

Umweltchemikalien

Verhalten von Umweltchemikalien	U1
Tabellen zu verschiedenen Umweltchemikalien (Stoffdaten, Verwendungszweck, Vorkommen)	U2-U4
Aufgaben zur Verteilung von Umweltchemikalien	U5
Sorption von Umweltchemikalien	U6
Beispiele umweltrelevanter chemischer Reaktionen:	U8
1. Abiotische chemische Reaktionen	
1.1 Redoxreaktionen	
1.2 Reaktionen mit Nucleophilen, z.B. Hydrolysen	
2. Biotische chemische Reaktionen	U11

Anhang

Lösungsvorschlag zu Aufgabe 3 / U5

Folienvorlage zu Tabellen U2-U4

Die Herstellung und Verwendung von Chemikalien erfolgt nahezu immer in offenen Systemen. Damit verbunden sind entsprechende unvermeidbare Emissionen in die Umwelt. Das Verhalten einer Chemikalie in der Umwelt kann wie folgt charakterisiert werden:

- **Verteilung** in abiotischen („toten“) und biotischen („lebenden“) Strukturen der Umweltkompartimente Wasser, Boden, Atmosphäre. Dabei kann es zur **Bioakkumulation**, d.h. zur biologischen Anreicherung der Chemikalie kommen. Darunter versteht man die Erscheinung, dass gewisse Isotope, Elemente oder Verbindungen in Organismen in höheren Konzentrationen vorliegen als im umgebenden Umweltkompartiment oder in der Nahrung.
- **Chemische Reaktionen** der Chemikalie: **Abbau** und andere chemische Reaktionen
- **Toxische Wirkungen** der Chemikalie in der Umwelt

Die **Verteilung** der Chemikalie erfolgt entweder in homogener Phase (Wasser, Luft) oder zwischen flüssiger, fester und gasförmiger Phase im Sinne von Stoffübergängen zwischen

- Wasser und Boden/Sediment
- Wasser und Atmosphäre
- Biosysteme (z.B. Fisch, Regenwurm, Seeadler) und Wasser resp. Boden/Sediment resp. Atmosphäre.

Verteilung, Reaktivität und toxische Wirkung einer Chemikalie in der Umwelt werden durch physikalische und chemische Stoffeigenschaften, d.h. letztlich durch die molekulare Struktur bestimmt.

Quantitative Größen zur Charakterisierung der Verteilung einer Chemikalie in der Umwelt:

n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} :

Verhältnis der Konzentrationen einer Chemikalie im Zweiphasensystem n-Octanol und Wasser unter Gleichgewichtsbedingungen:

$$K_{ow} = \text{Konzentration der Chemikalie in n-Octanol} / \text{Konzentration in Wasser}$$

n-Octanol ist das unverzweigte Octanol und dient hier als **unpolare** Referenz-Substanz.

Der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient dient als **Modellmass für die Polarität** bzw. die **Wasser-** oder **Fettlöslichkeit** einer Chemikalie.

Sorptionskoeffizient K_{oc} :

Verhältnis der Konzentration einer Chemikalie im Boden oder Sediment zur Konzentration in der umgebenden wässrigen Phase unter Gleichgewichtsbedingungen:

$$K_{oc} = \text{Konzentration der Chemikalie im Boden oder Sediment} / \text{Konzentration in Wasser}$$

Bioakkumulationsfaktor BCF (engl. bioconcentration factor):

Dimensionslose Grösse zur Charakterisierung der Anreicherung einer Chemikalie in einem Organismus. Verhältnis der Konzentration in einem Medium oder in einem Lebewesen zur Konzentration in einem Referenz-Kompartiment (z.B. umgebendes Wasser oder Nahrung).

Zur Abschätzung der **Verteilung** können beispielsweise folgende Kriterien formuliert werden:


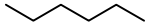
- Je höher der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient, desto stärker ist die Tendenz der Substanz, sich im Fettgewebe und damit in Organismen überhaupt anzureichern.
- Niedrige Werte der Wasserlöslichkeit korrelieren mit hohen n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten.
- Fettlösliche Substanzen, z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, reichern sich im Fettgewebe von Organismen an.
- Hohe Bioakkumulationstendenz ist meist mit geringer oder verminderter Stoffmobilität in Wasser und Atmosphäre verbunden.
- Je besser die Wasserlöslichkeit, desto höher die **Bioverfügbarkeit**.
Die Bioverfügbarkeit ist die tatsächlich verfügbare und biologisch wirksame, d.h. für Reaktionen zur Verfügung stehende Stoffmenge in einem Umweltkompartiment.
- Stoffe mit hohem **Dampfdruck** (Definition Seite 5) zeigen eine hohe Flüchtigkeit aus wässrigen Systemen sowie eine hohe Mobilität in der Atmosphäre.
- Die Verteilung hydrophiler („wasserfreundlicher“, d.h. polarer) und leicht flüchtiger Chemikalien erfolgt hauptsächlich im Wasser und in der Atmosphäre.


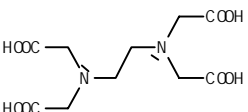
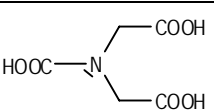
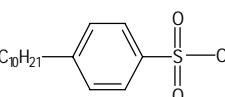
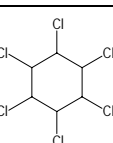
Kriterium zur Abschätzung der **Reaktivität**:

Je lipophiler („fettfreundlicher“, d.h. unpolare) eine Chemikalie, desto geringer ist ihre chemische Reaktivität.

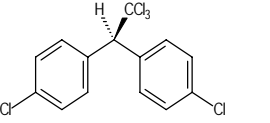
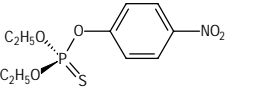
Umweltchemikalien

