

Pestizide in der Umwelt

von Dr. Andreas Sonnenberg
und Prof. Dr. Manfred Sietz



Pestizide in der Umwelt

1. Begriffsbestimmungen und Klassifizierung
2. Strukturen ausgewählter Pestizide
3. Physikalisch-chemische Eigenschaften
4. Bedeutung in der chemischen Industrie
5. Synthesewege einiger Pestizide
6. Einsatz und Aufwandmengen
7. Wirkungsmechanismen
8. Metabolismus einiger Pestizide
9. Eintragspfade in die Umwelt
10. Der Fall „Agent Orange“
11. Bewertung und Diskussion
12. Weiterführende Literatur



Begriffserläuterungen

Unter Pestizide versteht man alle Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel, die dazu bestimmt sind:

- Kulturpflanzen und Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen und nichtparasitären Beeinträchtigungen zu schützen
- die Lebensvorgänge von Pflanzen zu beeinflussen, ohne ihrer Ernährung zu dienen (Wachstumsregler)
- das Keimen von Pflanzenerzeugnissen zu hemmen.

(Pflanzenschutzgesetz vom 15.09.1986)



Einteilung nach Wirkgruppen

- Akarizide (Mittel gegen Milben)
- Algizide (Mittel gegen Algen)
- Aphizide (Mittel gegen Blattläuse)
- Fungizide (Mittel gegen Pilze)
- Insektizide (Mittel gegen Insekten)
- Molluskizide (Mittel gegen Schnecken)
- Nematizide (Mittel gegen Nematoden)



Einteilung nach Wirkgruppen II

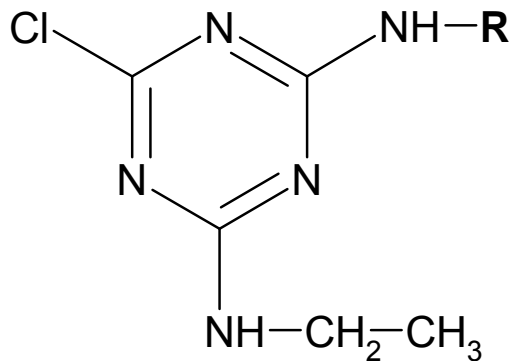
- Rodentizide (Mittel gegen Nagetiere)
- Virizide (Mittel gegen Viren)
- Abschreckmittel
- Bodenentseuchungsmittel
- Keimhemmer
- Saatgutbehandlungsmittel
- Wachstumsregler
- Wundverschlussmittel

Die weltweit größte Bedeutung haben die Herbizide, Fungizide und Insektizide. Sie machen 90 % aller Hergestellten Pestizide aus.

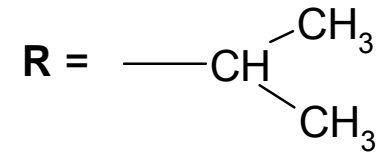


Strukturen ausgewählter *herbizider* Wirkstoffe I

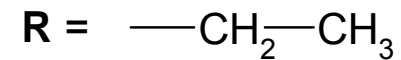
Triazin-Grundstruktur:



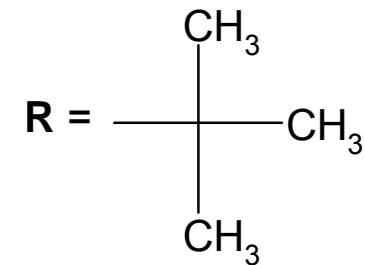
Atrazin:



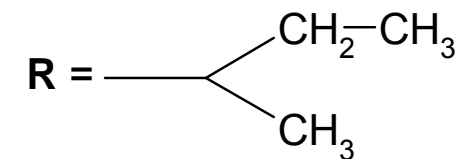
Simazin:



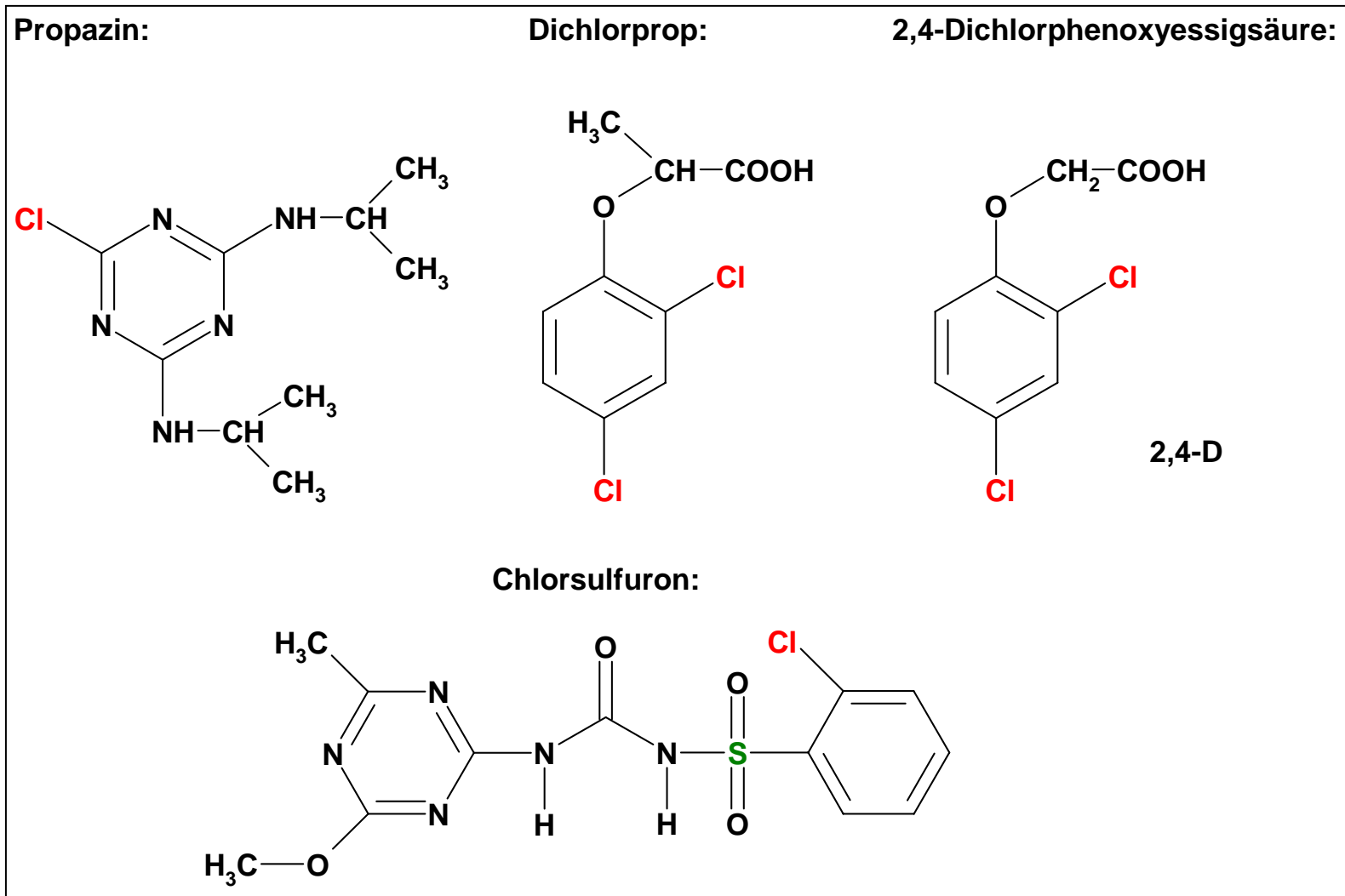
Terbutylazin:



Serbuthylazin:

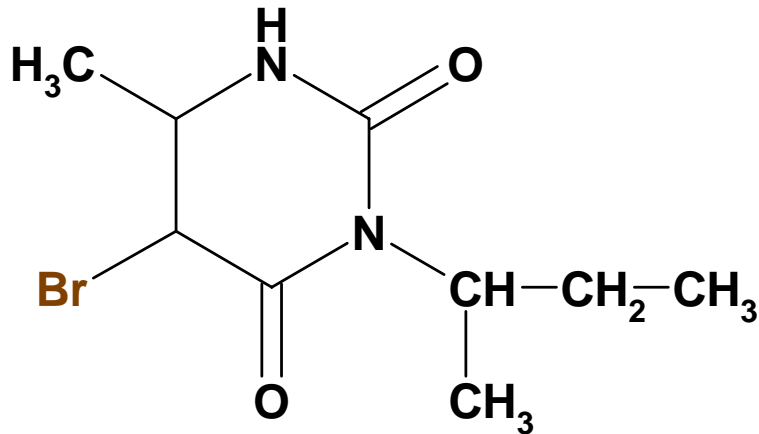


Strukturen ausgewählter *herbizider* Wirkstoffe II

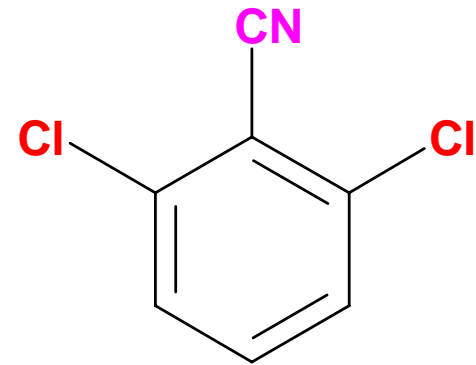


Strukturen ausgewählter *herbizider* Wirkstoffe III

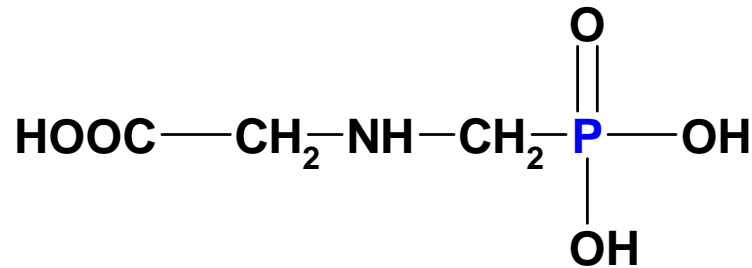
Bromacil:



Dichlobenil:

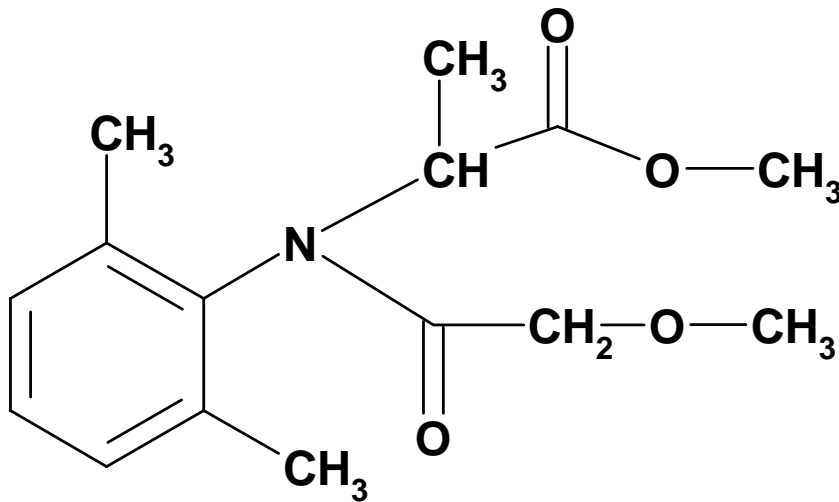


Glyphosphat:

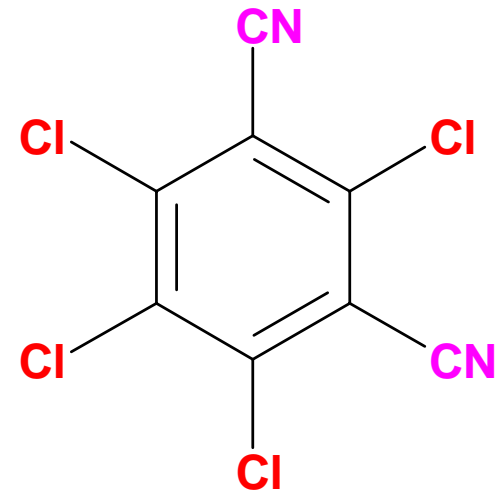


Strukturen ausgewählter *fungizider* Wirkstoffe

Metalaxyl:

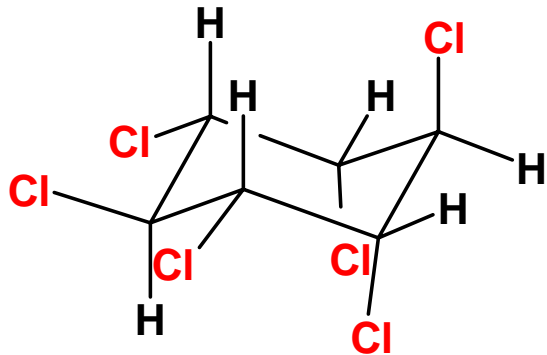


Chlorthalonil:

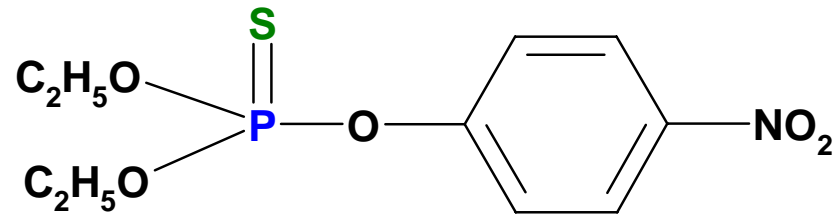


Strukturen ausgewählter *insektizider* Wirkstoffe

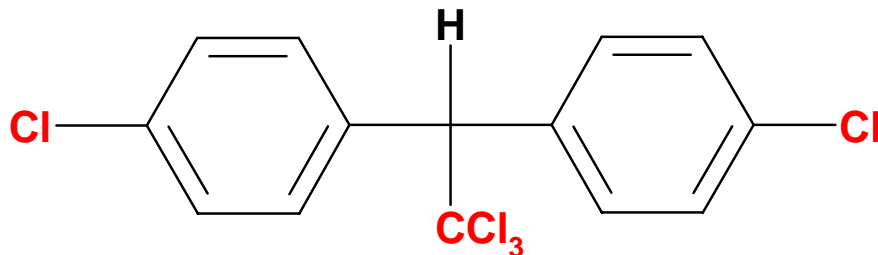
Lindan:



Parathion (E 605):



DDT (Dichloro-diphenyl-trichlorethan):



Physikalisch-chemische Eigenschaften der Wirkstoffe

- Dampfdruck (hPa, 20°C)
- Wasserlöslichkeit (g/L, 20°C)
- Henry-Konstante (Pa·m³/mol)
- Log K_{OW} (Oktanol-Wasser-Koeffizient)
- K_{OC} (Verteilung zwischen org.Substanz im Boden und Bodenflüssigphase)
- Halbwertszeit (DT50, Tage)



Wirkstoff	Dampfdruck	Wasserlöslichkeit	Henry-Konstante	Log K _{ow}	DT50 Boden
Herbizide					
Atrazin	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,033	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,34	40-60
Simazin	$8,1 \cdot 10^{-9}$	0,005	$3,4 \cdot 10^{-4}$	1,96	20-60
Terbuthylazin	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,0085	$4,1 \cdot 10^{-3}$	3,04	14-40
Sebuthylazin	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,0035			
Dichlorprop	$6,2 \cdot 10^{-7}$	0,62	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,062	3-12
Glyphosphat	$1,3 \cdot 10^{-5}$	15,7	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,0006	45-60
Hexazinon	$3,0 \cdot 10^{-7}$	33		4,0	5-130
Bromacil	$3,3 \cdot 10^{-7}$	0,86	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,87	140-240
Fungizide					
Metalaxyl	$2,9 \cdot 10^{-6}$	7,1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	1,65	21-35
Vinclozolin	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,0034	$1,1 \cdot 10^{-2}$	3,03	15
Insektizide					
Lindan	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,0056	$3,0 \cdot 10^{-1}$	3,76	400
Parathion	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,011	$2,0 \cdot 10^{-2}$	3,83	80

