



# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(06/01)

Organochlorové pesticidy (OCPs)

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

**holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>**

# Chemická ochrana rostlin

Významný faktor intenzifikace zemědělské výroby

**CÍL:** ochrana kulturních rostlin a zásob potravin a materiálů proti rostlinným živočišným škůdcům a ochrana zdraví rostlin, zvířat a lidí proti přenašečům chorob a parazitům - pesticidy

Z 800 000 existujících druhů hmyzu asi 10 000 způsobuje významné ekonomické ztráty, z 30 000 plevelných rostlin, 1 800 vážně ohrožuje produkci obilí.

**VÝZNAM:**



pro produkci potravin



snížení výskytu epidemií

# Chemická ochrana rostlin

**PESTICIDY:** látky nebo směsi látek vyráběné pro prevenci, likvidaci, přitahování, postřiky a kontrolu jakéhokoliv hmyzu a nepotřebných druhů rostlin nebo zvířat během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit nebo zvířecích krmiv nebo které mohou být použity u zvířat pro kontrolu ektoparazitů.

Pojem zahrnuje je použití jako rostlinné regulátory, defolianty, inhibitory růstu a látky aplikované na potraviny před a po transportu.

# Zdroje, vstupy do prostředí, osud v prostředí

- ↪ **Organické sloučeniny používané v zemědělství - DDTs, HCHs, PCCs, chlordan, cyklodieny, atraziny**
- ↪ **Vedlejší produkty průmyslových aktivit - HCB, PeCP**
- ↪ **Produkty chemických transformací - DDE a DDD z metabolismu DDT, dieldrin oxidací aldrinu**
- ↪ **Produkty biochemických transformací - methyl-sulfonylové deriváty**

# Chování pesticidů v půdách

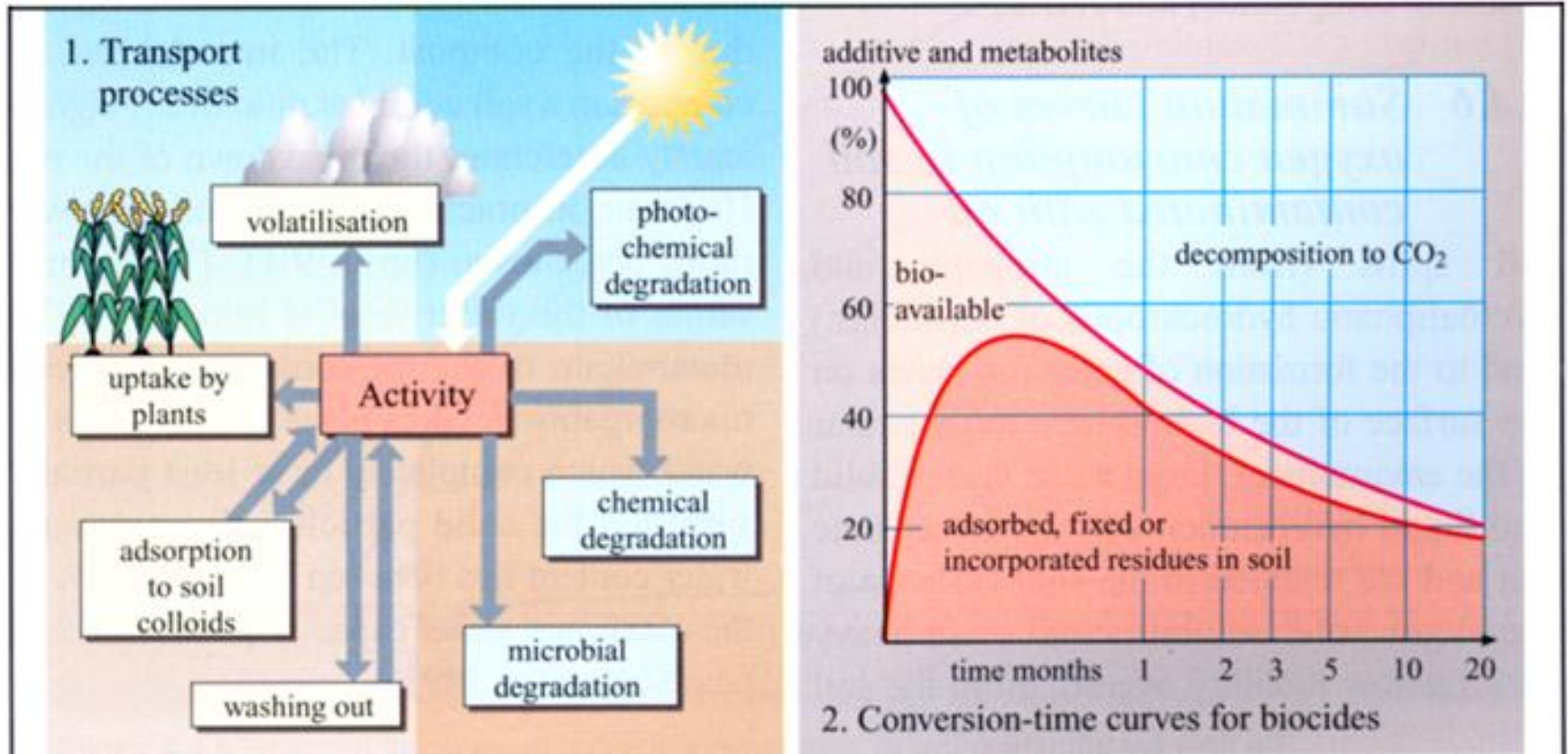


Figure 4.4.4 Behaviour of pesticides in the soil

# Chování pesticidů v půdách

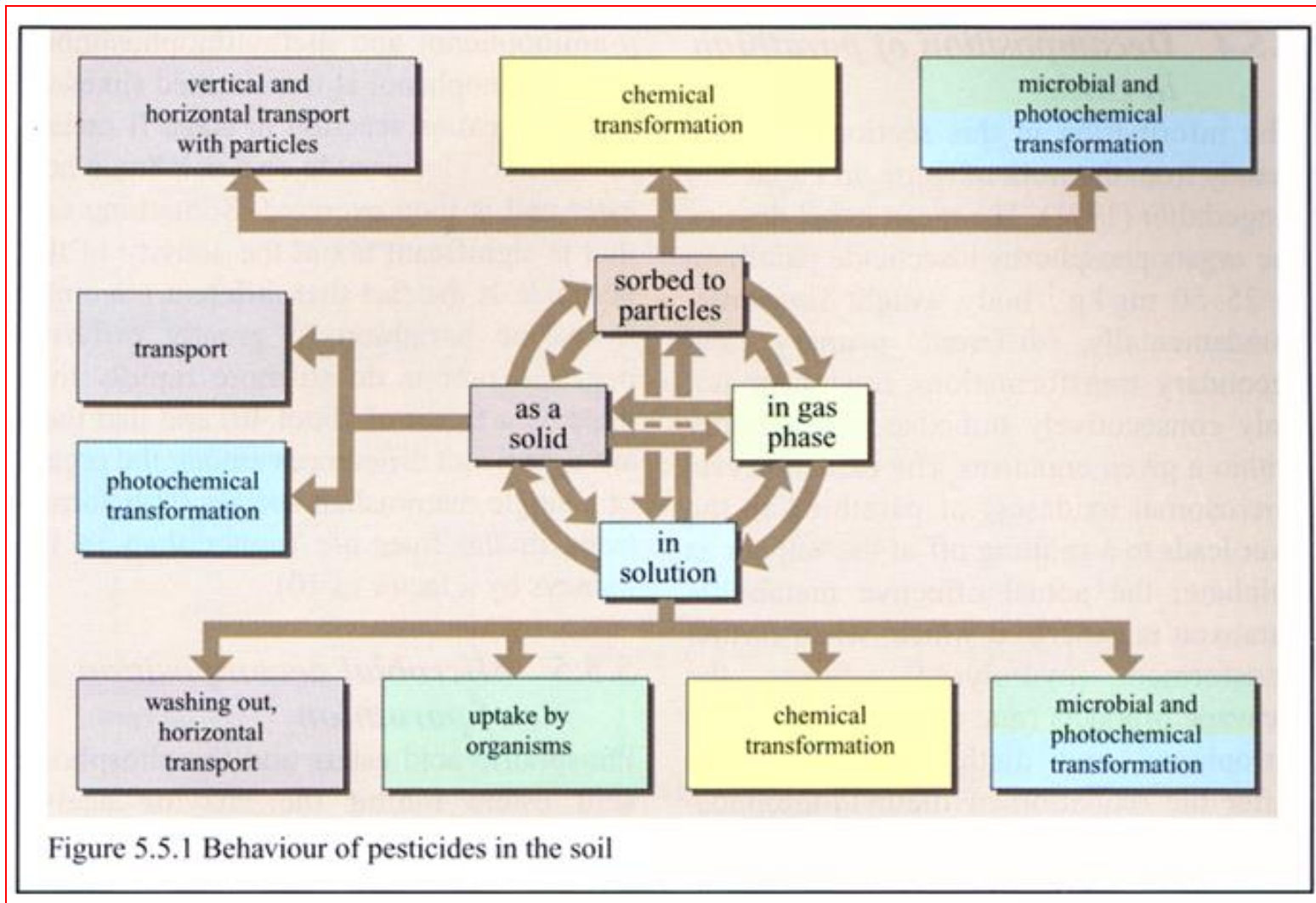


Figure 5.5.1 Behaviour of pesticides in the soil

# Persistence pesticidů v půdách

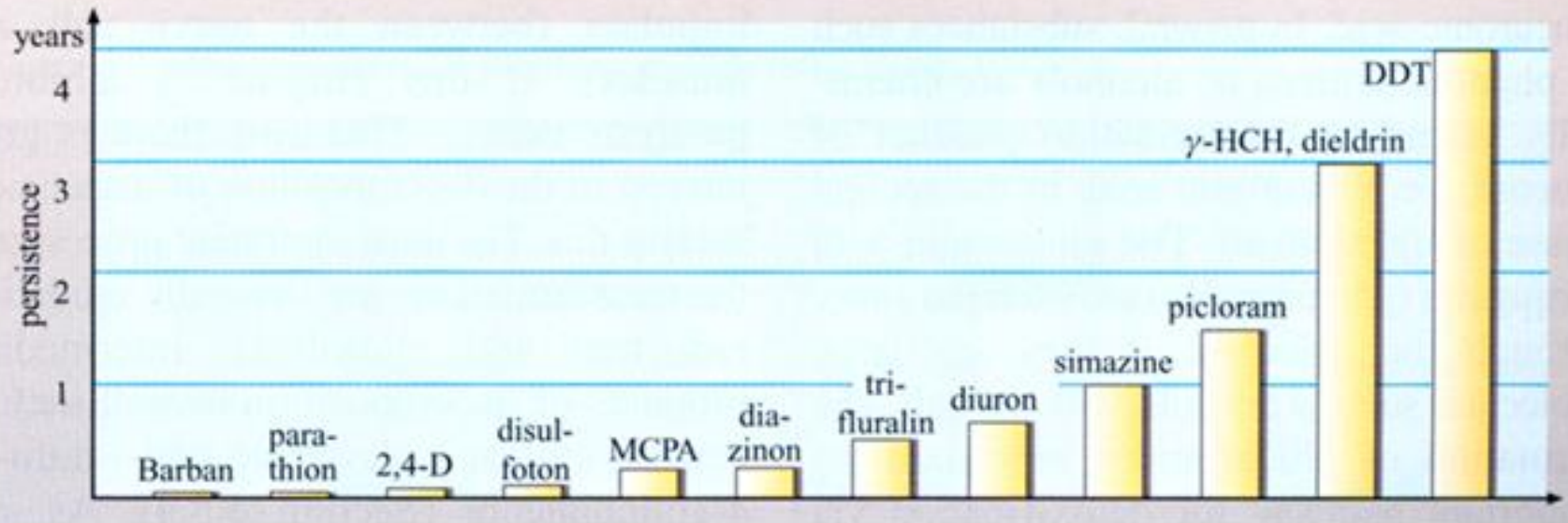


Figure 5.5.2 Persistence of pesticides in soils (after Korte, 1992)

# Typy pesticidních látek - příklady

Pesticidy dle aplikace	Příklady
<b>INSEKTICIDY</b>	
<b>Organochlororové</b>	aldrin, dieldrin, endosulfan, DDT, dicofol, chlordane, endrin, HCH, heptachlor, lindan, methoxychlor, toxaphene



# Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

## Obecně:

- ↪ výroba
- ↪ použití
- ↪ environmentální kontaminace
- ↪ likvidace odpadů a materiálů obsahujících daný pesticid
- ↪ vytěkávání ze skládek a půd

## HCHs (izomery, technická směs):

- ↪ použití při chovu hospodářských zvířat
- ↪ použití v dřevařském průmyslu

## HCB:

- ↪ spalování odpadů
- ↪ použití jako meziproduct

# Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

## Aplikace a těkání pesticidů

↪ Letecká aplikace - ztráty až 50 %

## Depozice na:

↪ **povrch půdy** - postupná adsorpce na půdní organickou hmotu, desorpce - vymývání do spodních vrstev a kontaminace podzemních vod

↪ **povrchu vegetace** - adsorpce (jiný mechanismus) - při zemědělských aplikacích usnadněno přidavkem různých smáčedel do aplikovaného roztoku.

# Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

**Půdy jsou největší zásobárnou pesticidů a dalších POPs prostředí.**

**Vzduch je ale primární cestou, kterou se dostávají k člověku:**

- ↪ **ze vzduchu kondenzují na povrchu zemědělských plodin**
- ↪ **ty jsou konzumovány dobyt看em a koncentrují se v jeho tukových tkáních a v mléčném tuku**

**Výměna plyných pesticidů mezi půdou a vzduchem je důležitý proces pro expozici lidí.**

# Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

Depozice na půdu snižuje obsah kontaminantů ve vzduchu a tím i riziko expozice, naopak rezidua z půdy mohou být remobilizována, vstoupit do potravního řetězce a zvýšit riziko expozice.

Tato výměna hraje také důležitou roli v teorii distribuce pesticidů a dalších SVOCs globální „destilací“.

Výměna polutantů v plynném stavu mezi atmosférou a půdou je difusní proces.

# Biodegradace pesticidů

- ↪ **Mikrobiální degradace** nejlépe probíhá ve svrchní, provzdušněné vrstvě půdy za dostatečné vlhkosti a teploty.
- ↪ **Za anaerobních podmínek je vždy nižší a uplatňuje se např. denitrifikace.**
- ↪ **Produktem biodegradací jsou ale mnohdy látky ještě více persistentní a toxické než původní pesticid.**

# Biodegradace pesticidů

- ↪ Někdy lze přítomnosti těchto produktů použít jako důkaz biodegradace a stanovit i její míru např. poměr  $DDD+DDE/DDT$ .
- ↪ **Biodegradabilita chlorovaných fenolů** klesá v tomto pořadí 2,4 > 4 > 3,5 > 2,6 > 3 nebo 5 nebo 2, trichlorfenoly 2,3,6-, 2,4,5-, 3,4,5- jsou biodegradabilní pouze za aerobních podmínek.

# Biodegradace pesticidů

- ↪ Méně chlorované fenoly, včetně monochlorovaných derivátů jsou více rezistentní než pentachlorfenol (PeCP) vůči biodegradačnímu potenciálu aklimatizované PeCP degradující bakteriální kultury.
- ↪ V tomto případě zvýšení stupně chlorace nevede ke zvýšení perzistence.
- ↪ Obecně ale lze potvrdit, že chlorace v pozicích 3 a 5 zvyšuje perzistenci.

# Biodegradace pesticidů

Metabolické přeměny v rostlinách, mikroorganismech, hmyzu a živočiších:

Hlavní degradační strategie:

- ↪ **ko-metabolismus** - biotransformace pesticidů probíhající-cí simultánně s normálními metabolickými dráhami v mikrobiálních buňkách
- ↪ **katabolismus** - pesticidy jsou využity jako zdroj živin nebo energie mikroorganismy, zejména bakteriemi, následuje opakované použití utilizované molekuly pesticidu jako jediný zdroj C nebo N



# Biodegradace pesticidů

## Hlavní biodegradační procesy:

- ↪ oxidace - hydroxylace, oxidace bočního řetězce, štěpení etherů, tvorba sulfoxidů, tvorba N-oxidů
- ↪ dehydrogenace, dehydrohalogenace
- ↪ redukce
- ↪ konjugace - tvorba amidů, komplexy kovů, glukosidy a glukuronidy, sulfáty
- ↪ hydrolýza - esterů, amidů
- ↪ výměnné reakce
- ↪ izomerace

# Konverze produktů aldrinu v půdách a výluzích

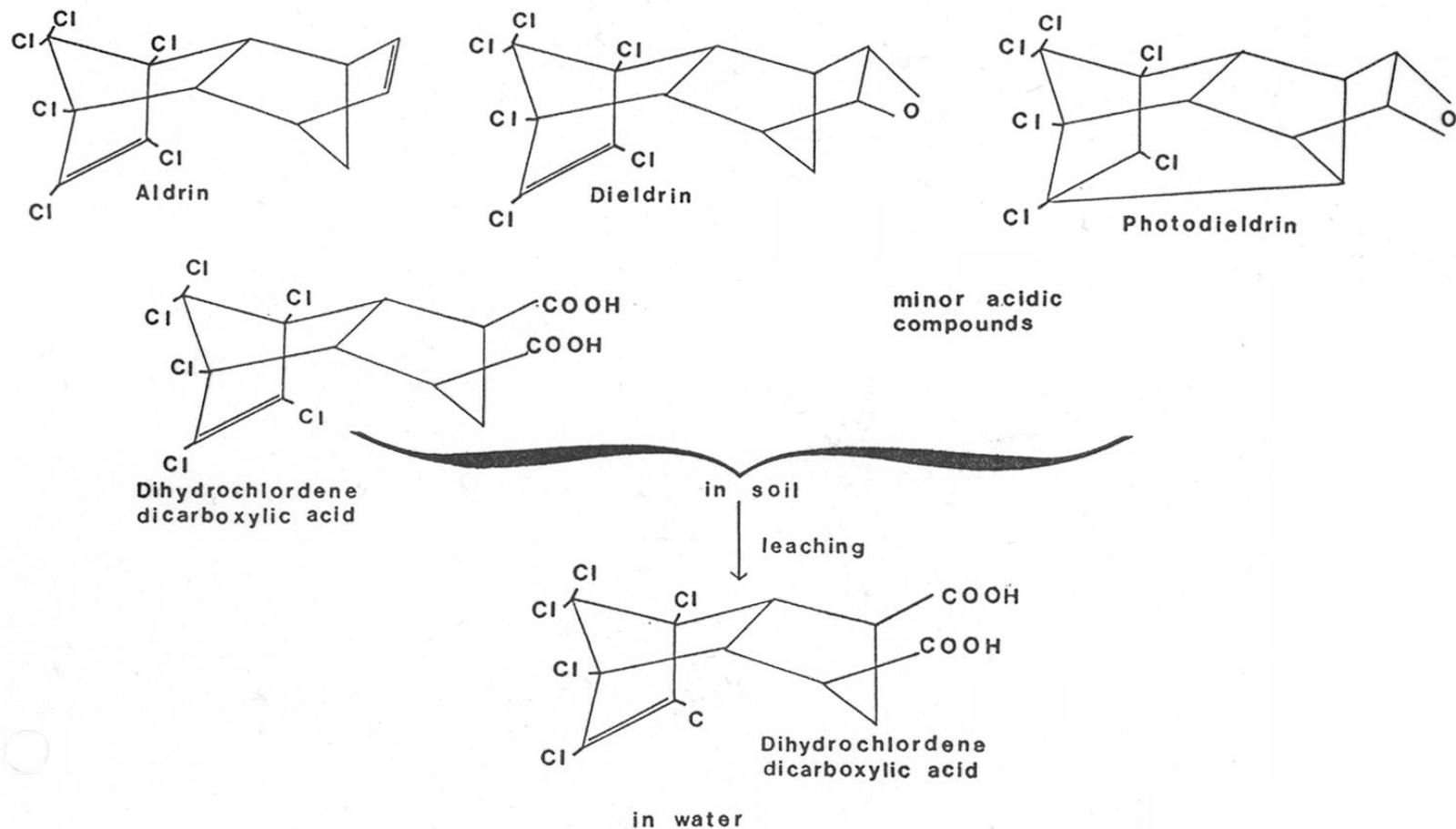
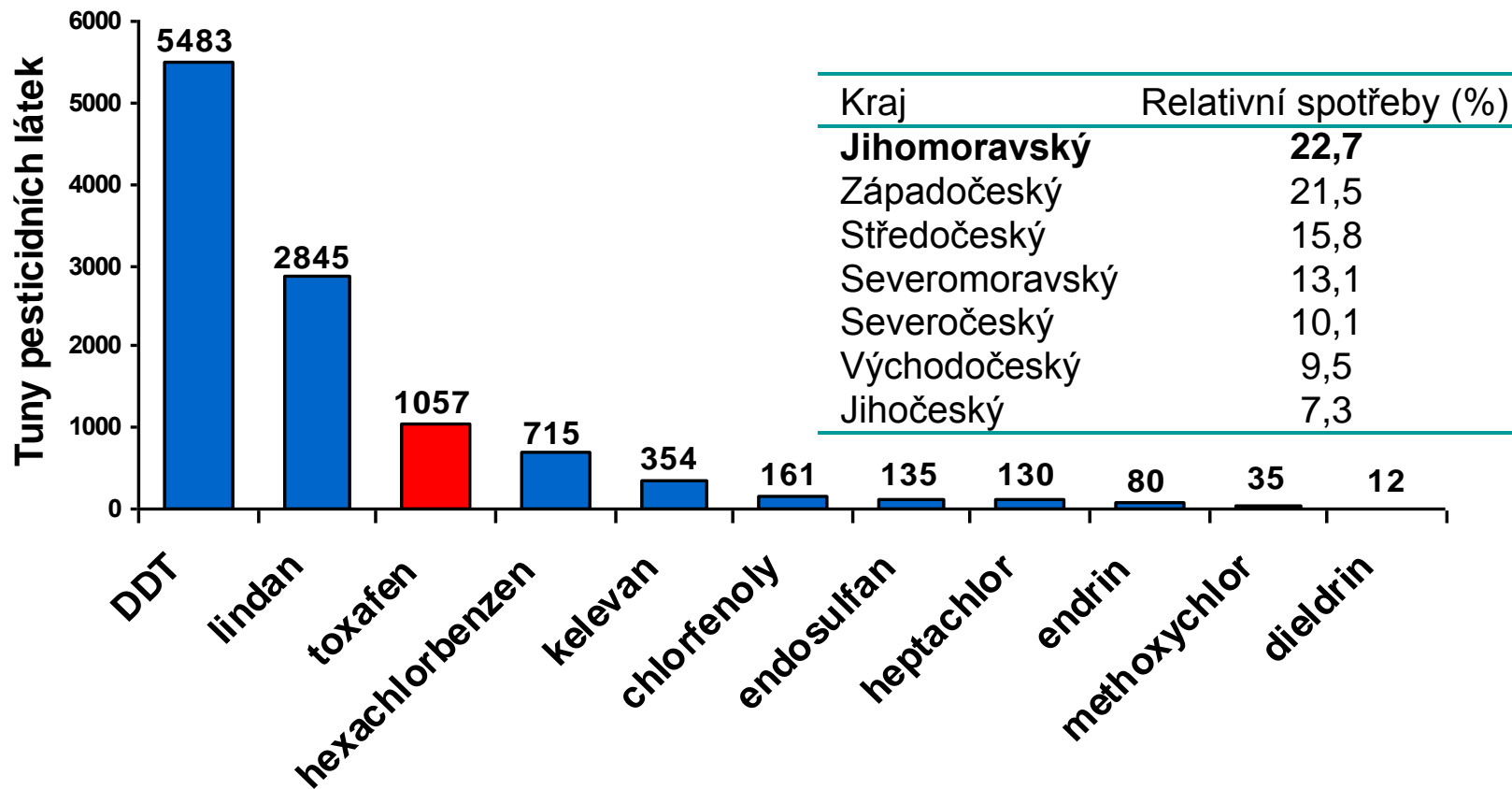
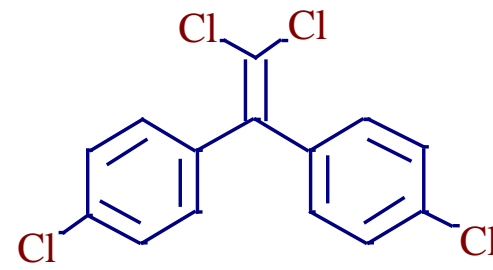
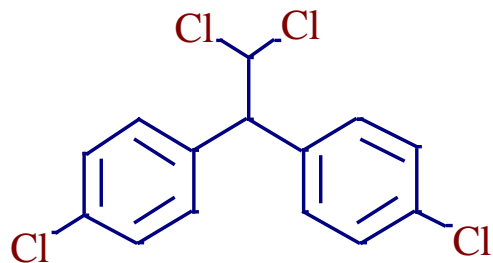
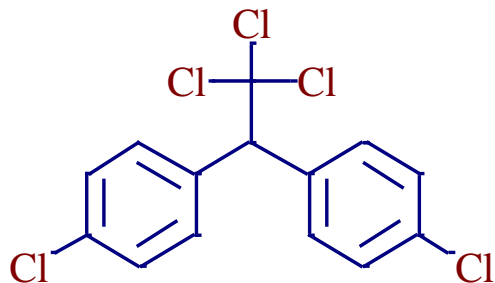


