

Umweltchemie

von Heinz Friedrich Schöler

Dieser Text ist die herausgeberisch und redaktionell bearbeitete, aber noch nicht abschließend lektorierte und ungesetzte **Vorabveröffentlichung** eines Kapitels, das im Band

Umwelt interdisziplinär Grundlagen – Konzepte – Handlungsfelder herausgegeben von Thomas Meier, Frank Keppler, Ute Mager, Ulrich Platt und Friederike Reents

bei Heidelberg University Publishing (heiUP; <https://heiup.uni-heidelberg.de/>) Open Access und in gedruckter Form erscheinen wird.

Text © die Autoren 2022



Dieser Text ist unter der Creative-Commons-Lizenz CC BY-SA 4.0 veröffentlicht.

DOI: <https://doi.org/10.11588/heidok.00033345>

Umweltchemie

Heinz Friedrich Schöler¹

¹Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg

Zusammenfassung: Umweltchemie befasst sich mit den Quellen und Senken, dem Transport und der Verteilung sowie mit Reaktionen und Wirkungen von Stoffen in Wasser, Boden und Luft und deren Einwirkung auf Lebewesen (Menschen, Tiere, Pflanzen, Mikroorganismen) sowie auf Gegenstände (z.B. Bauwerke, Werkstoffe). Im Mittelpunkt der Umweltchemie stehen die Eigenschaften der chemischen Stoffe und deren Wirkungen in der Umwelt und die Erkenntnisse über die komplexen Zusammenhänge zwischen den Ursachen und den Wirkungen, die sich daraus ableiten. Bei der Untersuchung von Stoffkreisläufen im System Erde ist es von Bedeutung zu ermitteln, ob die untersuchten Stoffe durch menschliche Aktivitäten oder über natürliche Prozesse freigesetzt wurden.

Umweltchemie ist eine naturwissenschaftliche Disziplin mit Wurzeln in der Chemie (Allgemeine Chemie, Analytische Chemie), in den → Geowissenschaften (Stoffkreisläufe, Umweltarchive, Anthropozän) (→ Geographie), in der → Umweltphysik (Umweltmesstechnik, Modellierung von Prozessen) und in der Biologie (Ökotoxikologie) umfasst.

Schlüsselbegriffe: Anthropozän, Anorganische und Organische Stoffkreisläufe, System Erde

Umweltchemie – allgemein

Die Umweltchemie (engl.: *Environmental Chemistry*) ist ein relativ neuer Teilbereich der Chemie und entstand erst Ende der 1960er Jahre des letzten Jahrhunderts, nachdem die zunächst schleichende Umweltverschmutzung durch den steigenden Eintrag toxischer und persistenter Chemikalien in die Atmosphäre, ins Abwasser und auf bzw. in Böden kritische Schwellen erreichte, die Gesundheit des Menschen in Frage stellte und großflächig Ökosysteme negativ veränderte.

Der Begriff „Umwelt“ wurde von dem Biologen Jacob von Uexküll (1926) in die Naturwissenschaften eingeführt (→ Umweltwissenschaften). Er gründete bereits 1924 in Hamburg das Institut für Umweltforschung: „Umwelt ist die Summe aller Faktoren, die ein Lebewesen umgeben und auf die es reagiert.“ Und es gibt so viele Umwelten, wie es Arten auf der Welt gibt. „Umwelt“ ist somit die Gesamtheit aller direkten und indirekten Einwirkungen auf Lebewesen und deren Beziehungen zur übrigen Welt.

Der Begriff „Chemie“ entstand aus dem altgriechischen „χημεία“ \triangleq „Gießerei“ im Sinne von „Umwandlung“. Die Chemie ist die Naturwissenschaft, die die Eigenschaften, die Zusammensetzung sowie die Umwandlung der Stoffe und ihrer Verbindungen untersucht. Die Kenntnisse der Eigenschaften der Elemente und Verbindungen ermöglicht es, die

Umwandlung eines Stoffes in andere unbekannte Stoffe vorherzusagen. Die Chemie macht Vorhersagen über die Eigenschaften von bislang unbekanntem Verbindungen, liefert Methoden zur Synthese neuer Verbindungen und entwickelt Messmethoden, um die chemische Zusammensetzung unbekannter Proben zu analysieren.

Im Bereich der „Analytischen Chemie“ werden Messmethoden entwickelt, um die chemische Zusammensetzung unbekannter Proben qualitativ und quantitativ aufzuklären. In der „Instrumentellen Analytischen Chemie“ werden quantitative Fragestellungen im Ultrapurenbereich (z. B. $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Atmosphäre, ng/l im Wasser, ng/kg in Böden und Sedimenten) mit hohem apparativen Aufwand bearbeitet.

„Umweltchemie“ ist ein Teilbereich der Chemie, der Teilaspekte der Geowissenschaften (z. B. Umweltarchive, Stoffkreisläufe) (\rightarrow Geowissenschaften), der Physik (z. B. Umweltmesstechnik, Modellierung von Prozessen) (\rightarrow Umweltp Physik) und der Toxikologie (z. B. Wirkstofftestung in der Ökotoxikologie) umfasst.

Umweltchemische und ökotoxikologische Untersuchungen bilden die Grundlage für das Erkennen und Bewerten von chemischen Stoffen hinsichtlich ihrer Risiken für einzelne Organismen bis hin zu Ökosystemen und für die gesamte Biosphäre (Jouany 1971).

„Umweltchemie“ befasst sich mit den Quellen und Senken, dem Transport und der Verteilung sowie mit Reaktionen und Wirkungen von Stoffen in Wasser, Boden und Luft und deren Einwirkung auf Lebewesen (Menschen, Tiere, Pflanzen, Mikroorganismen) sowie auf Gegenstände (z. B. Bauwerke, Werkstoffe). Im Mittelpunkt der Umweltchemie stehen die Eigenschaften der chemischen Stoffe und deren Wirkungen in der Umwelt und die Erkenntnisse über die komplexen Zusammenhänge zwischen den Ursachen und den Wirkungen, die sich daraus ableiten. Bei der Untersuchung von Stoffkreisläufen in der Natur ist es von Bedeutung, die durch menschliche Aktivitäten freigesetzten Stoffe von solchen zu unterscheiden, die über natürliche Prozesse entstehen.

