



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ III

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

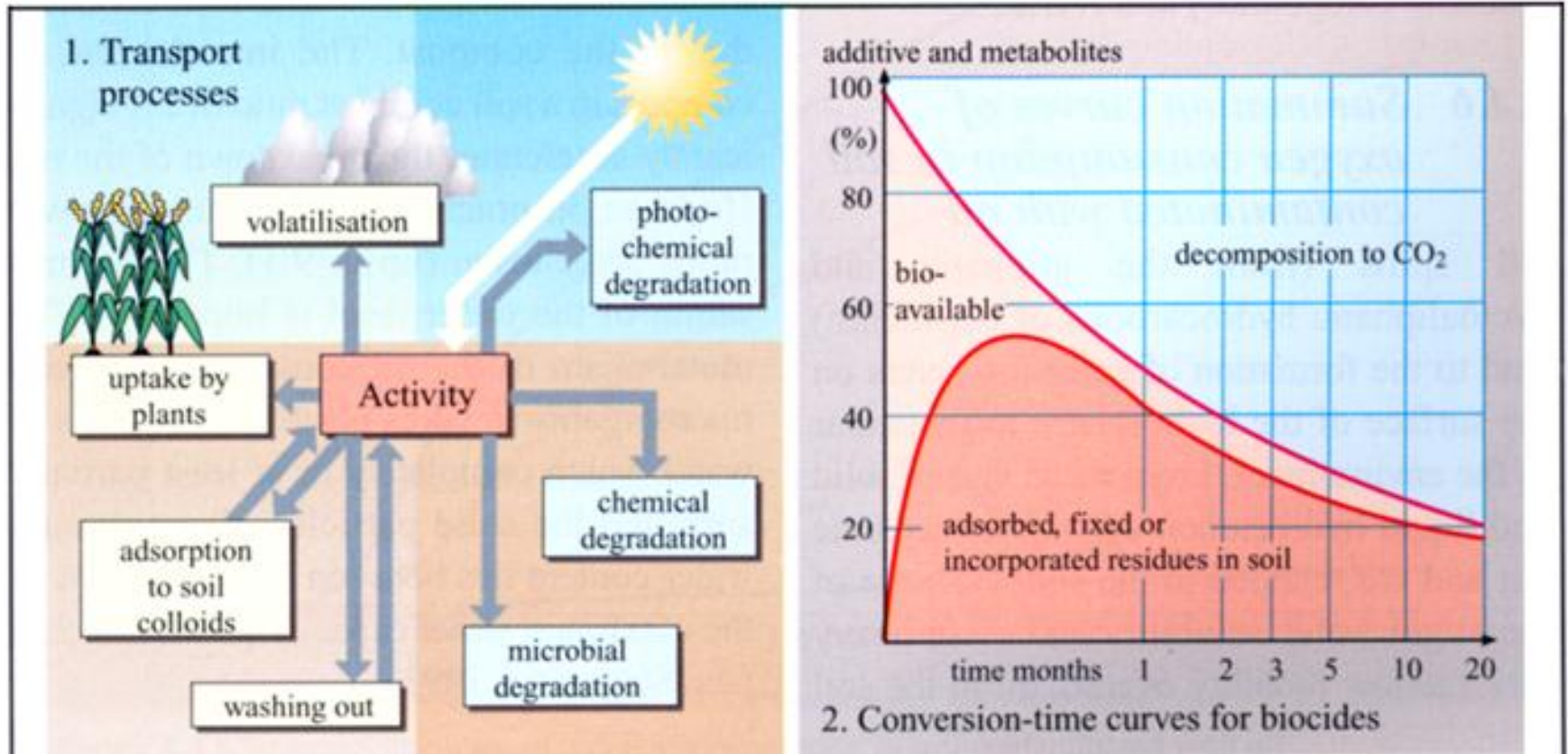
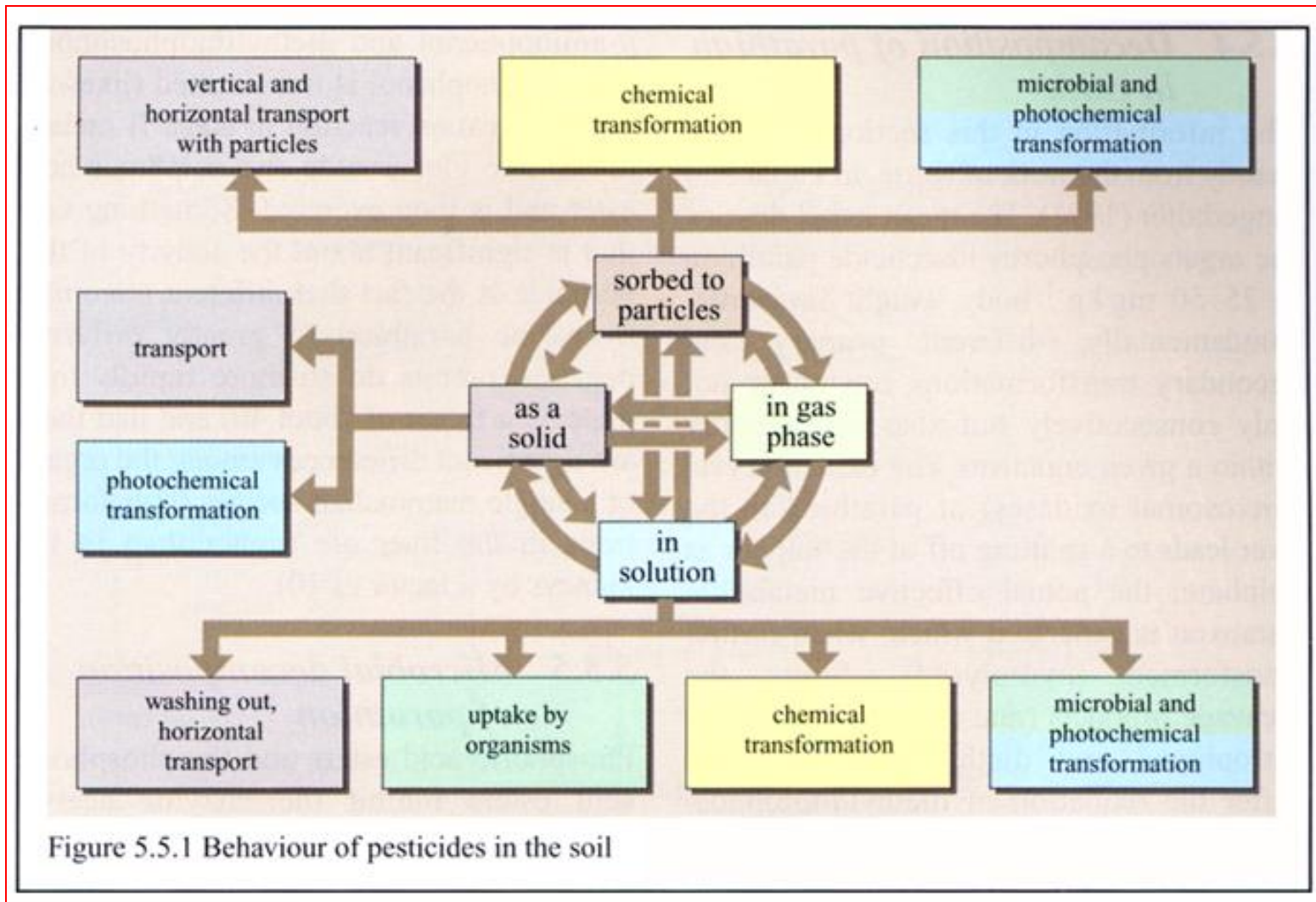
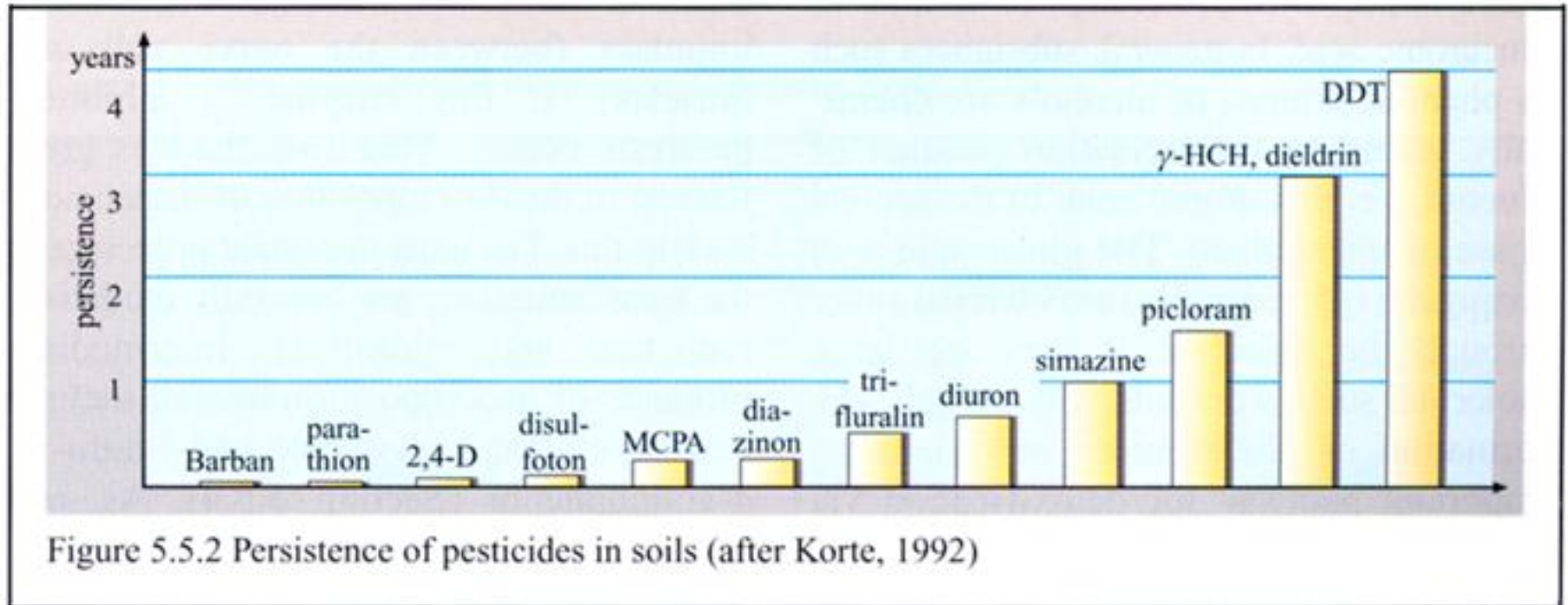


