

Persistente Organische Verbindungen (POPs)

Einleitung

Bei den persistenten organischen Verbindungen (engl. persistent organic pollutants, abgekürzt: POPs) handelt es sich vorwiegend um Substanzen, die aus der organischen Chlorchemie stammen. Mit dem neutralen Begriff „Verbindung“ ist in diesem Fall „Schadstoff“ gemeint, da diese Substanzen infolge ihres weitverbreiteten und über lange Zeiträume erfolgten Einsatzes z.B. als Schädlingsbekämpfungsmittel heute noch in der Umwelt nachweisbar sind.

Die POPs sind Verbindungen anthropogenen Ursprungs, die in der Mehrzahl gezielt synthetisiert wurden (Ausnahme PCDD/F als unerwünschte Begleitstoffe von Industrieprodukten) und nicht natürlich in der Umwelt vorkommen. Der Einsatz zahlreicher chlorhaltiger POPs als Pestizide bedingt, dass fast die gesamte produzierte Menge (z.T. in großtechnischem Umfang, geschätzte DDT-Jahresproduktion von 1974 ca. 60.000 Tonnen) in die Umwelt gelangt ist. Aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften gekoppelt mit einer schlechten Abbaubarkeit führen diese Stoffe zu gravierenden negativen Beeinflussungen der belebten Natur (Biosphäre) mit schwer abschätzbaren Langzeitfolgen („Stummer Frühling“ von R. Carson).

Die ebenfalls zu den POPs gerechneten Stoffgruppen halogenierte Dioxine und Furane (PXDD/F), polychlorierte Biphenyle (PCB) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) werden in den nachfolgenden Beschreibungen infolge des großen Umfangs an Informationen ausgeklammert und jeweils in eigenen Kapiteln getrennt beschrieben.

Definition und Erläuterung des Begriffs „Persistenz“

Der Begriff Persistenz (= „Langlebigkeit“) wird heute auf zahlreiche Substanzen angewendet, stammt aber ursprünglich aus dem Bereich der Pflanzenschutzmittel. Unter der Persistenz versteht man die Beständigkeit eines Stoffes in der Umwelt, also den Widerstand gegen einen Abbau oder Umbau in der Natur. Derartige Stoffe haben die Eigenschaft, dass sie lange Zeit in der Umwelt verbleiben können, ohne durch physikalische, chemische oder biologische Prozesse verändert zu werden. Die meisten anorganischen Stoffe sind prinzipiell persistent, da sie bereits in mineralischer Form vorliegen und nicht weiter abgebaut werden können. Eine giftige Schwermetallverbindung kann nicht durch Abbau beseitigt werden, sondern lediglich in eine andere schwer lösliche (und damit immobile) anorganische Verbindung umgewandelt

werden (z.B. BaCl_2 in BaSO_4 bzw. PbCl_2 in PbSO_4). Eine Ausnahme davon macht z.B. Nitrat im Boden, welches mikrobiell zu Stickstoff reduziert werden kann und damit aus dem System entfernt wird. Der Begriff Persistenz ist daher i.a. auf die Stabilität von organischen Chemikalien in der Umwelt anzuwenden.

Die Persistenz eines Stoffes kann durchaus eine gewünschte Eigenschaft sein. In diesem Fall spricht man von einer **beabsichtigten Persistenz**. Dieses ist eine wichtige Grundlage dafür, dass eine Chemikalie zu einem bestimmten Zweck einsetzbar ist. Der Idealfall der Persistenz ist dann gegeben, wenn diese gerade bis zum Ende der gewünschten Wirkung andauert. Danach sollte die Substanz jedoch ihre Wirkung verlieren und möglichst vollständig abgebaut werden.

Bei einer **unerwünschten Persistenz** überdauert die Stabilität eines Stoffes den Zeitraum, indem eine bestimmte Eigenschaft oder Wirkung gefordert wird. Für zahlreiche Verbindungen aus der organischen Chlorchemie ist dieses zutreffend. Typische Vertreter sind z.B. die über lange Zeiträume als Insektizid verwendeten Substanzen DDT und Lindan. Chlorierte Kohlenwasserstoffe können in der Natur nur sehr langsam abgebaut werden, so dass diese Stoffe viele Jahre überdauern können.

Für die Persistenz eines Stoffes kann kein absolutes Maß angegeben werden, im allgemeinen werden Stoffe als persistent angesehen, deren Halbwertszeit in der Umwelt mehr als vier Monate beträgt. Es besteht ein enger Zusammenhang mit der chemischen Struktur und damit zur Reaktivität eines Stoffes. Es gelten folgende allgemeine empirische Regeln:

- Gesättigte Verbindungen (Alkane) sind persistenter als ungesättigte Verbindungen (Alkene, Alkine, Carbonylverbindungen usw.).
- Viele technische aromatische Verbindungen sind persistenter als aliphatische Verbindungen (Alkane).
- Eine größere Anzahl von Halogenen als Substituenten erhöht die Persistenz aromatischer Verbindungen, während OH-Gruppen die Persistenz vermindern.
- Alkylreste als Substituenten erhöhen die Persistenz eines Stoffes nicht so stark wie Halogensubstituenten (meistens Chlor oder Brom).
- In aromatischen Verbindungen kann die Persistenz durch das Vorhandensein von Heteroatomen im Ring (Stickstoff-Heterocyclen) erhöht werden.

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass eine Substanz auch dann persistent ist, wenn sie selbst zwar mit einigen Reaktanden umgesetzt wird, aber ihre gebildeten organischen Umwandlungsprodukte nicht weiter abbaubar sind.

Folgende Kriterien können zur Einschätzung der Persistenz einer Substanz herangezogen werden:

- Das Verhalten der Substanz gegenüber natürlich vorkommenden, reaktiven Teilchen wie OH-Radikalen, atomarem Sauerstoff oder Ozon. Dieser Aspekt ist besonders wichtig für den Abbau in der Atmosphäre.
- Die Größe des BSB₅-Wertes (Biochemischer Sauerstoffbedarf bezogen auf 5 Tage) als Maß für den Stoffabbau in Kläranlagen und Oberflächengewässern.
- Die biologische Halbwertszeit, d. h. die Zeit die erforderlich ist, um die Hälfte einer Substanz in der Umwelt durch Organismen in eine oder mehrere andere Stoffe umzuwandeln bzw. abzubauen.

Klassifizierung der persistenten organischen Verbindungen (POPs)

Die Festlegungen sind nicht eindeutig und werden kontrovers diskutiert, welche Verbindungen den POPs zuzuordnen sind. Es sind in der überwiegenden Anzahl chlororganische Verbindungen, wobei es für mindestens 12 Substanzen bezüglich der Auswahl Übereinstimmung gibt.

In der sog. „dirty dozen“-Liste (das dreckige Dutzend) werden folgende Stoffe den POPs zugeordnet:

Agrarchemikalien (Pestizide): Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Toxaphen,

Industriechemikalien: Hexachlorbenzol und Polychlorierte Biphenyle (PCB),

Nebenprodukte industrieller Synthesen: Halogenierte Dioxine und Furane.

