



Fränze • Markert • Wunschmann

Technische Umweltchemie

Innovative Verfahren der Reinigung
verschiedener Umweltkompartimente



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

Fränze • Markert • Wünschmann

Technische Umweltchemie

Innovative Verfahren der Reinigung
verschiedener Umweltkompartimente

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

Fränze • Markert • Wünschmann

Technische Umweltchemie

Innovative Verfahren der Reinigung
verschiedener Umweltkompartimente



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

ISBN 978-3-527-32126-1

Vorwort

Die Umweltchemie im engeren Sinne analysiert die Quellen, Transportvorgänge und Senken sowie die sich daraus ergebende Verteilung von Chemikalien, ihre Reaktionen und Wirkungen in den Umweltkompartimenten Wasser, Boden (bzw. Sediment) und Luft. Damit verbunden sind Beeinflussungen von Lebewesen (Mensch, Tier, Pflanze, Mikroorganismus) und Gegenständen (Bau- und Kunstwerke, Werkstoffe, u. a.). Auftretende Schädwirkungen sollen mit Hilfe und durch Einsatz von technischen Verfahren möglichst schon im Vorfeld vermieden oder aber möglichst gering gehalten werden. Ist ein Umweltausschnitt chemisch akut kontaminiert, müssen umwelttechnische Verfahren dazu beitragen, entsprechende Sanierungsmethoden bereitzustellen. Die Anwendung und Kombination aus ingenieurtechnologischen Verfahren und umweltchemischen Problemfeldern charakterisiert das Aufgabengebiet der Technischen Umweltchemie.

Technische Umweltchemie ist somit ein hoch transdisziplinäres Arbeits- und Wissenschaftsgebiet. Es zieht seine ursächlichen Grundlagen sowohl aus den Naturwissenschaften wie Chemie, Geologie, Physik, Biologie und Meteorologie, in gleichem Maße aber aus den Ingenieurwissenschaften, die sich insbesondere auch durch ihre technisch ausgelegten Grundlagenfächer auszeichnen. Letztendlich greift Technische Umweltchemie auch immer über in die Wirtschafts- und Sozialwissenschaften, denn Sanierungstechniken und ein schonender Umgang mit der Umwelt kosten letztendlich Geld und die Gesellschaft muss in Zukunft noch viel mehr darüber nachdenken und entscheiden, wie das Ziel der Nachhaltigkeit im Sinne der Ressourcenschonung und des sparsamen Umgangs mit diesen weiterhin verfolgt werden soll.

Die chemisch-physikalische Belastung der Umwelt hat insbesondere in den letzten beiden Jahrhunderten, hervorgerufen durch eine rasante Entwicklung der Erdbevölkerung und den erheblichen Energie- und Ressourcenverbrauch, gigantische und kaum mehr beherrschbare Ausmaße angenommen. Der jährliche Verbrauch von 9,5 Mrd. t Öläquivalent entspricht 100 PWh (Petawattstunde = 1 Billion kWh) an Energie. Die Fördermenge fossiler Brennstoffe (2001/02) entspricht in etwa folgenden Kohlenstoffinhalten: Braun- und Steinkohle 4,1 Gt/a, Erdöl, Ölsände usw. 2,85 Gt/a und Erdgas (ohne darin enthaltenes CO_2) 1,3 Gt/a, also ca. 8,25 Gt/a. Ein kleiner Teil hiervon wird zu Chemikalien verarbeitet, ohne dass diese kurz- oder mittelfristig verbrannt werden. Die verbleibenden ca. 8–8,1 Gt C/a entsprechen nach ihrer Verbrennung 29–30 Milliarden Tonnen Kohlendioxid. „Netto“ in die Atmosphäre gelangen aber „nur“ 6–6,5 Gt CO_2 /a. Ein großer Teil (> 70 %) des Kohlendioxids wird durch Photosynthese wieder gebunden (daher die jahreszeitliche Schwankung der Konzentration), der Verbleib von 1,5–2 Gt CO_2 /a aber ist vollständig unklar („Bilanzloch“). Der Eintrag an Stickoxiden kann mit etwa 100 Mio. t/a angesetzt werden, der von Schwefeldioxid liegt in ähnlicher Größenordnung wie der letztere. Hinzu kommt eine jährliche substitutionslose Vernichtung tropischen Regenwaldes entsprechend etwa einer Fläche der Schweiz. Zusammen mit dem unaufhaltsamen Bau von Megastädten und deren infrastruktureller verkehrstechnischer Vernetzung weltweit werden irreparable Schäden an natürlicher Umwelt verursacht.

Durch das Buch „Die Grenzen des Wachstums“ von MEADOWS & MEADOWS (dt. 1972) rückten diese Fakten in das öffentliche Bewusstsein. Kurz danach wurde die bis dahin als selbstverständlich genommene

freie, billige und quantitativ beliebige Verfügbarkeit fossiler Ressourcen erstmals (von den Hauptlieferanten) politisch gewollt in Frage gestellt („Ölkrise“ von 1973). Das so erzwungene Umdenken mündete später in die Frage nach nachhaltigem Wirtschaften, nachdem bereits 1965 der „blaue Himmel über der Ruhr“ Bundestagswahlkampfthema geworden war. Von hier bis zur politischen Akzeptanz des Nachhaltigkeitsprinzips (Rio 1992) war es noch ein weiter Weg, zumal viele inzwischen in internationale Konventionen und Regelwerke eingeflossene Einsichten damals noch gar nicht existierten: die ersten Arbeiten über Ozonabbau durch Photolyse von FCKW datieren von 1974/75. Andere Erkenntnisse, etwa zum Treibhauseffekt aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe (ARRHENIUS bereits 1896!), wurden zumindest hinsichtlich ihrer quantitativen Auswirkungen in Zweifel gezogen. Dies hatte und hat zusammen mit der Lobbytätigkeit interessierter Seiten zur Folge, dass der mittlerweile weitgehend konsentrierte umweltpolitische Inhalt nicht oder nur verlangsamt in praktische globalpolitisch wirkende Maßnahmen übergeht. Ein Hindernis dabei ist die traditionelle Vorstellung einer „nachholenden Entwicklung“ als Kopie der europäischen, nordamerikanischen und ostasiatischen Industrialisierung als Weg zu einem Wohlstandsniveau, auf das unter Gerechtigkeits- und Humanitätsaspekten jeder Mensch einen Anspruch hätte, deren Realisierung aber mit begrenzter Ressourcennutzung und Umweltbelastung nach derzeitigen Strategien kaum zu vereinbaren wäre.

Begründet liegt diese Tatsache zunächst einmal in der vollkommen unsymmetrischen globalpolitischen Verteilung armer und reicher Völker. Über Umwelt und ihre Gesundheit können sich erst dann ernsthafte Gedanken gemacht werden, wenn andere existenzielle Bedürfnisse wie Hunger, Armut und Krankheit nicht mehr im Vordergrund menschlicher Bedürfnisse stehen. Dies trifft für einen Großteil der Welt-

bevölkerung auch heute nicht zu. Ganze Kontinente wie Afrika sind Großteils vom Wohlstand der anderen abgekoppelt. Nur etwa eine von sechs Milliarden Menschen muss sich weniger Gedanken darüber machen, was sie während Dürreperioden oder strenger Winter an Nahrung und Verpflegung zur Verfügung hat.

Hinzu kommt, dass der immense globale Ressourcenverbrauch etwa an Erdöl und Erdgas aber gerade von diesem Wohlstand der „Goldenen Milliarde“ hervorgerufen wird. Der tägliche Bruttoenergieverbrauch eines Durchschnittsamerikaners übersteigt dabei nicht selten das 50fache eines Schwarzafricaners. Diese insbesondere in den letzten beiden Jahrhunderten gewachsene Situation scheint heute schier unauflöslich. Allerdings bietet gerade die informationstechnologische Zugänglichkeit von Wissen und Bildung nun auch mehr und mehr für bisher weniger privilegierte Staaten die Möglichkeit, ihre Ausbildungs- und Bildungsoptionen gewaltig zu erhöhen, um somit wesentlich selbstständiger Zugang zu ausreichender Ernährung, Gesundheit und Arbeit zu erlangen.

Im umwelttechnischen Bereich möchten wir durch unser Buch einen bescheidenen Beitrag zunächst im deutschsprachigen Raum dazu leisten. Wir haben im ersten Abschnitt versucht, das zunächst noch junge Wissenschaftsgebiet der technischen Umweltchemie zu definieren und in einen wissenschaftshistorischen Gesamtzusammenhang zu stellen, um es trotz Transdisziplinarität als eigenständiges Wissenschaftsgebiet auszuweisen. Den transdisziplinären Brückenschlag zwischen naturwissenschaftlicher Umweltchemie und ingenieurwissenschaftlicher Technikwissenschaft haben wir dabei unter das Motto gestellt: Anthropogene Umwelteinflüsse verstehen und verändern.

Anschließend charakterisieren wir dann die Eigenschaften einzelner Umweltkompartimente wie Luft, Wasser und Boden um hie-

raus mögliche Reinigungs- und Überwachungsoptionen ableiten zu können. Hierbei spielen auch ganz besonders verschiedene Gesichtspunkte moderner ökotoxikologischer Betrachtungsweisen und verschiedenster chemischer Modellierungsverfahren eine Rolle, was schlussendlich zur Frage führt was eigentlich „Abbau von Schadstoffen?“ heißt.