Figure 4.4.4 Behaviour of pesticides in the soil

Chování pesticidů v půdách



Persistence pesticidů v půdách



Typy pesticidních látek - příklady

Pesticidy dle aplikace	Příklady
INSEKTICIDY	
Organochlororové	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 biodegradáčnímu 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

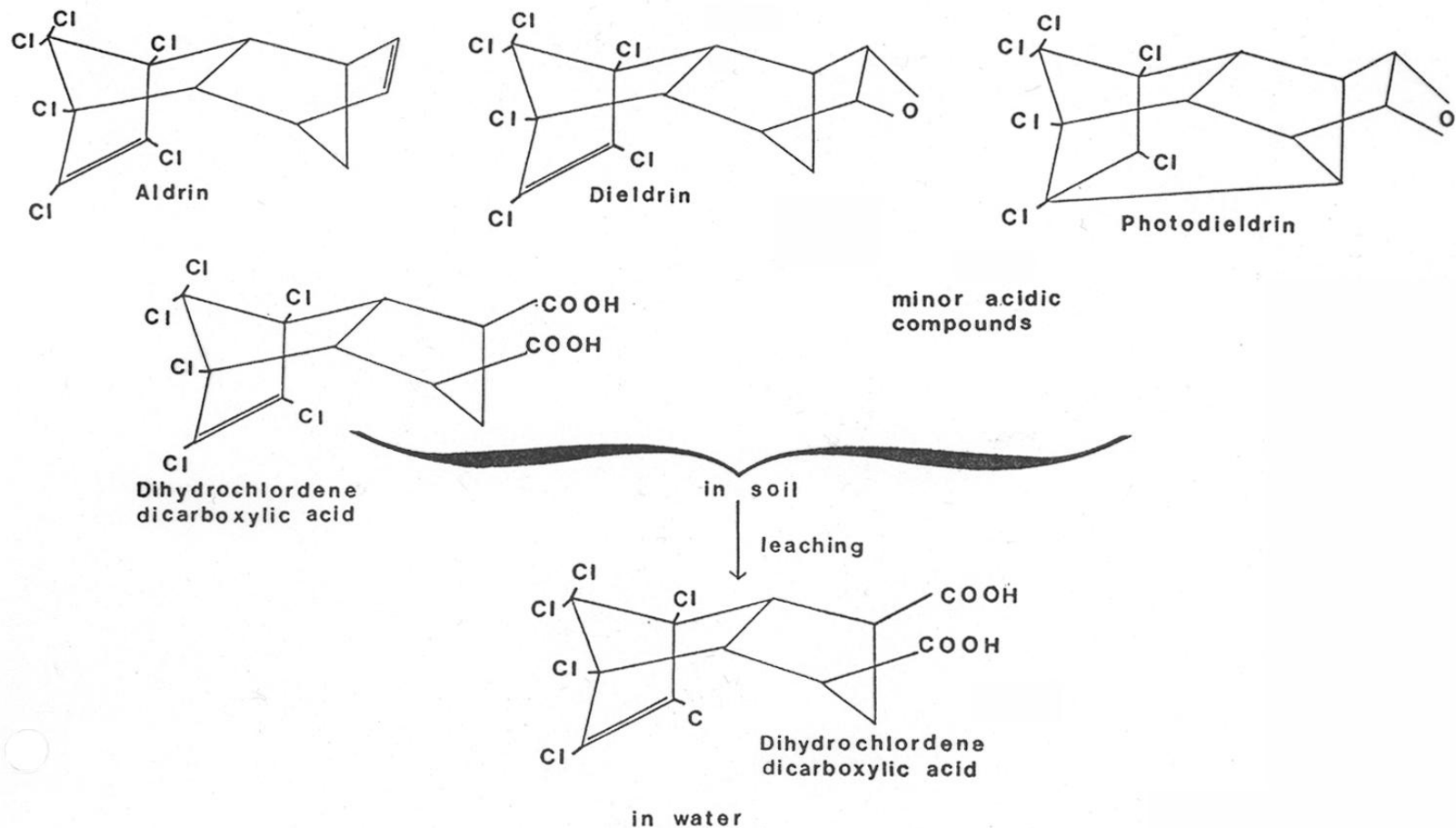
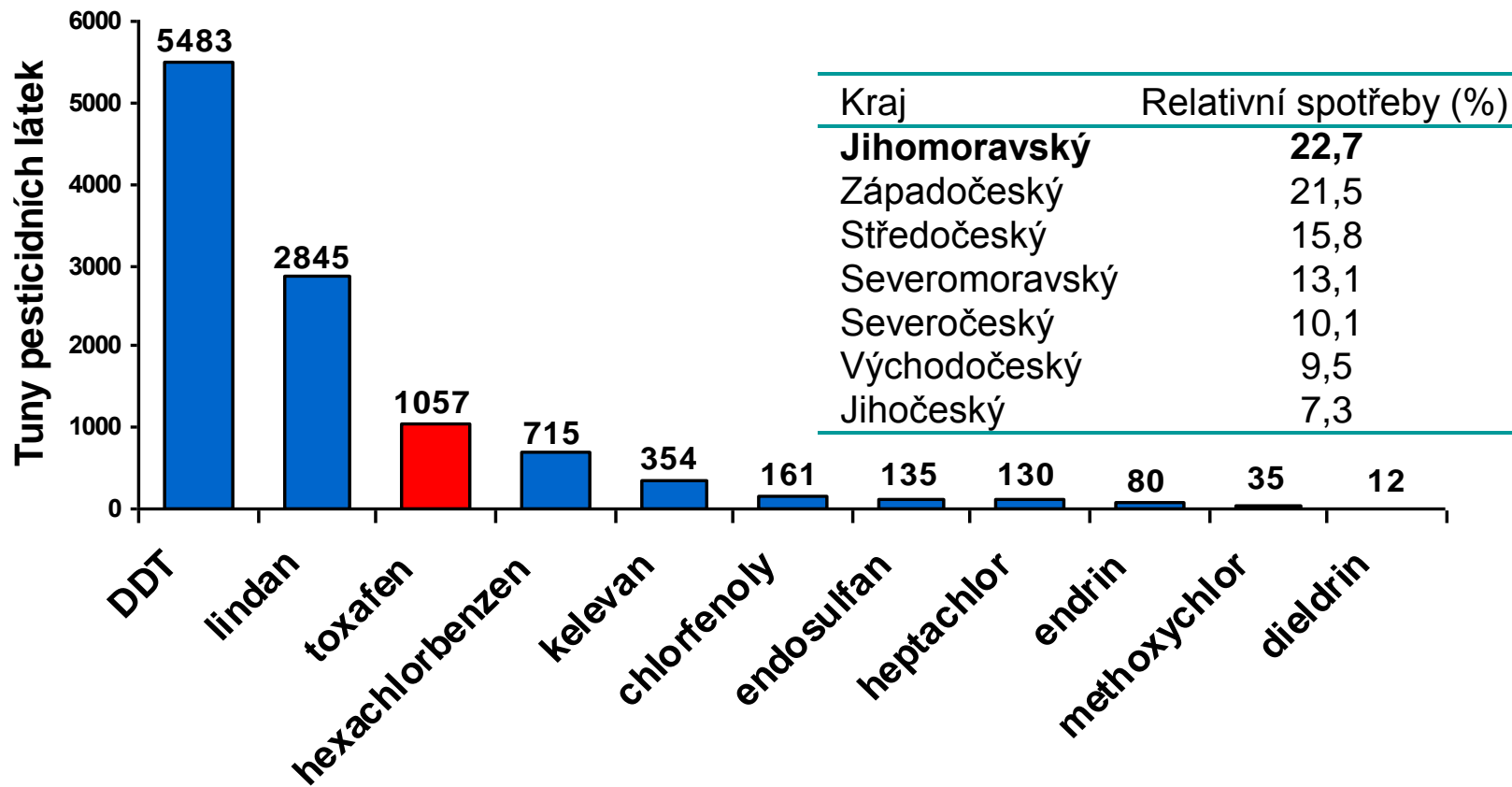
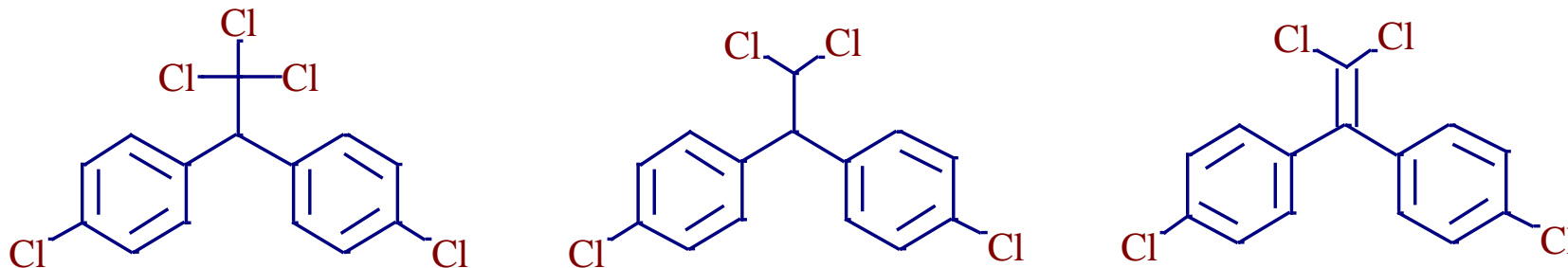


Figure 2 Conversion products of aldrin in soil and leachate.