In einem 1998 verabschiedeten Protokoll (Protocol on Persistent Organic Pollutants) der United Nations Economic Commission for Europe (UN/ECE) wird eine sehr ähnliche Auswahl festgelegt:

Aldrin, Chlordan, Chlordecon, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Lindan, Mirex, Toxaphen,

Hexachlorbenzol, polychlorierte Biphenyle, Hexabrombiphenyl, polychlorierte Dioxine und Furane, die PAKs [Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)-fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren].

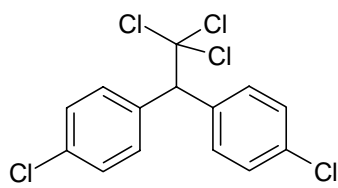
Nach einer vom Institut für Energie und Umweltforschung im Auftrag des Umweltbundesamtes durchgeführten Studie werden die folgenden, überwiegend halogenhaltigen Stoffe als POPs eingestuft:

Lindan, Pentachlorphenol, polychlorierte Biphenyle (PCB), polybromierte Biphenyle und Diphenylether (PBB und PBDPE), chlorierte Paraffine, Hexachlorbenzol, Hexachlor-1,3-butadien, Dioxine, Furane und PAKs.

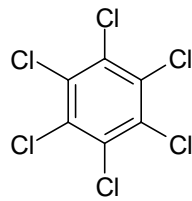
Chemische Struktur der POPs

Die chemische Struktur der POPs kann sehr unterschiedlich sein. Es gibt aliphatische und aromatische Verbindungen, ebenso können ungesättigte Verbindungen und Strukturen mit Heteroatomen auftreten. In vielen Fällen sind sie aber durch eine große Anzahl Chloratome (bis zur vollständigen Chlorierung) als wesentliches Merkmal gekennzeichnet. In Abbildung 1 sind einige Beispielstrukturen für chlorierte persistente organische Verbindungen dargestellt (Anmerkung: In den gezeichneten Strukturen dieser und der folgenden Abbildungen wird überwiegend auf die stereochemische Darstellung der Verbindungen verzichtet).

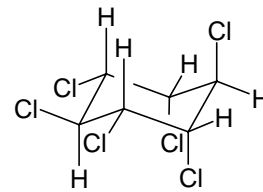
Abb. 1: Einige chlorierte persistente organische Verbindungen:



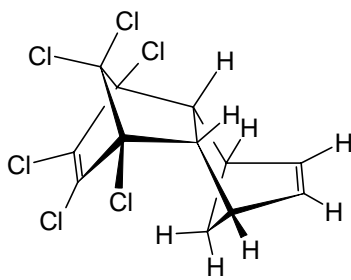
4,4'-DDT



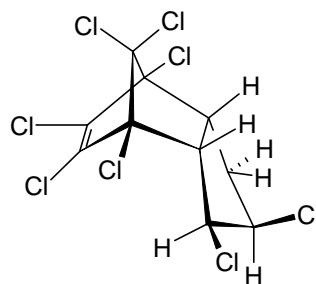
Hexachlorbenzol (HCB)



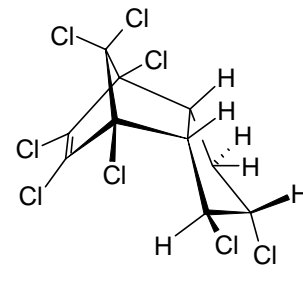
Lindan (gamma-Isomer des Hexachlorcyclohexans, HCH)



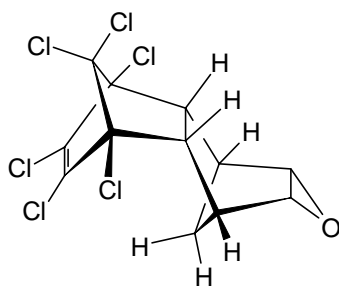
Aldrin



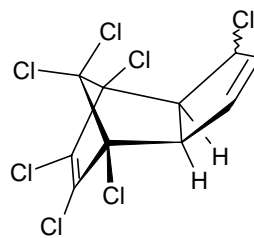
alpha-Chlordan



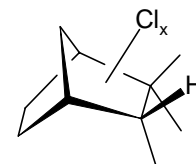
gamma-Chlordan



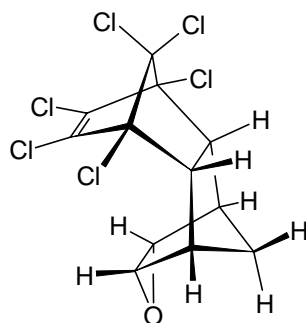
Dieldrin



Heptachlor



Toxaphen
(ca. 68 Gew.% Cl, $x = 6-10$)



Endrin

Einige physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften von POPs

Zahlreiche POPs liegen bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vor oder sind schwer flüchtige Öle, so dass die Dampfdrücke im Bereich von unterhalb 0.1 Pa oder noch weit darunter liegen. Stoffe mit einem geringen Dampfdruck werden als semivolatile Substanzen bezeichnet. Dieses ist ein typisches Merkmal der POPs. Die Flüchtigkeit der Substanzen ist aber immer noch so groß, dass diese unter realen Umweltbedingungen aus den Medien Boden und Wasser in die Luft verdampfen bzw. daraus wieder kondensieren können. Die globale Verteilung der POPs ist eine Folge der Konvektion in der Atmosphäre.

Eine weitere Eigenschaft der POPs ist die geringe Löslichkeit in Wasser, d. h. es handelt sich um hydrophobe und damit lipophile Substanzen. In organischen Lösungsmitteln bzw. im Fettgewebe von Organismen lösen sich die POPs dagegen gut (Tabelle 1).

Tabelle 1: Einige physikalische Eigenschaften von chlorierten persistenten Verbindungen

Substanz	Molmasse [g * mol ⁻¹]	log P _{OW}	Henry-Konstante [Pa * m ³ * mol ⁻¹]	Löslichkeit (H ₂ O) [g * l ⁻¹]	Dampfdruck [Pa]
Aldrin	364.92	6.50	5.03	1.7–1.8 * 10 ⁻⁴	5.0 * 10 ⁻³
Chlordan	409.78	5.54	4.91	6.5 * 10 ⁻⁵	1.1 * 10 ⁻³
DDT	354.49	5.98	2.77	1.2–5.5 * 10 ⁻⁶	1.3 * 10 ⁻⁵
Dieldrin	380.91	4.32	5.88	1.4 * 10 ⁻⁴	5.0 * 10 ⁻⁴
Endrin	380.91	4.56	7.74 * 10 ⁻¹	2.2–2.6 * 10 ⁻⁴	4.0 * 10 ⁻⁴
Hexachlorbenzol	284.78	5.31	132	4.0 * 10 ⁻⁵	2.5 * 10 ⁻³
Heptachlor	373.32	5.27	1.55	1.8 * 10 ⁻⁴	5.3 * 10 ⁻²
Lindan	290.83	3.61	2.96 * 10 ⁻¹	7 * 10 ⁻³	7.4 * 10 ⁻³
Mirex	545.54	6.89	71	3 * 10 ⁻⁶	1.3 * 10 ⁻⁴
Toxaphen	413.82	4.80	6.10 * 10 ⁻¹	5.5 * 10 ⁻⁴	8.9 * 10 ⁻⁴
Hexachlorbiphenyl	360.88	6.80	30	0.4–0.7 * 10 ⁻⁶	1.0 * 10 ⁻⁴
TCDD	321.98	6.50	1.0	6 * 10 ⁻⁸	2.0 * 10 ⁻⁷

