

Der ökologische „Sündenfall“ DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan)

oder
Einige Lehrbücher der Ökologie müssten bei DDT neu geschrieben werden.

Inhalt

1 Physikalische und chemische Eigenschaften	1
2 Etwas Geschichte	1
3 Malariasterblichkeit vor und nach der Verwendung von DDT	1
4 Nebenwirkungen, Toxizität	2
5 DDT und die Ökologie	3
6 Technische Herstellung	4
7 Neuere Erkenntnisse	5

1 Physikalische und chemische Eigenschaften

[1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan]

$C_{14}H_9Cl_5$, M: 354,49 g/mol, weisses Pulver, nicht reaktiv.
Smp. 109 °C; Bp. 185 -187 °C (0.7 mbar).
Leicht löslich in Cyclohexanon, Dioxan, Aceton,
Sehr wenig löslich in Wasser (ca. 1 ppb) und Ethanol (hydrophob).

DDT ist ein breit wirksames nicht-systemisches Insektizid mit langanhaltender Kontakt- und Frassgiftwirkung. Es dringt leicht durch die Chitinschicht der Insekten. Fliegen werden schon durch 1/1000 der mit 10^{-6} g/m² bestäubten Flüssigkeit getötet. DDT gehört zur Klasse der POPs (Persistent Organic Pollutants).

2 Etwas Geschichte

DDT ist nicht nur eines der wichtigsten, je verwendeten, es ist auch eines der kontroversest diskutierten Insektizide.

Im Jahre 1872 synthetisierte der Chemiker Ottmar Zeidler, im Labor von Adolf von Bayer in Strassburg, die Substanz Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT). Mit der Entdeckung der starken, *insektiziden* Wirkung durch den Schweizer Chemiker Paul Hermann Müller, bei der damaligen Geigy AG in Basel, im Jahr 1939, begann eine neue Ära der Insektizide. Diese synthetische Substanz wurde 1940 in der Schweiz patentiert und 1941 erstmals hier eingesetzt. 1948 erhielt Müller den Nobelpreis für *Medizin und Physiologie* für: „Seine Entdeckung des hochwirksamen DDT als Kontaktgift gegen verschiedene Schädlinge“.

3 Malariasterblichkeit vor und nach der Verwendung von DDT

Von der Entdeckung bis zum Jahre 1985 wurden von diesem Insektizid schätzungsweise 2 Millionen Tonnen produziert. Aufgrund einer Mitteilung der WHO vom August 1969 sind in den Malaria-Gegenden der Welt, die total ca. 550 Millionen Einwohner umfassen, ungefähr *5 Millionen Menschen durch Insektizide vor dem Tode bewahrt* worden. Dies scheint eine sehr konservative Angabe zu sein. Mehr als eine Milliarde Menschen leben in Gebieten, die durch das DDT von endemischen Erkrankungen befreit wurden. Malariasterblichkeit in einigen Ländern^{1,2}:

¹ Perutz M.F., Ging's ohne Forschung besser?, Paperback, Naturwissenschaftliche Rundschau, 2. Auflage (1988) 35

² Römpp Lexikon Chemie – Version 1.2, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1996

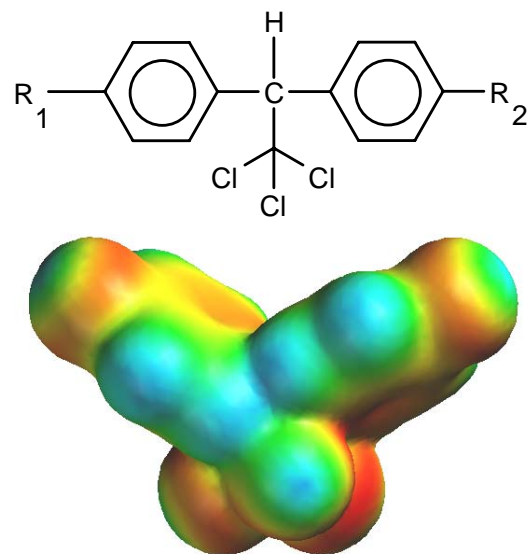


Abbildung 1: DDT Konstitutionsformel und Elektronenoberfläche (Elektronendichte; rot: hoch, blau: tief)