Explizit werden nach Vorstellung der Umweltkompartimente wesentlich erscheinende chemische Basiskonzepte besprochen, die neben klassischem Rüstzeug wie Redoxpotenzialen, POURBAIXdiagrammen, Reaktionskinetiken, Hammett-Gleichung, Aktivierungsbarrieren, Katalyse und Fließgleichgewichten auch Grundlagen der Photochemie bzw. Photokatalyse mit einschließt. Die Implikationen dieser chemischen Grundprinzipien für die Prozessführung umwelttechnologischer Verfahren und eine allgemeine Übersicht über Verfahren der Technischen Umweltchemie runden den dritten Abschnitt ab.

Im Abschnitt vier werden aus der Vielzahl von umweltchemischen Problemfeldern einige uns wesentlich erscheinende Fallstudien aufgegriffen, die dem Studenten und interessierten Leser derzeit aktuelle Sachzusammenhänge problematisieren, aufarbeiten und einer möglichen umwelttechnologischen Lösung zuführen sollen. Wir mussten uns hier auf wenige Fallbeispiele beschränken und diese nahezu willkürlich aus der Fülle der vorhandenen Problemfelder herausgreifen. Insofern dürfen diese Fälle nur exemplarischen Charakter tragen. Allerdings erscheint uns der problemorientierte und anwendungsbezogene Ansatz eine für Lehrende und Lernende entscheidende Konsequenz der Forderung nach transdisziplinärem Denken und Handeln, zu sein. Eine weitere Vertiefung und Ausweitung dieser Art des Lernens wäre wünschenswert und wir würden eine eigenständige Abhandlung von „Weiteren Fallbeispielen aus der Technischen Umweltchemie“ wünschen.

Wir haben im gesamten Ihnen nun vorliegenden Buch tunlichst versucht, die jeweiligen Fachgebiete transdisziplinär zu behandeln, um somit dem weitgehend zu beobachtenden Auseinander„driften“ von chemischen, umweltwissenschaftlichen und technologischen Wissenschaftsgebieten entgegenzuwirken. Dadurch ist sicherlich das Verständnis einzelner Abschnitte bei oberflächlicher Betrachtung nicht einfacher geworden. Wir haben aber auch mit unserer „Technischen Umweltchemie“ bewusst dem Leser keinen „einfachen“, sondern vielmehr anspruchsvollen Einstieg in die Thematik geben wollen. Dies ist einfach der Tatsache geschuldet, dass die Gesamthematik nicht simpel ist, sondern etliches an Spezialwissen aus unterschiedlichsten Teilgebieten vom Leser abfordert. Zur besseren Durchdringung des Textes haben wir am Schluss des Buches ein Glossar eingefügt, das weitere Erläuterungen liefert. Außerdem soll eine Vielzahl von Fußnoten Wissenswertes ergänzen ohne den Textfluss des Haupttextes zu beeinflussen.

Bei der Lektüre könnte der Eindruck aufkommen, stoffliche Aspekte der Technischen Umweltchemie würden überwiegend von der Seite anorganischer Verbindungen, darunter wiederum vorrangig Schwermetallen, ihrer Chemie und Umlaufkontrolle betrachtet. Dies trifft insoweit zu, als dass bestimmte Konzepte und Verfahren, etwa solche, die sich auf Redoxreaktionen stützen, sich an deren Beispiel anschaulicher erläutern lassen als an solchen von Organika. Veränderte chemische Strukturen (Speziation) haben bei organischen und elementorganischen Verbindungen weitaus größere toxikologische Effekte als bei Metallen. Daher bewirken geeignete chemische Reaktionen eine stärker ausgeprägte Entgiftung, wenn keine Metalle beteiligt sind. Das heißt umgekehrt, dass anorganische Belastungen schwieriger zu handhaben sind.

Wir wären nicht in der Lage gewesen, dieses Lehrbuch in einem verantwortbaren Zeitrahmen zu verfassen, wenn nicht eine Vielzahl von Kollegen und Freunden uns den nötigen Freiraum und die notwendige Toleranz entgegengebracht hätten, die hierzu schlichtweg notwendig waren. Hierbei denken wir zu allererst an unsere Kollegen und Studenten vom Internationalen Hochschulinstitut Zittau, die auf unsere persönliche Teilnahme in etlichen ebenso wichtig erscheinenden Veranstaltungen verzichten mussten, weil wir mit der intensiven Bearbeitung unseres Buches beschäftigt waren. Dankbar sind wir aber vor allem den vielzähligen Freunden im In- und Ausland, die uns entweder mit wertvollem Rat und Hinweisen oder aber mit Abbildungen und Tabellen weitergeholfen haben, das Werk fertig zu stellen. Besonders zu nennen sind hier die Autoren der Fallstudie 4.5 Prof. Dr. Winfried Schroeder und Dr. Gunther Schmidt (beide HS Vechta), die Autoren der Fallstudie 4.6 Prof. Dr. Peter Schroeder (GSF Forschungszentrum Neuherberg), Prof. Dr. Große (Universität Köln), PD Dr. Tanja Gschlößl (Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft München), sowie Prof. Dr.

Otto Fränzle (em. Universität Kiel) für kritische Anmerkungen und wesentliche Beiträge insbesondere zum Abschnitt 1. Weitere Mitarbeiter am IHI Zittau, Frau Ina Geschke, Verlag und Redaktion taten ihr übriges, um Qualität, Wünsche und Vorstellungen der Autoren zu ermöglichen. Ganz besonderen Dank auch an unsere Studenten der umwelttechnisch und naturwissenschaftlich orientierten Vorlesungen, Seminare und Praktika, deren unnachgiebige Fragen uns immer wieder gezwungen haben neu denken zu lernen, bis eben hierhin wo wir jetzt stehen. Da es auch in Zukunft genauso lebhaft weitergehen soll, fordern wir alle Leserinnen und Leser ganz herzlich auf, uns ihre Sichtweise der hier angesprochenen Dinge uneingeschränkt weiterhin mitzuteilen und uns auf mögliche Unzulänglichkeiten und Fehler unverdrossen hinzuweisen. Wir wünschen unseren verehrten Lesern Mut und Freude beim Studieren des Buches.

Zittau, im März 2005

*Stefan Fränzle, Bernd Markert und
Simone Wünschmann*

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Entwicklung und Aufgabenstellung der Technischen Umweltchemie | 1 |
| 1.1 | Geschichte der Umweltchemie | 1 |
| 1.1.1 | Chemie als Quelle umweltwissenschaftlicher Erkenntnisse | 2 |
| 1.1.2 | Chemisch-physikalische Analytik, Modellbau und ökotoxikologische Verfahren in den integrativen Umweltwissenschaften | 7 |
| 1.1.3 | Stoffe und Quellen | 14 |
| 1.1.4 | Transport und Umwandlung von Umweltchemikalien | 20 |
| 1.1.5 | Reaktion und Wirkung | 22 |
| 1.1.5.1 | Geschichte der QSAR-Ansätze | 24 |
| 1.1.5.2 | Lipophilie, Anreicherung und Toxizität: Wirkprinzip und Schadensursache bei Organozinnverbindungen | 24 |
| 1.1.5.3 | Der Schwermetallbegriff und seine chemisch-toxikologischen Folgerungen | 25 |
| 1.1.5.4 | QSAR, Pharmakologie und umweltchemische Anwendungen der Reaktionsprinzipien | 26 |
| 1.1.6 | Biogeochemie und Umweltwissenschaften | 27 |
| 1.1.6.1 | Leben als determinierender Faktor geochemischer Prozesse | 27 |
| 1.1.6.2 | Bedingungen und Essentialität | 32 |
| 1.1.7 | Von der Spurenanalytik zum Prozessverständnis | 36 |
| 1.1.8 | Kybernetische Modellkonzepte in Chemie und Ökologie | 38 |
| 1.1.9 | Ausblick für zukünftige Lehre und Forschung in den Umweltwissenschaften | 40 |
| 1.2 | Aufgabenstellung der Technischen Umweltchemie | 41 |
| 2 | Struktur und Funktion der irdischen Umweltkompartimente | 45 |
| 2.1 | Die Erde im Vergleich zu anderen Körpern des Sonnensystems | 45 |
| 2.2 | Eigenschaften und Reinigungsoptionen der irdischen Umweltkompartimente | 48 |
| 2.2.1 | Luft | 49 |
| 2.2.1.1 | Reaktorkonzept und Atmosphäre | 49 |
| 2.2.1.2 | Struktur und Schichtung der Atmosphäre | 52 |
| 2.2.1.3 | Das Reaktorprinzip der Atmosphäre: die Rolle hoch reaktiver Spezies | 55 |
| 2.2.1.4 | Chemische Besonderheiten: saure und gut wasserlösliche Atmosphären-gase | 56 |
| 2.2.1.5 | Luft als Mehrphasensystem | 59 |
| 2.2.1.6 | Katalytische Prozesse in der Atmosphäre | 60 |
| 2.2.1.7 | Chemische Reaktivität, Partikelwachstum und Fällung aus der Atmosphäre | 63 |
| 2.2.1.8 | Schlussfolgerungen der Luftreinhaltung | 63 |
| 2.2.2 | Wasser | 64 |
| 2.2.2.1 | Wasser als Medium: Dichte, optische und thermische Eigenschaften und Einflüsse auf die Biologie | 65 |
| 2.2.2.2 | Chemische Eigenschaften und deren Varianz | 67 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|--|----|
| 2.2.2.3 | Wasser als Mehrphasensystem | 68 |
| 2.2.2.4 | Süßwasser, Meerwasser, osmotischer Druck, Redoxzustände und Biologie | 69 |
| 2.2.2.5 | Nichtgleichgewichtszustände zwischen unterschiedlichen Wasserzonen oder -schichten als Triebkraft für Chemie, Biologie und Stoffabscheidung | 72 |
| 2.2.2.6 | Biogeochemische Kreisläufe in Wasser, Stöchiometrische Ökologie und Auslegung/Prozessführung biotechnologischer Wasserreinigungssysteme | 73 |
| 2.2.3 | Boden und Grundwasserleiter | 75 |
| 2.2.3.1 | Boden als Mehrphasensystem | 77 |
| 2.2.3.2 | Wichtige chemische Eigenschaften von Böden | 78 |
| 2.2.3.3 | Boden als Bioreaktor | 79 |
| 2.2.3.4 | Gradientenbildung im Boden | 79 |
| 2.2.3.5 | Störungen der Bodenentwicklung | 81 |
| 2.2.3.6 | Schlussfolgerungen für die Bodensanierung | 82 |
| 2.2.4 | Vergleich der Umweltkompartimente: Phasenzusammensetzung, Mischbarkeit mit bestimmten Reaktanden oder Kontaminanten, Lichtdurchlässigkeit, biologische Aktivität | 86 |