Eine wichtige Größe in der Umweltchemie ist der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient, welcher ein Maß für die Wasser- oder Fettlöslichkeit eines Stoffes und damit für die Tendenz ist, sich im Fettgewebe von Organismen anzureichern. Mit der Zunahme des P_{OW}-Wertes steigt die Fettlöslichkeit eines Stoffes an und die Wasserlöslichkeit nimmt ab. Eng damit verknüpft ist die Zunahme des BCF-Wertes (Biokonzentrations-Faktor). Durch die Angabe

dieser Größen wird beschrieben, inwieweit sich ein Stoff zwischen der nicht-biotischen (Wasser) und der biotischen Umwelt (Organismen) verteilt.

Die POPs erreichen z.T. relativ hohe log P_{OW}-Werte (häufig > 5 !) und zeigen meistens auch eine hohe Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation. Die Zunahme des Chlorgehaltes im Molekül organischer Verbindungen führt zu einer starken Erhöhung der Fettlöslichkeit, wie es im steigenden P_{OW}-Wert in der Reihe der aromatischen Verbindungen Benzol bis Hexachlorbenzol deutlich wird (Tabelle 2).

Tabelle 2: Zunahme des log P_{OW}-Wertes mit der Zunahme des Chlorgehaltes im Molekül (*kursiv: zum Vergleich leicht wasserlösliche Stoffe*)

Substanz	Summenformel	log P _{OW}
Benzol	C ₆ H ₆	2.13
Monochlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	2.84
Dichlorbenzole	C ₆ H ₄ Cl ₂	3.38.....3.39
Pentachlorphenol	C ₆ HCl ₅ O	5.01
Hexachlorbenzol	C ₆ Cl ₆	6.18
<i>Aceton</i>	<i>C₃H₆O</i>	<i>- 0.24</i>
<i>Essigsäure</i>	<i>C₂H₄O₂</i>	<i>- 0.31</i>
<i>Ethanol</i>	<i>C₂H₆O</i>	<i>- 0.32</i>

Anmerkung: Anstelle von Pentachlorbenzol ist Pentachlorphenol tabelliert, da diese Verbindung in großem Maßstab hergestellt wurde und u. a. als Holzschutzmittel eine breite Anwendung fand.

Verhalten und Lebensdauer der POPs in der Umwelt

Die Reaktionen in der Umwelt, die zum Abbau von POPs führen, verlaufen normalerweise nach Mechanismen 1. Ordnung oder pseudoerster Ordnung. Die Konzentration der in der Umwelt vorhandenen Substanz nimmt dabei exponentiell mit der Zeit ab. Die Geschwindigkeitskonstante k des Abbaus wird in der Einheit [s⁻¹] angegeben. Der Kehrwert dieser Konstanten ist die Lebensdauer der Substanz und direkt proportional zu ihrer Halbwertszeit.

In jedem Bereich der Umwelt (Boden, Wasser und Luft) finden spezielle Abbaureaktionen statt. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von chlorierten persistenten organischen Verbindungen sind in der Tabelle 3 angegeben. Die chlorhaltigen organischen Verbindungen

dungen sind teilweise in der Umwelt und in Lebewesen sehr langlebig, so dass Halbwertszeiten von 10 und mehr Jahren (bei 2,3,7,8-TCDD und bei Mirex) erreicht werden können. Einige Beispiele zur Persistenz insektizider Chlorkohlenwasserstoffe im Boden sind in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 3: Abbau chlorierter persistenter organischer Verbindungen, Geschwindigkeitskonstanten in den Umweltkompartimenten Boden, Wasser und Luft bei 20 – 25 °C.

Substanz	k (Boden) [s ⁻¹]	k (Wasser) [s ⁻¹]	k (Luft) [s ⁻¹]
Aldrin	2.62 * 10 ⁻⁸	2.62 * 10 ⁻⁸	3.85 * 10 ⁻⁵
Chlordan	9.88 * 10 ⁻⁹	9.88 * 10 ⁻⁹	6.77 * 10 ⁻⁶
DDT	2.50 * 10 ⁻⁹	4.49 * 10 ⁻⁸	1.99 * 10 ⁻⁶
Dieldrin	1.27 * 10 ⁻⁸	1.27 * 10 ⁻⁸	8.66 * 10 ⁻⁶
Endrin	1.57 * 10 ⁻⁹	1.57 * 10 ⁻⁹	1.33 * 10 ⁻⁴
Hexachlorbenzol	5.24 * 10 ⁻⁹	5.24 * 10 ⁻⁹	9.33 * 10 ⁻⁹
Heptachlor	4.46 * 10 ⁻⁸	2.53 * 10 ⁻⁶	3.50 * 10 ⁻⁵
Lindan	6.32 * 10 ⁻⁸	6.32 * 10 ⁻⁸	3.78 * 10 ⁻⁶
Mirex	1.80 * 10 ⁻⁹	5.36 * 10 ⁻⁸	1.76 * 10 ⁻¹⁰
Toxaphen	2.93 * 10 ⁻⁹	2.93 * 10 ⁻⁹	1.78 * 10 ⁻⁶
Hexachlorbiphenyl	4.17 * 10 ⁻⁹	4.17 * 10 ⁻⁹	1.16 * 10 ⁻⁷
TCDD	1.59 * 10 ⁻⁸	1.59 * 10 ⁻⁸	1.57 * 10 ⁻⁶

Tabelle 4: Persistenz von insektiziden Chlorkohlenwasserstoffen im Boden

Substanz	Durchschnittlich erforderliche Zeit zum 95%-igen Abbau des Gehaltes im Boden [Jahre]
Aldrin	3
Chlordan	4
Lindan	6.5
Dieldrin	8
DDT	10

Ein Grund für die Persistenz ist die relativ hohe Bindungsstärke von Chlor-Kohlenstoff-Bindungen, ein anderer beispielsweise das Fehlen von funktionellen Gruppen, welche einen Abbau z.B. durch Hydrolyse ermöglichen. Das durch Chlorierung des in Nadelhölzern natürlich vorkommenden Camphens gewonnene Toxaphen hat im Vergleich zum Naturstoff völlig

veränderte Eigenschaften bezüglich seines chemischen Verhaltens. Die Substanz Mirex ist vollständig chloriert und erweist sich als nahezu inert gegen jeden Abbau in der Umwelt.