U2

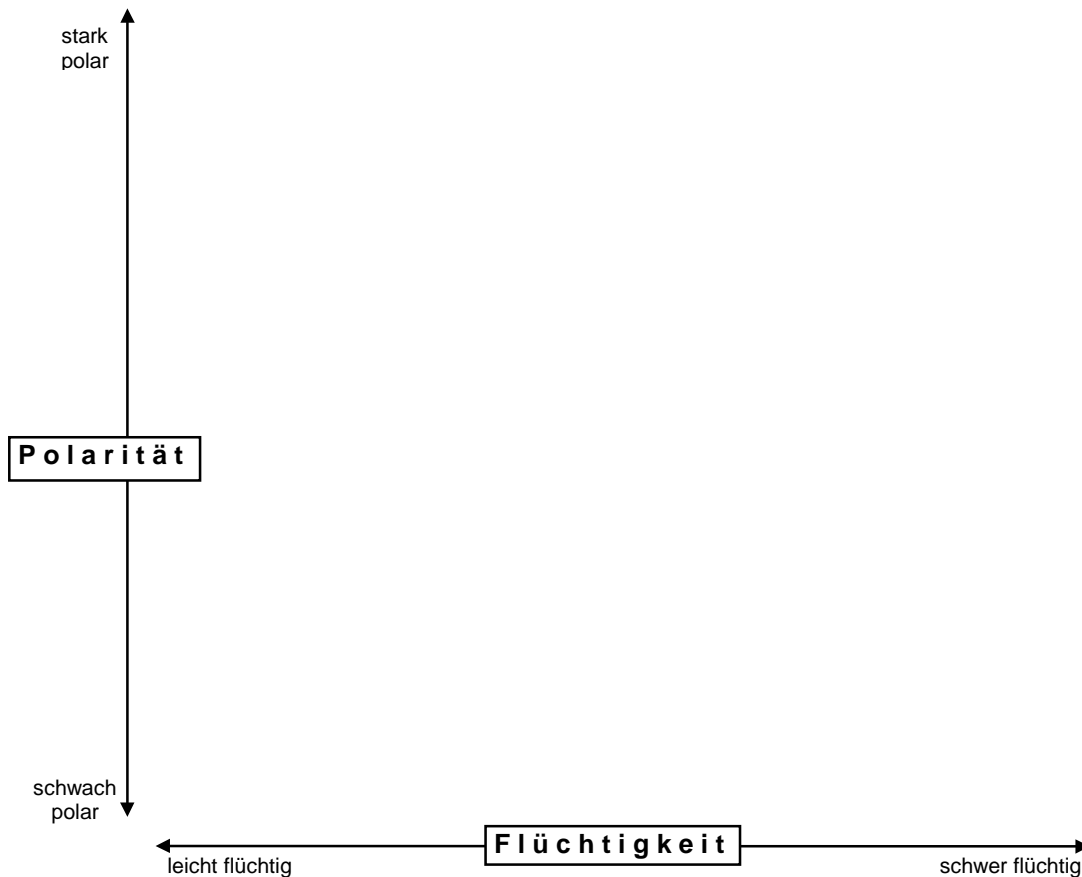
Name	Kurzbezeichnung	Formel Molare Masse	Wasserlöslichkeit K_{ow} K_{oc} BCF Dampfdruck	Toxizität: orale LD_{50} (Ratte) LC_{50} (96h, Fische) MAK	Verwendungszweck Weltproduktion	Vorkommen in der Umwelt Letzte Zahlenangabe: Grenzwert für Trinkwasser
Iod		I_2 253,8 g/mol	290 mg/L Anreicherung in Schilddrüse	MAK 1 mg/m ³ kann als Dampf Haut und Schleimhäute reizen Iod 131 ist stark radiotoxisch (β^- , γ)	Katalysator in Industrie Farbenindustrie Medizin (Iodtinktur, Röntgenkontrastmittel, Iodtabletten)	In Graniten unter 400 ppb, Meerwasser ca. 60 ppb, v.a. als $I^-(aq)$ Blut ca. 38 ppb Bei Kernwaffentests und Reaktorunfällen wird u.a. Iod 131 mit einer physikalischen Halbwertszeit von 8,02 Tagen frei
Schwermetalle (als Ionen) z.B. Cadmium		z.B. Cd^{2+}	BCF(Plankton) 10 ⁴ hohes Akkumulationsvermögen auch bei Regenwürmern und gewissen Pilzen Depot-Organen bei Warmblütern: v.a. Nieren und Leber	150-300 mg/kg 33,7 mg/L ($CdCl_2$) MAK 50 $\mu g/m^3$ ca. 3% der Raucherlungentodesfälle wegen Cd-Inhalation (in USA)	Nebenprodukt bei Zinkgewinnung aus Zinkerzen. Verbrauch ca. 18000 t/a	In Gesteinen und Sedimenten als Oxide, Sulfide, Sulfate oder Carbonate. In granitischen Gesteinen 90-150 ppb. Nur wenige kommen elementar vor: Au, Ag, Cu, Hg, Pt. Atmosphäre ca. 0,046 $\mu g/m^3$ Regen <0,5-2 ppb Fluss- und Seewasser ca. 0,4 ppb belastete Fluss-Sedimente 30-400 ppm Europ. Meeresfische 0,02-4 ppm marine Muscheln 0,2-35 ppm Regenwurm (Hessen) 2-24 ppm Mensch: Leber, Niere bis 4 ppm; Blut bis 1ppb 1 ppb (WHO)
Methan		 16 g/mol	Wasserlöslichkeit gering Dampfdruck hoch	am Treibhauseffekt beteiligt	Treibgas, Stadtgas, Heizgas; Ausgangsstoff für chemische Synthesen.	Hauptbestandteil von Erdgas ca. 2 ppm in reiner, trockener Luft auf Meereshöhe. natürliche Emission auf Erde 1600 Mt/a künstliche Emission 110 Mt/a (Reisanbau, Rinderzucht)
Volatile organic compounds: Flüchtige organische Verbindungen, z.B. n-Hexan	VOC	z.B. C_6H_{14} n-Hexan ist unverzweigt:  86 g/mol	12,32 mg/L (25°C) K_{ow} 13000 16 kPa (20°C) Sdp. 68°C	MAK 180 mg/m ³	Treibstoffe, z.B. Benzin Lösungs- und Extraktionsmittel	in Erdöl