3 Grundlagen und Konzepte der Technischen Umweltchemie 91

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.1 | Was heißt Abbau von Schadstoffen? | 91 |
| 3.2 | Chemische Basiskonzepte | 98 |
| 3.2.1 | Fällung, Adsorption, Immobilisierung | 99 |
| 3.2.2.1 | Fällung | 100 |
| 3.2.1.2 | Adsorption | 102 |
| 3.2.1.3 | Immobilisierung | 103 |
| 3.2.2 | Redoxpotenzial, Pourbaix-Diagramme und Speziation | 104 |
| 3.2.3 | Reaktionskinetik, Hammett-Gleichung | 113 |
| 3.2.3.1 | Voraussetzungen für Beziehungen zwischen Ladungseffekten und der Reaktionskinetik ganzer Moleküle | 113 |
| 3.2.3.2 | Chemische Eigenschaften von Aromaten | 114 |
| 3.2.3.3 | Kinetische Modellansätze für Reaktionen gesättigter Kohlenwasserstoffe: die Taft-Gleichung | 120 |
| 3.2.3.4 | Praxisbeispiele aus der Technischen Umweltchemie: Verteilung der Reaktionen von Aromaten und ihrer Folgeprodukte zwischen Luft und Wasser | 120 |
| 3.2.4 | Aktivierungsbarriere und Katalyse | 122 |
| 3.2.4.1 | Abstoßung zwischen Molekülen und Reaktionskinetik | 122 |
| 3.2.4.2 | Kinetik, Katalyse, Gleichgewicht | 123 |
| 3.2.4.3 | Homogene und heterogene Katalyse | 125 |
| 3.2.5 | Fließgleichgewicht und Prozessführung | 128 |
| 3.2.5.1 | Gleichgewicht, Gleichgewichtskonstante und Reaktionskinetik | 128 |
| 3.2.5.2 | Vom Gleichgewicht zum Fließgleichgewicht: Folgen der Stoffzu- und -abfuhr | 128 |
| 3.2.5.3 | Nichtlineare Kinetik in Durchflusssystemen | 130 |
| 3.2.5.4 | Fließgleichgewichte in der Biologie, Biomimetik | 130 |
| 3.2.5.5 | Der schwere Weg zum Fließgleichgewicht | 132 |
| 3.3 | Implikationen der chemischen Prinzipien | 132 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 3.4 | Verfahren der Technischen Umweltchemie | 135 |
| 3.4.1 | Prozesse als Funktion von Redoxpotenzial und Anregungsenergie | 135 |
| 3.4.2 | Reduktionsprozesse | 142 |
| 3.4.2.1 | Reduktionen mit niedrigerer Aktivierungsenergie (thermochemisch) | 142 |
| 3.4.2.1.1 | Reduktionen mit solvatisierten Elektronen | 142 |
| 3.4.2.1.2 | Adsorptive und heterogenkatalytische Verfahren in der Rauchgasreinigung | 143 |
| 3.4.2.2 | Katalytische Reduktion | 143 |
| 3.4.2.2.1 | Neue Wege katalytischer Denitrifizierung/Entschwefelung | 143 |
| 3.4.2.2.2 | Katalytische Enthalogenerung mit kathodisch gebildetem Wasserstoff an Platinmetallen oder Raney-Nickel | 144 |
| 3.4.2.3 | Reduzierende Prozesse mit hoher Aktivierungsenergie | 145 |
| 3.4.3 | Oxidationsvorgänge | 145 |
| 3.4.3.1 | Das Fenton-System: reduziertes Metallion [Fe(II), Ti(III)] in Kombination mit Wasserstoffperoxid | 145 |
| 3.4.3.2 | Oxidation mit/in überkritischem Wasserdampf | 146 |
| 3.4.3.3 | Elektrochemische Oxidation organischer Substrate an bestimmten Oxidelektroden („elektrochemische Verbrennung“) und in Schlämmen (Abbau von Organozinnverbindungen) | 147 |
| 3.4.3.4 | Katalytische Oxidationen durch Oxide in Kombination mit Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff | 148 |
| 3.4.4 | Oxidationen mit hoher Energiezufuhr: photochemische und andere Prozesse, Advanced Oxidation Procedures | 148 |
| 3.4.4.1 | AOPs mit wässrigem Ozon | 149 |
| 3.4.4.2 | Photohydrolyse von halogenierten Aromaten | 149 |
| 3.4.4.3 | Photochemische Oxidation von Schadstoffen durch $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ | 150 |
| 3.4.4.4 | Direktphotolyse von Wasser im extremen UV | 151 |
| 3.4.4.5 | Glimmentladungselektrolyse | 152 |
| 3.4.4.6 | Photolyse bioinertter organischer Substanz nach Koordination (EDTA, Pestizide) | 152 |
| 3.4.4.7 | Photoelektrochemie | 153 |
| 3.4.5 | Reaktionen ohne Redoxprozesse | 154 |
| 3.4.5.1 | Fällungsreaktionen | 154 |
| 3.4.5.1.1 | Mitfällung und Seensanierung | 154 |
| 3.4.5.1.2 | Suspensionsbildung und Koagulation | 155 |
| 3.4.5.1.3 | Bindung an Biomasse | 155 |
| 3.4.5.2 | Nichtchemische elektrische Verfahren | 156 |
| 3.4.6 | Praxisbeispiele aus der Technischen Umweltchemie | 156 |
| 3.4.6.1 | Praxisbeispiel 1: Dreiwegekatalysator in Ottomotor-Kfz | 156 |
| 3.4.6.2 | Praxisbeispiel 2: Funktionsweise einer Kläranlage | 159 |
| 3.4.6.3 | Praxisbeispiel 3: Nutzung nichtklassischer Energiequellen in der umwelttechnischen Praxis. Sonochemische Verdichtung von Schlämmen | 163 |
| 3.4.6.4 | Praxisbeispiel 4: Wasserreinigung durch Glimmentladungselektrolyse | 164 |
| 4 | Fallstudien | 167 |
| 4.1 | Reaktive Wände | 168 |
| 4.1.1 | Problemstellung | 168 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.1.2 | Wirkprinzipien und Lösungen | 168 |
| 4.1.2.1 | Zementation | 169 |
| 4.1.1.2 | Redoxbedingte Alkalifällung | 173 |
| 4.1.2.3 | Defunktionalisierung durch Reduktion | 174 |
| 4.1.3 | Praxisbeispiel | 174 |
| 4.1.4 | Fazit | 178 |
| 4.2 | Fernhaltung von Kohlendioxid aus der Atmosphäre nach Verbrennungsprozessen | 178 |
| 4.2.1 | Problemstellung | 178 |
| 4.2.2 | Wirkprinzipien und Lösungen | 181 |
| 4.2.3 | Praxisbeispiel | 186 |
| 4.2.4 | Fazit | 189 |
| 4.3 | Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) – Stoffeigenschaften, Persistenz und Beseitigung | 190 |
| 4.3.1 | Problemstellung | 190 |
| 4.3.1.1 | Anwendungsbereiche und -mengen von EDTA | 190 |
| 4.3.1.2 | Der Stoff und seine Eigenschaften: ein Komplexbildner als ökotoxikologisches Problem | 192 |
| 4.3.2 | Wirkprinzipien und Lösungen | 194 |
| 4.3.3 | Praxisbeispiel | 200 |
| 4.3.4 | Fazit | 200 |
| 4.4 | Reinigung der festen Bodenphase: Bodenwäsche | 201 |
| 4.4.1 | Problemstellung | 201 |
| 4.4.1.1 | Anwendungskriterien der Bodenwäsche | 201 |
| 4.4.1.2 | Indikationen der Bodenwäsche: Emissionen aus dem Untergrund in Siedlungsbereiche | 202 |
| 4.4.2 | Wirkungsprinzipien und Lösungen | 203 |
| 4.4.2.1 | Vergleich zwischen Boden- und Textilwäsche und deren Wirkprinzipien | 203 |
| 4.4.2.2 | Extraktion mit Tensidlösungen | 205 |
| 4.4.2.3 | Extraktion mit unpolaren oder unkonventionellen Lösungsmitteln | 205 |
| 4.4.2.4 | Extraktion metallhaltiger Fraktionen mithilfe von Komplexbildnern | 207 |
| 4.4.2.5 | Oxidative Bodenwäsche: Abbau organischer Kontaminanten mit Reagenzien wie Wasserstoffperoxid | 207 |
| 4.4.2.6 | Enzymatische/biotechnologische Reinigungsvorgänge und „natural attenuation“ | 207 |
| 4.4.2.7 | Kontrollierte Sorption in Zeolithen und Tonmineralien | 208 |
| 4.4.2.8 | Aufarbeitung der belasteten Waschlauge | 208 |
| 4.4.2.9 | Nebenwirkungen und -reaktionen: Zerstörung der Bodenhorizontschichtung und dadurch bedingter chemischer Gradienten | 209 |
| 4.4.3 | Praxisbeispiel | 209 |
| 4.4.4 | Fazit | 210 |
| 4.5 | Metadatenbanken und GIS als technische Unterstützung der stofflichen Expositions- und Wirkungsanalyse in der Umweltbeobachtung | 211 |
| 4.5.1 | Problemstellung | 211 |
| 4.5.1.1 | Räumliche Differenzierung bedingt umweltchemische Effekte und erschwert ihre Analyse | 211 |
| 4.5.1.2 | Historische Entwicklung und offene Probleme: mangelnde Koordination und Datenkohärenz | 212 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.5.2 | Methodik und Lösungsansatz | 212 |
| 4.5.2.1 | Gliederung der einschlägigen Umweltwissenschaften, Art und Gewinnung der Basisdaten | 212 |
| 4.5.2.2 | Landschaftsökologische Raumgliederung | 214 |
| 4.5.2.3 | Erhebung und Analyse von Metadaten über Umweltmessnetze in Baden-Württemberg | 215 |
| 4.5.2.4 | Landschaftsrepräsentanz der Messstellen | 218 |
| 4.5.2.5 | Geostatistische Messdatenanalyse | 219 |
| 4.5.3 | Praxisbeispiele | 220 |
| 4.5.3.1 | Praxisbeispiel 1: Medienübergreifende Umweltbeobachtung in Baden-Württemberg | 220 |
| 4.5.3.2 | Praxisbeispiel 2: Lokalisierung von Flächen mit hohem Metallein- und -austrag ... | 223 |
| 4.5.4 | Fazit | 224 |
| 4.6 | Phytoremediation – Möglichkeiten zur Entfernung von Mikroschadstoffen mit Verfahren der naturnahen Abwasserreinigung | 227 |
| 4.6.1 | Problemstellung | 227 |
| 4.6.2 | Der Bio-Park Fühlinger See | 229 |
| 4.6.2.1 | Struktur des „Bio-Park Fühlinger See“ | 230 |
| 4.6.2.2 | Funktion der Pilot-Anlage | 231 |
| 4.6.3 | Bepflanzter Bodenfilter im Ablaufbereich der Abwasserteichanlage der Gemeinde Berg, Ortsteil Mörlbach | 234 |
| 4.6.4 | Phytoremediation – Neue Aufgaben für alte Stoffwechselfvorgänge | 237 |
| 5 | Literatur | 241 |
| 6 | Glossar | 251 |
| 7 | Stichwortverzeichnis | 253 |

