

Originalarbeiten

Azo-Verbindungen

– Halbstufenpotentiale als Maß für das abiotische Abbaupotential in anaeroben Systemen

K.-W. Schramm*, D. Lenoir, S. Peiffer**, O. Hutzinger

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth

Zusammenfassung. Die Ermittlung von Halbstufenpotentialen mittels differentieller Puls polarographie erlaubt die Klassifizierung von Azoverbindungen hinsichtlich der abiotischen Abbaubarkeit durch Reduktion. Eine Einteilung von leichter und schwerer abbaubaren Substanzen mit dieser Gruppierung wird auf dieser Basis möglich.

Einleitung

Azo-Verbindungen finden vielfältige Anwendungen in der Organischen Chemie. Einerseits ist eine große Gruppe der Farbstoffe mit diesem Chromophor ausgerüstet [1,2], andererseits wurde die fungizide Wirkung spezieller Derivate dieser Gruppierung ausgenutzt. Weiterhin sind viele Vorstufen wie Azobenzol etc. bekannt. Diese Stoffe gelangen hauptsächlich über Abwasserwege, aber auch über die Atmosphäre in die Umwelt. Weitere Quellen in der Umwelt bestehen in der photochemischen [3] oder enzymatischen [4] Bildung aus aromatischen Aminen. Dort sowie auf dem Weg durch die Abwasserbehandlung gilt es, das Potential ab dem Abbaueintritt zu bestimmen und ggf. sogar einzustellen.

Experimentelles

Abbautests in biologischen Testanlagen, aerob

In belichteten und belüfteten 2 l Steilbrustflaschen wurden durch unterschiedliche Futtermengen [6] verschiedene Biomassen eingestellt. Die Anlagen wurden zu Beginn des Versuches mit einem Mischinokulum (10 ml) aus Oberflächengewässern, Wald- und Gartenerde angeimpft. Wöchentlich wurde eine Futtererhaltungsgabe in die Anlagen appliziert.

Abbautests in biologischen Testanlagen, anaerob

In 4 verschiedenen und mit N₂ begasten 2 l Steilbrustflaschen wurden mit verschiedenen Futtermengen (s.o.) eben-

so unterschiedliche Biomassen eingestellt. Diese Anlagen erhielten zu Anfang ein Mischinokulum (10 ml) aus Faulturmschlamm und anaerobem Teichwasser.

Abbautest in reduzierendem wässrigem Medium

10 ml reduzierendes Medium aus einem Müllfermenter wurde mit 1 ml einer mit N₂ entlüfteten 1000 ppm Lösung des betreffenden Farbstoffes versetzt. Die Kontrolle wurde mit HgCl₂ sterilisiert.

Messung der biologischen Aktivität (ATP)

ATP wurde als Parameter für die biologische Aktivität nach der Methode von Stephens und Shultz [7] ermittelt.

Messung von Redoxpotentialen

Redoxpotentiale in Bioabbau-Testanlagen wurden mit einer Pt-Halbkette gegen Ag^o/AgCl/KCl Halbkette gemessen.

Messung von Halbstufenpotentialen

Halbstufenpotentiale [5] der verschiedenen Stoffe wurden mit 100 bzw. 1000 ppm Lösungen verschiedener pH-Puffer (Merck) an einem Polarekord E 506 Polarographen mit HMDE-Elektrode ER 290 (Metrohm) bestimmt.

Ergebnisse

Die untersuchten Stoffe sind in → Abb. 1 zusammengefaßt.

Abb. 1: Aerober Abbau wurde mit RR4-OH durchgeführt. Es ließ sich keine Abbautendenz über 1000 h feststellen (→ Abb. 2).

Abb. 2: In anaeroben Systemen wurde dieser Stoff jedoch abgebaut, was mit dem Verlust der Farbe einhergeht. Tabelle 1 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten sowie die dazugehörigen ATP-Gehalte der Testanlagen. In einigen Anlagen wurde nach dem Abbautest das Redoxpotential gemessen.

