

Dieldrin

Eigenschaften der Verbindung

Dieldrin liegt als farblose bis gelb-braune, glänzende Kristalle (Schuppen) oder Pulver vor. Beim technischen Einsatz wird es als nicht brennbare Lösung schwach naphthalinartigen Geruchs verwendet. Der Schmelzpunkt von reinem Dieldrin liegt bei 176.00 °C, es zersetzt sich bei starkem Erhitzen und ist kaum wasserlöslich (0,190 mg/l bei 20.00 °C). Der Dampfdruck von Dieldrin ist $5 \cdot 10^{-4}$, welcher im Vergleich zu den anderen persistenten Organischen Verbindungen (POPs) im Mittelfeld liegt.

Der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) liegt bei 0,25 mg/m³. Der Geruchsschwellenwert ist bei 0,041 ppm. Dieldrin ist eingestuft als stark wassergefährdend, umweltgefährlich (gemäß EU-Einstufung), sehr giftig für Wasserorganismen und schädlich für die Umwelt (vor allem für Bienen und Vögel). Die Anreicherung in der Nahrungskette des Menschen kann z.B. durch Fisch hervorgerufen werden.

R- Sätze:

- Gefahr der Hautresorption
- Giftig beim Verschlucken
- Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
- Irreversibler Schaden möglich
- Nervenschäden sind möglich, z.B. Krämpfe, Zittern, Lähmungen
- Reichert sich im Körper an
- Resorptiv wirkender Stoff, stark kumulierend
- Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
- Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

S-Sätze:

- Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
- Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen
- Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- Staub nicht einatmen

Die Vorstufe von Dieldrin, Aldrin, wird im menschlichen Körper sowie bei anderen Warmblütlern und Insekten zu Dieldrin abgebaut (Epoxidbildung). Aldrin (oder auch Octalene) ist seit 1981 in der BRD verboten, gelangen aber nach wie vor durch den Import von Lebensmittel nach Deutschland sowie durch Reste im Boden auch in deutsche Lebensmittel. Dieldrin ist chemisch stabiler als Aldrin, es ist im Boden sehr beständig und weist eine noch höhere Persistenz als Aldrin auf. Dieldrin wird im Organismus im Fettgewebe gespeichert. Dieldrin haftet sehr stark an Bodenpartikeln. Erst nach 5 Jahren ist bei gemäßigttem Klima die Hälfte des Pestizids abgebaut. Ein großer Teil davon dürfte in die Atmosphäre verdampfen.

Andere Handelsnamen sind Alvit, Dieldrex, Dieldrite, Illoxol, Octalox, Panoram, Quintox. S oder aber nach IUPAC 1,2,3,4,10,10-Hexachlor-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalin bzw. 3,4,5,6,9,9-

Hexachlor-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahydro- 2,7:3,6-dimethanonaphth(2,3-b)oxiren, HEOD.

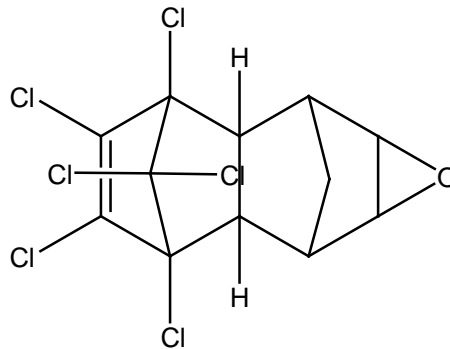
Die Summenformel des Moleküls ergibt sich zu $C_{12}H_8Cl_6O$ bei einem Molekulargewicht von 380.9 g/mol.

Die Kristalle von Dieldrin sind brennbar. Bei einem Brand entsteht ein reizender oder toxischer Rauch. Mit Oxidationsmitteln und Säuren erfolgt eine Reaktion. Eine Explosionsgefahr ist abhängig von den Lösemitteln. Metalle werden unter der Bildung von Chlorwasserstoff angegriffen. Die Lösemittel in den Handelsprodukten können die chemischen, physikalischen und toxikologischen Angaben komplett verändern.

Ursprung

Der Name der Verbindung leitet sich aus dem Namen der „Diels Alder Synthese“ ab (aus Diels Dieldrin, aus Alder Aldrin). Die Synthese erfolgte erstmals 1948 von Soloway.

