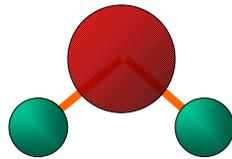


VORLESUNG WASSERINHALTSSTOFFE (Hydrochemie 2)

Dr. Hilmar Börnick
Dr. Thomas Dittmar



**Teil I: Einführung, Organische Wasserinhaltsstoffe,
Desinfektions- und Oxidationsnebenprodukte
(Dr. Börnick)**

Ausgewählte Literatur / Zeitschriften

- **WORCH, E.: Wasser und Wasserinhaltsstoffe, Teubner, Stuttgart, 1997**
- **HÜTTER, L. A.: Wasser und Wasseruntersuchungen: Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer, biologischer und bakterieller Untersuchungsverfahren. Weinheim: VCH**
- **KOCH, R.: Umweltchemikalien. Phys.-chem. Daten, Toxizität, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, Verlag Chemie Verlagsgesellschaft, 1991**
- **FELLENBERG, G.: Chemie der Umweltbelastung, Teubner Studienbücher – Chemie – B. G. Teubner, Stuttgart, 1990**
- **Wiener Mitteilungen – Wasser, Abwasser, Gewässer, Herausgeber: Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau, TU Wien**
- **Vom Wasser – Fachgruppe Wasserchemie der GDCh, Verlag Chemie, Weinheim**
- **DVGW-Schriftenreihe Wasser, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e. V., Eschborn**
- **ACTA HYDROCHEMICA et HYDROBIOLOGICA Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung, Verlag Chemie, Weinheim**
- **MÜNCHNER BEITRÄGE – Abwasser- Fischerei- und Flußbiologie, Bay. Landesamt für Wasserforschung, München**
- **Chemosphere, ES&T, Water Research u.a. ...**

Wasserinhaltsstoffe

Früher auch: „Wasserschadstoffe“, „Schadstoffchemie bzw. „Wassergefährdende Stoffe“

"Alle Ding' sind Gift und nichts ohn' Gift; allein die Dosis macht, dass ein Ding kein Gift ist."

"Dosis facit venenum."
(*"Die Dosis macht das Gift."*) –

Philippus Theophrastus Aureolus Bombast von Hohenheim – genannt **Paracelsus** (Schweizer Arzt, Alchemist, Mystiker und Philosoph), dritte defensio, 1538



Bildquelle: <http://mediwiki.uni-koeln.de>

Grundkonzept

Hydrochemie I: Wassereigenschaften und Reaktionen im Wasser



- **Herkunft, Verhalten und Bedeutung von Stoffen, die eine Relevanz in aquatischen Systemen aufweisen**
 - **Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile, mit und ohne Schadstoffcharakter**
 - **Eigenschaften, Wirkung und Beurteilung dieser Stoffe bezüglich Mensch und Ökosystem**
 - **Bedeutung für die Trinkwasseraufbereitung (Möglichkeiten und Grenzen)**
 - **Kurze Angaben zur analytischen Bestimmung wichtiger Wasserinhaltsstoffe**
- 

**Wasseranalytik, Methoden und
Verfahren zur Stoffbestimmung**

Einführung

Wasserinhaltsstoffe? ... = Stoffe die im Wasser sind!

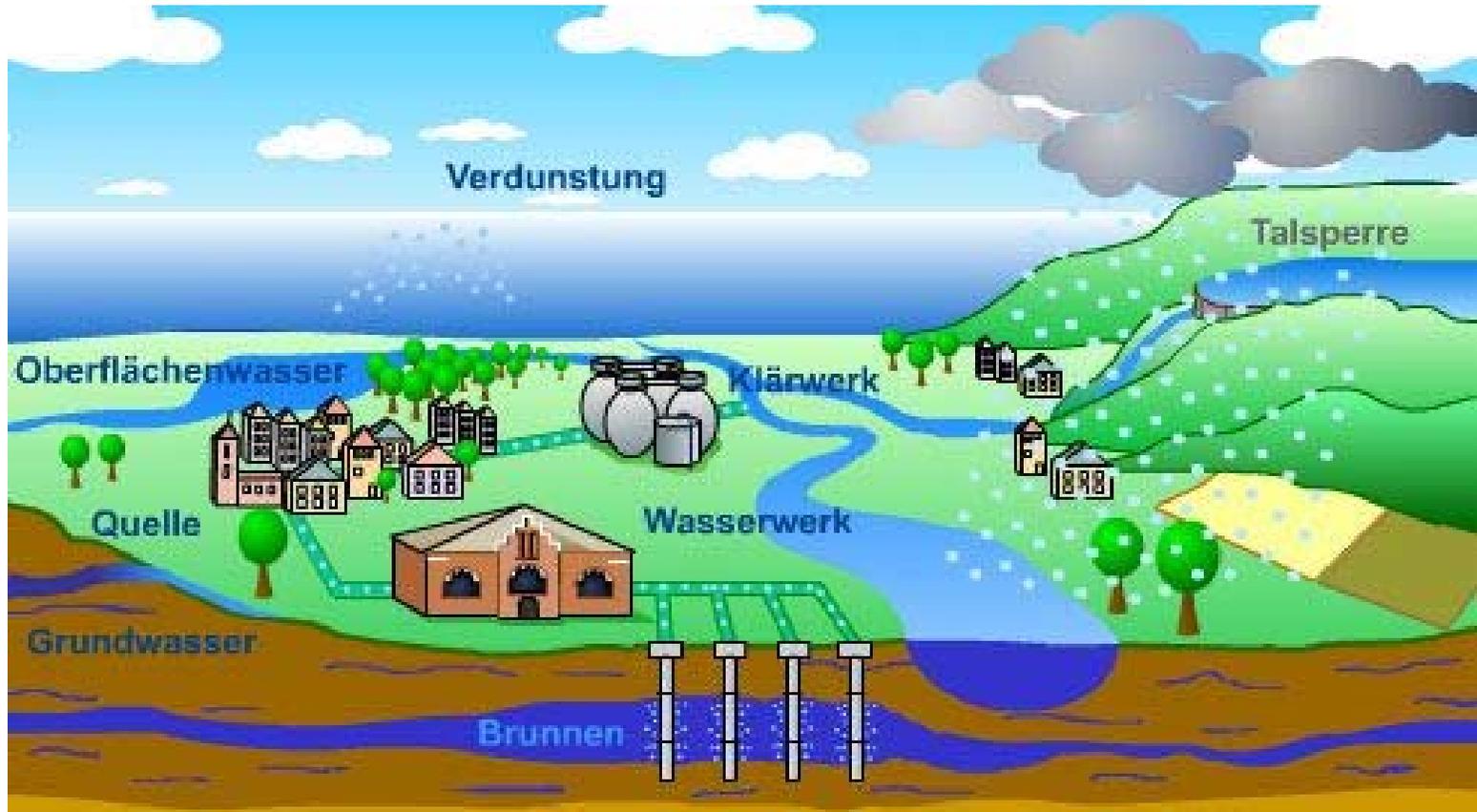
- **Sammelbezeichnung für alle im Wasser enthaltenen gasförmigen, gelösten, kolloidalen oder festen Stoffkomponenten**
 - **Wasser in reiner Form kommt praktisch nicht vor**
 - **stets sind anorganische und organische Stoffe darin enthalten**
 - **diese können diverse Eigenschaften des Wassers (Siedepunkt, Gefrierpunkt, Dichte, Oberflächenspannung ...) erheblich verändern**
-
- **Ionen (Anionen, Kationen = gelöste Salze)**
 - **organische Stoffe (Huminstoffe, Kohlenhydrate, Fette Eiweiße ... auch ionisch!)**
 - **Gase (Sauerstoff, Kohlendioxid ...)**
 - **Feststoffe (Kolloide/Partikel wie Tonteilchen, abgestorbene Pflanzenteile, Mikroorganismen ...)**

Hydrochemie 2

Inhalt der Vorlesung

0. Einführung
1. Wichtige Gruppen organischer Wasserinhaltsstoffe
2. Desinfektions- und Oxidationsnebenprodukte
3. Kationen
4. Anionen
5. Gelöste Gase
6. Schwermetalle
7. Radionuklide

Wasserkreislauf



Verschiedene Stufen des Wasserkreislaufs – Wasser unterschiedlicher Zusammensetzung – Art / Menge der Stoffe im Wasser divers!

Einteilung von Wasserinhaltsstoffen

1. nach der Natur

- anorganische Stoffe
- organische Stoffe
- Lebewesen (insb. Mikroorganismen)

2. nach der Konzentration

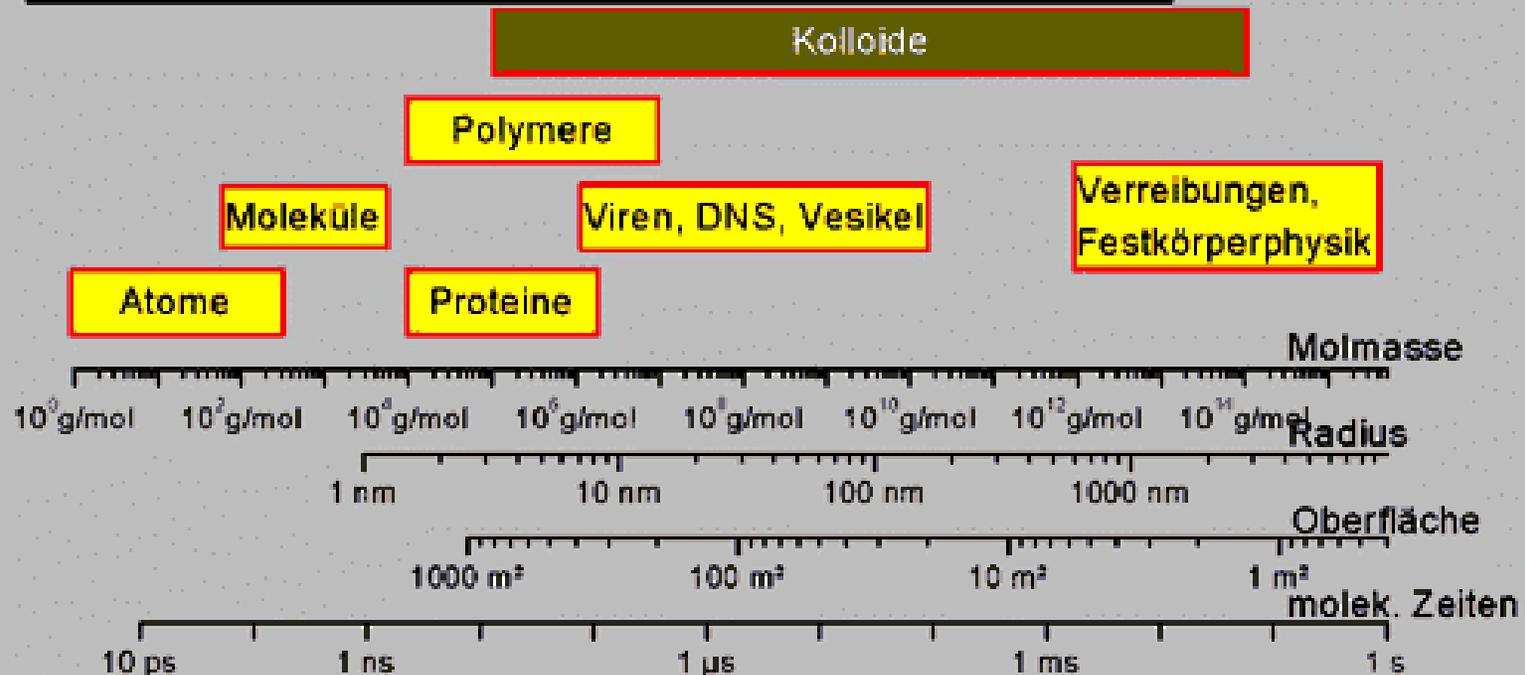
- Hauptinhaltsstoffe (meist > 10 mg/L)
- Begleitstoffe (meist > 0,1 mg/L)
- Spurenstoffe (< 0,1 mg/L)

3. nach Dispersionsgrad

- ionendispers/moleküldispers (echte Lös.) Teilchendurchmesser < 10^{-9} m
- kolloiddispers (kolloidale Lösung)
Teilchendurchmesser 10^{-9} ... 10^{-6} m
- grobdispers (Suspension)
Teilchendurchmesser > 10^{-6} m

Einteilung nach Dispersionsgrad

Kolloide und die für sie typischen Dimensionen



Molekulare
Physik,
Chemie

große
Moleküle

Supramolekulare Chemie
Mesoskopische Systeme
Kolloidchemie

kleine
Festkörper

Festkörper-
physik,
-chemie

Einteilung von Wasserinhaltsstoffen

1. nach der Natur

- anorganische Stoffe
- organische Stoffe
- Lebewesen (insb. Mikroorganismen)

3. nach Dispersionsgrad

- ionendispers/moleküldispers (echte Lös.) Teilchendurchmesser $< 10^{-9}$ m
- kolloiddispers (kolloidale Lösung) Teilchendurchmesser $10^{-9} \dots 10^{-6}$ m
- grobdispers (Suspension) Teilchendurchmesser $> 10^{-6}$ m

2. nach der Konzentration

- Hauptinhaltsstoffe (meist > 10 mg/L)
- Begleitstoffe (meist $> 0,1$ mg/L)
- Spurenstoffe ($< 0,1$ mg/L)

4. nach der Herkunft

- natürliche Wasserinhaltsstoffe
- anthropogene Wasserinhaltsstoffe

Natürliche anorganische Wasserinhaltsstoffe

Ionen, gelöste Gase, Kolloide (1 nm ... 1 µm), grobdisperse Feststoffe

Faktoren, welche die Häufigkeit des Auftretens von Ionen beeinflussen:

- Löslichkeit
- Bindungsform
- Häufigkeit des Elements in der Erdkruste

Löslichkeiten einiger Alkali- und Erdalkalisalze

Löslichkeit bei 20 °C in g/100g

NaCl	35,9	KCl	34,4
Na ₂ CO ₃	34,4	K ₂ CO ₃	111,5
NaHCO ₃	9,6	K ₂ SO ₄	11,2
Na ₂ SO ₄	19,1		
CaCl ₂	74,5	MgCl ₂	54,3
CaCO ₃	0,0015	MgCO ₃	0,0094
CaSO ₄	0,2	MgSO ₄	35,6

Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Verbindungen

Feststoff	pK_L^*	Feststoff	pK_L^*
CaSO ₄	4,32	Fe(OH) ₂	13,5
CaHPO ₄	6,7	FeS	18,1
CaCO ₃	8,48	FePO ₄	26,0
MgCO ₃	3,7	Fe(OH) ₃	38,7
FeCO ₃	10,7	Al(OH) ₃	32,7

allgemein für $K_m A_n$:

(ohne Einfluss der Ionenstärke und ohne Nebenreaktionen)

$$C_s = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m n^n}}$$

Hauptbestandteile der Erdkruste

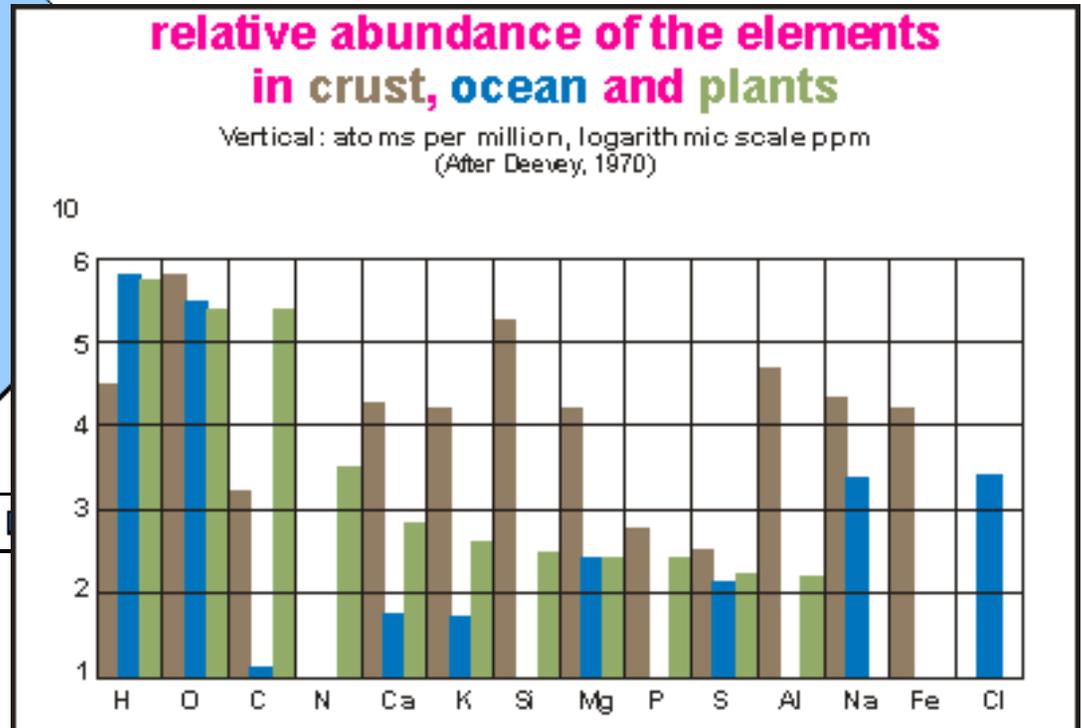
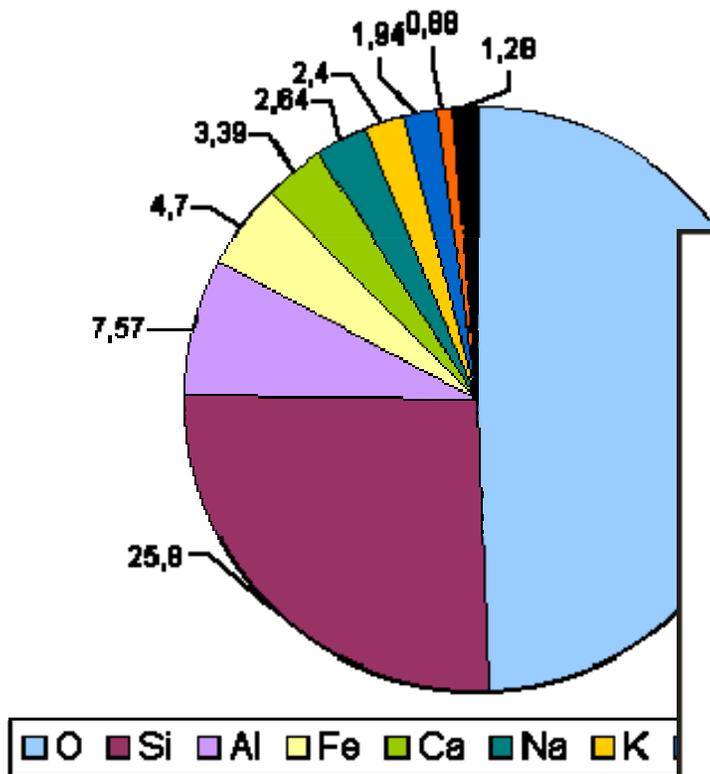
Nr.	Element	Anteil in Ma-%	Nr.	Element	Anteil in Ma-%
1	O	46,60	11	P	0,118
2	Si	27,72	12	Mn	0,10
3	Al	8,13	13	F	0,07
4	Fe	5,00	14	S	0,052
5	Ca	3,63	15	Sr	0,045
6	Na	2,83	16	Ba	0,04
7	K	2,59	17	C	0,032
8	Mg	2,09	18	Cl	0,02
9	Ti	0,44	19	Cr	0,02
10	H	0,14	20	Zr	0,016

99,17

0,513

Hauptbestandteile der Erdkruste

Prozentuale Anteile der häufigsten chemischen Elemente an der Zusammensetzung der Erdkruste



Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe

NOM – natural organic matter

Stoffwechselprodukte, Abbauprodukte, Abschwemmungen von Böden
(echt gelöst, kolloidal, partikulär)

Wichtigste Stoffgruppen:

Huminstoffe (im Allgemeinen > 50 %), hydrophile Säuren
(z. B. Zuckersäuren), Kohlenhydrate, Aminosäuren, Carbonsäuren

Umwandlung von Wasserinhaltsstoffen

Physikalisch-chemische Prozesse

- Absorption/Desorption von Gasen
- Säure-Base-Reaktionen
- Auflösung/Ausfällung von Feststoffen
- Redoxprozesse
- Komplexbildung
- Adsorption/Ionenaustausch an Feststoffen

Biochemische Prozesse

Im Wesentlichen biochemische Redoxreaktionen (Photosynthese, Mineralisierung, Nitrifikation/Denitrifikation usw.)

Anm.: zu den Grundlagen der Prozesse siehe Vorlesung Hydrochemie I

Anthropogene Wasserinhaltsstoffe

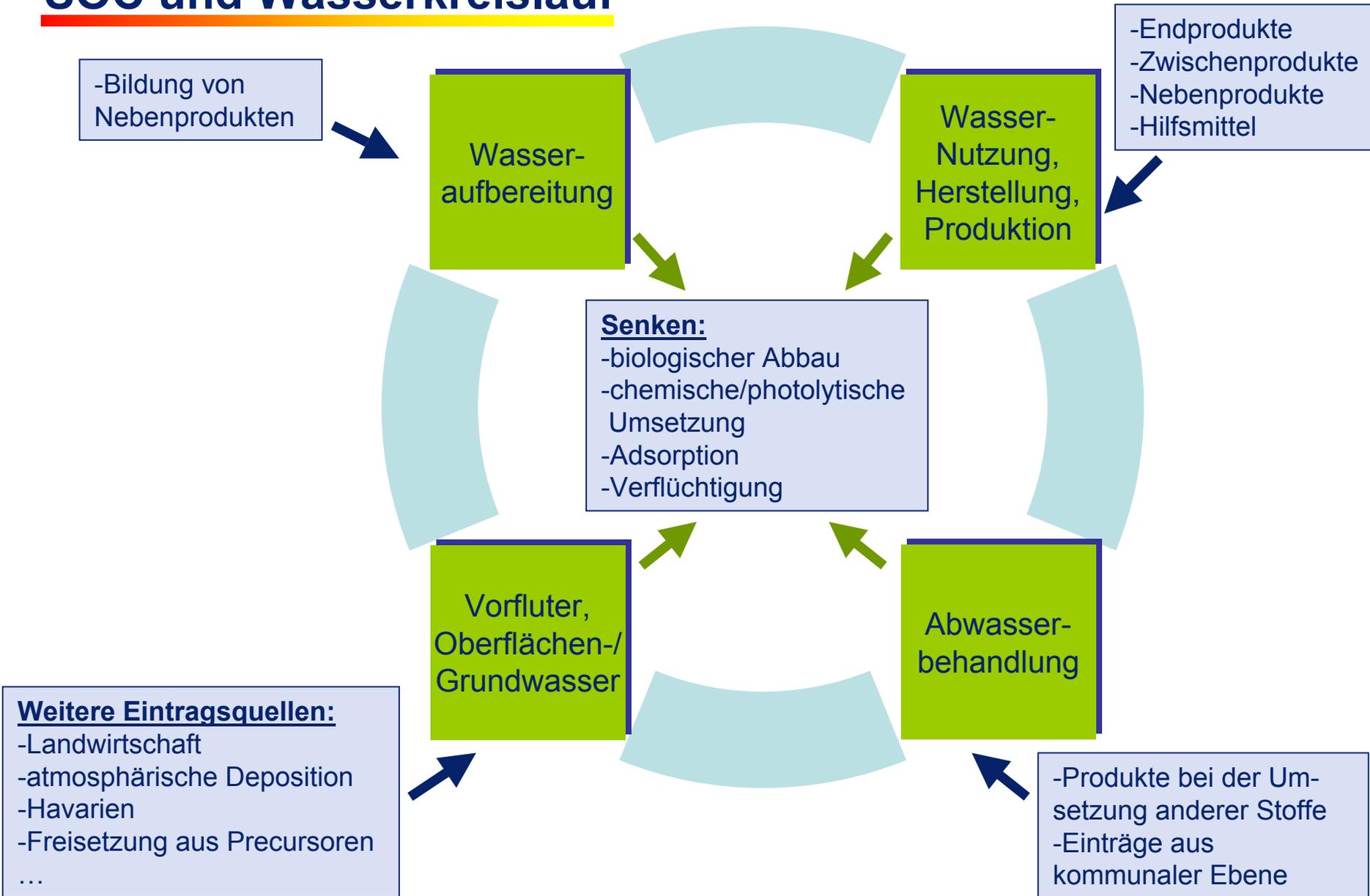
anthropogen = durch den Menschen hervorgerufen

Anthropogene Wasserinhaltsstoffe können punktuellen und diffusen Quellen entstammen.

Punktuelle Quellen: lokal begrenzt, z. B. Abwassereinleitungen, Altlasten, Havarien

Diffuse Quellen: großräumig, z. B. Landwirtschaft (Anwendung von Düngemitteln und Pestiziden), atmosphärische Deposition

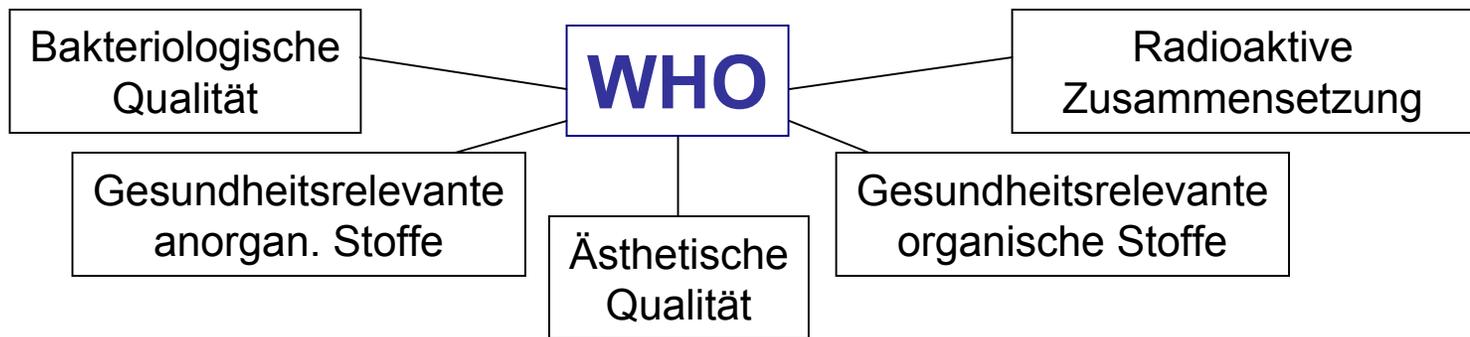
SOC und Wasserkreislauf



Anforderungen / Normen / Grenzwerte – Beispiel Trinkwasser

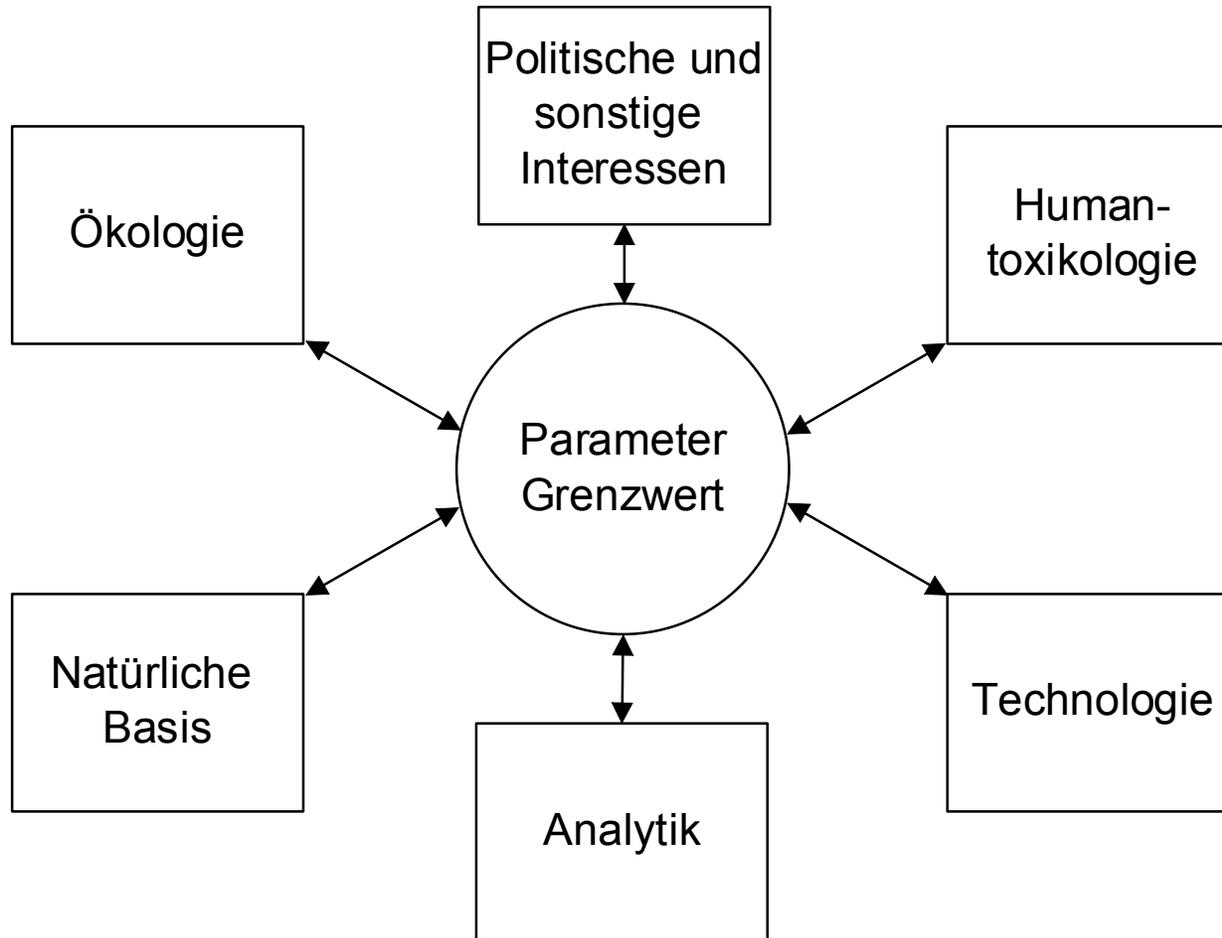
- Bedeutung Trinkwasser:**
- Schutz (Güte und Menge)
 - Vermeidung Verunreinigungen
 - Beschaffenheit
 - Güteanforderungen

- Orientierungen / Gesetze:**
- WHO-Guidelines
 - EU-Richtlinien
 - Nationales Recht (TrinkwV)



- Grenzwerte TrinkwV:**
- sensorisch
 - physikalisch/chemisch
 - chemische Stoffe

Festlegung von Grenzwerten



Weitergehende Aspekte zur Grenzwertfestlegung III

Grundsätze der Grenzwertfestlegung im Trinkwasser

3. Kanzerogene Substanzen

- z.Zt. **keine Wirkungsschwelle** ermittelbar
- toleriert bei natürlich vorkommenden Substanzen ein epidemiologisch abgestütztes **Restrisiko** („Referenzrisiko“) in der Größenordnung von einem Krebsfall auf 100.000 Personen bei lebenslanger Zufuhr mit dem Trinkwasser
- es gilt **Minimierungsgebot**, d.h. auch unter dem Grenzwert Schadstoff so weit wie möglich vermindern Grenzwert für: As, Cd, PAK

4. Ästhetische Gesichtspunkte

- bedeutsam für Akzeptanz des Wassers
- entscheidende Indikatoren für unkontrollierte Verschlechterung der Wasserqualität

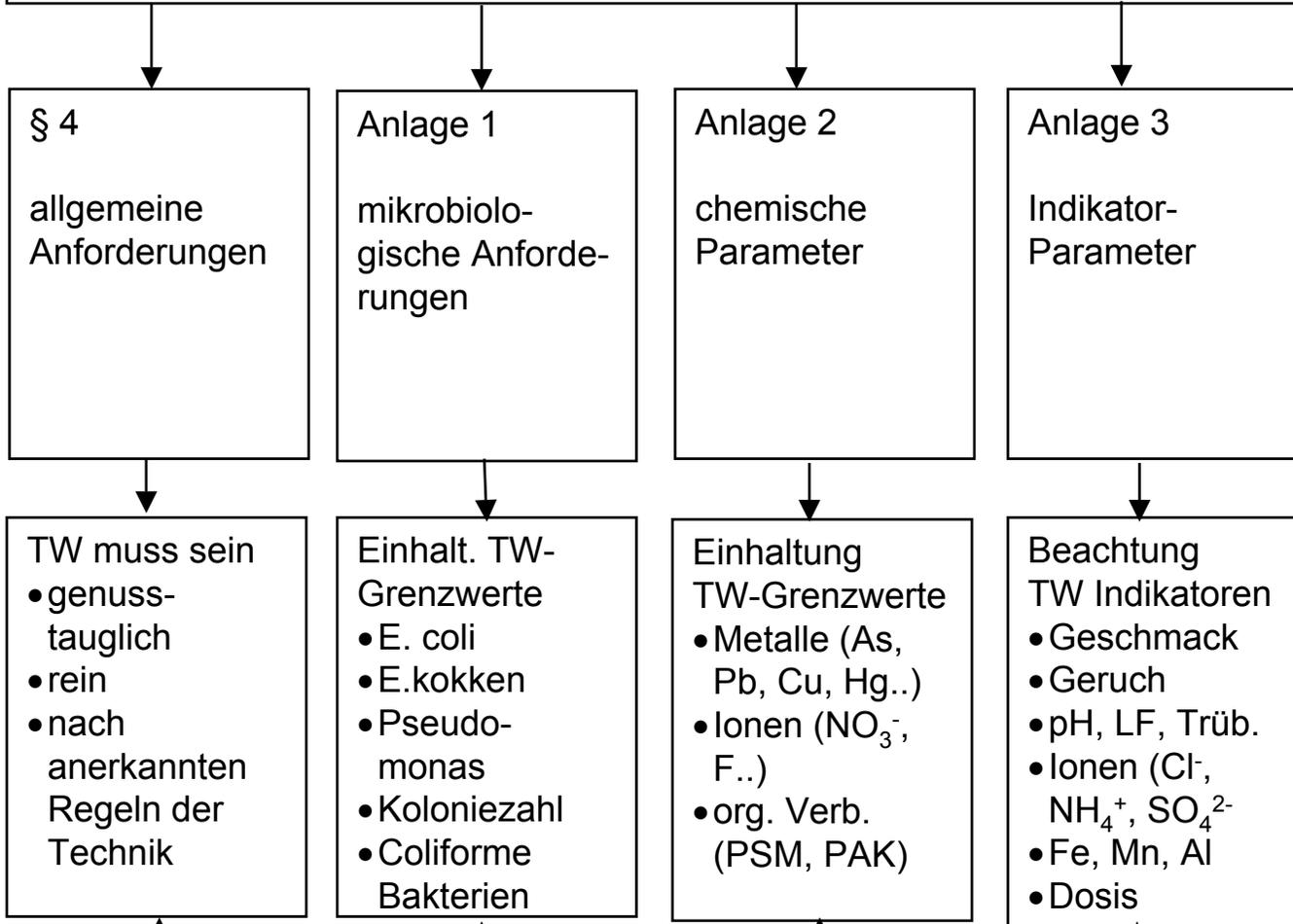
Merkmale: Geruch, Geschmack, Färbung und Trübung, Aussehen
 (organoleptische Beurteilung)

Anforderungen an Trinkwasser DIN 2001

1. TW muss frei sein von Krankheitserregern und darf keine gesundheitsschädigenden Eigenschaften haben.
2. Trinkwasser soll keimarm sein.
3. Trinkwasser soll appetitlich sein und zum Genuss anregen. Es soll farblos, kühl, geruchlos und geschmacklich einwandfrei sein.
4. Der Gehalt an gelösten Stoffen soll sich in Grenzen halten.
5. TW und die damit in Berührung stehenden Werkstoffe sollen so aufeinander abgestimmt sein, dass keine Korrosionsschäden hervorgerufen werden.
6. Trinkwasser soll an der Übergabestelle in genügender Menge und mit ausreichendem Druck zur Verfügung stehen.

Trinkwasserverordnung

gültig ab 01.01.2003



TrinkwV legt fest:

- Zuständigkeit für Anlagen: TWA, Netze, Eigenversorgung, Hausinstallation
- Stelle der Einhaltung: Zapfhahn des Verbrauchers
- Untersuchungsumfang und Häufigkeit: lt. Anlage 4

Zum Schluss: 3 x W (Was war wesentlich?)



Möglichkeiten der Einteilung von Wasserinhaltsstoffen

Faktoren, welche die Häufigkeit des Auftretens von Ionen bestimmen

Wasserinhaltsstoffe können sich verändern - diverse Prozesse

Begriffe (NOM, anthropogen, diffuse/punktuelle Quellen) ...

Grenzwerte, allgemeine Kriterien zur Festlegung

(nur zur Information!) Wasser für Bauzwecke

Problem: Beton- und Stahlkorrosion

Grundwasseruntersuchung nach DIN 4030:

- freie Kohlensäure
- p-Wert, m-Wert
- pH-Wert
- Sulfat
- Chlorid
- Gesamthärte, Carbonathärte
- Ammonium
- Schwefelwasserstoff
- Organische Substanzen

(nur zur Information!) Beurteilung der Betonschädlichkeit

Anforderungen:

farblos

pH > 7

Kaliumpermanganatverbrauch < 25 mg/l

Carbonathärte > 2°dH

Sulfat < 250 mg/l

freie Kohlensäure

Organische Wasserinhaltsstoffe

Begriffe und Einteilung

- Natürliches organisches Material (NOM – natural organic matter)
- Synthetische organische Chemikalien, anthropogene organische Stoffe (SOCs – synthetic organic compounds)

...

naturfremde Stoffe = Xenobiotika

Einteilungsprinzipien für SOCs

- nach Stoffgruppen (z. B. BTEX, PAK, CKW, Phenole)
- nach Eigenschaften oder Anwendung (z. B. Komplexbildner, Tenside, Pestizide, Pharmazeutika, Geruchsstoffe)

...

Organische Bodenbestandteile

2...5 % des Bodenmaterials

Bedeutung für aquatische Systeme:

- Quelle für NOM in Gewässern (Eintrag durch Auflösung, Abspülung)
- Sorptionskapazität für Ionen und organische Substanzen im Sickerwasser

Nichthuminstoffe

Kohlenhydrate, Proteine, Aminosäuren, Fette, Wachse, niedermolekulare Säuren

→ werden leicht von Mikroorganismen abgebaut (mineralisiert), daher kurze Verweilzeiten

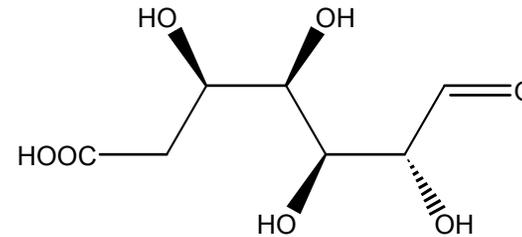
Huminstoffe

komplexe Struktur, saurer Charakter, dunkel gefärbt, überwiegend aromatische Strukturen, polyelektrolytartig, molare Massen bis 10^5 g/mol

Natürliche org. Wasserinhaltsstoffe (Nichtthuminstoffe)

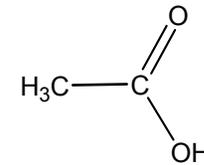
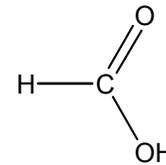
Hydrophile Säuren (z. B. Uronsäuren, Polyuronsäuren)

z. B. D-Glucuronsäure



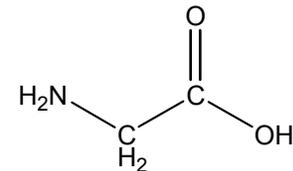
Carbonsäuren

z. B. Ameisensäure, Essigsäure



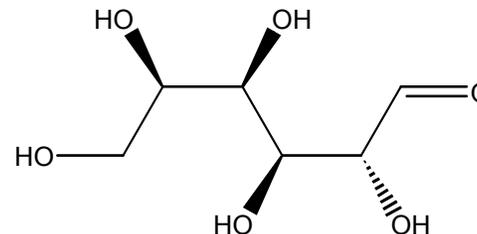
Aminosäuren

z. B. Glycin (Aminoessigsäure)



Kohlenhydrate

z. B. Glucose



NOM / Huminstoffe

- Huminstoffe werden bei chemischen und biologischen Ab- und Umbaureaktionen aus natürlichen organischen Substanzen gebildet
- keine einheitlichen, im Sinne der klassischen Chemie definierten Verbindungen
- es kann weder eine Summenformel noch eine Struktur angegeben werden
- allgemeine Definition: Huminstoffe sind refraktäre, höhermolekulare, polydisperse und polyfunktionelle Substanzen biogenen Ursprungs
- aquatische Huminstoffe machen ca. 50 - 80% des DOC aus, im Allgemeinen dominieren Fulvinsäuren
- Angaben zu den molaren Massen schwanken sehr stark und reichen von 500 g/mol bis 100.000 g/mol, wobei die Fulvinsäuren die niedrigeren Werte aufweisen sollen (500...2.000 g/mol)

NOM / Huminstoffe

Chemische Eigenschaften von Huminsäuren und Fulvinsäuren

- im Ackerboden **Nährstoffträger** – im Trinkwasser nicht erwünscht
(stickstoffhaltig, Chelatbildner für Schwermetalle, Huminstoffe stören Wasserbehandlung)

Huminstoffanteil in Böden:

Ackerböden:	1–2 %
Schwarzerde:	2–7 %
Wiesen:	ca. 10 %
moorige Böden:	10–20 %

- **Färbung** durch chinoide Gruppierung ($=C=O$) hervorgerufen
 - gelb, gelbbrot, rötlich Fließgewässer (niedriges Molgewicht)
 - tiefgelb, schwarz Ackerboden (hohes Molgewicht)
- keine **Kristallierbarkeit**, da unterschiedliche Molgröße (amorph)

NOM / Huminstoffe

- HS - Lichtabsorption nimmt in Richtung kürzerer Wellenlängen zu (insbesondere UV-Bereich!)
- HS – große Bedeutung für den Kohlenstoffkreislauf (Aufbau ↔ Abbau, Photosynthese ↔ Mineralisation)
- Großteil **Detritus** (= „Abfall“, Zerfallsprodukte) – abgestorbenes Material/Organismen, Pflanzenteile, Stoffwechselprodukte, Produkte von Zersetzung/ Umwandlung
- HS – Tenside (oberflächenaktive Substanzen), unpolarer Kernbereich, polare Randgruppen (Wasserlöslichkeit!)
- somit Wechselwirkung sowohl mit unpolaren als auch mit polaren Phasen/Oberflächen/Verbindungen ...
- saure Gruppen - grob 2 pK_S -Bereiche: um 4 (Carboxylgruppen) und 10 (phenolische Hydroxylgruppen) - Pufferwirkung!