Tabelle 1: Malariasterblichkeit vor und nach dem Einsatz von DDT

Land	Jahr	Malaria- Erkrankungen	
Taiwan	1945	>1'000'000	
	1969	9	
Venezuela	1943	817'115	
	1958	800	
Türkei	1950	1'188'969	
	1969	2'173	
Ceylon	1946	2'800'000	
	1961	110	
	1962	31	
	1963 DDT Anwendung eingestellt		17
	1964	150	
	1965	308	
	1966	499	
	1967	3'466	
1968/1969 DDT Anwendung wieder aufgenommen		2'500'000	

Es hat nach dem Zweiten Weltkrieg grosse Erfolge zu verzeichnen gehabt gegen den Kartoffelkäfer, gegen die Anopheles Mücke (Malaria, Fleckfieber, Gelbfieber) und die Tse-Tse- Fliege (Schlafkrankheit) in den Tropen³. Die Erkrankungen an Typhus, Pest und Cholera konnten durch die wirksame Bekämpfung der die Erreger übertragenden Mücken, Läuse und Fliegen (Vektoren) drastisch reduziert werden. DDT hat so Nutzpflanzen vor Virusbefall bewahrt, es hat auch die *Pest* und den *Typhus* nahezu ausgerottet. DDT hat vermutlich *mehr Leben gerettet als alle Antibiotika zusammen*.

DDT ist sehr wenig selektiv, oft ein Vor- manchmal ein Nachteil bei 1.2 Millionen bekannten Arten von Insekten; DDT ist z.B. für Bienen gefährlich.

Der Einfluss von DDT auf die Malaria hat in den Tropen Ende der siebziger Jahre nicht nur durch das Absetzen von DDT, sondern auch durch *Resistenzentwicklung* der Anopheles (Überträger-Mücke) wieder stark zugenommen.

Seit dem Bann von DDT hat die Malaria pro Jahr wieder etwa 2 Millionen Menschen umgebracht. Daher hat sich die WHO der UN 2006 entschlossen, DDT wieder zu einer ihrer wirksamsten Mittel gegen die Malaria einzusetzen⁴. 2006 meinte Arata Kochi Direktor des neuen WHO Global Malaria Programms: „Of the dozen insecticides WHO has approved as safe for house spraying, the most effective is DDT.“ Die best dokumentierte Begründung für diesen Entscheid ist der Fall Südafrika. In der Mitte der 1990iger Jahre wurde DDT verbannt, was zu einem zehnfachen Anstieg der Malariaerkrankungen führte. Nach der Wiederaufnahme der DDT-Anwendung 2001 sind diese Erkrankungen wieder am fallen.

4 Nebenwirkungen, Toxizität

Für Insekten, die keine Chitinschicht aufweisen, z.B. die Blattläuse, und auch für Haustiere und Menschen ist DDT in der üblichen Verdünnung relativ harmlos.

LD50 (Ratte oral): 113 mg/kg, MAK: 1 mg/m³, ADI: 0,005 mg/kg/d. Beim Menschen treten nach Aufnahme von ca. 300–500 mg erste Symptome auf (Schweissausbrüche, Parästhesien an Lippen und Zunge, Kopfschmerzen, Übelkeit). Die letale Menge oral in öliger Lösung, dürfte zwischen 150 - 750 mg/kg Körpergewicht liegen. Wässrige Lösungen sind oral relativ harmlos⁵. Ein Mensch kann ohne klinisch nachweisbare Erkrankung 0.5-0.75 g DDT einnehmen.