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

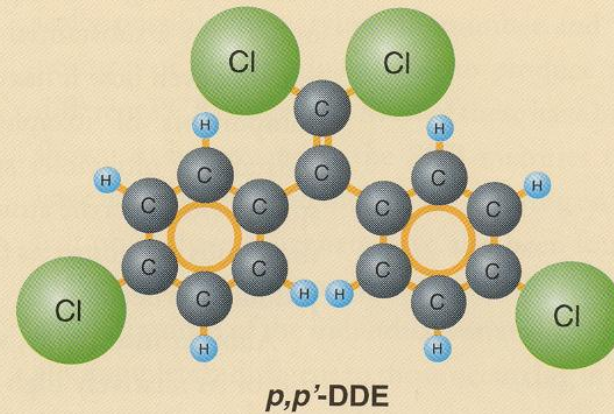
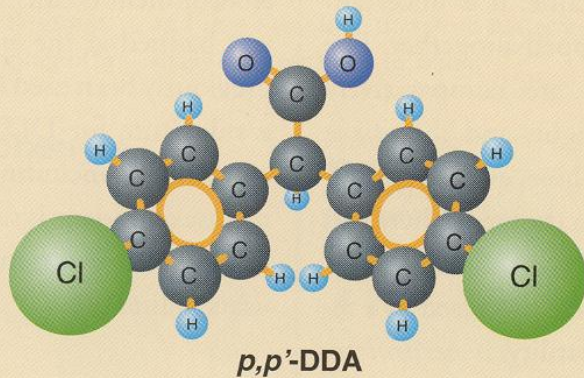
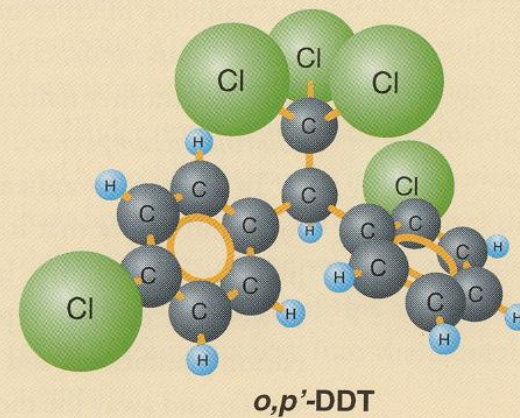
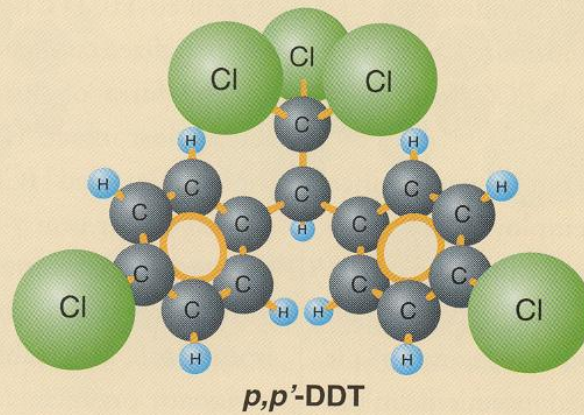
p,p'-DDE = 1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorofenyl)ethylen - produkt dehydrogenchlorinace

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

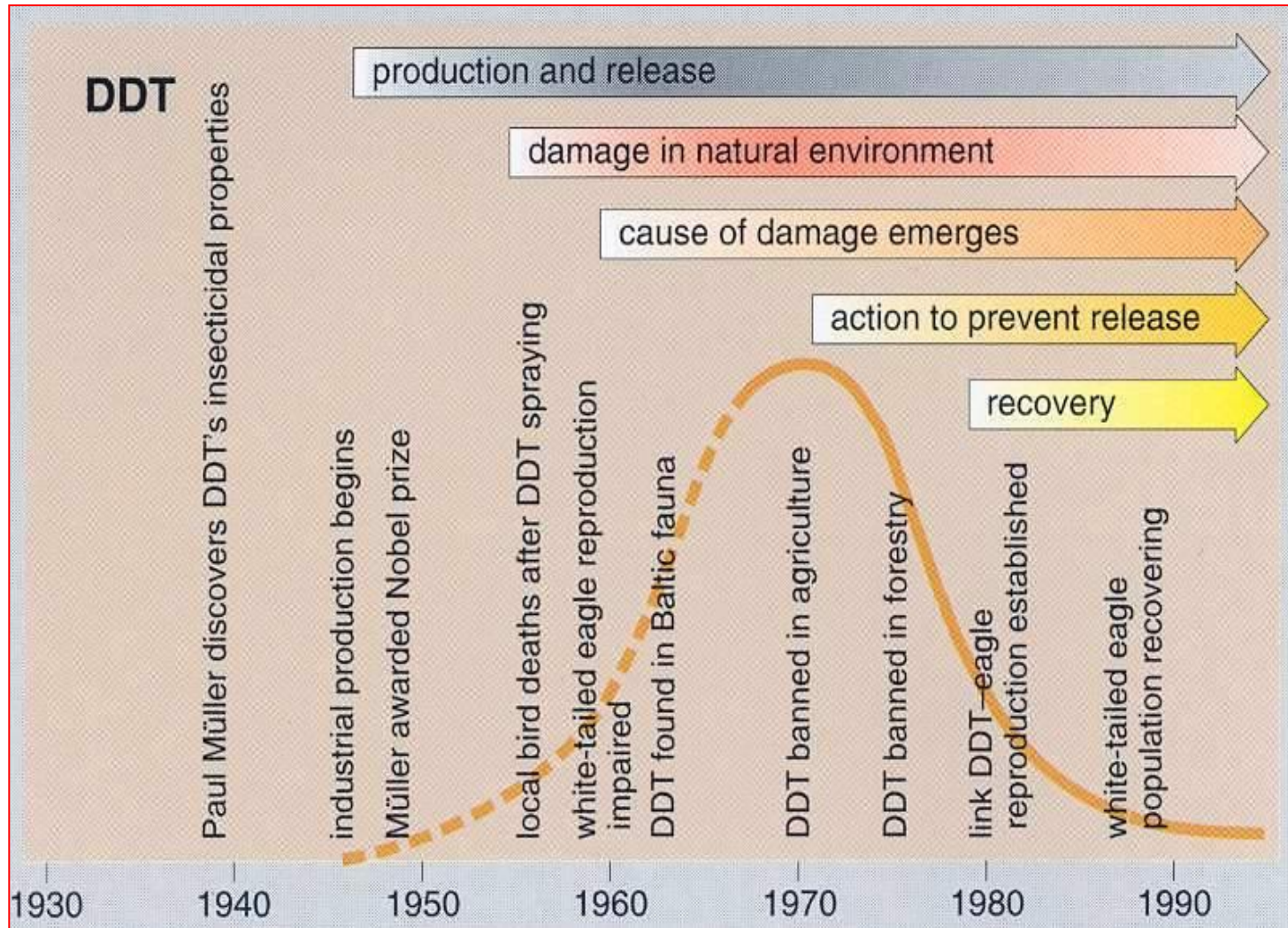
DDTs

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



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.