„Umweltchemie“ ist mit ihrer inhaltlichen Ausrichtung ein zentraler naturwissenschaftlicher Baustein bei der Ermittlung und Aufklärung von Umweltbelastungen und trägt damit zur Sicherung der natürlichen Lebensgrundlagen bei. Umweltchemische und ökotoxikologische Untersuchungen liefern die grundlegenden Daten für die Umweltschutzgesetzgebung (Abwasserabgabengesetz, Bodenschutzgesetz, Chemikaliengesetz, Immissionsschutzgesetz, Pflanzenschutzgesetz, Trinkwasserverordnung) (\rightarrow Umweltrechtswissenschaften).

Umweltchemie – Historische Entwicklung

Nach dem Zweiten Weltkrieg führte der wirtschaftliche Aufschwung zu steigendem Wohlstand der Bevölkerung und zu einem rapide zunehmenden Ressourcenverbrauch. Gasförmige, flüssige und feste Produktionsabfälle wurden in die Umwelt (Atmosphäre,

Wasserkreislauf, Böden) abgegeben. Die natürlichen Selbstreinigungskräfte waren binnen kurzem überfordert. Als problematisch erwiesen sich vor allem persistente Industriechemikalien aus der Produktion sowie der bestimmungsgemäße offene Eintrag in der Umwelt (z. B. lösemittelhaltige Farben über die Emission von Kohlenwasserstoffen; Wasch- und Reinigungsmittel über den direkten Eintrag ins Abwasser).

1952 führte der Nebel in London, hervorgerufen durch den Hausbrand in offenen Kaminen (SO₂- und Partikel-Emissionen) und die Umstellung der Elektrobusse auf Diesel-betriebene Busse mit hohen Partikel-Emissionen zu einer Übersterblichkeit von ca. 4.000 Menschen innerhalb von fünf Tagen (Wilkins 1954). Dieser toxische reduzierende Nebel wird als „London-Smog“ bezeichnet. „Smog“ ist ein Kunstwort aus „*smoke* und *fog*“ (Rauch und Nebel). Bereits zehn Jahre später hatte man über das Verbot offener Kamine, den Einbau von Zentralheizungen und die Umsiedlung der Industrie ins Umland von London das Ziel erreicht: „Smog“-Tage traten nur noch sehr selten auf und eine Übersterblichkeit konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

Ähnliche „London-Smog“-Episoden traten in den 1950er und 1970er Jahren auch im Rhein-Ruhr-Gebiet auf. Ursächlich hierfür waren die Koks- und die Stahlherstellung sowie die Energiegewinnung aus den fossilen Brennstoffen Braun- und Steinkohle. Zur Reduzierung der Emissionen wurden Elektrofilter zur Partikelabscheidung in die Schornsteine eingebaut und außerdem die Schornsteine auf bis zu 200 m erhöht, um eine bessere Einmischung in die Troposphäre zu erreichen. Die Folgen dieser Umweltschutzmaßnahmen waren eine Intensivierung des „Sauren Regens“ und eine Versauerung von Seen und Flüssen in gering gepufferten Gebieten (z. B. Skandinavien, Bayerischer Wald, Erzgebirge, Harz) (Likens und Bormann 1974). Die Versauerung der Böden und des Grundwassers führte zu einem großflächigen „Waldsterben“ (Ulrich, Mayer und Khanna 1979). Erst der Einbau von Entstickungs- und Entschwefelungsanlagen bei der Energiegewinnung in den 1980er Jahren begrenzte den luftgetragenen Säureeintrag.

Ende der 1940er Jahre tauchte an den Hängen der Sierra Nevada in Kalifornien ein „neuartiges Waldsterben“ auf, das aufgrund von photochemischen Umsetzungen von Luftschadstoffen entstanden war (Haagen-Smit 1950; Haagen-Smit 1952). Dieser photochemisch bedingte oxidierende Sommer-Smog erhielt die Bezeichnung „Los-Angeles-Smog“. Der zunehmende Autoverkehr und die Vielzahl von Ö raffinerien in der Metropolregion Los Angeles emittierten große Mengen Stickoxide sowie gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Im Laufe des Tages führte die Photooxidation zur Ozonbildung – Extremwerte von fast 500 µg/m³ wurden gemessen. Auch in Deutschland wurden in den 1970er Jahren Ozonkonzentrationen von über 200 µg/m³ festgestellt. Zunächst wurden die Kohlenwasserstoffemissionen der Ö raffinerien reduziert, aber erst die Einführung der Katalysatortechnik in den 1970er und 1980er Jahren reduzierte die Stickoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen durch den Autoverkehr und drückte die Ozonbildung deutlich unter die Grenzwerte.

Anfang der 1940er Jahre entwickelte Müller (1940) in der Schweiz das neuartige Insektizid Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) zur Bekämpfung der Malaria, die von der Anopheles-Mücke übertragen wird (Simon 1999). 1948 erhielt Müller für die Entdeckung der starken Wirkung von DDT als Kontaktgift den Nobelpreis für Medizin. Ende der 1940er wurde in den USA DDT gegen den mutmaßlichen Überträger („*Gypsy Moth*“) der Ulmenkrankheit eingesetzt – bis zu einem kg DDT pro Baum. Über die Bioakkumulation von DDT über Regenwürmer fand man im Gehirn der toten Wanderdrosseln gravimetrisch bis zu 252 mg/kg. Die Folgen dieses DDT-Einsatzes haben Carson et al. (1962) in ihrem Buch „*Silent Spring*“ beschrieben.

Zwischen 1970 und 1972 erfolgte in den meisten westlichen Industrienationen ein Verbot des DDT-Einsatzes. Ein begrenzter Einsatz bei der Malariabekämpfung in den Tropen ist bis heute noch möglich.