Jedoch erst nach Dosen von über 1 g kommt es zu Gleichgewichtsstörungen, Verwirrtheit, Tremor, Krämpfen, Rhythmusstörungen. Die Gefährdung durch *akute Vergiftung*, einmalige Einnahme

Tabelle 2: Toxizität von DDT

Tier	LD(50) mg/kg
Ratte, oral	113- 250
Ratte, dermal	2'500
Kaninchen, oral	300
Kaninchen, dermal	2'800
Hund, oral	500

³ Heinrich D., Hergt M., dtv- Atlas zur Ökologie, Deutscher Taschenbuch Verlag (1990) 173

⁴ Pearce Fred, Set free to kill again, New Scientist, 6 October, 2007, 58-59

⁵ abc- Toxikologie, Fachlexikon, Verlag Harri Deutsch, Thun/ Frankfurt am Main (1985) 100

grosser Mengen, tritt mit 1.5 - 5 Gramm reinem DDT nach 30-60 Minuten auf. Vergiftungen mit 18 g sind überlebt worden.

Chronische Vergiftungen sind trotz der während des Krieges bei Millionen von Personen durchgeführten DDT-Prophylaxe beim Menschen *nicht bekannt geworden*⁶.

5 DDT und die Ökologie

Ein Keim chemischer Umweltdiskussionen lässt sich 1962 finden, als die amerikanische Biologin Rachel Carson mit ihrem Roman „The Silent Spring“ ein breites Publikum fand. Im ersten Kapitel, überschrieben mit „Zukunftsmärchen“, einem Stimmungsbild, schildert sie den Tagesanbruch in einer nahen Zukunft⁷:

„Es herrschte eine ungewöhnliche Stille. Wohin waren die Vögel verschwunden? Viele Menschen fragten es sich, sie sprachen darüber und waren beunruhigt. Die Futterstellen im Garten hinter dem Haus blieben leer. Die wenigen Vögel, die sich noch irgendwie blicken liessen, waren dem Tode nah; sie zitterten heftig und konnten nicht mehr fliegen. Es war ein Frühling ohne Stimmen. Einst hatte in der frühen Morgendämmerung die Luft widergehalten vom Chor der Wander- und Katzendrosseln, der Tauben, Hühner, Zaunkönige und unzähliger anderer Vogelstimmen, jetzt hörte man keinen Laut mehr; Schweigen lag über den Feldern, Sumpf und Wald.“

Dieser Roman zeigte weitreichende Folgen. Am 15. Mai 1963 übergab der wissenschaftliche Berater J.B. Wiesner einen von Präsident John F. Kennedy verlangten Bericht, in dem er feststellte, dass die unkontrollierte Verwendung giftiger Chemikalien eine potentiell grössere Gefahr darstelle, als der radioaktive „fallout“ der A-Waffen Tests.

Eine Substanz, die hier ins Zentrum der Diskussion gerückt wurde, war das **Dichlordiphenyltrichlorethan**, abgekürzt das DDT.

Neben den beeindruckenden Erfolgen der chlorierten Insektizide hat sich die umfassendere *ökologische Problematik* immer deutlicher zu erkennen gegeben. Die fettlöslichen Eigenschaften führen zu einer *Anreicherung in der Nahrungskette*, vom Meeresplankton zum fischfressenden Vogel, bis zu einem Faktor von 85'000. Die Halbwertszeit für die Zersetzung im Boden beträgt nach heutigem Wissen in tropischen und subtropischen Ländern von 0.06 - 1 Jahren, in gemässigten Klimazonen Halbwertszeiten von 2.3- 16,7 Jahren. Als Faustregel gilt, dass man 10 Halbwertszeiten benötigt, um den Schadstoff auf 1 Promille der Anfangskonzentrationen zu reduzieren. In der Tierwelt ist das DDT im Fettgewebe jedoch bedeutend stabiler. Besonders belastet durch diese Substanzklassen sind die schon angesprochenen fischfressenden Vögel, die einen Teil der Brut durch den gestörten Kalkstoffwechsel verlieren. Auch der seltene Weisskopfseeadler ist davon betroffen - seit 1782 das Wappentier der USA! Möglicherweise ist aber ein Teil dieser Vogelschäden nicht nur auf das DDT, sondern auch auf die PCB (polychlorierte Biphenyle) zurückzuführen.