* Korrespondenz: Dr. Karl-Werner Schramm

** Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth

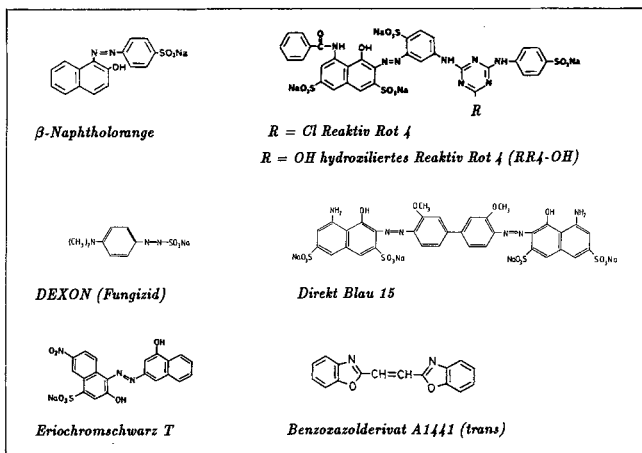


Abb. 1: Strukturen der Chemikalien, deren Halbstufenpotentiale mittels differentieller Puls polarographie ermittelt wurden.

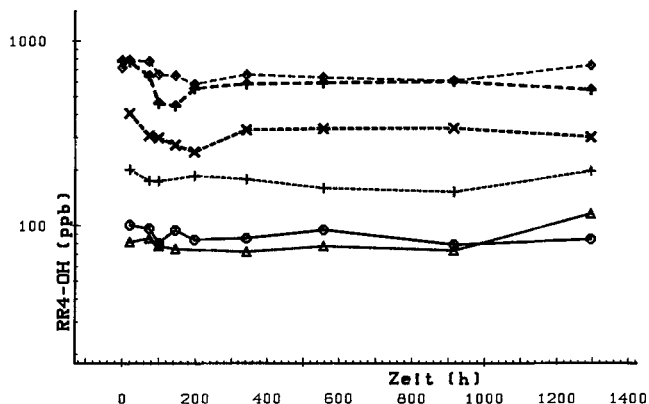


Abb. 2: Aerobes Bioabbauverhalten von RR4-OH in wässrigen Ökosystemen verschiedener ATP-Konzentrationen in ppb. Standardabweichung in Klammern.

○—○ 1.18 (0,53) △—△ 5.54 (1.18) +----+ 21,0 (6.60)
 x----x 186.4 (99.1) --- 12.2 (213.0) ↑-----↑ 736.8 (58.5)

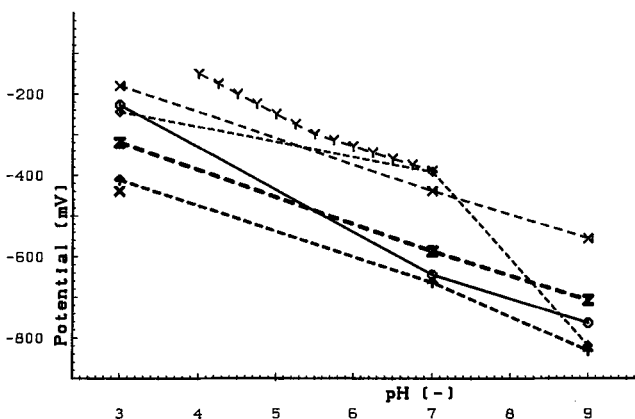


Abb. 3: Halbstufenpotentiale von Azo-Farbstoffen und einem Benzoxazolderivat (A1441) in Abhängigkeit vom pH-Wert. ENVIRON zeigt mögliche Redoxpotentiale in der Umwelt.

○—○ RR4 x----x A1441 ---- Dexon
 ↑-----↑ Direkt blau 15 x- - - x Eriochromschwarz z-----z Naphtholorange
 y-----y ENVIRON

Tabelle 1: ATP-Gehalte, Abbaukonstanten und Redoxpotentiale in den anaeroben Testanlagen während des Abbauersuches mit RR4-OH.

ATP-Konzentration (ppb)	Abbaukonstante (h^{-1})	Redoxpotential (mV)
0.25 - 1	-	-
78 ± 28	$-3.53 \cdot 10^{-3}$	-
108 ± 56	$-8.43 \cdot 10^{-3}$	-22
220 ± 103	$-6.47 \cdot 10^{-3}$	-48
1200 ± 457	-	+39

Tabelle 1:

Es liegt kein Zusammenhang zwischen ATP und der Abbaukonstante nahe. Hingegen läßt das Redoxpotential darauf schließen, daß Elektronendonatoren vorhanden sind, welche die Reduktion der Azogruppe ermöglichen. Dieses ergibt auch die gleichzeitig beobachtete Entfärbung von β -Naphtholorange in der potenten Probe und in der $HgCl_2$ Kontrolle. Diese Tatsache gab Anlaß zur Bestimmung der Halbstufenpotentiale verschiedener Azoverbindungen (\rightarrow Abb. 1) und deren pH-Abhängigkeit. Abb. 3 zeigt diese Ergebnisse sowie eine „Ökosystemkennlinie“ der Potentiale, die von heterotrophen Organismenkonsortien eingestellt werden können [8]. Weiterhin gelingt die Reduktion aller Azoverbindungen mit $Na_2S_2O_4$, jedoch A1441 reagiert nicht. Weitere Redoxsysteme, die eine Reduktion der Azogruppe ermöglichen, sind FeS/HCl , FeS/CH_3COOH und FeS/H_2SO_4 . A1441 kann mit dem Zn/HCl -System umgesetzt werden.

Diskussion

Obwohl die Halbstufenpotentiale der untersuchten Stoffe alle im gleichen Bereich liegen, zeigen sich gewisse Unterschiede (\rightarrow Abb. 3), die für die Auswahl und die Behandlung der Stoffe im Abwasser [9] wie auch für das Abbauverhalten in der Umwelt von Bedeutung sind. Die kurzen Schnelltests zur Abbaubarkeit in reduzierten wässrigen Medien und die gemessenen Zusammenhänge für RR4-OH in anaeroben Systemen zeigen, daß die abiotische Reduktion der Azogruppe nicht nur an der Kathode abläuft, sondern auch in natürlichen Systemen. Das Benzoxazolderivat zeichnet sich durch seine hohe Stabilität in der polarographischen Zelle aus. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen aus qualitativen nachchemischen Untersuchungen.

Danksagung

A. HAUKE sei gedankt für die Durchführung der Halbstufenpotentialmessungen. Dr. BRANDLOW (GSF) und Dr. ANLIKER (ETAD) überließen die untersuchten Substanzen. Das Umweltbundesamt (UBA) stellte den finanziellen Rahmen dieser Untersuchung.

Literatur

[1] Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie 15, Verband der Chemischen Industrie, Karlstr. 21, 6000 Frankfurt 1, Oehms Druck, 2. Aufl. (1986)

- [2] H. ZOLLINGER: Color Chemistry, N.Y., VCH Publishers (1987)
- [3] G. SUNDSTRÖM; L. O. RUZO: Photochemical Transformations of Pollutants in Water, in Aquatic Pollutants. O. HUTZINGER; L. H. VAN LELYVELD; B.C. ZOETEMAN (Hrsg.). Pergamon, Frankfurt, S. 205 – 222 (1978)
- [4] K. E. SIMMONS; R.D. MINARD; J.-M. BOLLAG: Oligomerization of 4-Chloroaniline by Oxyreductases. Environ. Sci. Technol. 10, S. 999 – 1003 (1987)
- [5] F. G. THOMAS; K. G. BOTO: The Electrochemistry of Azoxy, Azo and Hydrazo Compounds, in S. PATAI, (Hrsg.): Teil 1, Kap. 12, S. 443 – 493 (1975)
- [6] G. DREWS: Mikrobiologisches Praktikum für Naturwissenschaftler Springer, Berlin, S. 10 (1968)
- [7] D. W. STEPHENS; D. J. SCHULTZ: Extraction and Analysis of Adenosine Triphosphate from Aquatic Environments, NTIS, PB 81 – 216798, US Geological Survey, Walter Resources Division, MS 39529 (1981)
- [8] L. G. M. BAAS – BECKING; I. R. KAPLAN; D. MOORE: Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials J. Geology 68, S. 243 – 285 (1960)
- [9] M. S. E. ABDO; R. S. AL – AMEERI: Anodic Oxidation of a Direct Dye in an Electrochemical Reactor J. Environ. Health. 1, S. 27 – 45 (1987)

Eingegangen: 23. 02. 1989

Kurzmitteilung

Dimethoat

– Ökochemisches Verhalten in aquatischen Labormikroökosystemen

K.-D. Wenzel, L. Weißflog, D. Martinetz, R. Grahl, W. Dedek, K. Lohs

Forschungsstelle für Chemische Toxikologie der AdW der DDR, Leipzig, DDR – 7050

Dimethoat [1] (O,O-Dimethyl-S-(2-oxo-3-aza-butyl)-dithiophosphat, CAS-Nr. 60-51-5) ist ein bereits langjährig im Acker-, Gemüse-, Obst- und Zierpflanzenbau sowie in Spezialkulturen eingesetztes systemisches Insektizid und Akarizid. In Wasser lösen sich 2,5 % der reinen Verbindung. In pflanzlichem Material erfolgt zum einen Oxidation zum Thiolphosphat, zum anderen Hydrolyse zu O,O-Dimethyl-dithiophosphorsäure, -thiolphosphorsäure und -phosphorsäure.

