -HCH-isomeerien kaavat.



HCH-YHDISTEIDEN OMINAISUUDET

Kaupallinen tuote Lindaani sisältää > 99% gamma-HCH-yhdiseettä. Se on valkoinen kiinteä aine, jolla on matala höyrynpaine ja se on heikosti liukoinen veteen, mutta hyvin liukoinen orgaanisiin liuottimiin asetonissa, aromaattisissa ja klooratuissa liuottimissa. γ -HCH on suhteellisen stabiili happoja, hapettavaa ja hydrolyyttistä hajoamista vastaan, mutta emäksisissä olosuhteissa tapahtuu dehydrohalogenointireaktio.

Taulukossa 1 on lueteltu alfa-, beeta- ja gamma-HCH:n fysikaaliset ominaisuudet. Insektisidinen vaikutus voidaan lähes yksinomaan antaa γ -isomeerille. Siksi jotkut yritykset alkoivat 1950-luvulla eristää aktiivista aineosaa γ -HCH, jota käytettiin nimellä Lindaani. Ihmis- ja eläinlääkkeissä ja farmaseuttisissa tuotteissa käytettävän γ -HCH:n on oltava 99% puhdasta. Joissakin maissa muutos Lindaaniin alkoi paljon myöhemmin kuin 1950-luvulla. Esimerkiksi Intia käytti teknisiä HCH-yhdisteitä 1990-luvun loppuun asti ja muutti sitten Lindaanin tuotantoa ja käyttöä. Kiinassa teknisten HCH-yhdisteiden käyttö kiellettiin vuonna 1983 ja Lindaanin käyttö alkoi vuonna 1990 (Li et al. 2005).

Taulukko 1. Alfa-, beeta- ja gamma-HCH: n fysikaaliset ominaisuudet.

Ominaisuus	alfa-HCH	beta-HCH	gamma-HCH
Molekyylipaino	290.83	290.83	290.83
Vesiliukoisuus	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
Höyryn paine	0.02 mmHg at 20 °C	0.005 mmHg at 20 °C	9.4 x 10 ⁻⁶ mmHg at 20°C
Henryn lain vakio 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

Lähde: ATSDR 2000.

HCH-YHDISTEIDEN PYSYVYYS

HCH ja Lindaani ovat erittäin hitaasti hajoavia ja myrkyllisiä sedimenteissä, kasveissa ja eläimissä. Maaperässä olevat yhdisteet hajoavat hitaasti ja kerääntyvät tai voivat vuotaa pohjaveteen, sorboituvat maaperän hiukkasiksi ja haihtuvat ilmakehään. Maaperään sorbortoituna oleva Gamma-HCH (Lindaani) voi joutua ilmakehään pinnan maaperähiukkasista käsitellyistä maatalousmaista ja –kasveista tuulen vaikutuksesta. Pysyvyys riippuu ilmastosta, maaperän ominaisuuksista, mikrobiologiasta, levitteestä ja levitysmenetelmästä, eli lehtien tai maaperän sisällyttämisestä (EPA, 2003). Laajat tutkimukset, joissa on aerobista maaperää, ovat osoittaneet, että HCH-yhdisteet pysyvät maaperässä useiden vuosien ajan. 41% käytetystä Lindaanista otettiin talteen 11 vuoden kuluttua maaperästä (Padhi et al. 2016). Beta-HCH on ärsyttävä isomeeri. Biologinen hajoaminen ja UV-säteilyn abioottinen hajoaminen ilmenevät ympäristössä ja tuottavat pentakloorisykloheksaania hitaammin kuin gamma-

HCH: n tapauksessa. Lindaania on löydetty ympäristönäytteistä eri puolilla maailmaa sekä ihmisen veressä, ihmisen rintamaidossa ja ihmisen rasvakudoksessa eri tutkimissa väestöryhmissä (EPA, 2003), erityisesti arktisissa yhteisöissä, jotka ovat riippuvaisia ravitsemuksellisista merellisistä elintarvikkeista (AMAP, 2014). HCH: itä on käytetty eri puolilla maailmaa maatalouden tuholaisten ja tartuntatautien torjumiseksi, ja ne on myös tunnistettu vaarallisista jätteistä. HCH:n sivutuotteet muuttuivat yleensä vaarallisiksi jätteiksi, jotka aiheuttivat huomattavaa huolta, koska jokaisesta tuotetusta Lindaani-tonnista syntyy jätettä 8-12 t muina HCH-isomeereinä (Viigen et al. 2011). Vaikka nykyäänkin useimmissa maissa on rajoitettu tai kokonaan kielletty käyttö, se aiheuttaa edelleen vakavia ympäristö- ja terveysongelmia, mikä on välttämätöntä kehittää menetelmiä HCH: n poistamiseksi ympäristöstä (Alvarez et al. 2012).