Figure 2 Conversion products of aldrin in soil and leachate.

# Množství pesticidních látek aplikovaných v zemědělství v letech 1963-1985 v Československu



# DDTs [2,2-di-(4'-chlorfenyl)-1,1,1-trichlorethan, nazývaný též dichlordifenyltrichlorethan]



**p, p'-DDT (4,4'-DDT) = 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan**

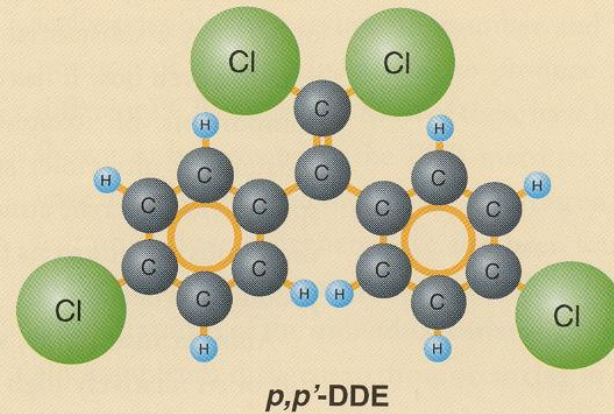
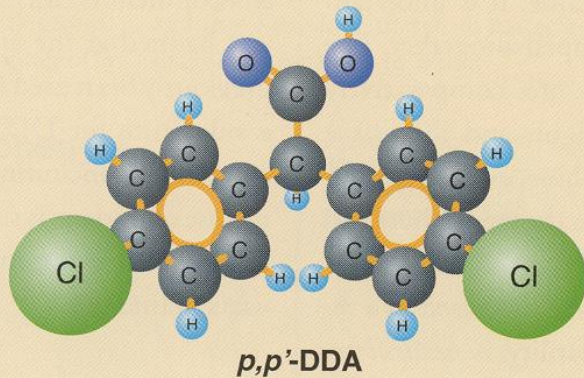
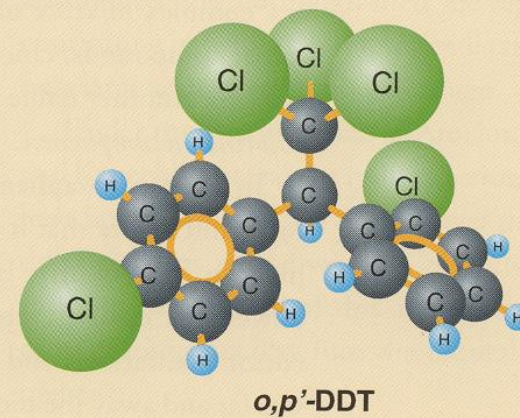
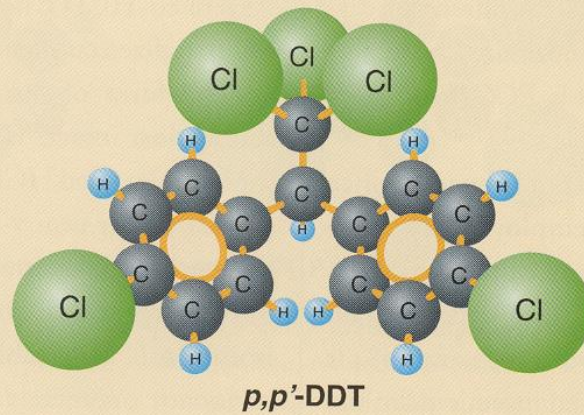
**p,p'-DDE = 1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorofenyl)ethylen - produkt dehydrogenchlorinace**

**p,p'-DDD = 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophe-nyl)ethane - produkt dechlorace**

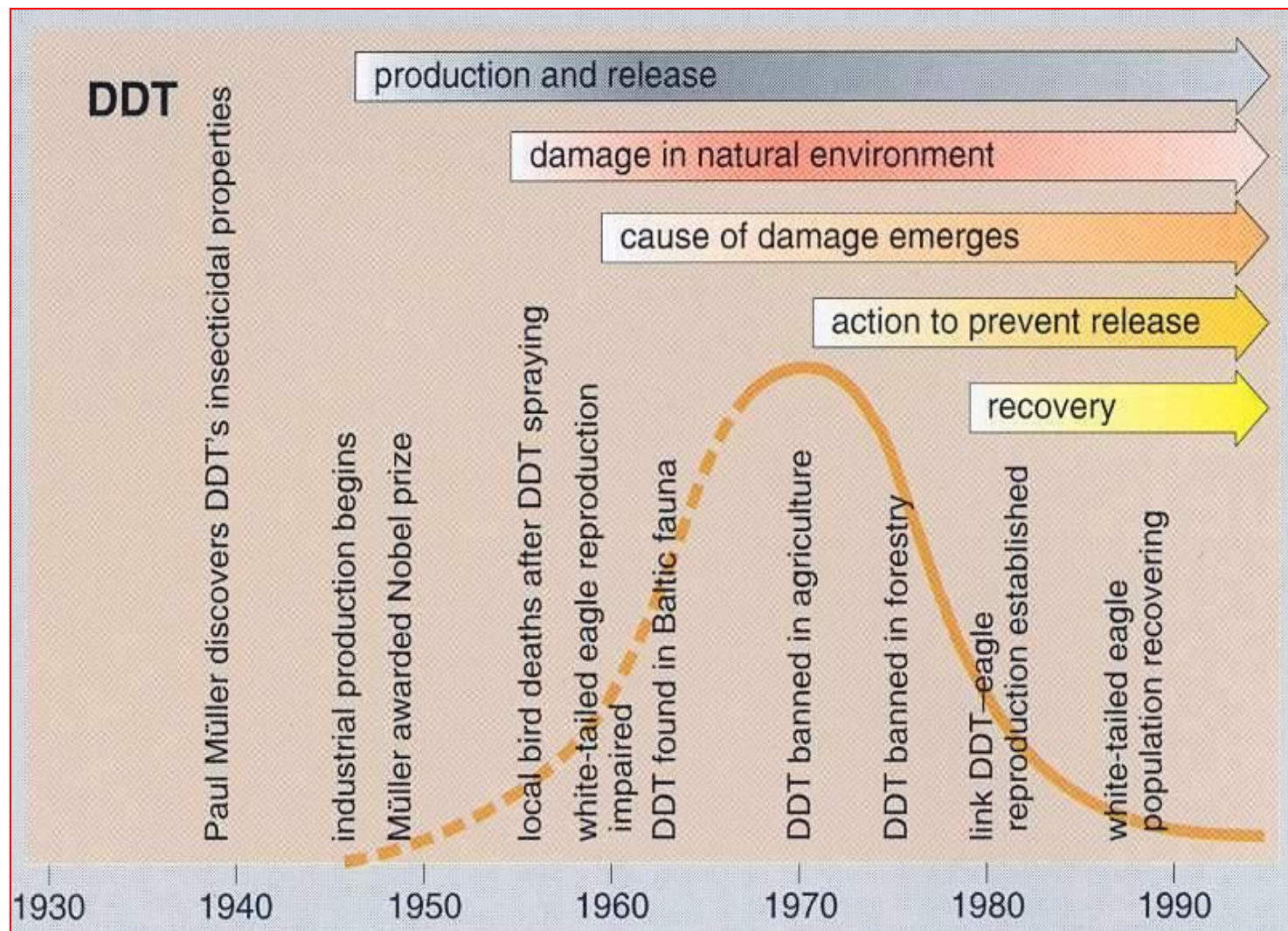
# DDTs

## DDT and DDT metabolites

DDT exists in the form of a couple of different *isomers*, i.e. molecules containing the same combination of atoms, but with some of the atoms (in this case, the chlorine atoms) in different positions. The insecticide proper is referred to as *p,p'*-DDT, but in commercial preparations — and hence in the natural environment — the isomer *o,p'*-DDT is also found, a substance which by no means lacks biological effects. Metabolites such as DDA and DDE, too, occur in the form of several different isomers.