Name	Kurzbezeichnung	Formel molare Masse	Wasserlöslichkeit K _{OW} K _{OC} BCF Dampfdruck	Toxizität: orale LD ₅₀ (Ratte) LC ₅₀ (96h, Fische) MAK	Verwendungszweck Weltproduktion	Vorkommen in der Umwelt Letzte Zahlenangabe: Grenzwert für Trinkwasser
z.B. Freon 21: Fluordichlor- methan	FCKW	CHCl ₂ F  103 g/mol	über 9°C gasförmig	nicht brennbar, nicht direkt toxisch MAK 45 mg/m ³ am Abbau der Ozon- schicht beteiligt	Treibmittel in Spray- dosen, zur Kunststoff- verschäumung (z.B. Styropor), Löse- und Kühlmittel 11,5 Mt (1950-1980), Globaler „Ausstieg“ aus FCKW-Verbrauch bis 2000 vorgesehen	
Ethylendiamin- tetraacetat	EDTA	 4 protonige Säure 292 g/mol	Säure ca. 0,5 g/L EDTA-Salze: >100 g/L BCF 1	geringe Toxizität, bildet mit vielen Metallionen Komplexe biologisch schlecht abbaubar	war Phosphatersatz- stoff in Waschmitteln. Detoxifikation bei Blei- vergiftungen. Verbrauch: CH 21,5 t (1992, Reinigungsmittel) D 7000 t (1990)	Schweiz. Flüsse bis 20 µg/L Schweiz. Seen unter 4 µg/L
Nitilotriacetat	NTA	 3 protonige Säure 177	Säure 1,3 g/L 20°C tri-Na-Salz: ca.640 g/L geringe Adsorption im Boden	LD ₅₀ (Ratte) 1,5 g/kg in Kläranlagen aerob gut abbaubar	Phosphatersatzstoff in Wasch- und Reinigungs- mitteln. D 5000 t/a	Flüsse <10 µg/L
Lineare Alkyl- benzolsulfonate	LAS	 297 g/mol	400 g/L (Na-Salz) K _{OW} 4,6 K _{OC} 100 BCF (Barsch) 104	1,26 g/kg 5,6 mg/L MAK mässig haut-, stark schleimhaut-reizend aerob abbaubar	Tensid Waschmittelrohstoff 10 ⁶ t/a	vermutlich gelangen über 500000 t/a in die Umwelt Oberflächengewässer 3-620 ppb
Lindan γ-Hexachlor- cyclohexan (eines der 5 struktur- isomeren HCH)	γ-HCH	 291 g/mol	8 mg/L (20°C) K _{OW} 2692;10000 K _{OC} 44000 BCF (Elritze) 180 3000 µPa (20°C)	70-230 mg/kg 0,01-4,4 mg/L MAK 0,5 mg/m ³ Hautresorption akut und chronisch hoch toxisch	Pflanzenschutzmittel Insektizid 6200 t (1973; F, BRD, E) 250 t (1982; BRD)	Rhein ca. 20 ng/L (in 1980er Jahren) Rhein 20-540 ng/L (in 1970er Jahren) Rheinsediment 2-15 µg/kg menschliches Blut: einige µg/L Muttermilch 16 µg/kg Fett 3 µg/L (WHO)

Umweltchemikalien

Name	Kurzbezeichnung	Formel molare Masse	Wasserlöslichkeit K_{OW} K_{OC} BCF Dampfdruck	Toxizität: orale LD_{50} (Ratte) LC_{50} (96h, Fische) MAK	Verwendungszweck Weltproduktion	Vorkommen in der Umwelt Letzte Zahlenangabe: Grenzwert für Trinkwasser
ein Chlorkohlenwasserstoff	DDT	 355 g/mol	5,5 µg/L (20°C) K_{OW} ca. $2 \cdot 10^6$ K_{OC} ca. 10^6 BCF (Elritze) 25000 45,3 µPa (20°C)	250 mg/kg 8-100 µg/L MAK 1 mg/m ³ Hautresorption karzinogen bei Labor-tieren	Pflanzenschutzmittel Insektizid 60000 t (1974)	Fische 1 ppb - 1ppm Pinguin bis 69 ppb (im Fett) Seehund 0,2-18 ppm (im Fett) Mensch um 0,5 ppm (im Fett) 1 µg/L (WHO)
Parathion		 259 g/mol	24 mg/L (25°C) K_{OW} 6310 K_{OC} 800;400 BCF 794 Smp. 6,1 °C 7,68 mPa (20°C)	4-14 mg/kg 1,6 mg/L MAK 0,1 mg/m ³ Hautresorption LD(Mensch): 5-15 mg/kg Kontakt-,Frass- und Atemgift, biologisch nicht leicht abbaubar	Insektizid 5000 t/a (USA)	Oberflächengewässer bis 7µg/L 0,1 µg/L (D)

- 1) Skizziere die Strukturformel von n-Octanol und schätze die Polarität des Moleküls ab.
- 2) Was bedeutet ein Bioakkumulationsfaktor (BCF) von 1 ?
- 3) Platziere die Umweltchemikalien im untenstehenden Koordinatensystem.
(trage, wo vorhanden, die Kurzbezeichnungen ein)



- 4) Schätze ab, wo diese Chemikalien in der Umwelt vor allem anzutreffen sind:

- A Atmosphäre
- W Wasser
- B Boden
- S Sedimente von Seen
- EP Eisbohrkerne aus Polareis Grönlands
- EM Eisbohrkerne aus dem Monte Rosa Gletscher
- K Klärschlamm
- F Fettgewebe von Organismen (Tier, Mensch)

Begründungen !

Dampfdruck

Der **Dampfdruck** entspricht dem **Sättigungsdruck** eines Stoffes über seiner festen oder flüssigen Phase.

Zusammen mit anderen Parametern bestimmt er

- die Transportgeschwindigkeiten des Austausches Wasser/Luft oder Boden/Luft sowie die Geschwindigkeit des Uebergangs von der festen in die flüssige Phase und umgekehrt (Evaporation/Kondensation);
- die Verteilung zwischen den Medien Wasser, Boden und Luft.

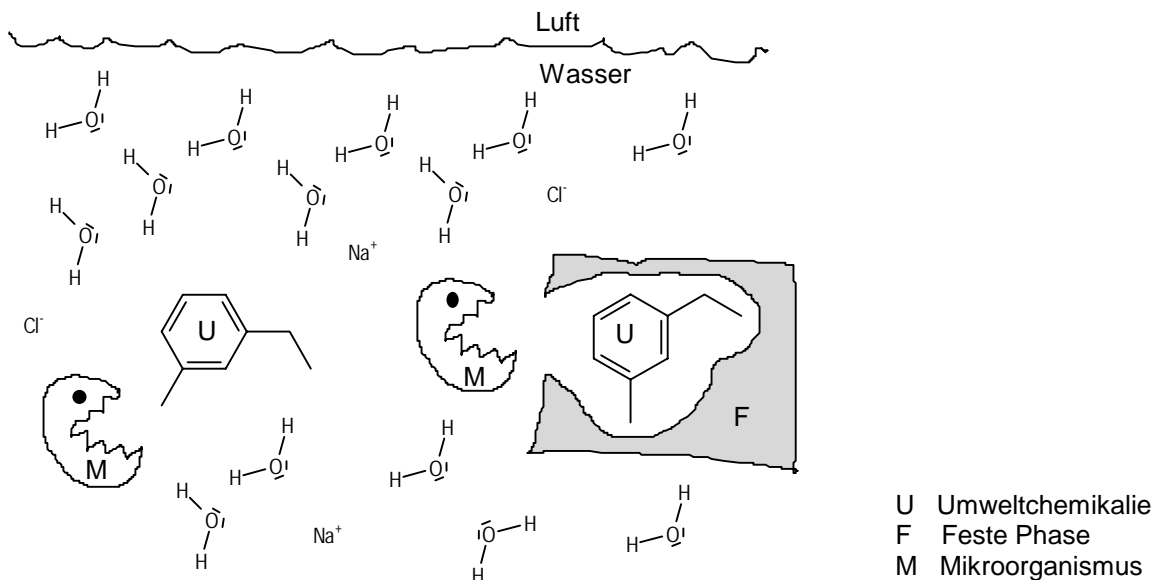
Der Dampfdruck ist extrem temperaturabhängig. Der Siedepunkt ist definiert als die Temperatur, bei der der Dampfdruck 1 atm beträgt (1,013 bar; ca. 10^5 Pa, wobei Pa: Pascal).