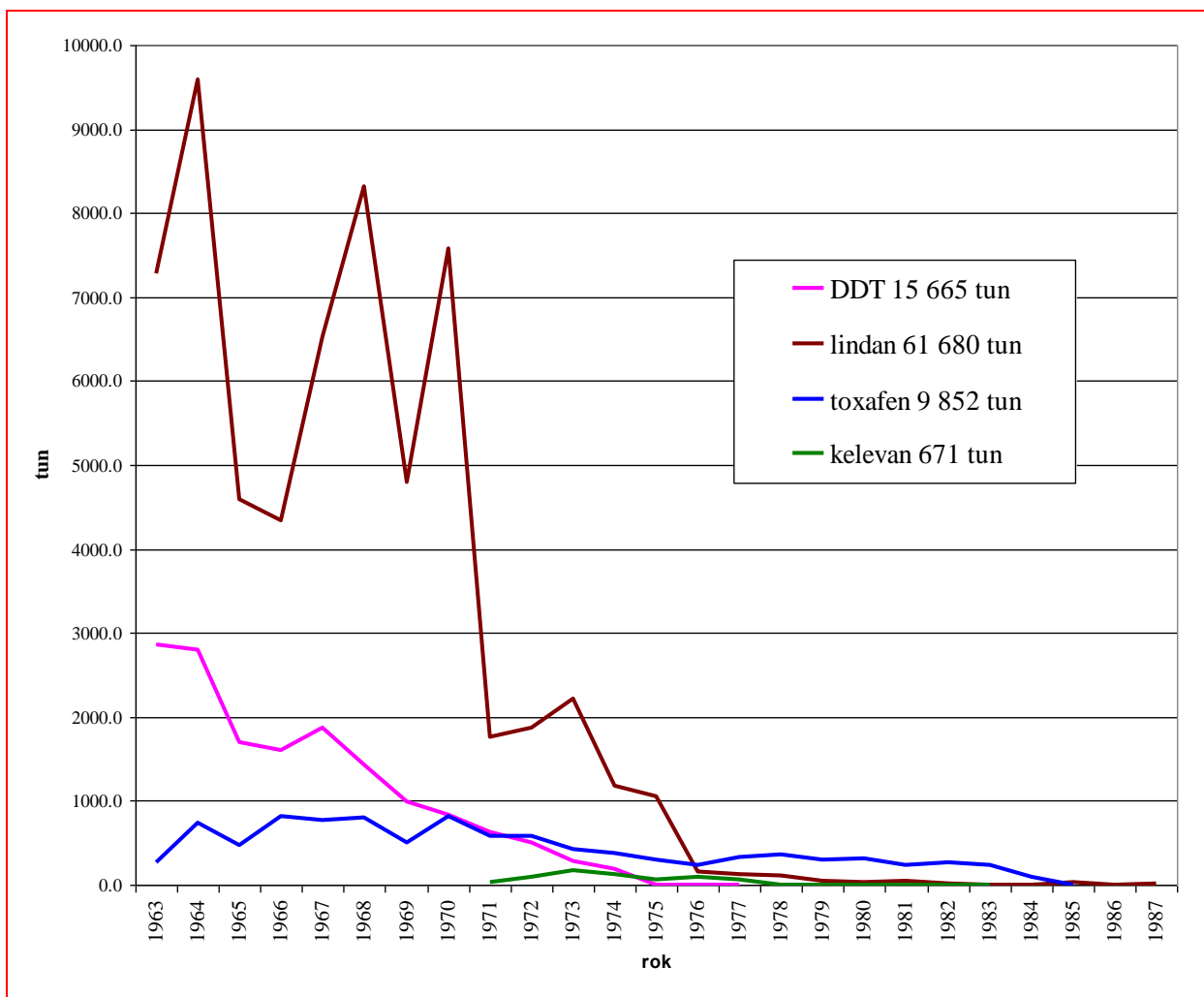
DDTs

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 vší 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.

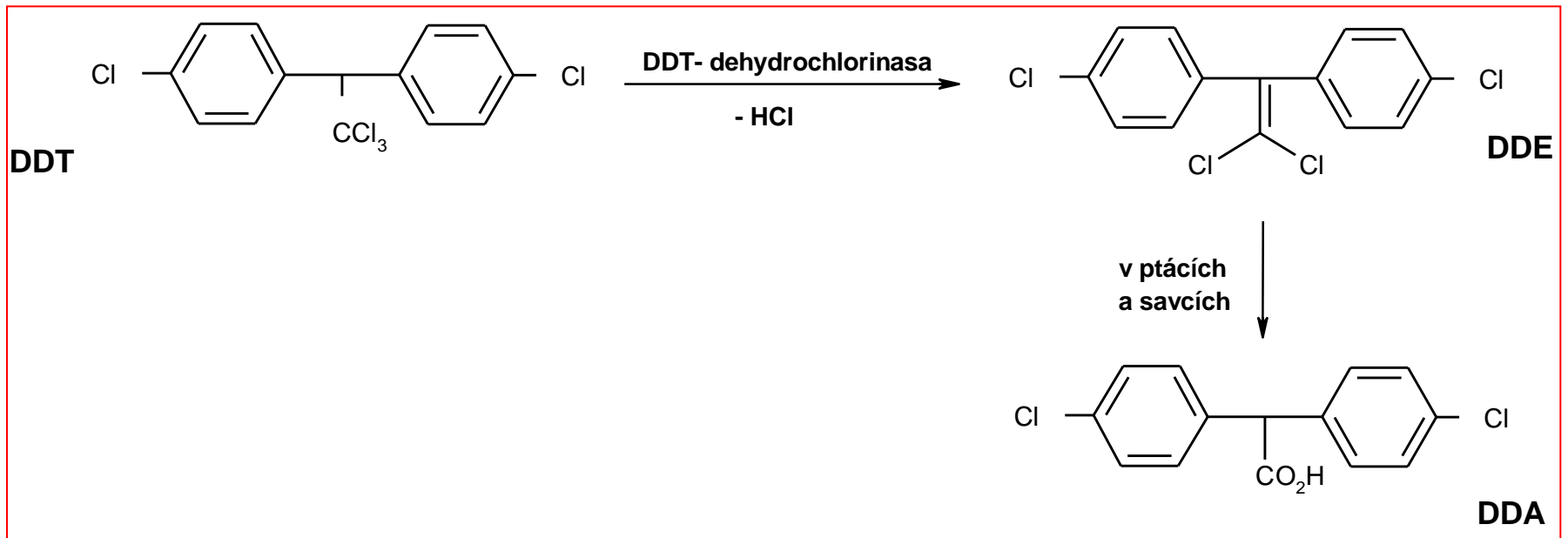
DDTs

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.