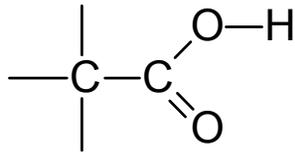
Zusammensetzung von aquatischen Huminstoffen

Elementare Zusammensetzung in Masseprozent:

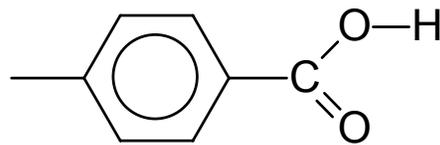
Elementzusammensetzung der Humin- und Fulvinsäuren

Element	Huminsäure (Masse-%)	Fulvinsäure (Masse-%)
C	56,4	50,9
H	5,5	3,3
O	32,9	44,8
N	4,1	0,7
S	1,1	0,3

Funktionelle Gruppen von Huminstoffen

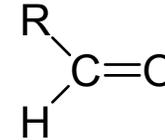


aliphatische

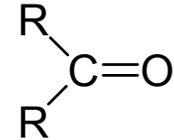


aromatische

Carboxylgruppe

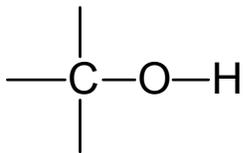


aldehydische

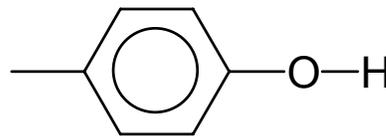


ketonische

Carbonylgruppe

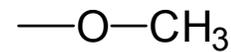


alkoholische



phenolische

Hydroxylgruppe

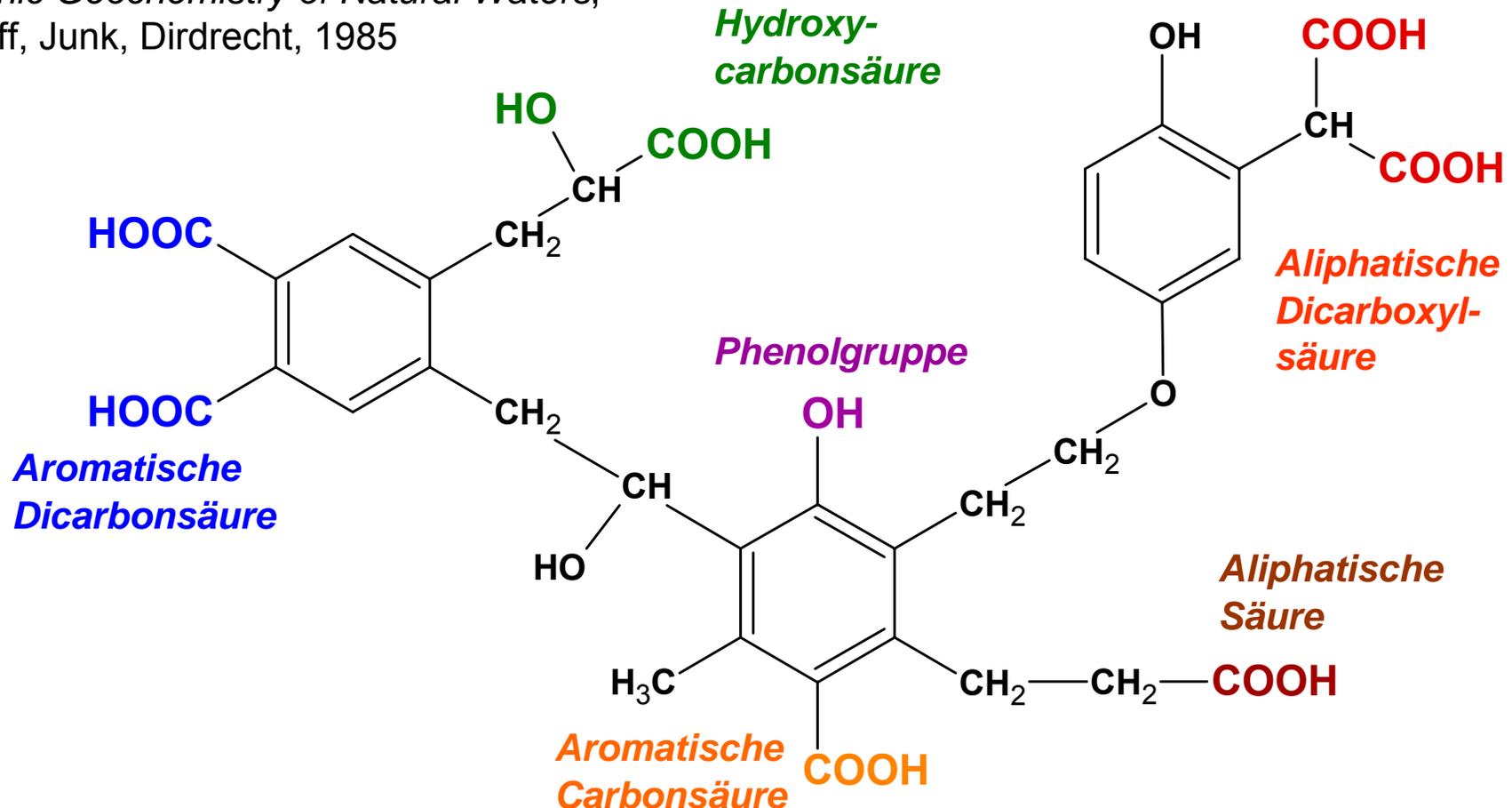


Methoxygruppe

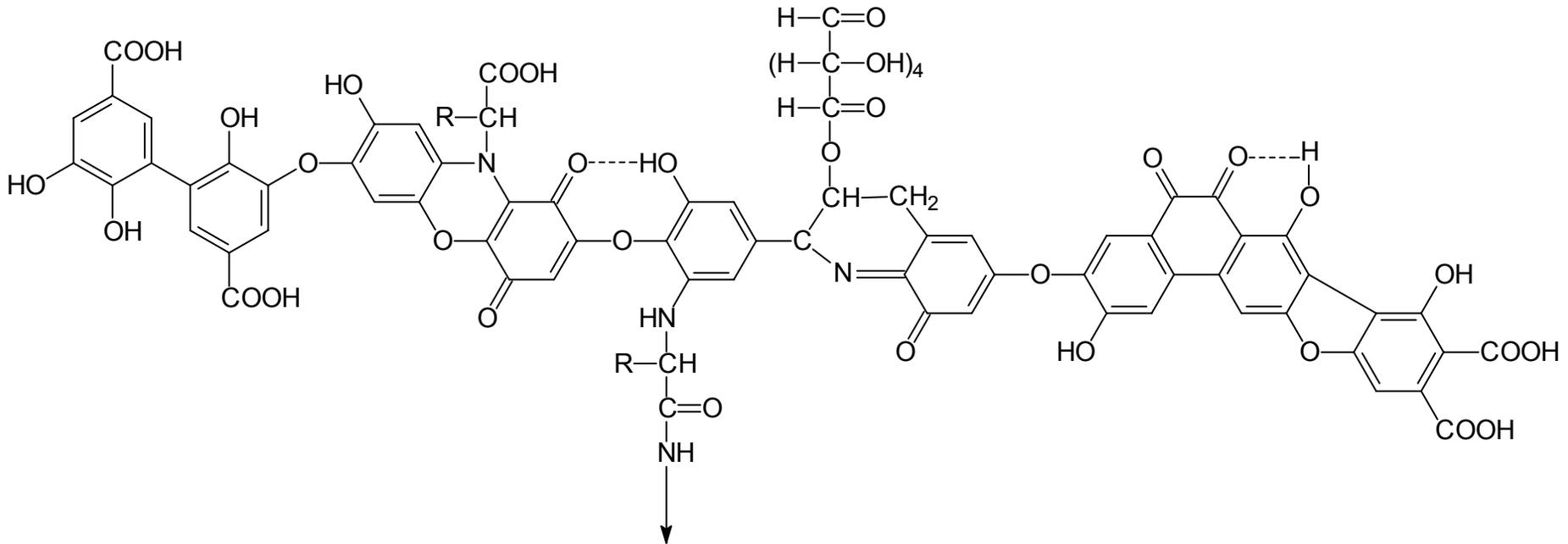
Zusammensetzung von Huminsäuren und Fulvinsäuren

Verschiedene Typen von Carboxylgruppen in natürlichen organischen Verbindungen, dargestellt an einem komplexen Polymer

aus: E. M. Thurman,
Organic Geochemistry of Natural Waters,
Nijhoff, Junk, Dordrecht, 1985



Strukturvorschlag Huminsäuren



Analytik einzelner Moleküle?

Warum??

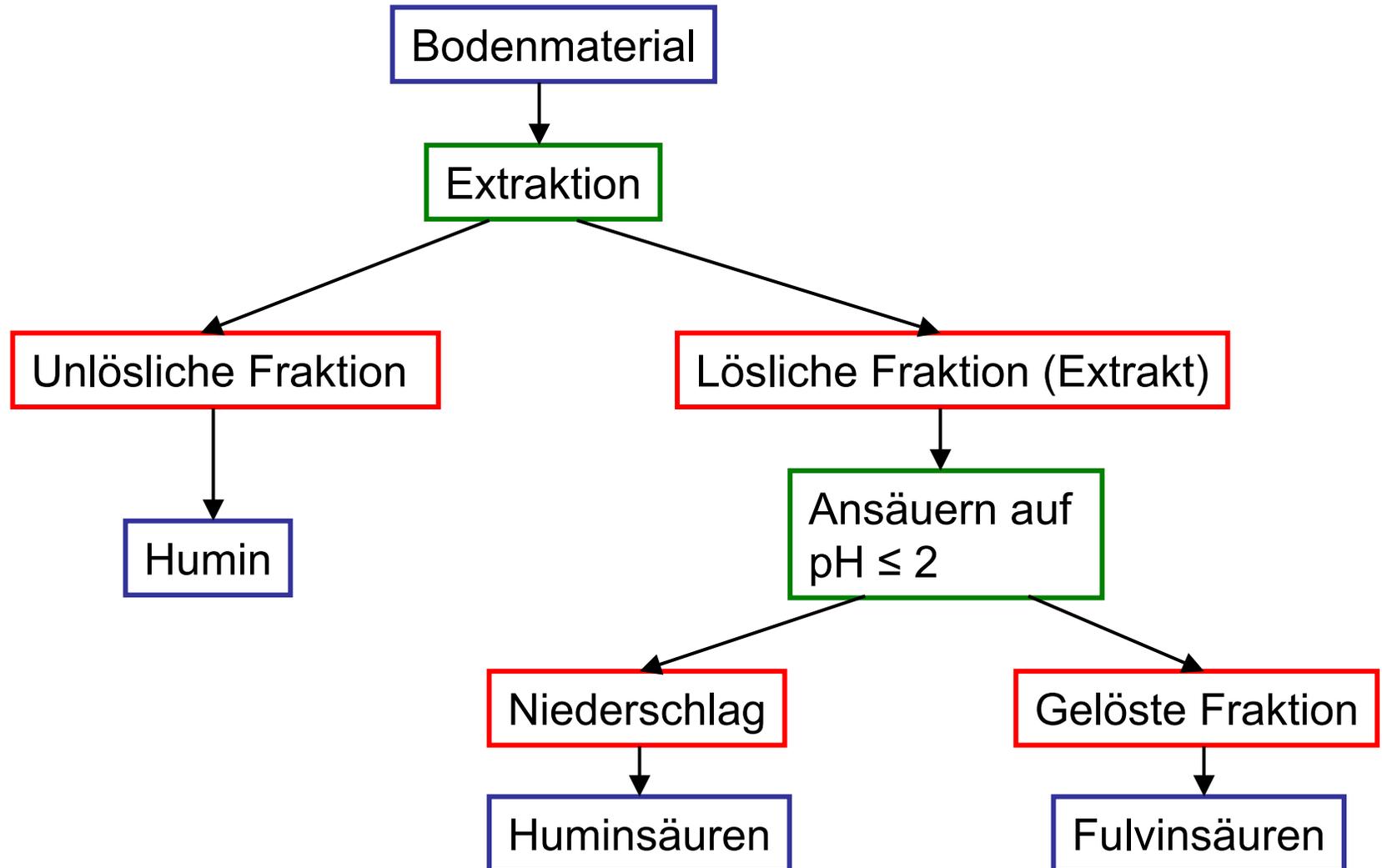
- Grundlagenforschung, Prozessverständnis

Aufwand??

- extrem hoch, Veränderung der Verbindungen

Huminstoff-Fraktionen

↪ Deshalb einfachere Ansätze:
Operationell definierte Unterscheidung (Bodenuntersuchungen)



Beispiele für Summen- und Gruppenparameter

- *Summen- und Gruppenparameter sind operationell definiert*

CSB (**C**hemischer **S**auerstoff**b**edarf) – chemisch oxidierbare organische Substanzen

BSB (**B**iologischer **S**auerstoff**b**edarf) – biologisch oxidierbare organische Substanzen

DOC (**D**issolved **O**rganic **C**arbon) – gelöste organische Substanzen

TOC (**T**otal **O**rganic **C**arbon) – Gesamtheit der gelösten und ungelösten organischen Substanzen

SAK_x (**S**pektraler **A**bsorptions**k**oeffizient bei Wellenlänge **x**)

AOX (**A**dsorbierbare **o**rganische Halogen(**X**)-verbindungen) - chlor-, brom-, iodhaltige org. Substanzen

AOS (**A**dsorbierbare **o**rganische **S**chwefelverbindungen) – organische Schwefelverbindungen

IOS (**I**onenpaarextrahierbare **o**rganische **S**chwefelverbindungen) – organische Schwefelverbindungen (Sulfonsäuren)

Aromatische Amine – Anilin und primäre Anilinderivate

Phenolindex – wasserdampfvlüchtige Phenole

Kombinationen von Summenparametern – neue Aussagen

relevant für Huminstoffe / NOM?

- TOC bzw. DOC, SAK, CSB, BSB

BSB/CSB = Aussagen zur mikrobiologischen Abbaubarkeit

SAK/DOC = allgemeine Aussagen zur Struktur („Aromatizität“)

CSB/DOC = mittlere Oxidationsstufe des organisch gebundenen Kohlenstoffs

NOM und DOC

DOC - Maß für die Gesamtheit der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe (natürliche und anthropogene)

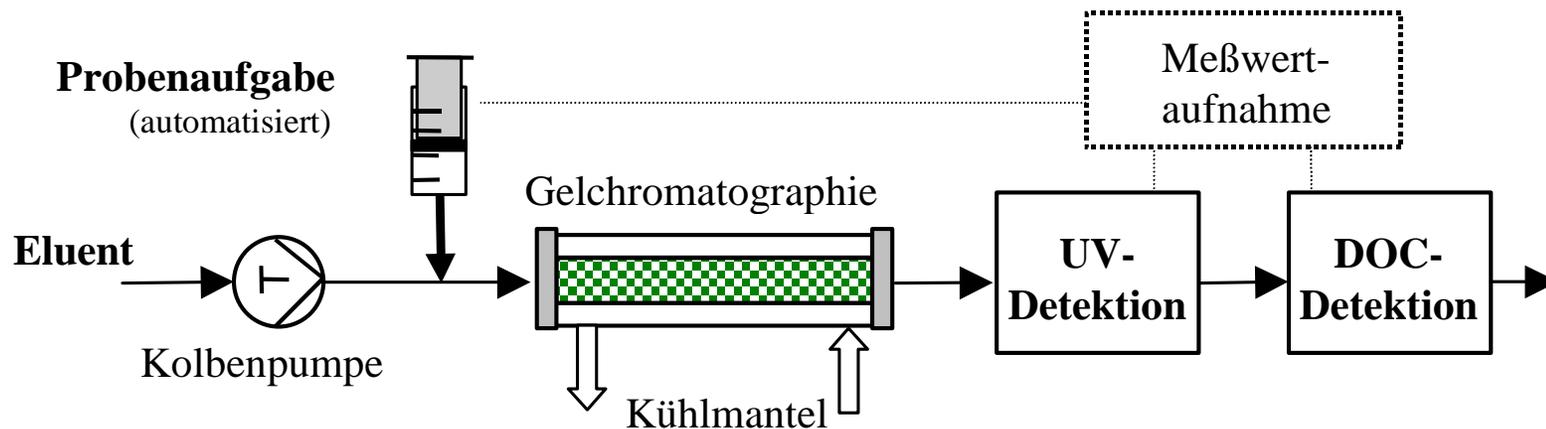
NOM (natural organic matter) - natürliche organische Wasserinhaltsstoffe

In natürlichen Wässern liegt der DOC im mg/L-Bereich, die anthropogenen Spurenstoffe treten dagegen nur im ng/L- bis µg/L-Bereich auf.

 Der Beitrag der Spurenstoffe zum DOC ist bei diesen Wässern vernachlässigbar.

NOM und DOC werden daher häufig synonym verwendet.

LC – OCD zur NOM-Charakterisierung I



Anlagenbedingungen (LC/DOC)

Eluent	Phosphat-Puffer: 28 mmol/l; pH 6,6 (1,25 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2,5 g/l KH_2PO_4)
Flußrate	1,0 ml/min (isokratisch)
Injektionsvolumen	2 ml (Chromatographie) und 0,2 ml (Säulenbypaß)
Bestimmungsgrenze	20 $\mu\text{g/l}$ DOC (2 ml Injektionsvolumen)

LC – OCD zur NOM-Charakterisierung II

Fraktion 1 (Huminstoffe)

Fraktion der Huminstoffe – Fulvinsäuren

Fraktion 2 („Building Blocks“)

Huminstoff-Grundeinheiten (Vorläufer bzw. Abbauprodukte von Huminstoffen)

Fraktion 3 (Niedermolekulare Säuren)

niedermolekularen Säuren, Ketone oder Aldehyde

Fraktion 4 (Amphiphile Substanzen)

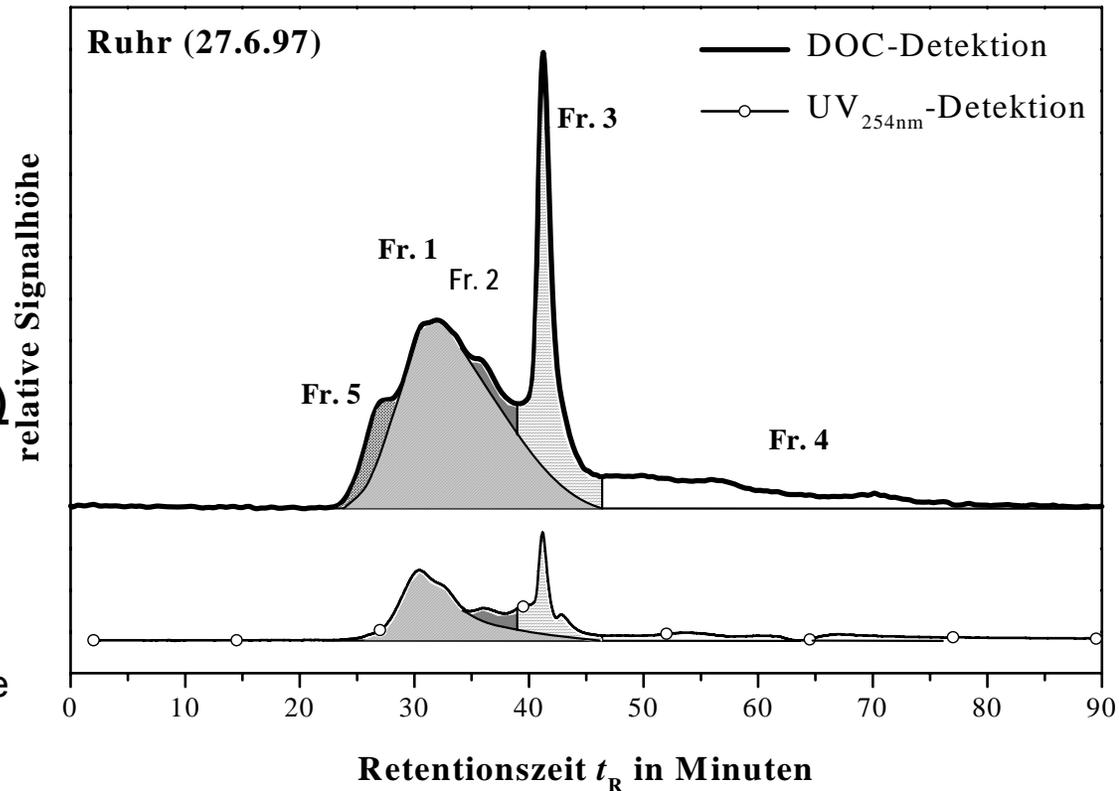
schwach hydrophobe bzw. amphiphile Stoffe; tensidisch wirkende, z.T. N-haltige Verbindungen, wie z.B. Proteine, Peptide, Aminozucker

Fraktion 5 (Polysaccharide/Proteine)

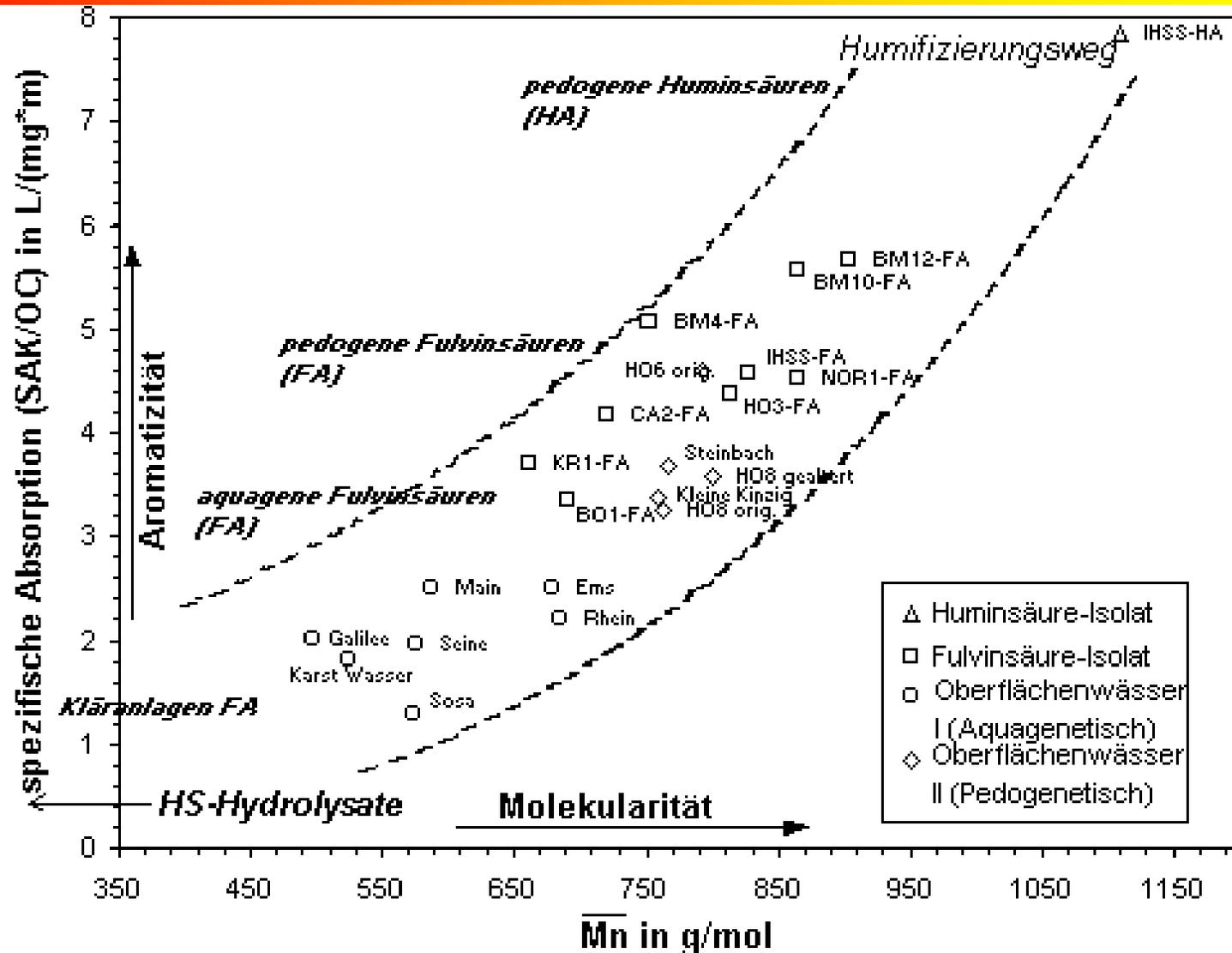
hydrophiles, hochmolekulares Material, das mit dem Trenngel keine Wechselwirkungen eingeht (gesättigte Strukturen, z. B. Polysaccharide und Proteine)

Hydrophobe organische Stoffe (HOC)

stark hydrophobe Fraktion, wird nicht chromatographiert



(nur zur Information!) Das Huminstoffdiagramm



Änderung der HS-Fraktionen bei der Aufbereitung

- *Oxidation (Ozonung)* - Verringerung der Aromatizität, Abnahme der Molekularität: nach “links unten” im HS-Diagramm, Zunahme der Azidität (Entstehung von Carbonsäuren, Aldehyde, Ketone)
- *Chlorung* - Verringerung der Aromatizität, Abnahme der Molekularität, Zunahme der Azidität, Bildung von AOX, THM (“rechts oben” besonders hohes Potential gegeben)
- *Flockung* – selektive Entfernung hochmolekularer Anteile (Weg Richtung “links unten”)
- *Aktivkohleadsorption* – HS-Entfernung abhängig von Art der A-Kohle, Adsorption entweder des hoch- oder des niedermolekularer Anteil der HS
- kaum entfernbar: Fraktion 2, “Building Blocks”

DOC-Gehalte natürlicher Wässer

Wasser	DOC in mg/L
Meer	ca. 0,5
Grundwasser	0,5...1,5
Regenwasser	0,5...2,5
Flusswasser	1...10
Eutrophe Seen	2...10
Sümpfe	10...50
Interstitialwasser (Sedimente, Böden)	2...50

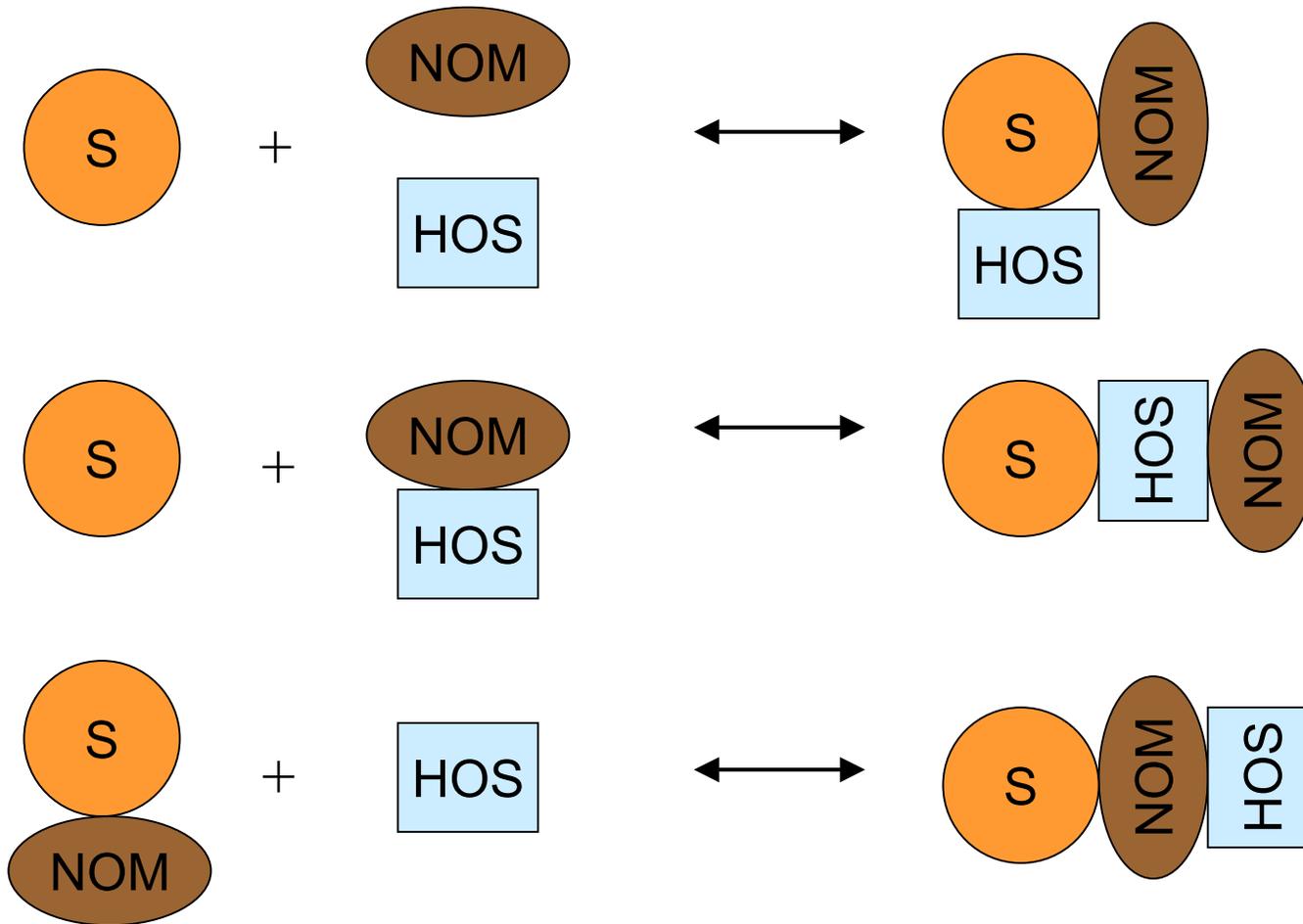
Bedeutung von Huminstoffen für aquatische Systeme und Wasseraufbereitungsprozesse

- Bindung von anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen (Komplexbildung, Sorption), dadurch Veränderung der Eigenschaften dieser Wasserinhaltsstoffe (z. B. Löslichkeit, Redoxverhalten)
 - „Transportvehikel“
 - Störung von Wasseraufbereitungsprozessen (Enteisenung, Entmanganung, Aktivkohleadsorption)
 - Bildung von Desinfektionsnebenprodukten
- Bedeutung für die Analytik

Wechselwirkungen NOM / HOS / Feststoffe

NOM – Natural Organic Matter

HOS – Hydrophobic Organic Substances



Chemische Eigenschaften von Huminsäuren und Fulvinsäuren

Reaktionspfade

- a) **Schadstoffe werden an Huminsäuren adsorbiert**, die selbst im
- Sediment oder an
 - Mineralien des Grundwasserleiters sorbiert sind
- **Toxizitätsminderung** der Schadstoffe
- b) im Wasser gelöste Huminsäuren steigern durch **Komplexbildung** mit synthetischen hydrophoben Schadstoffen deren **Wasserlöslichkeit**
- **Erhöhung der Wasserlöslichkeit von Pestiziden** → Transportverhalten
 - **Erhöhung der Mobilität** in aquatischen Systemen
 - **Löslichkeit** von wie Chlororganika DDT, Lindan u.a. in huminstoffhaltigen Wässern **nimmt zu**
 - **gute Wasserlöslichkeit** des Komplexes Huminsäure–hydrophober Stoff wird durch periphere saure Gruppe der Huminsäure bewirkt
 - Huminsäuren werden durch **lebende Zellen aufgenommen**
 - Huminsäuren maßgeblich am **Stofftransport** von Schadstoffen (auch Schwermetalle) **durch Zellmembran** beteiligt

Zum Schluss: 3 x W (Was war wesentlich?)



NOM – Huminstoffe und Nichthuminstoffe

NOM – um Größenordnungen höhere Konzentrationen als anthropogene organische Wasserinhaltsstoffe

Nichthuminstoffe – Momentaufnahme, da oft weiterer Abbau, divers, eher niedermolekular

Bedeutsamer Huminstoffe – typische Eigenschaften!

NOM/Huminstoffe können in ihrer Größenordnung summarisch erfasst werden (DOC, SAK, CSB ...)

Grobe Einteilung: Humine (nicht wasserlöslich), Huminsäuren (nichtlöslich bei $\text{pH} < 2$), Fulvinsäuren (gut löslich)

Huminstoffe wichtig für natürliche und technische Prozesse!

Trinkwasserverordnung – organische Wasserinhaltsstoffe

Chemische Parameter (alle Angaben in mg/L)

Teil I

Acrylamid	0,0001	
Benzol	0,001	
1,2-Dichlorethan	0,003	
Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte	0,0001 (einzeln) 0,0005 (Summe)	
Tetrachlorethen und Trichlorethen	0,01	(Summe)

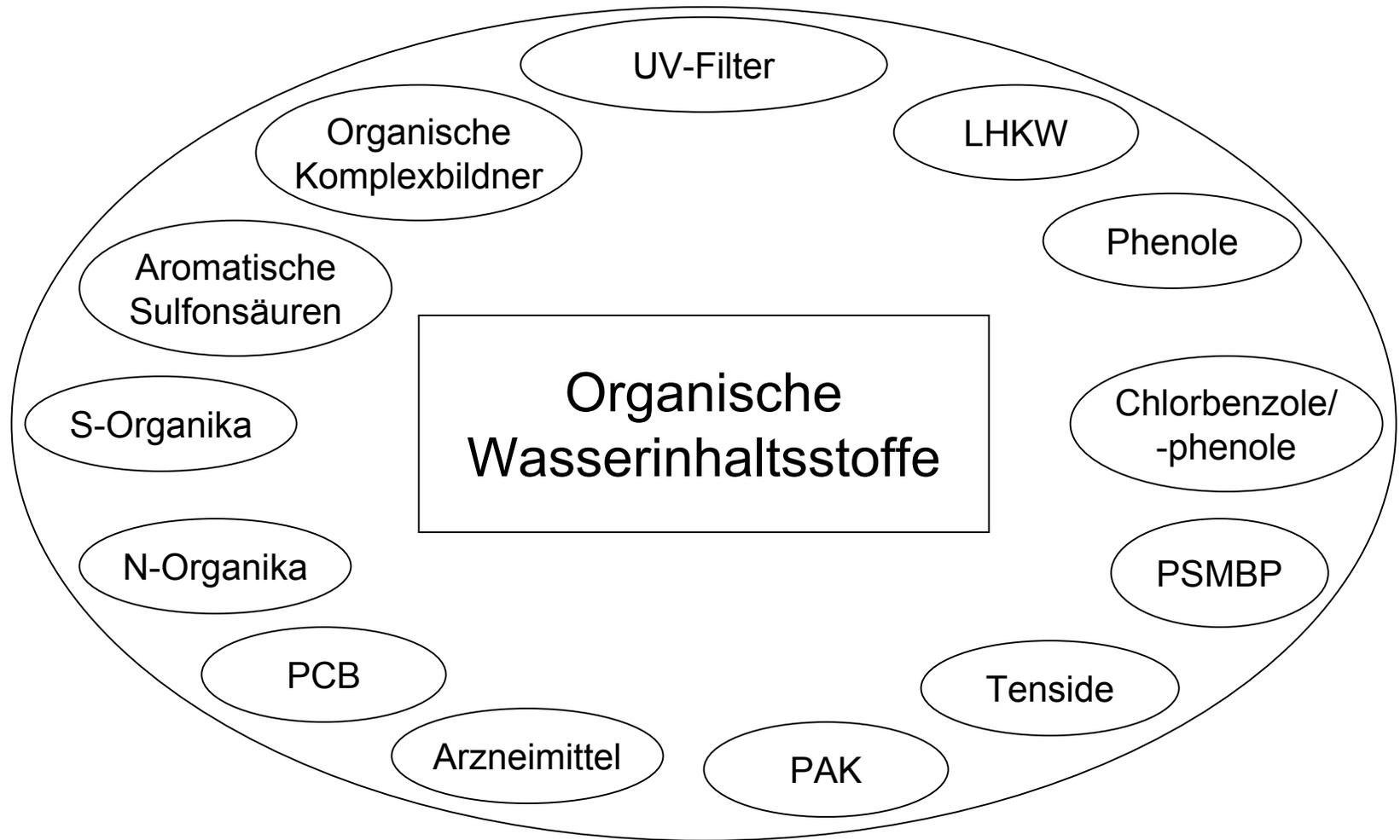
Teil II

Benzo-(a)-pyren	0,00001
Epichlorhydrin	0,0001
PAK	0,0001 (Summe)
Trihalogenmethane	0,05
Vinylchlorid	0,0005

Indikatorparameter

TOC	ohne anormale Veränderung
Oxidierbarkeit	5 mg/L O ₂

Beispiele für Gruppen von SOC



Relevante (anthropogene) organische Spurenstoffe

Beispiele

- Pflanzenschutzmittel (PSMBP) und Abbauprodukte
- Komplexbildner
- Weichmacher
- Korrosionsschutzmittel
- UV-Filtersubstanzen
- Arzneimittel/Röntgenkontrastmittel/Tranquillantien/Antibiotika ...
- Endokrin wirksame Substanzen
- Farbstoffe und Metabolite
- Benzinadditive
- Tenside (u. a. PFT)
- Desinfektionsnebenprodukte
- Antifoulingmittel
- „Personal Care Products“ (Moschusverbindungen ect.)
- Flammenhemmende Mittel
- Algentoxine
- Polychlorierte Biphenyle
- ...

Vielzahl Organischer Stoffe – wann ist ein Stoffe relevant für Umwelt / Wasser??

Kriterien:

- Wirkung (human- / ökotoxikologische Wirkung)?
- Affinität zum Wasser? (Übergang in andere Phasen?)
- Stabilität?
- Mengen/ Eintrag?