# DDTs – story - history



# DDTs – story - history

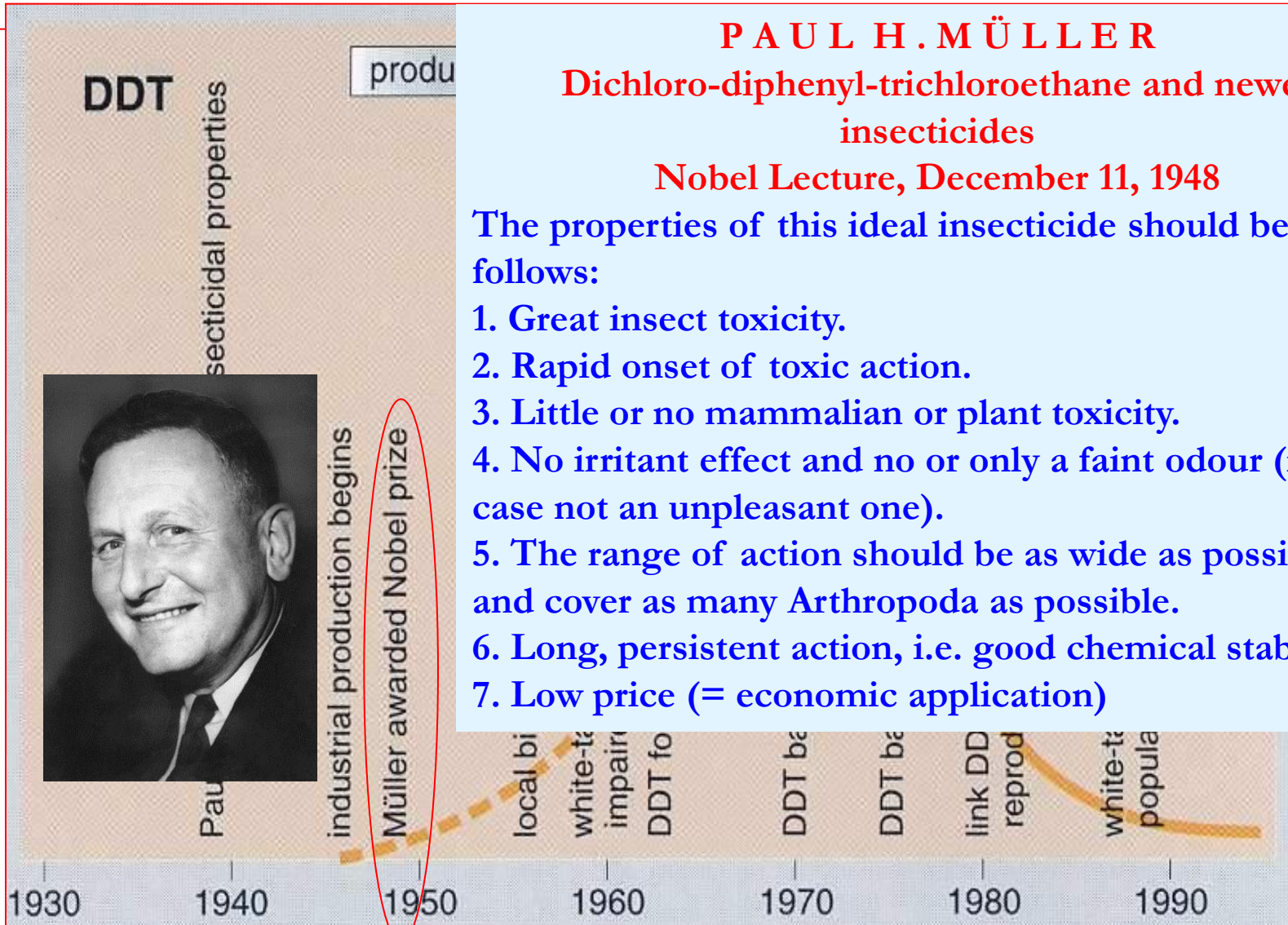
PAUL H. MÜLLER

Dichloro-diphenyl-trichloroethane and newer insecticides

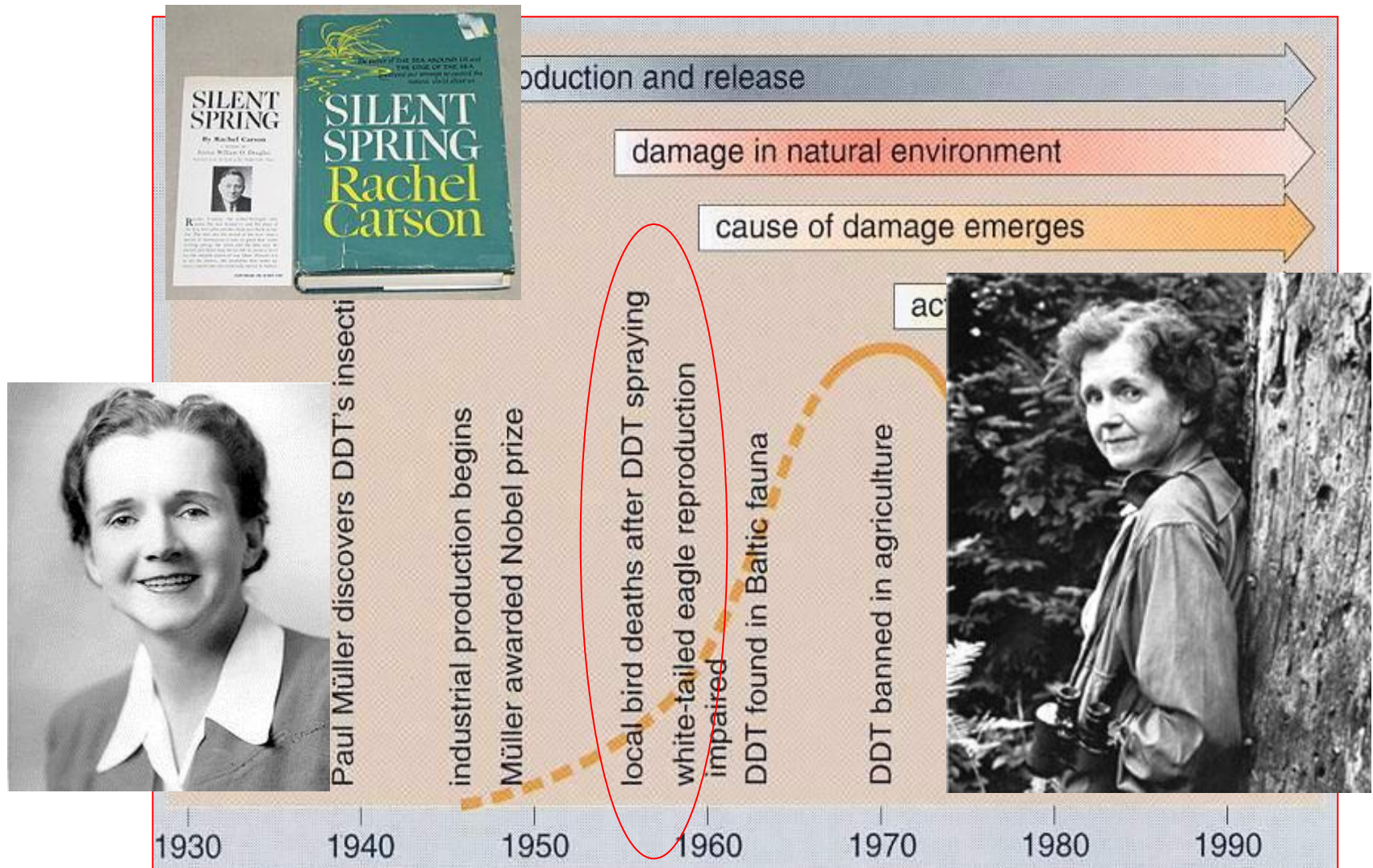
Nobel Lecture, December 11, 1948

The properties of this ideal insecticide should be as follows:

1. Great insect toxicity.
2. Rapid onset of toxic action.
3. Little or no mammalian or plant toxicity.
4. No irritant effect and no or only a faint odour (in any case not an unpleasant one).
5. The range of action should be as wide as possible, and cover as many Arthropoda as possible.
6. Long, persistent action, i.e. good chemical stability.
7. Low price (= economic application)



# DDTs – story - history





# DDTs – story - history

DDT  
physical properties

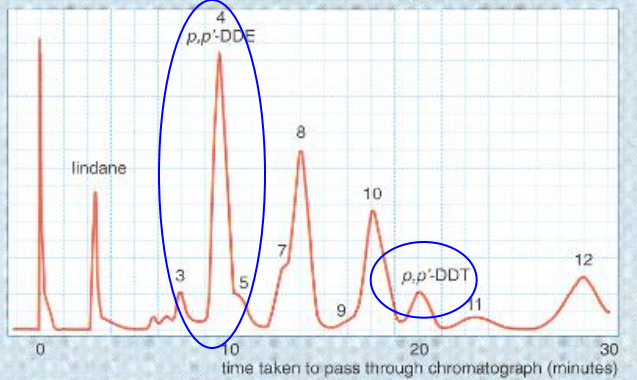
production and release

damage in natural environment

cause of damage emerges

action to prevent release

Gas chromatogram of unknown substances in a white-tailed eagle



When Sören Jensen used gas chromatography to analyse environmental samples in the mid-1960s, fourteen unknown peaks kept turning up. The read-

out above shows some of these peaks (numbered), along with others corresponding to known pollutants such as DDT. — From Jensen 1972.

local bird deaths after DDT spraying

white-tailed eagle reproduction impaired

DDT found in Baltic fauna

DDT banned in agriculture



1930 1940 1950 1960 1970 1980 1990

# World PCBs history

production and release

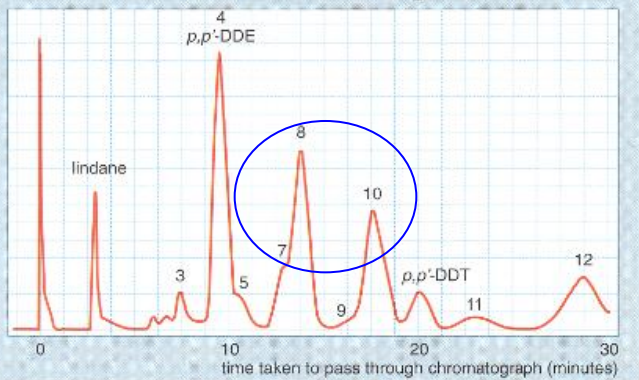
PCBs

damage in natural environment

cause of damage emerges

action to prevent release

Gas chromatogram of unknown substances in a white-tailed eagle

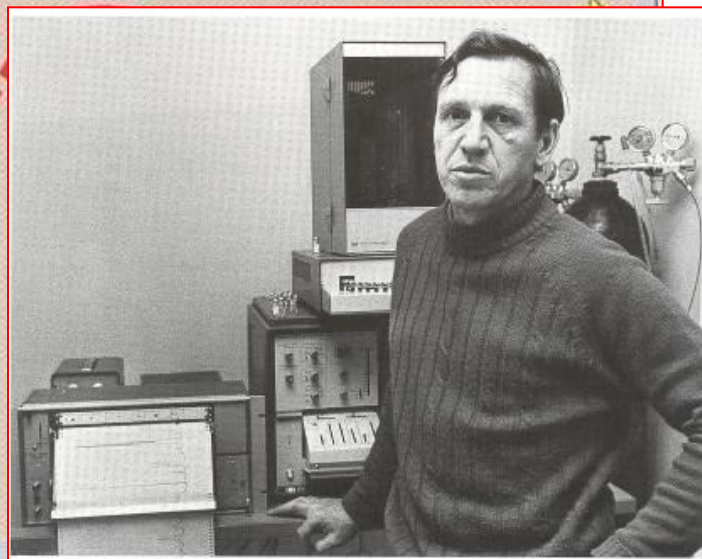


When Sören Jensen used gas chromatography to analyse environmental samples in the mid-1960s, fourteen unknown peaks kept turning up. The read-

out above shows some of these peaks (numbered), along with others corresponding to known pollutants such as DDT. — From Jensen 1972.