Die möglichen Abbaugeschwindigkeiten der Stoffe werden durch die vorhandenen Umgebungsbedingungen stark beeinflusst. In vielen Fällen wurden reale Abbaugeschwindigkeiten experimentell nicht ermittelt, sondern es liegen nur Abschätzungen vor. Dieses gilt vor allem für die in die Atmosphäre getragene POPs, wobei ein Abbau durch reaktive Teilchen wie OH-Radikale oder andere Spezies erfolgt. Die Konzentration der OH-Radikale variiert in größerem Ausmaß, so dass sich daraus Auswirkungen auf die Abbaurate ergeben. Unter dem Einfluss von UV-Strahlung können die POPs durch Abspaltung von Chlor ebenfalls abgebaut werden.

Höchstwahrscheinlich finden die Abbauprozesse nicht ausschließlich in der Gasphase statt, da die Substanzen teilweise auch in aerosolgebundener Form vorliegen. Der geringe Dampfdruck der POPs bedingt, dass die potentielle Möglichkeit der Adsorption (auf einer Oberfläche) bzw. Absorption (in einem Medium) an bzw. in Partikeln in der Gasphase besteht. Der Einfluss von Aerosolen auf den Transport und den Abbau der POPs ist bislang weitgehend unerforscht. Es wird angenommen, dass die adsorbierten Anteile der POPs einer Abbaureaktion nicht zugänglich sind. In der Praxis bedeutet dieses: Eine Substanz, die in der Gasphase durch Einwirkung reaktiver Teilchen abgebaut wird, würde bei überwiegender Adsorption auf Aerosolen nicht mehr abgebaut werden. Der Transport einer Substanz und damit ihre weiträumige Verteilung in der Umwelt würde an Bedeutung gewinnen. Diese Hypothese ist aber experimentell bisher weder bestätigt noch widerlegt worden.

Bildung, Verwendung und Vorkommen von POPs

Wichtige Anmerkung:

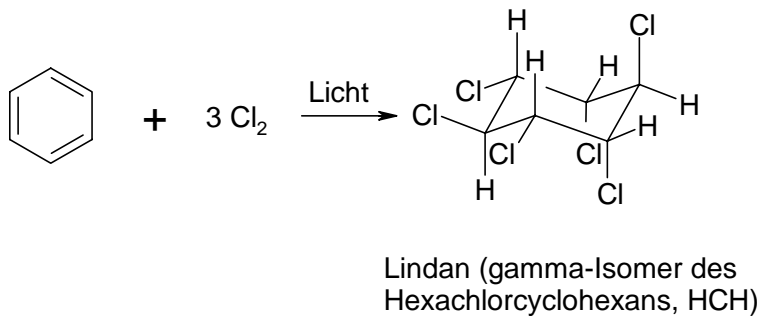
Die Herstellung und Verwendung der chlorierten persistenten organischen Verbindungen ist überwiegend historisch, da diese Stoffe heute in den meisten Industrieländern weder hergestellt noch verwendet werden dürfen bzw. gesetzlichen Beschränkungen und Auflagen unterliegen.

Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan)

Lindan ist ein substituiertes Derivat des Cyclohexans. Der Name der Verbindung ist auf den belgischen Chemiker *van der Linden* zurückzuführen. Es kann durch erschöpfende Photochlorierung von Benzol hergestellt werden (radikalische Reaktion) und bildet dabei neun mögliche

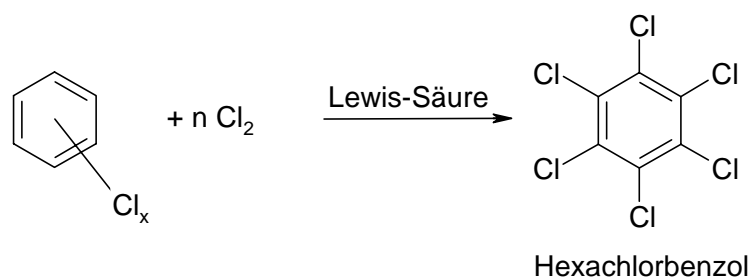
Isomere des Hexachlorcyclohexans mit der Summenformel $C_6H_6Cl_6$. Bei dieser Synthese entsteht zu ca. 15% das γ -Isomer (Bandbreite 10 bis 18% im Gemisch), welches als Lindan bezeichnet wird und insektizid wirksam ist. Die anderen Isomeren verfügen nur über eine geringe Wirksamkeit und sind ein unerwünschter Begleitstoff der Lindan-Herstellung. Dieser hohe Anteil von ca. 85% Abfallisomeren wurde in der Regel deponiert oder verbrannt. Lindan kann aus dem Isomerengemisch durch Extraktion mit Methanol in 99%iger Reinheit gewonnen werden. Die restlichen 1% entfallen auf die anderen Isomere. Die Abtrennung des reinen Lindans ist für den Einsatzzweck aber nicht unbedingt notwendig, da auch das Gemisch mit einem Wirkstoffanteil von 15% als Insektizid verwendbar ist.

Lindan wurde bevorzugt zur Bekämpfung von beißenden und saugenden Insekten im Obst-, Garten- und Ackerbau, z.T. auch in der Forstwirtschaft angewendet sowie zur Bekämpfung von Hygieneschädlingen in leeren Vorratslagern und im medizinischen Bereich.



Hexachlorbenzol (HCB)

Die gezielte Herstellung von Hexachlorbenzol erfolgt über die Chlorierung von niedriger chlorierten Benzolen. Die Reaktion ist die Grundlage für die Produktion des als Holzschutzmittel verwendeten Pentachlorphenols. Bei der industriellen Chlorierung von Kohlenwasserstoffen kann Hexachlorbenzol als Nebenprodukt entstehen, wie z.B. bei der Synthese von Tetrachlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorkohlenstoff.



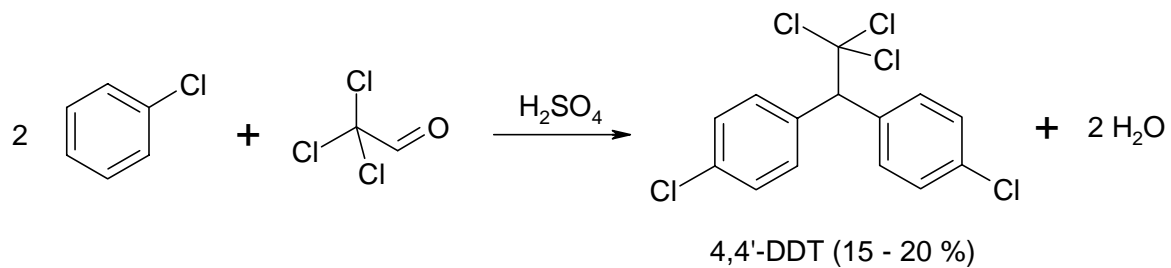
Bei der Verbrennung chlorhaltiger Produkte (z.B. in Müllverbrennungsanlagen) kann Hexachlorbenzol gebildet werden, ebenso kann es durch den Einsatz von mit HCB verunreinigten Pestiziden in die Umwelt gelangen.