Schicksal von SOC's in aquatischen Systemen

- **Biologischer Abbau**

- **Mineralisierung** (\rightarrow CO_2 , H_2O , ...)
- **(Bio-)Transformation** (kein vollständiger Abbau, Umwandlung in andere organische Verbindungen = Bildung von Metaboliten)

- **Abiotischer (chemischer) Ab- bzw. Umbau**

z. B. **Hydrolyse**, **photochemische Reaktionen**, **abiotische Redoxprozesse**

*Anm.: Die Stabilität in der Umwelt (Widerstand gegenüber Um- und Abbauprozessen) wird mit dem Begriff **Persistenz** bezeichnet.*

- **Bioakkumulation**

= Anreicherung in Organismen über die Nahrung (**Biomagnifikation**) oder direkt aus dem umgebenden Medium (**Biokonzentration**)

- **Geoakkumulation**

= Anreicherung an Feststoffen (**Sorption** oder **chemische Bindung**)

Affinität organischer Stoffe zum Wasser

hydrophil = hohe Affinität zum Wasser (polare Stoffe)

hydrophob = geringe Affinität zum Wasser (unpolare Stoffe)

bzw.

lipophil = hohe Affinität zu Fetten und fettähnlichen Substanzen

Modellmaß:

n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW} (auch P_{OW} oder P)

$$K_{OW} = \frac{c \text{ (in n - Octanol)}}{c \text{ (in Wasser)}}$$

Der Wertebereich von K_{OW} erstreckt sich über mehrere Zehnerpotenzen, daher Angabe meist als $\log K_{OW}$ (bzw. $\log P_{OW}$ oder $\log P$).

hydrophile Stoffe: niedrige $\log K_{OW}$ - Werte

hydrophobe Stoffe: hohe $\log K_{OW}$ - Werte

Nutzung des $\log K_{ow}$ zur Vorhersage des Transportverhaltens von SOC

$$\log K_{OC} = a * \log P_{ow} + b \quad \rightarrow \quad K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}}$$

(für den Fall einer linearen Adsorptionsisotherme)

$$\frac{\rho q_0}{\varepsilon C_0} + 1 = \frac{\rho K_d}{\varepsilon} + 1 = R_d = \frac{v_W}{v_C}$$

- K_{OC} : auf Organikgehalt normierter Verteilungskoeffizient
- f_{OC} : Anteil organischer Kohlenstoff (TOC)
- K_d : Verteilungskoeffizient, experimentell ermittelbar (Aufwand)
- v_W : Strömungsgeschwindigkeit des Wassers
- v_C : mittlere Transportgeschwindigkeit des sorbierten Stoffes
- ρ : Bettdichte
- ε : effektive Porosität
- R_d : Retardationsfaktor

Nutzung des $\log K_{OW}$ zur Vorhersage des Transportverhaltens von SOC

$$\log K_{OC} = a * \log P_{OW} + b$$

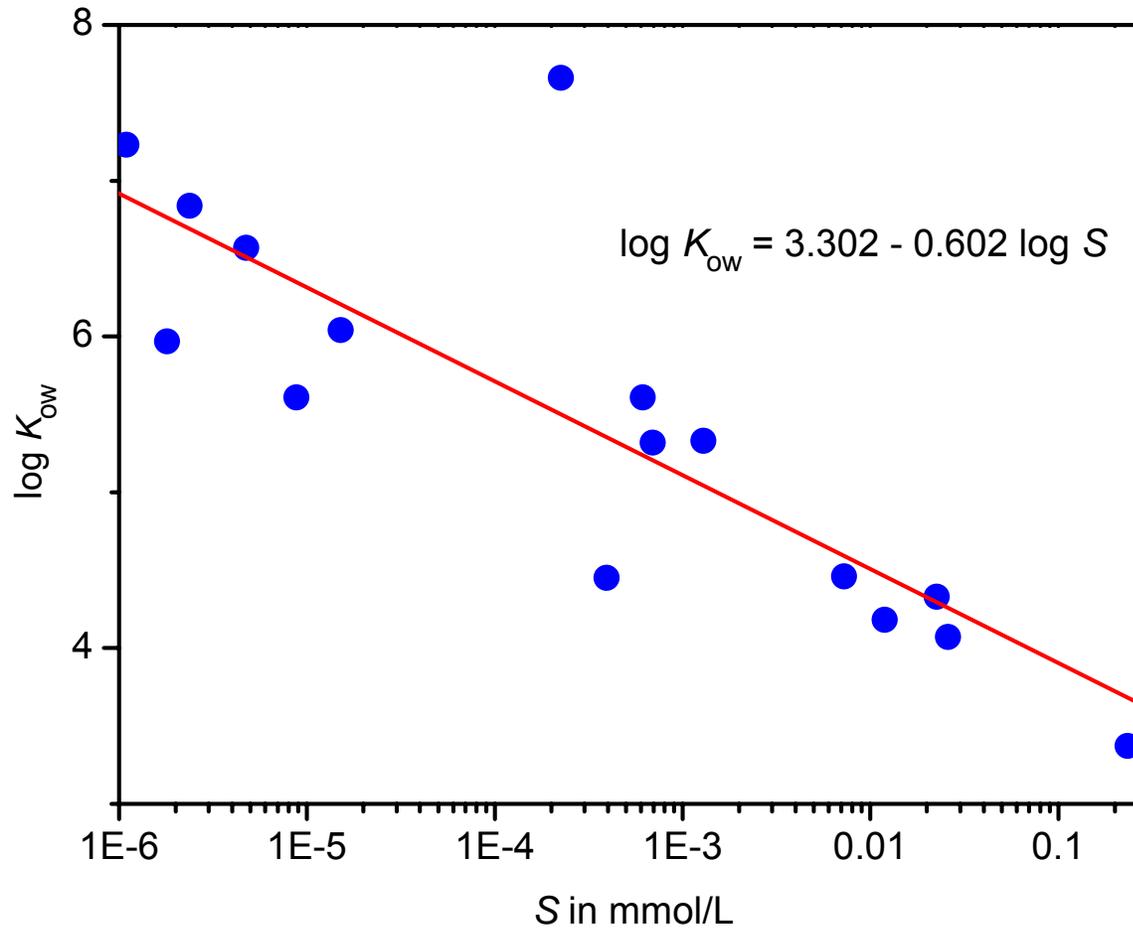
Unspezifisch

- a) $\log K_{OC} = 0,544 \log P_{OW} + 1,377$ Kenaga & Goring (1980)
- b) $\log K_{OC} = 0,679 \log P_{OW} + 0,663$ Gerstl (1990)
- c) $\log K_{OC} = 0,909 \log P_{OW} + 0,088$ Hasset et al. (1983)
- d) $\log K_{OC} = 0,903 \log P_{OW} + 0,094$ Baker et al. (1997)

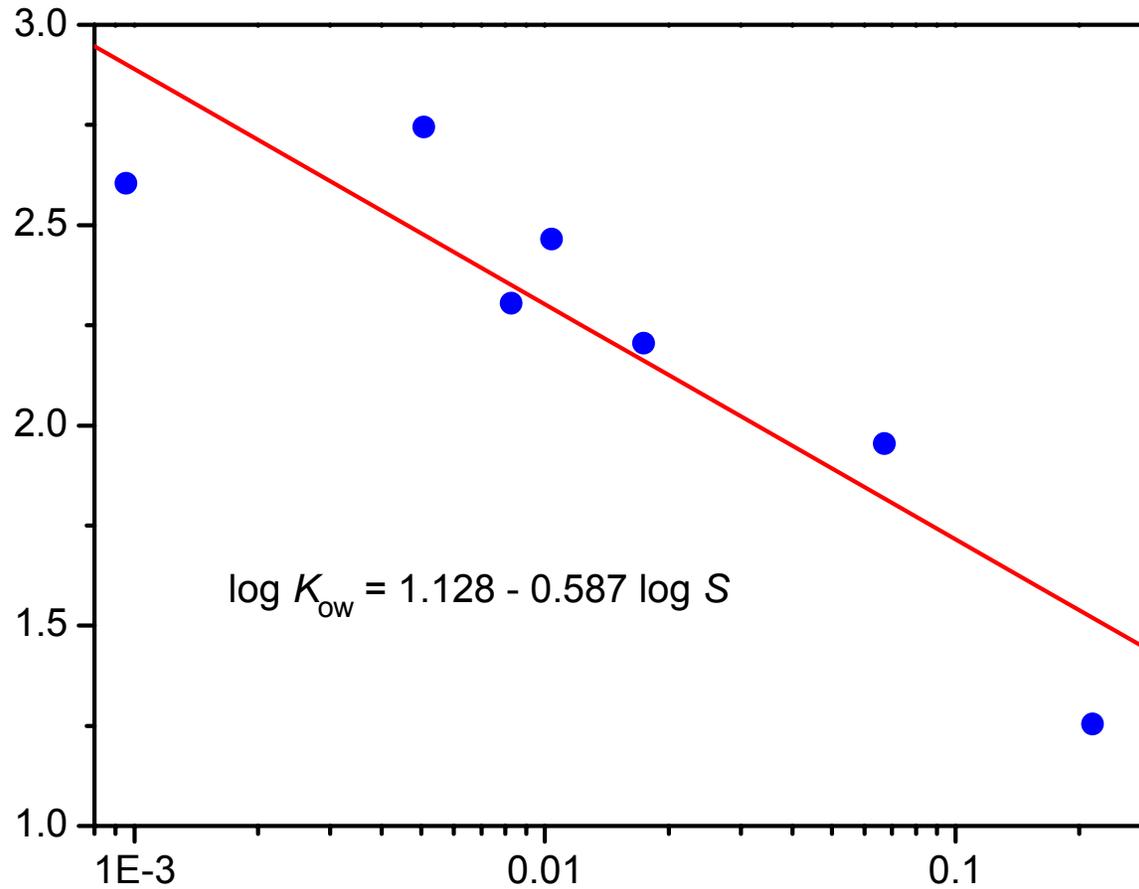
Stoffgruppenspezifisch

- e) $\log K_{OC} = 0,72 \log P_{OW} + 0,49$ Chlorierte, methylierte Aromaten Schwarzenbach & Westall (1981)
- f) $\log K_{OC} = 1,00 \log P_{OW} - 0,21$ Benzene, PAKs Karickhoff et al. (1979)
- g) $\log K_{OC} = 1,07 \log P_{OW} - 0,98$ Polychlorierte Biphenyle Girvin & Scott (1997)
- h) $\log K_{OC} = 0,42 \log P_{OW} + 1,49$ Aromatische Amine Worch et al. (2002)

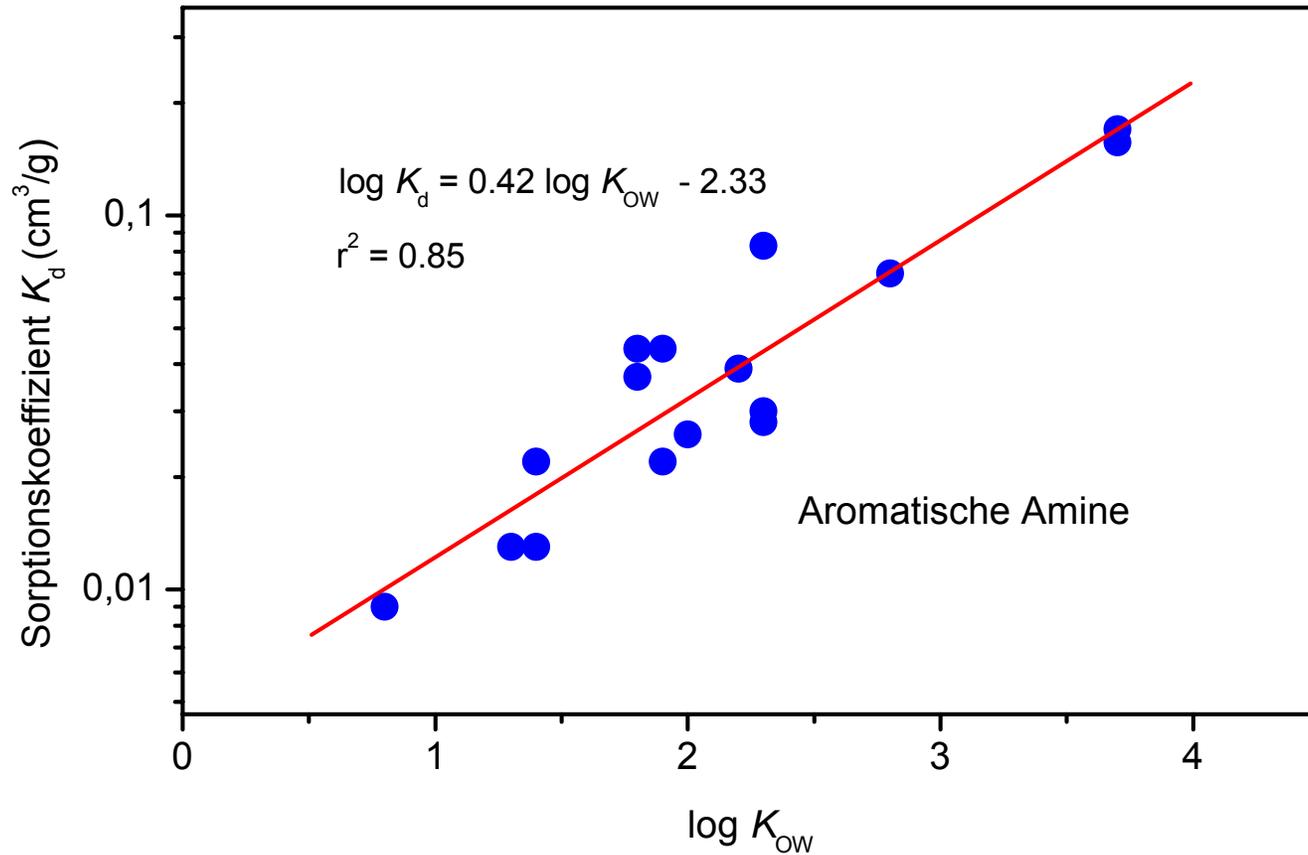
$\log K_{ow} - \log S$ – Korrelation für PAK



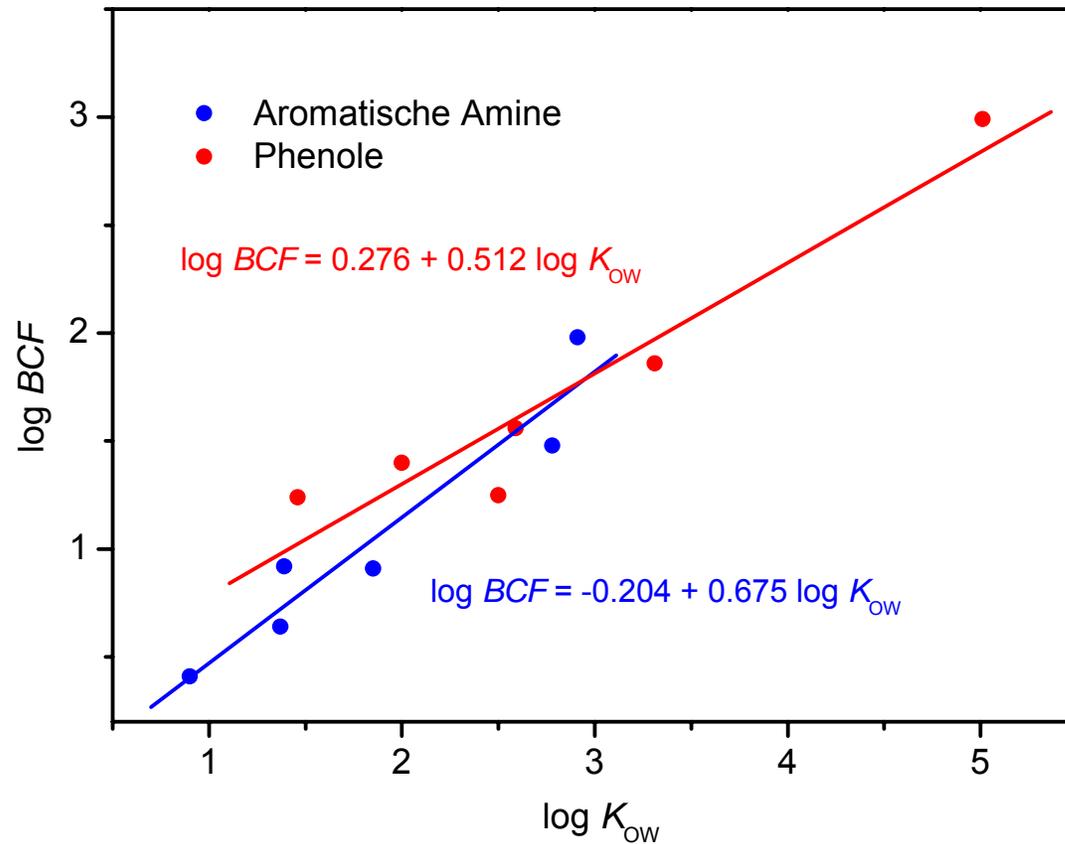
$\log K_{ow} - \log S$ – Korrelation für CKW



log K_d – log K_{OW} – Korrelation für aromat. Amine



log BCF – log K_{OW} – Korrelationen



„Water Cycle Spreading Index“

- Charakterisierungsgrößen Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität unzureichend
- polare Stoffe (mobil, geringe Sorptionsneigung) – keine Akkumulation, dennoch Umweltbelastung (Verbreitung im Wasserkreislauf)
- „Pseudo-Persistenz“ – (langsam) abbaubare Stoffe, aber stetiger Eintrag!



Eintragsmenge – bedeutsam für Stoffbewertung

-neuer Bewertungsansatz (Reemtsma et al.) – Berücksichtigung von:



- **Ablaufkonzentration** Kläranlage (=Maß für in Gewässer eingetragene Stoffmenge)
- hoch = kritisch

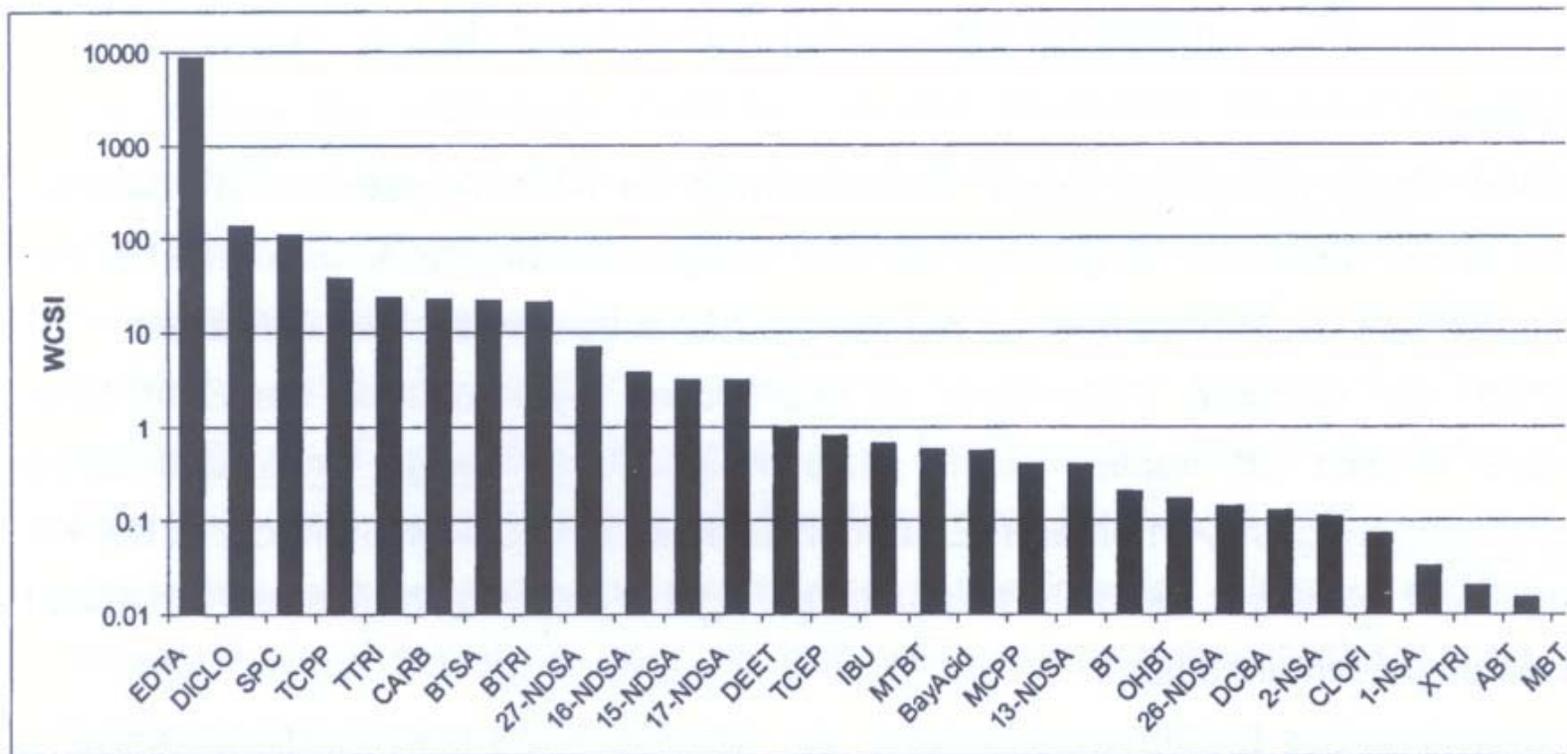


- **Abbaubarkeit** in der Kläranlage (=Maß für weitere Abbaubarkeit im Gewässer)
- niedrig = kritisch

$$WCSI = \frac{C_{in} \cdot C_{out}}{C_{in} - C_{out}}$$

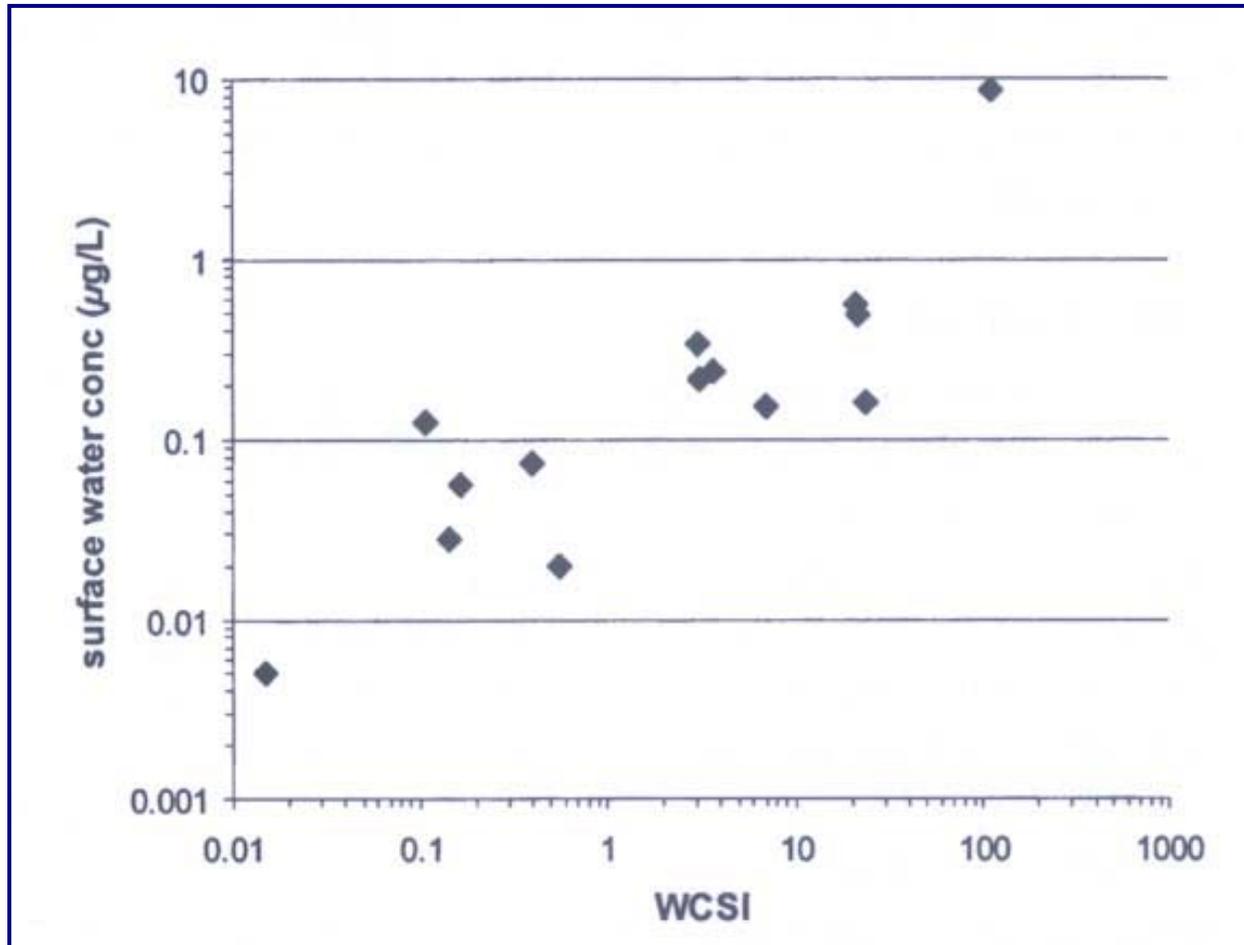
“Water Cycle Spreading Index” für verschiedene organische Spurenstoffe

-berechnet aus den Konzentrationsdaten der Stoffe im Zu- und Ablauf zweier Kläranlagen



Quelle: Reemtsma et al., Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft in der GDCh, 2003

Water Cycle Spreading Index

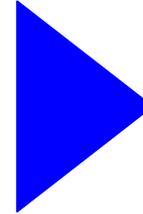


Vergleich der berechneten WCSI mit mittleren Konzentrationen in Oberflächenwasser für 14 polare Abwasserinhaltsstoffe

Organische Spurenschadstoffe im Wasser

Herkunft

- Industrieabwasser
- häusliches Abwasser
- Landwirtschaft (Anwendung von PBSM)
- Deponiesickerwasser



**vorrangig
anthropogen
bedingt !!**

effektiven Abwasserbehandlung: Schadstoffgehalt in aquatischen Systemen kann niedrig gehalten werden

Historie

Ende 80-iger Jahre

organisch belastete Abwässer werden in **mechanisch-biologischen Kläranlagen** gereinigt → Vorfluter

Beispiel:

Chemische Industrie bis 1987

- Verminderung der Schmutzfracht um 96 % (BSB5)
- Verminderung der Schmutzfracht um 88 % (CSB)

parallel: Entwicklung analytischer Summenparameter (CSB, BSB, AOX, TOC)

Anfang 90-iger Jahre

Verstärkte Entfernung einzelner Wasserinhaltsstoffe vor Vermischung mit kommunalen Abwässern, parallel detaillierte Analytik des Rohabwassers und der Kläranlagenabläufe

Möglichkeiten der SOC-Entfernung bei der Abwasserbehandlung

Mechanische Abwasserreinigung

Biologische Behandlung

Aktivkohle-Adsorption

Membrantechniken

Oxidative Verfahren

Spezifische Verfahren/Kombinationen

- die vier Haupteliminationspfade Adsorption / Bioabbau / chemische Umsetzung / Verflüchtigung treten in der Regel parallel und bei verschiedenen Behandlungsverfahren auf
- kommunale Kläranlagen sind nicht für die Entfernung von SOC ausgelegt!

Abwasserbehandlung: SOC-Entfernung

Biologische Abwasserbehandlung – Bedeutung für die SOC-Elimination

Definition Abbau – Transformation?

Bioabbau ist nicht mit Bioelimination gleichzusetzen

Begriffe/Klassifizierungen: persistent, vollständig abbaubar, potentiell abbaubar

Randbedingungen, die den mikrobiologischen Abbau von SOC beeinflussen:

- Redoxmilieu (aerob, anoxisch, anaerob), Sauerstoffeintrag
- Art und Dichte Mikroorganismen (Mischpopulation, Adaptation)
- pH-Wert
- Temperatur
- Konzentration SOC (obere/untere Schwellenwerte)
- Art/Konzentration anderer Wasserinhaltsstoffe (Diauxie, Cometabolismus)
- Nährstoffe, Spurenelemente
- hydrodynamischen Bedingungen (Turbulenz, Diffusion)
- Licht
- Aufenthaltszeit

Randbedingungen beeinflussen SOC-Abbau, aber SOC können auch Funktion der Mikroorganismen beeinflussen (z. B. Tenside, Komplexbildner, Antibiotika ...)

Abwasserbehandlung: SOC-Entfernung

Methoden zur Bestimmung der Abbaubarkeit

Literatur: R. Wagner (Hrsg.): Methoden zur Prüfung der biochemischen Abbaubarkeit chemischer Substanzen. Weinheim: VCH, 1988

Testprinzipien:

Diskontinuierliche Verfahren (die-away-Tests)

Geringe Animpfdichte
-Abwassereintrag, Störfall ect. **in Gewässer**

Hohe Animpfdichte
-Stoßbelastung u.a. **in Kläranlagen**

Halbkontinuierliche Verfahren (fill-and-draw-Methode)

-Berücksichtigung von **Adaptations-**effekten in Kläranlagen oder in Gewässern

Kontinuierliche Verfahren (Kläranlagen-Labormodelle)

Belebungsverfahren

Tropfkörperverfahren

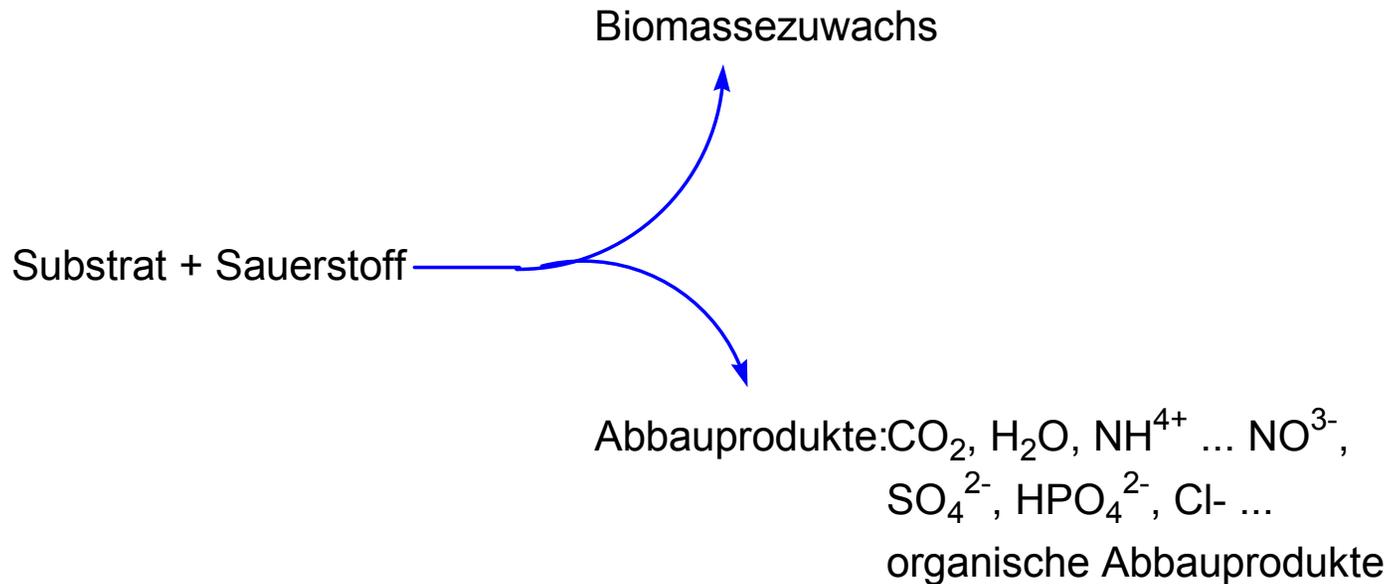
-Simulation von Kläranlagen
-längere Einarbeitungsphase
-Berücksichtigung von Konkurrenzsituationen

Sonstige, nicht standardisierte Testverfahren

z. B. biologisch aktiver Filter im Kreislaufbetrieb (Testfilter nach SONTHEIMER)

Abwasserbehandlung: SOC-Entfernung

Abbaubtests – Parameter zur Verfolgung des Stoffumsatz



- Konzentrationsabnahme der Testsubstanz
- Messung Sauerstoffverbrauch
- Erfassung der Entwicklung von Kohlendioxid
- Bestimmung von Metaboliten
- ggf. Verfolgung entstehender Heteroatome (anorganische Ionen von N, P, S, Cl ...)
- Bestimmung Mikroorganismenzahl bzw. -dichte
- Einsatz spezieller Techniken (z. B. Isotopenmarkierung)

Abwasserbehandlung: SOC-Entfernung

Zusammenhänge zwischen Struktur der SOC und deren Abbaubarkeit

Bedeutsame stoffliche Faktoren:

- Molekülgestalt (cyclisch, offenkettig)
- räumliche Struktur (sterische Faktoren)
- Art und Anzahl der funktionellen Gruppen
- Bindungsart
- Bindungspolarität
- potentielle Spaltbarkeit, Oxidierbarkeit oder Reduzierbarkeit
- toxische Wirkung

Literatur: P. Pitter, J. Chudoba: Biodegradability of organic substances in the aquatic environment. Boca Raton: CRC Press, 1990

Zusammenhang Struktur – Abbaubarkeit: Beispiel Aromaten

Unterscheidung von zwei Gruppen: I. Substituenten, welche die Elektronendichte am Ring erhöhen und damit die Abbaubarkeit verbessern:

z. B. **-OH, -COOH, -CHO, CH₃**

II. Substituenten, die die Elektronendichte am Ring verringern, was zur Verschlechterung des Abbaus führt: z. B. **-NH₂, -SO₃H, -NO₂, Halogene**

Umwandlungsmöglichkeit eines Substituenten in Hydroxygruppe ebenfalls bedeutsam (CH₃ - COOH - OH: oxidative Decarboxylierung; NH₂ – oxidative Deaminierung; Halogenide nicht möglich)

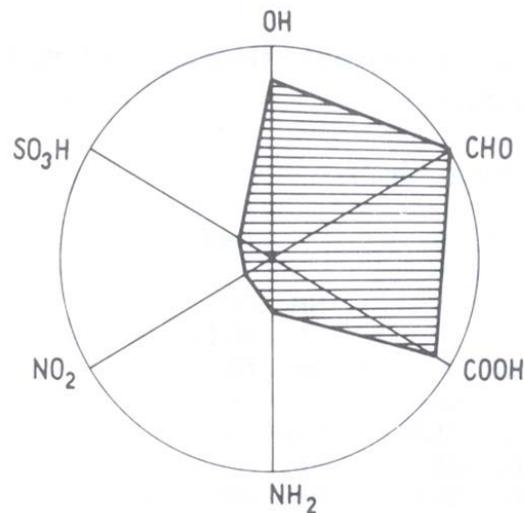


FIGURE 1. Circular diagram of the biodegradability of benzene derivatives. The radius corresponds to $q_{\max} = 100 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

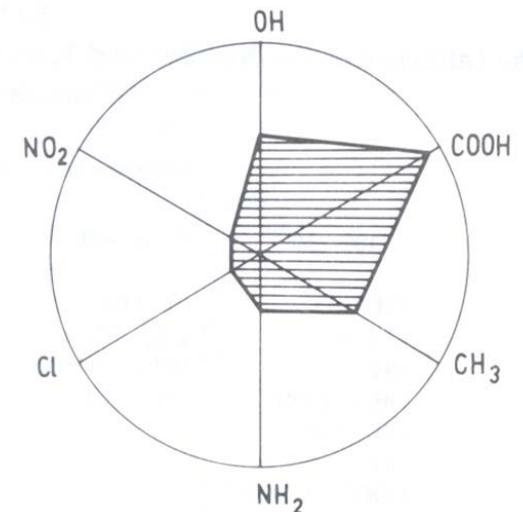


FIGURE 2. Circular diagram of the biodegradability of ortho-substituted phenols. The radius corresponds to $q_{\max} = 100 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Art der Substituenten

Zusammenhang Struktur – Abbaubarkeit: Beispiel Aromaten

Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Art der Substituenten

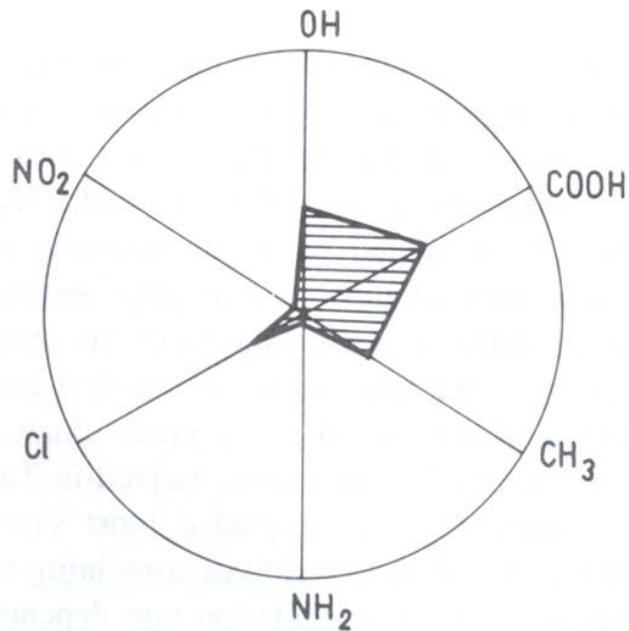


FIGURE 3. Circular diagram of the biodegradability of ortho-substituted anilines. The radius corresponds to $q_{\max} = 50 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

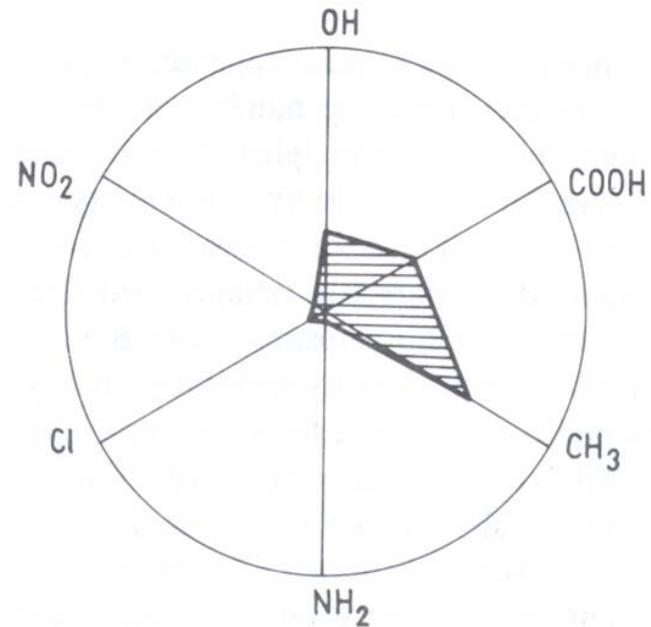


FIGURE 4. Circular diagram of the biodegradability of ortho-substituted nitrobenzenes. The radius corresponds to $q_{\max} = 50 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Zusammenhang Struktur – Abbaubarkeit: Beispiel Aromaten

Zahl der Substituenten, allgemein: steigende Zahl führt zur Verringerung der Abbaubarkeit; bedeutsam dabei aber auch Art, Stellung und sterische Faktoren

Abbaugeschwindigkeit:

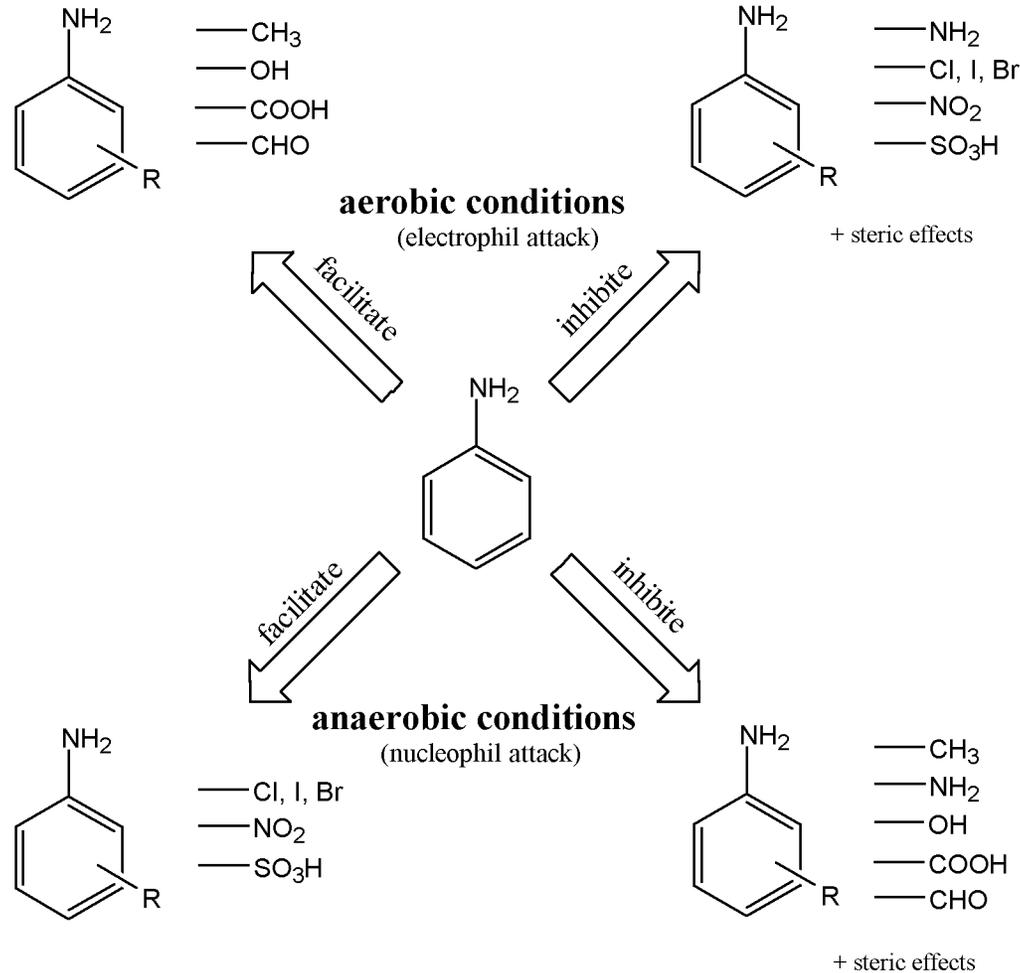
hoch	mittel	niedrig	sehr niedrig
CHO	Cl - OH	NO ₂	NH ₂ - Cl
COOH	CH ₃ - NO ₂	NH ₂	NH ₂ - SO ₃ H
OH	OH - OH - OH	SO ₃ H	NH ₂ - NH ₂
OH - COOH	CH ₃ - NH ₂	NH ₂ - OH	NH ₂ - NO ₂
CH ₃ - OH		NO ₂ - COOH	NO ₂ - NO ₂
OH - OH		NO ₂ - OH	SO ₃ H - SO ₃ H
COOH - COOH		NO ₂ - CHO	NH ₂ - OH - SO ₃ H
			NH ₂ - NH ₂ - OH
			NO ₂ - NO ₂ - OH
			NO ₂ - NO ₂ - COOH
			SO ₃ H - SO ₃ H - SO ₃ H