Für den empfindlichen Nachweis von chlorierten Pestiziden in Umweltproben entwickelte Lovelock (1957) für die Gaschromatographie (GC) den Elektroneneinfangdetektor (ECD). Diese Kombination von Trenntechnik und Nachweis erwies sich als Quantensprung in der Umweltanalytik von halogenierten Chemikalien und ermöglichte die Identifizierung von chlorierten Pestiziden (z. B. DDT, Pentachlorphenol), chlorierten Lösungsmitteln (z. B. Tri- und Tetrachlorethen) und fluorchlorhaltigen Kohlenwasserstoffen (FCKW) in niedrigsten Konzentrationen in der Atmosphäre, im Wasser, im Boden und in Biota. Die hohe Lipophilie der polyhalogenierten Chemikalien (z. B. DDT) führte zur Bioakkumulation in der Nahrungskette, wie Jensen (1972) bei der Untersuchung in Proben von Seeadlern zeigen konnte. Neben chlorierten Pestiziden stieß Jensen zufällig auch auf die Allgegenwart der Industriechemikalie Polychlorierte Biphenyle (PCB) (Gesamtproduktion ca. zwei Millionen Tonnen). Außerdem wurde in den 1980er Jahren die Dioxin-ähnliche Wirkung einiger PCB-Kongenere entdeckt.

Die Verwendung von chlorierten Phenolen im Holzschutz (z. B. Pentachlorphenol) und von Phenolderivaten (z. B. Di- und Trichlorphenoxyessigsäure) als Pestizide bei der landwirtschaftlichen Produktion führte zu Untersuchungen zum Verbleib dieser Stoffklasse im Boden. Nach der Ausbringung werden nur geringe Stoffmengen in die Atmosphäre emittiert, der größte Teil wird auf und im Boden zwischengelagert und nach langsamer biotischer und abiotischer Metabolisierung über den Wasserpfad ins Grundwasser abgegeben.

Bei den Nebenprodukten der Synthese von Chlororganika identifizierte man 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (TCDF), die zu den toxischsten Verbindungen zählen, die der Mensch bisher hergestellt hat (Sandermann et al. 1957; Sandermann 1974).

Die USA setzten im Vietnamkrieg (1962–1971) massiv den Kampfstoff „*Agent Orange*“ mit den Wirkstoffen Di- und Trichlorphenoxyessigsäure zur Entlaubung des Urwalds ein. Dabei wurden insgesamt 280 kg TCDD ausgebracht.

Bei einem Chemie-Unfall bei der Herstellung von Trichlorphenoxyessigsäure in Seveso/Italien (1976) wurden ca. zwei kg TCDD in die Umwelt emittiert.

Seit 2004 wurde mit der „Stockholmer Konvention“ die Herstellung und der Gebrauch von zwölf Stoffen und Stoffgruppen der persistenten organischen Schadstoffe (engl.: *Persistent Organic Pollutants* – POPs) eingeschränkt oder verboten (United Nations 2004). Diese Schadstoffe zeigen eine weltweite Verbreitung, werden im Körpergewebe des Menschen angereichert und führen zu toxischen Veränderungen.

Mitte der 1960er Jahre begann Lovelock (1973) mit Untersuchungen zum Verbleib der fluor-chlorhaltigen Kältemitteln (FCKW), die als inert, nicht toxisch und biotisch nicht abbaubar galten. Zunächst untersuchte er deren Konzentrationen im ländlichen England und an der Westküste Irlands, später auf einer Expeditionsreise in der Antarktis. Selbst in der Nähe des Südpols fand er geringe Konzentrationen der einzelnen FCKW.

Stolarski und Cicerone (1974) zeigten, dass Chlor-Radikale in der Stratosphäre die Ozonschicht zerstören könnten. Molina und Rowland (1974) nahmen diese Ergebnisse auf und führten photochemische Untersuchungen mit FCKW durch. Bei der Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht konnten sie Chlor-Radikale nachweisen und postulierten einen schnellen Abbau der stratosphärischen Ozonschicht, falls die FCKW in ausreichenden Konzentrationen die Stratosphäre erreichen sollten. Diese FCKW/Ozon-Theorie war zunächst heftig umstritten. Farman et al. (1985) konnten jedoch zeigen, dass in der Antarktis in jedem Frühjahr ein ausgeprägter Ozonabbau stattfindet, ursächlich sind FCKW und Stickoxide in der Stratosphäre, sowie die extrem tiefen Temperaturen während des polaren Winters ($< -75\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Crutzen und Arnold 1986). Die Menschheit hat die Gefahr für ihr Überleben erkannt, und bereits zwei Jahre später wurde mit dem „Montrealer Protokoll“ (United Nations 1987) der Ausstieg aus der Produktion der bisher eingesetzten FCKW festgeschrieben. Rowland, Molina und Crutzen erhielten 1995 für die Aufklärung des Ozonlochs in der Antarktis den Nobelpreis für Chemie.

Die hier aufgeführten Beispiele der vom Menschen herbeigeführten Umweltveränderungen sind zum Teil mit unseren Sinnen („London-Smog“, „Los Angeles-Smog“) direkt, andere, wie die chlorierten Chemikalien, nur mit einer hochentwickelten instrumentellen Analytik erfassbar. Manche persistenten Stoffe werden in der Nahrungskette angereichert und gelangen so zum Menschen, andere werden biotisch oder abiotisch abgebaut und gelangen in den Wasserkreislauf, wieder andere gelangen aufgrund ihrer Flüchtigkeit in die Atmosphäre und werden dort photochemisch umgesetzt.

Um diese Komplexität des Verhaltens von organischen Chemikalien in der Umwelt zu verstehen, entwickelte der Organische Photochemiker Friedhelm Korte Ende der 1960er Jahre in Bonn das Konzept der „Organischen Umweltchemie“ (zunächst „Ökologische Chemie“ genannt) – einen Teilbereich der Chemie, der sich mit dem Verhalten von Chemikalien in der Umwelt beschäftigt (Müller und Korte 1973). Im Rahmen einer Forschungs Kooperation mit

der Firma Shell untersuchte er den photochemischen Abbau von persistenten Chlorpestiziden und polychlorierten Biphenyle.