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

1 Entwicklung und Aufgabenstellung der Technischen Umweltchemie

1.1 Geschichte der Umweltchemie

Die Umweltwissenschaften analysieren den Einfluss von Strahlung, Stoffen sowie Organismen auf die belebte Materie und den Bereich der Erdkruste, Hydro- und Atmosphäre, in dem sich Leben vollzieht und selbst direkt von dessen Produktion, ihrer biologischen Aktivität, von biogenen Gasen wie Sauerstoff oder Methan bis hin zu Korallenriffen, beeinflusst wird. Umweltchemie (engl. environmental chemistry, franz. chimie de l'environnement) als ein Kernbereich dieser Wissenschaften und disziplingeschichtlich junge Teildisziplin der

Chemie befasst sich mit den chemischen Aspekten der in der Umwelt ablaufenden Prozesse. Hieraus kann folgende Definition abgeleitet werden:

Die **Umweltchemie** analysiert im engeren Sinne die Quellen, Transportvorgänge und Senken sowie die daraus resultierenden Verteilungen von Chemikalien, ihre Reaktionen und Wirkungen in den Umweltkompartimenten Wasser, Boden (bzw. Sedimenten) und Luft sowie die daraus resultierenden Beeinflussungen von Lebewesen (Mensch, Tier, Pflanze, Mikroorganismen) und Gegenständen (Bau- und Kunstwerke, Werkstoffe u. a.) (s. Abb. 1).

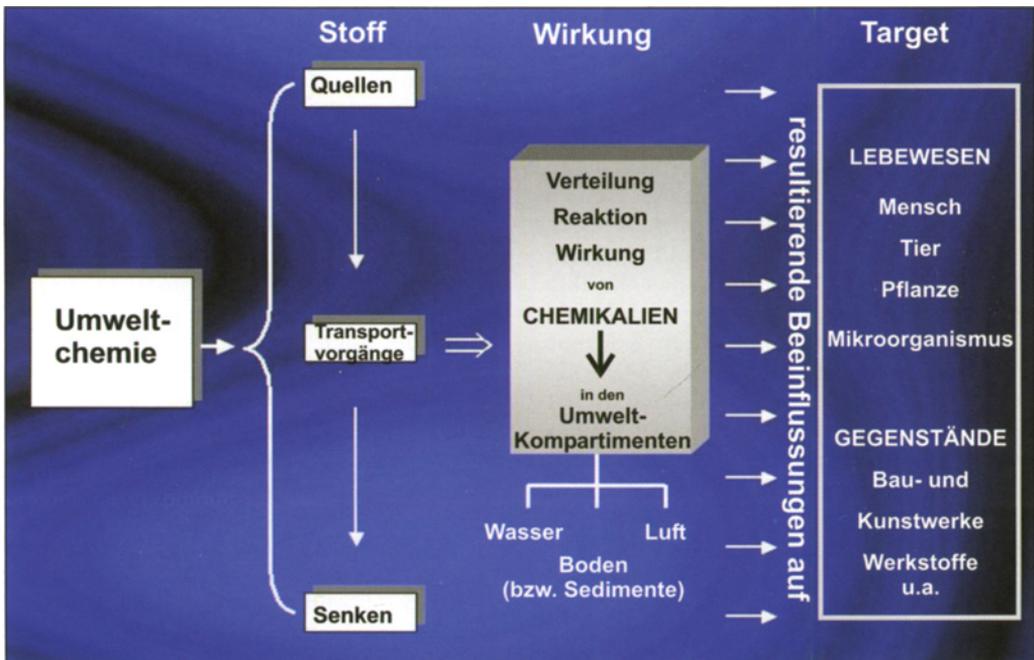


Abb. 1: Umweltchemie als integrierende Querschnittsdisziplin aus Stoff-, Wirkungs- und Ziel(Target)-Eigenschaften.

1.1 Geschichte der Umweltchemie

Manchmal wird – obwohl begrifflich einengend – „Umweltchemie“ synonym zu „Ökologischer Chemie“ („Ökochemie“) verwendet und bezeichnet dann ein Forschungsgebiet, das sich mit dem Schicksal von Chemikalien in der Biosphäre befasst; dazu gehören die Anwendungen von Chemikalien und deren Einfluss auf die Umwelt, ihre Umwandlungen durch Stoffwechselvorgänge, ihre Umwandlung durch Umwelteinflüsse usw. (KORTE 1987).

Ziel unserer Gesamtdarstellung ist es, angesichts der Fülle der Probleme und existierender Lösungsansätze zunächst ein vertieftes Verständnis der chemischen Prinzipien Grund zu legen und sodann konkret umgesetzte Methoden exemplarisch zu erörtern. Dem grundsätzlichen chemischen Verständnis dienende Abschnitte (3.2) finden ihre Konkretisierung in den Fallstudien im Abschnitt 4.