pathological changes in Baltic seals

PCBs discovered in environment



1930

1940

1950

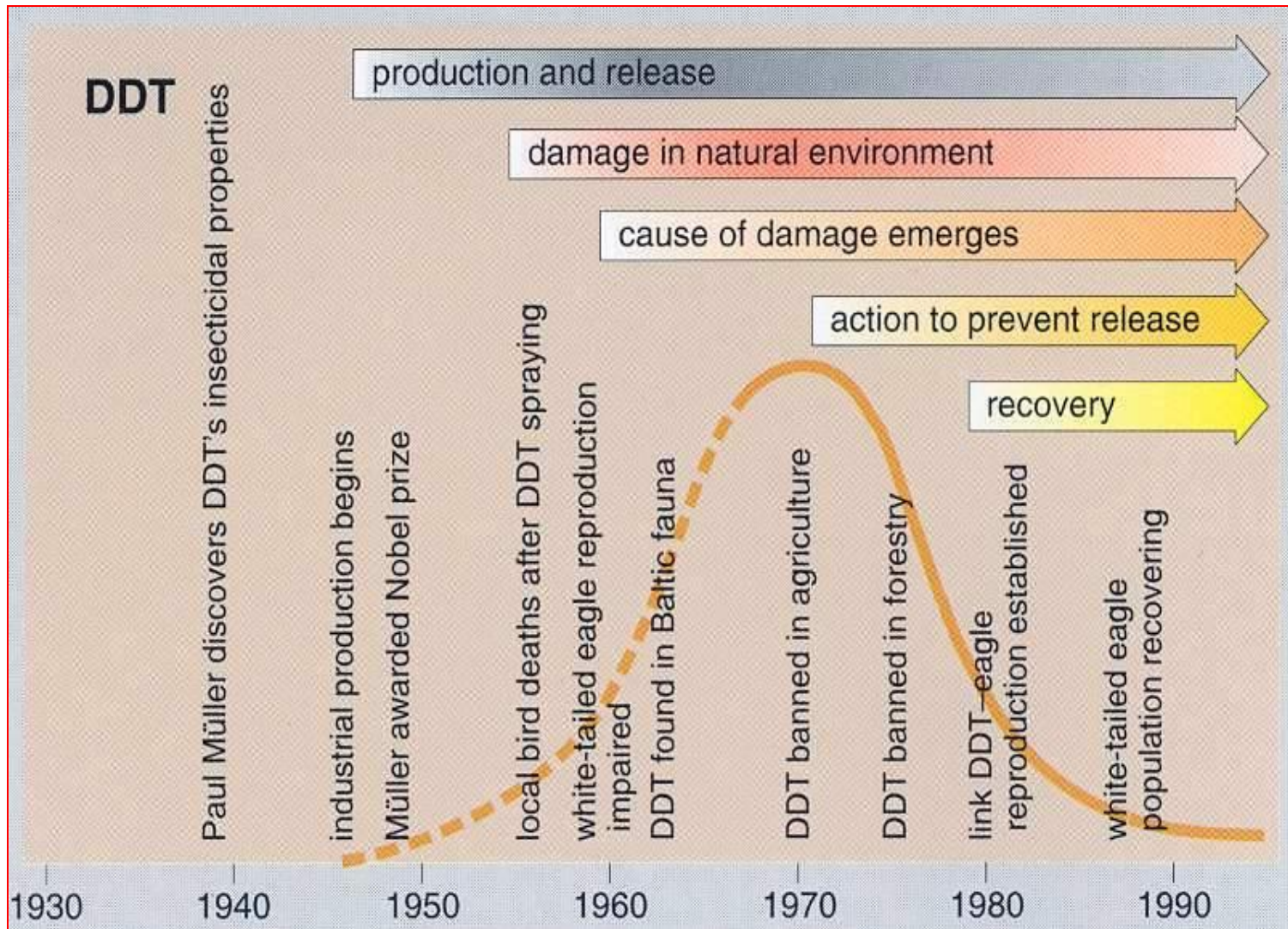
1960

1970

1980

1990

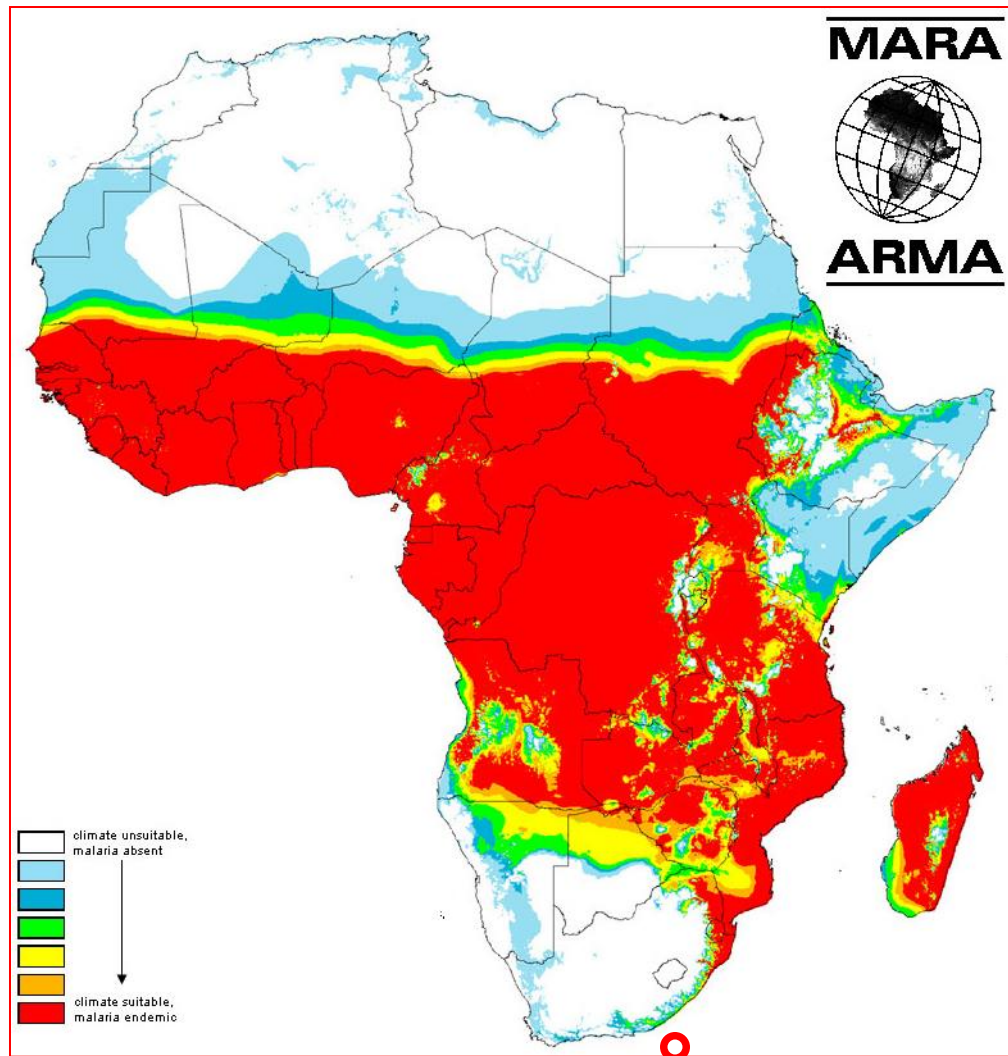
# DDTs – story - history



# Malárie

- ↪ Annually, 350-500 million people contract malaria.
- ↪ About 1 million die every year.
- ↪ Indoor Residue Spray (IRS) with DDT (@ 2 g m<sup>2</sup>) effectively controls malaria in many countries (5-7 million people in SA)
- ↪ Concerns over negative effects in the environment from agricultural use – DDT banned.
- ↪ Under Stockholm Convention DDT is banned except for disease vector control.
- ↪ Alternatives to IRS DDT include pyrethroids, carbamates, and organophosphates.
- ↪ IRS will remain for foreseeable future.
- ↪ Pressure to use alternatives are mounting.

# Malárie



# Malárie



# Rizika používání DDT

- ↪ Levels in breast milk **exceed safe levels** for adults.
- ↪ Many studies on DDT and humans but very little from malaria control conditions – much different from food-only uptake.
- ↪ Review of data 2003-2008 – 494 studies on effects.
- ↪ The recent literature shows a growing body of evidence that **exposure to DDT and its breakdown product DDE** may be associated with adverse health outcomes:
  - ◆ breast cancer
  - ◆ diabetes
  - ◆ decreased semen quality
  - ◆ spontaneous abortion
  - ◆ impaired neurodevelopment in children

Eskenazi et al., 2009

# Dealing with a Paradox

- ↪ **The evidence of adverse human health effects due to DDT are mounting.**
- ↪ **However, under certain circumstances malaria control using DDT cannot yet be halted.**
- ↪ **Therefore the continued use of DDT poses a paradox, recognized by a centrist-DDT position.**
- ↪ **It is time now, at the very least, to invoke precaution. Precautionary actions could include use and exposure reduction.**



# How do we measure balance?

- ↪ Existing HRA and ERA not directly applicable, but often all that we have
- ↪ Assumptions on relative risks, especially to infants (few useful RA's)
- ↪ Cumulative RA's – tools needed
- ↪ Malaria risks well known – morbidity and mortality
- ↪ DDT well known risk set (Bornman et al)
- ↪ Newer active ingredients less so (for malaria control).
- ↪ Testing of assumptions!!!

# 28 Jun 2012 – Nature. International weekly journal of science. Search Go ... Silent Spring, still stands as a “beacon of reason” (Nature 485, 578–579; 2012)

## Corresponde

### Carson no ‘beacon of reason’ on DDT

We disagree with Rob Dunn’s view that Rachel Carson’s 1962 book on human environmental impacts, *Silent Spring*, still stands as a “beacon of reason” (*Nature* 485, 578–579; 2012).

The insecticide DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) was arguably the most successful chemical ever synthesized to control malaria and other insect-borne diseases. However, *Silent Spring* led to a US ban on DDT use in 1972.

Carson branded DDT as dangerous because of its effects at high doses on experimental rodents and birds. But it was already known that humans experienced no ill effects after consuming 35 milligrams of DDT daily for two years — a dose 1,000 times higher than that received from agricultural exposure. Thousands of pesticides occur naturally in fruit and vegetables and are consumed daily. Around half of these also cause cancer at high doses in rodent tests (B. N. Ames and L. S. Gold *Mutat. Res.* 447, 3–13; 2000).

DDT is an organohalogen and is concentrated in the food chain, as are many of the organohalogens naturally synthesized by marine and land organisms; some are also found in breast milk (G. W. Gribble *Chemosphere* 52, 289–297; 2003). But persistence does not equate to harm.

Carson claimed that insect resistance would quickly reduce DDT’s effectiveness. But DDT is largely a mosquito repellent, not a toxicant. Repellent resistance has not yet emerged, whereas toxicant resistance is widespread.

Contrary to Dunn’s claims and Carson’s predictions, the bald eagle had become rare long before DDT, and American robins increased during the 1960s.

At the time of the DDT ban in 1972, 1 billion people were almost malaria-free. Within a few years, malaria cases had risen 10–100-fold. Over 40 years, estimates suggest that there have

Supplementary information to:

**Carson no ‘beacon of reason’ on DDT**

Full list of co-signatories to a Correspondence published in *Nature* 486, 473 (2012);

<http://dx.doi.org/10.1038/486473a>.

Tony Trewavas, Institute of Molecular Plant Science, University of Edinburgh, UK.

[trewavas@ed.ac.uk](mailto:trewavas@ed.ac.uk)

Chris Leaver, University of Oxford, UK.

Bruce Ames, Children’s Hospital, Oakland, California, USA.

Peter Lachmann, University of Cambridge, UK.

Richard Tren, Africa Fighting Malaria, Washington DC, USA.

Roger Meiners University of Texas-Arlington, Texas, USA.

Henry I. Miller, Hoover Institution, Stanford University, California, USA.

Andrew Morriss, University of Alabama, USA.

C. S. Prakash Tuskegee, University, Alabama, USA.

C. Kameswara Rao, Foundation for Biotechnology Awareness and Education, Bangalore, India.

Donald Roberts, Uniformed Services University of the Health Sciences, Bethesda, Maryland, USA



# 28 Jun 2012 – Nature. International weekly journal of science. Search Go ... Silent Spring, still stands as a “beacon of reason” (Nature 485, 578–579; 2012)

## Corresponde

### Carson no ‘beacon of reason’ on DDT

We disagree with Rob Dunn’s view that Rachel Carson’s 1962 book on human environmental impacts, *Silent Spring*, still stands as a “beacon of reason” (*Nature* 485, 578–579; 2012).

The insecticide DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) was arguably the most successful chemical ever synthesized to control malaria and other insect-borne diseases. However, *Silent Spring* led to a US ban on DDT use in 1972.

Carson branded DDT as dangerous because of its effects at high doses on experimental rodents and birds. But it was already known that humans experienced no ill effects after consuming 35 milligrams of DDT daily for two years — a dose 1,000 times higher than that received from agricultural exposure. Thousands of pesticides occur naturally in fruit and vegetables and are consumed daily. Around half of these also cause cancer at high doses in rodent tests (B. N. Ames and L. S. Gold *Mutat. Res.* 447, 3–13; 2000).

DDT is an organohalogen and is concentrated in the food chain, as are many of the organohalogens naturally synthesized by marine and land organisms; some are also found in breast milk (G. W. Gribble *Chemosphere* 52, 289–297; 2003). But persistence does not equate to harm.

Carson claimed that insect resistance would quickly reduce DDT’s effectiveness. But DDT is largely a mosquito repellent, not a toxicant. Repellent resistance has not yet emerged, whereas toxicant resistance is widespread.

Contrary to Dunn’s claims and Carson’s predictions, the bald eagle had become rare long before DDT, and American robins increased during the 1960s.