Struktur



Dieldrin hat ein naphthalinartiges Grundgerüst. Es existieren 2 Verbrückungen zwischen dem 1. und 4. sowie dem 5. und 8. C-Atom. An dem 1,4 überbrückten Ring sind alle H-Atome durch Chlor ersetzt und zwischen dem 2. und 3. besteht eine Doppelbindung. An dem zweiten Ring wurde die zwischen dem 6. und 7. C-Atom liegende Doppelbindung epoxidiert.

Synthese

Die Synthese ist schon sehr lange bekannt und auch sehr billig. Sie kann aus Erdöl bzw. Erdgas und Chlor erfolgen oder aber über die Epoxidierung (z.B. mit Peressigsäure) von Aldrin, welches wiederum aus der 1,4-Cycloaddition von Perchlorcyclopentadien / Hexachlorpentadien an Norbornadien / Bicyclo[2.2.1] hepta – 2,5 - dien entsteht.

Nach der Herstellung von Dieldrin durch Fa. Julius Hyman & Co., Denver, bzw. der Velsicol Corp., Chicago wurden die Rechte von dem Shell Konzern aufgekauft. Zuerst wurde Dieldrin nur in den USA hergestellt, später auch in anderen Ländern, z.B. in Holland. 1948 wurde Dieldrin erstmals von obig genannter J. Hyman & Co. auf den Markt gebracht. 1984 wurden pro Jahr 2500t Aldrin und Dieldrin hergestellt, 1962 wurden allein in den USA noch zwischen 2500 und 5000t Dieldrin verkauft.

Wirkung

Dieldrin wird als sehr effektives Breitbandinsektizid eingesetzt; es wirkt als Fraß- und Berührungsgift. Dieldrin ist ein starkes Gift, das Muskelzittern, Herz- und Atemstörungen, Krämpfe, Gefäß- und Organschäden und Schädigungen des zentralen Nervensystems hervorrufen kann. Des weiteren wirkt es unspezifisch, bei einem Einsatz von Dieldrin werden alle Arten von Insekten und Kleinlebewesen getötet.

Dieldrin kann beim Menschen zu Schäden des Nervensystems führen, gilt als bienengefährlich und besitzt eine hohe Toxizität gegenüber Fischen und Fischnährtieren. Im Tierversuch wurden kanzerogene Effekte nachgewiesen. Dieldrin ist jedoch nur ein Promotor für Krebs, da es nicht an die DNA bindet und in Kurzzeit - Tests keine mutagene Wirkung zeigte. Es besteht auch der Verdacht, dass Dieldrin fortpflanzungsschädigend sein kann.

Der Stoff kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut (Kontaktgift) aufgenommen werden. Bereits bei einer Temperatur von 20°C kommt es schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft. Bei allen Aufnahmewegen kommt es zu Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerzen, Schwindel, Muskel-Krämpfen und Muskelzittern. Bereits nach kurzen Einwirkungen sind Schädigungen des zentralen Nervensystems möglich. Der Stoff reichert sich im Körper vorwiegend in fetthaltigem Gewebe oder der Muttermilch an.

Die toxische Wirkung von Dieldrin beruht auf der Störung von Nervenleitungen. Bei Nervenzellen existieren Kanäle für Natrium- und Kaliumionen. Aufgrund einer unterschiedlichen Durchlässigkeit für beide Kationen bildet sich ein Potentialunterschied zwischen dem Zellinneren und -äußeren. Bei Erregung der Nervenzelle verändert sich dieses Potential durch die Öffnung der Natriumionenkanäle, wodurch Natriumionen in die Zelle gelangen. Auf diese Weise werden Informationen im Körper weitergegeben, wodurch letztendlich Muskeln in Bewegung gesetzt werden. Ist dieses System durch Dieldrin gestört, so kann es zu unkontrollierten Bewegungen kommen oder Bewegungen können verhindert werden.

Verwendung

Dieldrin gehört zu der Gruppe der Organochlorpestizide. Es wurde bzw. wird eingesetzt als Arzneimittel in der Malariabekämpfung, Holzschutzmittel, Pflanzenschutzmittel, Desinfektionsmittel, Breitband-Insektizid für Mais und Zitrusfrüchte sowie bei Baumwolle zur Termitenbekämpfung.

In Deutschland und 25 anderen Staaten war die Verwendung eingeschränkt, in 88 Staaten verboten, bis 1971 auch in der Bundesrepublik Deutschland ein Anwendungsverbot für Dieldrin in landwirtschaftlichen Kulturen erlassen wurde. Mit der Stockholmer Konvention im Jahr 2001 wurde ein weltweites Verbot zur Herstellung, Verkauf und Anwendung von Dieldrin sowie den anderen Verbindungen beschlossen, die dem „Dreckigen Dutzend“ angehören.

