

Chlordan

Chlordan je halogenovaný nesystematický insekticid: 1,2,4,5,6,7,8,8-oktachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan. Používal se na ošeeení obilí, citrusů a k hubení termitů. V České republice nebyl vyráběn a používán. Chlordan je potenciální rakovinotvorná látka, která poškozujee vyvíjející se plod a narušujee reprodukci. Chlordan v nízkých koncentracích způsobujee dráždění sliznic, kůžee, rýmu, zrakové problémy, závratě, bolesti břicha a ztrátu koordinace. Zdrojem chlordanu jsou živočišné produkty, především máslo a ryby. V půdách chlordan (Parker et al., 1985) inhibujee rozklad organické hmoty, redukuje vývoj ektomyrhiziálních kořenů. Chlordan (Ware, 1988) je vysoce perzistentní látkou s bioakumulačním potenciálem na všech trofických úrovních. Bioakumulace je způsobována afinitou chlordanu k lipofilním strukturám. Chlordan (Senesi a Chen, 1989) v půdách adsorbujee na půdní částice, zvláště na huminové kyseliny a fulvokyseliny.

Standardizované metody stanovení

ISO 14507:2005 Soil quality - Pretreatment of samples for determination of organic contaminants.

Mezinárodní norma specifikujee 3 metody předúpravy vzorků půd v laboratoři před vlastním stanovením organických polutantů. Jsou zde uvedeny postupy s ohledem na chemických charakter stanovovaných látek: těkavé organické látky, polotěkavé organické látky - matrice obsahuje částice větší než 2 mm pa má heterogenní distribuci kontaminantu v matrici, stanovení stabilních organických látek, velikost půdních částic je < 2 mm a polutanty jsou homogenně rozšířeny v matrici. Organické látky, které jsou stabilní mohou být připraveny pro analýzu podle ISO 11464.

ISO 10382:2002 Soil quality – Determination of organochloride pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas chromatographic method with elektron capture detection.

Metoda popisujee kvantitativní stanovení sedmi polychlorovaných bifenyľů a sedmnácti organochlorovaných pesticidů v půdách. Je použitelná pro všechny typy půd. Vzorek je extrahován směsí aceton/petrolether, extrakt je přečištěn sloupcovou chromatografií (Al₂O₃) a stanoven metodou GC/ECD nebo GC/MS. V případě použití ECD je vhodné použít jinou GC (dvourozměrnou) metodu pro konfirmaci.

U.S EPA Method 1656 Gas chromatography of organo-halide pesticides

Metoda je určena pro stanovení organohalidových pesticidů a dalších vyjmenovaných látek ve vodách, kalech, sedimentech a půdách. V případě, že vzorek kalu obsahuje > 30 % sušiny, je připraven extrakt obsahující pouze 1 % sušiny. Vzorky půd jsou extrahovány acetonitrilem a methylen chloridem metodou 3350 (extrakce ultrazvukem) nebo superkritickou fluidní extrakcí (metoda 3562). Extrakt je zpětně extrahován 2% Na₂SO₄, aby se odstranily vodorozpustné interferující látky. Dále je přečištěn metodami 3610, 3620 a 3640. Identifikace polutantů se provádí porovnáním retenčních časů.

U.S. EPA 8080 Stanovení aldrinu, chlordanu, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrinu, endosíranu (endosíranu I,II), endrinu pomocí GC/ECD

Tato metoda je užívána pro stanovení koncentrace různých organochlorovaných pesticidů a polychlorovaných bifenyľů v extraktech půd, sedimentů, vod a podzemních vod. Metodika umožňujee stanovit 26 pesticidů a Arochlorové směsi (PCB). Extrakce vzorků se provádí n-hexanem, po extrakci se injektujee 2-5 μl vzorku do GC a analyt se separujee a detekujee pomocí ECD nebo elektrolytickým kondukčním detektorem (HECD). Interference způsobujee látky, které jsou extrahovány společně s pesticidy a PCB, jedná se především o estery ftalátů. Interference ftalátů a jejich směsí jsou eliminovány pomocí HECD detektorů. Stanovení se provádí na plynovém chromatografu s detektorem ECD nebo HECD, kolony musí být následujícího typu: Kolona I. – Supelcoport (100/200 mesh)

pokryté 1,5% SP 2250 a 1,95 % SP-2401, rozměr kolony 1,85 m x 4 mm, provedení sklo. Kolony II – Supelcoport (100/120 mesh) pokryté 3% OV-1, rozměr 1,8 m x 4 mm, provedení sklo. Mez detekce 0,004 µg/l, koncentrační rozsah 0,5-30 µg/l. Citlivost metody závisí na koncentraci interferujících substancí, na typu použitého detektoru. Vzorky půd se uchovávají před analýzou v širokohrdlých skleněných láhvích s víčkem nebo v teflonových nádobkách. Láhev na uchování vzorků je nutné před použitím promýt destilovanou vodou a methanolem. Láhve se vzorky se uchovávají při teplotě do 4 °C. 30 g půdního vzorku se smíchá se 100 ml směsí methylenchloridu a acetonu (1:1) a směs se extrahuje v ultrazvukové lázni. Poté se kapalná část dekantuje a filtruje. Extrakt se vyčistí průchodem kolonou s anhydričným síranem sodným a koncentruje se v K-D koncentrátoru. Odparek se rozpustí v 50 ml n-hexanu a směs se koncentruje na 1 ml, poté se rozředí na 10 ml a uchovává se při 4 °C do doby analýzy na GC.