Zeitgleich konzipierte der Mineraloge German Müller in Heidelberg die „Anorganische Umweltchemie“ – zunächst „Umweltgeochemie“ genannt – als Teilbereich der Geowissenschaften. Er untersuchte die Schwermetall- und Chlororganika-Gehalte von Fluss- und Seesedimenten und konnte den zeitlichen Ablauf der Umweltbelastung im Einzugsgebiet aufzeigen. In den Sedimentschichten war wie in einem Geoarchiv die Chronologie der Umweltverschmutzung niedergelegt (Förstner und Müller 1974; Müller 1978; Müller et al. 1980, Züllig 1956). Heute sind Umweltarchive (z. B. Sedimente, Böden, Moore, Grundwässer, Gletschereis, Höhlensinter, Korallen, Baumringe) ein unverzichtbarer Teil der Umweltchemie, wenn man nicht nur die aktuelle, sondern auch die zeitlich aufgelöste Belastung durch persistente Chlorverbindungen (z. B. PCB, PCDD) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) aufzeigen will. Weitere Akzente in der Umweltchemie setzte Müller in den 1980er Jahren, als er bei in-situ Messungen in Flusssedimenten eine natürliche Halogenierungsquelle entdeckte, die Chlor- und Bromorganika produziert (Müller und Schmitz 1985). Weiterführende Untersuchungen in Heidelberg konnten wesentliche Einzelheiten dieses natürlichen Halogenierungsmechanismus aufklären (Keppler et al. 2000; Comba et al. 2018).

Ende der 1970er Jahre setzte der Analytische Chemiker Karlheinz Ballschmiter in Ulm mit der Identifizierung aller 209 PCB-Kongeneren Maßstäbe in der Umweltchemie (Ballschmiter und Zell 1980). Diese struktur-systematische Zuordnung der einzelnen PCB-Kongeneren wurde später „Ballschmiter-Nomenklatur“ genannt.

Der erste Lehrstuhl für Umweltchemie (zunächst „Ökologische Chemie und Geochemie“ genannt) in Deutschland wurde 1983 an der Universität Bayreuth eingerichtet und mit Otto Hutzinger ein ausgewiesener Wissenschaftler für die Dioxin-Ultraspurenanalytik von der Universität Amsterdam berufen.

Erst 1990 nach langen Verhandlungen mit der Chemischen Industrie konnte die Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“ im Berufsverband „Gesellschaft Deutscher Chemiker“ gegründet werden.

Umweltchemie in Heidelberg

Umweltchemische Forschung und Lehre hat sich in Heidelberg Mitte der 1960er Jahre aus dem zweiten Lehrstuhl für Mineralogie herausgebildet. Dieser Lehrstuhl wurde 1965 mit dem Mineralogen German Müller besetzt. 1972 entstand daraus das Institut für Sedimentforschung mit dem Schwerpunkt „Umweltforschung“. Nach der Neubesetzung von zwei Professuren für „Organische Umweltgeochemie“ (1992) und „Hydrogeologie/Hydrogeochemie“ (1997) wurde 1996 das Institut für „Umweltgeochemie“ gegründet. Seit 2008 repräsentieren im Departmentsystem des Instituts für Geowissenschaften zunächst drei Forschungsgruppen den

Schwerpunkt „Umweltgeochemie“. Nach der Wegberufung von William Shotyk 2011 wurde die Professur für „Anorganische Umweltgeochemie“ nicht wiederbesetzt.

In der Lehre gab es im Diplomstudiengang „Mineralogie“ den Schwerpunkt „Umweltgeochemie“. Mit den neugeschaffenen B.Sc.- und M.Sc.-Studiengängen „Geowissenschaften“ entstanden Vorlesungen mit umweltchemischen Inhalten im B.Sc.- sowie das Vertiefungsfach „Umweltgeochemie“ im M.Sc.-Studiengang „Geowissenschaften“.

Forschungskonzepte der Umweltchemie

Die Umweltchemie versucht die Häufigkeit und die Verteilung sowie den Transport, die Reaktivität und den Verbleib von Stoffen (Nährstoffe und Schadstoffe) in der Umwelt zu verstehen. Umwelt wird zur Vereinfachung in die Teilbereiche (Kompartimente) Atmosphäre, Pedosphäre, Lithosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre gegliedert (siehe Abb. 1). Pedosphäre und Lithosphäre werden häufig auch zur Geosphäre zusammengefasst. Diese Kompartimente formen die gasförmigen, flüssigen und festen heterogenen Phasen, in denen sich die anorganischen und organischen Stoffe aufhalten und zwischen denen sie sich bewegen.

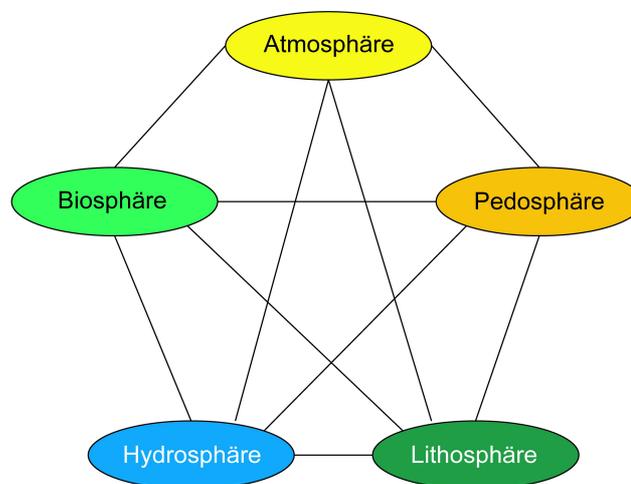


Abb. 1: Wechselwirkungen zwischen den Kompartimenten

Die Biosphäre wird für den Menschen als Zentralbereich angesehen, und die Kompartimente Atmosphäre, Hydrosphäre, Pedosphäre und Lithosphäre versorgen den Menschen mit Nährstoffen. Organismen wurden in allen Kompartimenten gefunden. In heißen Quellen (< 100 °C), bei Tiefbohrungen (< 1.000 m) und auf Partikeln in der Atmosphäre (> 1.000 m) konnten Mikroorganismen nachgewiesen und identifiziert werden.