Zusammenhang Struktur – Abbaubarkeit: Beispiel Aromaten

Stellung der Substituenten, meta-substituierte Verbindungen werden meist langsamer, ortho-substituierte häufig schneller abgebaut

	Niedrigste Abbaurrate	Höchste Abbaurrate
OH – NH ₂	meta	ortho
CH ₃ – NH ₂	ortho	meta
NH ₂ – COOH	meta	ortho
Cl – OH	ortho	para
Cl – NH ₂	meta	para
NO ₂ – OH	ortho	para
NO ₂ – CH ₃	meta	ortho
NO ₂ – CHO	meta	ortho
NO ₂ – COOH	meta	ortho

Zusammenhang Struktur – Abbaubarkeit: Beispiel Aromaten



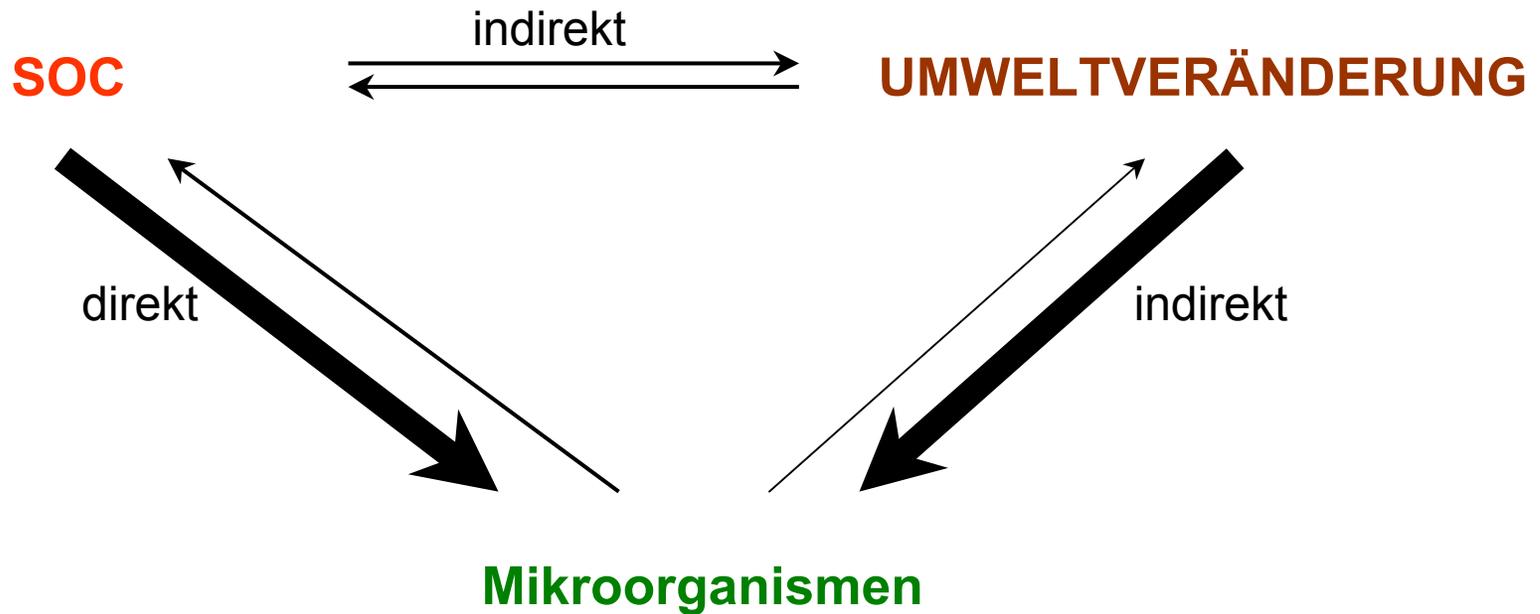
Einfluss von Substituententyp und Randbedingungen auf den mikrobiellen Abbau von aromatischen Aminen

Zusammenhang Struktur – Abbaubarkeit

Quantitative Struktur-Abbau-Beziehungen

Bemühungen, analog zu QSAR (quantitative structure-activity relationships) für Organische Chemie, Toxikologie oder Pharmakologie quantitative Aussagen zu Abbaugeschwindigkeiten zu erhalten

Wirkung von Umweltchemikalien auf Mikroorganismen



Eutrophierung (Nährstoffcharakter)	vollständiger Abbau	partieller Abbau	Persistenz Bioakkumulation	Hemmung / Mutation	Abtötung
	Metabolisierung			Schädigung	

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

I) Vollständiger Abbau



Voraussetzungen:

- „naturnahe“ Molekularstruktur
- geeignete mikrobielle Enzymsysteme
- Biozönose mit Abbau-Spezialisten
- Bildung adaptierter Mikroorganismen
- ausreichende, aber nicht toxische Konzentration
- günstige Umweltbedingungen

Zwei Grundprozesse des aeroben Abbaus:

Elektronentransfer von organischen Substraten auf den Sauerstoff
(Energiegewinn der Mikroorganismen)

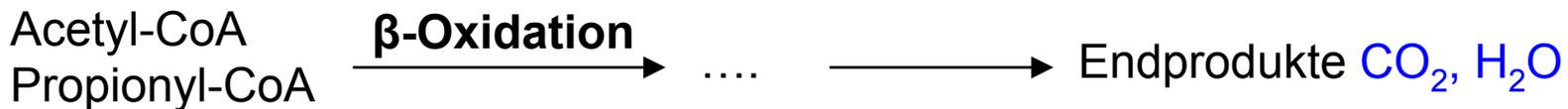
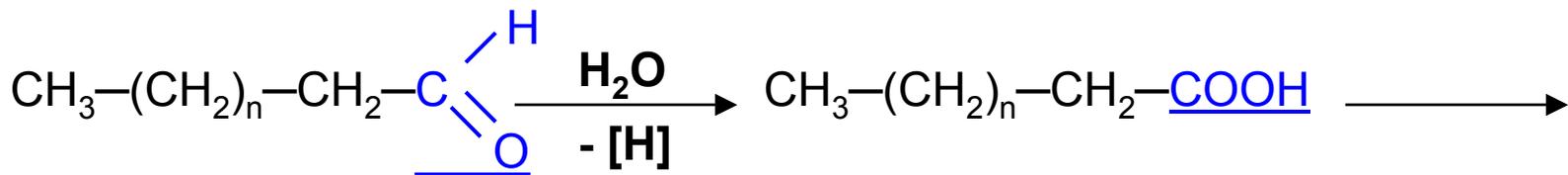
Einbau von **Sauerstoff** in das organische Substrat als Aktivierungsprozess
für den weiteren Abbau des Substrats

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

Mikrobielle Metabolisierung von Schadstoffen

Vollständige Mineralisierung

Beispiel: Abbau aliphatischen Kohlenwasserstoffe (Mineralöle) - Abbau eines Alkans



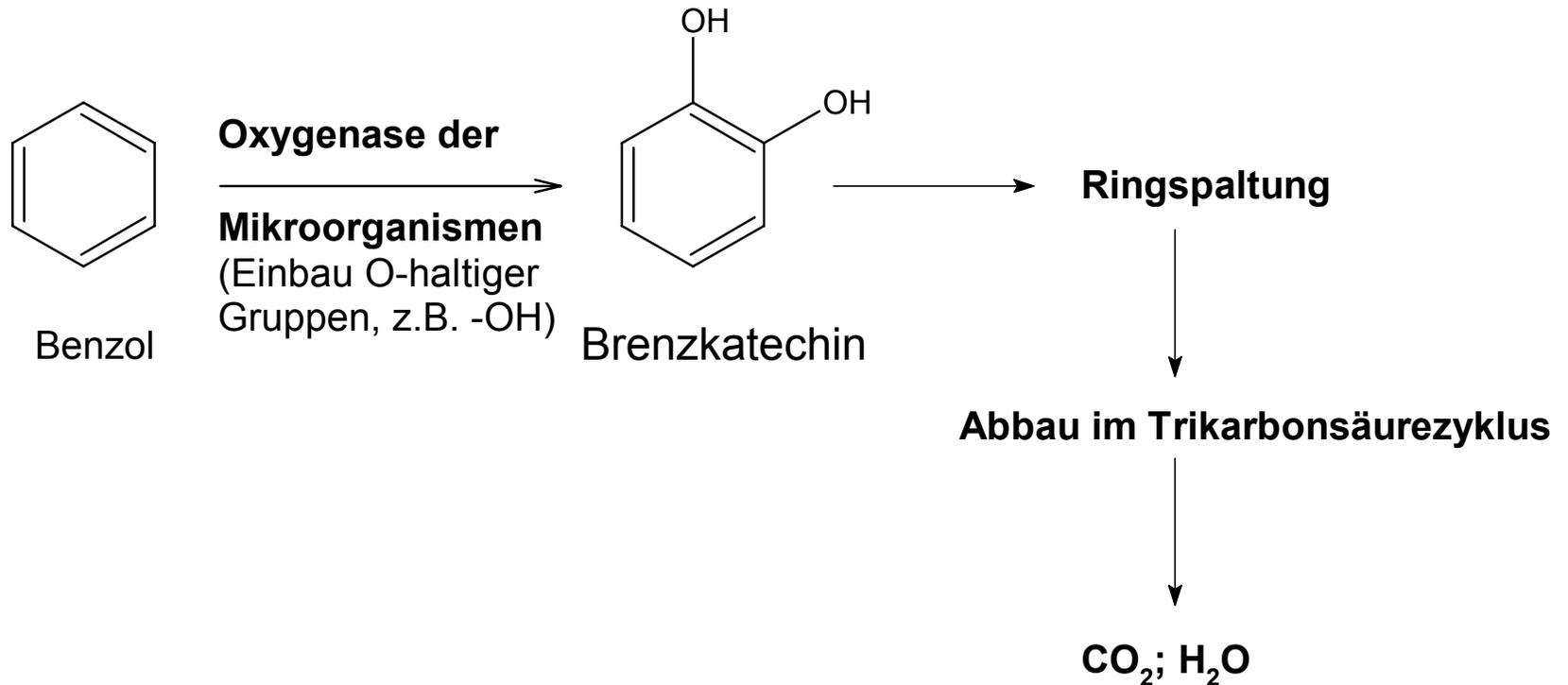
Monooxygenasen der Mikroorganismen bewirken „Hydroxylierung“ einer endständigen Methylgruppe

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

Mikrobielle Metabolisierung von Schadstoffen

Vollständige Mineralisierung

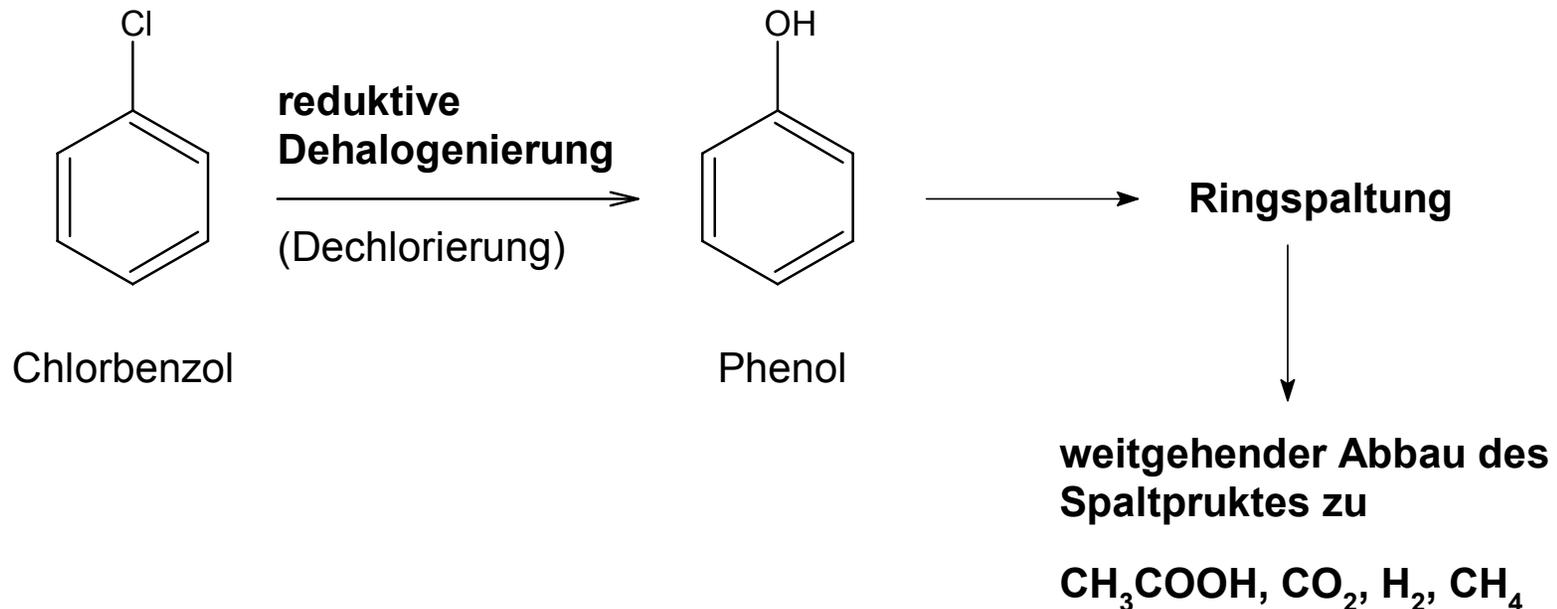
Abbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen



Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

Vollständige Mineralisierung

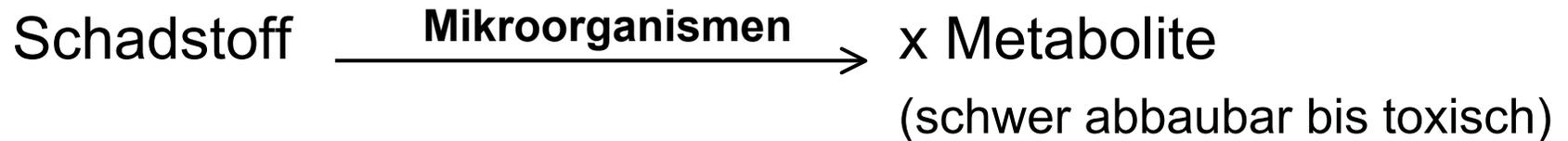
Abbau unter anaeroben Verhältnissen (z.B. chlorierte Aromaten)



- ▶ unter normalen Bedingungen können nicht abbaubare Schadstoffe durch **Co-Metabolismus** (beim Abbau einer anderen leicht abbaubaren Substanz) mit abgebaut werden

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

II) Partieller Abbau



Voraussetzungen:

- ungünstige Molekularstruktur (Substituenten mit steigender Anzahl, zunehmende Seitenkettenverzweigung, steigender Polymerisationsgrad, sterische Einflüsse)
- mangelnde Anpassung der Mikroflora, Fehlen von Spezialisten
- zu niedrige Konzentration
- ungünstige Umweltbedingungen (pH-Wert, N- und P-Angebot, O₂- und Salzgehalt)

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

Partieller Abbau

- ▶ Ausbildung geeigneter **Abbauwege** durch: 1) Mutation 2) Adaptation

benötigt Zeit → es existieren für alle **Xenobiotika** noch **keine** mikrobiellen Enzymsysteme

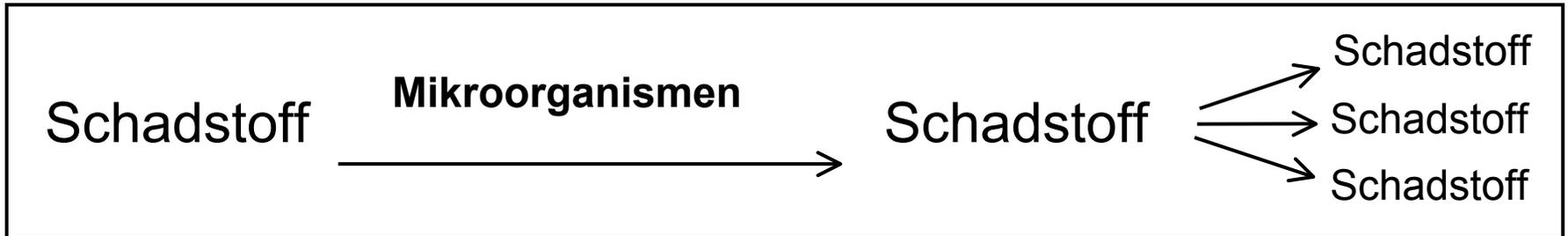
- ▶ **Konzentrationsabhängigkeit** des mikrobiellen Abbaus von Umweltchemikalien

- bei **hohen** Konzentrationen → relativ leicht metabolisierbar
- bei **niedrigen** Konzentrationen → langsam oder nicht metabolisierbar
- deshalb sind Umweltchemikalien bei der Trinkwasseraufbereitung nicht oder nur teilweise metabolisierbar
- wichtig zudem:
 - * **Phosphor-** und **Stickstoff-Angebot**
 - * **Sauerstoff-Verhältnisse**
 - * **Salzgehalt**

- ▶ **Metaboliten**, die **toxischer** oder noch **persistenter** als die **Muttersubstanz** sind

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

III) Persistenz / Bioakkumulation



Voraussetzungen:

- sehr ungünstige Molekularstruktur
- Fehlen geeigneter mikrobieller Stoffwechselwege
- Festlegung, Adsorption etc.
- Akkumulierbarkeit (z.B. Lipophilität)
- ungünstige Umweltbedingungen

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

Mikrobielle Metabolisierung von Schadstoffen

Persistenz / Bioakkumulation

- ▶ Schadstoffen sind **nicht** oder nur **langsam** von mikrobiellen Enzymen **abbaubar**
 - **Anreicherung** in der Umwelt
 - in Mikroorganismen und anderen Lebewesen (**Bioakkumulation**)
 - physikalisch-chemisch in Gewässersedimenten, Böden ... (**Geoakkumulation**)
 - Möglichkeit der **Remobilisierung** durch Änderung der Milieubedingungen

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

IV) Schädigung von Mikroorganismen

a) Hemmung / Mutation



Voraussetzungen:

- Konzentration am / über Schwellenwert der Toxizität
- Zusammenwirken widriger Faktoren
(Vorschädigung, Nährstoffmangel etc.)
- Anfälligkeit der Biozönose / des Biotops

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

Schädigung von Mikroorganismen

Hemmung / Mutation

- ▶ Hemmung bezogen auf **Enzymreaktion** (Proteinsynthese)
- ▶ Hemmung bezogen auf **Zellstruktur**

gestörter Stoffwechsel hat zur Folge:

- **unvollständige** Abbaureaktion
- Bildung **unerwünschter** Metabolite
- **Unterdrückung** wichtiger Stoffwechselwege (z.B. Nitrifikation)

Folgen: - **verminderte** mikrobielle **Reinigungsleistung**
- **Schädigung** des Biotops
- **Verschiebung** des Artenspektrums
- **Abtötung** von empfindlichen Spezialisten

→ **Negative** Auswirkungen auf die **Gewässerqualität**

- ▶ Veränderung im **genetischen Material** (Mutation)
 - **steigende Resistenz** gegenüber Antibiotika

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

b) Abtötung



Voraussetzungen:

- toxische (letale) Konzentration für Mikroorganismen
- Zusammenwirken widriger Faktoren
- Anfälligkeit der Biozönose

- ▶ **Schadwirkung** der Schadstoffe **nicht** mehr **kompensiert**
→ Absterben der Mikroorganismen

- Absterben der gesamten Mikroflora (sehr selten)
(positiver Effekt: beruht auf dem Varietätenreichtum mikrobieller Biozönosen)

Entfernung organischer Schadstoffe bei der Aufbereitung

Trinkwasseraufbereitungsverfahren zur Entfernung organischer Spurenstoffe

1) Adsorptive Verfahren

- adsorbierter Stoff **bleibt erhalten**
- Bindung der organischen Substanz an einer **festen Phase**
- Adsorbentien: **Aktivkohle**, synthetische Adsorberpolymere, **Boden/Sediment** (Uferfiltration)

2) Oxidative Verfahren

- Stoff wird mehr oder weniger **zerstört**, Endprodukte: CO₂ und H₂O

a) **biochemische Oxidation** durch Mikroorganismen

Voraussetzung: Spurenstoff in angemessener Zeit biochemisch konvertierbar

Ort: **Uferfiltration**, biologisch wirksame **Aktivkohlefilter**, Langsamsandfilter

Entfernung organischer Schadstoffe bei der Aufbereitung

Trinkwasseraufbereitungsverfahren zur Entfernung organischer Spurenstoffe

b) chemische Oxidation (vorzugweise mit Ozon; auch UV, H_2O_2 und Kombinationen davon)

- Ozon-Oxidation verläuft meist **langsam** und **unvollständig**
- Entstehung von **Metaboliten**
- Dosierung 1 – 2 mg O_3 / mg DOC
- **Zunahme der Polarität** (Bildung von $-\text{COOH}$ -, $=\text{CO}$ - und OH-Gruppen)
 - Sauerstoff-Gehalt und saurer Charakter der Stoffe nimmt zu
 - Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit durch O_3 -Stufe
 - Aktivkohle mit biologischer Wirkung
aber Abnahme der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle

3) Stripp-Verfahren

- anwendbar, wenn der Schadstoff eine ausreichende **Flüchtigkeit** aufweist

Zum Schluss: 3 x W (Was war wesentlich?)

Faktoren für Umweltrelevanz? – Wirkung (Mensch, Ökosystem), Abbaubarkeit (chemisch, biologisch), Hydrophilie, Eintragsmengen

Maß für Hydrophilie/Akkumulationspotential n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW}

K_{OW} -Wert wichtig - z. B. zur Abschätzung des Transportverhaltens

WCSI – Aussagen zur Eintragsmenge und zur Abbaubarkeit in Kläranlagen

Abwasserbehandlung: biologischer/chemischer Abbau, Sorption und Verflüchtigung bedeutsam

Abbaubarkeit hängt von Struktur der SOC und weiteren Randbedingungen ab

KKA – nicht zur Entfernung von SOC ausgelegt

Wirkung von SOC auf Mikroorganismen: von vollständigen Abbau bis Abtötung

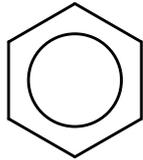
Wasseraufbereitung: SOC-Eliminierung vor allem bei Uferfiltration, A-Kohleadsorption, Oxidation und z. T. Belüftung

Kohlenwasserstoffe

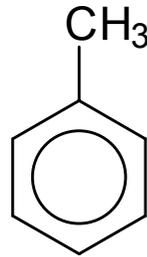
Kohlenwasserstoffe	Summenformel	Wasserlöslichkeit in mg/L	log K_{OW}
n-Hexan	C_6H_{14}	12,3*	4,1
n-Heptan	C_7H_{16}	3,1*	4,7
n-Octan	C_8H_{18}	0,6**	5,2
Hex-1-en	C_6H_{12}	69,7*	3,4
Hept-1-en	C_7H_{14}	18,2*	4,0
Oct-1-en	C_8H_{16}	4,1*	4,6
Cyclohexan	C_6H_{12}	55,0*	3,4
Benzol	C_6H_6	1.780**	2,0
Toluol	C_7H_8	470***	2,4
o-Xylol	C_8H_{10}	175*	3,1
m-Xylol	C_8H_{10}	162*	3,2
p-Xylol	C_8H_{10}	185*	3,2
Ethylbenzol	C_8H_{10}	866**	3,2

* 25 °C ** 20 °C *** 16 °C

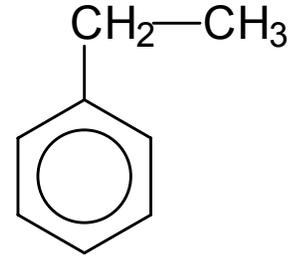
BTEX-Aromaten



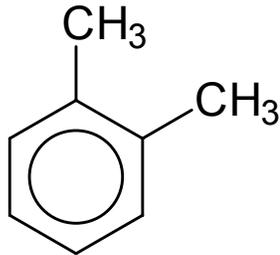
Benzol



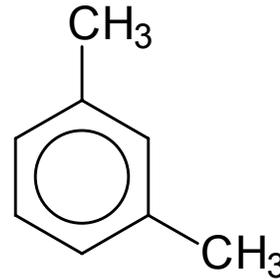
Toluol
(Methylbenzol)



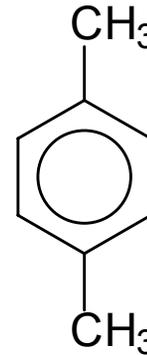
Ethylbenzol



o-Xylol
(1,2-, 1,3-, 1,4-Dimethylbenzol)



m-Xylol



p-Xylol

Kohlenwasserstoffe: Aromaten (BTEX)

- Zwischen- und Endprodukte der chemischen Industrie
- globaler Eintrag in Ozeane: $\approx 1,5 \dots 2$ Mt/a
- Löslichkeit 160...1800 mg/L
- biologisch abbaubar, Konzentrationen in Oberflächenwässern: bis unterer $\mu\text{g/L}$ -Bereich
- Benzol – cancerogen, TrinkwV: Parameterwert 1 $\mu\text{g/L}$

Kohlenwasserstoffe: Benzol (Benzen)

Zahlen und Fakten

- Gewinnung aus Erdöl, synthetisch aus Acetylen
- jährliche globale Produktionsmenge - 6,5 Mio. t
- jährliche C₆H₆-Emissionen durch Verbrennung fossiler Energieträger - ca. 0,4 Mio. t
- durchschnittliche **Luftbelastung**: 50 µg/m³
- Nahrungsmittelgehalt (max.): 250 µg/kg
- **Trinkwasser**: 0,1–10 µg/L
- Wasserlöslichkeit bei 20 °C: 1,8 g/L
- hohe **Lipidlöslichkeit**

Chronische Toxizität

- Zusammenhang Benzol-Exposition → **Leukämie**
- **mutagene Wirkungen** bei Kurzzeittests
- **Bioakkumulation** im Gewebe
- Fischtoxizität: 10 µg/L
- Katalog wassergefährdender Stoffe: **Wassergefährdungsklasse 3**
- Grenzwert nach TVO 2001: 1 µg/L (carcinogenes Risiko: $< 1 \cdot 10^{-06}$)
- Grenzwert USA - EPA: 0,15 µg/L (carcinogenes Risiko: $1 \cdot 10^{-07}$)

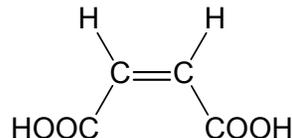
Kohlenwasserstoffe: Benzol

Umweltverhalten

- relativ **hohe Wasserlöslichkeit**
- hoher Dampfdruck (Flüchtigkeit)
 - Ursache für Mobilität und Verbreitungstendenz in Hydro- und Atmosphäre
- Tendenz zur **Sorption an Böden**, abhängig vom Anteil des organisch gebundenen Kohlenstoffs
 - Havarie – Verunreinigungen des Grundwassers nicht auszuschließen

Eliminierung bei der Trinkwasseraufbereitung

- Biologische Aufbereitung ist wirksam (Langsamsandfilter)
- Uferfiltration – gute bis mittelmäßige Eliminierungsgrade
- Flockung – nur geringfügig eliminierbar (geringe Molmasse)
- Aktivkohle-Adsorption – gut adsorbierbar (C-Gittergerüst)
- Adsorberpolymere – gut adsorbierbar
- Ozon-Behandlung – nur langsamer Umsatz
 - vollständig zu CO_2 und H_2O
 - unvollständig zu Maleinsäure:



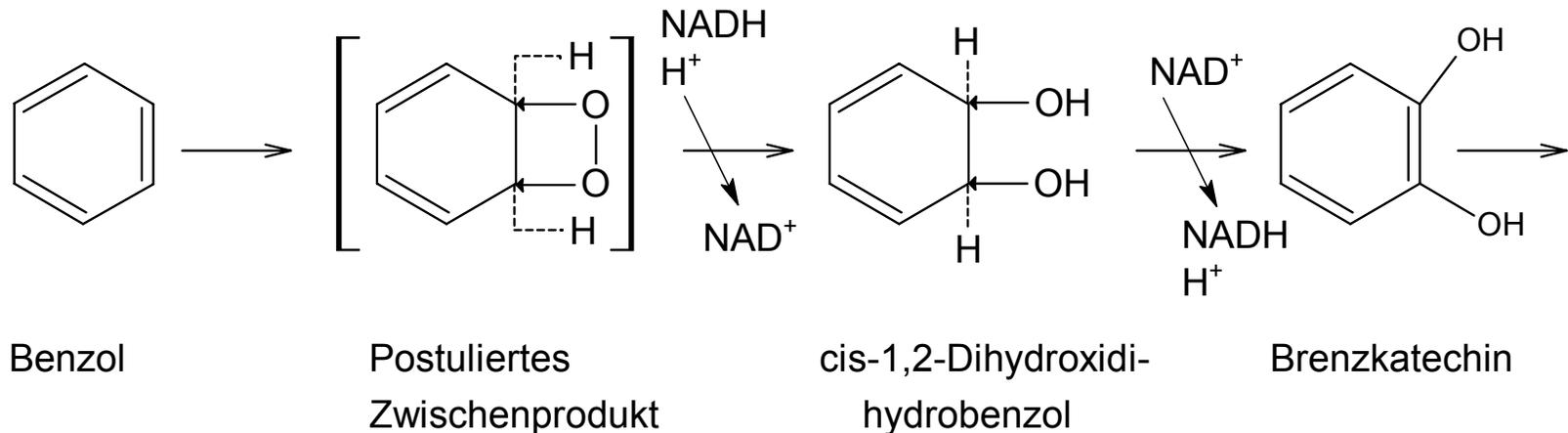
Kohlenwasserstoffe: Benzol

Mikrobielle Abbaubarkeit

mikrobiell vollständig und schnell abbaubar

1. Schritt: Dioxygenase bei **aeroben Abbau** zu Brenzkatechin
(geschwindigkeitsbestimmend)
2. Schritt: **Ringspaltung** → Muconsäure → 2-Hydroxymuconsäuresemialdehyd

Aerober Abbau von Benzol über Brenzkatechin



Weiter: Ringspaltung auf verschiedenem Wege – Bildung aliphatischer Zwischenprodukte – vollständige Mineralisierung

Aromatische Kohlenwasserstoffe

Auswahl von Einzelstoffen im Rhein und ihre Elimination

Stoff	Konzentration im Rhein in µg/L	Biologischer Abbau im Test	Elimination in Kläranlagen
Anisol	0,1 – 3	xxx	-
Benzol	0,1 – 1	xxx	xxx
Chlorbenzol	0,05 – 0,5	xx	xxx
Chloroform	0,1 – 4	xx	xxx
Chlornitrobenzole	0,1 – 0,2	x	xx
Chlornitrotoluole	0,1 – 1	-	-
Chlortoluole	0,02 – 0,1	xx	-
Dibutylphthalat	0,01 – 1	xxx	xx
Ethylbenzol	0,01 – 1	xxx	xxx
Toluol	0,1 – 5	xxx	xxx
Xylole	0,1 – 2	xxx	xxx

Kriterien für Abbaubarkeit und Eliminierbarkeit:

- xxx DOC > 70 %, BSB > 60 % gut abbaubar / eliminierbar
- xx DOC 20 – 70 %, BSB 20 – 60 % mäßig abbaubar / eliminierbar
- x DOC / BSB < 20 % schwer abbaubar / eliminierbar
- keine Information vorhanden

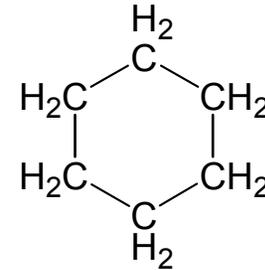
Kohlenwasserstoffe: Aliphaten / Cycloaliphaten

- aus Erdölförderung, -transport, -verarbeitung, -verbrauch, Bestandteil von Mineralölen und Benzin
- globaler Eintrag in Ozeane: ≈ 6 Mt/a, ≈ 10 % natürlichen Ursprungs, Rest: Abwasser, Aerosole, Tankerspülungen, Tankerhavarien usw.
- Bildung von Emulsionsschichten auf der Gewässeroberfläche, Behinderung des Gasaustausches, Existenzgefährdung für Meeresvögel, Meeressäuger, Fische
- biologischer Abbau: Persistenz erhöht sich mit Verzweigungsgrad

Kohlenwasserstoffe: Cyclohexan

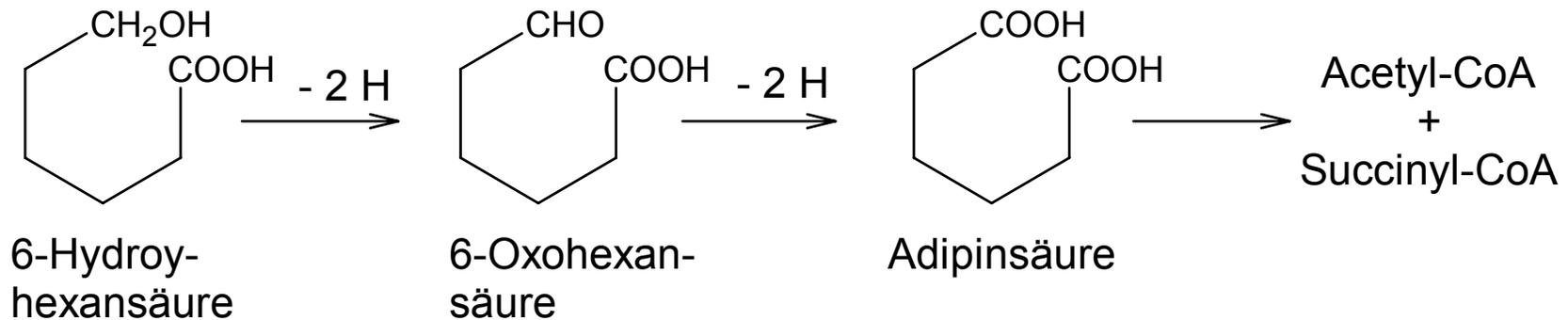
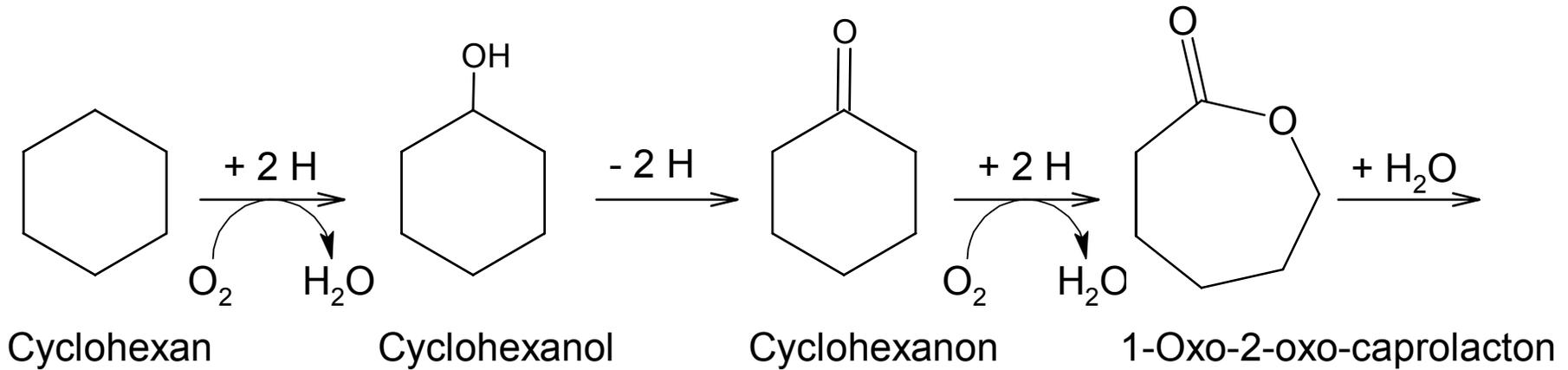
Eigenschaften von Cyclohexan (C₆H₁₂)

- Flüssigkeit mit petroleumartigen Geruch
- **Wasserlöslichkeit:** 50 mg/L
- **chronische Toxizität:** wenig bekannt
- **akute Toxizität:** gegenüber Mensch und Tier nicht besonders hoch gegenüber Kleinlebewesen „mäßig giftig“
- **Adsorption:** sehr gut adsorbierbar
- **Ozonbehandlung:** nur schwer mit Ozon oxidierbar
- **Wassergefährdungsklasse 1**
- **biochemische Abbaubarkeit**
 - nur von **wenigen** Stoffwechselspezialisten **metabolisierbar** (cometabolisierende Interaktionen)
 - weiterer Abbau: Bildung des 7-gliedrigen Caprolactonringes
→ Ringspaltung → Adipinsäure → Intermediärstoffwechsel
▶ relativ **schlechte biochemische Abbaubarkeit**



Kohlenwasserstoffe: Cyclohexan

Abbauwege von Cyclohexan



Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Abk.: PAK, engl.: PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

- PAK werden nicht zielgerichtet synthetisiert; sie entstehen, wenn C- und H-haltige Ausgangsstoffe unter dehydrierenden Bedingungen auf Temperaturen $>700^{\circ}\text{C}$ erhitzt werden (Pyrolyse, unvollständige Verbrennung, Verkokung)
- Transport z. T. über Gasphase
- massives Auftreten an Altlastenstandorten (Gaswerke, Kohleveredlung)
- Verbreitung in wässrigen Systemen trotz geringer Wasserlöslichkeit durch Adsorption an Kolloidteilchen oder Solubilisierung durch grenzflächenaktive Stoffe

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Quellen

- Gesamteintrag in **Atmosphäre** 430 Mio. t/a
- Entstehung hauptsächlich durch **unvollständige Verbrennung** (Abgas → Partikelbildung → Auswaschung)
- Emission aufgrund der **industriellen Verarbeitung** von Erdöl und Kohle
- **gegrillte, geröstete** und **geräucherte** Lebensmittel
- **Tabakrauch**

Vertreter

- 40 relevante Vertreter der PAK's
- hohe öko- und humantoxikologische Bedeutung
- **11 starke Carzinogene** bzw. **Mutagene**
- **10 schwache Carzinogene** bzw. **Mutagene**
- WHO: Auswahl von **Leit-** und **Indikatorsubstanzen**
 - Nachweishäufigkeit
 - Konzentration in Umweltmedien
 - physikalisch-chemischen Eigenschaften
 - Reaktivität

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

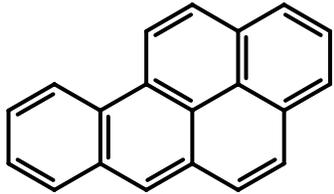
- stark lipophil bzw. hydrophob, hohe Bio- und Geoakkumulation
- geringe mikrobielle Abbaubarkeit der höher kondensierten Ringsysteme (5 und 6 Ringe)
- einige Vertreter sind cancerogen
- typische Konzentrationen:

Oberflächengewässer	bis 0,4 µg/kg
aquatische Organismen	bis 100 µg/kg
Böden	bis 3 µg/kg
belastete Gewässersedimente	bis 3000 µg/kg

PAK

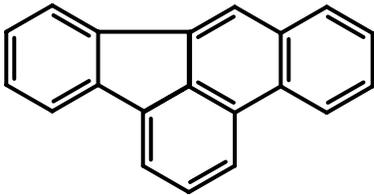
(5 PAK nach TrinkwV 2001)