Anwendungen fand HCB als Fungizid, wobei es früher vorwiegend als Beizmittel für Saatgut gegen Stink- und Steinbrand sowie als Bodenbehandlungsmittel gegen Zwergbrand eingesetzt wurde. HCB ist ein wichtiges Ausgangsprodukt zur Herstellung anderer organischer Chlorverbindungen und diente auch als Zusatz für Holzschutzmittel. In größerer Menge wurde HCB als Flammenschutzmittel und als Weichmacher verwendet. In pyrotechnischen Erzeugnissen wie Leucht- und Nebelkerzen kann HCB enthalten sein. Nach Einschätzungen gelangen 20 bis 100% der produzierten Menge in die Umwelt, über die Auswirkungen ist aber wenig bekannt.

4,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan = 4,4'-DDT = p,p'-DDT

Das DDT wurde bereits 1874 von *Othmar Zeidler* synthetisiert, die insektizide Wirkung aber erst 1940 durch *Paul Müller* entdeckt. DDT wird durch Hydroxyalkylierung von Chloral (Trichloracetaldehyd) mit Chlorbenzol hergestellt. Die Ausbeute am gewünschten Produkt 4,4'-DDT beträgt nur ca. 15 bis 20%, da es zu einer Isomerenverteilung kommt. Die anderen 60 bis 80% entfallen auf 2,4'- (o,p') und 2,2'-DDT (o,o'). Das erhaltene Produktgemisch wird anschließend gereinigt, so dass das verwendete technische DDT einen Anteil von ca. 80 bis 85% 4,4'-DDT enthält.

Seit Beginn der vierziger Jahre wurde DDT in großtechnischem Maßstab hergestellt und über 25 Jahre weltweit intensiv als Insektizid in der Landwirtschaft und sehr wirkungsvoll zur Bekämpfung der Überträgerinsekten von tropischen Krankheiten (Malaria, Schlafkrankheit, Fleck- und Gelbfieber) eingesetzt. Es ist ein Kontaktgift, welches bei Berührung leicht durch die Haut dringt und im Körper die Nervenenden und das Zentralnervensystem schädigt und schließlich die Insekten abtötet. Die Vorteile von DDT liegen in der guten Dauer- und Breitenwirkung und einer geringen Phytotoxizität. Ebenso besitzt es nur eine geringe akute Toxizität gegenüber Warmblütern. Beim Menschen beobachtet man nach Aufnahme von 300 bis 500 mg als erste Symptome Schweißausbrüche, Störungen der Sensibilität an Lippen und Zunge sowie Kopfschmerzen und Übelkeit.



Ein großer Nachteil von DDT ist, dass es bei wiederholter Anwendung zur Immunität (Resistenz) gegenüber den Schadinsekten führt und ein Zwang zum Einsatz von immer größer werdenden Wirkstoffmengen besteht.

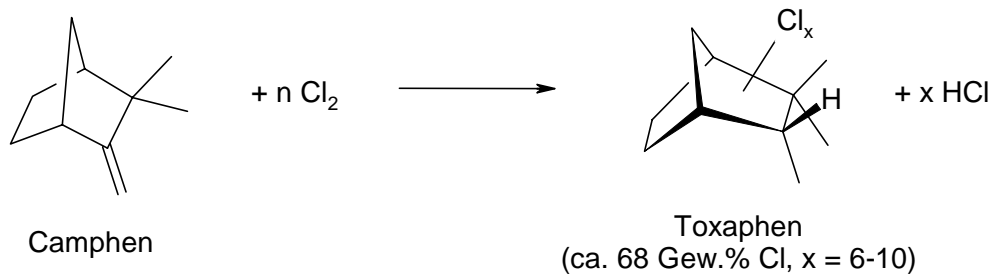
In den meisten Industriestaaten wurde die Produktion und Anwendung von DDT ab etwa Ende der sechziger Jahre verboten. In tropischen Ländern der Dritten Welt wird DDT weiterhin produziert und vorwiegend zur Malaria-Bekämpfung verwendet, weil geeignete Ersatzstoffe um ein Vielfaches teurer und z.T. deutlich toxischer sind. Der bereits frühe Beginn von Anwendungsverböten für DDT gibt Hinweise auf die Gefährlichkeit des Stoffes für die Umwelt, welche in einer hohen Persistenz in allen Umweltmedien und seinen nicht kalkulierbaren Langzeitwirkungen liegt. Die weitverbreitete Anwendung in großen Einsatzmengen führte zu einem weltweiten Vorkommen von DDT-Kontaminationen. Es ist sogar im Schnee der Antarktis nachweisbar. Bis zum Ende der sechziger Jahre wurden nach Schätzungen bis zu zwei Millionen Tonnen DDT ausgebracht.

Toxaphen (Camphechlor)

Toxaphen ist keine einheitliche Substanz, sondern eine komplexe Mischung aus mehr als 200 chlorierten C₁₀-Terpenen, die durch Chlorierung des natürlich vorkommenden Camphens hergestellt wird (Verwandter des Camphers und tritt in Nadelhölzern auf). Die Chlorierung einer 20%igen Lösung von Camphen in Tetrachlorkohlenstoff wird dabei als Photoreaktion unter UV-Bestrahlung und mehrstündigem Einleiten von Chlor durchgeführt. Das Endprodukt mit einem Chlorgehalt von 67 bis 69% gelangt ohne weitere Reinigung in den Handel. Durch direkte Chlorierung von α -Pinen wird großtechnisch ein nahezu identisches Gemisch (Handelsname Strobane) erhalten.

Das Gemisch enthält u.a. polychlorierte Monoterpene, von denen mehr als 75% unterschiedlich hoch chlorierte Bornanderivate sind. Weitere Komponenten sind chlorierte Camphene und Tricyclene. Eine genaue Formel kann nicht angegeben werden, die empirische Zusammensetzung ist C₁₀H₁₀Cl₈ bei einer errechneten Molmasse von 414. Das technische Toxaphen

kann durch Umkristallisation aus Methanol in einen öligen und einen kristallinen Bestandteil getrennt werden, die sich physikalisch und chemisch unterscheiden sowie ein verschiedenes Wirkungsspektrum aufweisen. Der kristalline Anteil ist gegenüber Senfkäfern unwirksam, wobei die ölige Fraktion Wirkung zeigt. Gegenüber Fliegen ist die ölige Fraktion um den Faktor 2 weniger wirksam als die kristalline Fraktion.