Sorption bedeutet **Aufnahme eines Stoffes aus einer flüssigen Phase**

- **an der Oberfläche** einer **festen Phase** (= Adsorption) oder/und
- **im Innern**, d.h. in feinen Poren einer **festen Phase** (= Absorption).

Sorptionen sind enorm wichtig, weil sie die **Bioverfügbarkeit** einer Umweltchemikalie entscheidend zu beeinflussen vermögen. Die Bioverfügbarkeit ist die tatsächlich verfügbare und biologisch wirksame, d.h. für Reaktionen zur Verfügung stehende Stoffmenge in einem Umweltkompartiment.

So ist eine Umweltchemikalie viel besser **bioverfügbar**, wenn sie von Wassermolekülen und Ionen in einer flüssigen Phase umgeben ist, als wenn sie an der Oberfläche einer festen Phase adsorbiert oder sogar in feinen Poren derselben **absorbiert** ist, wo nur ein kleiner Teil ihrer Struktur zugänglich ist.



Bei der **festen Phase** kann es sich z.B. um **natürliches organisches Material** (z.B. tote Pflanzen, Klärschlamm) oder um **mineralische Stoffe** (z.B. Silikate¹ ; Quarz (SiO₂)_n ; Kalk = Calciumcarbonat Ca²⁺CO₃²⁻ ; Tonmineralien²) handeln.

Beispiel 4-Chloranilin

Stoffeigenschaften:

4-Chloranilin ist unter Normalbedingungen ein Feststoff.

Wasserlöslichkeit bei 20°C: 2,9 g/Liter

pK_s der korrespondierenden Säure: 3,46

n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW}: ca. 200

Sorptionskoeffizient K_{OC} = 100 - 1500 (pH-abhängig)

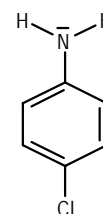
4-Chloranilin ist relativ schwer abbaubar. Bioakkumulationsfaktor BCF(Algen) um 260 - 1000.

Toxizität:

LC₅₀ (Regenbogenforelle, 96 h): 14 mg/Liter

EC₅₀ (Daphnia magna, 24 h): 60 µg/Liter

Wirkt hautreizend; orale LD₅₀ (Ratte) 370 - 420 mg/kg.



4-Chloranilin kommt nicht natürlich vor, doch ist beispielsweise eine Freisetzung aus der Hydrolyse von Phenylharnstoff-Herbiziden denkbar.

Die globale Produktion dürfte bei 5000 t/a liegen. Es wird z.B. zur Synthese von Farbstoffen (Anilinfarben), Pharmazeutika und Kunststoffen verwendet. Man schätzt, dass bis etwa 1 % der Produktionsmenge direkt in die Umwelt gelangen; allerdings ergibt sich eine Belastung der Umwelt auch aus dem Ab- und Umbau der entsprechenden Derivate von 4-Chloranilin.

¹ Salze der Kieselsäure H₄SiO₄; z.B. Zirkon ZrSiO₄

² anorganische Bodenbestandteile mit Schichtstruktur; z.B. Kaolinit Al₂Si₂O₅(OH)₄

Aufgaben:

- 1) 4-Chloranilin ist ein **chloriertes Anilin**.
 Skizziere die Strukturformel von Anilin.
 Skizziere die Strukturformeln aller möglichen chlorierten Aniline und gib an, wo es sich um **Strukturisomere** handelt.
- 2) Schätze die Polarität von 4-Chloranilin ab.
- 3) Formuliere das Protolyse-Gleichgewicht zum angegebenen pK_s -Wert.
 Bei welchen pH-Werten liegt 4-Chloranilin protoniert vor ?
- 4) Interpretiere die angegebenen Stoffeigenschaften und Toxizitätsdaten.

Für die Sorption sind die verschiedensten Kräfte verantwortlich:

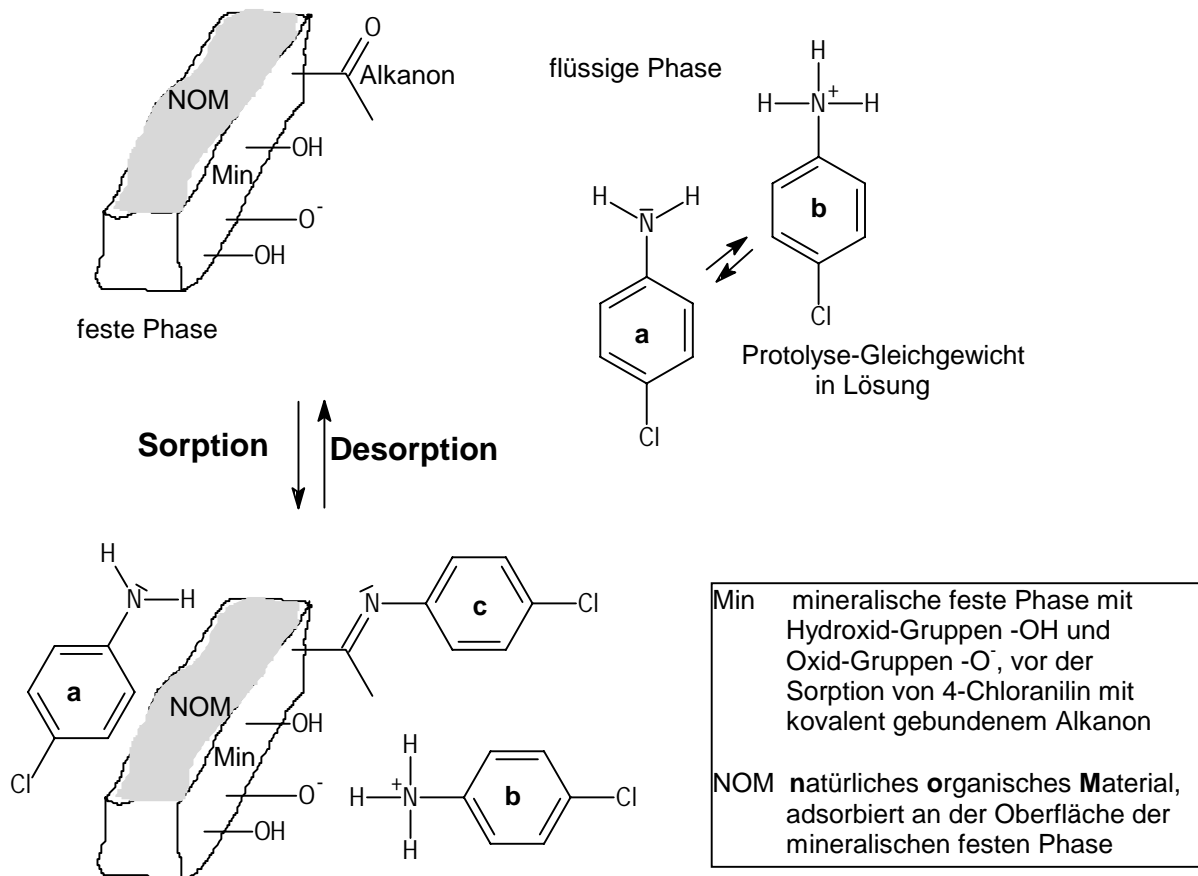
a) 4-Chloranilin ist eine relativ hydrophobe Substanz, lagert sich also an natürlichem organischem Material an, in dem polare und unpolare Bereiche vorkommen. Dies geschieht durch **Van der Waals- und Dipol-Dipol-Kräfte**.

Wo wirken Van der Waals-Kräfte ?

Wo wirken Dipol-Dipol-Kräfte ?

b) 4-Chloranilin ist im sauren Bereich **protonierbar** und damit **ionisierbar**. Das durch die Protonierung gebildete Molekölion wird an negativ geladenen mineralischen Oberflächen **ionisch** gebunden.

c) Sind an der mineralischen Oberfläche Alkanale oder Alkanone sorbiert, so kann 4-Chloranilin mit deren Carbonylgruppe reagieren und dadurch **kovalent** (d.h. mit einer **Atombindung**) an die Oberfläche gebunden werden.



Aufgabe 5:

Um welchen **Reaktionstyp** handelt es sich bei der Reaktion von **4-Chloranilin** mit dem an der mineralischen Oberfläche sorbierten **Alkanon** ?

Formuliere die Reaktion.

Umwelteinflüsse können zu chemischen Reaktionen, d.h. zur Veränderung der chemischen Struktur und damit der physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Umweltchemikalie führen. Im Hinblick auf das Gefährdungspotential können diese Reaktionen **giftend** oder **entgiftend** wirken und somit das Umwelt- und Gesundheitsrisiko erhöhen oder vermindern. Man spricht auch von **Toxifikation** (oder **Aktivierung**) resp.

Detoxifikation.

Man unterscheidet folgende Arten von Umwandlungen:

1. Handelt es sich um **abiotische** Umwelteinflüsse (Sauerstoff, Licht etc.), so spricht man von **abiotischen chemischen Reaktionen** (oder nichtbiologischen Prozessen). Solche Reaktionen führen im allgemeinen nicht zu einem vollständigen Abbau der Verbindung. Die Folgeprodukte sind jedoch in der Regel ökologisch weniger bedenklich.

Beispiele solcher Reaktionen sind:

1.1 **Redoxreaktionen**

1.2 **Reaktionen mit Nucleophilen, z.B. Hydrolysen**

- 1.3 **Photochemische Reaktionen** von Umweltchemikalien können initiiert werden, indem die Stoffe **Licht** direkt **absorbieren** und damit zu einer chemischen Reaktion angeregt werden (direkte **Photolyse**) oder indem andere Moleküle (z.B. Huminsäuren, Sauerstoff) durch Licht angeregt werden und dann mit den Stoffen reagieren (indirekte Photolyse).

Photochemische Reaktionen laufen bevorzugt in der Atmosphäre ab, sind also vor allem für flüchtige Stoffe von Bedeutung. Neuere Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass auch Stoffe mit niedrigerem Dampfdruck (Definition Seite 5) durch **Sorptionsprozesse** an Festpartikeln einerseits eine grosse Dispersionstendenz in der Atmosphäre zeigen (d.h. gut in der Atmosphäre verteilt werden) und zum andern durch photochemische Reaktionen in der Atmosphäre vergleichsweise schnell transformiert (d.h. umgewandelt), teilweise bis zu Kohlendioxid abgebaut werden können. Auf photochemische Reaktionen wird im folgenden nicht näher eingegangen.

2. Wird die chemische Umwandlung durch **Organismen bzw. ihre Enzyme** herbeigeführt, spricht man von **biotischen chemischen Reaktionen** (biologischen Prozessen). Solche Prozesse sind also immer an die Anwesenheit und Stoffwechselaktivität von Biosystemen gebunden und können extra- und/oder intrazellulär ablaufen. Die biotische Umwandlung von Umweltchemikalien wird auch als **Metabolismus** bezeichnet, die Umwandlungsprodukte nennt man **Metaboliten**.

1. **Abiotische chemische Reaktionen**

1.1 **Redoxreaktionen**

Umweltchemikalien können z.B. durch **molekularen Sauerstoff** oder durch **Sauerstoff-Atome oxidiert** werden.

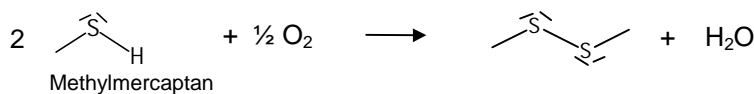
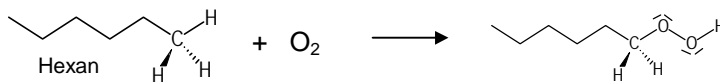
In den erdbodennahen Schichten der Atmosphäre werden Sauerstoff-Atome bei der Photo-dissoziation von Stickstoffdioxid gebildet:

.....