Parameterwert

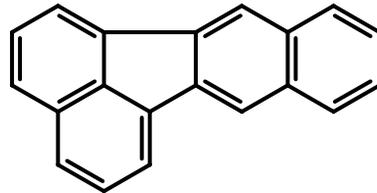


Benzo[a]pyren

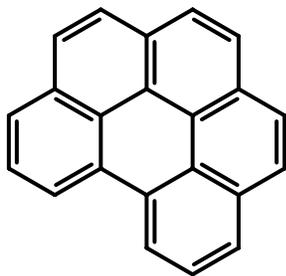
0,00001 mg/L



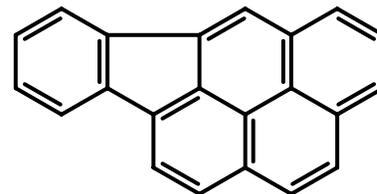
Benzo[b]fluoranthen



Benzo[k]fluoranthen



Benzo[ghi]perylen



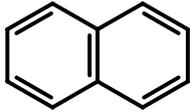
Indeno[1,2,3-cd]pyren

Summe:

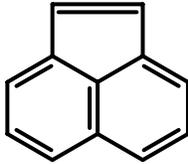
0,0001 mg/L

PAK

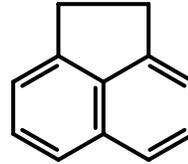
(zusätzliche Leitsubstanzen nach US EPA)



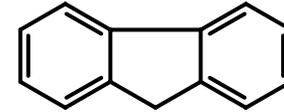
Naphthalin



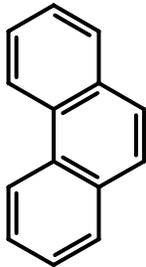
Acenaphthylen



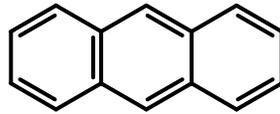
Acenapthen



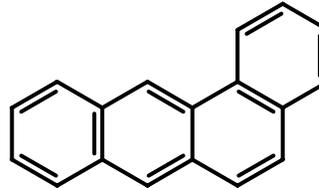
Fluoren



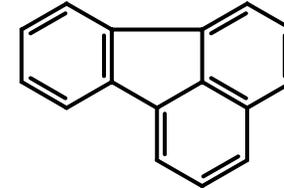
Phenanthren



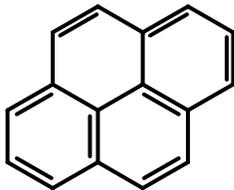
Anthracen



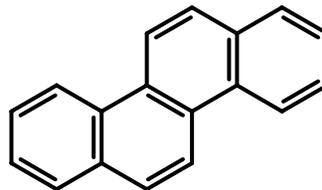
Benz[a]anthracen



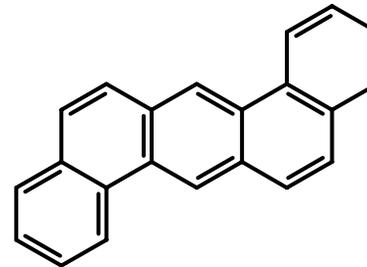
Fluoranthen



Pyren



Chrysen



Dibenzo[ah]anthracen

Eigenschaften von PAK

PAK	Ring- zahl	Molare Masse in g/mol	Wasserlöslichkeit in mg/L	log K_{OW}
Naphthalin	2	128	30,0	3,37
Acenaphthylen	3	152	3,93	4,07
Acenaphthen	3	154	3,47	4,33
Fluoren	3	166	1,98	4,18
Phenanthren	3	178	1,29	4,46
Anthracen	3	178	0,07	4,45
Fluoranthen	4	202	0,26	5,33
Pyren	4	202	0,14	5,32
Benz[a]anthracen	4	228	0,014	5,61
Chrysen	4	228	0,002	5,61
Benzo[b]fluoranthen	5	252	0,0012	6,57
Benzo[k]fluoranthen	5	252	0,0006	6,84
Benzo[a]pyren	5	252	0,0038	6,04
Dibenzo[a,h]anthracen	5	278	0,0005	5,97
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	276	0,062	7,66
Benzo[ghi]perylen	6	276	0,0003	7,23

PAK – Abschätzung Transportverhalten

$\log K_{OC} = 1,00 \log P_{OW} - 0,21$ Benzene, PAKs Karickhoff et al. (1979)

Beispiel Anthracen ($\log P_{OW} = 4,45$)

$\log K_{OC} = 4,24$ $K_{OC} = 17378$

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (\text{z. B. für } f_{OC} = 0,001; \text{ d.h. TOC} = 1 \text{ mg/g}) \quad K_d = 17,4 \text{ ml/g}$$

$$R_d = \frac{\rho K_d}{\varepsilon} + 1 \quad (\text{z. B. für } \rho = 1,76 \text{ g cm}^{-3}; \varepsilon = 0,35) \quad R_d = 88,5$$

$$R_d = \frac{v_W}{v_C} \quad (\text{z. B. } v_W = 0,5 \text{ m d}^{-1}) \quad v_C = 5,6 \text{ mm d}^{-1}$$

Beispiel Benzo[ghi]perylen ($\log P_{OW} = 7,23$) $v_C = 0,09 \text{ mm d}^{-1}$

PAK

PAK-Aufnahme durch Menschen

- >90 % aus Nahrungsmittel
- 1 % aus Trinkwasser
- 1 % aus Luft

- 1 – 10 mg PAK bzw. PAH /Person/Jahr
- davon 0,1 – 1 mg Benzo-(a)-pyren/Person/Jahr

PAK-Gehalt in der Umwelt

- Konzentration im Grundwasser: 0,001 ... 0,05 µg/L
- schwach verunreinigtes Oberflächenwasser: 0,05 ... 0,25 µg/L
- stark verunreinigtes Oberflächenwasser: bis 1 µg/L
- Abwasser: bis 100 µg/L und mehr
- im Sediment: 0,1 ... 10 µg/kg
- In Wasserwerksschlämmen: bis mehrere mg/kg

PAK

Elimination bei der Trinkwasseraufbereitung

1. Flockung

Anlagerung an feine Feststoffpartikel

2. Adsorption an Aktivkohle

Eliminationsraten von 100 % nur im Labor

3. Einsatz von **Chlor** und **Chlordioxid**

Chlorierung der PAK's

4. Oxidation mit **Ozon**

Überführung in organische Säuren

5. Uferfiltration

Eliminierungsraten: 17 – 54 %

- ▶ PAK-Grenzwerte nach DVGW-Arbeitsblatt und EG-Richtlinie für Oberflächenwasser zur Trinkwassernutzung

PAK

(nur zur Information!)

Grenzwerte nach DVGW-Arbeitsblatt und EG-Richtlinie für Oberflächenwässer zur Trinkwassernutzung

	DVGW		EG-Richtlinie	
PAK in mg/L	Spalte A	0,001	A1 I	0,0002
	Spalte B	0,003	A2 I	0,0002
			A3 I	0,001

A-Werte (nach DVGW-Arbeitsblatt 151)

Belastungsgrenzwerte für Oberflächenwasser, die im Rohwasser vorhanden sein können, um allein durch natürliche Gewinnungs- und Aufbereitungsverfahren Trinkwasser herzustellen (Uferfiltration, Sandfiltration)

B-Werte

Belastungsgrenzwerte für Oberflächenwasser, die im Rohwasser vorhanden sein können, um unter Einsatz bewährter chemikalisch-physikalischer Verfahren Trinkwasser herzustellen

PAK

(nur zur Information!)

Grenzwerte nach DVGW-Arbeitsblatt und EG-Richtlinie für Oberflächenwässer zur Trinkwassernutzung

	DVGW		EG-Richtlinie	
PAK in mg/L	Spalte A	0,001	A1 I	0,0002
	Spalte B	0,003	A2 I	0,0002
			A3 I	0,001

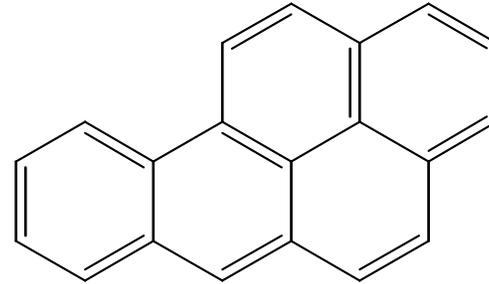
Definition der Standardaufbereitungsverfahren zur Aufbereitung von Oberflächenwasser der Kategorien A1, A2 und A3 zu Trinkwasser

- A1:** Einfache physikalische Aufbereitung (z.B. Schnellfiltration) und Entkeimung.
- A2:** Normale physikalische und chemische Aufbereitung und Entkeimung, z.B. Vorchlorung, Koagulation, Flockung, Dekantierung, Filterung und Nachchlorung.
- A3:** Physikalische und verfeinerte chemische Aufbereitung, Oxidation, Adsorption und Entkeimung, z.B. Brechpunkt-Chlorung, Koagulation, Flockung, Dekantierung, Filterung Oxidation, Adsorption (Aktivkohle), Entkeimung (Ozon, Nachchlorung)

PAK

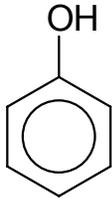
Vertreter

- **Benzo-(a)-pyren** (3,4-Benzopyren)
 - hohe **akute Toxizität** (auch carcinogen und mutagen)
 - in wenig belasteten Gebieten 0,01 – 1,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 - in Industrieballungsgebieten bis 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 - wird **cometabolisch** abgebaut
 - Metabolite manchmal höhere Toxizität als Ausgangsstoff
 - in adaptierten Belebtschlamm **schneller Abbau**

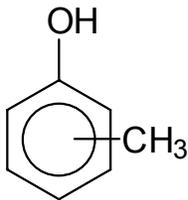


Phenole - Systematik

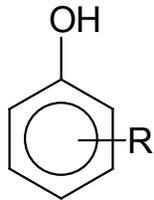
Einwertige Phenole



Phenol

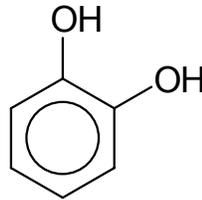


Cresol

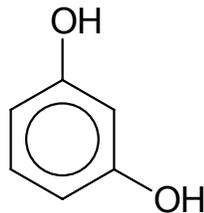


R = Cl, NO₂
Chlorphenol, Nitrophenol

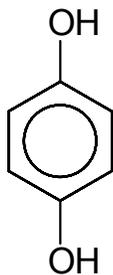
Zweiwertige Phenole



Brenzcatechin

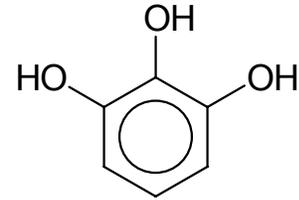


Resorcin

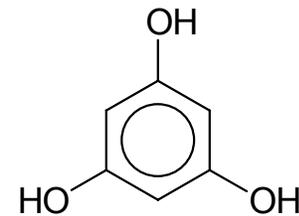


Hydrochinon

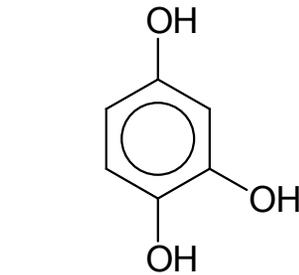
Dreiwertige Phenole



Pyrogallol



Phloroglucin

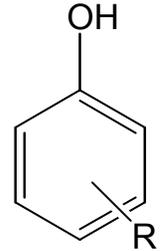


Hydroxyhydrochinon

Phenole

Einleitung

- abgeleitet vom Benzol und seinen Abkömmlingen mit einer oder mehreren **Hydroxylgruppen**



Quellen

- a) natürliche **Ausscheidungsprodukte** von Mensch und Tier

Mensch

kommunales Abwasser

(Nutz)tier (*Jauche, Mist*)

Grund- und Oberflächenwasser

- b) natürliche **Zersetzung** von **organischem Material** (Laub, Nadeln, Holz, Algen ...)

- c) **Industrieabwasser**

- Phenole sind **Ausgangs-/Zwischenprodukte** zur Herstellung von Farbstoffen, Photoentwickler, Arzneimittel, PBSM, Kunststoffen (Phenolharze), Klebstoffen
- **Abwässer** aus Kohleschwelerei, Kokerei, Erdölindustrie

- d) **Industrieprodukte**

60 % aller Desinfektionsmittel enthalten Phenole

- e) **Zigarettenrauch, Auspuffgase** von Diesel- und Ottomotoren

Phenole

- Vielfalt an Verbindungen (verschiedene Substituenten)
- Vielfalt der Struktur \Rightarrow große Variationsbreite der umweltrelevanten Eigenschaften
- Säuren, partielle Dissoziation unter Bildung polarer Anionen
- meist außerordentlich geruchs- und geschmacksintensiv
- kein Trinkwassergrenzwert (früher $0,5 \mu\text{g/L}$), allerdings indirekt erfasst durch Festlegungen für Geschmack („annehmbar und ohne anormale Veränderung“) bzw. Geruch (Geruchsschwellenwert 2 bei 12°C bzw. 3 bei 25°C)
- analytische Erfassung über Gruppenparameter (mit und ohne Destillation) oder Chromatographie (HPLC oder GC)

Phenole – chemische Eigenschaften

- relativ leichte Einführung eines **2. Substituenten**
 - Halogenierung → Chlorphenole
 - Nitrierung → Nitrophenole
 - Sulfonierung → Sulfophenole

Veränderung der **chemischen Stoffeigenschaften** (Wasserlöslichkeit), des **Umweltverhaltens** und der **Toxizität**

Abhängigkeit von Anzahl der **Phenolgruppen** (1-, 2- und 3-wertige Phenole) und von **Art** und **Anzahl der Substituenten**

- zunehmende **Chlor-Substitution** → abnehmende **Wasserlöslichkeit**
 - zunehmende **Lipophilie**
 - höhere Stabilität
 - Tendenz zur Geo- und Bioakkumulation
- **nichtsubstituierte Phenole** zeigen relativ **hohe Reaktivität**
 - leicht chemisch und biochemisch oxidierbar
 - leicht photolytisch umwandelbar

Phenole

Informationen zu sensorischen Parametern, zur Toxizität und zum Nachweis **ausgewählter Phenolverbindungen [in µg/L] (I)**

Listen-Nr.	Verbindung	Geschmacks-Schwellen-Konzentration	Geruchs-Schwellen-Konzentration	Toxizität LC ₅₀ Fisch
1	Phenol	300	4000	5000
2	<i>o</i> -Kresol	3	1400	2000
3	<i>m</i> -Kresol	2	800	6000
4	<i>p</i> -Kresol	2	200	4000
5	2,3-Xylenol	30	500	-
6	2,4-Xylenol	500	400	28000
7	2,5-Xylenol	500	400	2000
9	3,4-Xylenol	50	1200	4000
10	3,5-Xylenol	-	5000	50000
13	2,4,6-Trimethylphenol	10	500	-
15	<i>o</i> -Ethylphenol	30	300	-
16	<i>m</i> -Ethylphenol	10	800	-
17	<i>p</i> -Ethylphenol	10	600	-
19	<i>o</i> -tert-Butylphenol	30	50	-
108	<i>m</i> -tert-Butylphenol	30	80	-
20	<i>p</i> -tert-Butylphenol	30	800	-
25	Thymol	-	500	10000
28	<i>o</i> -Phenylphenol	-	400	5000
32	<i>o</i> -Chlorphenol	0,1	10	8000
33	<i>m</i> -Chlorphenol	0,1	50	3000

Phenole

Informationen zu sensorischen Parametern, zur Toxizität und zum Nachweis **ausgewählter Phenolverbindungen [in µg/L] (II)**

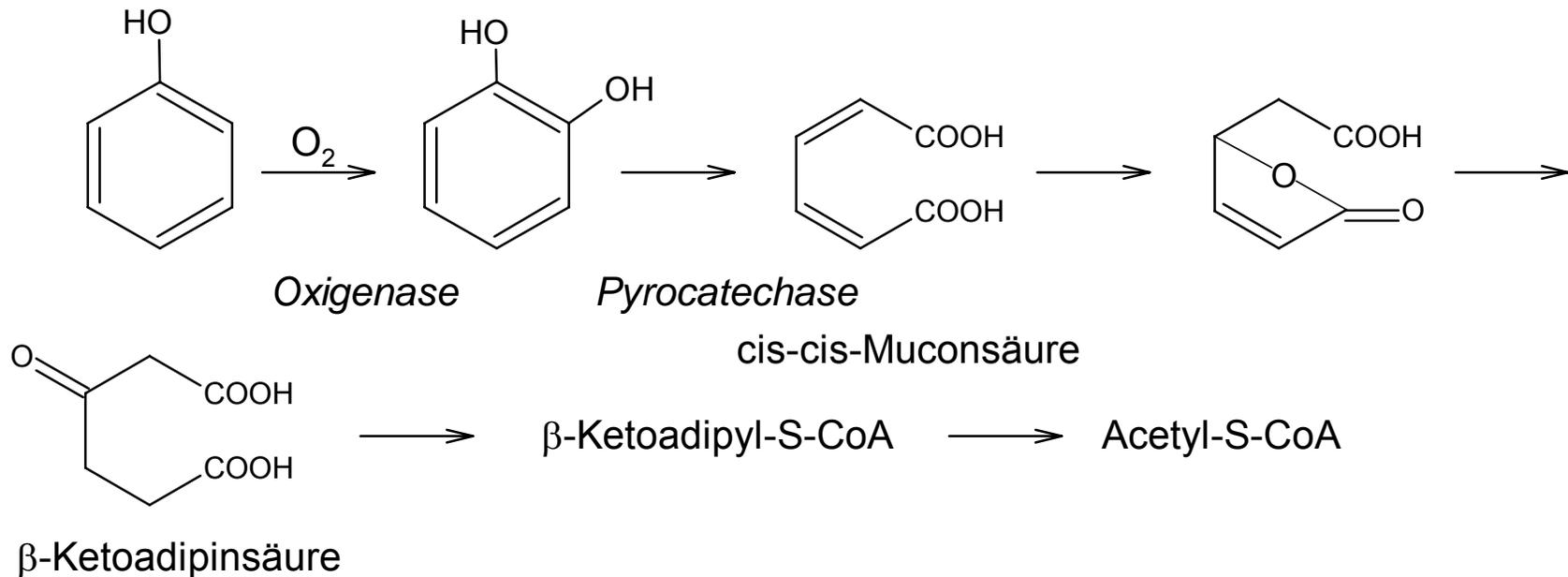
Listen-Nr.	Verbindung	Geschmacks-Schwellen-Konzentration	Geruchs-Schwellen-Konzentration	Toxizität LC ₅₀ Fisch µg/L
34	<i>p</i> -Chlorphenol	0,1	60	3000
35	2,3-Dichlorphenol	0,04	30	-
36	2,4-Dichlorphenol	0,3	40	-
37	2,5-Dichlorphenol	0,5	30	-
38	2,6-Dichlorphenol	0,2	200	4000
39	3,4-Dichlorphenol	0,3	100	-
40	2,3,6-Trichlorphenol	0,5	300	-
41	2,4,5-Trichlorphenol	1	200	1000
42	2,4,6-Trichlorphenol	2	300	3000
43	2,3,4,6-Tetrachlorphenol	1	600	1000
44	Pentachlorphenol	30	1600	-
46	3-Methyl-4-chlorphenol	50	3000	-
51	<i>o</i> -Nitrophenol	1	1700	-
68	Resorcin	2000	6000	-
74	Guajacol	50	10	70000
76	Eugenol	-	40	5000
79	<i>p</i> -Hydroxybenzoesäure	1600	5000	-
95	<i>o</i> -Naphthol	500	4000	-
103	Indol	500	300	-
104	Skatol	50	10	-

Phenole – Entfernung bei der Wasserbehandlung

Elimination bei der Trinkwasseraufbereitung:

- relativ guter Abbau mit **Ozon**
- adsorbierbar an **Aktivkohle**

Elimination: Aerober Phenolabbau über den β -Keto-Adipinsäureweg



Phenol

- einfachster Vertreter der Stoffgruppe
- hohe Wasserlöslichkeit (67 g/L bei 20 °C), hydrophil
($\log K_{OW} = 1,1$)
- geringe Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation
- schwache Säure mit $pK_S = 10$
- biologisch relativ gut abbaubar
- starkes Fischgift
- geruchs- und geschmacksintensiv
- Bildung von Chlorphenolen bei der Trinkwasserchlorung

Zwischenfazit: 3 x W (Was war wesentlich?)

	Kennzeichen	Umweltverhalten	Aufbereitung	Sonstiges
<u><i>KW</i></u>	Nur C und H, aliphatisch bzw. ein aromatischer Ring (BTEX)	diverse Polarität, abbaubar	Adsorption, Abbau, (Oxidation)	Erdöl Gasaustausch
<u><i>PAK</i></u>	Verbund aromatischer Ringe, „BAY“-Region	ubiquitär, unpolar, schlecht abbaubar	Sorption, (Flockung, Oxidation, Abbau)	Verbrennung / Pyrolyse, nicht gezielt produziert
<u><i>Phenole</i></u>	Hydrogruppe am Ring	abbaubar, mittelpolar, Bestandteil NOM	Abbau, Oxidation, Adsorption	Säurecharakter „reaktions- freudig“

Halogen-/Chlororganische Verbindungen

Definition

Organische Halogenverbindungen entstehen durch **Eintritt von Halogenatomen** (F, Cl, Br, J) in organische Verbindungen (C, H, O)

„Halogenierung“ =

- **Addition** von Halogenatomen an ungesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindungen
- **Substitution** von Halogenatomen in gesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindungen

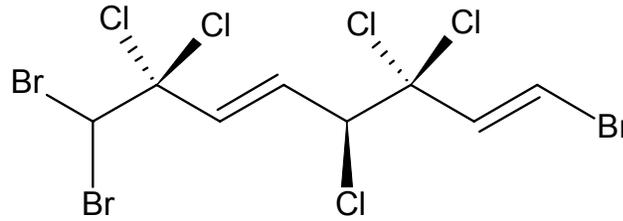
- meist synthetischer und anthropogener Natur
- werden auch auf natürlichen Stoffwechselwegen produziert

Quellen

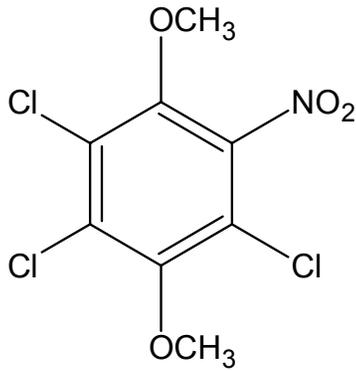
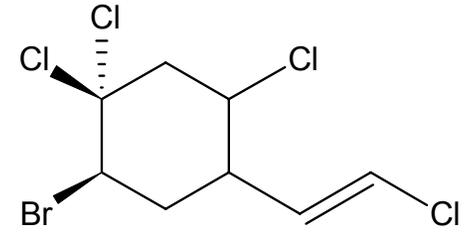
- Lösungsmittel
- Pflanzenschutzmittel (PSM)
- Kunststoffe
- ...

Halogen-/Chlororganische Verbindungen

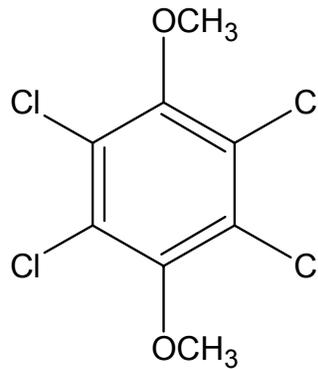
Beispiele für natürliche Halogenverbindungen (I)



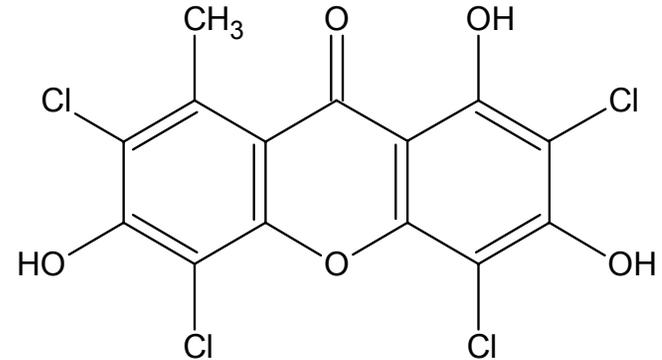
Rot- und Braunalgen



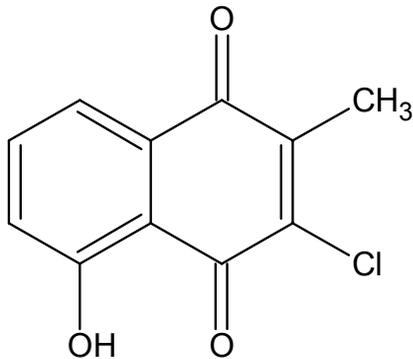
Baumpilz



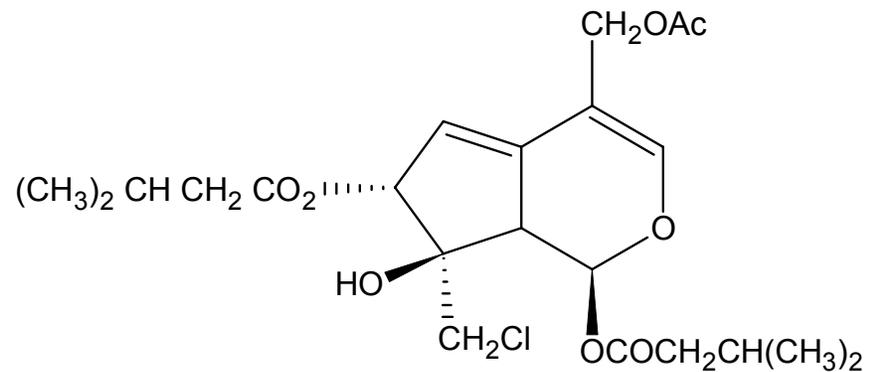
Pilze



Flechten



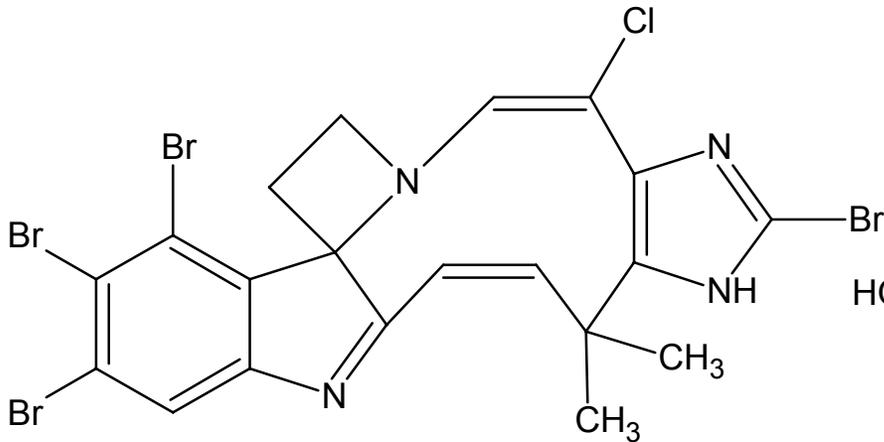
Drosers (Sonnentau)



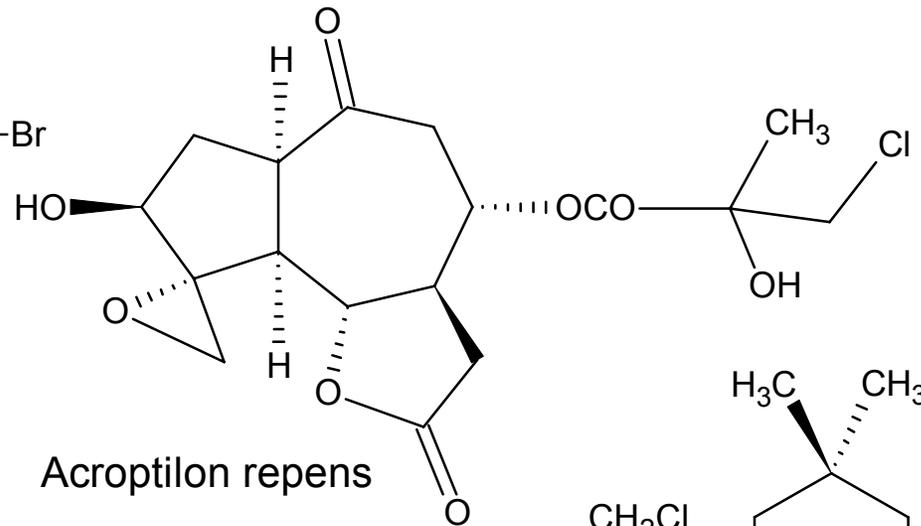
Valeriana (Baldrian)

Halogen-/Chlororganische Verbindungen

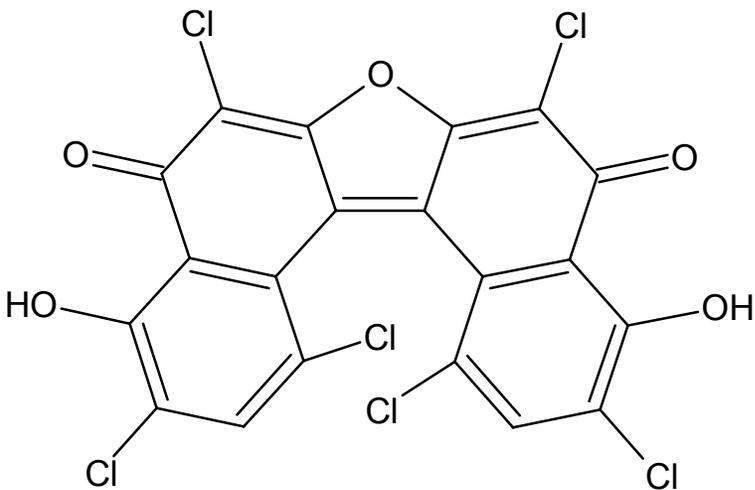
Beispiele für natürliche Halogenverbindungen (II)



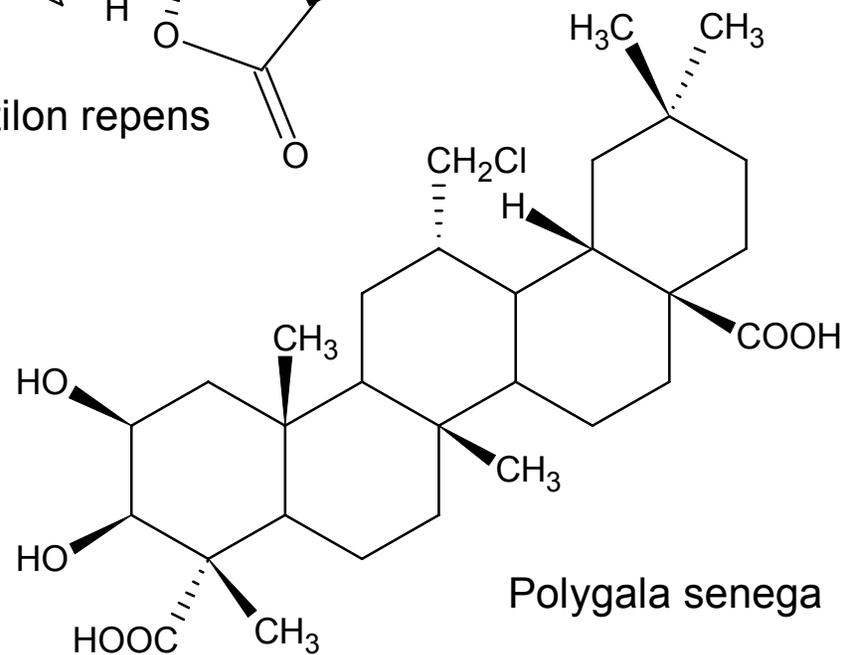
Chartella papyracea



Acroptilon repens



Bodenpilz



Polygala senega

Chlororganische Verbindungen

- Chlorierte C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe
- Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- Chlorhaltige Pestizide
- Chlorierte Benzole und Phenole
- Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)
- Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Niedermolekulare halogenorganische Verbindungen

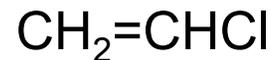
*Andere Bezeichnungen: Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)
Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW)*

- industriell in erheblichem Umfang synthetisiert, Weltproduktion ca. 30 Mt/a
- Wichtige Vertreter:

Chlormethane



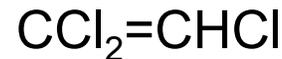
Vinylchlorid (VC)



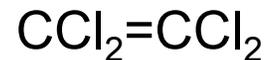
1,2-Dichlorethan



Trichlorethylen (Tri)



Tetrachlorethylen (Perchlorethylen, Per)



- Verwendung als Lösungsmittel (z. B. Reinigung, Entfettung), VC – Ausgangsstoff für PVC
- Emissionen in die Atmosphäre (hohe Flüchtigkeit) und in die Hydrosphäre
- z. T. auch Entstehung bei der Trinkwasserchlorung (Trihalogenmethane)

Niedermolekulare halogenorganische Verbindungen

Leichtflüchtige Verbindungen

- **Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW's)**

- Difluordichlormethan $K_p = - 30^\circ\text{C}$ (FREON 12) CF_2Cl_2
- Difluorchlormethan $K_p = - 40^\circ\text{C}$ (FREON 22) $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$
- 1,1,2-Trifluor-1,2,2-Trichlorethan (FREON 113) $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$
 $K_p = 48^\circ\text{C}$
- 1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-Dichlorethan (FREON 114) $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$
 $K_p = 3,5^\circ\text{C}$

- **Kältemittel** für Kühlschränke, Aggregate von Wärmepumpen und Klimaanlage
- **Treibmittel** für Aerosole und Plastikschaum
- FREON 113: Verwendung auch als Lösungs- und Reinigungsmittel
- Negativschlagzeilen: **Zerstörung der Ozonschicht** der Erde

Niedermolekulare halogenorganische Verbindungen

Leichtflüchtige Verbindungen

Herstellungs- und Verbrauchsmengen der wichtigsten Chlorkohlenwasserstoffe in der BR Deutschland (1968 – 1985)

Chlorkohlenwasserstoff	Produktion in t/a	Verbrauch in t/a
Dichlormethan	143.000	143.000
Trichlormethan	35.500	2.700
Tetrachlormethan	104.000	7.300
1,2-Dichlorethan	964.000	keine Angaben
1,1,1-Trichlorethan	60.000	34.000
Trichlorethen	37.500	42.000
Tetrachlorethen	108.000	82.000

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

LCKW	Formel	Wasserlöslichkeit in g/L (20°C)	log K_{ow}
Dichlormethan (Methylenchlorid)	CH_2Cl_2	18,50	1,25
Trichlormethan (Chloroform)	$CHCl_3$	8,10	1,95
Tetrachlormethan (Tetra)	CCl_4	0,79	2,74
1,1,1-Trichlorethan	$C_2H_3Cl_3$	1,40	2,46
Trichlorethen (Trichlorethylen, Tri)	C_2HCl_3	1,10	2,30
Tetrachlorethen (Perchlorethylen, Per)	C_2Cl_4	0,16	2,60
Chlorethen (Vinylchlorid, VC)	C_2H_3Cl	1,10	2,20

TrinkwV - Parameterwerte

1,2-Dichlorethan:	0,003 mg/L
Tetrachlorethen und Trichlorethen:	0,01 mg/L
Trihalogenmethane:	0,05 mg/L
Vinylchlorid:	0,0005 mg/L

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

Leichtflüchtige Verbindungen

- **Auftreten der Chlorkohlenwasserstoffe in Oberflächenwasser, Grundwasser, Uferfiltrat sowie in Sedimenten**

Chlorkohlenwasserstoff-Konzentrationen im Rhein und Main (1977 – 1983)

Chlorkohlenwasserstoff	Konzentration in µg/L	Quelle
Dichlormethan	0,01 – 90 µg/L (max. 680 µg/L)	Rhein / Koblenz 1982/1983
Chloroform	0,03 – 50 µg/L (max. 181 µg/L)	Main/Kostheim 1977
Trichlorethen	0,02 – 13 µg/L (max. 80 µg/L)	Rhein 1979
Tetrachlorethen	0,02 – 20 µg/L (max. 118 µg/L)	Main 1980

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

- **kaum Anreicherung** dieser Substanzen in Nahrungskette (wenig lipophil, hohe Flüchtigkeit)
- **biochemische Abbaubarkeit** von niedermolekularen flüchtigen CKW's
 - bisher allgemein als biochemisch **schwer abbaubar** betrachtet
 - mit **adaptierten Mikroorganismen** bei hoher Populationsdichte guter Abbau möglich
 - auch **Bakterienspezialisten**

Voraussetzung für mikrobiellen Abbau – Dehalogenierung:

- 1) **Reduktive Dehalogenierung**
(bei aliphatischen und aromatischen Verbindungen unter anaeroben Bedingungen)
- 2) **Dehydrodehalogenierung**
unter Bildung einer Doppelbindung
(Reaktion nur bei gesättigten Chlorkohlenwasserstoffen)
- 3) **Hydrolytische Dehalogenierung** (Dehalogenasen)
(Cl-Substituent wird durch Hydroxylgruppe ersetzt)
- 4) **Oxidative Dehalogenierung** (Oxygenasen)

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

Nutzung des biologischen Abbaus der niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffe

- biologische Sanierung von Grundwasserverunreinigungen
 - C₂-Chlorverbindungen mit $\beta_{\text{ges}} = 80 \text{ mg/L} !!$
 - Abbau im biologischen Festbett ($V = 1 \text{ m}^3$), anaerob oder aerob
 - * gute Adaptation
 - * Selektierung der Bakterien
 - * hohes Schlammalter
 - * guter Abbau der Chlorkohlenwasserstoffe
 - * Anstieg der Chloridwerte

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

Elimination in der Trinkwasseraufbereitung

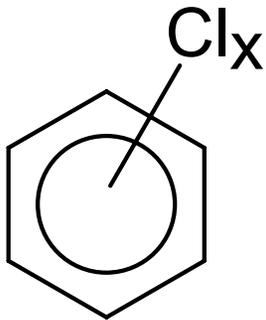
- **Adsorption**

- Aktivkohle, Adsorberpolymere
- Kohlebedarf: < 20 g Aktivkohle / m³ aufbereitetes Wasser
- Pulverkohle (vor oder nach Flockung)
- Kornkohle in Festbettfiltern
- Achtung: - Verringerung der verfügbaren Adsorptionsplätze durch Adsorption von Huminstoffen
- **Adsorption** umso **besser**, je **höher Chloranteil** im Molekül, je **ungesättigter** die Verbindungen sind
- Grenzen der Adsorption bei schlecht adsorbierbaren Stoffen (z.B. bei 1,1,1-Trichlorethan) → **Stripp-Verfahren**
- Vorteile: - hohes Maß an Sicherheit, selbst bei stark schwankenden Rohwassergehalten
- Entfernung von weiteren adsorbierbaren Substanzen

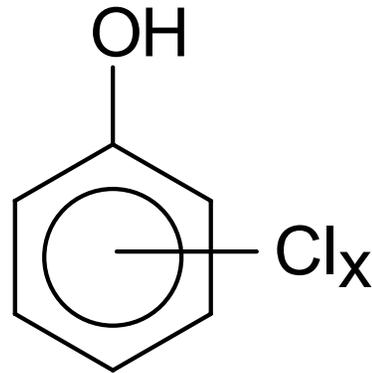
Halogenorganische Verbindungen

		Flüchtigkeit		
		leicht flüchtig-----schwer flüchtig-----nicht flüchtig		
Polarität	polar -----	Trichlor- essigsäure	Chlorphenole	chlorierte Fulvinsäuren
	----- unpolar	Trihalo- methane chlorierte Lösungsmittel	Chlorpestizide PCB	chlorierte Humine und Lignine
		niedrig -----hoch		
		Molekulargewicht		

Chlorbenzole und Chlorphenole



$x = 1 \dots 6$



$x = 1 \dots 5$

Chlorbenzole und Chlorphenole

- Zwischenprodukte der chemischen Industrie
- höherchlorierte Phenole sind wirksame Bakterizide und Fungizide (früher: Einsatz von Pentachlorphenol PCP als Holzschutzmittel)
- technische Chlorphenole häufig mit PCDD oder PCDF verunreinigt
- bei Verbrennung von Chlorphenolen können ebenfalls PCDD oder PCDF entstehen
- Chlorphenole können als Metaboliten chlorhaltiger Pestizide auftreten
- umweltrelevante Eigenschaften durch Chlorierungsgrad bestimmt
 - Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Reaktivität nehmen mit steigendem Chlorierungsgrad ab
 - Hydrophobie nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad zu, dementsprechend auch Bio- und Geoakkumulation
 - Toxizität gegenüber aquatischen Organismen nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad zu
- Chlorphenole sind stärkere Säuren als das unsubstituierte Phenol, pK_S -Werte: 4-Chlorphenol: 9,18; 2,3,4,6-Tetrachlorphenol: 6,6
- typischer Konzentrationsbereich in Oberflächenwässern: ng/L ... µg/L