Quelle: DOMSCH 1992, HSDB 1999, MACKAY ET AL. 1997

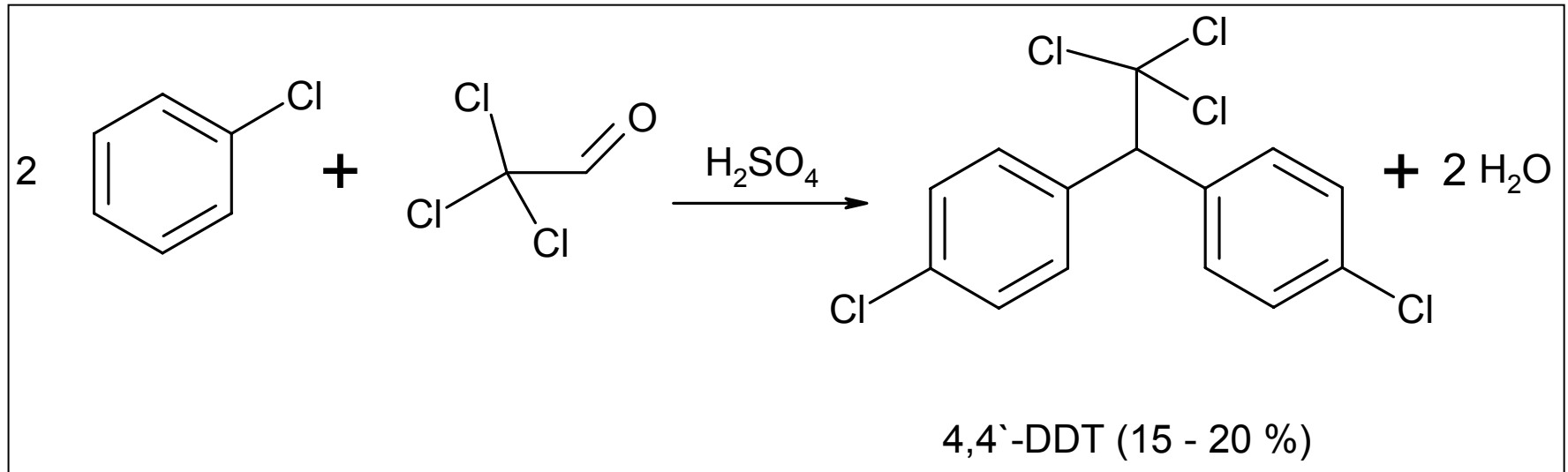


Bedeutung der Pestizide für die chemische Industrie

- Zugelassene Pestizide
 - Die Prüfung und Zulassung von Pestiziden obliegt der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA)
 - Nach Verabschiedung des Pflanzenschutzgesetzes 1986 ist die Zahl der zugelassenen Mittel bis 1993 zurückgegangen, um danach wieder anzusteigen
 - 1998 waren 1115 Mittel mit insgesamt 277 Wirkstoffen zugelassen
 - Davon entfielen 338 Mittel auf Herbizide, gefolgt von 257 Insektiziden und 257 verschiedene Fungizide

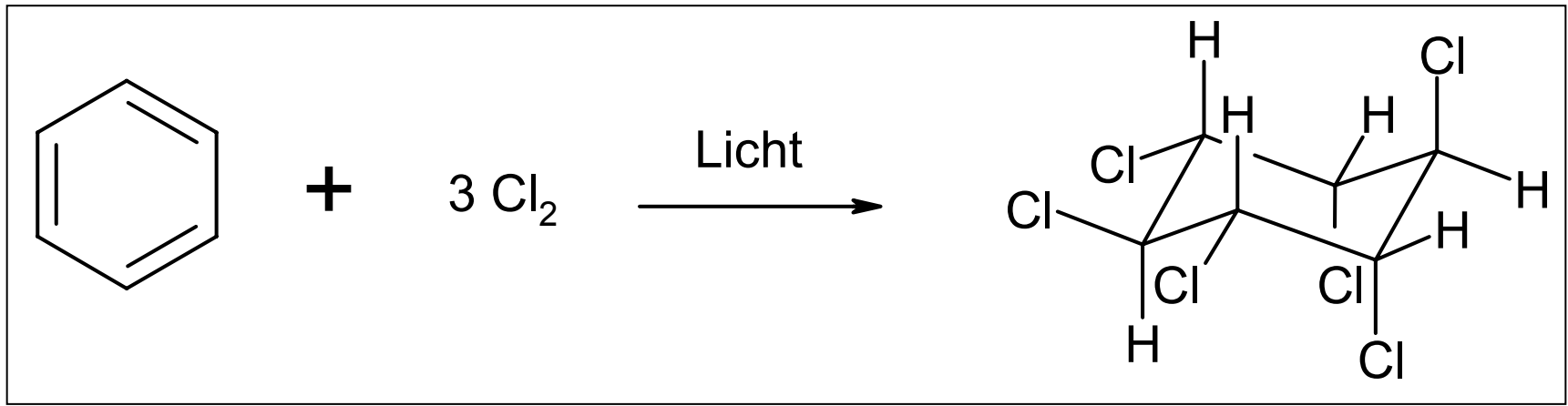


Syntheseweg von 4,4'-DDT



Die Ausbeute an 4,4'-DDT beträgt lediglich 15 – 20 %, da es zu einer Isomerenverteilung kommt. Die anderen 60 – 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 – 85 % 4,4'-DDT enthält.

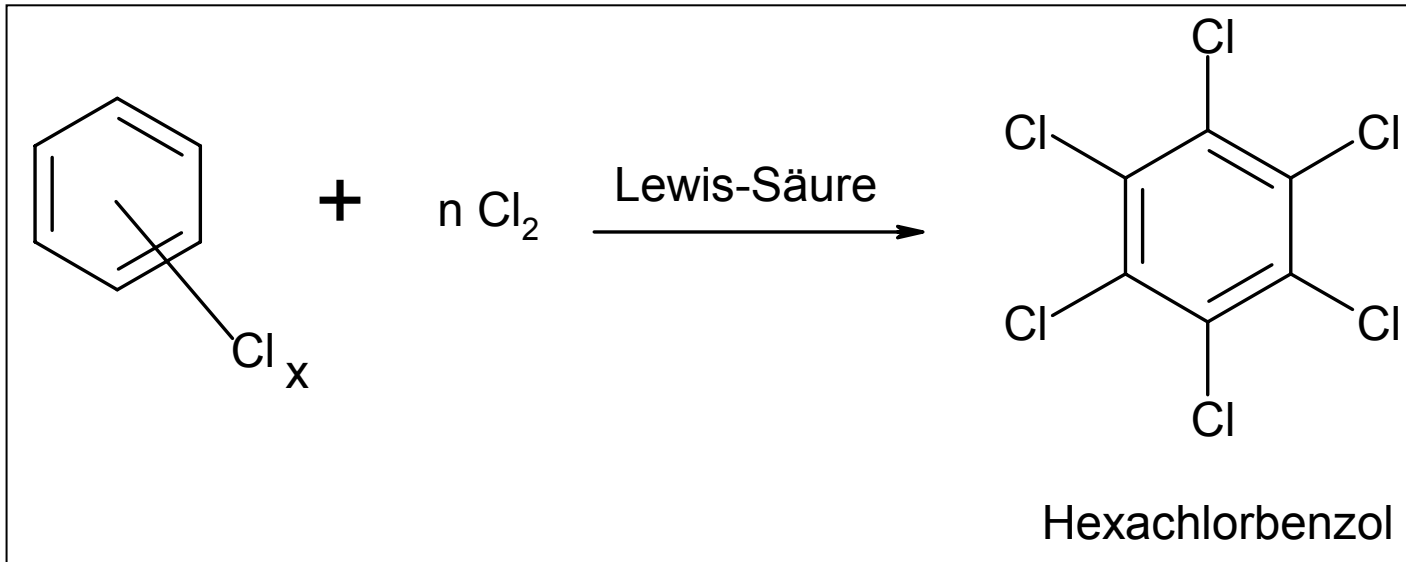
Syntheseweg von Lindan



Bei der radikalischen erschöpfenden Chlorierung von Benzol können 9 mögliche Isomere des Hexachlorcyclohexans mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ entstehen. Bei dieser Synthese entsteht zu ca. 15 % das γ -Isomer. Die anderen Isomere verfügen nur über eine geringe Wirksamkeit und sind unerwünschte Begleitstoffe, die verbrannt oder deponiert werden müssen.