Auch das Argument der hohen *Persistenz des Wirkstoffs* wird heute differenzierter gesehen. Untersuchungen haben gezeigt, dass DDT unter dem Einfluss von UV-Licht sogar sehr schnell zu CO₂ und HCl abgebaut wird. Dies wäre eine Erklärung dafür, dass der Gehalt an DDT in der Umwelt nicht zunimmt, obwohl es in den Ostblockstaaten und den Entwicklungsländern weiterhin produziert wird.

Man hat versucht *metabolisierende Bestandteile* in das Molekül einzubauen. So z.B. Methoxy-Gruppen. Dabei zeigt das Verhalten in der Umwelt dieselben Eigenschaften wie die Pharmakokinetik.

Tabelle 3: Halbwertszeiten, Gleichgewichtskonzentrationen und Kumulationen⁸

R ₁ = R ₂	Name	Wasserlösl. g/l	Akkumulations- faktor	Biolog. Abbau- barkeit relativ	LD(50) für Culex
Cl	DDT	0.0012	84'500	1	0.07
OCH ₃	Methoxychlor	0.62	1'545	60	0.07
CH ₃		2.21	140	480	0.08

Lipophile Substanzen werden zwar besser aufgenommen, sie werden aber oft an Plasmaproteine gebunden und in Fettdepots abgelegt. Die freie Konzentration im Plasma ist deshalb sehr oft ziemlich klein. Die Halbwertszeit für die Ausscheidung ist aber im allgemeinen gross. DDT dringt durch die

⁶ Moeschlin S., Klinik und Therapie der Vergiftungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York (1980) 424

⁷ R. Carson, Der stumme Frühling, C.H. Beck, (1979), 16

⁸ Ariens E.J., Mutschler E., Simonis A.M., Allgemeine Toxikologie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1978) 81

Membranen (auch die Haut) und löst sich in den Lipoiden der Nerven. Es entwickelt gegenüber den Insekten eine grosse, gegenüber den Warmblütern eine geringe Toxizität. DDT ist fischtoxisch.

Die *Anwendung von DDT* ist heute in den wichtigsten Industriestaaten wegen der Mutagenität verboten - seit 1971 in der Schweiz, seit 1972 in den USA. Die Grenzkonzentration für das Trinkwasser ist auf 0,1 µg pro Liter festgelegt worden. Das ist heute analytisch messbar und entspricht, als Zeitspanne ausgedrückt, 3/1000 Sekunden auf ein Jahr!! Diese Konzentration kann das Wachstum einiger grüner Algen verlangsamen. Für die Amerikaner wurde ausgerechnet, dass sie 1968 noch 28 millionstel Gramm DDT pro Tag mit der Nahrung aufnahmen. Heute ist dieser Wert wesentlich kleiner. Was die Konsequenzen dieser Aufnahme sein könnten, war nie kausal nachweisbar. Trotz der Resistenzentwicklung der Anopheles spricht sich 1973 die WHO im Hinblick auf die weltweite Malariabekämpfung gegen ein Verbot aus und bedauert einige Jahre später den Mangel an DDT, das wesentlich billiger ist als alle Alternativen.

Die Ministerpräsidentin von Indien, Indira Ghandi, hat im Zusammenhang mit der DDT - Problematik den Satz geprägt: „*Verhungernde kennen kein Restrisiko*“. In den Entwicklungsländern wird DDT noch heute angewendet⁹.

Die Zahl der heute auf dem Markt befindlichen verschiedenen Pestizidpräparate dürfte zwischen 10'000 und 20'000 liegen. Dieser unüberschaubaren Vielfalt an Präparaten liegen jedoch nur ca. 250 verschiedene Wirkstoffe zugrunde, und hier dominieren nur wenige.