Die Geosphäre bis in eine Tiefe von ca. 50 km umfasst die feste mineralische Erdkruste einschließlich des lockeren Oberbodens, der über Gesteinsverwitterung entstanden ist, sowie die Fluss- und Seesedimente. Böden und Sedimente können aufgrund des Bestandsabfalls der biotischen Aktivität einen hohen organischen Anteil (z. B. Huminstoffe, Torf) enthalten. Die Atmosphäre lässt sich in fünf Bereiche gliedern: Troposphäre, Stratosphäre, Mesosphäre, Thermosphäre und Exosphäre. Ein schneller Stofftransport zwischen den Sphären wird durch stabile Schichtungen in Tropopause, Stratopause und Mesopause erschwert. Oberhalb von ca. 100 km beginnt die Exosphäre mit dem Übergang ins Weltall.

In der Stratosphäre befindet sich in einer Höhe von 10–20 km als weiteres Strukturelement die Ozonschicht, die erst das Leben auf der festen Erde ermöglichte. Der molekulare Sauerstoff wird bei einer Wellenlänge < 242 nm photochemisch gespalten, danach bilden diese Sauerstoffradikale mit nicht umgesetztem molekularem Sauerstoff die dreiatomige Elementmodifikation Ozon.

Die Hydrosphäre wird weitgehend von den Ozeanen mit ca. 97,5 % dominiert, Pol- und Gletschereis umfassen ca. 2,0 %, Grundwasser, ca. 0,3 %, Süß- und Salzwasserseen ca. 0,1 %, Flüsse, Bodenfeuchte und der Wasserdampf in der Atmosphäre ca. 0,1 %.

Beispiele für die Wechselwirkung von unterschiedlichen Kompartimenten sind der Wasserkreislauf (siehe Abb. 2) oder die Kreisläufe der für Organismen essentiellen Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Die Umweltchemie konnte in den letzten Jahrzehnten aufzeigen, dass auch die Elemente Chlor, Brom und Iod in natürliche Kreisläufe eingebunden sind. Die Mobilisierung der Halogene aus den Ozeanen und aus den Böden sowie der Übergang in die Gasphase werden weitgehend durch biotische Prozesse gesteuert. Dabei werden Halogenorganika (siehe Tab. 2 und 3) gebildet, die den Massenprodukten der Chemischen Industrie entsprechen.

Alle Wechselwirkungen von chemischen Stoffen innerhalb der Kompartimente und der Transport zwischen den Kompartimenten unterliegen den grundlegenden physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten und sind Gleichgewichtsreaktionen. Chemische Prozesse verändern die Stoffe durch Oxidations- und Reduktions-Reaktionen, über Fällung, Säure-Base-Einstellungen oder Komplexbildung. Die Zeitachse für den Reaktionsablauf reicht von Sekunden für photochemische Reaktion in der Atmosphäre bis zu Millionen Jahren bei der tektonischen Hebung/Senkung in der Geosphäre. Physikalische Prozesse führen zu Phasenübergängen, zu Adsorption/Desorption und zur Verteilung in nicht mischbaren flüssigen Phasen.

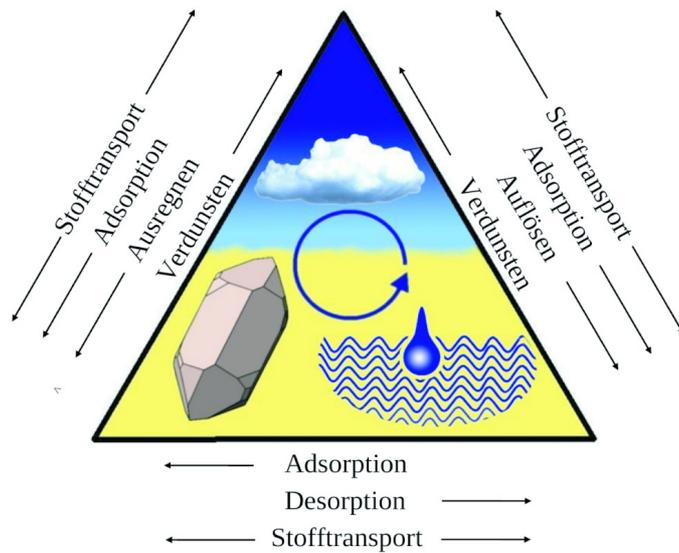


Abb. 2: Stofftransport zwischen den Kompartimenten

Ein gutes Beispiel für Phasenübergänge zwischen den Kompartimenten ist der Wasserkreislauf, der weitgehend durch physikalische Prozesse wie Evapotranspiration von Ozeanen, Flüssen, Seen, Böden und Biota und der Kondensation zu flüssigem Wasser bei der Wolken- und Regen-Bildung gesteuert wird. Bei niedrigen Temperaturen bildet sich die feste Phase Eis, die bei einem Temperaturanstieg wieder in die flüssige Phase Wasser übergeht.

Eintrag von Fremdstoffen in die Umwelt

In dieses hochdynamische System der natürlichen Kreisläufe werden vom Menschen Fremdstoffe – insgesamt ca. 50 Millionen bekannte organische Stoffe – eingetragen und innerhalb der Kompartimente verteilt. Die Durchmischungszeiten liegen in der Atmosphäre bei ca. zwei Jahren, in der Hydrosphäre bei 600 bis 900 Jahren und in der Pedosphäre bei ca. 1.000 Jahren. Für jeden in die Umwelt eingebrachten Fremdstoff muss ein potentieller Stoffkreislauf erstellt und durch Untersuchungen verifiziert werden. Betrachtet man die in der EU im Handel – d. h. in der offenen Anwendung – befindlichen Chemikalien, so reduziert sich die Anzahl der Chemikalien auf etwas mehr als 100.000 (siehe Tab. 1).