Über das Verhalten von Dimethoat in komplexeren aquatischen Ökosystemen bzw. Modellökosystemen ist bislang wenig bekannt.

In geschlossenen aquatischen Labormikroökosystemen wurden die Verteilung von Dimethoat [O,O-Dimethyl-S-(2-oxo-3-azabutyl)-dithiophosphat; $^{14}\text{C-OCH}_3$ markiert, 3ppm] zwischen Wasser, Wasserpflanzen (*Myriophyllum verticillatum*) und zwei unterschiedlichen Seesedimenten (dystropher, eutropher Humussee und mesotropher Klarwassersee) sowie der Abbau über einen Zeitraum von 42 Tagen untersucht. Im Wasser des modellierten dystrophen, eutrophen Humussees waren nach 42 Versuchstagen noch 59,5 % der eingesetzten Aktivität ($t_{1/2} = 47$ d) nachweisbar, im Wasser des mesotrophen Klarwassersees noch 47 % ($t_{1/2} = 37$ d). Auch bei den Metabolisierungsraten und den Metaboliten (Dimethoxon und Abbauprodukte) traten Unterschiede auf. Ab 7. – 10. Versuchstag war vermehrtes Algenwachstum zu verzeichnen.

Die Bindung an den Sedimenten (insgesamt 1,5 – 2,2 % der eingesetzten Aktivität) war ebenfalls vom Sedimenttyp abhängig, während bei den frei schwimmenden Wasserpflanzen keine signifikanten Unterschiede im aufgenommenen ^{14}C , wohl aber in der qualitativen Zusammensetzung des extrahierbaren Anteils bestanden. Bemerkenswert ist auch ein relativ hoher Anteil an gebundenen Rückständen (etwa 4 % des eingesetzten ^{14}C) in den Wasserpflanzen.

Das durch Abbauprozesse gebildete und aus dem System austretende $^{14}\text{C} - \text{CO}_2$ wurde in den erwarteten Mengen nachgewiesen.

Schlußfolgerungen

Bei einem havariebedingten Eintrag in Gewässer, Kanäle oder Seen wird auf Grund der Untersuchungen in einem komplexen aquatischen Labormikroökosystem Dimethoat nach 42 Versuchstagen mit einer Halbwertszeit von 47 d in einem modellierten dystrophen Humussee, und von 37 d in einem modellierten mesotrophen Klarwassersee abgebaut.

Gefahren für Grundwasser und Uferfiltrate sind nicht auszuschließen.

Die Freisetzung von Phosphat infolge der Metabolisierung des Dimethoats dürfte in phosphatlimitierten Gewässern zu einer Verstärkung des Algenwachstums führen.

Literatur

- [1] W. PERKOW: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Verlag P. PAREY, Berlin und Hamburg (1982)
- W. DEDEK; R. GRAHL: Synthesen von $^{14}\text{C-CH}_3\text{O}$ -markierten phosphororganischen Insektiziden aus $^{14}\text{C-CH}_3\text{OH}$. Isotopenpraxis 9, 294 – 295 (1973)
- W. DEDEK; K. – D. WENZEL; F. LUFT; H. OBERLÄNDER; B. MOTHES: Preconcentration of hydrophilic pesticides from aqueous solutions and extraction of residues using the polymeric sorbent wofatit Y 77. Fresenius Z. Anal. Chem. 328, 484 (1987)
- D. MARTINETZ; K. – D. WENZEL; L. WEISSFLOG; R. GRAHL; K. LOHS; W. DEDEK: 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure: Ökochemisches Verhalten in aquatischen Labormikroökosystemen. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 1, 16 (1989)
- L. WEISSFLOG; D. MARTINETZ; K. – D. WENZEL; K. LOHS: Zur Erstellung und dem Versuchsablauf in einem komplexen aquatischen Labormikroökosystem. Chem. Techn. (im Druck)

Eingegangen: 13. 03. 1989