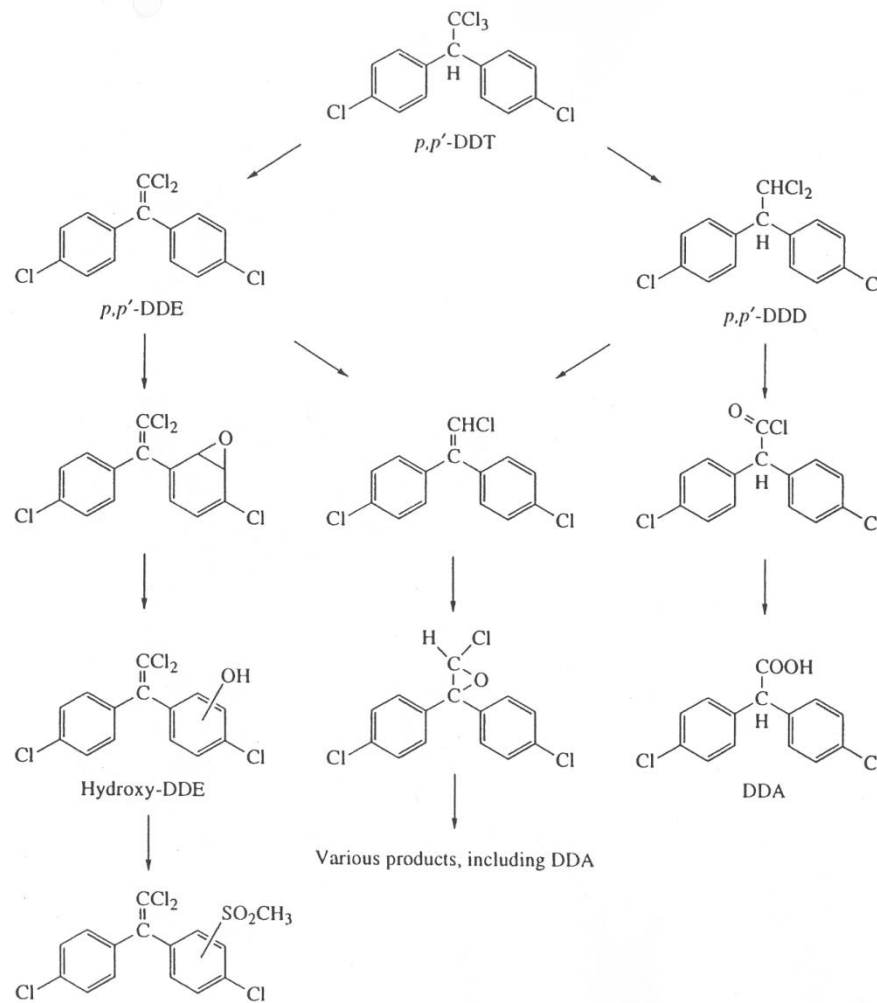
Savci oxidují DDT na DDA, mikroorganismy jej redukují na DDD, zvířata a rostliny přeměňují na DDE.

Porfyriny redukují DDT kvantitativně na DDD.

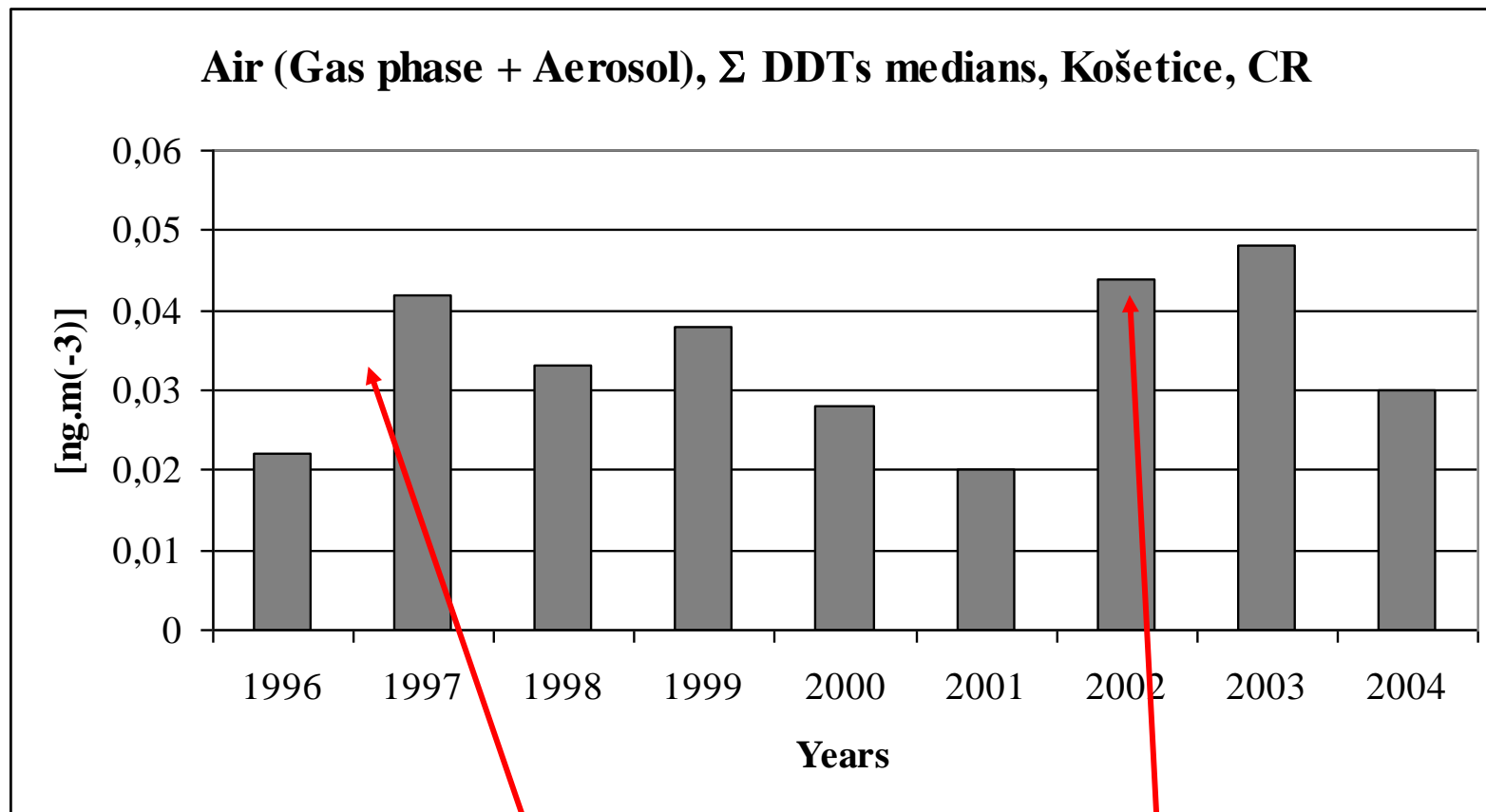
Hematin (redukovaná forma porfyriu) částečně redukuje p,p- DDT na DDD.