Synthese von Hexachlorbenzol (HCB)



Die gezielte Herstellung von Hexachlorbenzol erfolgt über die Chlorierung von niedriger chlorierten Benzolen. Die Reaktion ist Grundlage für die Produktion des als Holzschutzmittel verwendeten Pentachlorphenols (PCP).

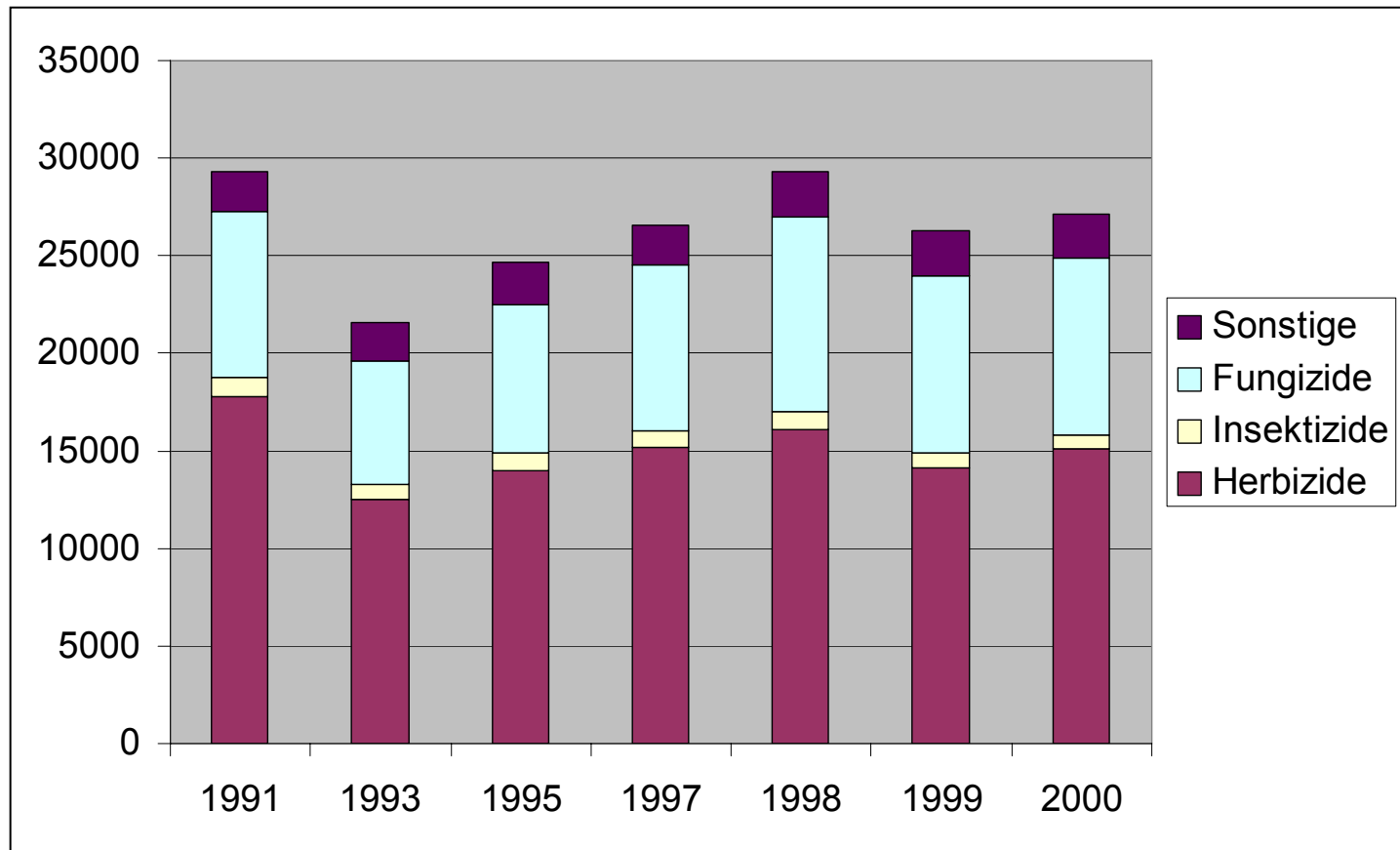
Zugelassene Pestizide und Absatzmengen in Deutschland 1998 nach Wirkungsbereichen. Quelle: BML 1999, SCHMIDT 2000

Wirkbereich	Anzahl der Mittel	Absatzmengen in t
Herbizide	338	17269
Insektizide	257	6276
Fungizide	216	10530
Rodentizide	83	84
Saatgutbehandlungsmittel	58	
Abschreckmittel	28	
Mittel zur Veredelung und zum Wundverschluss	30	
Wachstumsregler	51	3741 einschl. Keimhemmer
Molluskizide	24	155
Aphizide	8	
Zusatzstoffe	2	
Keimhemmer	4	3741 einschl. Wachst.reggl.
Sonstiger Schädlingsbekämpfungsmittel	12	
Nematizide	4	
Summe	1115	38025



Absatz von Pestiziden in Tonnen der IVA-Mitgliedsfirmen in Deutschland

Quelle: IVA 2001



Einsatz von Pestiziden

- 80 % aller Pestizide werden in Acker-, Obst- und Gartenbau sowie im Forst angewandt
- Auf öffentlichen Grünflächen werden offiziell keine Mittel mehr eingesetzt.
- Hauptanwendungen entfallen auf: Getreide, Zuckerrüben, Mais und Raps
- Herbizide sind besonders wirksam bei Winterweizen, Wintergerste, Zuckerrüben, Kartoffeln, Raps und Silomais
- Fungizide und Insektizide kommen neben dem Ackerbau vor allem im Erwerbsobst-, Wein- und Hopfenanbau zum Einsatz



Aufwandmengen

- Aufwandmengen pro Hektar Fläche haben sich im Laufe der Jahre verringert:
 - Ältere Phosphorsäureester: 500 g/ha
 - Neuere Pyrethroide: 10-100 g/ha
 - Sulfonyl-Harnstoff-Herbizide: 4-50 g/ha
 - Wegen der extrem hohen phytotoxischen Wirkung wurde Chlorsulfuron allerdings die Zulassung wieder entzogen
- Die Abnahme des **Wirkstoffaufwandes** ist nicht gleichbedeutend mit einer Abnahme der **Intensität** des chemischen Pflanzenschutzes
- Wenn trotz neuer Wirkstoffe und verbesserter Applikationstechnik mit niedrigerem Wirkstoffaufwand die Absatzmengen konstant sind und teilweise sogar steigen, deutet dies allerdings auf eine **starke Intensivierung** des chemischen Pflanzenschutzes hin.



Das dreckige Dutzend

- Aldrin (Insektizid)
- Chlordan (Insektizid)
- Dieldrin (Insektizid)
- DDT (Insektizid)
- Endrin (Insektizid)
- Heptachlor (Insektizid)
- Hexachlorbenzol (Fungizid)
- Mirex (Insektizid)
- PCBs
- PCDDs
- Polychlorierte Dibenzofurane
- Toxaphen (Insektizid)

Die Herstellung und Verwendung dieser zwölf organischen Stoffe wurde durch die POP- (persistent organic pollutants) oder Stockholmer Konvention vom 22. Mai 2001 weltweit verboten. Nachdem mit Frankreich der 50. Staat das UN-Abkommen ratifizierte, trat dieses am 17. Mai 2004 in Kraft. Einzelne Länder sollen jedoch mit einer Ausnahmegenehmigung die Anopheles-Mücke weiterhin mit DDT bekämpfen dürfen.