HCH:N BIOKERTYMINEN

Lipofiilisten ominaisuuksien ja ympäristöpysyvyyden takia β -HCH, jota seuraa α -HCH ja vähäisemmässä määrin γ -HCH, saattaa tuottaa bioakkumulaatiota ja biomagnifikaatiota elintarvikeketjun kautta (FDA, 2015). Oktanoli-vesi-jakautumiskerroin ($\log K_{ow} = 3,8$) alfa-HCH:lla osoittaa bioakkumulaatiokykyä. Beta-HCH:n pysyvyydestä johtuen BCF:ssä mainitut nopeat biokonsentraatiot ovat selkärangattomissa 125 päivää, kaloissa 250-1500 päivää ja linnuissa ja ihmisillä 525 päivää. Biokonsentraatio on korkeampi ja eliminaatio hitaampaa beta-HCH:lle kuin muille HCH-isomeereille (ATSDR, 2005). Alfa- ja gamma-HCH ovat suhteellisen vesiliukoisia ja niillä on vain vähän biokonsentraatiopotentiaalia. Gamma-HCH on vallitseva meriympäristössä ja maaperässä, mutta eliöstössä matala. HCH-yhdisteiden jäämiä löytyy veden ja ilman näytteistä eri puolilta maailmaa, kun taas pohjoisten alueiden vesillä on korkeampia pitoisuuksia, jotka ovat vertailukelpoisia leveyspiirien alueiden kanssa. Gamma-HCH:n LRTAP on kaukana lähteestä, sitä on löydetty etenkin Euroopan alueilla (AMAP, 2014). Suurten gamma-HCH-määrien esiintyminen

valtamerissä tai järvissä viivästyttää ilmakehän pitoisuuksien vastetta pelkistyspäästöihin Viigen et al. 2011).

MONITOROINTI

Tutkimus globaalista leviämisestä ja LRTAP:stä klooratuista hiilivedyistä läntisen Tyynenmeren, Itä-Intian ja Etelämantereen merillä vahvisti HCH-isomeerien laajamittaisen leviämisen ilmassa ja vedessä. Gamma-HCH-yhdisteitä ja Lindaania esiintyi alemmassa troposfäärissä, lumessa ja jäänäytteissä Kanadan saarilla ja merillä, jotka edustavat gamma-HCH:n ja Lindaanin suurta säiliötä (Tukholman yleissopimus, 2007). Jäämerellä 20 vuoden seurannan aikana α - ja γ -HCH-yhdisteet laskivat ilmassa kaikilla valvonta-aseilla. α -HCH:n puoliintumisajan vaihtelu oli 4,8-5,7 vuotta ja γ -HCH:n puoliintumisaika oli noin 4 vuotta kaikissa kohteissa. Vaikka teknisten HCH-yhdisteiden käyttö väheni huomattavasti 1980-luvulta lähtien, Lindaania käytettiin edelleen Kanadassa vuoteen 2004 asti ja Yhdysvalloissa vuoteen 2009 asti. Ilmakehän laskeutuneet Lindaanin nopeudet ovat kiihtyneet Arktisella sen käytön jälkeen, kun sitä on rajoitettu Pohjois-Amerikassa (AMAP, 2014). Alpha-HCH:lla on pitkä oleskeluaika ilmakehässä, ja sitä hallitaan pääasiassa liikenteellä (ATSDR, 2005). EMEP UE:n mukaan vuonna 2008 vähemmän kuin 1% ilmaan sidoksissa olevasta Lindaanista on sidottu hiukkasiin, ja kuiva laskeuma on parempi kuin märkä kerrostuminen ja riippuu kaudesta. Ilmakehän pitoisuudet ovat korreloineet ympäröivään ilman lämpötilaan ja poistumiseen sateella ja kuivalla kerrostumisella. Suurin pitoisuus havaitaan kesän aikana, mikä viittaa siihen, että haihtuvat pölyttömät pölyttömät aineet saattavat irrota maaperästä tai muusta pinta-aineesta lämpiminä aikoina. Virallisten ja epävirallisten päästötietojen mukaan Lindaanin kokonaispäästöt EU:ssa vähenivät vuosina 1990-2006 98 prosenttia. γ -HCH-päästöjen ajallista vaihtelua yksittäisissä maissa vuosina 1990-2006 voidaan kuvata esimerkiksi Yhdistyneen kuningaskunnan, Espanjan ja Saksan virallisten päästöjen osalta. Yhdistyneessä kuningaskunnassa tämän kauden aikana syntyneet pitoisuudet laskivat 87 prosenttia ja Espanjassa 26 prosenttia. Saksassa Lindaanin

vuotuiset päästöt ovat vähentyneet vuosina 1990-1998 (60 tonnista vuonna 1990 vuoteen 14,5 tonniin vuonna 1998) (EMEP, 2008). Voidaan arvioida, että 28 vuoden aikana noin 60 prosenttia päästöistä kulkeutuu EU-alueen ulkopuolelle (EMEP, 2014).