Tabelle 1: Hauptanwendungsgebiete der in der EU im Handel befindlichen Chemikalien

Anwendungsgebiet	Anzahl der
------------------	------------

	unterschiedlichen Stoffe
Industrie-/Haushaltschemikalien	100.000
Lebensmittelzusatzstoffe	5.500
Wirkstoffe von Pharmazeutika	4.000
Wirkstoffe von Pestiziden	1.000

Geht man von den Produktionsmengen einiger Grundstoffe der Chemischen Industrie in Deutschland aus (siehe Tab. 2), so werden ca. 90 % für weitere Reaktionen z. B. Polymerisation, sowie bei der Funktionalisierung zu Zwischen- und Endprodukten eingesetzt.

Tabelle 2: Produktion von Grundchemikalien in Deutschland

Organische Grundchemikalien		Anorganische Grundchemikalien	
t/a		t/a	
Ethen	4.500.000	Chlor	3.700.000
Propen	3.400.000	Natronlauge	3.100.000
1,2-Dichlorethan	2.300.000	Schwefelsäure	3.100.000
Buten und Isomere	2.100.000	Ammoniak	2.400.000
Benzol	1500000	Natriumcarbonat	2.400.000
Methanol	1.400.000	Salzsäure	1.800.000
Vinylchlorid	1.400.000	Silikate	960.000
1,3-Butadien	1.200.000	Aluminiumhydroxid	500.000
Ethylenoxid	980.000	Schwefel	380.000
Propylenoxid	780.000	Siliciumdioxid	260.000
Toluol	540.000	Wasserstoffdioxid	230.000
Propylenglykol	420.000		
Xylol	400.000		
Ethylenglykol	300.000		
Chlormethan	200.000		
Dichlormethan	180.000		
Trichlormethan	80.000		

Als Vergleich (siehe Tab. 3) sind einige Organohalogenverbindungen aufgeführt, die über natürliche biotische und abiotische Prozesse weltweit produziert werden.

Tabelle 3: Bildung von natürlich produzierten Organohalogenverbindungen

Halogenorganika	t/a
Chlormethan	ca. 5.000.000
Tribrommethan	ca. 1.500.000
Trichlormethan	ca. 650.000
Brommethan	ca. 350.000
Iodmethan	ca. 350.000

Die wichtigsten Massenkunststoffe der Chemischen Industrie sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PU), Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET) und Polystyrol (PS) (siehe Tab. 4).

Tabelle 4: Produktion von Kunststoffen in Deutschland

Kunststoffe	t/a
Polyethylen	2.800.000
Polypropylen	1.900.000
Polyvinylchlorid	1.600.000
Polyurethan	1.100.000
Polyamid	1.000.000
Polyethylenterephthalat	660.000
Polystyrol	480.000

Lange dachte man, dass diese stabilen Endprodukte nicht in die sensiblen natürlichen Kreisläufe gelangten. Neuere Untersuchungen zeigten jedoch eine deutliche Belastung durch größere und kleinste Partikel (Nano-Partikel), die aufgrund der mechanischen Belastung der polymeren Endprodukte entstehen.

Elementares Chlor als das Hauptprodukt der anorganischen Chemikalien ist ein zentraler Baustein jeder Synthese-Strategie, um organische Chemikalien herzustellen. Viele der aufgeführten Chlororganika sind nur Zwischenprodukte bei der Wirkstoffsynthese und gelangen nicht in die Umwelt. Die Wirkstoffsynthese zu Industrie- und Haushaltschemikalien, Lebensmittelzusatzstoffen, Pestiziden und Pharmazeutika beläuft sich nur auf einen kleinen Anteil.

Bei einem Stoffeintrag von 100.000 t in eines der Kompartimente Troposphäre, Ozean und Boden sind die in Tab. 5 aufgeführten Konzentrationen zu erwarten. Folgende drei Voraussetzungen müssen dabei erfüllt sein:

- } homogene Verteilung,
- } keine Eliminierung,
- } kein Abbau.

Tabelle 5: Modellrechnung zur Stoffverteilung (100.000 t)

Kompartiment	Messgröße	Konzentration
Troposphäre	1370 x 10 ⁶ km ³	0,18 µg/m ³
Ozean		
- insgesamt	5620 x 10 ⁶ km ³	0,73 µg/m ³
- obere Schicht (1 cm)	361 x 10 ³ km ³	2,8 mg/m ³
Boden		
- insgesamt	149 x 10 ⁶ km ²	7,0 mg/m ²
- obere Schicht (5 cm)	16 x 10 ¹² t	0,6 mg/kg

Um das Verhalten eines chemischen Stoffes in der Umwelt zu verstehen, ist die Molekülstruktur (z. B. DDT) ausschlaggebend. Der Molekülaufbau bestimmt die physikalischen Eigenschaften und damit die Verteilung in den unterschiedlichen Kompartimenten:

- } leicht flüchtige unpolare Moleküle werden sich vorwiegend in der Atmosphäre,
- } schwer flüchtige unpolare Moleküle vorwiegend in der Pedosphäre,
- } polare Moleküle vorwiegend in der Hydrosphäre aufhalten.

Diskrete Strukturelemente des Moleküls bedingen die Reaktivität in den meist oxischen Teilbereichen und führen über Oxidationsreaktionen zu polaren Umwandlungsprodukten mit veränderter Mobilität und meist geringerer Toxizität.

Reduktionsreaktionen sind nur in den vergleichsweise kleinen Nischen der oxischen Teilbereiche der Hydro- und Pedosphäre zu erwarten. In Bereichen mit hohem Nährstoffeintrag sind in der Folge aufgrund biologischer Abbaureaktionen leicht flüchtige Reduktionsprodukte mit zum Teil hoher Toxizität zu erwarten.

Tabelle 6: Bedeutung von physikalischen und chemischen Moleküleigenschaften

Physikalische Eigenschaften	Chemische Eigenschaften
Dampfdruck (Sdp., Schmp.)	funktionelle Gruppen
Löslichkeit (H ₂ O etc.)	elektronische Substituenten-Einflüsse
Säure-, bzw. Basenstärke (pK _a , pK _b)	Reaktionsmechanismen
Verteilungskoeffizienten (z. B. log K _{ow})	

Diskrete Strukturelemente des Moleküls bedingen die Reaktivität in den meist oxischen Teilbereichen und führen über Oxidationsreaktionen zu polaren Umwandlungsprodukten mit veränderter Mobilität und meist geringerer Toxizität.