Wirkungsmechanismen von Organo-Chlor-Pestiziden I

- toxische Wirkung gegenüber (Schad-) Insekten
- auf Grund ihrer Persistenz und Fettlöslichkeit werden die Verbindungen im Fettgewebe von Lebewesen gespeichert (Langzeit-Depot)
- Substanzen greifen in Systeme und Mechanismen zur Weiterleitung von Nervensignalen im Organismus ein

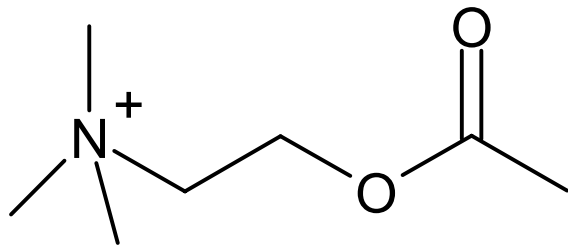


Wirkungsmechanismen von Organo-Chlor-Pestiziden II

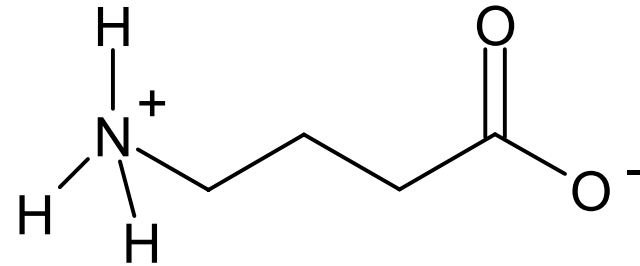
- Beteiligt an der Übertragung von Nervensignalen sind:
 - Na⁺/K⁺-Pumpe
 - Neurotransmitter Acetylcholin und GABA
 - Ca²⁺ und ATP
- Insektizide beeinflussen entweder die elektrischen Signale oder die Ausschüttung der Neurotransmitter
- Folgen: Unterbindung oder verstärkte Weiterleitung von Nervensignalen und Tod des betroffenen Organismus



Strukturen der Neurotransmitter

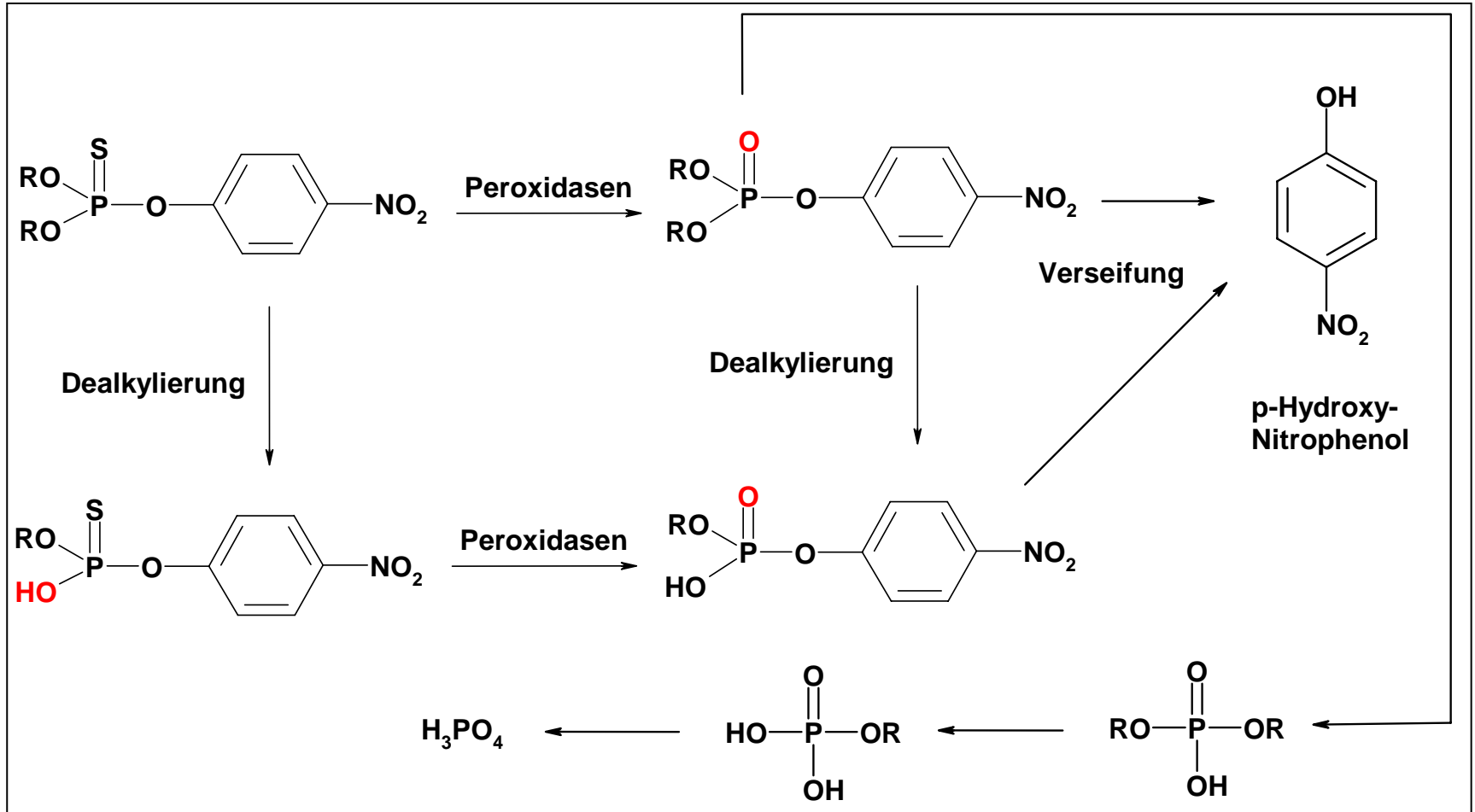


Acetylcholin



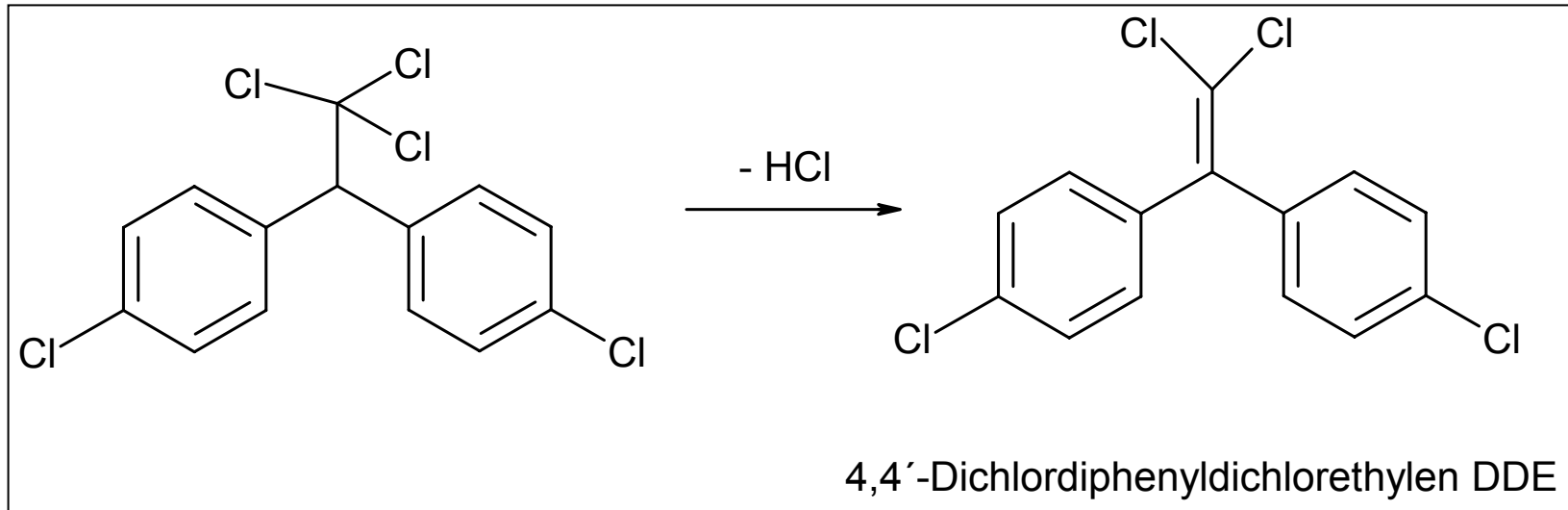
gamma-Aminobuttersäure (GABA)