At the time of the DDT ban in 1972, 1 billion people were almost malaria-free. Within a few years, malaria cases had risen 10–100-fold. Over 40 years, estimates suggest that there have

At the time of the DDT ban in 1972, 1 billion people were almost malaria-free. Within a few years, malaria cases had risen 10–100-fold. Over 40 years, estimates suggest that there have

been 60 million to 80 million premature and unnecessary deaths, mainly children, as a result of misguided fears based on poorly understood evidence.

**Tony Trewavas\*** *University of Edinburgh, UK. [trewavas@ed.ac.uk](mailto:trewavas@ed.ac.uk)*

*\*On behalf of 11 co-signatories (see [go.nature.com/2hfmok](http://go.nature.com/2hfmok)).*

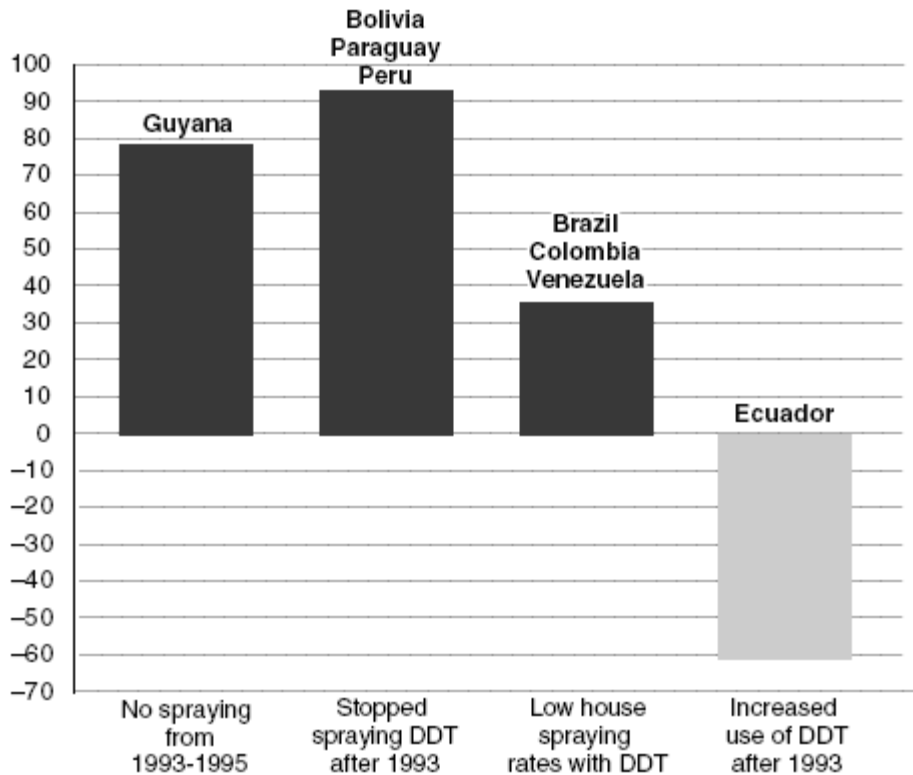


Research Centre for Toxic Compounds

<http://rec>

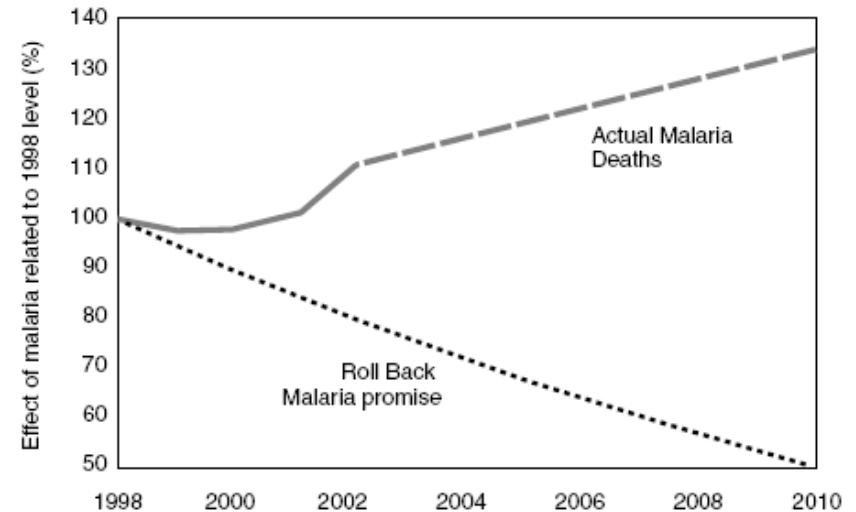


# Increases of malaria



**FIGURE 1**  
**INCREASES IN MALARIA FOR COUNTRIES IN SOUTH AMERICA, 1993-1995, PERCENT INCREASE IN NUMBERS OF CASES**

Source: Adapted from D. Roberts et al., *Emerging Infectious Diseases*, July-September 1997, p. 300.



**FIGURE 2**  
**MALARIA DEATHS SINCE ROLL BACK MALARIA PROGRAM, AS PERCENTAGE OF 1988 LEVEL**

*The Roll Back Malaria program, a partnership of WHO and UN organizations, has pointedly avoided any use of DDT, and has been an abysmal failure. Since the RBM founding in 1998, deaths from malaria have steadily increased.*

Source: Adapted from the *British Medical Journal*, May 8, 2004.

# The Truth is Out There



# DDTs

Při sledování přítomnosti DDT v životním prostředí se pod pojmem „DDT“ nechápe pouze p,p'-DDT, což je vlastní účinná látka, ale **celá skupina látek blízkých**.

Při jeho výrobě vzniká souběžně také izomer o,p'-DDT (jeho množství závisí na reakčních podmínkách) a vedlejším produkty jsou i izomery dichlordifenyldichlorethanu ( p,p'-DDD a o,p'-DDD ).

Sloučeninu poprvé připravil Zeidler (1874), avšak její silné insekticidní vlastnosti objevil teprve v roce 1939 Müller (Nobelova cena za chemii 1947).

# DDTs

DDT se připravuje **kondenzací chloralu s chlorbenzenem** v přebytku koncentrované kyseliny sírové.

Surový produkt obsahuje vedle **80% žádoucí p,p'-sloučeniny** i přibližně **20% o,p'-izomeru** a stopy **o,o'-izomeru**.

Jeho výroba a používání v širokém měřítku začala zhruba v roce 1944 a do počátku sedmdesátých let se celosvětová produkce **odhaduje na 2 miliony tun** – roční produkce v 50. létech byla kolem 100 000 t.

**Během sedmdesátých let** docházelo ve vyspělých zemích k zákazu používání DDT k ochraně rostlin a zemědělských produktů.

# DDTs

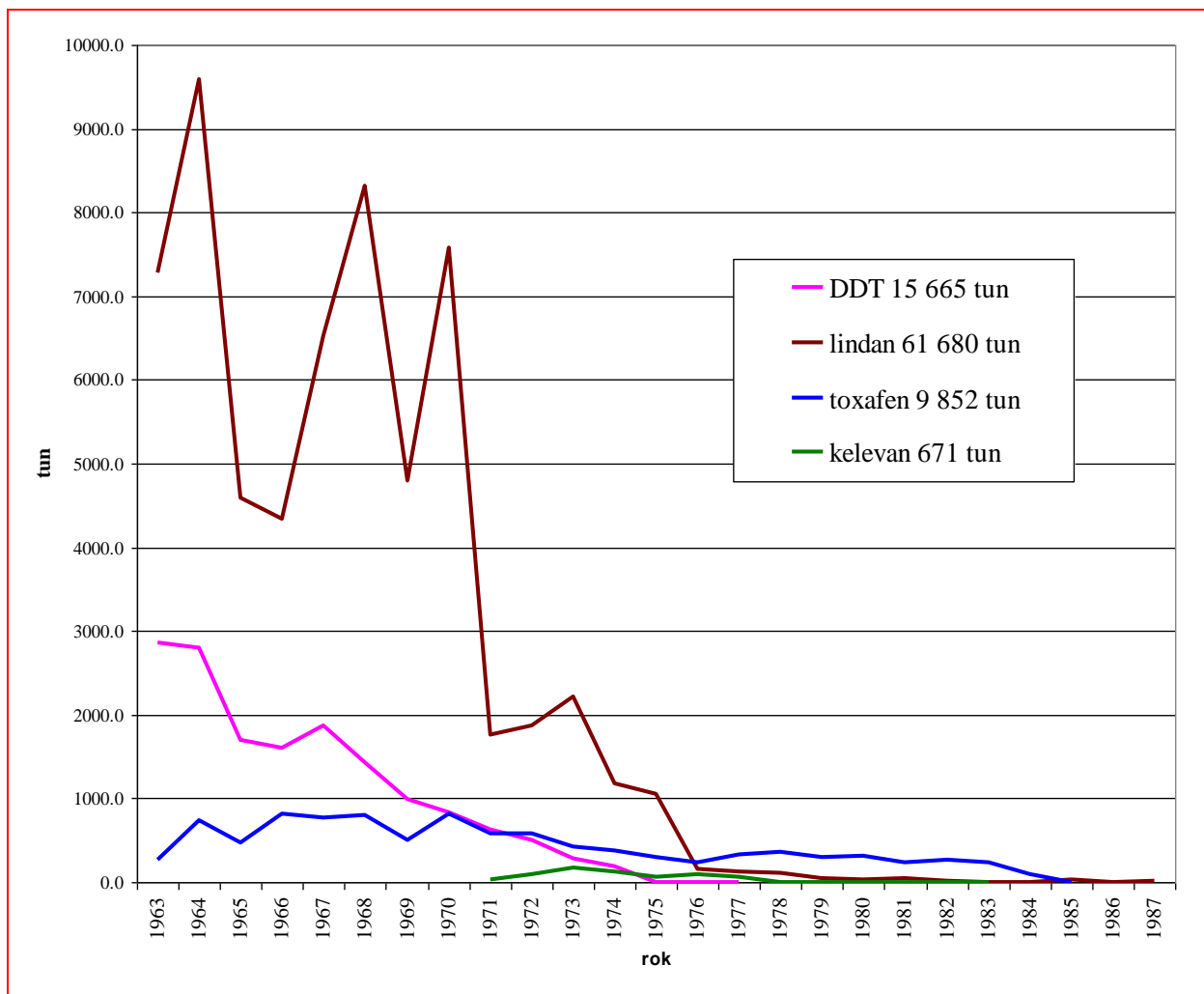
V době objevení DDT se jako největší výhoda uváděla stabilita, perzistence insekticidního účinku, levnost výroby, malá toxicita pro savce a široké spektrum insekticidní účinnosti.

V Československu došlo **k tomuto zákazu v roce 1974**, i poté byl však DDT v omezené míře používán ve vybraných prostředcích, např. pro likvidaci vši vlasové.

K významnému poklesu přítomnosti DDT v životním prostředí však bezprostředně po tomto zákazu nedošlo vzhledem **k perzistenci** této látky, nelegálnímu „využití zbylých zásob“, existenci starých zátěží a také dovozu některých krmiv z rozvojových zemí, v nichž bylo používání DDT stále povoleno.



# Vývoj použití vybraných POPs pesticidů v bývalém Československu



# DDTs

V životním prostředí se navíc **DDT dehydrochloruje na dichlordifenyldichlorethen (DDE)**.

Také tyto metabolity DDT jsou **velmi perzistentní a ekologicky i zdravotně závadné**.

Skutečnost, že se v čase mění **poměr uvedených látek, především DDT/DDE**, významně komplikuje vyhodnocování trendů vyplývajících z dlouhodobě založených monitorovacích programů sledování DDT a jeho metabolitů v životním prostředí.

# DDTs

DDT a jeho metabolity jsou velmi stálé, málo těkavé sloučeniny lipofilní povahy s nízkou rozpustností ve vodě a naopak výraznou schopností se jednak kumulovat v tukových tkáních organismů a jednak se adsorbovat na povrchy tuhých částic.