Chlorbenzole und Chlorphenole

Verbindung	Wasserlöslichkeit in g/L	log K_{ow}
Chlorbenzol	488	2,80
1,4-Dichlorbenzol	40	3,37
1,2,4-Trichlorbenzol	30	3,90
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0,2...0,4	4,50
Hexachlorbenzol	0,005	6,44
4-Chlorphenol	27.000	2,43
2,4-Dichlorphenol	4.500	3,00
2,4,5-Trichlorphenol	940	3,10...3,95
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	100...180	4,42
Pentachlorphenol	14 ¹	5,00 ²

¹ bei $pH=5$

² bei $pH=2$

Halogenorganische Verbindungen - Chlorbenzole

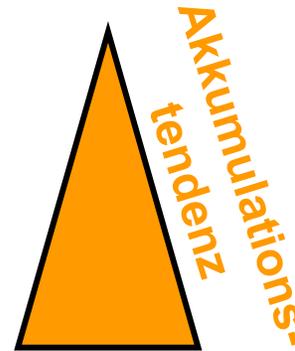
- jährliche Weltproduktion 900.000 t
- **chemische Eigenschaften**
 - **zunehmende Zahl von Chloratomen**
 - Erhöhung der Schmelz- und Siedepunkte
 - Abnahme der Wasserlöslichkeit
 - Abnahme der Flüchtigkeit
 - Erhöhung der Lipophilität
 - Zunahme der Bio- und Geoakkumulationstendenz
 - abnehmende Reaktivität
 - verminderte Metabolisierungstendenz



- Entstehung bei **Chlorung**

Halogenorganische Verbindungen - Chlorbenzole

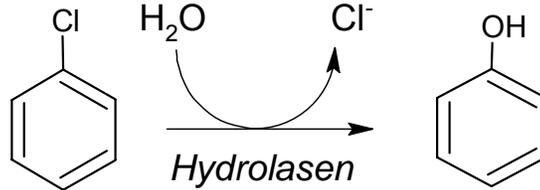
- **gesundheitliche Relevanz**
 - chronische Chlorbenzol-Intoxikation → Leber- und Nierenschäden
- **Monochlorbenzol**
 - beachtliche **Wasserlöslichkeit** und **Flüchtigkeit**
 - bemerkenswerte **Mobilität**
 - **geringe Akkumulationstendenz**
 - Dichlorbenzol
 - Trichlorbenzol
 - Tetrachlorbenzol
 - Pentachlorbenzol
 - Hexachlorbenzol
- biochemische **Abbaubarkeit**
 - allgemein **schwer abbaubar**
 - aber durch verschiedene spezielle Bakterienstämme abbaubar
 - kaum abbaubar: Hexachlorbenzol



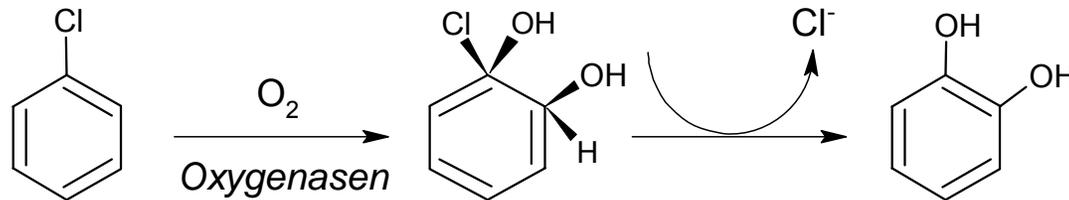
Halogenorganische Verbindungen - Chlorbenzole

- **Abbaumechanismen** – 1. Schritt fast immer Dechlorierung

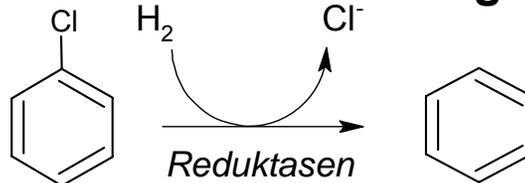
- **hydrolytische Dechlorierung** zum Phenol



- **oxygenolytische Dechlorierung** zum Brenzkatechin
(Oxygenasen mit Luftsauerstoff)



- **reduktive Dechlorierung** zum Benzol



- **Dechlorierung nach Ringspaltung**

Halogenorganische Verbindungen - Chlorbenzole

Wasseraufbereitung – Eliminierung

Uferfiltration: mäßige bis schlechte Elimination in Abhängigkeit von organischen Anteilen im Boden

Ozonierung: kaum Eliminierungseffekte

Aktivkohleadsorption: gute Adsorption

Halogenorganische Verbindungen - Chlorphenole

- wichtigste Vertreter: 2,4 - Dichlorphenol
2,4,5 - Trichlorphenol
2,4,6 - Trichlorphenol
2,3,4,6 - Tetrachlorphenol
Pentachlorphenol
(ehemals in Holzschutzmitteln,
Produktion in Deutschland eingestellt)
- Einsatz als **Leder-** und **Holzschutzmittel**, **Desinfektionsmittel**, **PBSM** (Herbizide, Fungizide, Insektizide)
- Chlorphenole erheblich mit stark toxischen Substanzen **verunreinigt**
z.B. im Pentachlorphenol enthalten: polychlorierte Dioxine
polychlorierte Dibenzofurane

Halogenorganische Verbindungen - Chlorphenole

Chemische Eigenschaften

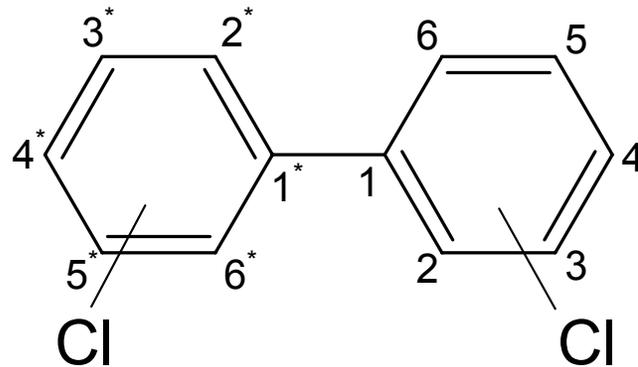
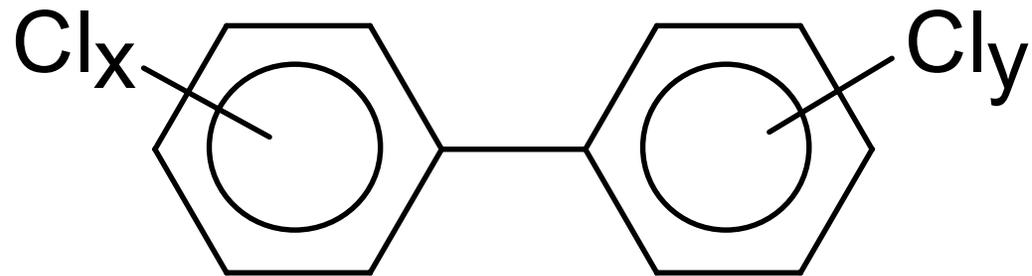
- relativ hohe **Fischtoxizität**
- **niedriger Geruchsschwellenwert**
- relativ **hohe Stabilität** in Hydro-, Pedo- und Atmosphäre
- **biochemische Abbau** konkurriert mit starken fungiziden und bakteriziden Wirkungen → **lange Adaptationsperiode** (aerober und anaerober Abbau)
- Einfluss des **Chlorierungsgrades**
mit Zunahme des Chlorierungsgrades:
 - Verminderung der Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit
 - Zunahme der Lipidlöslichkeit
 - Zunahme der Persistenz
 - langsamer biochemischer Abbau → Mineralisierung
 - Erhöhung der Bio- und Geoakkumulation

Halogenorganische Verbindungen - Chlorphenole

Elimination in der Trinkwasseraufbereitung

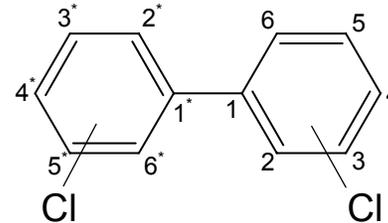
- **Uferfiltration:** gut bis schlecht,
je nach geologischen Verhältnissen
- **Langsamsandfiltration:** Elimination für Pentachlorphenol 40 – 50 %
- **Ozonierung:** Abbau der Chlorphenole
→ Spaltung der Ringe
→ anschließend biologischer Abbau
- **Aktivkohleabsorption:** hohe Wirksamkeit

Polychlorierte Biphenyle (PCB)



Polyhalogenierte Biphenyle

- allgemeine Formel: $C_{12}H_{10-x}Hal_x$ mit $Hal = Cl, Br$
- von besonderer Bedeutung: Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- technische Nutzung von PCB: Dielektrikum (Transformatoren, Kondensatoren), Hydraulikflüssigkeit, Weichmacher, Schmiermittel
- theoretisch 209 PCB-Congenere möglich (unterschiedliche Chlorierungsgrade und Stellungsisomere)



- technische Produkte sind zumeist Gemische unterschiedlich stark chlorierter PCB
- chemisch und thermisch beständig, geringe Wasserlöslichkeit, hohe Lipophilie, $\log K_{OW}$: 4...>8
- Bioakkumulationsfaktoren 10^5 und höher
- hohe Persistenz (vor allem hochchlorierte Verbindungen)

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Verbindung	Summenformel	Molare Masse in g/mol	Anzahl der Isomeren
Chlorbiphenyl	$C_{12}H_9Cl$	188,7	3
Dichlorbiphenyl	$C_{12}H_8Cl_2$	223,1	12
Trichlorbiphenyl	$C_{12}H_7Cl_3$	257,6	24
Tetrachlorbiphenyl	$C_{12}H_6Cl_4$	292,0	42
Pentachlorbiphenyl	$C_{12}H_5Cl_5$	326,4	46
Hexachlorbiphenyl	$C_{12}H_4Cl_6$	360,9	42
Heptachlorbiphenyl	$C_{12}H_3Cl_7$	395,3	24
Octachlorbiphenyl	$C_{12}H_2Cl_8$	429,8	12
Nonachlorbiphenyl	$C_{12}HCl_9$	464,2	3
Decachlorbiphenyl	$C_{12}Cl_{10}$	498,7	1

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

- **Gefährdung** besonders durch höherchlorierte Isomere (Tetra- und Heptachlorbiphenyl-Isomere)
 - 90 % der untersuchten Personen in USA signifikante PCB-Gehalte im Fettgewebe
 - chronische Exposition:
 - Störung des Enzymsystems
 - Störung des endokrinen Systems
 - Störung des Immunsystems
 - carzinogene und teratogene Wirkung
- **Remobilisierung** aus PCB-Depots
 - analytische Überwachung der Sickerwässer und benachbarte Grundwässer
- **Akkumulation** in Leber und Muskeln
 - Stoffmetabolismus durch Oxygenase in der Leber
 - Ausscheidung über polare Metabolite

PCB / Wasserlöslichkeiten

Verbindung	Löslichkeit in µg/L
2-CB	7.455
2,2'-DCB	1.870
2,4,4'-TCB	407
2,2',4,4'-TeCB	26,2
2,2',4,5,5'-PCB	13,3
2,2',4,4',6,6'-HxCB	5,8
2,2',3,4',5,5',6-HpCB	2,9
2,2',3,3',4,4',5,5'-OCB	2,0
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NCB	0,4
DeCB	0,01

PCB / Umweltverhalten

Umweltrelevante Eigenschaften:

Geringe Wasserlöslichkeit, hohe Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation

Trends:

Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nehmen

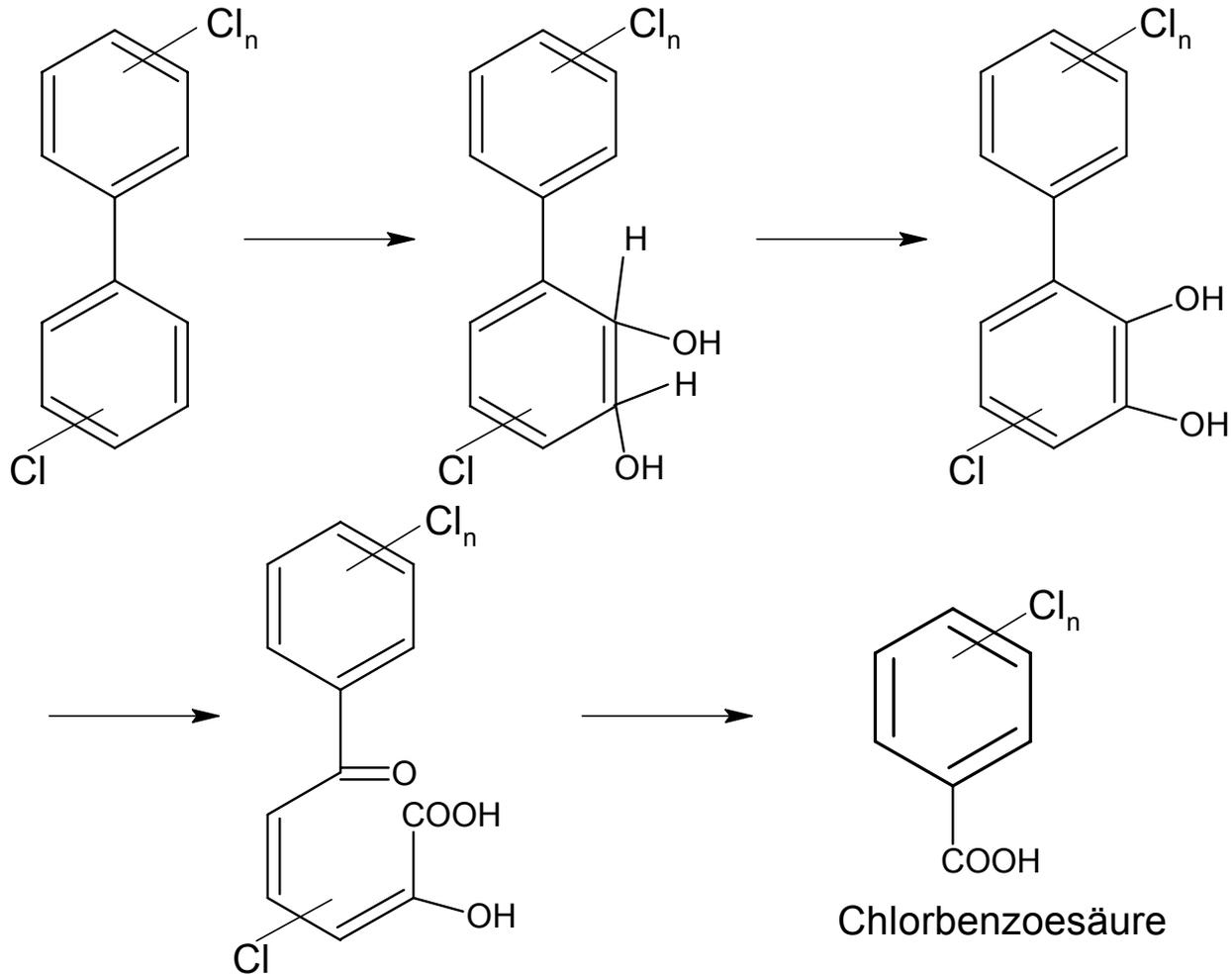
- Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit, Transformationstendenz ab
- Lipidlöslichkeit, Bio- und Geoakkumulation und Persistenz zu

biochemische Abbaubarkeit

- **niedrigchlorierte** Biphenyle (Mono-, Di- und Trichlorverbindungen) **besser abbaubar** als höherchlorierte
- Biphenyle, die alle Chloratome an einem Ring enthalten sind **leichter abbaubar** als in beiden Ringen chlorierte Verbindungen
- Abbau nur unter **aeroben Bedingungen**
- **Bakterienspezialisten** für Abbau von PCB mit 4 und weniger Chloratomen

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Mikrobiologischer Abbauweg



Polychlorierte Biphenyle (PCB)

(nur zur Information!)

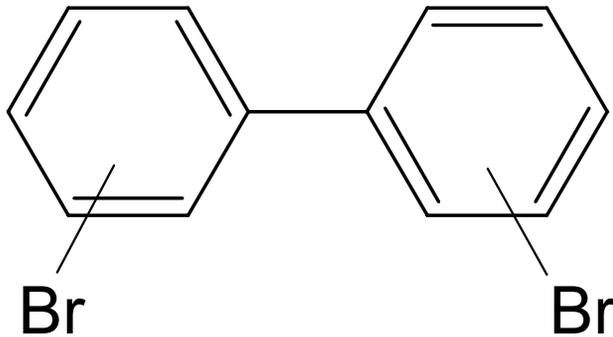
Zeitlicher Verlauf des **biotischen Abbaus** polychlorierte Biphenyle unter verschiedenen Umweltbedingungen

	Mono- und Dichlor-biphenyle	Trichlor-biphenyle	Tetrachlor-biphenyle	Penta- und Decachlor-biphenyle
Süßwasser	2 – 4 Tage	5 – 40 Tage	7 Tage – 2 Monate	1 Jahr
Schlamm	1 – 2 Tage	2 – 3 Tage	3 – 5 Tage	keine Angaben
Boden	6 – 10 Tage	12 – 30 Tage	keine Angaben	1 Jahr
Meerwasser	mehrere Monate			

Polyhalogenierte Biphenyle

Schwerflüchtige (nichtflüchtige) höhermolekulare Verbindungen

Polybromierte Biphenyle (PBB)



kristalliner Feststoff

Anwendung: - Flammschutzmittel

Bedeutung: - Hexabrombiphenyl (6 Bromatome)
- Octabrombiphenyl (8 Bromatome)
- Dekabrombiphenyl (10 Bromatome)

Chemische Eigenschaften:

ähnlich PCB`s

- hohe Bioakkumulation
- hohe Akkumulation in Sedimenten und in aquatischen Organismen

Eintrag durch Abwassereinleitungen:

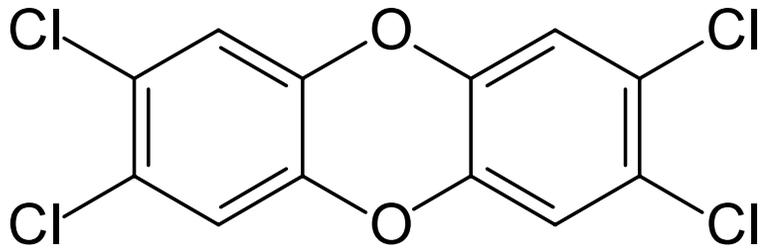
bis 3 µg/L PBB gemessen

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane

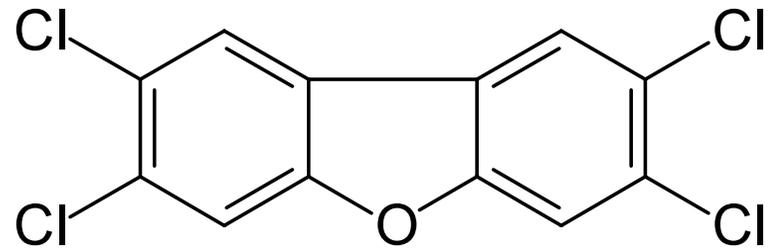
PCDD und PCDF

Beispiele:

2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran



2,3,7,8-TCDD



2,3,7,8-TCDF

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane

- entstehen bei Temperaturen bis 900°C aus chlorhaltigen Vorstufen (Chlorphenole, Chlorbenzole, Chlorphenoxycarbonsäuren, PCB), vermutlich auch durch Reaktion von anorganischen Chlorverbindungen mit organischen Stoffen
- Verunreinigungen in technisch hergestellten Organochlorverbindungen (z. B. Chlorphenole, PCB), Freisetzung bei Herstellung, Anwendung oder Entsorgung
- Verbrennungsprozesse (Hausmüll, Sondermüll, Kohle, Holz) gelten als wesentliche Emissionsquellen
- natürliche Quellen: Waldbrände und Vulkaneruptionen
- geringe Wasserlöslichkeit (z. B. 2,3,7,8-TCDD: $\approx 2 \mu\text{g/L}$)
- hydrophob, $\log K_{OW}$: 6,2...7,7
- chemisch und biologisch stabil, Halbwertszeiten von mehreren Jahren
- Vielfalt von Verbindungen: 135 PCDF und 75 PCDD (unterschiedliche Chlorierungsgrade und Stellungsisomere)

PCDD und PCDF / Toxizität

- Unterschiedliche Toxizität der Verbindungen, einige Vertreter sind stark toxisch
- am bekanntesten ist die extrem toxische Verbindung 2,3,7,8-TCDD („Dioxin“, „Seveso-Dioxin“), sie gilt als Indikatorsubstanz
- weitere 12 Verbindungen werden als hoch toxisch bewertet

Beispiele für Toxizitäten (LD_{50} , Meerschweinchen, oral):

- TCDD: 0,6...2,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$
- TCDF: 5...10 $\mu\text{g}/\text{kg}$

PCDD und PCDF / Toxizität

2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin:

- **chronische Intoxikation:**
 - Leberschäden
 - Schäden am Zentralnervensystem
 - Veränderung der Enzymaktivität
- hohe **teratogene** Aktivität
- **mutagen**
- **Bioakkumulation** in Leber und Fettgewebe bei Ratten (biologische Halbwertszeit: 24 bis 31 Tage)
- Metaboliten des TCDD im Körpergewebe von Warmblütern nicht bekannt
- Eintrag in menschlichen Körper hauptsächlich durch Nahrung (Fleisch, Fisch, Milchprodukte, insbesondere tierische Fette)
- durch Atemluft werden weniger als 5 % aufgenommen

PCDD und PCDF / Toxizität

Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (relative toxische und biologische Wirksamkeit in Relation zum **2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin**)

Kongener	TEF
Dibenzo-p-dioxine	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PnCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Hp-CDD	0,01
OCDD	0,0001
Dibenzofurane	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PnCDF	0,05
2,3,4,7,8-PnCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0001

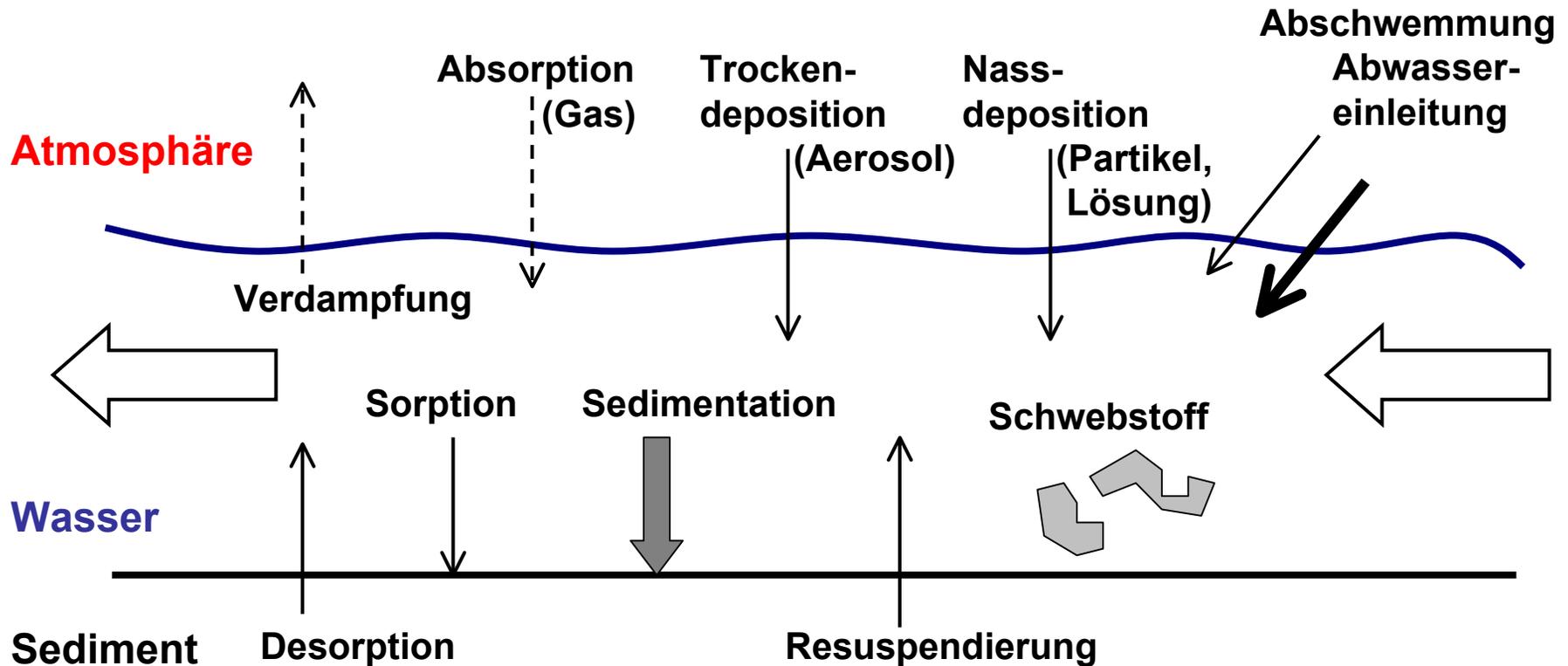
PCDD und PCDF

Summe PCDD/PCDF (Cl₄ bis Cl₈) in verschiedenen Umweltmatrices

Hering, Schweden	10 – 30 ng/kg	
Lachs, Schweden	10 – 200 ng/kg	
Fisch, Hamburg	50 – 450 ng/kg	
Krabben, Schweden	500 – 3000 ng/kg	
Kuhmilch, Schweiz	0,1 – 1,5 ng/kg	
Humanfettgewebe	600 – 1100 ng/kg	
Muttermilch	300 – 1400 ng/kg	
Außenluft, Hamburg		3 – 120 pg/m ³
Boden, Hamburg		10 – 400 ng/kg
Gewässersediment		1000 ng/kg
Klärschlamm		10 – 300
Hafensediment, Hamburg		10000 – 75000 ng/kg

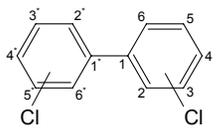
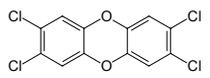
PCDD und PCDF

PCDD/PCDF-Verteilung im Ökosystem Fließgewässer: „Dioxin-Gehalt“ der Fische korreliert mit „Dioxin-Gehalt“ des Sediments



Zwischenfazit: 3 x W (Was war wesentlich?)

Halogenorganische Verbindungen – wichtige Gruppen

	Kennzeichen	Umweltverhalten	Aufbereitung	Sonstiges
<u>LHKW</u>	kleine Moleküle, zumeist aliphatisch, Cl aber auch Br enthaltend	flüchtig, eher hydrophil, abbaubar	A-Kohle-adsorption, Entgasung (UF)	große Herstellungsmengen
<u>Chlorphenole / -benzole</u>	1 bis 5 (6) Cl-Substituenten,	steigender Cl-Grad-Polarität, Abbau, Flüchtigkeit sinkt	A-Kohle (UF, Oxidation)	technisch bedeutsam
<u>PCB</u>	viele Congonere 	hohes Akkumulationspotential, persistent	kaum relevant (an Kolloiden) Adsorption	partikelgebundener Stofftransport
<u>PCDD / PCDF</u>	viele Congonere, toxisch: mittlere Cl-Zahl  2,3,7,8-TCDD	hohes Akkumulationspotential, persistent	kaum relevant (an Kolloiden) Adsorption	z. T. extrem toxisch

Pestizide

- Bezeichnung in der TrinkwV: Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (**PSMBP**), alte Bezeichnung: Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM);
- Wichtige Substanzklassen:
 - Chlorkohlenwasserstoffe
 - Chlorphenoxycarbonsäuren
 - Triazine
 - Harnstoffderivate
 - Carbamate
 - Phosphorsäureester
 - Carbonsäureamide
- mehr als 300 Wirkstoffe
- meist rein organische Verbindungen
- auch metallorganische Stoffe (Zn-, Fe- oder Mn-Verbindungen)
- weniger anorganischer Natur, z.B. Rodentizide: Zn-Phosphid (Zn_3P_2) und Thalliumsalze

Einteilung der Pestizide nach der Wirkung

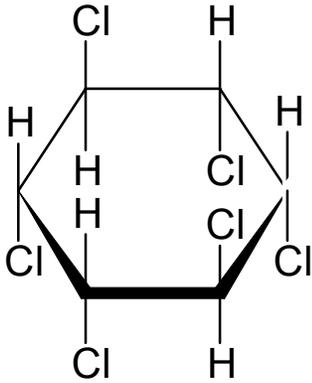
Bezeichnung	Bekämpfte Organismen
Akarizide	Milben
Algizide	Algen
Bakterizide	Bakterien
Fungizide	Pilze
Herbizide	Unkräuter
Insektizide	Insekten
Molluskizide	Schnecken
Nematizide	Nematoden (Fadenwürmer)
Rodentizide	Nagetiere
Virizide	Viren

Pestizide

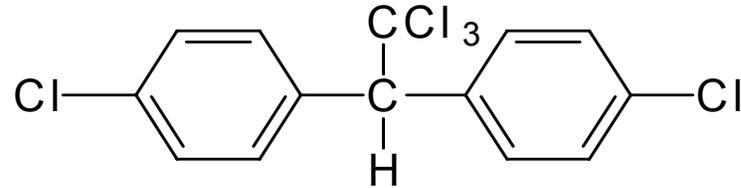
Bedeutung

- durch Einsatz von PSM werden 30 % des **Ernteertrages gesichert**
- trotzdem **Verlust durch Schadorganismen** 25 – 40 % der potentiellen Ernte
- Bedarf an neueren, noch wirksameren Mitteln, die aus Sicht der Toxikologie und des Umweltschutzes **unbedenklich** sind
- BR-Deutschland: z.Zt. Einsatz von ca. **300 PSM-Wirkstoffen** (1989)
 - 1800 Handelsprodukte
 - ca. 100 Stoffe im Spurenkonzentrationsbereich bestimmbar
 - geschätzte Zahl der **Metaboliten** beim biochemischen Ab- und Umbau: mehrere **1000**
 - Belastung der landwirtschaftlichen Nutzfläche: 2,6 kg PSM/Hektar/a
 - jährliche PSMBP-Verbrauch ca. 30.000t, davon
 - 62 % Herbizide
 - 24 % Fungizide
 - 7 % Insektizide
 - **80 % der PSMBP** werden in der **Landwirtschaft** verbraucht

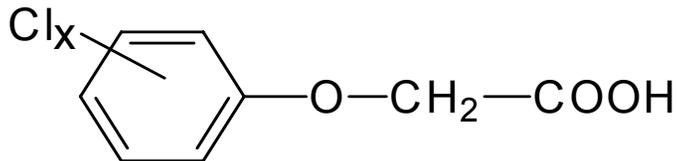
Chlorierte KW und Chlorphenoxyessigsäuren



γ - Hexachlorcyclohexan (Lindan)
(Insektizid)



Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT)
(Insektizid)



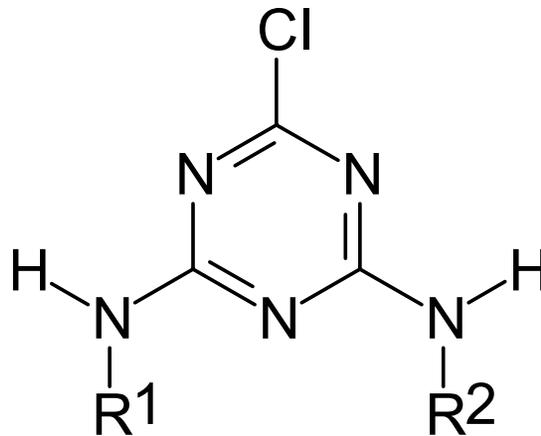
$x = 2$:

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)
(Herbizid)

$x = 3$:

2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T)
(Herbizid)

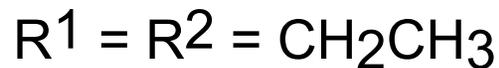
Triazine



Atrazin (Herbizid)



Simazin (Herbizid)

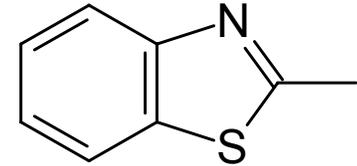


Terbutylazin (Herbizid)

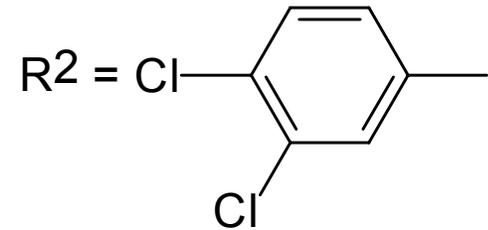
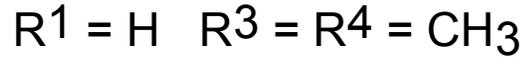


Harnstoffderivate

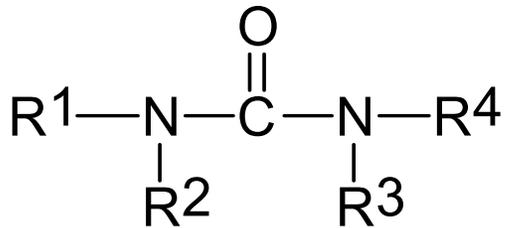
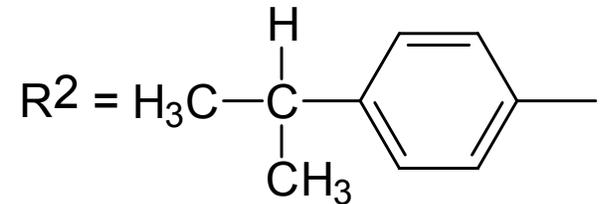
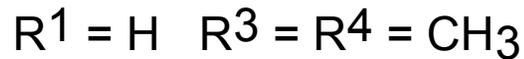
Methabenzthiazuron (Herbizid):



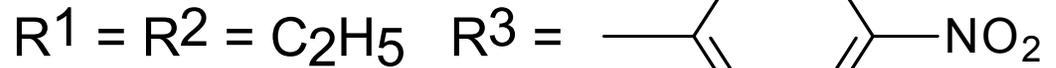
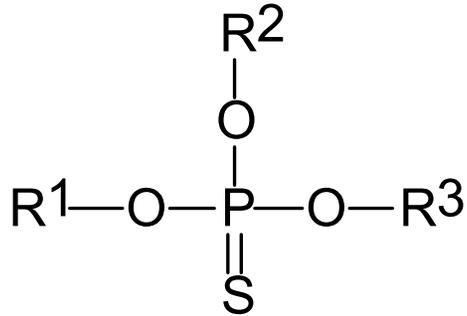
Diuron (Herbizid):



Isoproturon (Herbizid):

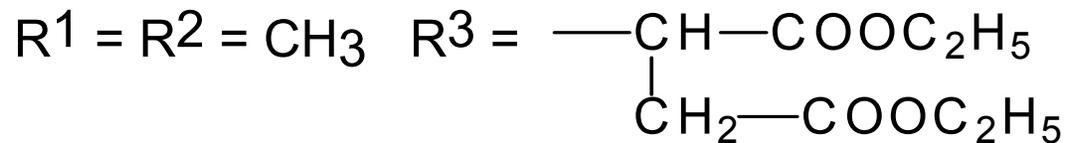
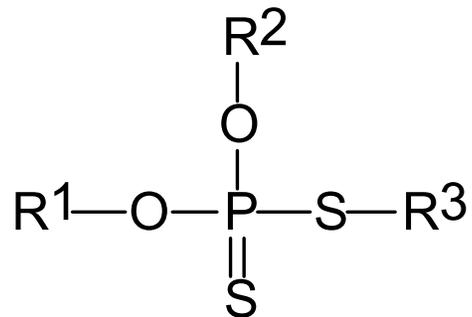


Phosphorsäureester



Thiophosphorsäureester

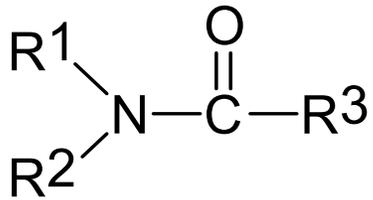
Parathion (Insektizid, Akarizid)



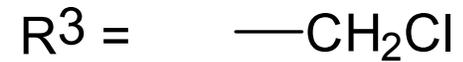
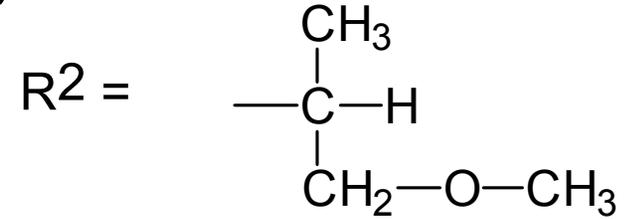
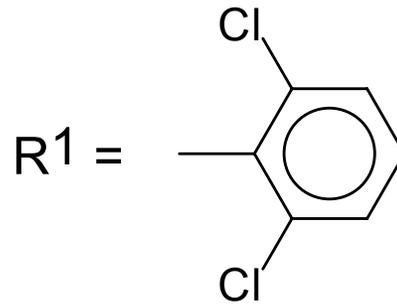
Dithiophosphorsäureester

Malathion (Insektizid)

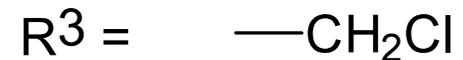
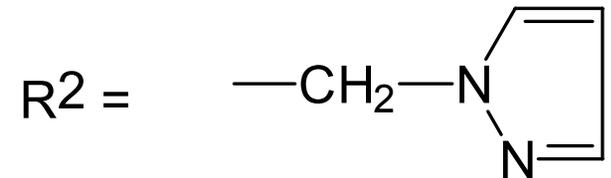
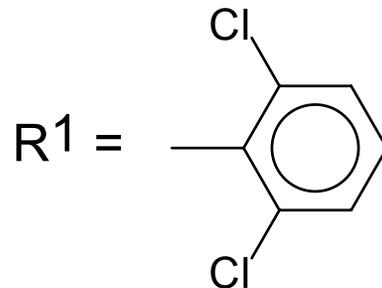
Carbonsäureamide



Metolachlor (Herbizid)

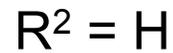
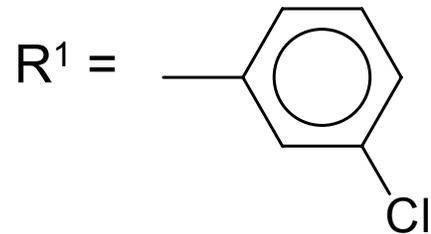
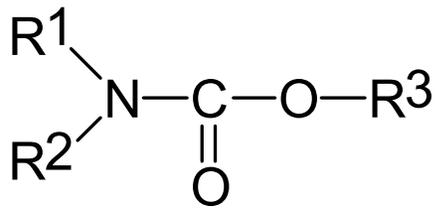


Metazachlor (Herbizid)



Carbamate

Chlorpropham (Herbizid)



Pestizide

Substanz	Substanzklasse	Wasserlöslichkeit in mg/L (20°C)	log K_{OW}
2,4-D	Chlorphenoxycarbonsäuren	620,0	2,64
2,4,5-T	Chlorphenoxycarbonsäuren	278,0	2,79
Atrazin	Triazine	33,0	2,64
Simazin	Triazine	5,0	3,00
Terbutylazin	Triazine	8,5	3,04
Lindan	Chlorkohlenwasserstoffe	6,0	3,43
DDT	Chlorkohlenwasserstoffe	0,0055	6,10
Metolachlor	Carbonsäureamide	530,0	3,45
Diuron	Harnstoffderivate	42,0	2,68
Methabenzthiazuron	Harnstoffderivate	59,0	2,69
Isoproturon	Harnstoffderivate	70,0	2,25
Parathion	Thiophosphorsäureester	24,0	3,80
Malathion	Dithiophosphorsäureester	145,0	2,90
Chlorpropham	Carbamate	89,0	3,06

PSMBP – Abschätzung Transportverhalten

$\log K_{OC} = 0,544 \log P_{OW} + 1,377$ unspezifisch Kenega & Goring (1980)

Beispiel Atrazin ($\log P_{OW} = 2,64$)

$\log K_{OC} = 2,81$ $K_{OC} = 646$

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (\text{z. B. für } f_{OC} = 0,001; \text{ d.h. TOC} = 1 \text{ mg/g}) \quad K_d = 0,64 \text{ ml/g}$$

$$R_d = \frac{\rho K_d}{\varepsilon} + 1 \quad (\text{z. B. für } \rho = 1,76 \text{ g cm}^{-3}; \varepsilon = 0,35) \quad R_d = 4,25$$

$$R_d = \frac{v_W}{v_C} \quad (\text{z. B. } v_W = 0,5 \text{ m d}^{-1}) \quad \underline{\underline{v_C = 12 \text{ cm d}^{-1}}}$$

Pestizide

Mögliche Eintragspfade von PSMBP in Gewässer

- Bestimmungsgemäße Anwendung (Auswaschung, Abschwemmung)
- unsachgemäßer Umgang oder Havarien bei Herstellung, Lagerung Abfüllung oder Rückstandseseitigung
- Eintrag von PSMBP-haltigen Abwässern durch undichte Kanäle
- flüchtige PSMBP → Atmosphäre → Niederschlag → Grundwasser
- Reinigung mit Spritzgeräten
- PSM-haltige Abwässer von Städten und Gemeinden (Pflege von Grünanlagen)



Verantwortung der Landwirtschaft!