1.1.1 Chemie als Quelle umweltwissenschaftlicher Erkenntnisse¹

In der Umwelt existiert eine unüberschaubare Anzahl chemischer Spezies; allein in der Atmosphäre wurden bisher mehr als 60 Verbindungen identifiziert und quantifiziert. Analytische Methoden zur Charakterisierung spezifischer Parameter wie pH, Redoxpotenzial etc. überführen Konzepte der Chemie automatisch in die Methodik und Denkweise der Umweltwissenschaften. Eine Folge davon ist, dass seit wenigstens 150 Jahren, d. h. seit Schönbeins Pionierarbeiten zur atmosphärischen Chemie sowie Liebigs Agrikulturchemie, auch Paradigmen der chemischen Wissenschaften

in die Umweltwissenschaften vordrangen. Beispiele sind:

- die Strukturtheorie,
- Ionentheorie von Elektrolyten (wichtig für aquatische Organismen),
- Radikalketten- und Ionenprozesse als Reaktionsmechanismen,
- Koordinationschemie (in den Biowissenschaften als Bioanorganische Chemie).

Auch wenn im 20. Jahrhundert nur noch Wenige der Auffassung anhängen, für Lebewesen und die Biosphäre gälten Eigenesetzmäßigkeiten, die sich von denen der Physik und Chemie fundamental unterscheiden („Vitalismus“), zögerten die meisten (potenziellen) Umweltwissenschaftler dennoch, Konzepte der Physik und Chemie auf biologisch geprägte Systeme zu übertragen. Davon werden das Verständnis von Umweltprozessen und zielgerichteter Schutz mitunter noch heute beeinträchtigt. Hinzu kommt in der Ausbildung – beginnend mit dem Schulunterricht – ein „Schubladendenken“, in dem die „Fachgebiete“ nicht im Kontext sondern weitgehend isoliert behandelt werden (45 Min. Chemie, dann – getrennt – 45 Min. Biologie, ...), was vielfach das Denken bleibend (fehl)prägt.

Jede Modellvorstellung eines komplexen Systems – eines Umweltkompartiments wie der Luft, einer Biozönose, eines Ökosystems oder auch „nur“ eines einzelnen Organismus – betont bzw. vernachlässigt bestimmte Aspekte. Dies gilt sowohl für rein deskriptive als auch für operativ handlungsorientierte Beschreibungen, in unserem Falle für die Umweltchemie wie die Technische Umweltchemie in analoger Weise. Ein Psychologe wird bei massiven Herzrhythmusstörungen nach anderen Ursachen und Abhilfen suchen als ein klinischer Kardiologe (extrem formuliert: Familien-therapie vs. Implantation eines Herzschrittmachers); ebenso wird der Umweltchemiker andere Aspekte betonen und ggf.

¹ Der vorliegende Abschnitt 1.1.1 basiert auf einer älteren, stärker disziplingeschichtlich ausgerichteten Arbeit (FRANZLE & FRANZLE 2002), ist jedoch auch auf Grund der anderen Zielstellung grundlegend überarbeitet worden.

korrigierend angehen als der – durchaus auch wissenschaftlich arbeitende – Vertreter von „Landschaftsqualitätszielen“. Im einen Fall kann es sein, dass Störungen der Reizerzeugung und -leitung im Muskel einmal kausal (psychosomatisch) angegangen werden, zum anderen einfach eine zusätzliche Stimulation bereit gestellt wird; beides sind wichtige, u.U. lebenswichtige Teilaspekte. Landschaftsqualitätsziele können aber auch nicht realisiert werden, wenn die Umwelt massiver chemischer Belastung unterliegt. Es geht daher selten um „besser“ oder „schlechter“, sondern um Optionen aus dem eigenen wissenschaftlichen Vorverständnis und der konkreten Problemlage heraus.

Ästhetische und sensorische Störungen (flächig abgestorbene Vegetation ist „hässlich“, Luft- und Wasserbelastungen mindern das körperliche und psychische Wohlbefinden) sind durchaus ein Warnsignal und ein Anstoß zur Behebung von Missständen. Der Mensch ist allerdings (zu unserem Glück) kein besonders sensibler Bioindikator; schon sehr früh allerdings wurden Wirkungen von Schadstoffen auf die Vegetation bemerkt und korrekte Beziehungen zu menschlicher, insbesondere bergbaulicher Aktivität hergestellt. Dies sei zunächst am Beispiel früher Anmerkungen über Wald- und Flechtenschäden in Bergbauregionen erläutert.

Bereits in sehr früher Zeit (PLINIUS D. Ä., 1. Jh., zit. n. HEINTZ & REINHARDT 1996) wurde festgestellt, dass bei der Verhüttung sulfidischer Erze Gase entstehen, die sich nachteilig auf die Vegetation der Umgebung auswirken und dass diese Schädigungen mit (der Oxidation von) Schwefel zusammenhängen. Nach heutiger Kenntnis ist der wirksame Schadstoff insbesondere SO_2 , daneben spielt aber auch Carbonylsulfid (COS) eine Rolle. Schon im Hochmittelalter wurden daher von einzelnen Fürsten dahingehend rechtliche Massnahmen zum Schutze der Wälder erlassen, dass

die Verhüttung nur in waldfreien Gebieten sowie entfernt von menschlichen Ansiedlungen stattfinden durfte. Auch wurden schon im frühen 19. Jahrhundert der Rückgang und das schließliche Verschwinden von Flechten in Schwerindustrieregionen und Ballungsräumen wie London registriert und zu Recht als Warnsignal steigender Umweltbelastung interpretiert. Letztere war durchaus auch ein literarisches Thema, betrachtet man beispielsweise die Bedeutung des Londoner Nebels (in Wirklichkeit: Smog in schwerer Ausprägungsform) in den Sherlock-Holmes-Romanen von ARTHUR CONAN DOYLE.

Des Weiteren seien SCHÖNBEIN, ARRHENIUS, VERNADSKY und CHAPMAN als Autoren des 19. und frühen 20. Jahrhunderts angeführt, die sich nicht allein mit organisch-chemischen, physikochemischen, reaktionskinetischen, spektroskopischen oder geochemischen Fragen, sondern auch Implikationen ihrer Erkenntnisse für die Umwelt auseinandersetzen.



Christian S. Schönbein
(1799–1868)

CHRISTIAN S. SCHÖNBEIN, der als Pionier der Atmosphärenchemie angesehen werden kann, prägte auch den Begriff „Geochemie“ (KABATA-PENDIAS 2001). Er entdeckte 1840 das Ozon, 1858 gelang ihm bei Ballonfahrten auch mittels Iodid dessen Nachweis als Spurengas in der Tropo-

1.1 Geschichte der Umweltchemie

sphäre sowie in den darauf folgenden Jahren weiterer Photooxidantien wie Wasserstoffperoxid im Regenwasser. Des Weiteren war er auf dem Gebiet der präparativen organischen Chemie tätig, dabei wurde er u. a. Erfinder der Nitrocellulose („Schießbaumwolle“); außerdem entwickelte er parallel zu Grove die Brennstoffzelle (vgl. PEHNT 2002).



Svante A. Arrhenius
(1859–1927)

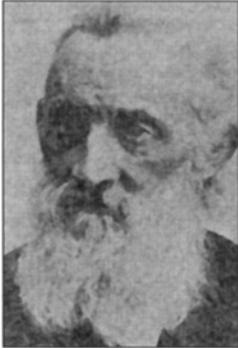
SVANTE ARRHENIUS, einer der Pioniere der Infrarot-Spektroskopie, erhielt 1903 den Chemienobelpreis für die Ionentheorie der Salze und deren Ionenbildung als Ursache ihrer Leitfähigkeit in Lösungen und Schmelzen. Ab 1896 war er mit C. HÖGBOM Autor der ersten Arbeiten über den Treibhauseffekt der Erdatmosphäre und dessen mutmaßliche anthropogene Anteile aufgrund der Kohleverbrennung; dabei gelangten sie zu infrarotspektroskopisch fundierten Abschätzungen der globalen Erwärmung („radiative forcing“) und stellten auch Spekulationen über gegenläufig wirkende klimatische Folgewirkungen, beispielsweise Veränderungen der Niederschlagsmengen, an. Die aus diesen Befunden abgeleitete Forderung, die Verbrennung von Steinkohle, die ohnehin damals bereits durch Schwefeldioxidfreisetzung zu

massiven Umweltproblemen führte, künftighin zu begrenzen, stießen auf ein erhebliches öffentliches Interesse. Außerdem arbeitete ARRHENIUS über biochemische Fragen, vor allem Toxin-Antitoxin-Wechselwirkungen und die Chemie der Verdauung; ferner lieferte er durch die Berechnung von Aktivierungsenergien grundlegende Beiträge zur Theorie der Aktivierung chemischer Reaktionen.