Die Hauptmenge dieser Sauerstoff-Atome wird zur Ozon-Bildung gebracht:

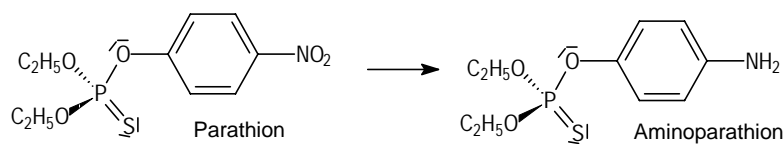
.....

Beispiele von Reaktionen mit molekularem Sauerstoff:



Abiotische **Reduktionen** von Umweltchemikalien laufen besonders im **anaeroben** Milieu von Sedimenten ab. Die benötigten Reduktionsmittel (Elektronenspender) werden durch den Zerfall biologischen Materials gebildet.

Beispiele:



Reduktion der Nitro-Gruppe
-NO₂ von Parathion zur
Amino-Gruppe -NH₂



Reduktive **Dechlorierung**
von DDT



Völlige **Dechlorierung** und
Aromatisierung von Lindan
zu Benzol

Es handelt sich bei diesen Reduktionen zum Teil um Übergänge zwischen abiotischen und biotischen Umwandlungen.

Aufgabe 1:

Leite mit Hilfe der **Oxidationszahlen** ab, welche **Atome** in den Redox-Reaktionen unter 1.1 oxidiert und welche reduziert werden. Wieviele Elektronen werden in den einzelnen Beispielen abgegeben bzw. aufgenommen ?

1.2 Reaktionen mit Nucleophilen, z.B. Hydrolysen

Viele organische Verbindungen können zu Produkten **hydrolysiert** werden, die in der Regel **hydro-philer** und **ökologisch weniger bedenklich** sind als die Ausgangsstoffe. So ist z.B. die Hydrolyse von Pestiziden meist mit einer Entgiftung verbunden. Aus diesem Grunde ist die **Geschwindigkeit** der Hydrolyse von Pestiziden in aquatischen Systemen ein wichtiges Kriterium für die Bestimmung der **Umweltverträglichkeit** dieser Chemikalien.

Die Hydrolyse-Geschwindigkeit ist z.B. abhängig von der **Temperatur** und vom **pH-Wert** (die Hydrolyse kann sowohl **säure-** als auch **basenkatalysiert** verlaufen). So nimmt z.B. die Hydrolysegeschwindigkeit des Organophosphor-Insektizids Parathion bei Temperaturerhöhung stark zu.

Parathion ist bei pH-Werten über 6 leicht abbaubar.

Die **Halbwertszeit** einer Hydrolyse ist ein **Mass für die Hydrolyse-Geschwindigkeit**:

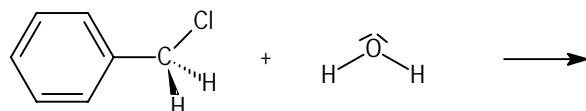
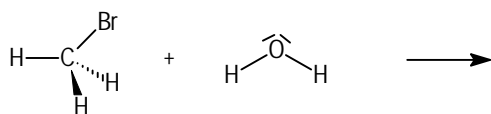
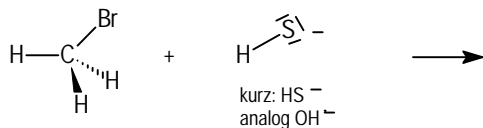
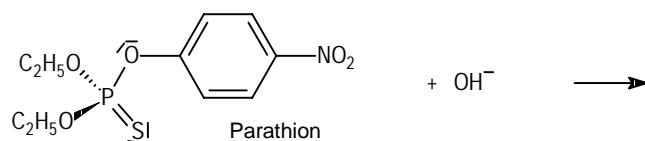
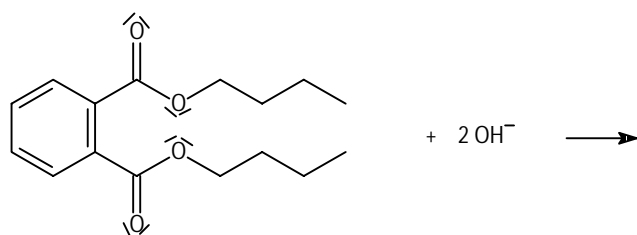
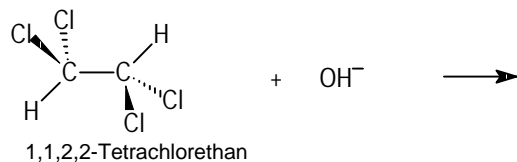
Verbindung	Halbwertszeit
Brommethan	20 Tage
Chlormethan	330 Tage
Dichlormethan	700 Jahre
Trichlormethan	3500 Jahre
Tribrommethan	700 Jahre
1-Bromethan	30 Tage
1-Brompropan	26 Tage
	2 Tage

Stoffe, die nach 5 Tagen bei neutralem pH bei 50°C nur zu 10 % oder weniger hydrolysiert werden, gelten als schlecht hydrolysierbar, da dies bei Umwelttemperaturen Halbwertszeiten von einem Jahr und mehr entspricht.

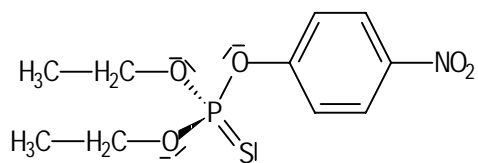
Aufgaben:

- Was bedeutet in diesem Zusammenhang der Begriff Halbwertszeit ?
- Welche weiteren Parameter beeinflussen die Hydrolysegeschwindigkeit ? Formuliere die Zusammenhänge.

Beispiele von **hydrolysierbaren funktionellen Gruppen** sind **Halogensubstituenten** (z.B. bei Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden) und **Ester** (z.B. bei Organophosphor-Insektiziden).

Beispiele von **nucleophilen Substitutionen**:Beispiele von **Ester-Hydrolysen**:Beispiel einer **Elimination** (Eliminierungsreaktion):**Aufgaben:**

- 1) Ergänze die Reaktionsgleichungen unter **1.2** mit Hilfe der Kopien OC 4 und OC 5 und dem Buch „Chemie heute“, Sekundarstufe I, Schroedel Verlag, Seite 344.
- 2) Formuliere verschiedene Reaktionstypen für Parathion.
Um welche Reaktionstypen handelt es sich?
Ausführlichere Darstellung der Strukturformel von Parathion:



- 3) Formuliere Reaktionen von Parathion mit Hydrosulfid-Ionen (HS^-).
Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

Mikroorganismen, d.h. **Bakterien** und **Pilze**, haben die Fähigkeit, sehr viele Stoffe **enzymatisch** umzuwandeln oder gar vollständig abzubauen. Sie können auch Standorte mit extremen Lebensbedingungen (bezüglich pH, Temperatur, Druck etc.) schnell und sehr dicht (bis 10^9 Organismen pro ml) besiedeln und dort wesentlich zur Stoffelimination beitragen. Höhere Organismen wie **Algen**, **Protozoen** und **Pflanzen** können ebenfalls einige wenige Stoffe umwandeln, ihre Bedeutung ist aber im Vergleich zu den Mikroorganismen sehr gering.