Pestizide

Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 2, Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht

lfd. Nr. 10 Pflanzenschutzmittel 0,0001 mg/L
 und Biozidprodukte

lfd. Nr. 11 Pflanzenschutzmittel 0,0005 mg/L
 und Biozidprodukte
 insgesamt

- ▶ Grenzwerte gelten einschließlich der toxischen Metaboliten
- ▶ toxikologisch (noch) nicht begründbar, Vorsorgeprinzip

Pestizide

Prozesse

- Anlagerung und **Adsorption** an Bodenpartikel (Humus, Ton, Feinschluff)
→ Physi- und Chemisorption
- Einlagerung in Bodenpartikel (**Absorption**)
- chemische Reaktionen (**abiotischer Abbau**)
z.B. photochemische Umsetzungen durch Sonnenlicht
- biologische Vorgänge → **biochemische Abbaubarkeit**
Abbauzeiten: zwischen einem Monat und mehreren Jahren
Persistenz: Chlorkohlenwasserstoffe > Harnstoffderivate ≈ Triazine >
Phenoxyalkansäuren ≈ Carbamate > Phosphorsäureester
Möglichkeit der Bildung toxischer Abbauprodukte
- **Verflüchtigung** (hoher Dampfdruck der PSM)
Boden → Atmosphäre → Niederschlag → Boden
→ **abhängig** von Art der PSM und Beschaffenheit des Bodens

Pestizide

Einteilung der PSMBP hinsichtlich Mobilität und Abbauverhalten

- 1) **leicht abbaubar** und **unbewegliche** Verbindungen
 - Übergang in stabilere Umwandlungsprodukte, die nicht selten die eigentlichen Wirksubstanz darstellen (persistent und mobil)
- 2) **biochemisch stabile** Wirkstoffe und **immobil**
 - für Grundwasser **kaum Probleme**, da kein Transport
 - langsame Entstehung von Metaboliten, die **sorbiert** oder **umgesetzt** werden
- 3) **instabile**, aber **mobile** Wirkstoffe (häufiges Vorkommen)
 - starker **biologischer Abbau** – **hohe Konzentration an Metaboliten**
 - Prüfung des Versickerung- und Persistenzverhaltens
- 4) **stabile** und **bewegliche** Wirkstoffe
 - **stark wassergefährdend**

Pestizide

Aufbereitung von PSM-haltigen Wässern

Uferfiltration

- 80 – 90 % Eliminierung für PSMBP wie Endosulfanen
- einige N-Pestizide werden wegen der schweren biologischen Abbaubarkeit kaum zurückgehalten

Mikrobieller Abbau bei der Trinkwasseraufbereitung

Langsamsandfiltration/künstliche Grundwasseranreicherung

- **viele Pestizide** werden **nicht** zurückgehalten bzw. **eliminiert** (z.B. Phosphorsäureester Dimethoat)
- **einige Pestizide** werden **gut zurückgehalten** (z.B. Atrazin)
- hohe Elimination, aber teilweise wird **Grenzwert** von 0,1 µg/L **nicht erreicht**

Pestizide

Aufbereitung von PSM-haltigen Wässern

Oxidationsverfahren

Chlor

- Cl-Pestizide werden nicht oder nur in geringem Maße durch Chlor oxidiert (Ausnahme: Aldrin, Heptachlor und Parathion)
- Triazine bei geringen Chlordosen **kaum oxidierbar**

Chlordioxid

- oxidiert Pestizide nicht oder nur in **geringem Maße**

Kaliumpermanganat

- Oxidationspotential von KMnO_4 **reicht nicht** aus (Ausnahme: 2,4-DCP, Parathion und Aldrin, aber noch unbekannte Metabolite)

Ozon

- aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe werden zu **80 % eliminiert**
- HCH, Dieldrin und DDT werden bei üblichen O_3 -Konzentrationen **kaum oxidiert**
- N-Herbizide innerhalb von 20 min **keine vollständige Oxidation**
- Gehalt an **Atrazin** und **Simazin** wird durch Ozonierung **deutlich vermindert**
- Gehalt an **Atrazinabbauprodukten verändert** sich dagegen **kaum**

Pestizide

Aufbereitung von PSM-haltigen Wässern

Belüftung

- flüchtige Pestizide durch Strippverfahren **gut entfernbar**
(besonders niedermolekulare aliphatische Substanzen wie 1,2-Dichlorpropan)
→ HENRY-Konstanten

Adsorptionsverfahren

- Abschätzung über Adsorptionsisothermen
- niedermolekulare CKW's werden gut an Aktivkohle adsorbiert
- die meisten untersuchten Pestizide werden noch **besser adsorbiert**, als die bereits gut adsorbierbaren CKW's

Kornkohlefiltration

- Schütthöhe mindestens 1,5 – 2 m um Pestizidkonzentration von 2 – 3 µg/L sicher zu entfernen (Wasserdurchsatz ca. 25 – 30 m³/kg Kohle)

Pestizide

Aufbereitung von PSM-haltigen Wässern

Adsorptionsverfahren

Pulverkohleanwendung

- Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts in $t < 0,5$ h bis wenige Stunden
 - **zweistufige** Pulverkohlezugabe
 - praktische Pulverkohledosierung: $5 - 100 \text{ g/m}^3$ (10 g/m^3)
 - **Konkurrenz** durch andere organische Stoffe bedeutend
z.B. Trichloressigsäure durch Aktivkohle schlecht entfernbar
 - **thermische Regenerierung** nur bei Verfahren ohne Flockung,
sonst wird Aktivkohle deponiert oder verbrannt

Tenside

- asymmetrische Struktur: hydrophile (polare) Kopfgruppe + hydrophober (unpolarer) Kohlenwasserstoffrest
- kationische, anionische, nichtionische und amphotere Tenside
- Weltproduktion: ca. 25 Mt/a
- aus Anwendungsmuster folgt Eintrag ins Abwasser
- Folgen: Verminderung der Oberflächenspannung, Schaumbildung, Schädigung von Organismen, Mobilisierung hydrophober Substanzen durch löslichkeitsvermittelnde Wirkung, beim biologischen Abbau Sauerstoffzehrung
- biologische Abbaubarkeit bei unverzweigten Ketten besser
- Fischtoxizität steigt mit steigender Kettenlänge
- Optimum bzgl. der Kriterien Fischtoxizität, Tensidwirkung und biolog. Abbau: 10...14 C-Atome

Tenside

Anionische Tenside

- bei **guter Abwasserbehandlung** von Anionentensiden nur noch **Alkylbenzolsulfonat (LAS)** in geringen Mengen $\beta = 10 \mu\text{g/L}$ **nachweisbar**
- befinden sich in der Regel in der **wässrigen Phase**

Nichtionische Tenside

- Konzentrationen im Oberflächenwasser liegen bei $\beta = 1 - 2 \mu\text{g/L}$
- **Abbau in Kläranlagen** zu etwa 90 %

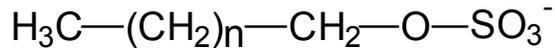
Kationische Tenside

- **kaum** im Haushalt bzw. Industrie als waschaktive Substanz **eingesetzt**
- **Weichspüler**
- mehr oder weniger **bakterizide Wirkung** (Desinfektionsmittel)
- Konzentration in Wässern $\beta = 10 \mu\text{g/L}$ (zu 90 % an **Schwebstoffen adsorbiert**)
- **biologischer Abbau** in Kläranlagen nur ca. 20 – 30 %

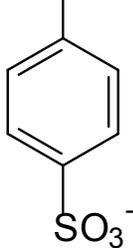
Tenside

Anionische Tenside

Fettalkoholsulfate

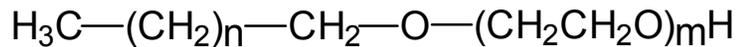


Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)



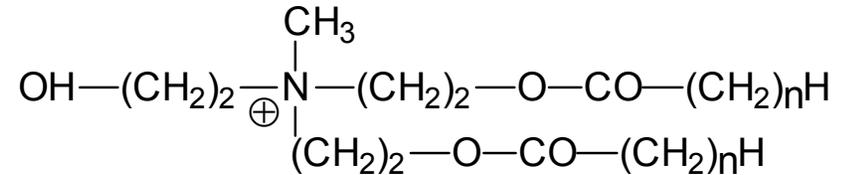
Nichtionische Tenside

Lineare Alkoholethoxylate



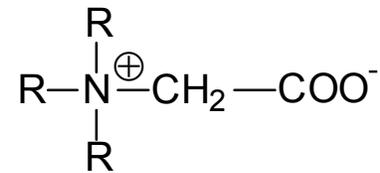
Kationische Tenside

Triethanolammoniumderivate (Esterquats)

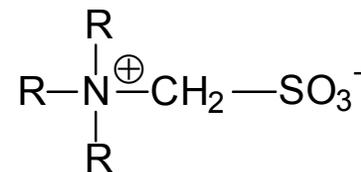


Amphotere Tenside

Betaine



Sulfobetaine



Verwendung von Tensiden

Allgemein: Herabsetzung der Oberflächenspannung durch charakteristische asymmetrische Struktur



Verwendung für die Prozesse: Waschen, Emulgieren, Dispergieren, Flotieren, Benetzen

Wasch- und Spülmittel:

Universalwaschmittel: 10-15% anionische und nichtionische Tenside, davon ca. 1/3 nichtionische

Weichspüler: kationische Tenside

Kosmetische Präparate: amphotere Tenside (Betaine)

Häusliche Abwässer enthalten wegen des Überschusses an anionischen Tenside in der Regel keine freien kationischen Tenside (Bildung von Neutralsalzen)

Waschmittelbestandteile

Zusammensetzung moderner synthetischer Textilwaschmittel

- 1) Waschaktive Substanz – **Tensid(e)**
- 2) **Waschmittelaufbaustoffe** (builders/Gerüststoffe)
 - Verstärkung der Waschwirkung
 - Alkali(poly)phosphate
 - Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3
 - Alkalisilikat (Korrosionsinhibitor), Zeolithe (Enthärter)
 - Carboxymethylzellulose (Schmutzträger, Vergrauungsinhibitor)
 - Komplexbildner (EDTA, NTA)
- 3) **Streckmittel** (Na_2SO_4)
- 4) **Spezialkomponenten** (Sonderbeigaben)
 - Bleichmittel (Perborate, Percarbonate) → Vollwaschmittel
 - optische Aufheller (Blautöner)
 - Enzyme
 - Riechstoffe u.a.

Waschmittelbestandteile

Ursachen für Haftung des Schmutzes

- elektrostatische **Aufladung**
(Textilien im Wasser negativ geladen – Schmutzteilchen positiv, stabile Haftung durch Anziehungskräfte)
 - physikalische **Adsorption**
 - **Chemisorption**
- ▶ **Überwindung der Anziehungskräfte**
- ▶ **Inschweben** des abgelösten Schmutzes (Dispersionszustand)
- | | | |
|-------|----|---------------------------------------|
| durch | a) | Tenside |
| | b) | Polyphosphate – Komplexbildner |
| | c) | Carboxymethylzellulose |

Tenside

Elimination

nichtionische Tenside mittels **Aktivkohleadsorption**

- Tenside allgemein:
 - durch **Flockung** Teilelimination
 - **biologischer Abbau** während Langsamsandfiltration und Uferfiltration

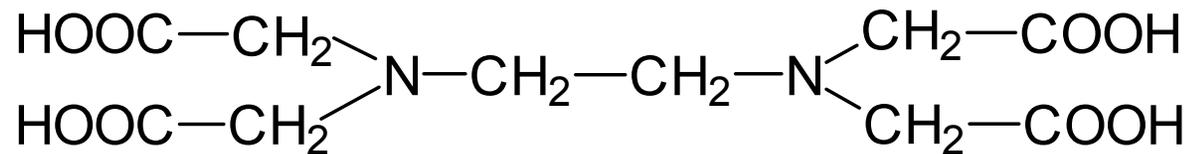
Synthetische Komplexbildner

- werden eingesetzt, um Metallionen in Lösung zu halten:
 - Prozessbäder der Galvanikindustrie
 - Maskierung von Metallionen in Photo-, Papier- und Textilindustrie
 - Wasch- und Reinigungsmittel (Verhinderung der Ausfällung von Härtebildnern, Stabilisierung des Bleichmittels Perborat)
- wichtige Substanzgruppen: Aminoessigsäuren (EDTA, NTA), Phosphonsäuren
- die Anionen dieser Säuren bilden äußerst stabile Chelatkomplexe
- biologische Abbaubarkeit relativ gering (NTA > EDTA), unvollständige Eliminierung aus dem Abwasser
- Konzentrationen in Oberflächenwässern bis 10 µg/L
- Remobilisierung von Schwermetallen aus Klärschlämmen und Sedimenten durch Komplexbildung

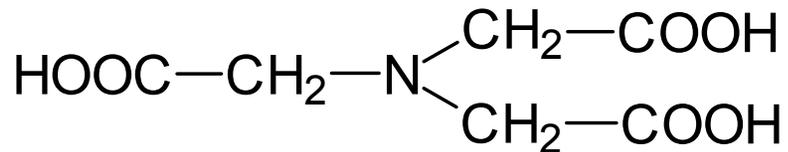
EDTA und NTA

EDTA = Ethylendiaminotetraessigsäure

NTA = Nitrilotriessigsäure

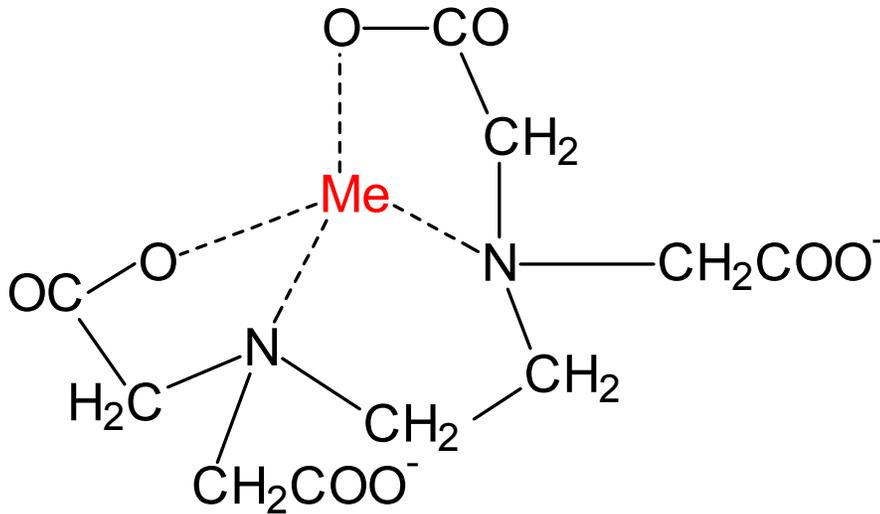


EDTA

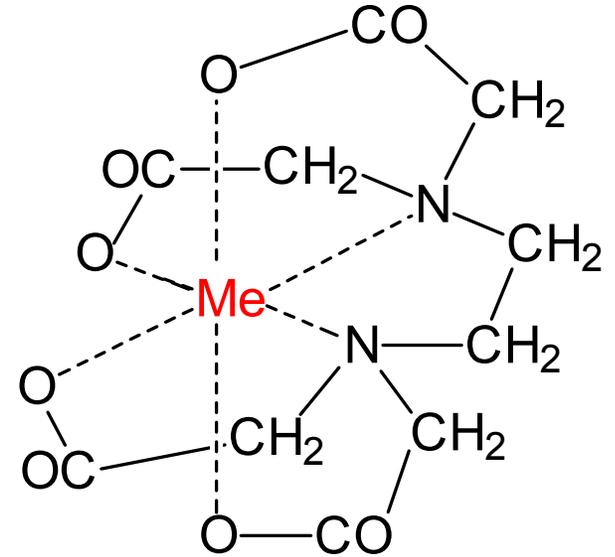


NTA

EDTA-Komplexe

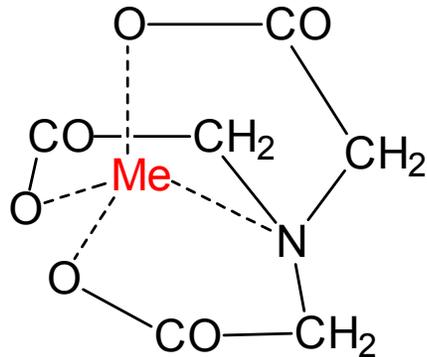
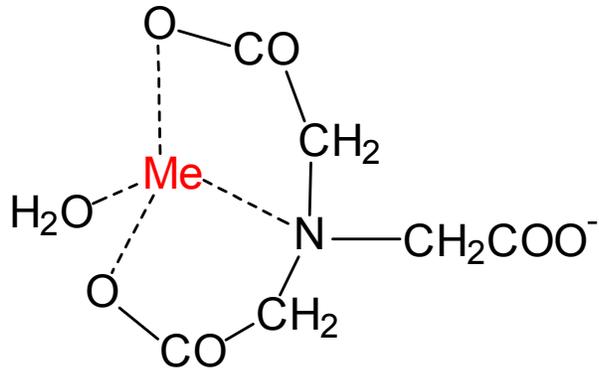


4er-Koordination (tetraedrisch)

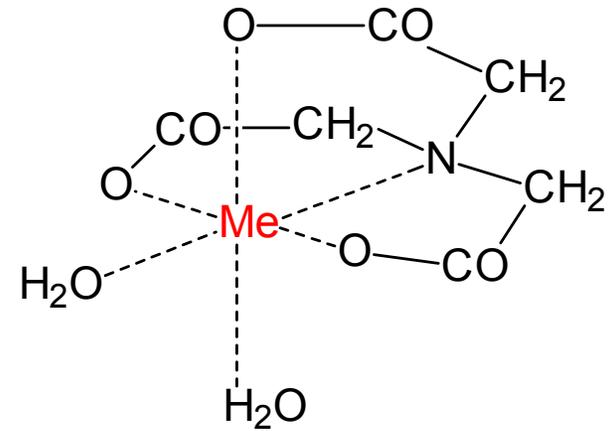


6er-Koordination (oktaedrisch)

NTA-Komplexe



4er-Koordination (tetraedrisch)



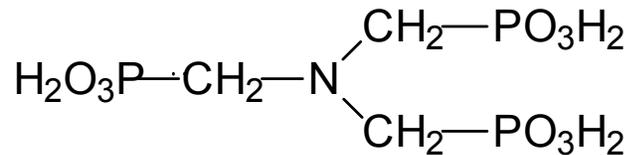
6er-Koordination (oktaedrisch)

Komplexstabilitätskonstanten

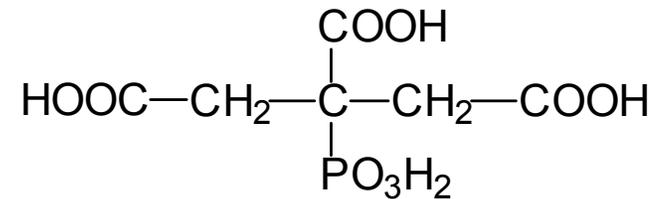
Metallion	EDTA-Komplex lg K	NTA-Komplex lg K
Pb ²⁺	18,00	11,40
Cd ²⁺	16,48	9,54
Ni ²⁺	18,60	11,51
Cu ²⁺	18,78	13,00
Zn ²⁺	16,48	10,70

Phosphonsäuren

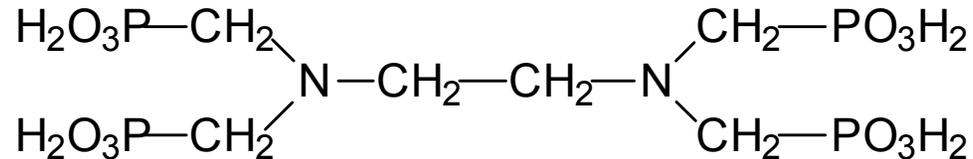
Aminotri(methylenphosphonsäure) ATMP



2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbonsäure PBTC



Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) ETMP



Emerging Pollutants - „aktuelle“ organische WIS

“Classical Pollutants”



“Emerging Pollutants”

z. B.. chlorierte Aromaten, PAK, unpolare Pestizide, LHKW, PCB ...

hoch, bereits längere Zeit untersucht (30 – 40 Jahre)

größtenteils unpolar/lipophil, hohes Akkumulationspotential; teilweise aber auch flüchtig/polarer

bewährte Routineanalytik (z. B. (HS, SPE, LLE, LC: RP-Phasen, GC)

oftmals Industrie, Havarien, Altlasten Landwirtschaft

relativ hoch, intensiv untersucht

**Kenntnisstand
Auftreten?**

Charakter?

Analytik?

Herkunft?

**Wissensstand
Verhalten/ Wirkung?**

keine neuen Stoffe!, aber erst seit „kurzem“ erfassbar (10 – 15 Jahre), zumeist niedrige Gehalte

meist polar/hydrophil, oft diverse funktionelle (basische/saure) Gruppen

Need of modern MS-techniques (LC) or derivatization (GC)

verschiedene Quellen (Haushalte – Kläranlagen, Krankenhäuser ...); polare Abbauprodukte klassischer SOC

bisher relativ niedrig

Emerging Pollutants - „aktuelle“ organische WIS

Group

Pharmaka / Diagnostika

Steroide / Hormonelle Wirkstoffe

“Personal care products”

Suchtmittel und Abbauprodukte

Flammschutzmittel

Industriechemikalien

Benzinadditive

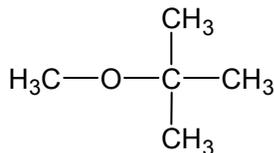
Weichmacher

Perfluorierte Verbindungen

Desinfektionsnebenprodukte

Süßstoffe

...



Example

Carbamazepin, Diclofenac, Iopamidol

Estradiol, Estron

Benzophenon, synthetische Moschusverb.

Amphetamine, Tetrahydrocannabinol

Polybromierte Diphenylether

EDTA, aromatische Sulfonate

MTBE, ETBE

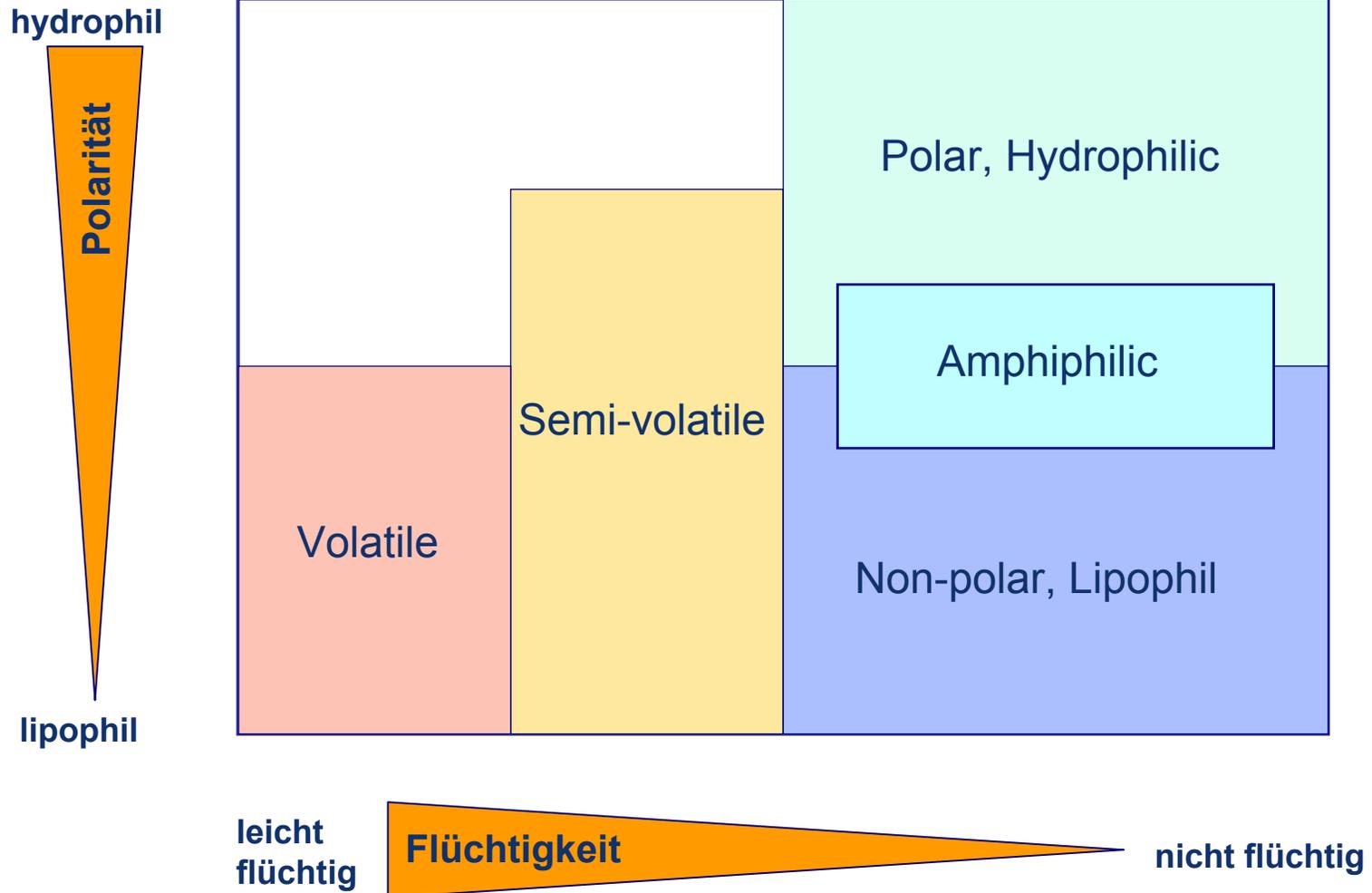
Phthalate

PFOA, PFOS

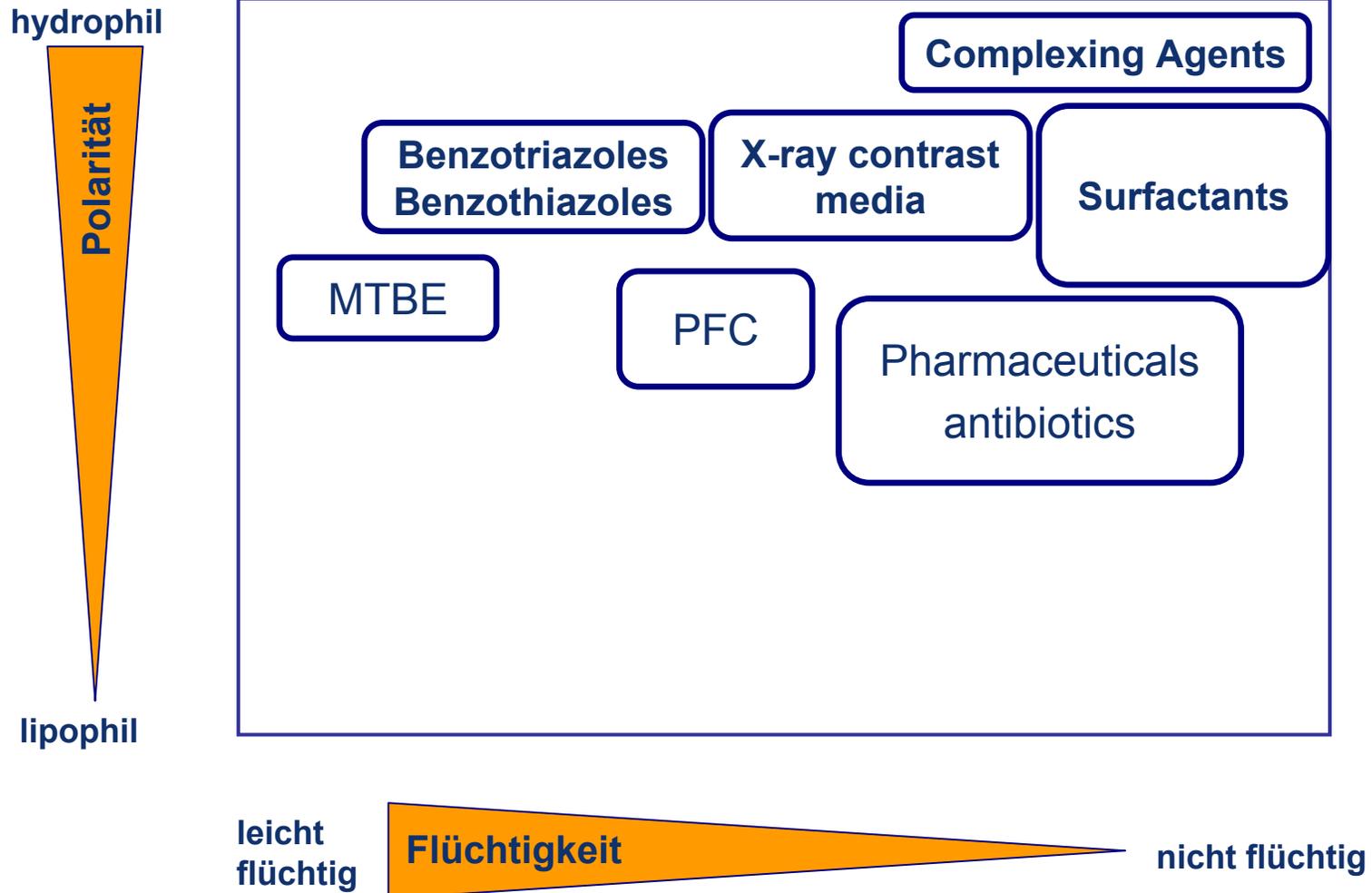
Halonitrile, bromierte / iodierte THM

Acesulfam, Sucralose

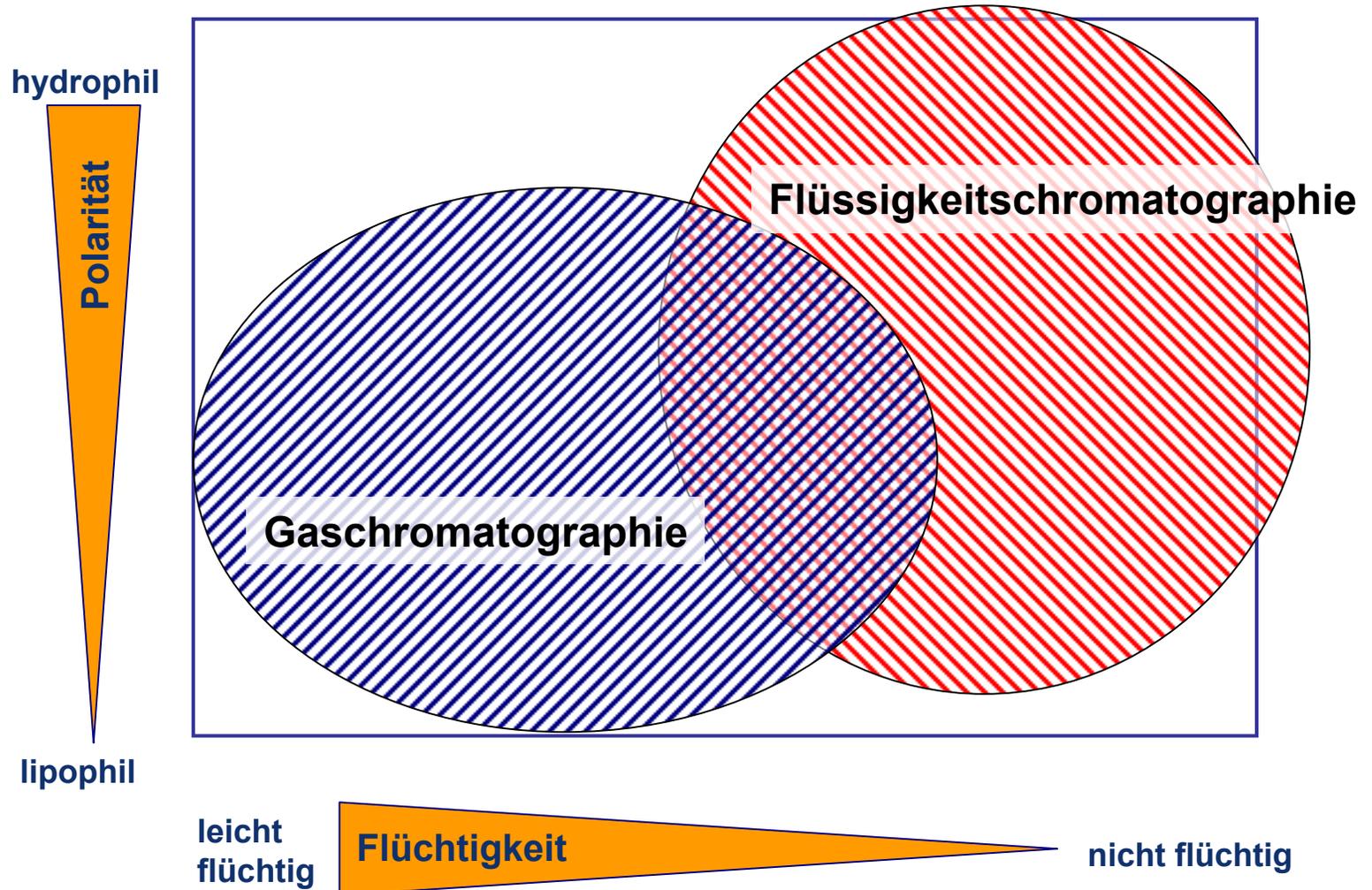
Emerging Pollutants - Klassifikation



Emerging Pollutants - Klassifikation

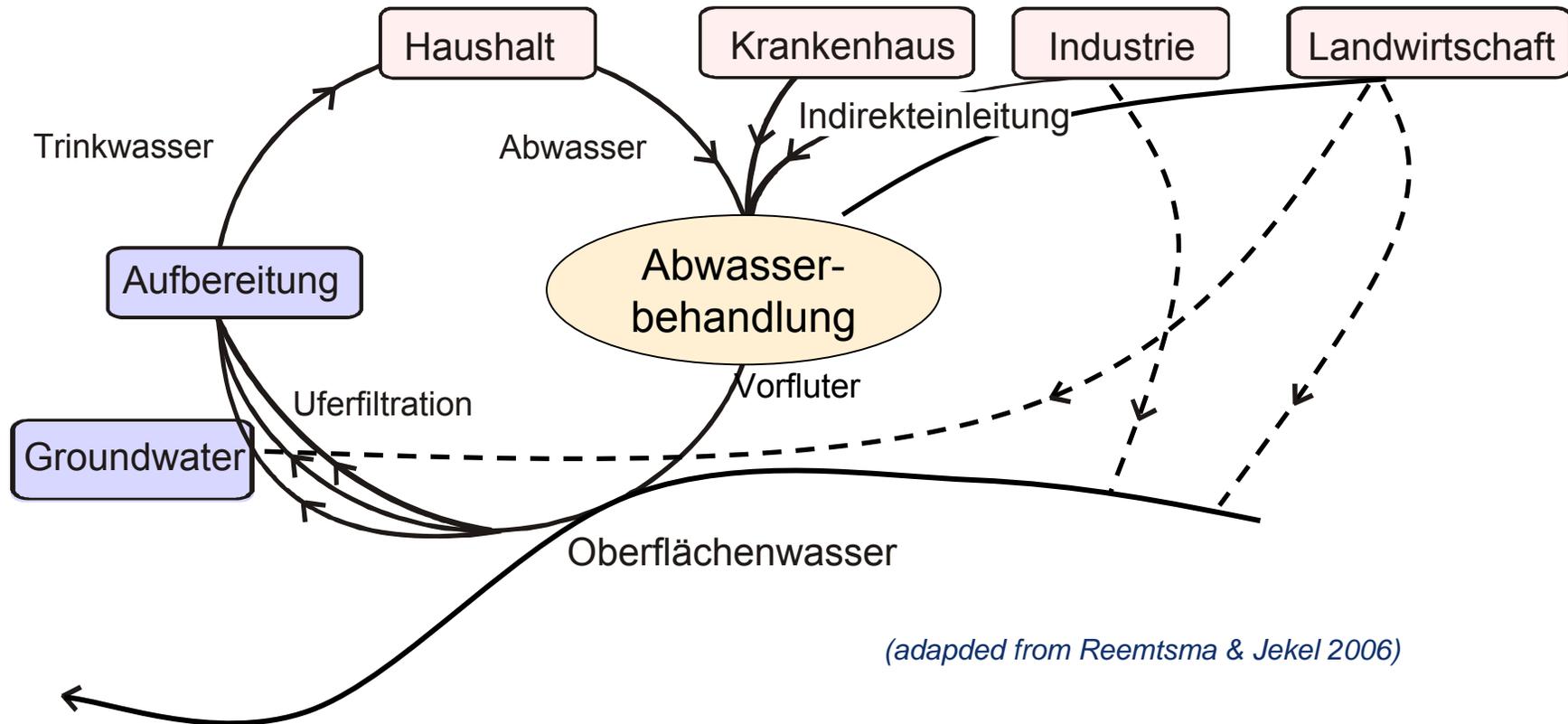


Emerging Pollutants - Klassifikation

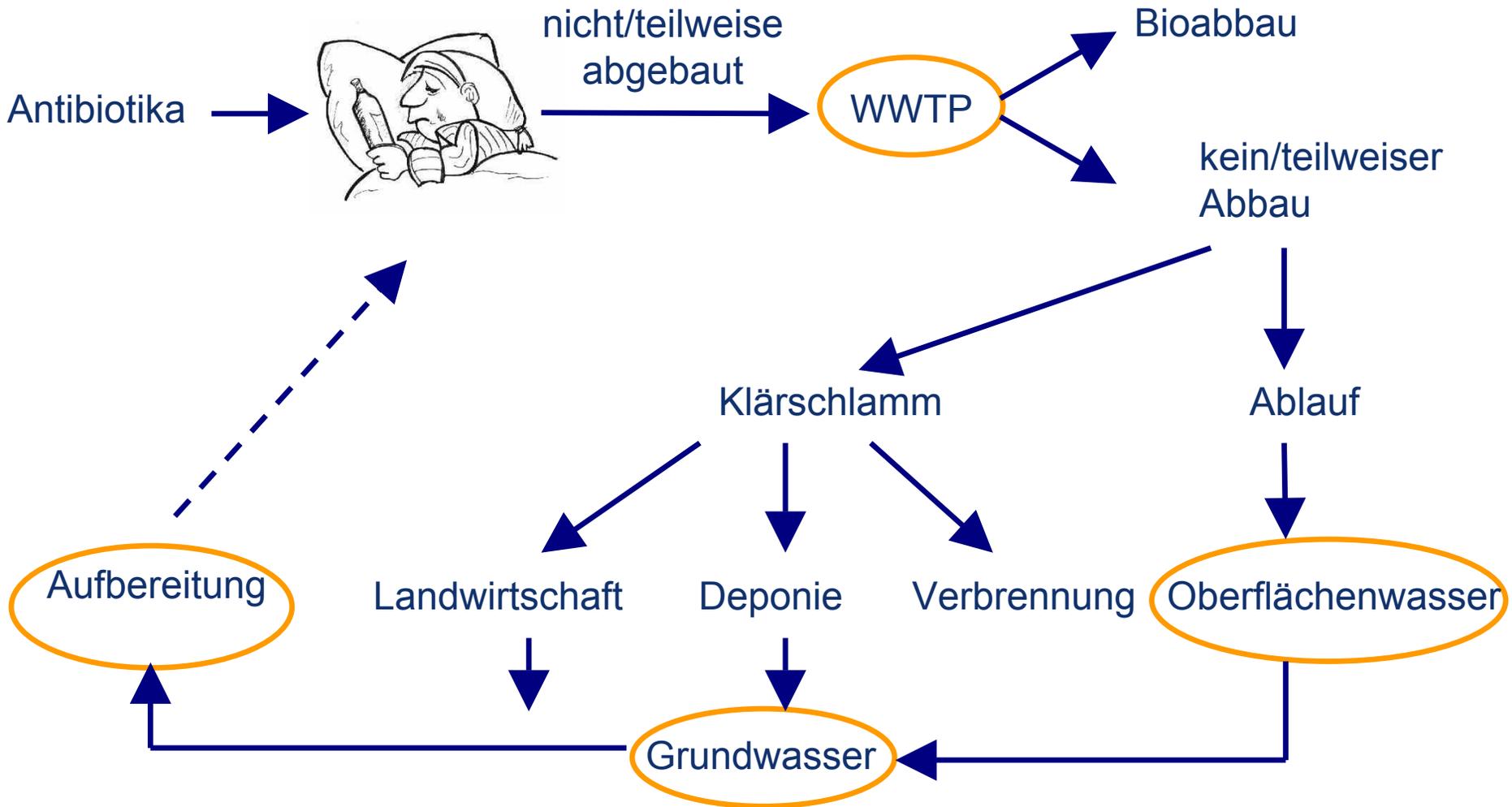


Emerging Pollutants – Quellen und Ausbreitung

Teilweise geschlossener (urbaner) Wasserkreislauf



Emerging Pollutants – Quellen und Ausbreitung



„Aktuelle“ Wasserinhaltsstoffe

Arzneimittelrückstände

Empfehlung “Bund-Länderarbeitskreis-Chemikaliensicherheit” (BLAC):
Auswahl 21 relevanter Substanzen + zusätzliche Stoffe für Gewässermonitoring*