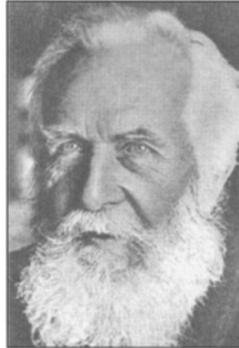
Interessanter Weise wurde das durch JUNGE und HAECKEL in den 1860er Jahren in die Biologie eingeführte ökologische Paradigma² zunächst kaum mit chemischen Verfahren und Konzepten bearbeitet. Dies ist umso erstaunlicher, als dass relativ kurz zuvor die Arbeiten LIEBIGS das Verständnis für chemische Funktionen und Prozesse des Bodens erheblich vertieft und für die Landwirtschaft nutzbar gemacht hatten. Auch die Wasserchemie war damals schon weit entwickelt, und daher hätte man erwarten können, dass chemische Betrachtungen – etwa in Analogie zur medizinischen Physiologie – schnell in die Behandlung ökologischer Fragen eingegangen wären. Dies war jedoch nicht der Fall. Erst rund 50 Jahre später (ab 1910) führten ALFRED LOTKA und VITO VOLTERRA chemische Modellvorstellungen in die Analyse der Populationsdynamik von Tieren (Räuber-Beute-Beziehungen) ein, andererseits versuchte VLADIMIR IVANOWITSCH VERNADSKY ab 1916 – also beinahe zur gleichen Zeit – eine integrierte Sicht der chemischen Vorgänge auf

² Das ökologische Paradigma, die Betrachtung einer Lebensgemeinschaft in ihren Wechselwirkungen, wurde 1866 am Beispiel eines Teiches entwickelt. ERNST HAECKEL definierte im selben Jahr die Ökologie als „gesamte Wissenschaft von den Beziehungen des Organismus zur umgebenden Außenwelt“. Dies schließt notwendiger Weise den Stoffaustausch bei Atmungsprozessen und Ernährung ein. HAECKEL spricht von Außenwelt, der Begriff „Umwelt“ ist jünger (UEXKÜLL 1909). Damit läge es nahe, nun Stoffströme wie den Austausch von Sauerstoff bzw. Kohlendioxid zwischen Fischen und Wasserpflanzen als einen zentralen Prozess der Lebensgemeinschaft quantitativ-analytisch zu betrachten, doch unterblieb dies damals (vielleicht erahnten die Pioniere auch die dabei auftretenden Schwierigkeiten ...).

der Erde unter Beteiligung der Biosphäre zu entwickeln. Beiden Ansätzen liegt das **neue Paradigma**³ von Rückkopplungssystemen mit deren zusätzlichen dynamischen Möglichkeiten, u. a. derjenigen von Oszillationen, zu Grunde.



Friedrich Junge
(1832–1905)



Ernst Heinrich Haeckel
(1834–1919)



Alfred J Lotka
(1880–1949)



Vito Volterra
(1860–1940)

VLADIMIR IVANOWITSCH VERNADSKY wurde damit zum Begründer der Biogeochemie und prägte auch diesen Begriff; von ihm und seiner Schule (Vernadsky-Institut der Sowjetischen bzw. heute Russischen Akademie der Wissenschaften) stammen fundamentale Arbeiten über Stoffkreisläufe unter Beteiligung von Lebewesen. VERNADSKYs Analyse beschränkte sich freilich nicht auf einzelne Ökosysteme, sondern er betrachtete von vornherein die gesamte Erde. Seine Vorstellung reichte dabei so weit, das aus belebter Materie und deren Umwelt bestehende Metasystem insgesamt als in weiterem Sinne lebendig zu betrachten. Eine einzigartige Leistung, die auch für weitaus kleinere Territorien niemals wiederholt worden ist, bleibt dabei der „Atlas der biogeochemischen Provinzen der UdSSR“ (ab 1943), der, von Vinogradov vollendet, dieses riesige Areal (15 % der festen Erdoberfläche) bis auf Tadschikistan und die Eismeerküste praktisch vollständig wiedergibt. Er verknüpft „Abweichungen“ der Häufigkeit chemischer Elemente mit Erkrankungen bei Mensch und Tier (Epidemiologie) und der Verbreitung bestimmter Arten. Daraus können toxikologische wie auch ökologische Schlussfolgerungen gezogen werden. Gerade aufgrund der etwa im Kaukasus sehr hohen Flächenauflösung ist es möglich, Effekte und Sanierungsbedarf sowie in der Folge geeignete Interventionsansätze bei Boden-, Grund- und Oberflächenwasserbelastungen zu definieren. Die biogeochemischen Provinzen können dabei durchaus auch von essenziellen Elementen wie Zink oder Mangan geprägt sein und entsprechend benannt werden.

³ Rückkopplungsanalysen zeichnen ein anderes Bild von Kausalbeziehungen als lineare Ursache-Wirkungs-Ketten; sie beinhalten den Aspekt der Regulation des Systemzustands, u. U. der Kompensation äußerer Veränderungen. Die der Analyse rückgekoppelter Kausalsysteme gewidmete Wissenschaftsrichtung heißt Kybernetik. Dieses Paradigma entstand erst um 1950, obgleich erste auf Rückkopplung basierende technische Regelwerke, z. B. für den Wasserstand, bereits in der Antike erfunden wurden (vgl. auch den Drehzahlregler für Dampfmaschinen

[WATT 1766]: Zentrifugalkräfte [Rotationssteuerung] steuern das Dampfeinlassventil und damit die Laufgeschwindigkeit der direkt wirkenden WATTschen Dampfmaschine). Erste Vorstellungen von Rückkopplung stehen biowissenschaftlich am Anfang der Ökologie, doch wurde bis in die jüngste Zeit eher z. B. von Nahrungsketten als von Nahrungsnetzen gesprochen. Dies prägt die Vorstellung vom Stofftransport durch ein Ökosystem entsprechend. In der Breite wurden kybernetische Ansätze von den Brüdern ODUM in die Umweltwissenschaften eingeführt.

1.1 Geschichte der Umweltchemie



Vladimir Ivanowitsch Vernadsky
(1863–1945)

Noch zu erwähnen sind VERNADSKYS „Biogeochemische Grundregeln“, die den Umstand formulieren, dass Lebewesen, indem sie sich vermehren und ausbreiten, in wachsendem Maße Ressourcen der drei Umweltkompartimente an sich binden und durchschleusen. Die in biogeochemischen Kreisläufen einbezogenen und mobilisierten Stoffmengen sind für die meisten Stoffe weit höher als ihre Förderung im Bergbau.



Sydney Chapman
(1888–1970)

SYDNEY CHAPMAN war ursprünglich Mathematiker, aber stark interessiert an Phy-

sik und Chemie der oberen Atmosphäre sowie an irdischen und kosmischen Einflüssen auf das Erdmagnetfeld. Von ihm stammt das älteste Modell der photochemischen Dynamik der Ozonschicht, welches allein auf sauerstoffhaltige Spezies abhebt. Alle moderneren Beschreibungen können als Korrekturen und Verfeinerungen des aus der Bodenstern-Theorie der Radikalkettenprozesse hervorgegangenen Chapman-Modells (1930) gelten, die heute den Halogengetriebenen Abbau von Ozon in der Stratosphäre beschreiben (CRUTZEN, MOLINA, ROWLAND; Nobelpreis für Chemie 1995).

Es gehört zu den klassischen Denkmustern der Chemie, die Erdatmosphäre als photochemischen Reaktor zu betrachten (s. auch Abschnitt 2.2.1), denn die Troposphäre ist durch die überlagernde Tropopause wie ein Reaktor durch dessen Wand für schnelle Prozesse weitgehend abgeschlossen, d. h. nur photochemisch wie gegenüber OH-Radikalen reaktionsträge Verbindungen (FCKW, Acetonitril, einige Nitroverbindungen) gelangen in nennenswertem Umfang in die Stratosphäre. Das zu CHAPMANS Zeit vorherrschende und aus der Analyse z. B. der Chlorknallgasreaktion (BODENSTEIN & LIND 1907; zit. n. LAIDLER 1970) entstandene Konzept der Radikalkettenreaktion, welches für Besonderheiten chlorierter und bromierter Verbindungen sensibilisierte, wurde vor dem Hintergrund dieser Modellvorstellung auf die Atmosphäre übertragen. Freilich wurden damals heterogen katalysierte Prozesse, wie sie an Aerosolpartikeln ablaufen, zwar technisch bereits vielfältig genutzt, mechanistisch aber noch kaum verstanden; im atmosphärenchemischen Kontext wurden sie daher auch nicht diskutiert. Dies änderte sich erst Ende der 1970er Jahre, als die Bedeutung von Ionenreaktionen erkannt wurde; hinzu kamen Anstöße aus der Kosmochemie. Gleiches gilt für die Theorie der Smogbildung, und zwar sowohl für den durch Photooxidantien bestimmten Los-Angeles-Smog (Abb. 2, links) als auch für den durch die

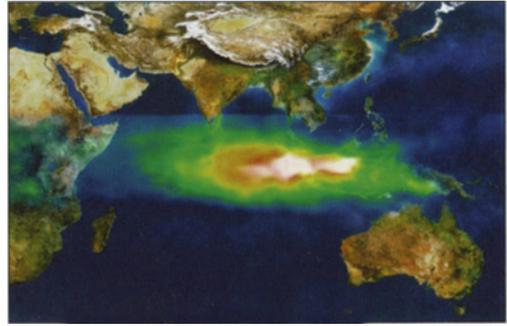


Abb. 2: Verfärbung und Trübung der Atmosphäre als Folge von Verbrennungsprozessen. Linke Seite: Smogsituation in Los Angeles verursacht durch Automobilabgase. Rechte Seite: Smogbildung verursacht durch Brandrodungen in Indonesien (Südteil der Insel Borneo). Die Farben kodieren unterschiedliche Smogdichten (Falschfarbendarstellung). Fotos: Environmental Protection Agency, Juli 1999.