Umweltchemikalien wie **substituierte Benzole** (z.B. Aniline, vgl. U6), **Nitroverbindungen** (allgemein $R-NO_2$) und **chlorierte Kohlenwasserstoffe** können von den Mikroorganismen häufig als **Energiequelle** und/oder **Kohlenstoff- und zum Teil Stickstoffquelle für ihr Wachstum** verwertet werden.

Umweltchemikalien werden also teilweise von den Mikroorganismen **assimiliert**, d.h. für den Aufbau ihrer Zellkomponenten gebraucht. Schadstoffe, die assimiliert werden, müssen zuerst in brauchbare Metaboliten umgewandelt werden.

Viele ökologisch bedenkliche Stoffe wie chlorierte Biphenyle (PCB) und Dioxine werden aber biologisch kaum umgesetzt.

Nur die **Mineralisierung**, d.h. der Abbau zu Kohlendioxid, Wasser und anderen kleinen **anorganischen** Molekülen wie CO , HCl , NH_3 etc. führt bei organischen Chemikalien zur endgültigen Elimination aus der Umwelt. Man spricht dabei auch von **vollständigem Abbau** oder **Totalabbau**.

Häufig erfolgt aber der Abbau nur teilweise. Dabei können **Metaboliten** (Umwandlungsprodukte, vgl. U8) entstehen, die ökologisch bedenklicher sind als die Ausgangsstoffe (vgl. Toxifikation, U8). Der Begriff „**leicht abbaubar**“ wird häufig missbräuchlich verwendet, indem damit lediglich ein rascher **Primärabbau** einer Chemikalie (d.h. ein rasches Verschwinden der Ausgangsverbindung), nicht aber ein rascher Totalabbau gemeint ist.

Der biologische Abbau wird von folgenden Umweltbedingungen beeinflusst:

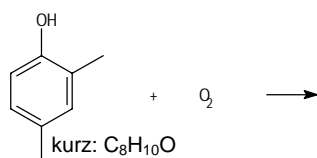
Temperatur, pH-Wert, vorhandene Oxidationsmittel, anderes vorhandenes abbaubares organisches Material, vorhandene Salze, etc.

Die Art der vorhandenen **Oxidationsmittel** spielt eine zentrale Rolle:

a) Sauerstoff als Oxidationsmittel:

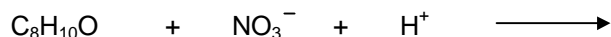
Unter **aeroben** Bedingungen erzielen die Mikroorganismen die grösste Energieausbeute.

Dabei werden die Stoffe veratmet (**aerobe Respiration**), d.h. vollständig **mineralisiert**:

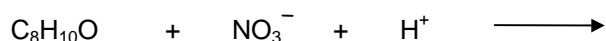


Sobald aller Sauerstoff aufgebraucht ist, laufen in der Reihenfolge abnehmender Energieausbeute (korrekter: abnehmender „freier Enthalpie ΔG “) z.B. die folgenden **anaeroben** Abbaureaktionen ab:

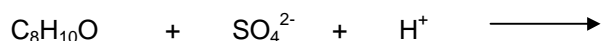
b) Denitrifikation (Umwandlung von Nitrat in Stickstoff):



c) Nitrat-Reduktion (Umwandlung von Nitrat in Ammonium):



d) Sulfat-Reduktion (Bildung von Schwefelwasserstoff-Gas):



e) Methan-Bildung (Umwandlung von Kohlendioxid in Methan-Gas; geringste Energieausbeute):



Viele Stoffe (z.B. Phenole) können unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen abgebaut werden. Einige (z.B. Toluol, 1-Chlorbenzol, Naphthalin) werden bevorzugt unter aeroben und andere wiederum bevorzugt unter anaeroben Bedingungen abgebaut (z.B. chlorierte nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe).

Die biologische Stufe einer Kläranlage wird meistens permanent belüftet, sodass die Schadstoffe **aerob** abgebaut werden können. Die Abbauprozesse in Faultürmen von Kläranlagen, in Deponien, Fluss- und Seesedimenten verlaufen hingegen meistens **anaerob**. Übel riechendes Schwefelwasserstoff-Gas und brennbares Methan-Gas sind äussere Zeichen dieses anaeroben Abbaus.

Aufgaben:

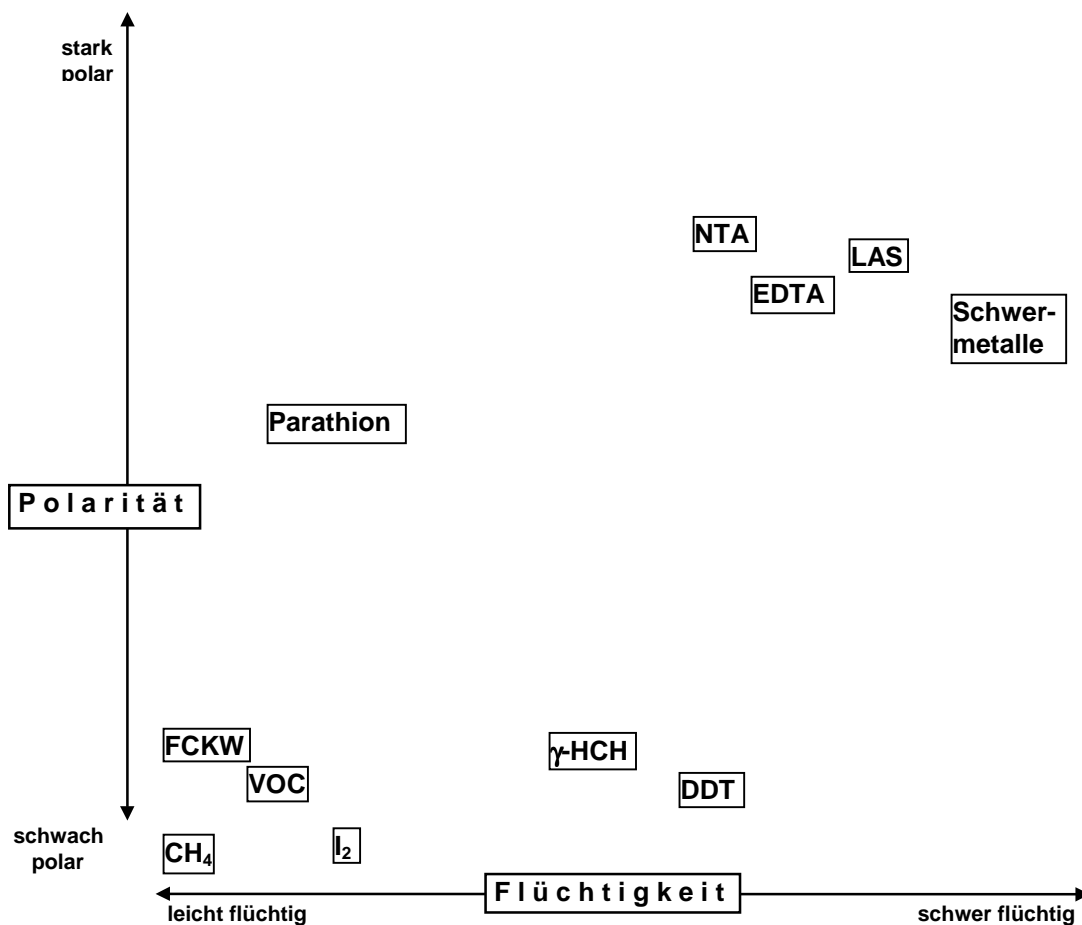
- 1) Vervollständige die Reaktionsgleichungen a) bis e). In b) bis d) entsteht auch Kohlendioxid und Wasser; in e) wird nur Kohlendioxid- und Methan-Gas gebildet.
- 2) Welche Substanzen wirken in diesen Reaktionen als Oxidationsmittel, welche als Reduktionsmittel ?
Welche Atome werden oxidiert, welche reduziert ?

Literatur (U8-U12):

- Koch Rainer: Umweltchemikalien, VCH Weinheim 1989
- Streit Bruno: Lexikon Ökotoxikologie, VCH Weinheim 1991
- Sigg Laura, Stumm Werner: Aquatische Chemie, vdf 1994
- Korte Friedhelm: Lehrbuch der ökologischen Chemie, Thieme 1987
- Stoffverordnung: Anleitung zur Selbstkontrolle, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL 1989
- Kohler Hans-Peter: Mikrobielle Transformationen, PEAK V3/94, EAWAG Dübendorf

Lösung zu Aufgabe 3 / U5

3) Platziere die Umweltchemikalien im untenstehenden Koordinatensystem. (trage, wo vorhanden, die Kurzbezeichnungen ein)



Kriterien:

Polarität:

ΔEN der einzelnen Bindungen im Molekül:

Ist diese klein (ca. $< 0,5$), ist das Molekül praktisch unpolar.

Kohlenwasserstoffe sind also praktisch unpolar, da ΔEN (C-H) = 0,4.

Ist ΔEN gross (ca. > 1), ist das Molekül stärker polar, **wenn es**

a) nicht sehr **symmetrisch** ist und/oder

b) keine grösseren **unpolaren Teile** enthält

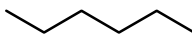
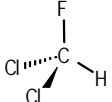
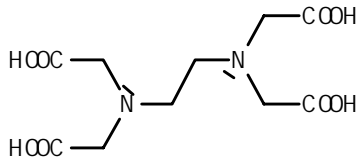
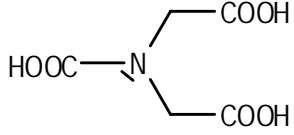
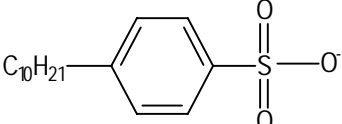
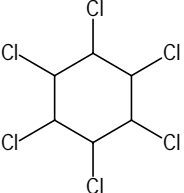
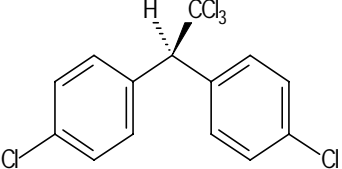
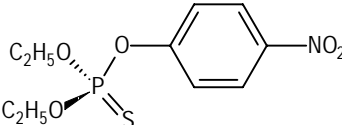
(je grösser der unpolare Teil eines Moleküls, desto schwächer polar ist das gesamte Molekül).

Flüchtigkeit:

Ist kein **Dampfdruck**¹ bekannt, kann die **molare Masse** herangezogen werden:

Je grösser die molare Masse - **bei ähnlicher Polarität der Moleküle** - desto weniger flüchtig ist die Umweltchemikalie.

¹ Definition siehe Seite U5

Umweltchemikalie Molare Masse	Wasserlöslichkeit K_{ow} K_{oc} BCF Dampfdruck
Methan CH₄	Wasserlöslichkeit gering Dampfdruck hoch
z.B. C ₆ H ₁₄ n-Hexan ist unverzweigt: VOC 	12,32 mg/L (25°C) K_{ow} 13000 16 kPa (20°C) Sdp. 68°C
CHCl₂F FCKW 	über 9°C gasförmig
 EDTA C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ 292 g/mol	Säure ca. 0,5 g/L EDTA-Salze: >100 g/L BCF 1
 NTA C ₅ H ₇ NO ₆ 177 g/mol	Säure 1,3 g/L 20°C tri-Na-Salz: ca.640 g/L geringe Adsorption im Boden
 LAS C ₁₆ H ₂₅ O ₃ S 297 g/mol	400 g/L (Na-Salz) K_{ow} 4,6 K_{oc} 100 BCF (Barsch) 104
 γ-HCH C ₆ H ₆ Cl ₆ 291 g/mol	8 mg/L (20°C) K_{ow} 2692;10000 K_{oc} 44000 BCF(Elritze) 180 3000 μPa (20°C)
 DDT C ₁₄ H ₉ Cl ₅ 355 g/mol	5,5 μg/L (20°C) K_{ow} ca. 2·10 ⁶ K_{oc} ca. 10 ⁶ BCF(Elritze) 25000 45,3 μPa (20°C)
 Parathion	24 mg/L (25°C) K_{ow} 6310 K_{oc} 800;400 BCF 794

C₁₀H₁₄NO₅P	259 g/mol	Smp. 6,1 °C 7,68 mPa (20°C)
----------------------------------------------------	------------------	----------------------------------------------