Indikations-/Stoffgruppe	Verbindungen
Lipidsenker	Bezafibrat, Clofibrinsäure, Fenofibrinsäure
Antiepileptika	Carbamazepin
Antiphlogistika	Diclofenac, Ibuprofen, Phenazon, Propyphenazon, Naproxen
Betablocker	Bisoprolol, Metoprolol, Sotalol, Atenolol, Nadolol, Propanolol
Antibiotika	Clarithromycin, Erythromycin, Roxithromycin, Sulfamethoxazol, Sulfadimidin, Trimethoprim, Sulfadiazin
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure, Iopamidol, Iopromid, Iomeprol
Steroid	Estron, Estradiol, Ethinestradiol, Mestranol

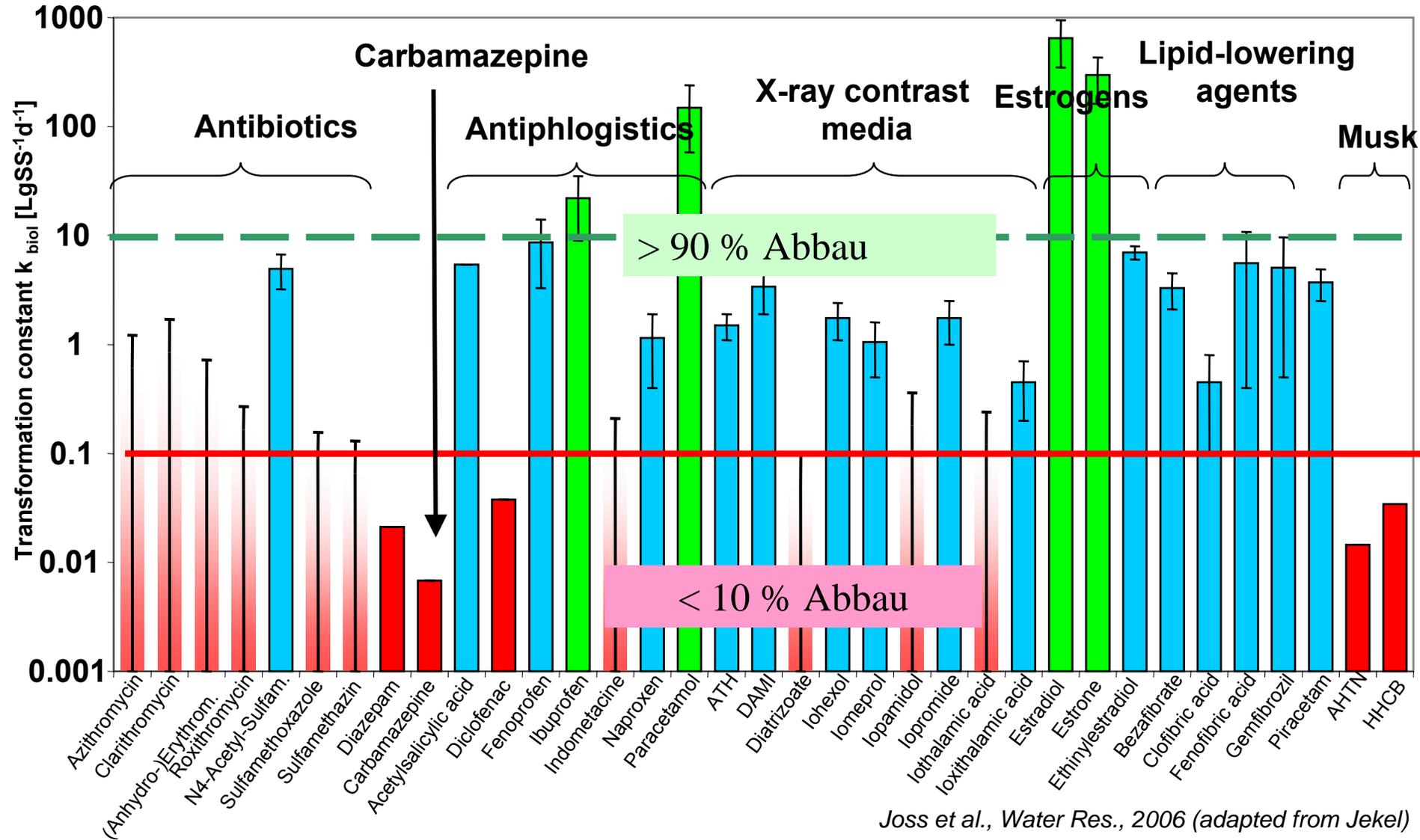
*H. Irmer et al., Arzneimittelrückstände und Gewässerschutz, In: H.H. Frimmel, M.B. Müller: Heillasten, 2006

↳ Stoffauswahl chemisch
sehr heterogen! →

→ Multikomponentemethode? am
ehesten **SPE-LC-MS(/MS)**

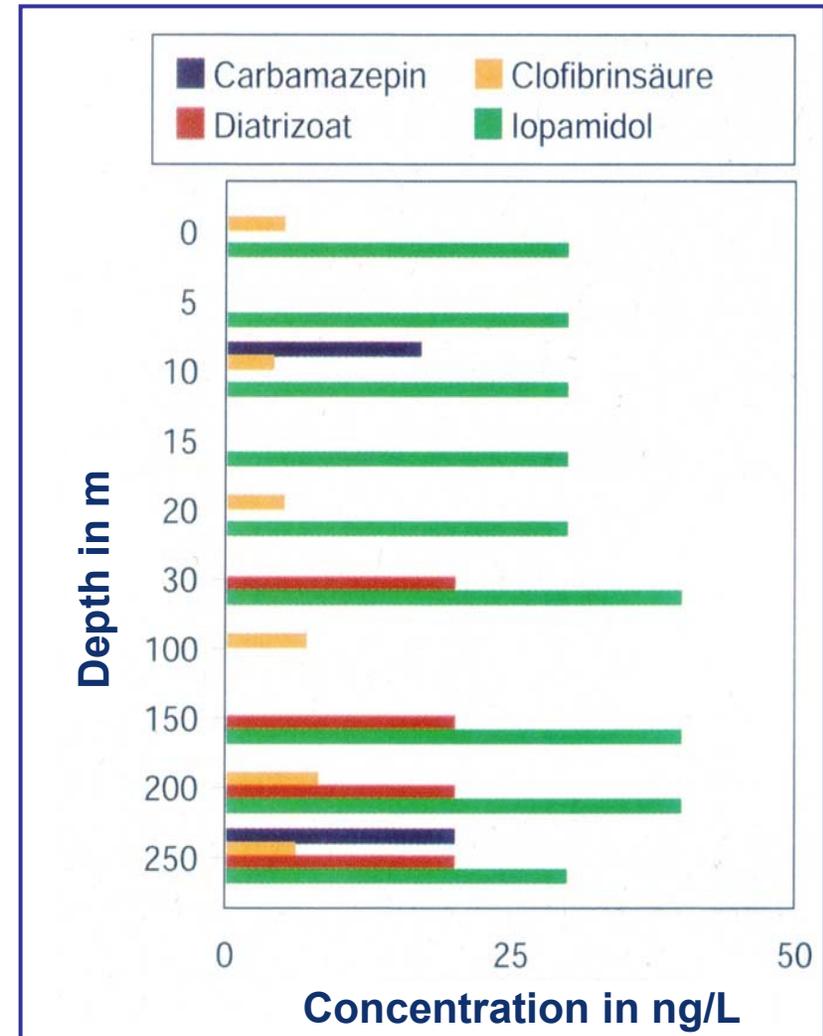
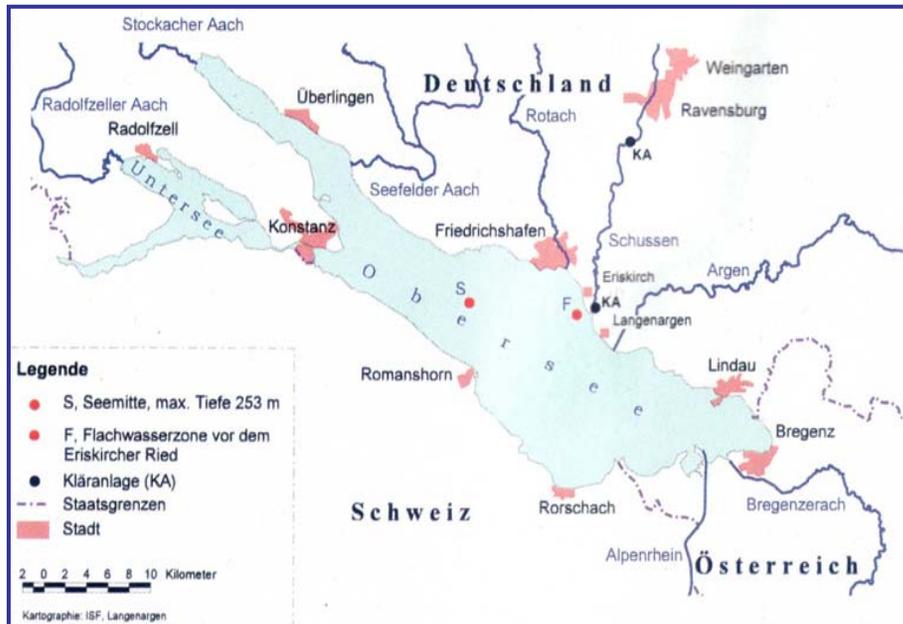
Emerging Pollutants – Auftreten im Wasserkreislauf

Abwasserbehandlung - Batch-Untersuchungen, aerober Abbau



Emerging Pollutants – Auftreten im Wasserkreislauf

Konzentration ausgewählter Pharmaka im Bodensee (2002)



(Roßknecht, H., et al., Nachrichten aus der Chemie 49, 2001)

Emerging Pollutants – Auftreten im Wasserkreislauf

Iodierte Röntgenkontrastmittel im Grundwässern; Bereich Rastatt,

(KIT in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Geologie)

	positive Befunde	positive Probenahmestellen	Maximalwerte in ng/L	
iopamidole			79	
iopromide			39	
iomeprol			1655	
amidotrizoic acid			1703	
iodipamide			< 25	
iohexole			187	
iotrolane			< 100	
iothalamic acid			238	
ioxithalamic acid		10	9	204

Emerging Pollutants – Auftreten im Wasserkreislauf

Aufbereitungsstufen – Bedeutung für die Entfernung polarer SOC

Vorteile/Grenzen

Uferfiltration



Nutzung natürlicher Prozesse / begrenzt möglich

Flockung



häufig genutzt / ungeeignet für hydrophile Stoffe

Sandfiltration



biol. Abbau / Aufenthaltszeiten oft zu kurz

Oxidation (Ozon, AOP)



effizient / formation of byproducts

Membrantechniken



Nanofiltration UO wirksam / relativ teuer

Adsorption (A-Kohle)



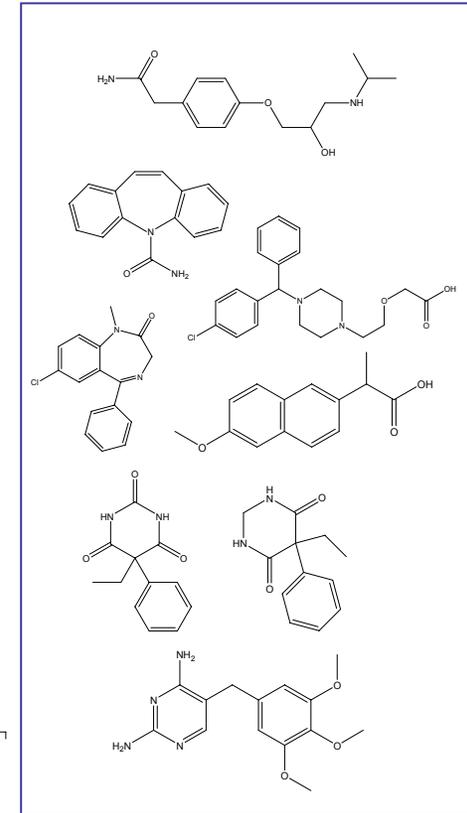
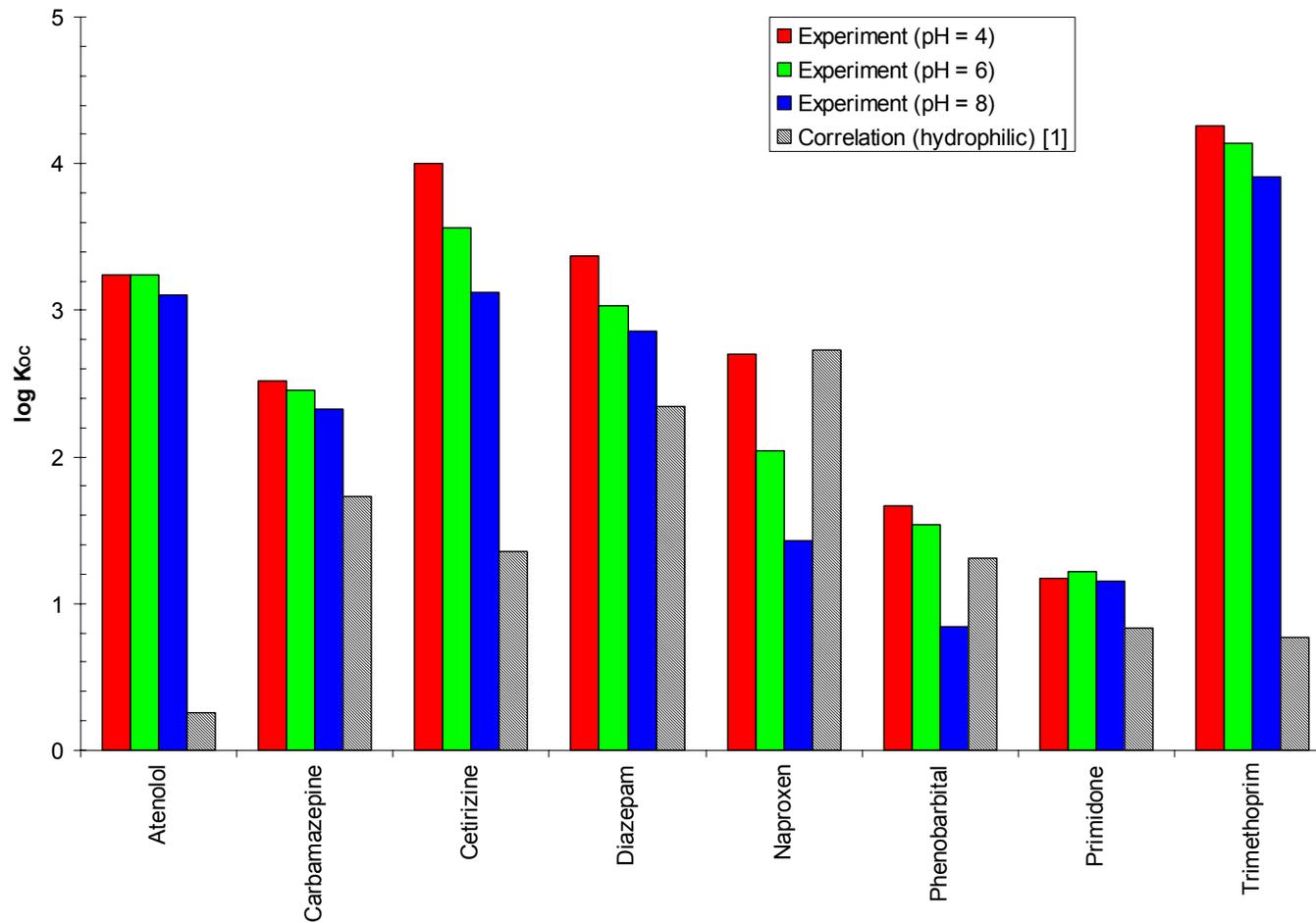
wirksam / Ausnahme: stark polare Stoffe

Hybridtechniken



effizient / noch wenig bekannt

Emerging Pollutants – Auftreten im Wasserkreislauf

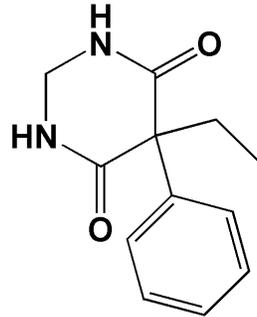


Säulenversuche zur Untersuchung des Transportverhalten polarer / z.T. ionischer Pharmaka im Untergrund (Infiltration, Uferfiltration, Bereich Grundwasser)

Polare WIS – Abschätzung Transportverhalten

$\log K_{OC} = 0,52 \log P_{OW} + 1,02$ hydrophile organische Stoffe SABLJIC et al. (1995)

Beispiel **Primidon** ($\log P_{OW} = 0,4$)
(Antiepileptikum, pK_S : 13)



$$\log K_{OC} = 1,23 \quad K_{OC} = 17$$

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (\text{z. B. für } f_{OC} = 0,001; \text{ d.h. TOC} = 1 \text{ mg/g}) \quad K_d = 0,0017 \text{ ml/g}$$

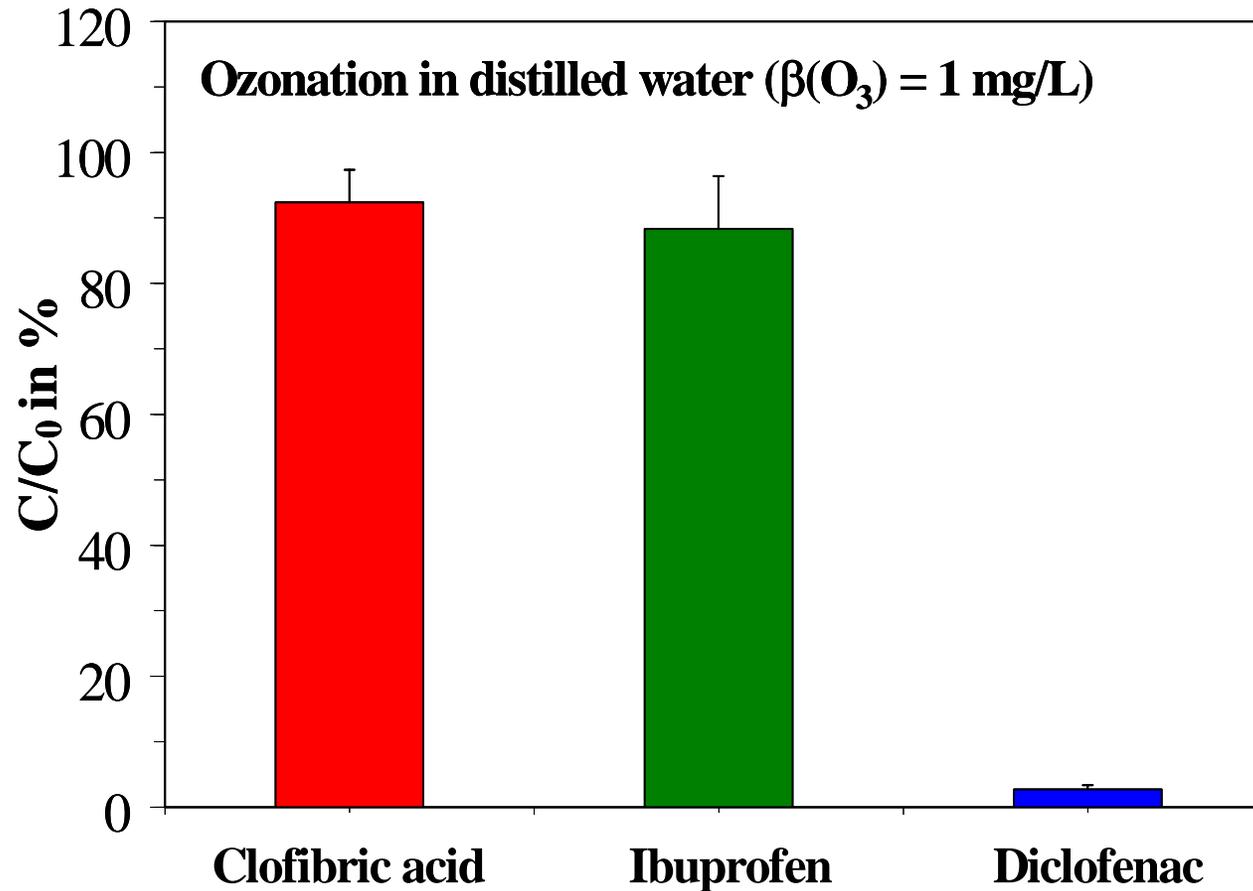
$$R_d = \frac{\rho K_d}{\varepsilon} + 1 \quad (\text{z. B. für } \rho = 1,76 \text{ g cm}^{-3}; \varepsilon = 0,35) \quad R_d = 1,0085$$

$$R_d = \frac{v_W}{v_C} \quad (\text{z. B. } v_W = 0,5 \text{ m d}^{-1}) \quad v_C = 0,496 \text{ m d}^{-1}$$

zum Vergleich: *Benzo[ghi]perylen* ($\log P_{OW} = 7,23$), $v_C = 0,09 \text{ mm d}^{-1}$
Atrazin ($\log P_{OW} = 2,64$), $v_C = 12 \text{ cm d}^{-1}$

Emerging Pollutants – Auftreten im Wasserkreislauf

Entfernbarkeit ausgewählter Pharmaka durch Oxidation mit Ozon



($C_0 = 2 \mu\text{g/L}$, $t = 10 \text{ min}$)

(Zwiener and Frimmel: *Wat. Res.* 34, 2000)

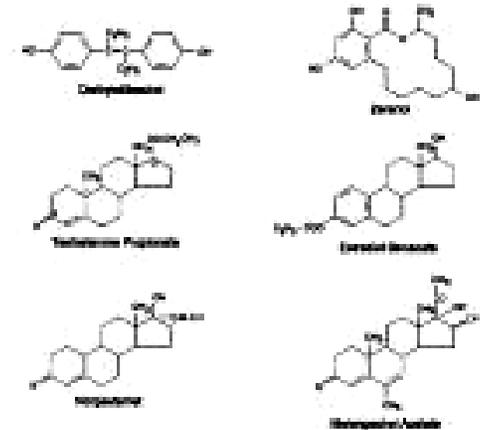
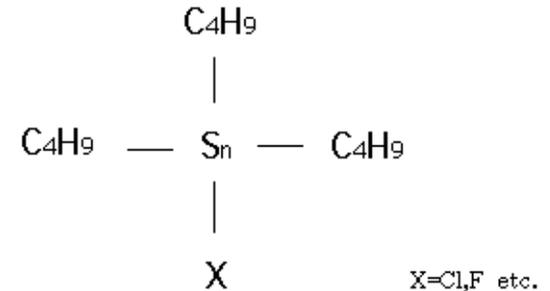
Weitere relevante Wasserinhaltsstoffe

Tributylzinnverbindungen (TBT):

Antifoulingmittel; Eintrag aus Schiffsanstrichen

Endokrine Disruptoren: hormonell wirksame Substanzen; neben pharmazeutischen Produkten (Kontrazeptiva) vor allem: längerkettige Alkylphenole (Zwischenprodukte der chemischen Industrie, Abbauprodukt der Nonylphenoethoxylate), Phthalate (ubiquitär; u.a. Weichmacher, PCB-Ersatz, Insektenrepellents, z. T. auch natürlichen Ursprungs)

structural formula of TBT

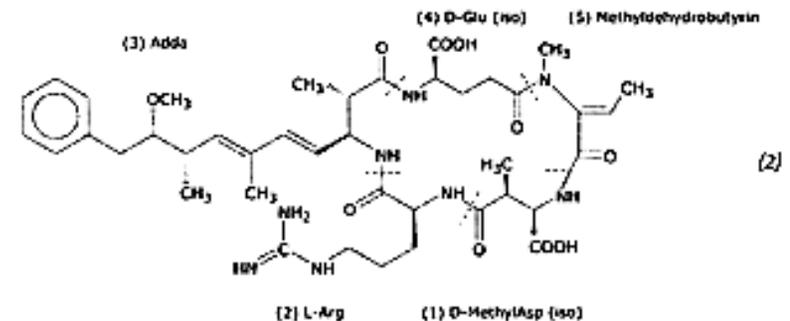
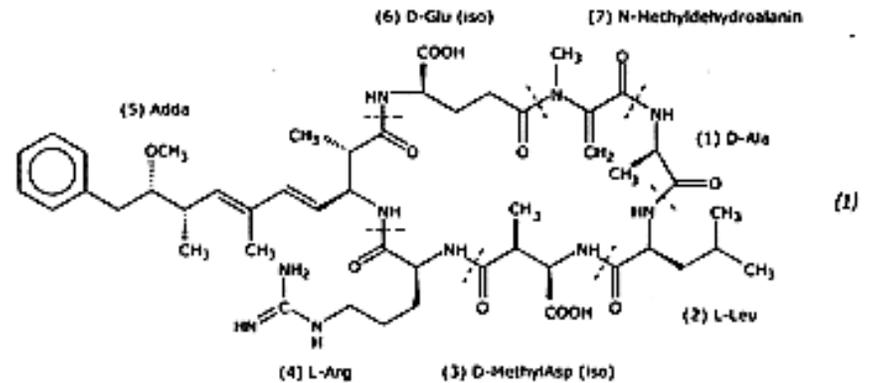


Weitere relevante Wasserinhaltsstoffe

(nur zur Information!)

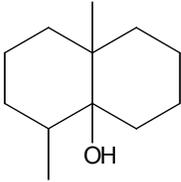
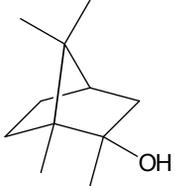
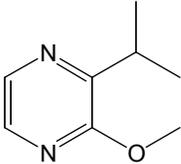
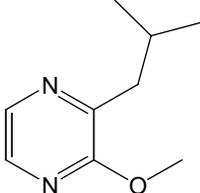
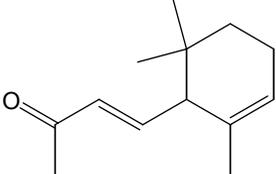
Microcystine:

Blaualgentoxine; chemisch: cyclische Heptapeptide; toxische Wirkung: Inhibition von Proteinphosphatasen, Tumorpromotoren; bisher ca. 60 Verbindungen bekannt; WHO-Grenzwert: 1 µg/L



Weitere relevante Wasserinhaltsstoffe

(nur zur
Information!)

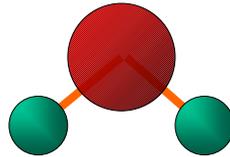
Stoff	Struktur	Geruch	GSK in ng/L	logK _{ow}	Henry-K. in mol/Pm ³	ausgewählte Massen
Geosmin		Erde	4	3,6	0,15	97, 112
2-MIB		Gras	9	3,3	0,17	95, 107
IPP		Kartoffel	3	2,4	3,2	137,152
IBP		grüner Pfeffer	5	2,9	0,2	94, 124
β-Ionon		Veilchen	9	4,3	0,01	177

Zwischenfazit: 3 x W (Was war wesentlich?)

	Kennzeichen	Umweltverhalten	Aufbereitung	Sonstiges
<u>PSMBP</u>	chemisch sehr heterogen, oft Cl,	Divers, aber allgemein: mittelpolar, mittlere Abbaubarkeit	UF, Oxidation, Adsorption	Diverse Eintragsquellen in Wasserkreislauf
<u>Tenside</u>	polare Kopfgruppe, unpolarer Rest (kationisch, anionisch, zwitter, neutral)	ändern Oberflächenspannung, wasserlöslich, mittlerweile abbaubar	Abbau, Adsorption	Waschmittelbestandteil, Industriechemikalien, aber auch PCP ...
<u>Komplexbildner</u>	LEWIS-Basen, (z.B. N-, P-haltig)	wasserlöslich, z. T. schlecht abbaubar	Oxidation (Adsorption)	Industriechemikalien
<u>Emerging Pollutants</u>	Vielzahl funktioneller Gruppen, (oft sauer / basisch)	oft sehr polar, (pseudo-)persistent	Oxidation, Adsorption, Membrantechniken	Ultraspuren, ubiquitär, KKA-Ablauf

Vorlesung Hydrochemie 2 (Wasserinhaltsstoffe)

Dr. Hilmar Börnick
Prof. Dr. Eckhard Worch



Desinfektions- und Oxidationsnebenprodukte

06/2011

Desinfektions- und Oxidationsnebenprodukte

- entstehen als Nebenprodukte bei bestimmten Stufen der Trinkwasseraufbereitung
- **Desinfektion:** Nebenproduktbildung (halogenorganische Verbindungen) insbesondere beim Einsatz von **Chlor** durch Reaktion mit NOM (Präkursoren der Nebenproduktbildung); bei Einsatz alternativer Desinfektionsmittel (**ClO₂**, **O₃**) z. T. verringerte Bildung von halogenorganischen Verbindungen, dafür aber anorganische Nebenprodukte Chlorit, Chlorat (bei Einsatz von ClO₂) bzw. Bromat (bei Einsatz von O₃)
- **Ozonung:** **Ozon** wird in der Trinkwasseraufbereitung seltener zur abschließenden Desinfektion, häufiger als Aufbereitungsstufe zur Oxidation organischer Stoffe eingesetzt, unvollständige Umsetzung insbesondere von NOM führt zu typischen Oxidationsnebenprodukten

Nebenprodukte der Chlorung

Trihalogenmethane (TVO-GW: 50 µg/L) (Trihalomethane, Haloforme, THM)

Chloroform	CHCl_3
Bromdichlormethan	CHBrCl_2
Dibromchlormethan	CHBr_2Cl
Bromoform	CHBr_3

Halogenierte Essigsäuren

Monochloressigsäure	$\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$
Dichloressigsäure	$\text{CHCl}_2\text{-COOH}$
Trichloressigsäure	$\text{CCl}_3\text{-COOH}$
Monobromessigsäure	$\text{CH}_2\text{Br-COOH}$
Dibromessigsäure	$\text{CHBr}_2\text{-COOH}$

Halogenierte Acetonitrile

Trichloracetonitril	$\text{CCl}_3\text{-CN}$
Dichloracetonitril	$\text{CHCl}_2\text{-CN}$
Bromchloracetonitril	CHBrCl-CN
Dibromacetonitril	$\text{CHBr}_2\text{-CN}$

Halogenierte Ketone

1,1,1-Trichlorpropanon	$\text{CCl}_3\text{-CO-CH}_3$
1,1-Dichlorpropanon	$\text{CHCl}_2\text{-CO-CH}_3$

Chlorphenole

2-Chlorphenol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCl}$
2,4-Dichlorphenol	$\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCl}_2$
2,4,6-Trichlorphenol	$\text{C}_6\text{H}_2\text{OHCl}_3$

Anorganische Nebenprodukte

Chlorat	ClO_3^-
Chlorit	ClO_2^-
Bromat	BrO_3^-
Iodat	IO_3^-

Organische Oxidationsnebenprodukte

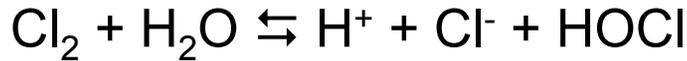
Aldehyde

Formaldehyd	HCHO
Acetaldehyd	CH_3CHO
Hexanal	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$
Heptanal	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$

Carbonsäuren

Hexansäure	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$
Heptansäure	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$

Trinkwasserchlorung



- Cl_2 , HOCl, $\text{ClO}^- \Rightarrow$ „freies Chlor“, wirksame Oxidations-/Desinfektionsmittel (oxidative Zerstörung von Enzymen in den Zellen)
- Chlordosierung: 0,3...1 g/m³,
- Restchlor nach Aufbereitung: 0,1 mg/L
- unerwünschte Nebenreaktion:

Chlorierung organischer Verbindungen

Desinfektionsnebenprodukte

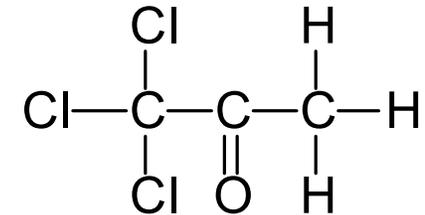
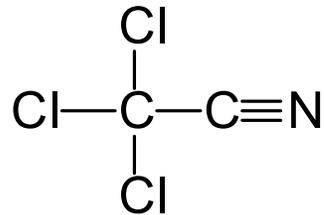
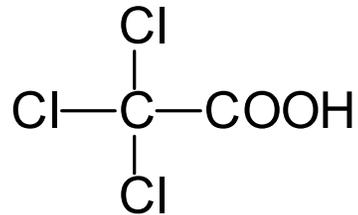
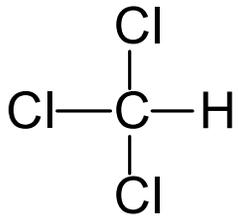
Typische Vertreter verschiedener Verbindungsklassen

Chlormethane

Chloressigsäuren

Chloracetonitrile

Chlorketone



Chloroform
(Trichlormethan)

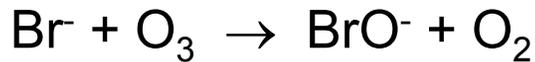
Trichloressigsäure

Trichloracetonitril

1,1,1-Trichlorpropanon

Bromorganische Verbindungen

Bildung bromorganischer Verbindungen bei der **Ozonung** von Trinkwasser

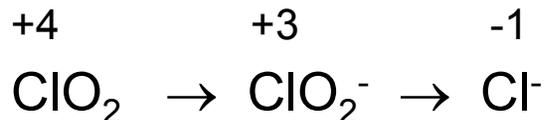


Bildung bromorganischer Verbindungen bei der **Chlorung** von Trinkwasser



Desinfektion mit Chlordioxid

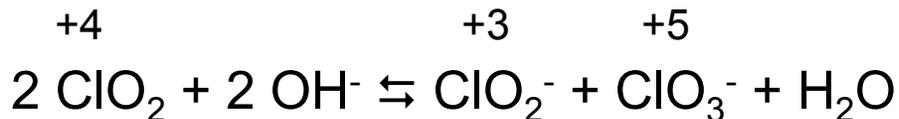
- keine Haloformbildung
- insgesamt geringere Bildung halogenorganischer Verbindungen, aber keine vollständige Vermeidung
- ClO_2 ist instabil \Rightarrow Herstellung vor Ort, höherer betrieblicher Aufwand im Vergleich zu Cl_2
- Bildung von Chlorit und Chlorat (gelten als Methämoglobinämie verursachend)
- Bildung von Chlorit durch Reduktion des Oxidationsmittels ClO_2



daher Anwendungsdosis: ClO_2 : $< 0,4 \text{ mg/L}$

Grenzwerte nach Aufbereitung: ClO_2 : $0,2 \text{ mg/L}$, ClO_2^- : $0,2 \text{ mg/L}$

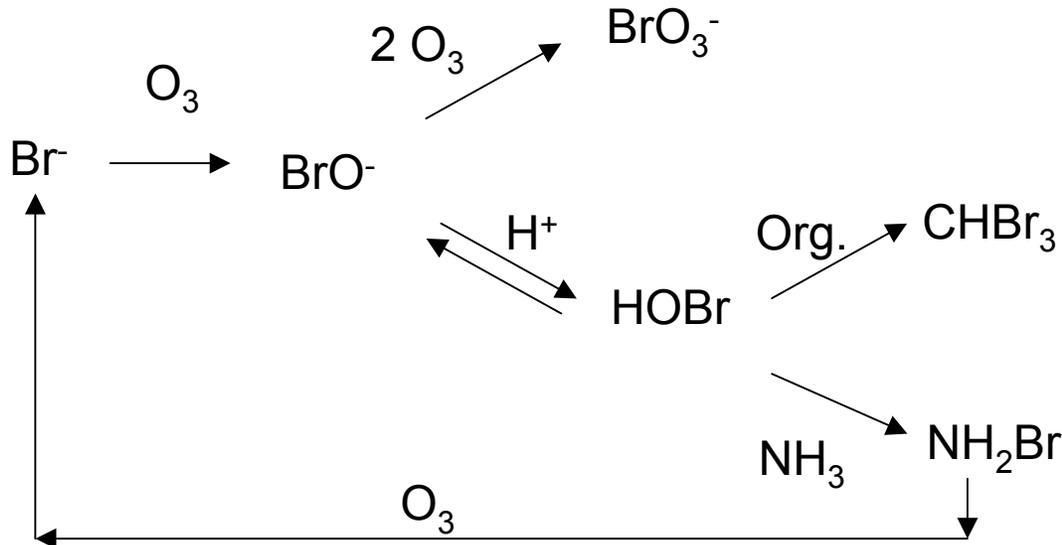
- Bildung von Chlorit und Chlorat durch Zersetzung von ClO_2 (Redoxdisproportionierung):



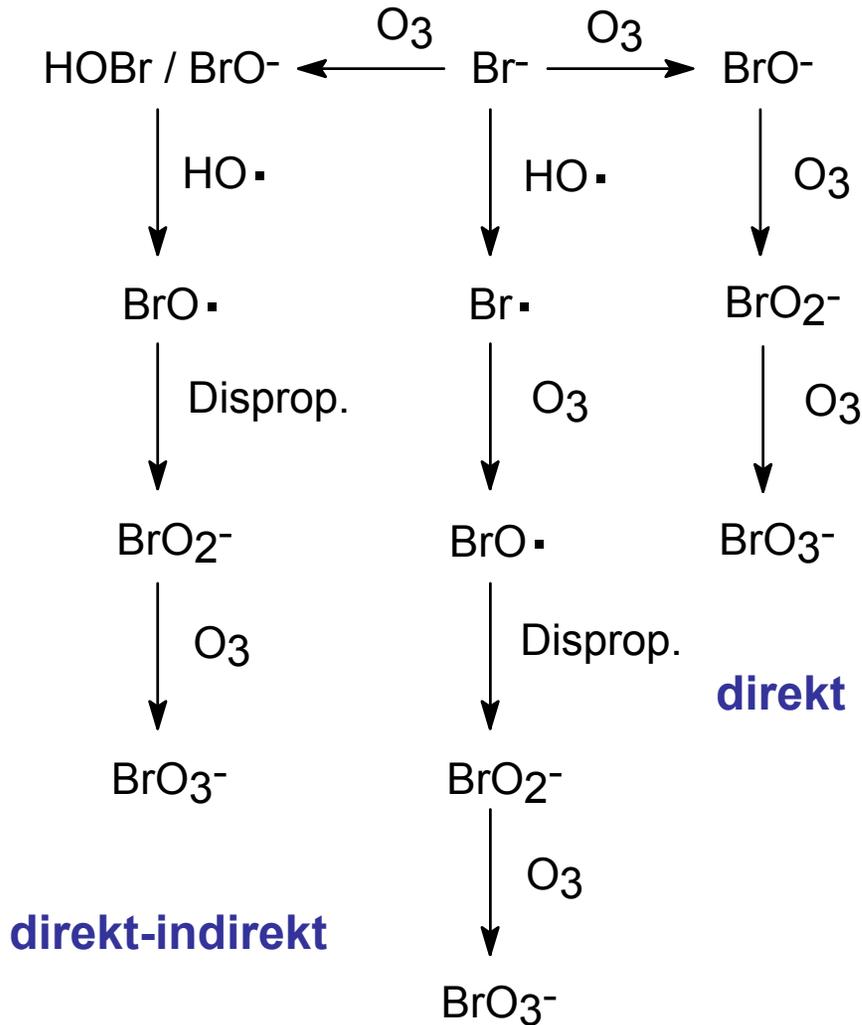
Oxidation/Desinfektion mit Ozon

- O_3 : hohe Reaktivität, geringe Stabilität, als Desinfektionsmittel **keine Depotwirkung!**
- Oxidation des im Rohwasser vorhandenen Bromids führt zu Bromat und bromorganischen Verbindungen
- außerdem Bildung von Oxidationsnebenprodukten

Allgemeines Reaktionsschema:



Bildung von Bromat bei der Ozonung



Reaktionswege der Bromidoxidation

- direkt-indirekt
- indirekt-direkt
- direkt

Direkte Oxidation:

Oxidation durch Ozon

Indirekte Oxidation:

Oxidation durch OH-Radikale, die durch O_3 gebildet werden (Bildung von OH-Radikalen bevorzugt bei höheren pH -Werten)