IHMISTEN ALTISTUMISEN LÄHTEET HCH-YHDISTEISIIN

HCH-yhdisteitä ja Lindaania löytyy maailmanlaajuisesti kaikista ympäristöistä, ilmasta, vedestä, maaperän sedimentistä, vesi- ja maaeläimistä ja elintarvikkeista (Tukholman yleissopimus, 2007), vaikka pitoisuudet eri paikoissa ovat yleensä alhaisia ja vähitellen vähentyneet. Lindaani voi kerääntyä helposti elintarvikeketjussa sen korkean lipidiliukoisuuden vuoksi ja voi kerääntyä nopeasti mikro-organismeihin, selkärangattomiin, kaloihin, lintuihin ja nisäkkäisiin. HCH-isomeerit, mukaan lukien Lindaani, kertyvät maailmassa kylmemmissä ilmasto-olosuhteissa. Yleinen altistuminen gamma-HCH:lle voi johtua elintarvikkeiden saannista (FDA, 2015), erityisesti eläinperäisistä tuotteista, tuotteista kuten maidosta ja lihasta sekä HCH-yhdisteiden ja Lindaanin saastuttamasta vedestä (EPA, 2003). Potentiaalista ruokavalioaltistumista on erityisesti Alaskan ja arktisen alueen ihmisillä, jotka ovat riippuvaisia perinteisistä toimeentulotuotteista, kuten kaloista ja merinisäkkäistä (AMAP, 2014). Suuripana lähteenä ilmakehään oli Lindane tämän torjunta-aineen maatalouskäytöstä. Kaikki Lindaanin sovellukset ovat kiellettyjä EU:ssa ja Yhdysvalloissa. Jotkut ilmapäästöt syntyvät myös torjunta-aineiden tuotannossa sekä muissa käyttötarkoituksissa tai jätteiden hävittämisessä HCH:n aikasemmasta tuotannosta sekä pilaantuneiden maa-alueiden ja rakennus- ja purkujätteiden säilyttämisestä (Tukholman yleissopimus, 2007).

Ihmiset altistuvat päivittäin ruoan kautta, Lindaania löytyy verestä, rasvakudoksesta ja rintamaidosta. Määritellyt keskimääräiset pitoisuudet ihmisen rasvakudoksessa eri maissa vaihtelivat välillä < 0,01-0,2 mg/kg rasvapohjaisesti. Lindaanin konsentraatiot ihmisen maidossa ovat yleensä alhaisia (< 0,001-0,1 mg/kg rasva-arvossa), mikä on vähentynyt ajan myötä.

Ruoka on yleisin väestön β -HCH-altistumisen lähde (FDA, 2015). Raportoidut pitoisuudet rasvapitoisissa elintarvikkeissa olivat 0,03 mg/kg (rasva-arvona), mutta maitotuotteissa jopa 4 mg/kg (rasvapohjaisesti) (ATSDR, 2005).

TERVEYSVAARA

Todisteita on, että ihminen imee HCH- ja Lindaani-höyryä tai -pölyä hengitysteitse, jota seuraa gammasolujen nopea imeytyminen maha-suolikanavasta. HCH-isomeerien jakautuminen ihmisillä ja eläimillä on ensisijaisesti rasvakudoksessa, mutta myös HCH-yhdisteitä löydetään testeissä useimmiten satoja ihmisen kehon kudoksissa: rasva-, aivot-, munuais-, lihas-, keuhko-, sydän-, perna-, maksakudoksessa ja rintamaitossa (WHO, 2016). Kemiallisen rakenteen takia HCH hajoaa hitaasti, kasvaa rasvakudokseen ja pysyy elävissä organismissa pitkään. HCH-yhdisteillä ja Lindaanilla on laaja joukko sekä akuutteja että kroonisia terveysvaikutuksia, kuten syöpä, neurologiset vauriot ja syntymävauriot. Suurilla annoksilla Lindaania on todettu olevan neurotoksisia, hepatotoksisia, immunotoksisia ja lisääntymisvaikutuksia laboratorioeläimillä (EPA, 2003). Ihmisen akuutista myrkytyksestä saadut tiedot osoittavat, että Lindaani voi aiheuttaa vakavia neurologisia vaikutuksia ja mahdollisia hematologisia vaikutuksia. Lindaanin farmaseuttiseen käyttöön liittyvät haitalliset terveysvaikutukset sisältävät kouristuskohtauksia, huimausta, päänsärkyä ja parestesiaa. Kouristuksia ja kuolemantapauksia on raportoitu Lindaani-shampoon käytön jälkeen toistuvasti tai pitkään. (FDA, 2015). Kansainvälinen syöväntutkimusvirasto (IARC) luokitteli Lindaanin mahdollisesti karsinogeeniseksi ihmiselle (ATSDR, 2005).

LÄHTEET

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).





**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