In Kraft getreten ist das POP-Protokoll (Persistent Organic Pollutants, dazu gehört auch DDT), welches im Rahmen der UN-ECE (UN Economic Commission for Europe) Convention on Long-Range-Transboundary Air Pollution 1998 verabschiedet worden war. In diesem Protokoll werden 16 prioritäre Schadstoffe (Persistent Organic Pollutant POP) aufgeführt, deren Produktion, Verwendung, Emissionen und Entsorgung kontrolliert werden.

Die Stockholmer POP- Konvention trat am 17. Mai 2004 im Rahmen des Umweltprogramms der Vereinten Nationen (UNEP) in Kraft. Diese Konvention umfasst 12 Chemikalien, die als „schmutziges Dutzend“ bekannt sind. Das Stockholmer Übereinkommen sieht die Möglichkeit vor, dass einzelne Länder Ausnahmen zur weiteren Anwendung von DDT zur Malaria-Mücken-Bekämpfung beantragen können.

6 Technische Herstellung

Die Ausgangssubstanzen sind sehr billig, die Herstellung sehr einfach: Kondensation von Chloral mit Chlorbenzol in Gegenwart von Schwefelsäure oder Oleum (rauchende Schwefelsäure)¹⁰.

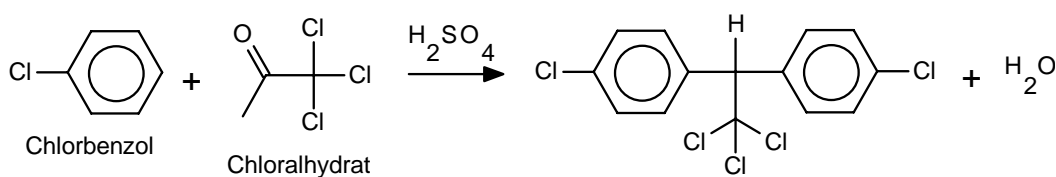


Tabelle 4: Eigenschaften und deren Folgen

Eigenschaft	Vorteile	Nachteile
Hohe Fettlöslichkeit	Hohe Wirksamkeit	Grosse Anreicherung im Fettgewebe
Schlechte Abbaubarkeit	Seltene Anwendung	Grosse Persistenz, Akkumulation
Billige/einfache Herstellung	Günstige Ökonomie	Sorglose Anwendung

Bei praktisch quantitativem Umsatz werden in der technischen Synthese etwa 70% p,p'-DDT (4,4'-DDT) und ca. 20% insektizid nur schwach wirksames o,p'-DDT (2,4'-DDT) erhalten.