Hlavní cesty biotransformací DDT

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

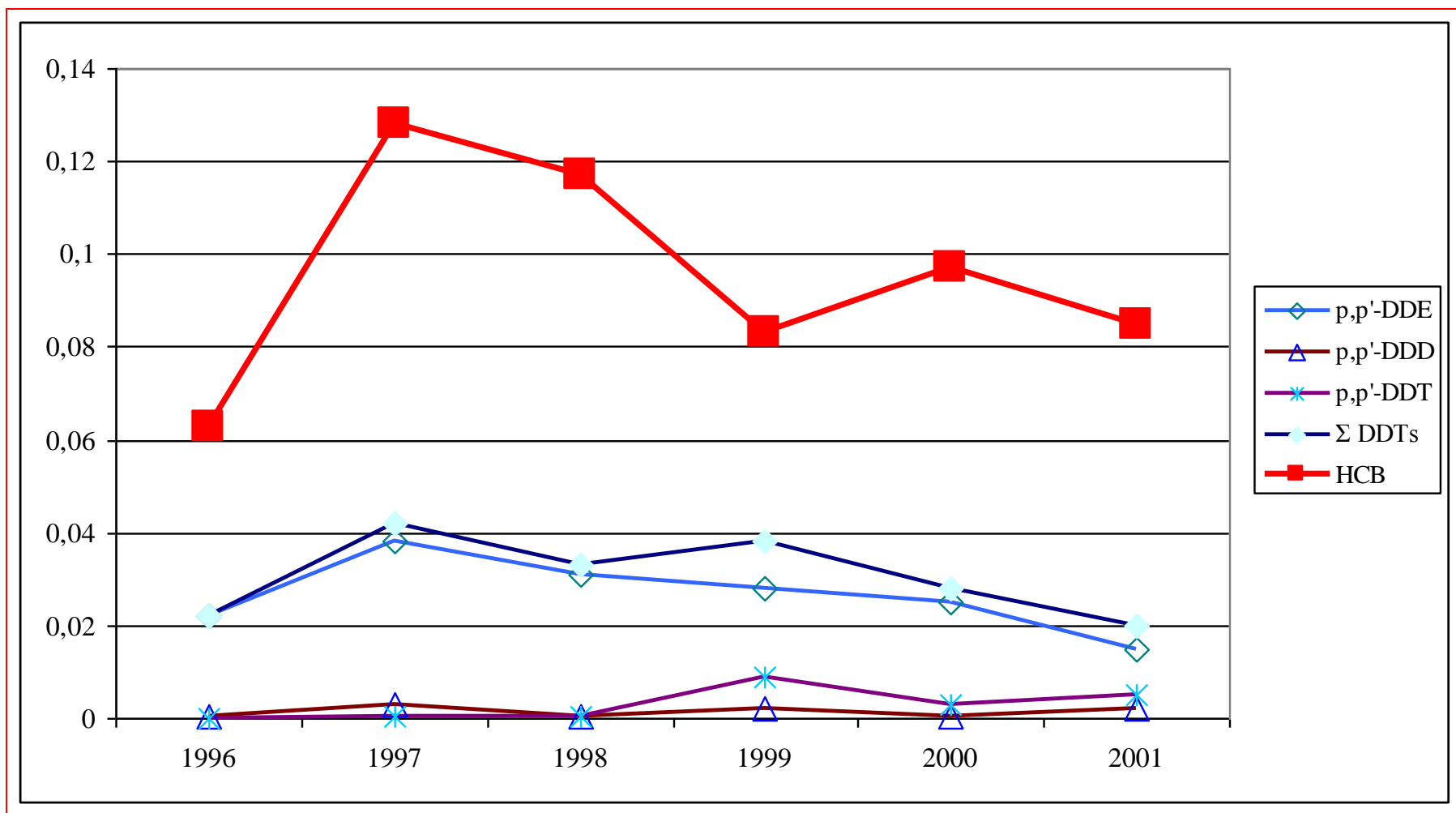


Σ 3 DDTs ve volném ovzduší, observatoř Košetice, časové trendy, mediany, odběr vzorků jednou týdně, 1996 - 2004 [ng.m⁻³]