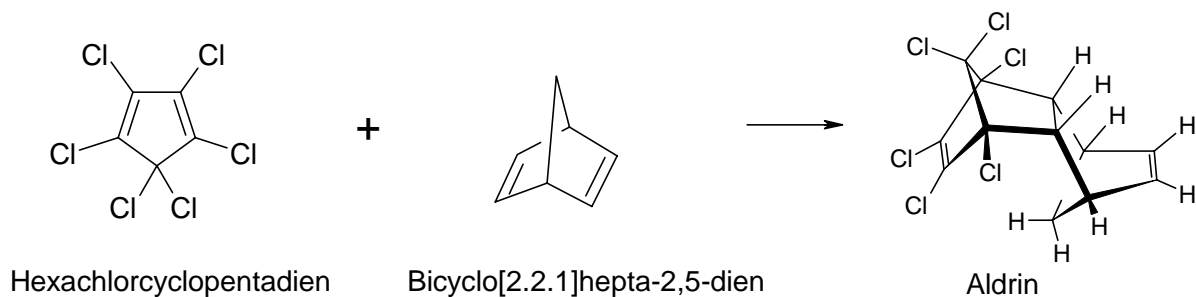


Toxaphen wurde 1945 in den USA bei Hercules Powder (Inc.) entwickelt. Es ist ein nicht-systemisches Insektizid, vorwiegend mit Fraßgiftwirkung, und besitzt zusätzlich schwach herbizide und rodentizide Eigenschaften. Es diente zur Bekämpfung von beißenden Insekten im Obst- und Ackerbau, überwiegend gegen Tipularlarven und Rapsglanzkäfer sowie zur Bekämpfung von Mäusen durch Flächenbehandlung. Im Ausland wurde es auch gegen Heuschrecken und Schädlinge im Baumwollanbau eingesetzt. Vor allem in den USA war es eines der am häufigsten verwendeten Pestizide in den sechziger und siebziger Jahren, da es sehr wirksam und preiswert zu produzieren ist. Es diente auch als Ersatz für andere chlorierte Insektizide wie DDT, die ab dieser Zeit bereits verboten wurden.

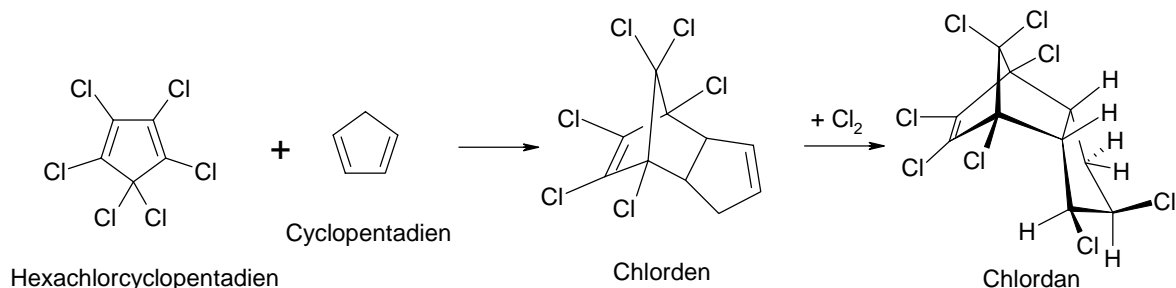
Chlorierte Cyclodiene: Aldrin, Chlordan, Dieldrin, Endrin, Heptachlor und Mirex

Die Grundlage zur Herstellung dieser Pestizide ist das Hexachlorcyclopentadien, welches als elektronenarmes Dien jeweils mit einem elektronenreichen Dien in einer Diels-Alder-Reaktion zu einem Addukt umgesetzt wird. Die gebildeten Produkte Aldrin, Chlordan, Dieldrin, Endrin, Heptachlor und Mirex werden als chlorierte Cyclodiene bezeichnet.

Aldrin wird durch Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien hergestellt. Die Synthese wurde erstmalig 1944 in den USA durchgeführt. In der Umwelt entsteht es als Abbauprodukt von Dieldrin. Aldrin ist ein breit wirkendes Insektizid, welches besonders gegen Bodenschädlinge und Baumwollpest sowie gegen Heuschrecken eingesetzt wurde.



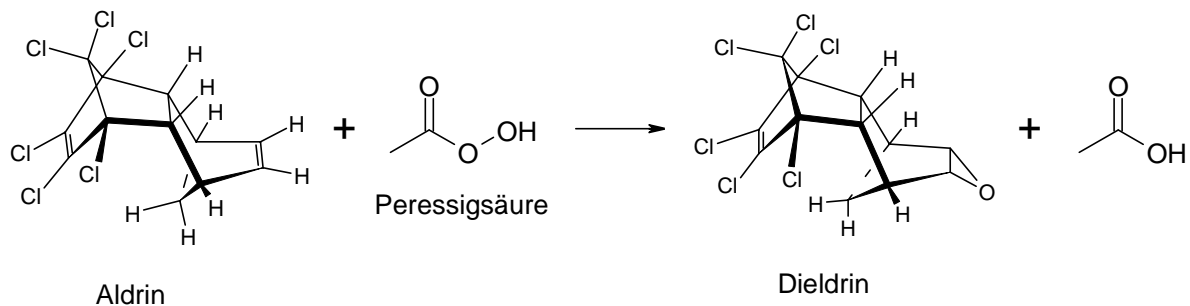
Chlordan ist ein von *J. Hyman* 1944 synthetisiertes breit wirkendes Insektizid zur Bekämpfung von Bodenschädlingen. Die chemische Bezeichnung ist 1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan, der exakte IUPAC-Name lautet: Octachlortetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecadien. Die Synthese erfolgt über die Zwischenstufe Chlorden, welche durch Addition von Cyclopentadien an Hexachlorcyclopentadien erhalten wird. In einer abschließenden Hochtemperatur-chlorierung unter Druck wird Chlordan gebildet. Technisches Chlordan ist eine Mischung von mehr als 26 verschiedenen Komponenten, der Chlorgehalt beträgt 64 bis 67%. Die Hauptbestandteile sind α - und γ -Chlordan, Heptachlor und Nonachlor.



Dieldrin kann durch Oxidation des Aldrins zum Epoxid, z.B. mit Peressigsäure, erhalten werden. Die chemische Bezeichnung ist 1,2,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-*endo-exo*-5,8-dimethanonaphthalin. Im Organismus kann es ebenfalls durch Oxidation von Aldrin gebildet werden.

Dieldrin ist ein von *J. Hyman & Company* 1948 eingeführtes nicht-systemisches Insektizid, welches im Vergleich zu Aldrin weniger flüchtig und länger wirksam ist. Es fand Anwendung als Kontakt- und Fraßgift vorwiegend im Anbau von Baumwolle. Es hat hochtoxische Eigenschaften, insbesondere für Wasserorganismen, kann aber auch beim Menschen schwere Ver-

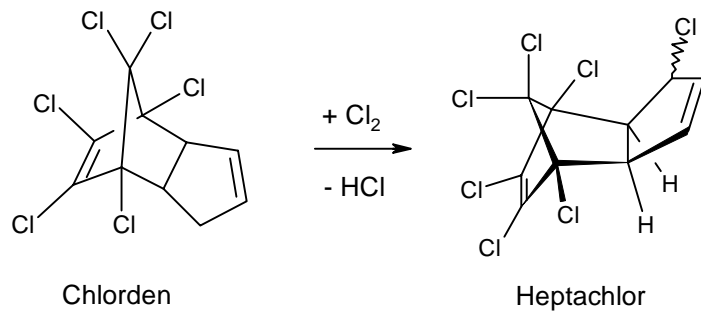
giftungen verursachen. Dieldrin wurde z.T. ähnlich wie DDT zur Bekämpfung von Anopheles-Mücken und Tse-Tse-Fliegen eingesetzt, führte aber ebenfalls zur Resistenz-Bildung.