Chemischer Abbau (Metabolismus) am Beispiel von Parathion

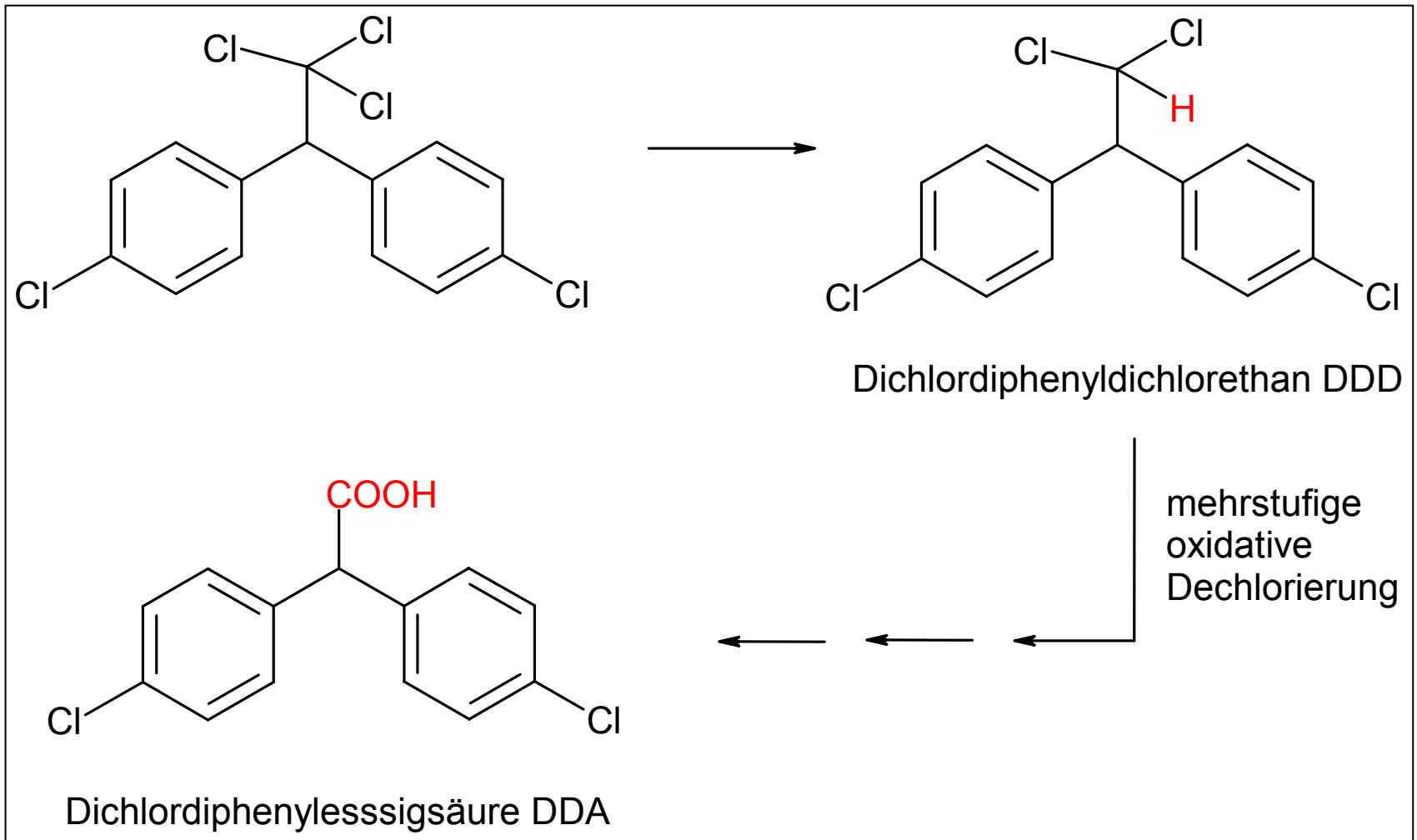


Metabolismus am Beispiel von DDT I

Im Organismus wird DDT zu zahlreichen Metaboliten abgebaut, die ebenfalls schädliche Wirkungen auf den Organismus ausüben. Der Metabolit DDE ist noch persistenter als das Ausgangsmaterial DDT.



Metabolismus von DDT II

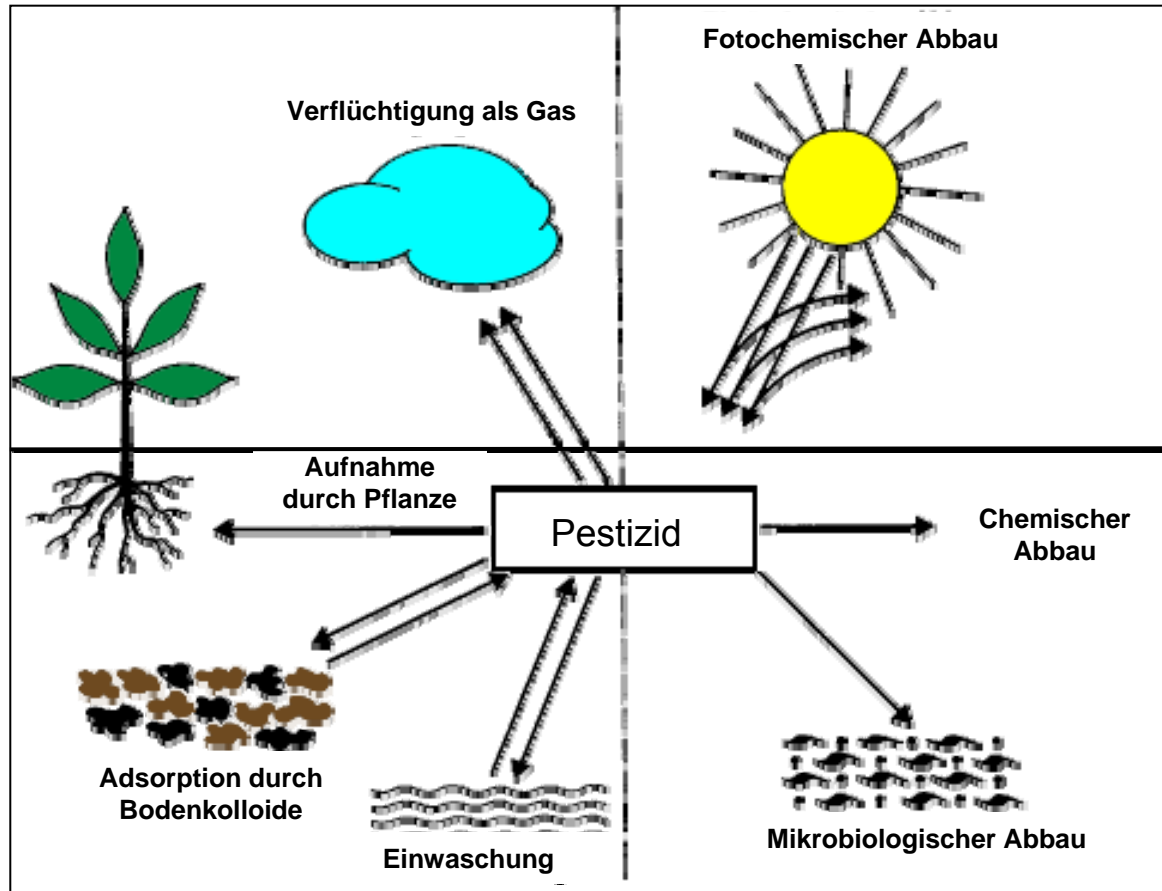


Eintragungspfade von Pestiziden in die Umwelt

- Oberflächenabfluss und Bodenabtrag
- Abfluss über Dränageanlagen
- Abdrift bei der Ausbringung
- Verdunstung mit nachfolgender trockener oder feuchter Deposition
- Winderosion
- Versickerung in tiefere Bodenschichten bis in das Grundwasser
- Direkteinträge oder Einträge über die Kanalisation in Gewässer durch unsachgemäße Anwendung und Handhabung