Bildung polymerer organischer Substanzen geprägten London-Smog. Neben technischen Verbrennungsprozessen führen auch natürliche wie Waldbrände zur Aerosol- und Smogbildung (Abb. 2, rechts).

1.1.2 Chemisch-physikalische Analytik, Modellbau und ökotoxikologische Verfahren in den integrativen Umweltwissenschaften

Seit mehreren Jahrhunderten werden chemische Methoden herangezogen, um biologische Prozesse besser zu verstehen, beginnend vielleicht mit den Arbeiten von VAN HELMONT Mitte des 17. Jahrhunderts zur photosynthetischen Biomasseproduktion. Im 19. Jahrhundert begann dann LIEBIG, gestützt auf anorganisch-biochemische (elementaranalytische) Untersuchungen von Pflanzen, Konzepte zur Steigerung der landwirtschaftlichen Produktion zu entwickeln; insbesondere die Mineraldüngung und das Minimumprinzip sind hier zu nennen. Dieser Ansatz griff viel später in die Ökologie hinüber, als Untersuchungen über Nährstoffzyklen bzw. die Limitierung der Pro-

duktivität von Ökosystemen oder Ökosystemkompartimenten im LIEBIGschen Sinne durchgeführt wurden. Die Skala reicht experimentell bis hin zu Düngungsversuchen in mehrere Quadratkilometer großen Bereichen der Meeresoberfläche, um einen vermuteten Eisenmangel im Ozeanwasser in seiner Bedeutung für die photosynthetische Aktivität von Algen zu prüfen und zu bestätigen.

Auch an besser abgrenzbaren Biotopen, z. B. einer Gruppe kleiner Seen in Ontario (Kanada), wurden ähnliche Studien durchgeführt, teilweise zugleich die Struktur der Nahrungsketten durch Einsetzen oder (möglichst) vollständiges Wegfangen bestimmter Organismen, die bestimmte trophische Niveaus repräsentieren, manipuliert. Heute werden derartige Experimente natürlich auch ethisch hinterfragt; ihre historische Bedeutung zur Einsicht in die Problematik reicht dennoch über das hinaus, was die Betrachtung der Folgen unbeabsichtigter oder jedenfalls unkontrollierter Einträge von Stickstoff- oder Phosphorverbindungen ergeben hat. Das so entstandene Problembewusstsein änderte mutatis mutandis nun nicht allein die akzeptierte bzw. bevorzugte Methodenauswahl, sondern ebenso die Erwartungen der

1.1 Geschichte der Umweltchemie

Gesellschaft an chemische Verfahren und Disziplinen in der Umweltforschung: An die Stelle „reinen“ Experimentierens trat die verstärkte Untersuchung naturnaher oder unbeabsichtigt beeinflusster oder verunreinigter Ökosysteme. Dabei erlaubte es die steigende Qualität der Messverfahren – insbesondere die rapide wachsende analytische Empfindlichkeit –, die Anwesenheit und Effekte einer Vielzahl von anorganischen wie organischen Stoffen bis hinunter zur so genannten Allgegenwartskonzentration zu bestimmen. Typische Apparaturen sind hierbei z. B. das Massenspektrometer und der Gaschromatograph (s. Abb. 3). Zugleich wurden auch als Folge dieser Verfahrensfortschritte zahlreiche bis dahin nur in mehr oder weniger hoher Konzentration toxisch wirkende Schwermetalle (z. B. Vanadium [ANKE et al. 2000; REHDER 1991]; Arsen [IRGOLIC 1986], Cadmium [PRICE & MOREL 1990; STRASDEIT 2001]) als essenzielle Ultrapurelemente erkannt (s. auch MARKERT 1996).

Die solcherart weiterentwickelte Analytik gestattete nun, die Komplexität der Pro-

zesse erst in ihrem wirklichen Ausmaß zu ermessen, während die Systemwissenschaften Methoden bereitzustellen begannen, diese neu erkannte – wenngleich schon lange geahnte – Komplexität formal handhabbar zu machen. Eine durchaus ambivalente Rolle spielten und spielen dabei elektronische Rechenanlagen: in dem Maße, wie deren rapide steigende Rechenleistung und die flächendeckende Verfügbarkeit kleinerer, qualitätvoller Rechner als PCs in jedem Büro ermöglichte, komplexere Systemmodelle numerisch durchzuspielen („number crunching“), wuchs zwar auch das Verständnis für bestimmte Funktionsabläufe und Kausalketten bzw. -netze auf der ökosystemaren Ebene, aber dabei wurden die Perspektiven der etablierten systemwissenschaftlichen Methoden für kausale Beschreibungen nicht selten vernachlässigt. Schärfer ausgedrückt bedeutet dies, dass die numerische Simulation als phänomenologische Reproduktion der Abläufe tendenziell das kausale (mechanistische) Verständnis ersetzte. Dabei darf diese Kritik nicht dahingehend missverstanden werden, als seien numerische Verfahren nur ein Nothelf



Abb. 3: Gebräuchliche Analysengeräte in der Technischen Umweltchemie wie z. B. (links) ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/MS) für die Bestimmung von Elementgehalten und (rechts) ein Gaschromatograph mit Massenspektrometer als Detektor (GC/MS) für die Bestimmung flüchtiger Substanzen. Fotos: Labor für Umweltanalytik des IHI Zittau.

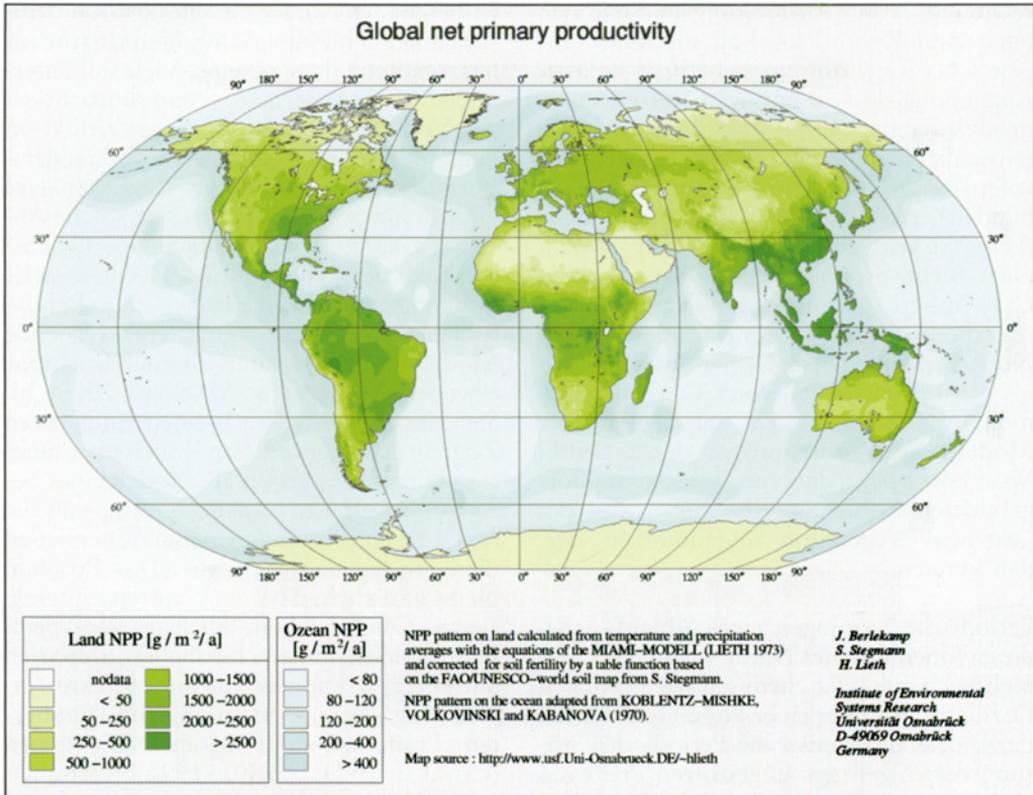


Abb. 4: Globale Verteilung der Nettoprimärproduktivität – Rio Model 1995 (korrigiert um Einflüsse der Bodenfruchtbarkeit). Erzeugt mit GIS/ARC INFO (Homepage Prof. Lieth www.usf.uni-osnabrueck.de/~hlieth).

oder gar ein Irrweg, auf den die Verfügbarkeit leistungsstarker Rechner geführt hätte; denn wenn für Modellgleichungen keine analytischen Lösungen verfügbar sind, bleiben nur numerische Behandlungen. Ein ähnlicher Fall ist dort gegeben, wo nicht-stetige Prozesse beschrieben werden müssen. Große Popularität auch außerhalb der Fachöffentlichkeit erlangte seit der Arbeit von ROBERT MAY (1976) in diesem Zusammenhang die Chaostheorie (WISSEL 1997).