Dieldrin gehört zum sogenannten „Dreckigen Dutzend“, eine Gruppe welche großteils aus gefährlichen bzw. giftigen Insektiziden und deren Abbauprodukten besteht. Des weiteren zählt Dieldrin wegen seiner hohen Halbwertszeit zu den POPs (Persistente Organisch Verbindungen).

Als Arzneimittel kann Dieldrin noch bestellt werden. Dies kann z.B. unter folgendem Link erfolgen:

<http://www.globulissimo.de/homoeopathie-shop/media/content/spagyra-liste.pdf>

Dieldrin wurde wie DDT zur Bekämpfung von Anopheles-Mücken und Tse-Tse-Fliegen eingesetzt, führte aber auch nach längerer Anwendung zu einer Resistenz bei den Mücken.

Relationen

Eng verwandt mit Dieldrin ist Aldrin, welches auch namentlich immer mit Dieldrin erwähnt wird. Beide gehören mit Endrin und Isodrin zu der Gruppe der Drine. Durch die Epoxidierung von Aldrin entsteht Dieldrin, aus Isodrin (ein Isomer von Aldrin) entsteht Endrin (isomer zu Dieldrin).

Quellen:

- Winnacker/Biener, "Grundzüge der Chemischen Technik", Carl Hanser Verlag München Wien 1974, 1. Auflage
- "Römpp Chemie Lexikon" Band 2 1995, Herausgegeben von Jürgen Falbe/Manfred Regitz, Georg Thieme Verlag
- "Chemische Prozesskunde", Lehrbuch der Technischen Chemie Band 3, Ulfert Onken/Arno Behr, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York
- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" 2nd Edition
- "Taschenatlas der Toxikologie" (Substanzen, Wirkungen, Umwelt) 3.Auflage 1996, Franz-Xaver-Reichel, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York
- "Toxikologie" (für Chemiker und Biologen), 1. korrigierter Nachdruck 1995, Wolfgang Dekant/Spiros Vamvakas, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin Oxford
- "Toxikologie für Chemiker", (Stoffe, Mechanismen, Prüfverfahren), Eisenbrand/Metzler, Georg Thieme Verlag 1994
- <http://enius.de/schadstoffe/dieldrin.html>
- <http://www.der-gruene-faden.de/text/text48.html>
- <http://www.umweltbundesamt.de/umweltproben/upb19.htm>
- <http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/de/fokus/200405/box2/index.html>
- <http://www.gifte.de/Chemikalien/dieldrin.htm>
- <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/Dichlormethan.php>
- <http://www.wikipedia.de>
- www.greenpeace.at/uploads/media/Dauergifte.doc
- <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/00Hubschr.pdf>
- http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2001/854/pdf/diss_ges.pdf
- <http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2004/1710/pdf/ab151.pdf>
- <http://www.bitfaction.com/archiv/Pestizid%20Dieldrin%20verursacht%20Brustkrebs%20bei%20Frauen.pdf>
- <http://www.globulissimo.de/homoeopathie-shop/media/content/spagyra-liste.pdf>
- <http://www.diss.fu-berlin.de/1999/125/Einfuehrung.pdf>
- http://www.cci.ethz.ch/uebungen/SS2006/Chemie_II/Folien_Organik_II.pdf
- <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/107595584/ABSTRACT?CRETRY=1&SRETRY=0>
- http://www.oc-praktikum.de/de/articles/pdf/POP_de.pdf
- <http://www.sh-landtag.de/infothek/wahl15/umdrucke/5300/umdruck-15-5341.pdf>
- http://www.cbgnetwork.org/Ubbersicht/Zeitschrift_SWB/SWB_2001/SWB_01_01/Mullhalde_Afrika/mullhalde_afrika.html
- <http://fhh.hamburg.de/stadt/Aktuell/presse-meldungen/2004/august/12/2004-08-12-bwg-gurken.html>
- http://72.14.221.104/search?q=cache:Gyzm8dPBOYAJ:www1.ms.sachsen-anhalt.de/gesundheit/files/muttermilc_studie.pdf+Umweltmedizinische+Untersuchungen&hl=de&gl=de&ct=clnk&cd=3&lr=lang_de
- <http://www.umweltbundesamt.de/umweltproben/upb19.htm>