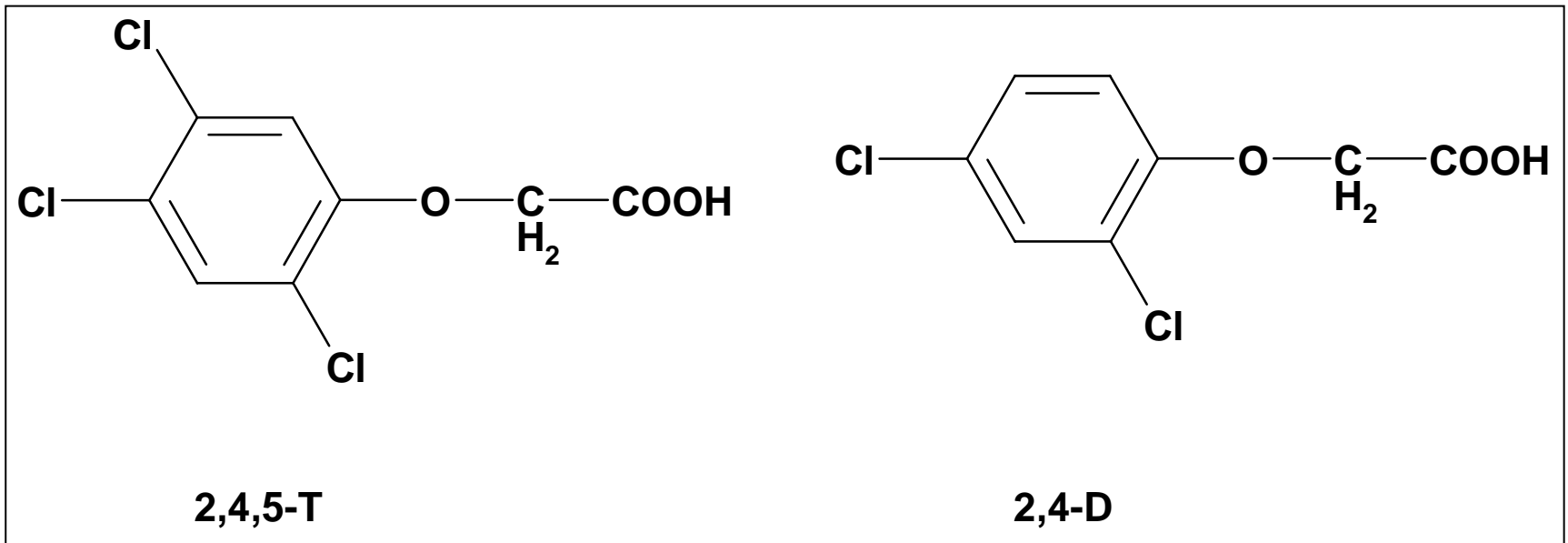


Schicksal von einmal ausgebrachten Pestiziden im Boden



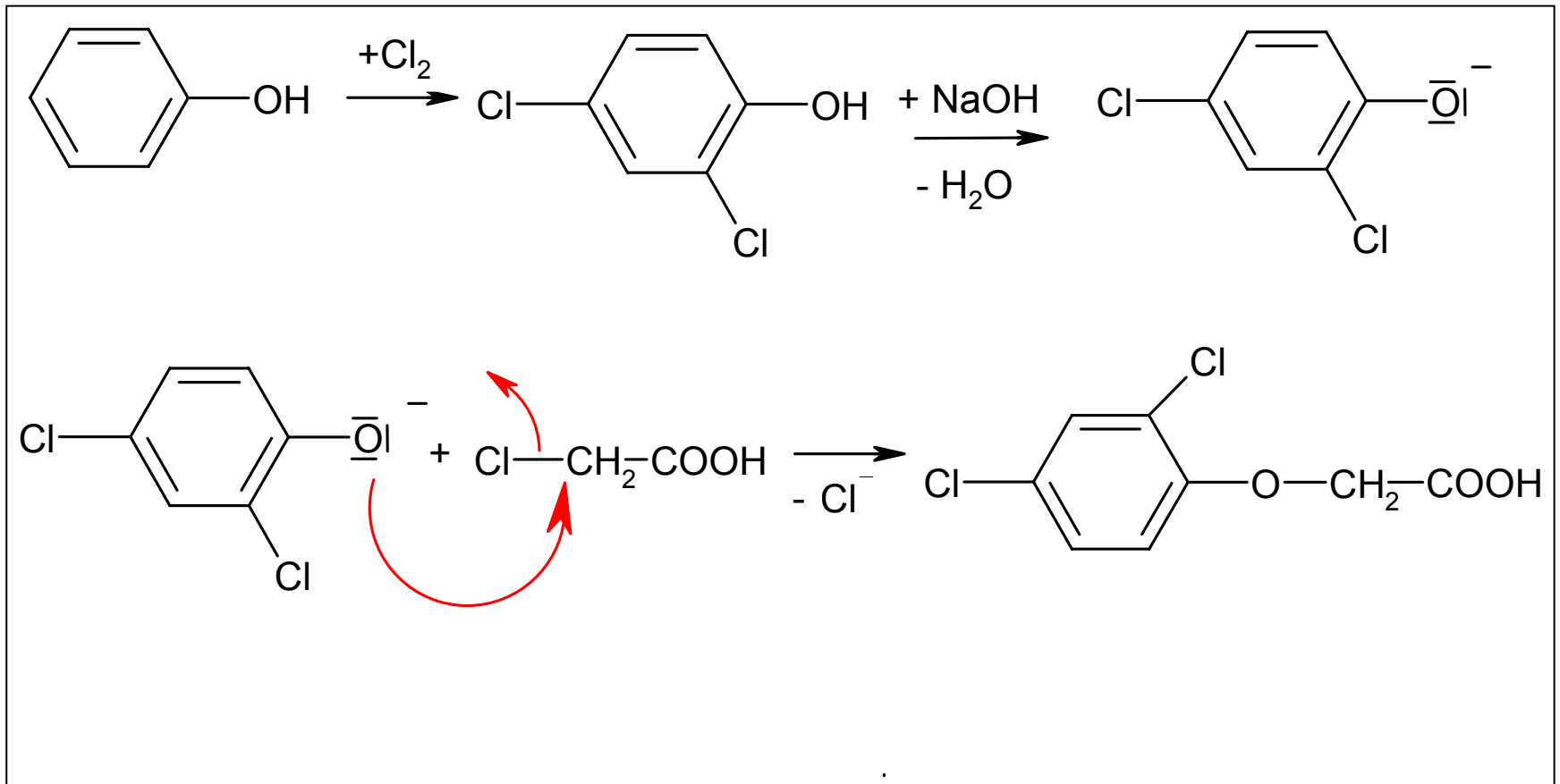
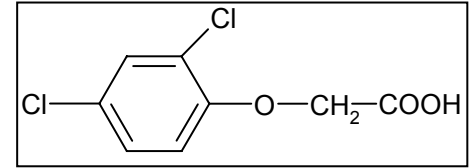
http://www.chemievorlesung.uni-kiel.de/1992_umweltbelastung/pesti4.htm