Tyto vlastnosti předurčují DDT a jeho metabolity k dlouhé perzistenci v životním prostředí a pronikání do potravních řetězců.

Rychlost úbytku DDT v různých ekosystémech lze popsat kinetikou 1. řádu s poločasem 8 – 15 let, přičemž DDT je rozkládán chemicky (hydrolýza, fotolýza) či biochemicky živými organismy ve vodě a půdě.

# DDTs

DDT je metabolizováno několika různými způsoby, z nichž nejdůležitější se zdá být **dehydrochlorace DDT** za vzniku příslušného derivátu dichlorethylenu (DDE) účinkem nemikrosomálního enzymu DDT- dehydrochlorinasy.

**DDE je vysoce persistentní metabolit** a je tedy jednou z hlavních cizorodých látek v životním prostředí.

DDE má jen nepatrnou insekticidní účinnost, v těle ptáků a savců je dále metabolizováno na karboxylovou kyselinu DDA, která je dostatečně rozpustná ve vodě, aby mohla být z organismu vylučována.

# DDTs



# DDTs

## Toxicita:

Pro **teplokrevné živočichy** je málo toxický, dobře prochází membránami, má schopnost bioakumulace především v tukových tkáních, mateřském mléce.

DDT je **persistentní a zakoncentrovává** se na vyšších trofických úrovních.

Chirální je o,p-DDT a o,p-DDD.

Význam enantiomerů v toxicitě: (-)enantiomer o,p-DDT má větší estrogenní aktivitu než (+).

# DDTs

## Chování v prostředí:

V prostředí se vyskytuje převážně vázaný v sedimentech, půdě (300 000 tun) nebo rostlinách (v rostlinách je vázáno až 22% analogů DDT).

Poločas rozpadu v rostlinách je pro o,p-DDT i o,p-DDD 1-3 dny, to záleží na podmínkách a typu rostlin.

Rostliny a jejich enzymy mohou degradovat polutanty více způsoby.

Degradace polutantů je rychlejší při použití enzymatických extraktů z rostlin než v rostlině samotné.

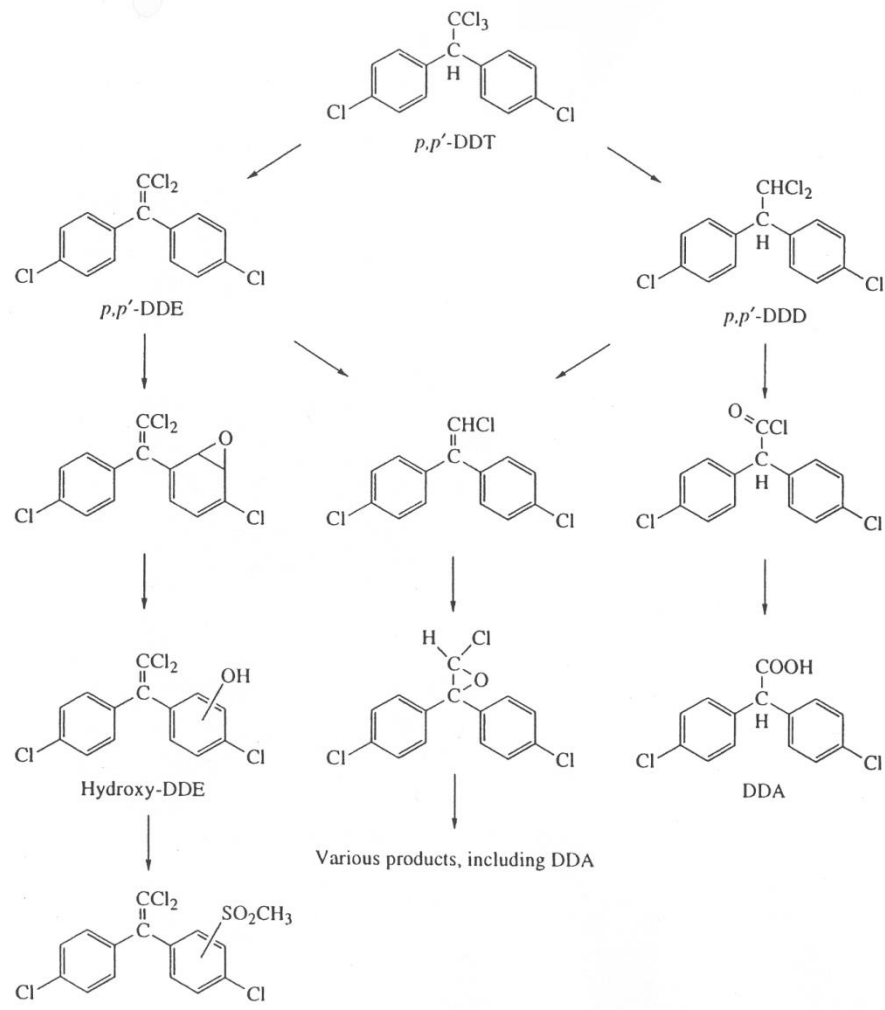
Savci oxidují DDT na DDA, mikroorganismy jej redukují na DDD, zvířata a rostliny přeměňují na DDE.

Porfyriny redukují DDT kvantitativně na DDD.

Hematin (redukovaná forma porfyriu) částečně redukuje p,p- DDT na DDD.

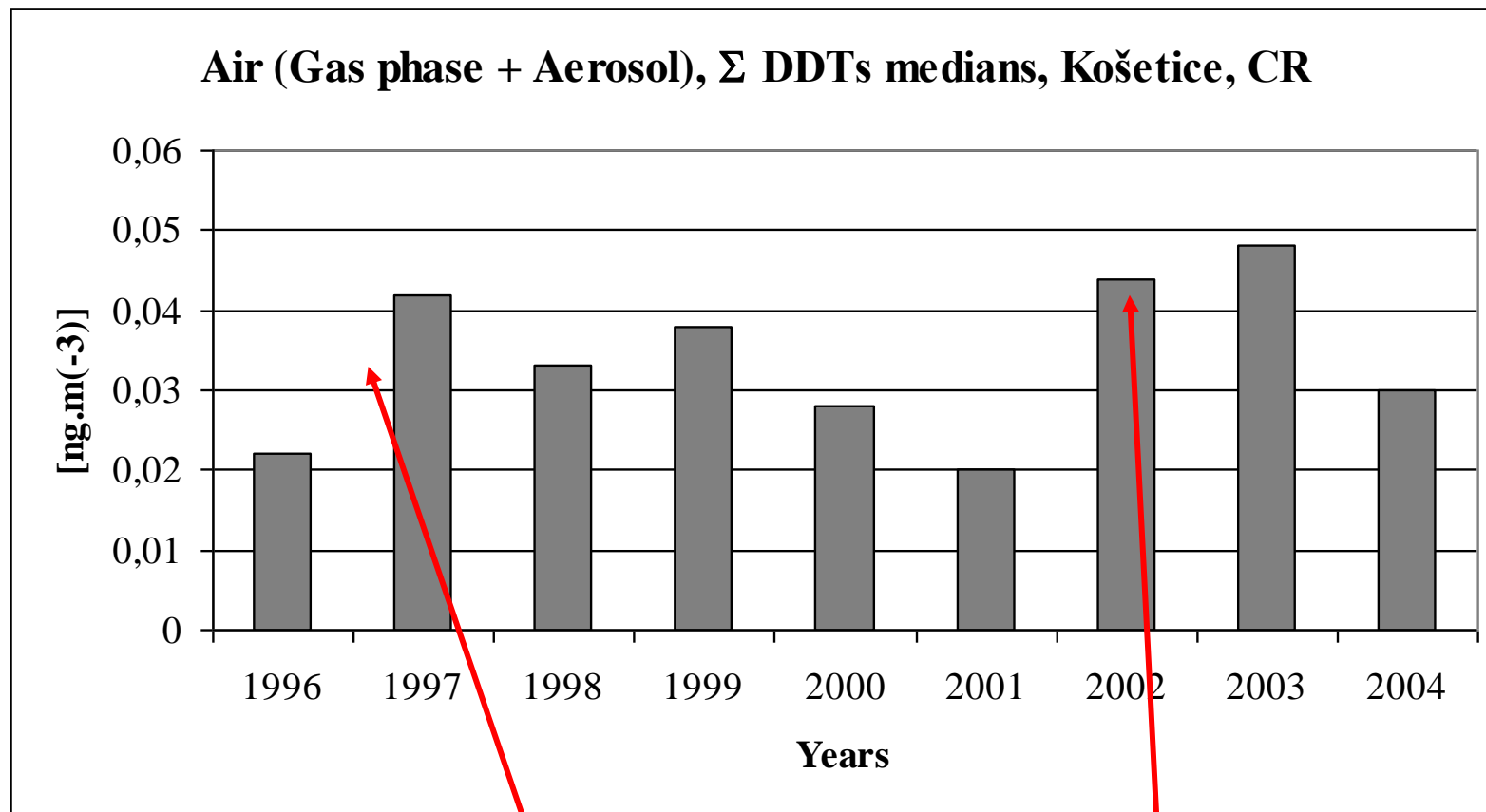
# Hlavní cesty biotransformací DDT

Schematic Major pathways of *p,p'*-DDT biotransformation



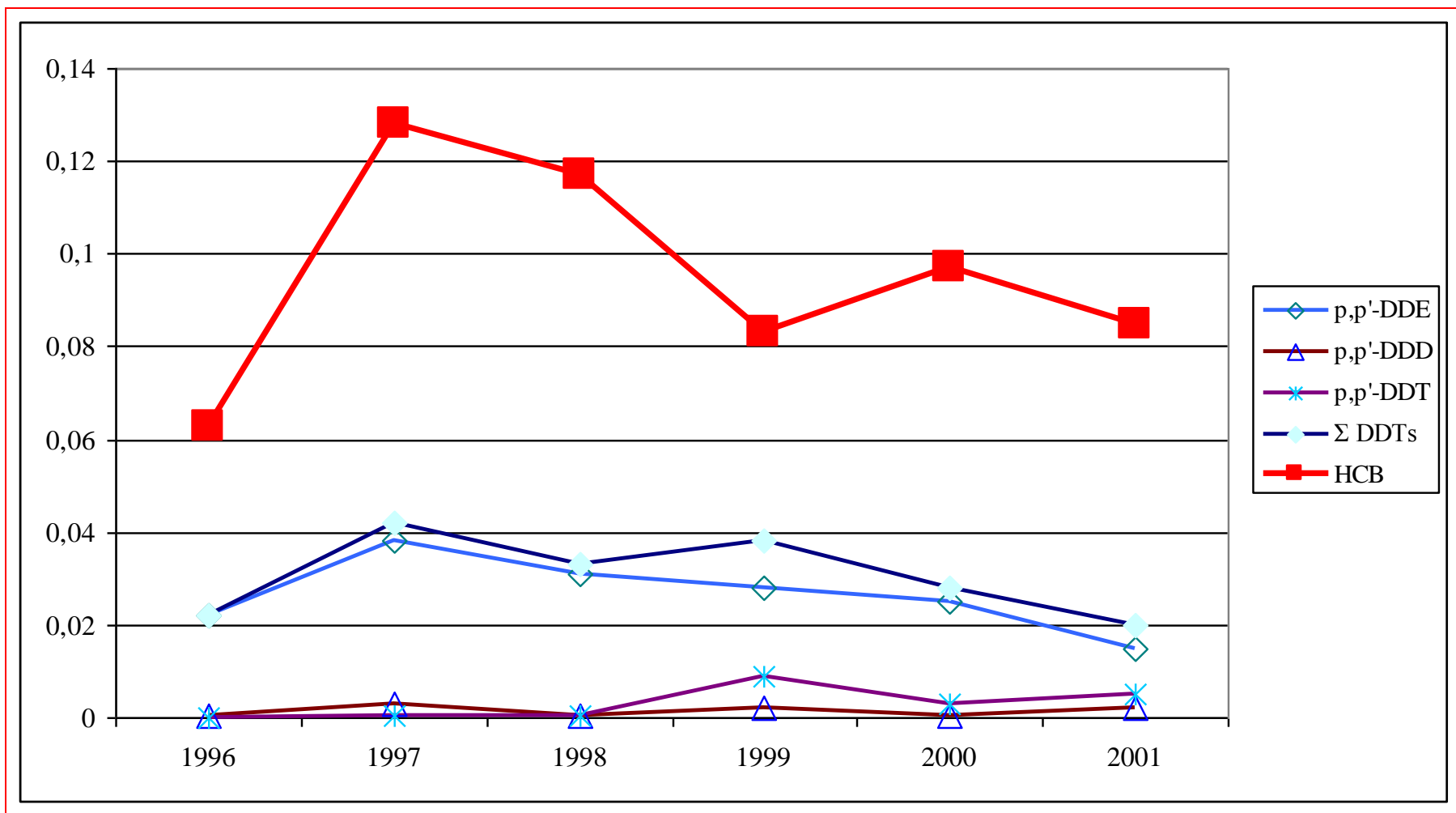


**Σ 3 DDTs ve volném ovzduší, observatoř Košetice, časové trendy, mediany, odběr vzorků jednou týdně, 1996 - 2004 [ng.m<sup>-3</sup>]**