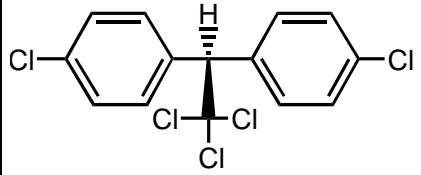
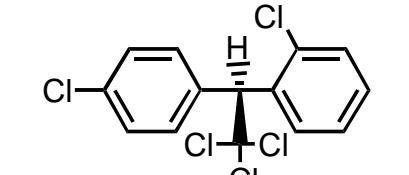
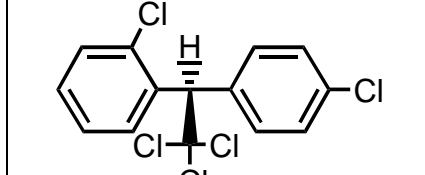
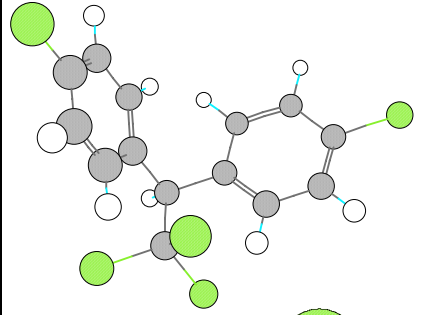
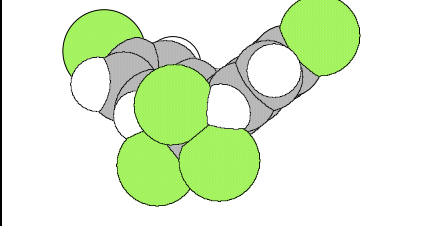
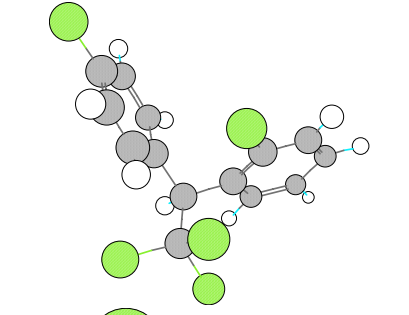
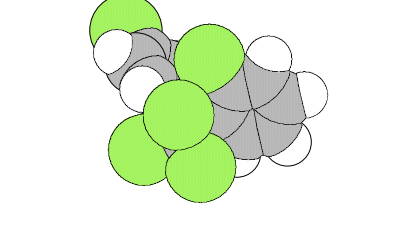
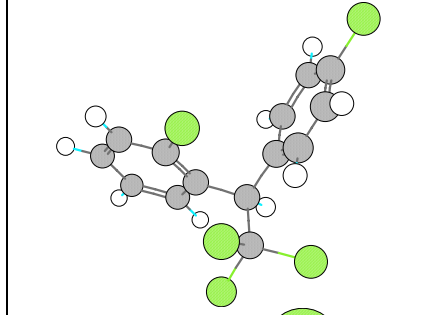
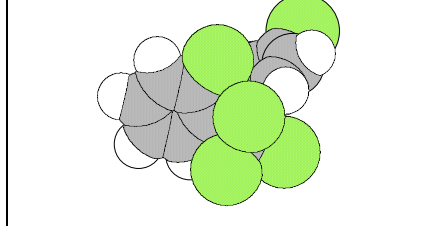
⁹ WHO, Vector Resistance to Pesticides, WHO Technical Report Series 818: World Health Organization, Geneva, Switzerland (1992)

¹⁰ ABC- Chemie, Fachlexikon, Verlag Harri Deutsch, Thun/Frankfurt am Main (1979) 268

7 Neuere Erkenntnisse

Überraschend hat man 1995 herausgefunden, dass eigentlich gar **nicht das DDT** selbst für die negativen Wirkungen verantwortlich ist, sondern das **Nebenprodukt 2,4'-DDT**, welches bei der technischen Synthese mit bis zu 25% anfällt¹¹. Dieses tritt in zwei spiegelbildlichen, *chiralen* Formen auf.

Tabelle 5: Isomere der technischen Synthese

4,4'-DDT Hauptprodukt ca. 70%	R-(-)-2,4'-DDT Nebenprodukt ca. 12%	S-(+)-2,4'-DDT Nebenprodukt ca. 12%
		
 	 	 
<p>ähnlich wie ↗ insektizide Eigenschaften</p>	<p>↖ ähnlich wie kaum insektizide Eigenschaften wenig oestrogene Effekte</p>	<p>ganz andere Oberfläche kaum insektizide Eigenschaften stärker oestrogene Effekte Einfluss auf den Kalkstoffwechsel (dünne Eischalen)</p>

Wir Chemiker müssen bei Synthesen die Nebenprodukte und deren Konfigurationen genau aufklären und beurteilen. Die Diskussion um DDT könnte unter dem Motto neu beginnen:

*Jeder hat das Recht auf eine eigene Meinung,
aber nicht auf eigene Fakten.*

¹¹ Buser R.H., Müller D.M., Enantioselective Analysis of Persistent and Modern Pesticides. A Step Toward Sustainable Agriculture, chimia, 51 (1997) 695