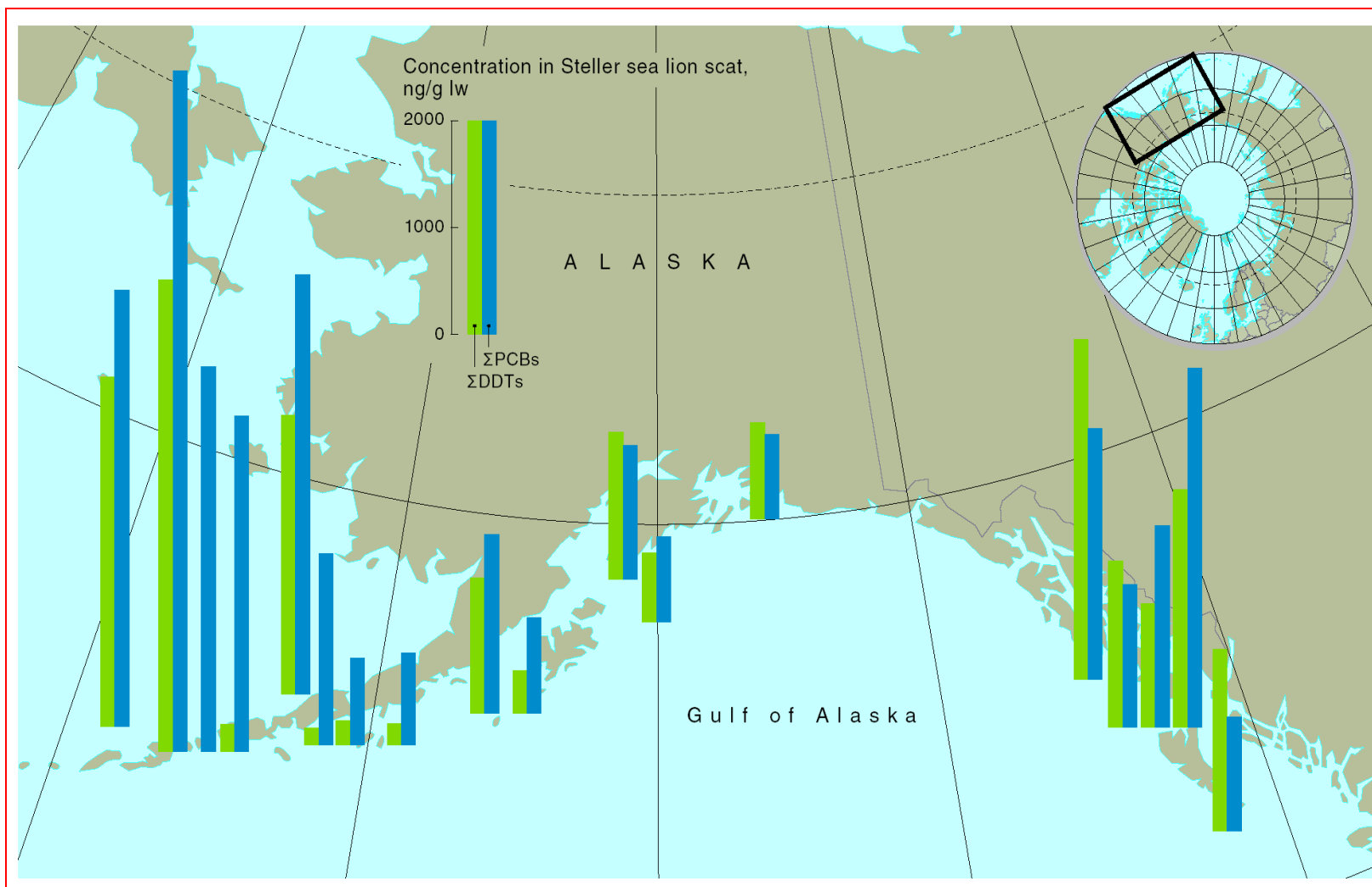


Vlivy povodní na Moravě v roce 1997 a v jižních a středních Čecháchv roce 2002

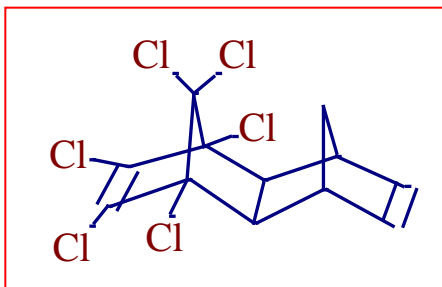
Trendy vývoje mediánů regionálních pozad'ových koncentrací DDTs a HCB, observatoř Košetice, 1996-2001 [ng.m⁻³]



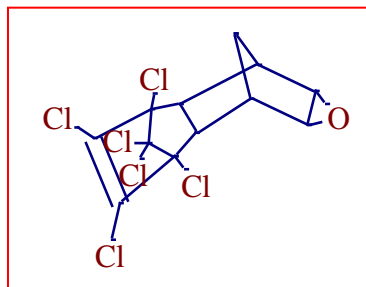
PCBs & DDTs ve Ivounech



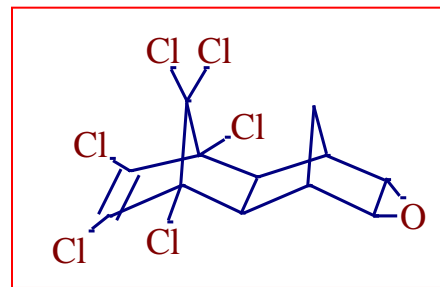
Polychlorované cyklodieny - driens (aldrin, dieldrin, endrin a isodrin)



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.

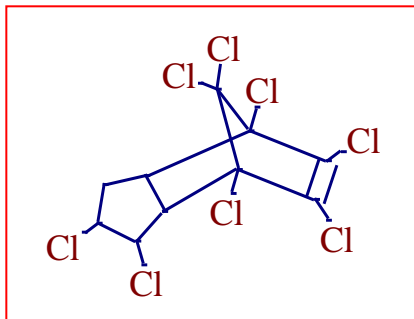
Na světle podléhají fotolytickým změnám a rozkladu.

Driens

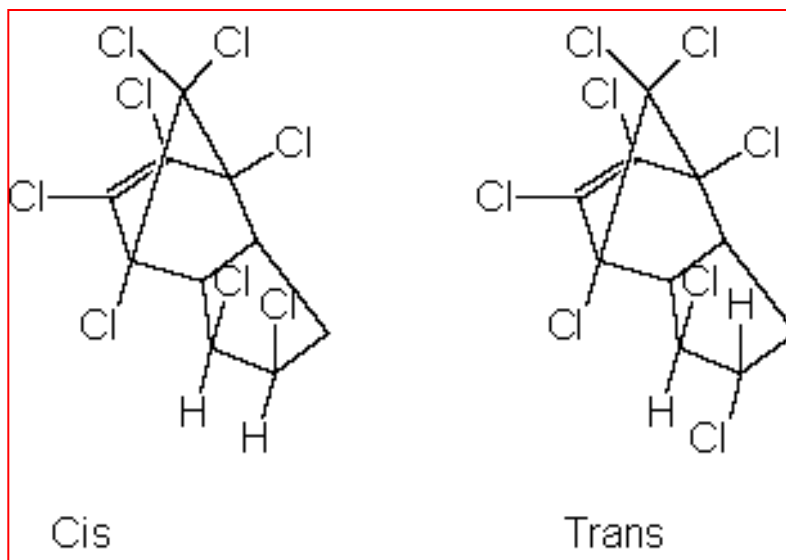
Diieldrin je nejsilnější karcinogen z organochlorových pesticidů, jeví 10-15× větší karcinogenní potenciál než heptachlor, chlordan nebo HCH.

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