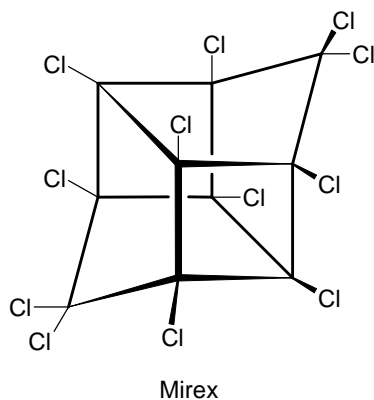
Endrin ist eine stereoisomere Verbindung zum Dieldrin, welche in seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften sehr ähnlich ist, aber eine stärkere insektizide Wirkung besitzt. Die chemische Bezeichnung ist 1,2,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-endo-endo-5,8-dimethano-naphthalin. Synthetisch kann Endrin als Additionsprodukt von Hexachlorcyclopentadien und Vinylchlorid mit Cyclopentadien und nachfolgender Oxidation z.B. mit Peressigsäure erhalten wird. Die Epoxidierung von Isodrin (ein Isomer des Aldrins) mit Peressigsäure oder Perbenzoesäure liefert ebenso Endrin. In der Umwelt entsteht es durch den Abbau von Dieldrin.

Endrin wurde von J. Hyman & Company 1951 eingeführt, das Anwendungsgebiet war der Einsatz als nicht-systemisches Insektizid, Akarizid und Rodentizid für Getreideflächen. Ein breites Anwendungsgebiet lag im Baumwollanbau als Monosubstanz, z.T. auch in Kombination mit anderen Insektiziden.

Heptachlor wurde in den USA 1952 als Insektizid registriert, die kommerzielle Produktion begann 1953. Die chemische Bezeichnung ist 1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden. Es wird aus dem Zwischenprodukt Chlorden (siehe Synthese von Chlordan) hergestellt, welches radikalisch mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxid oder gelöst in Benzol durch Einleiten von Chlor unter Lichtausschluss in Gegenwart eines Hilfsstoffs (0.5 bis 5.0% „Fuller-Erde“) chloriert wird. Es ist ein nicht-systemisch wirkendes Insektizid mit Kontakt- und Fraßwirkung gegen Termiten, Ameisen, Bodeninsekten und Hygieneschädlinge.



Mirex ist eine sehr stabile Käfigstruktur mit einem extrem hohen Schmelzpunkt (485 °C, Zersetzung), welche aus zwei Äquivalenten Hexachlorcyclopentadien durch Umsetzung mit Aluminiumtrichlorid synthetisiert wird. Die chemische Bezeichnung ist Dodecachlor-octa-hydro-1,3,4-metheno-1*H*-cyclobuta[c,d]pentalen, es handelt sich um ein perchloriertes Derivat des Bishomocubans.



Es ist ein Insektizid, welches in Europa nicht eingesetzt wurde. In den südöstlichen Staaten der USA wurde es zur Bekämpfung von Feuerameisen verwendet. Mirex hat eine gute Wirksamkeit als Fraßgift in Ameisenködern, als Kontaktgift ist es nur wenig wirksam. Außer zur Insektenbekämpfung ist ein Einsatz als Flammenschutzmittel in verschiedenen Materialien wie Gummi, Papier und Kunststoffen möglich.

Toxikologie und (Wirkungsmechanismen) von POPs

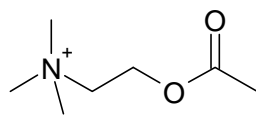
Zahlreiche der als POPs bezeichneten, in der Regel chlorhaltigen organischen Verbindungen wurden als Pestizide eingesetzt. Die in diesem Kapitel beschriebenen Pestizide sind Insektizide, d. h. sie besitzen eine erwünscht toxische Wirkung gegenüber (Schad-)Insekten. Innerhalb der großen Stoffklasse von Insektiziden verschiedener chemischer Struktur gehören die Substanzen DDT, Lindan und die chlorierten Cyclodiene zur Untergruppe der chlorierten

Kohlenwasserstoffe. Andere Insektizide sind z.B. Phosphorsäureester, Carbamate oder Pyrethrum-Derivate. In der Umwelt vorhandene Belastungen durch chlorhaltige POPs können über die Nahrungskette in den Organismus aufgenommen werden, wo sie aufgrund ihrer Persistenz und Fettlöslichkeit vorwiegend in Fettgeweben gespeichert werden. Diese Anreicherungen von Schadstoffen bleiben eine lange Zeit bestehen (Langzeitdepot). Ein Beispiel dafür ist die erhöhte Sterberate von Säugern und Vögeln, die längere Zeit niedrige Dosen von DDT aufgenommen haben und deren Nahrungszufuhr dann verringert wurde. Die dann einsetzende Mobilisierung von Fettreserven führt zur Freisetzung von dort gespeichertem DDT, so dass im Blut die Konzentration auf kritische Werte ansteigt und toxische Effekte auslöst.

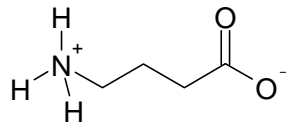
Die Toxizität von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit insektiziden Wirkungen ist prinzipiell darauf zurückzuführen, dass diese Substanzen die Systeme und Mechanismen zur Weiterleitung von Nervensignalen im Organismus beeinflussen. Im Vergleich zu Dioxinen, welche an den Ah-Rezeptor binden (vgl. Kapitel über PXDD/F), wirken die chlorierten Pestizide damit auf einer anderen Ebene.

Die Nervenzelle hat die Aufgabe, ankommende Signale bzw. Reize zu empfangen, weiterzuleiten und zu übertragen. Die Wirkungsmechanismen sind vergleichsweise kompliziert, es werden sowohl Reize in Form elektrischer Signale weitergeleitet als auch auf chemischem Wege übertragen bzw. beide Mechanismen miteinander kombiniert. Eine wichtige Rolle zur elektrischen Übertragung spielen Mechanismen der Polarisation und Depolarisation der Zellmembranen über die Konzentration anwesender Natrium- und Kalium-Ionen mit Hilfe einer enzymatisch gesteuerten Na^+/K^+ -Pumpe. An diesen Systemen beteiligt sind auch Ca^{2+} -Ionen, welche für die Funktion von Enzymen zur Bereitstellung von ATP wichtig sind.

Eine wesentliche Rolle im komplizierten Übertragungsmechanismus des Nervenreizes spielt die Ausschüttung chemischer Botensubstanzen, der sog. Neurotransmitter, welche im Nervensystem der chemischen Signal- und Informationsübertragung dienen. Zwei wichtige Neurotransmitter sind Acetylcholin und γ -Aminobuttersäure.