U.S. EPA 8081B Organochlorine pesticide by GC

Metoda 8081 může být užita pro stanovení pesticidů v extraktech vzorků pevných a kapalných pomocí GC s ECD (detektor elektronového záchytu) nebo ELCD (elektrolytický konduktivní detektor). Technika umožňuje stanovit aldrin, chlordan, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrin endosíran (I a II), endrin. Dále mohou být stanoveny i alachlor, mirex, nitrofen a další pesticidy. 20-30 g vzorku je extrahováno směsí hexan:aceton (1:1) nebo methylenchlorid:aceton (1:1) pomocí některé z těchto metod: 3540 (Soxhletovy extrakce), 3541 (automatizovaná Soxhletova extrakce), 3545 (tlaková kapalná extrakce), 3546 (mikrovlnná extrakce), 3550 (ultrazvuková extrakce), 3562 (superkritická fluidní extrakce). Po extrakci je vzorek čištěn od interferujících látek např.oxid hlinitý (metoda 3610), Florisil (metoda 3620), silikagel (3630), gelová permeační chromatografie (metoda 3640) a pro odstranění síry se používá metoda 3660. Po vyčištění je extrakt analyzován injekcí alikvoty do plynového chromatografu a analyzován buď GC/ECD nebo GC/ELCD. Kvantifikace se provede na základě kalibrační křivky se standardními roztoky.

Interference – kontaminovaná rozpouštědla, chemikálie, činidla, vzorky, přístrojové vybavení (kolony, nosný plyn, povrch detektoru apod.). Interference esterů ftalátů – vznikají během přípravy vzorků (nepoužívat plastové obaly, nádoby apod.). Síra – způsobuje na chromatogramu široké píky, proto musí být ze vzorku (hlavně sedimentů) odstraňována. Dále interferují pryskyřice, vosky a lipidy – odstraňovány jsou gelovou permeační chromatografií (metoda 3640). Pokud ve vzorku jsou přítomné i jiné halogenované substance, mohou také interferovat. Pro jejich odstranění se používají následující metody 3630 (silikagel)-odstranění chlorofenolů, 3620 (Florisil) nebo 3610 (oxid hlinitý). PCB jsou odstraňovány metodou 3620 a 3630.

U.S. EPA 8270 Stanovení aldrinu, chlordanu, chlorfenvinfosu, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrinu, endosíranu (endosíranu I, II), endrinu

Tato technika je vhodná pro stanovení koncentrace 259 polotěkavých organických látek v extraktech půd, odpadů a podzemních vod. Metodika je aplikovatelná i na vody povrchové. 30 g pevného vzorku se extrahuje v ultrazvukové vodní lázni, poté se vzorek koncentruje na 1 ml, pro analýzu GC/MS se používá 10 µl vzorku. Separace a determinace jednotlivých polutantů se provádí na GC/MS. Kolony GC mají následující rozměry: 30 m x 0,25 mm (nebo 0,32 mm), tloušťka 1 µm, s vrstvou silikagelu. Vzorky půd jsou uchovány stejně jako v případě metody U.S. EPA č. 8080. Extrakt z půdních vzorků se připravuje z navážky 30 g, smícháním se směsí methylenchlorid:aceton (1:1) v ultrazvukové lázni, čas 3 min. Poté se extrakt dekantuje nebo filtruje. Extrakce se opakuje 2 – 3 x. Nakonec se extrakty spojí, vyčistí se kolonou, která obsahuje síran sodný a koncentrují se na objem 1 ml v K-D koncentrátoru. Roztok methylenchloridu s obsahem 50 ng/l dekafluorotrifenylfosfinu (DFTPP) je využíván pro ladění systému GC/MS každých 12 hod. Rozsah stanovení 660 – 3330 µg/kg sušiny.

Nestandardizované metody stanovení

Delaplane K.S. and La Fage J.P.(1990): Variable chlornane residues in soil surrounding house foundations in Luisiana, Bull.EnvIRON.Contam.Toxicol.45, 675-680.

Vzorky půd s obsahem pesticidů jsou analyzovány pomocí plynového chromatografu s duálním detektorem elektronového záchytu. Půda je usušena, upravena a homogenizována na velikost zrn 60 mesh. 10 g vzorku je transferováno do 100 ml odměrné baňky a smíchá se s 60 ml hexanu. Baňky se třepou 2 hod., poté se buď centrifugují nebo filtrují a objem se doplní hexanem. Vzorek po nástřiku do GC se separuje na skleněných kolonách o velikosti 15,2 cm s průměrem 0,4 cm, naplněnými 3% OV225, poté se čistí znova na kolonách naplněných 4% SE30 a 6% OV210. Analýza probíhá při 195 °C isotermálně. Teplota injekčního portu je 200 °C a teplota detektoru je 350 °C. Nosný plyn je 95% směsí argonu a 5% směsí methanu, rychlost toku 100 ml/min.

Fatoki O.S., Awofolu R.O. (2003): Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection, Journal of Chromatography A, 983, 225-236.

Vzorky půd a sedimentů mohou být extrahovány buď pomocí Soxhletovy extrakce nebo mikrovlnné extrakce. Jako rozpouštědlo se nejčastěji užívá petrolether, hexan nebo dichlormethan. Extrakce vzorků u obou procedur probíhá obdobně jako u jiných metod. Získané extrakty jsou analyzovány na plynovém chromatografu s detektorem elektronového záchytu, na kapilárních kolonách naplněných SiO₂ (30 m x 0,53 mm, tloušťka filmu 0,2 μm). Injektáž vzorku (1 μl) se provádí manuálně, teploty injektoru a detektoru jsou 250 °C a 350 °C. Teplota je udržována na 120 °C, a poté je zvyšována s rychlostí 20 °C/min. na 150 °C, a pak až na 250 °C, s rychlostí 5 °C/min. Jako nosný plyn se používá hélium, jako maskující dusík. Rychlost toku nosného plynu je 2 ml/min. a maskujícího 28 ml/min.