Reduktionsreaktionen sind nur in den vergleichsweise kleinen Nischen der oxischen Teilbereiche der Hydro- und Pedosphäre zu erwarten. In Bereichen mit hohem Nährstoffeintrag sind in der Folge aufgrund biologischer Abbaureaktionen leicht flüchtige Reduktionsprodukte mit zum Teil hoher Toxizität zu erwarten.

Forschungsschwerpunkte der Umweltchemie

Die Schwerpunkte umweltchemischer Forschung sind in Tab. 7 aufgeführt. Bei der Überwachung verfolgt die Umweltchemie mit ihrem Werkzeugkasten analytischer Nachweistechniken, die im Labor mit Standardverbindungen entwickelt und optimiert wurden, ein diskretes Molekül in einem Teilbereich der Umwelt oder den Übergang aus einem Teilbereich in einen angrenzenden Teilbereich. Große Probleme bereiten meist die extrem niedrigen Konzentrationen in der Atmosphäre sowie eine Vielzahl natürlicher organischer Matrixbestandteile in Hydrosphäre und Pedosphäre.

Tabelle 7: Forschungsschwerpunkte der Umweltchemie

Umweltüberwachung	Umweltschutztechnik
Vorkommen und Produktionshöhe	Optimierung von Applikationstechniken
Anwendungsmuster	Optimierung der Abfallbehandlung
Ausbreitung in der Umwelt	Optimierung der Trinkwasseraufbereitung
Aufnahme und Akkumulation in der Umwelt	Optimierung der Abwasserbehandlung
Persistenz und Abbau	Optimierung der Bodensanierung
Umwandlungsreaktionen	Vermeidung technischer Verunreinigungen
Ökotoxizität	Substitution durch umweltfreundliche Produkte
	Vermeidung von Emissionen bei der Produktion

Mit dieser Vorgehensweise kann das Molekül qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden. Die Abnahme als Edukt kann verfolgt werden, aber auch die Zunahme des oder der Metabolite fällt aufgrund veränderter Polaritäten durch das aufgespannte Analysennetz. Die Metabolite müssen durch chromatographische Methoden von der Matrix abgetrennt und danach in den einzelnen Fraktionen isoliert werden. Es folgt eine Strukturaufklärung des Metaboliten über spektroskopische Methoden. Handelt es sich um eine bereits bekannte chemische Verbindung, so kann ein Standard erworben werden. Bei einer unbekanntem chemischen Verbindung ist erst eine Synthese notwendig. Erst danach kann eine Quantifizierung des Metaboliten durchgeführt werden. Wenn es sich um einen bedeutsamen Metaboliten handelt, schließt sich meist eine Toxizitätstestung zur Risikoabschätzung an.

In der Umweltschutztechnik werden die Prozesse der Trink- und Abwasseraufbereitung sowie die Abfallbehandlung und die Bodensanierung optimiert und problematische Stoffe eliminiert.

Bei den zur Zeit im Handel befindlichen chemischen Stoffe (sogenannte Altstoffe) liefert die Umweltchemie die Daten, um problematische Stoffe durch umweltfreundlichere Stoffe zu ersetzen.

Bei der Produktion neuer chemischer Stoffe liegt der besondere Augenmerk auf den gebildeten Nebenprodukten. Wenn eine offene Anwendung des chemischen Stoffs angedacht ist, so sind Kreislaufbetrachtungen zwingend notwendig.

Resümee

Betrachtet man die bisherige Entwicklung der Umweltchemie, so zeichnet sich diese Disziplin durch den konsequenten Einsatz neu entwickelter analytischer Methoden in der Umwelt aus. Beispiele aus dem letzten Jahrzehnt sind die Aufdeckung von Pharmazeutika in allen Umweltbereichen und der Nachweis von Nanopartikeln in der Atmosphäre oder im Wasserkreislauf, die zur Zeit Schwerpunkte der umweltchemischen Forschung sind.

Das zweite Standbein der Umweltchemie ist der konsequente Einsatz der entwickelten analytischen Methoden bei der Prozessüberwachung in der Industrie und bei der Überwachung von vorgegebenen Richt- und Grenzwerten für den Gesetz- und Verordnungsgeber – hierbei erfüllt die Umweltchemie Dienstleistungsfunktionen.

Literaturverzeichnis

- Andersson, Jan. 2022. Zum 85. Geburtstag von Professor Karlheinz Ballschmiter. *GDCh-Mitteilungsblatt Analytische Chemie* 1/22: 25–24.
- Bahlmann, Enno, Frank Keppler, Julian Wittmer, Markus Greule, Heinz F. Schöler, Richard Seifert und Cornelius Zetzsch. 2019. „Evidence for a Major Missing Source in the Global Chloromethane Budget from Stable Carbon Isotopes.“ *Atmospheric Chemistry and Physics* 19(3): 1703–19. <https://doi.org/10.5194/acp-19-1703-2019>.
- Ballschmiter, Karlheinz und Manfred Zell. 1980. „Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography.“ *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 302: 20–31.
- Carson, Rachel, Lois Darling und Louis Darling. 1962. *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin.
- Comba, Peter, Dieter Faltermeier, Sascha Gieger, Frank Keppler, Heinz Friedrich Schöler und Moritz Schroll. 2018. „Iron Catalyzed Demethylation of Acetic Acid.“ *Journal of Coordination Chemistry* 71: 1–14, <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1490414>.
- Crutzen, Paul, J. und Frank Arnold. 1986. „Nitric Acid Cloud Formation in the Cold Antarctic Stratosphere. A Major Cause for the Springtime ‚Ozone Hole‘.“ *Nature* 21: 651–55. <http://dx.doi.org/10.1038/324651a0>.
- Duborská, Eva, Katarina Balíková, Michala Matulová, Ondrej Zverna, Bence Farkas, Pavol Littera, und Urík Martin. 2021. „Production of Methyl-Iodide in the Environment.“ *Frontiers in Microbiology* 12: 804081. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.804081>.
- Farman, Joe, Brian Gardiner und Jonathan Shanklin. 1985. „Large Losses of Total Ozone in Antarctica Reveal Seasonal ClO_x/NO_x Interaction.“ *Nature* 315: 207–10.
- Förstner, Ulrich und German Müller. 1974 „Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung.“ Heidelberg: Springer Verlag.
- Haagen-Smit, Arie Jan. 1950. „The Air Pollution Problem in Los Angeles.“ *Industrial and Engineering Chemistry* 14: 7–16.
- Haagen-Smit, Arie Jan. 1952. „Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog.“ *Industrial and Engineering Chemistry* 44(6): 1342–46. <https://doi.org/10.1021/ie50510a045>.
- Jensen, Sören. 1972. „The PCB Story.“ *Ambio* 1: 123-32.