Acetylcholin



gamma-Aminobuttersäure
(GABA)

Beide Neurotransmitter haben eine entgegengesetzte Funktion: Acetylcholin ist ein erregender Neurotransmitter und leitet einen empfangenen Reiz chemisch weiter, γ -Aminobuttersäure ist ein hemmender (inhibitorischer) Neurotransmitter.

Der Eingriff der Insektizide in das Nervensystem erfolgt in einer Weise, indem sie entweder zu einer Beeinflussung der elektrischen Signale führen oder die Ausschüttung der Neurotransmitter verändern. Durch diese Effekte kommt es in beiden Fällen entweder zur Unterbindung oder einer verstärkten Weiterleitung von Nervensignalen. Die dadurch ausgelösten Fehlfunktionen führen mehr oder weniger rasch zum Tod des betroffenen Organismus.

4,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan = 4,4'-DDT = p,p'-DDT

Der genaue Wirkungsmechanismus von DDT ist bisher nicht restlos bekannt. Der Hauptangriffspunkt liegt aber im zentralen Nervensystem, so dass es als Nervengift anzusehen ist. Es führt vermutlich zur Störung des Energiehaushaltes, welcher für die Funktion der Na^+/K^+ -Pumpe und damit für den Mechanismus der elektrischen Reizübertragung notwendig ist. Die äußeren Symptome deuten auf eine vorübergehende Erleichterung der Reizübertragung hin, der anschließend eine Blockierung folgt. In seinem toxischen Verhalten zeigt DDT dabei einen negativen Temperaturkoeffizienten, d. h. seine Toxizität nimmt mit sinkender Temperatur zu. Im Organismus wird DDT zu zahlreichen Metaboliten abgebaut, die ebenfalls schädliche Wirkungen auf den Organismus ausüben. Im Organismus von Säugetieren und Menschen wird DDT zum einen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem aliphatischen Teil des Moleküls in das Ethylenderivat p,p'-DDE (4,4'-Dichlordiphenyldichlorethylen) umgewandelt und zum anderen reaktiv zum Ethanderivat p,p'-DDD (4,4'-Dichlordiphenyldichlorethan) dechloriert, welches über mehrere Stufen in die entsprechende Essigsäure p,p'-DDA (4,4'-Dichlordiphenylessigsäure) umgewandelt wird. Die Metaboliten DDD und insbesondere DDE sind noch persistenter als das Ausgangsmaterial DDT. Das im Vergleich mit p,p'-DDD wesentlich stabilere p,p'-DDE kann durch Ringhydroxylierung weiter metabolisiert

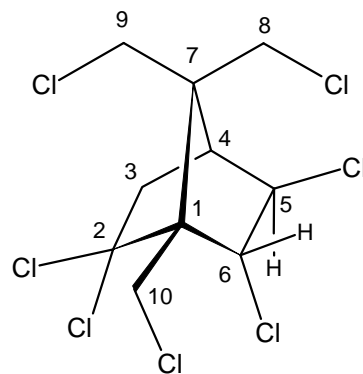
werden. Neuerdings gibt es Hinweise darauf, dass das DDT auch eine endokrine Wirkung (Hormonaktivität) auf den tierischen und menschlichen Organismus besitzt.

Toxaphen (Camphechlor)

Toxaphen wirkt wie andere insektizide Chlorkohlenwasserstoffe primär als Nervengift, darüber hinaus wird die Aktivität von mikrosomalen Leberenzymen reversibel induziert. Im menschlichen Organismus tritt als charakteristisches Vergiftungssymptom eine diffuse Stimulation des Zentralnervensystems auf. Bei extrem hohen Dosen wurde im Tierversuch eine Häufung von Leberkrebs beobachtet.

Über die Toxizität einzelner Komponenten im technischen Toxaphen ist nur wenig bekannt, die akute Toxizität von Toxicant B und einigen seiner Derivate wurde näher untersucht. Toxicant B ist mit einem Gehalt von ca. 3% eine der Hauptkomponenten im Gesamtgemisch, es hat die chemische Bezeichnung 2,2,5-*endo*-6-*exo*-8,9,10-Heptachlorbornan. Die Toxizität von Verbindungen, die durch Einführung eines zusätzlichen Chloratoms in Toxicant B entstehen, hängt von der Stellung dieses Atoms im Bornangerüst ab, sie nimmt in der Reihe 9-Cl > 8-Cl > Toxicant B > 3-*exo*/5-*endo*-Cl bzw. 10-Cl ab.

Aquatische Organismen reagieren besonders empfindlich auf Toxaphen. Bei Tests mit 10 verschiedenen Insektiziden auf der Basis Chlorkohlenwasserstoffe an vier Fischarten war Toxaphen nach Endrin die Substanz mit der höchsten Toxizität. Warmblüter sind gegenüber Toxaphen relativ unempfindlich.



Toxicant B

Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan)

Bei Lindan wird ein positiver Temperaturkoeffizient der Toxizität beobachtet, d. h. die Toxizität nimmt mit steigender Temperatur zu. Es wirkt im Vergleich zu DDT auch an einer

anderen Stelle im komplizierten Übertragungsmechanismus des Nervenreizes. Die Wirkung des Lindans im Organismus liegt in der Beeinflussung der Ausschüttung von Neurotransmittern, wobei die Besetzung des γ -Aminobuttersäure-Rezeptors vermutet wird. Durch die Blockierung dieses hemmenden Neurotransmitters wird dafür gesorgt, dass ein ständiger Reiz vorhanden ist. Im menschlichen Organismus führt eine Dauerreizung des Nervensystems zu Schweißausbrüchen, Erbrechen, Krämpfen und schließlich zu Atemlähmungen und Kreislaufkollaps, da das angelagerte Insektizid nicht oder nur sehr langsam von den Rezeptoren wieder abgelöst werden kann.

Chlorierte Cyclodiene

Diese Stoffe zeigen ebenfalls einen positiven Temperaturkoeffizienten, die Wirkungsmechanismen sollen denen von Lindan ähnlich sein, so dass durch Blockierung der hemmenden Neurotransmitter eine ständige Reizung vorliegt.

Literatur

B. J. Alloway, D. C. Ayres; Schadstoffe in der Umwelt. Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford; 1996.

Sub Ramamoorthy, Sita Ramamoorthy; Chlorinated Organic Compounds in the Environment. Lewis Publishers, Boca Raton, New York; 1997.

W. Klöpffer, M. Scheringer; Persistente Organische Schadstoffe (Einführung Beitragsserie POPs). Z. Umweltchem. Ökotox., **12**, 307-309 (2000).

D. Angerhöfer, G. Fingerling, M. Coelhan, H. Parlar; Toxaphen in der Umwelt Teil 1: Verhalten und Verbleib des Insektizids Toxaphen in der Umwelt. Z. Umweltchem. Ökotox., **10**, 37-59 (1998).

H. Parlar, G. Fingerling, G. Christ, M. Coelhan; Toxaphen in der Umwelt Teil 2: Analytik von Toxaphenrückständen. Z. Umweltchem. Ökotox., **10**, 109-122 (1998).