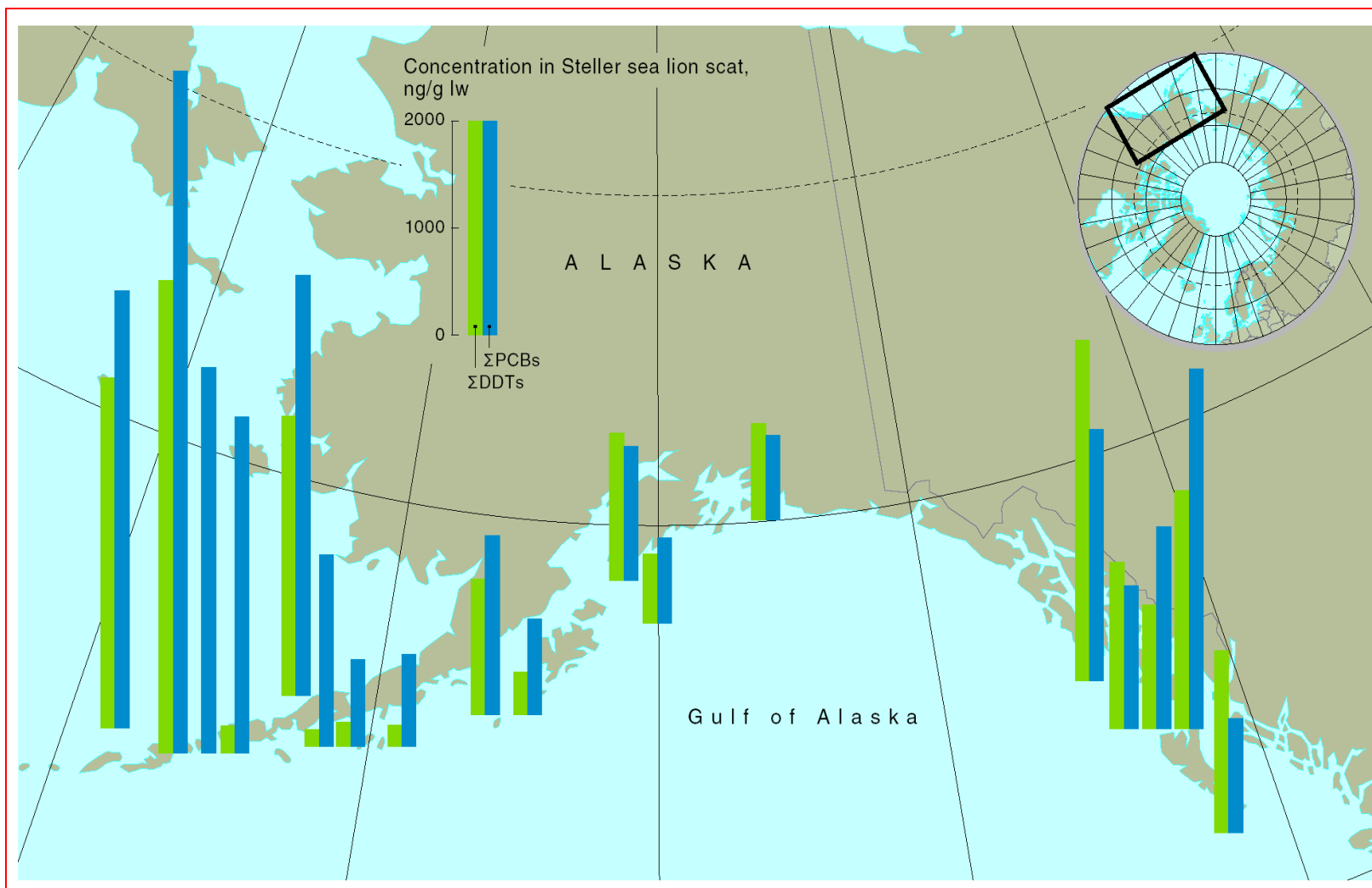


**Vlivy povodní na Moravě v roce 1997 a v jižních a středních Čecháchv roce 2002**

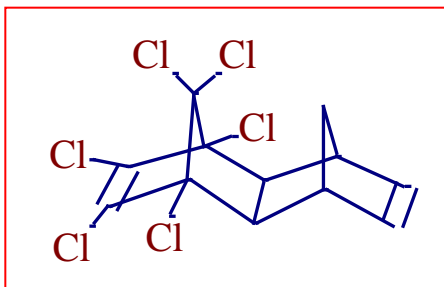
# Trendy vývoje mediánů regionálních pozad'ových koncentrací DDTs a HCB, observatoř Košetice, 1996-2001 [ng.m<sup>-3</sup>]



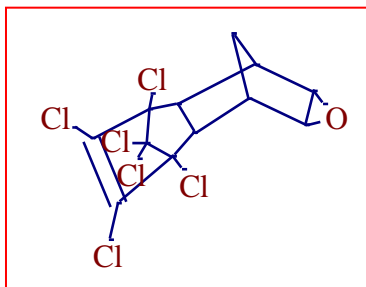
# PCBs & DDTs ve Ivounech



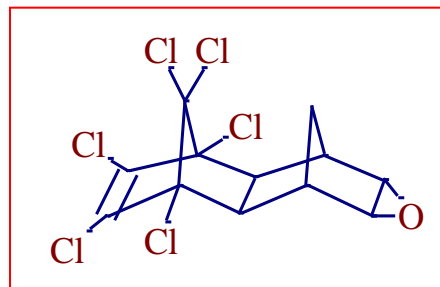
# Polychlorované cyklodieny - driens (aldrin, dieldrin, endrin a isodrin)



**Aldrin**



**Dieldrin**



**Endrin**

**Aldrin a dieldrin** jsou nejznámějšími zástupci skupiny cyklodienových insekticidů.

Své pojmenování dostaly tyto látky po objevitelích dienové syntézy, Dielsovi a Alderovi.

# Polychlorované cyklodieny - driens (aldrin, dieldrin, endrin a isodrin)

Tyto chlorované uhlovodíky jsou účinnými insekticidy proti klíšťatům, molům, termitům a dalšímu hmyzu.

V malé míře se užívaly i k moření osiva.

Dieldrin je toxický i pro savce a v minulosti se výjimečně používal i jako rodenticid.

Koncem 70. a začátkem 80. let byla výroba a použití těchto látek pro zemědělské a potravinářské účely ukončena.

# Driens

**Polychlorované cyklodieny** jsou chemicky stálé látky lipofilní povahy.

Pozvolný chemický a biologický rozklad se odehrává v řadě dechloračních, dehydrochloračních a hydroxylačných reakcí.

Některé metabolity se stávají relativně rozpustné ve vodě.

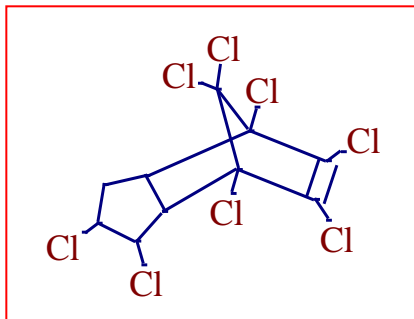
Na světle podléhají fotolytickým změnám a rozkladu.

# Driens

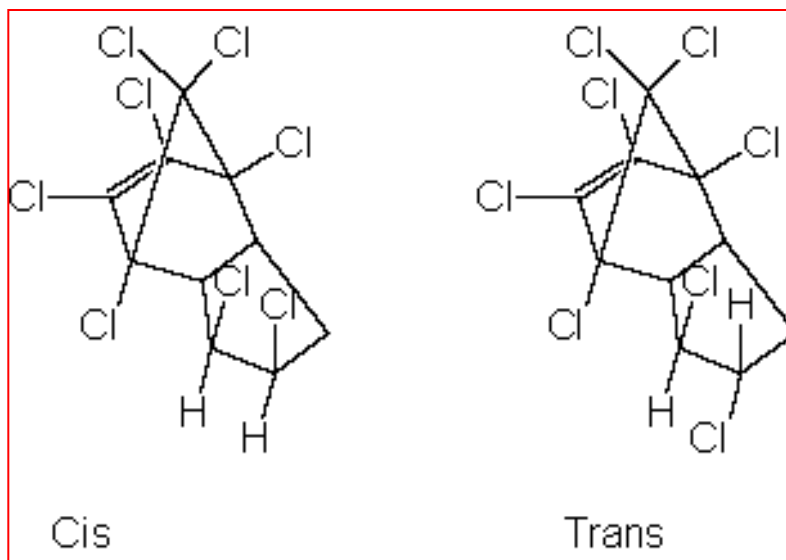
**Diieldrin** je nejsilnější karcinogen z organochlorových pesticidů, jeví 10-15× větší karcinogenní potenciál než heptachlor, chlordan nebo HCH.

**Aldrin** je zakázán v zemích jako jsou USA, SRN, bývalý SSSR, ale v Kanadě je stále omezeně používán na kontrolu termitů.

# Chlordany (CHLs) - 1,2,4,5,6,7,8,8-Octachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-indene



Vyskytuje se ve dvou stereoizomerech:





# Chlordany (CHLs)

**Chlordan** je kontaktní insekticid se širokým spektrem použití.

Insekticidní vlastnosti tohoto organochlorového pesticidu byly popsány v roce 1945, v USA byl používán jako termicid.

Výchozí látkou pro jeho přípravu Diels-Alderovou reakcí je hexachlorcyklopentadien.

Technický chlordan je produkt obsahující většinou hepta-, okta- a nonachlordicyklopentadieny.

Komerčně byl vyráběn především firmou Velsicol Chemical Corp.

**V České republice nebyl nikdy vyráběn ani používán.**

# Chlordany (CHLs)

Vyskytuje se v několika stereoizomerech.

Jeho chování a osud je dán chemicko-fyzikálními vlastnostmi, které jsou podobné jako u jiných organochlorových pesticidů, které jsou schopné vysoké perzistence ve složkách životního prostředí.

Dodnes patří mezi nejčastěji se vyskytující polutanty.

# Chlordany (CHLs)

## Výskyt:

Nejvíce zastoupenými sloučeninami chlordanu jsou cis/trans chlordan, cis/trans nonachlor.

Jsou kvantifikovány spolu s hlavními metabolity cis/trans heptachlorepoxidem a oxychlordanem.

Ostatní kongenery nejsou stanovovány tak často.

V prostředí se opět vyskytuje v největších koncentracích v Arktické oblasti, kde je několikrát koncentrovanější než např. PCBs nebo toxafen.

Díky své persistenci a schopnosti bioakumulace se sloučeniny nachází nejvíce v ledním medvědovi a ptácích.

# CHLs a HCHs v tulením tuku