Der Fall „Agent Orange“

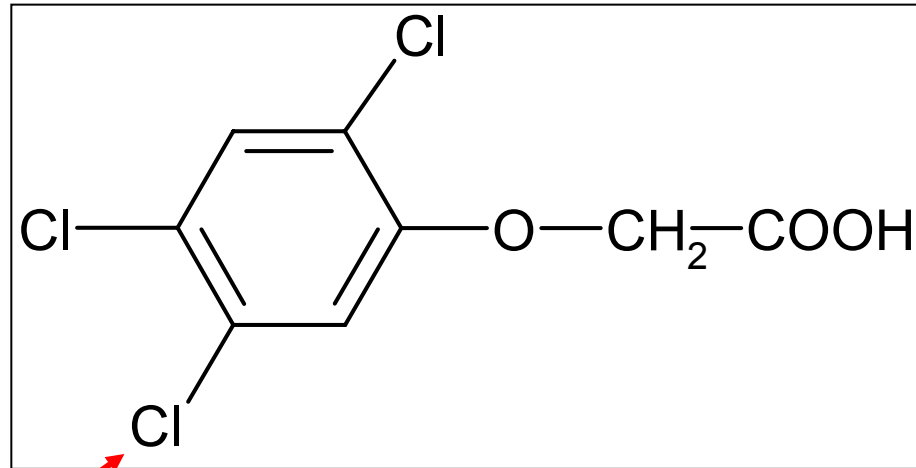


Ein 50/50-Gemisch aus 2,4,5-T (Trichlorphenoxyessigsäure) und 2,4-D (Dichlorphenoxyessigsäure) wurde als Entlaubungsmittel im Vietnam-Krieg eingesetzt. Es war teilweise mit bis zu 0,05 mg/kg mit Dioxin (2,3,7,8-TCDD) verseucht.

Syntheseweg von 2,4-D

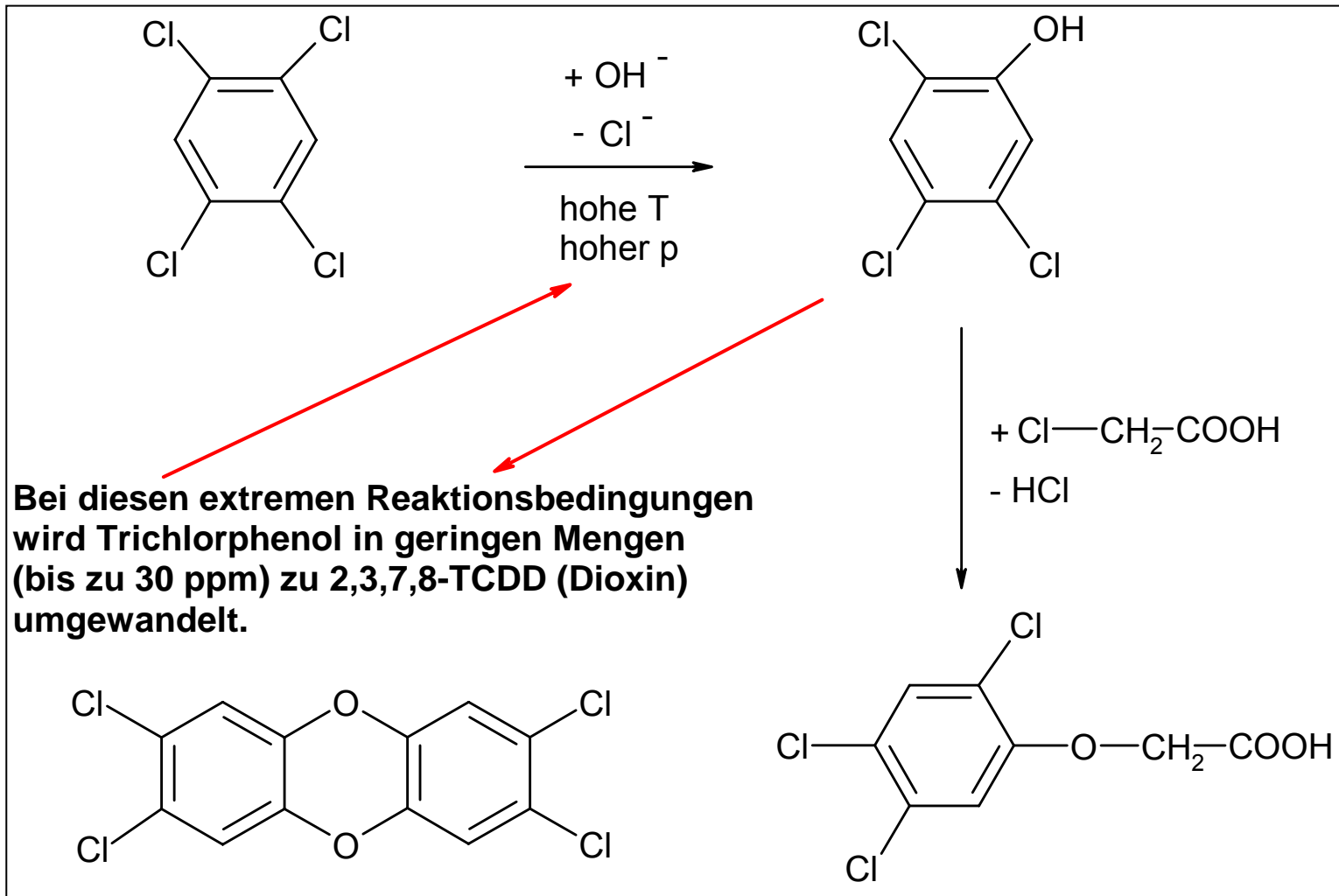


Syntheseweg von 2,4,5-T



Ungewöhnliche Substitutionsstelle in meta-Stellung, die durch Elektrophile Addition an Phenol nicht zugänglich ist, da die OH-Gruppe ortho/para-dirigierend wirkt .

Syntheseweg von 2,4,5-T



„Agent Orange“

- Schätzungen zufolge hat das US-Militär während des Vietnam-Krieges über **80 Millionen Liter** Agent Orange über Vietnam, Kambodscha und Laos versprüht (FAZ.NET, 14.03.05)
- Hergestellt und geliefert wurde „Agent Orange“ u.a. von den amerikanischen Chemie-Firmen Dow Chemical und Monsanto und von deutschen Chemie-Unternehmen (FAZ.NET 14.03.05)
- Die Dioxin-Verunreinigungen führen bis heute zu erheblichen irreversiblen gesundheitlichen Problemen bei der Bevölkerung der ehemaligen Einsatzgebiete.
- Laut des vietnamesischen Roten Kreuzes leiden ca. 100.000 Vietnamesen an den Spätfolgen von Agent Orange, andere Quellen sprechen von über eine Million Betroffenen. Diese Folgen sind: **Krebs, Missbildungen, Immunschwächen und nachhaltige Erbgutveränderungen.**
- Auch im Vietnam-Krieg eingesetzte US-Soldaten sind von diesen Symptomen betroffen (ZDF.reporter 24.04.01)
- Ein kausaler Zusammenhang zwischen Agent Orange und den oben genannten Krankheiten wird von offiziellen Stellen immer noch angezweifelt.



Bewertung und Diskussion



Weiterführende Literatur

- „*Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in der Umwelt*“, Akkan, Flaig, Ballschmiter, ESV, 2003
- „*Chemistry of Plant Protection*“, W. Ebing, Springer, 1992
- „*Umweltchemie*“, C. Bliefert, VCH, 1994
- „*Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln in aquatischen Ökosystemen*“, DFG Rundgespräche und Kolloquien, VCH, 1989
- „*Umweltchemikalien*“, R. Koch, 3. Auflage, VCH, 1995
- „*Toxikologie für Chemiker*“, G.E Eisenbrand, M. Metzler, Georg Thieme Verlag, 1994
- „*Lexikon Ökotoxikologie*“, B. Streit, 2. Auflage, VCH, 1994