- Jouany, Jean-Michel. 1971. „Nuisances et écologie.“ *Actualités Pharmaceutiques* 69: 11–22.
- Keppler, Frank, Ralf Eiden, Volker Niedan, Jens Pracht und Heinz Friedrich Schöler. 2000. „Halocarbons Produced by Natural Oxidation Processes of Degradation of Organic Matter.“ *Nature* 403: 298–301.
- Korte, Friedhelm. 1987. „Lehrbuch der Ökologischen Chemie. Grundlagen und Konzepte für die ökologische Beurteilung von Chemikalien.“ Stuttgart, New York: Georg Thieme.
- Likens, Gene E. und F. Herbert Bormann. 1974. „Acid Rain. A Serious Regional Environmental Problem.“ *Science* 184: 1176–79.
- Lovelock, James E. 1958. „A Sensitive Detector for Gas Chromatography.“ *Journal of Chromatography A* 1: 35–46. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)93398-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)93398-3).
- Lovelock, James E., Robert J. Maggs, Ryan J. Wade. 1973. „Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic.“ *Nature* 241: 194–96. <https://doi.org/10.1038/241194a0>.
- McCulloch, Archibald. 2003. „Chloroform in the Environment: Occurrence, Sources, Sinks and Effects.“ *Chemosphere* 50(10): 1291–308. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00697-5](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00697-5).
- Molina, Mario J. und Frank S. Rowland. 1974. „Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes. Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone.“ *Nature* 249: 810–12.
- Müller, German und Wilfrid Schmitz. 1985. „Halogenorganische Verbindungen in aquatischen Sedimenten. Anthropogen und biogen.“ *Naturwissenschaften* 109: 415–17.
- Müller, German, Janusz Dominik, Rebecca Reuther, Rainer Malisch, Ernst Schulte, Ludwig Acker und Georg Irion. 1980. „Sedimentary Record of Environmental Pollution in the Western Baltic Sea.“ *Naturwissenschaften* 67: 595–600. <https://doi.org/10.1007/BF00396539>.
- Müller, German. 1978. „Die Belastung des Bodensees mit Schadstoffen und Bioelementen: Ergebnisse geochemischer Untersuchung an Sedimenten.“ *Polizei, Technik und Verkehr* 3: 73–82.
- Müller, Paul Hermann. 1940. Swiss patent on DDT.
- Müller, Werner und Friedhelm Korte. 1973. „Polychlorierte Biphenyle – Nachfolger des DDT?“ *Chemie in unserer Zeit* 7: 112–19.
- Sandermann, Wilhelm. 1974. „Polychlorierte aromatische Verbindungen als Umweltgifte.“ *Naturwissenschaften* 61: 207–13.

- Sandermann, Wilhelm, Hans Stockmann und Reinhard Carsten: 1957. „Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols.“ *Chemische Berichte* 90: 690–92. <https://doi.org/10.1002/cber.19570900506>.
- Simon, Christian. 1999. „DDT-Kulturgeschichte einer chemischen Verbindung.“ Basel: Christoph Merian Verlag.
- Stemmler, Irene, Inga Hense und Birgit Quack 2015. „Marine Sources of Bromoform in the Global Open Ocean – Global Patterns and Emissions.“ *Biogeosciences* 13: 1967–81.
- Stolarski, Richard S. und Ralph J. Cicerone. 1974. „Stratospheric Chlorine A Possible Sink for Ozone.“ *Canadian Journal of Chemistry* 52: 1610–15. <https://doi.org/10.1139/v74-233>.
- Uexküll, Johann von. 1926. „Theoretical Biology.“ New York: Harcourt, Brace & Co.
- Ulrich, Bernhard, Robert Mayer und Partap Kumar Khanna. 1979. „Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling.“ Schriften der Forstlichen Fakultät Univ. Göttingen und Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt 58. Frankfurt am Main: Sauerländer Verlag.
- United Nations. 1987. „Montreal Protocol on ‚Substances that Deplete the Ozone Layer‘.“ Montreal.
- United Nations. 2004. „Stockholm Convention on ‚Persistent Organic Pollutants (POP)‘.“ Stockholm.
- Verband der Chemischen Industrie. 2020. „Chemiewirtschaft in Zahlen 2020.“ Frankfurt.
- Wilkins, Elliott T. 1954. „Air pollution aspects of the London smog of December 1952.“ *Quarterly Journal Royal Meteorological Society* 80: 267–71. <https://doi.org/10.1002/qj.49708034420>.
- Yvon-Lewis, Shari A., Eric S. Saltzman und Stephan A. Montzka. 2009. „Recent Trends in Atmospheric Methyl Bromide: Analysis of Post-Montreal Protocol Variability.“ *Atmospheric Chemistry and Physics* 9: 5963–74.
- Züllig, Hans. 1956. „Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers.“ Dissertation, ETH Zürich.

Abbildungsnachweis:

Abb. 1: eigene Graphik

Abb. 2: eigene Graphik

Tab. 1: Korte 1987

Tab. 2: Verband der Chemischen Industrie 2020

Tab. 3: Chlormethan: Bahlmann et al. 2019 – Tribrommethan: Stemmler et al. 2015 – Trichlormethan: McCulloch 2003 – Iodmethan: Dobrowská et al. 2021 – Brommethan: Yvon-Lewis et al. 2009

Tab. 4: Verband der Chemischen Industrie 2020

Tab. 5–7: Autor