Ein Beispiel einer rechnergestützten Überlagerung unterschiedlicher Datenarten mit ökologischer Aussagekraft sind die Nettoproduktivitätskarten der Photosynthese von LIETH (1995; Abb. 4). In ihnen spie-

geln sich ganz unterschiedliche Einflüsse, klimatische (Temperatur, solarer Strahlungsfluss) ebenso wie Verfügbarkeit von Wasser (vgl. Sahara und amazonischer Regenwald auf dem gleichen Breitengrad) und von bestimmten Nährstoffen im Meer⁴. Für unsere Zwecke sind sie keineswegs nur von wissenschaftshistorischem Interesse; sie enthalten an Hand der wie oben aus ihnen extrahierbaren Einflussgrößen Aussagen über die Möglichkeit, in bestimmten Regionen/Staaten der Erde etwa Kohlendioxid zu binden, wie es die An-

⁴ Dies stimmt nicht immer mit der visuellen Vegetationsdichte überein; die Sargasso-See z. B. im Nordwestatlantik ist durch ganz niedrige NPP gekennzeichnet.

1.1 Geschichte der Umweltchemie

rechnung von Aufforstungsmaßnahmen nach dem Kyoto-Protokoll mit Blick auf eine CO₂-Retention vorsieht bzw. zulässt. Augenfällig sind die geringen Nettoprimärproduktivitäten in bestimmten Regionen (einschließlich deren mariner Umgebung, sofern es sich um Inseln oder Halbinseln handelt), die durch sehr hohe industrielle Aktivität/Wirtschaftsleistung mit (wenn auch nicht proportional) ähnlich hohem CO₂-Ausstoß gekennzeichnet sind, wie Korea, die britischen Inseln oder der Westen Nordamerikas. Diese Gebiete werden also als Nettoproduzenten von CO₂ in Erscheinung treten. In der Tat zeigen genauere Modelle auch für Europa, dessen NPP-Wert höher liegt, dass nur 7–12 % des dort gebildeten Kohlendioxids wieder von der „eigenen“ Vegetation aufgenommen werden können.

Periodische Störungen eines Ablaufs – sei dieser kinematischer Natur wie in der Himmelsmechanik oder chemisch wie in einigen Oszillatoren – oder einer Population führen dazu, dass nicht etwa die Periode der Störung derjenigen des ungestörten Prozesses einfach überlagert wird, sondern sich der Systemzustand rapide (exponentiell anwachsend) und weder vorhersehbar noch reproduzierbar (chaotische chemische Oszillatoren haben keine „eigentliche“ Kinetik mehr) von dem des Ursprungssystems entfernt. Dabei treten unvorhersehbare, sprunghafte Schwankungen der Konzentration/Häufigkeit einzelner Spezies – auch biologischer Spezies – oder der Kinetik auf. Nicht periodische Massenvermehrungen etwa von Wanderheuschrecken oder Wühlmäusen (Lemminge) wurden ebenso in dieser Weise gedeutet wie das Versagen bestimmter chemisch-katalytischer Systeme, aber auch volkswirtschaftliche Anomalien wie Börsencrashes. Umweltchemisch scheint Chaos (GOTZMANN & PESCHEL 2001) in einigen der katalytischen Zyklen der Stratosphäre – vielleicht unter dem zusätzlichen Einfluss der FCKW und ihrer Photolyse – aufzutreten.

Unbeschadet dieser auch kritisch einschränkenden Anmerkung bleibt natürlich festzuhalten, dass es eine Vielzahl unterschiedlich schwieriger – und hinsichtlich des Verhaltens bei Komplexitätsreduktion der Modelle unterschiedlich zuverlässiger – Verfahren zur kausalen Prozessanalyse gibt. In jüngster Zeit haben sich solche Ansätze, gestützt auf das allgemeine Lebensmerkmal der Reproduktion als eines – wiederum chemisch ausgedrückt – autokatalytischen Prozesses und entsprechende Modellierungsverfahren als sehr fruchtbar erwiesen (FRÄNZLE & MARKERT 2000a,b). Sie ermöglichen vielfach einen einfacheren Zugang zu Erkenntnissen – auch über mehrere Hierarchieebenen als Modell eines betrachteten offenen Systems hinweg – als die rein computerbasierten Ansätze, schließen diese aber keineswegs aus. Das Problem bleibt natürlich, dass die konkreter interessierte Öffentlichkeit ebenso wie beim Durchspielen unterschiedlicher Szenarien auf einem Computer auf die korrekte Anwendung der mathematisch solide fundierten Prämissen und Modellbedingungen (CLARKE 1974, 1980, 1992) vertrauen muss. Diesbezügliche Untersuchungen mit positivem Ergebnis liegen beispielsweise aus dem Bereich der ökologischen Planung vor (FRÄNZLE & GROSSMANN 1998).

Es ist auch heute noch schwierig, hinreichend viele Messdaten zu gewinnen, dass überhaupt ökotoxikologische Aussagen (Kausalfeststellungen) möglich sind: ist z. B. das Schwermetall A, das Herbizid B, die Zuwanderung/das Aussetzen des potenziellen Fressfeindes C oder das in diesem Jahr ungünstige Wetter „schuld“ am Rückgang der Spezies X im Waldgebiet Y? Vier Variable in diesem Beispiel bedingen vier unabhängige Untersuchungen, wobei idealer Weise stets nur ein Parameter variiert wird, um „belastbare“ (mathematisch sinnvolle) Aussagen zum Systemverhalten oder den Reaktionen einer Spezies (von sehr vielen, die in einem Ökosystem interagieren!) erhalten zu können. Gleichungs-

systeme, die die Einflüsse quantifizieren, sind nur dann lösbar, wenn wenigstens genau so viele unabhängige Gleichungen wie Variable gegeben sind. Der bloße Nachweis z. B. einer bestimmten Konzentration von Blei in einem Sediment, wo es als Sulfid, Sulfat oder Carbonat der Biomasse entzogen sein, aber ebenso als Di- oder Triorganobleiion mit hoher Lipophilie und Neurotoxizität vorliegen kann, hat für sich allein genommen noch keine sonderliche Aussagekraft. Die Speziation ist ein originär chemisches Beurteilungskriterium.

Z. B. können Metallionen als solche (aquatisiert), in Komplexen, als Oxidpartikel und in anderen Formen auftreten. Eine Hypothese besagt nun, dass die Toxizität von der Konzentration der freien Ionen bestimmt wird, dass also einfache Salze oder hydrolytisch empfindliche Komplexe weit aus toxischer sind als stabile. Sie heißt daher „Freie-Ionen-Aktivitäts-Hypothese“ (FIAH [z. B. SHAW 1961; BIENVENU et al. 1963; LEWIS et al. 1998]). Stabile Komplexe hätten demnach eine hohe Aktivierungsbarriere, bevor ihre Zentralionen toxisch wirken könnten [z. B. Hexacyanocobaltat(III)]. Wenn nicht die Liganden biologisch genutzt oder abgebaut werden, würde diese Barriere meist nicht überschritten. Ein Problem des FIAH-Ansatzes besteht darin, dass vielfach Redoxreaktionen auch *in vivo* die relative Stabilität der einzelnen Speziationsformen stark verändern. Näheres siehe dazu in 3.1 („Was heißt Abbau von Schadstoffen?“).

Die Freie-Ionen-Aktivitäts-Hypothese (FIAH) der Toxikologen beinhaltet die Vorstellung einer das chemische und Toxizitätsverhalten bestimmenden hohen Aktivierungsbarriere beim Austausch einer nichtlabilen Ligandenhülle (z. B. Chloro- oder hydrolyse-stabile Cyanokomplexe). Hinzu kommen intuitiv völlig unüberschaubare Wechselwirkungen zwischen verschiedenen chemischen Spezies, deren Behandlung mit Netzwerkverfahren wie der Stöchiometrischen

Netzwerkanalyse (SNA; CLARKE 1980) allerdings noch ganz am Anfang steht.

Aus methodischen Gründen beschränkt sich der zuletzt genannte Ansatz (Stöchiometrische Netzwerkanalyse) bisher auf zwei Themenbereiche: die „Rolle“ von (nicht allein essenziellen oder stark toxischen) Metallen in der Biochemie und die vollständige reaktionskinetische Beschreibung des Stoffwechsels von Mikroorganismen. Für die organische Chemie gibt es reaktionskinetisch-toxikologische Analoge zur FIA-Hypothese: sie stellen eine *in vitro* wie auch *in vivo* gut belegte Beziehung her zwischen dem elektrophilen Charakter organischer Verbindungen und deren mutagener bzw. karzinogener Wirkung. Bei den organischen Verbindungen kann es sich auch um Metaboliten oder photoaktivierte Formen handeln. Die Funktion von Nukleinsäuren in der Vererbung bzw. dem Zellzyklus hängt von deren Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu anderen Nukleotidbasen auszubilden, ab. Auch in der Natur werden Gene ein- und aus„geschaltet“, indem diese Brückenbildung durch Methylierung der entsprechenden Stickstoff- oder Sauerstoffatome der Heterozyklen beeinflusst wird. Anthropogene Methylierungsmittel stören diesen Prozess; ihre Wirkung ist umso ausgeprägter je leichter sie ein Methylkation auf die Nukleotidbasen übertragen. Daher steigt die toxische und karzinogene Wirkung in etwa mit der Säurestärke der Säuren, deren Methylester als Methylierungsmittel in Erscheinung treten: Essigsäuremethylester ist (in dieser Hinsicht) harmlos, ebenso Methylfluorid (CH_3F), während Dimethylsulfat ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$), Diazomethan (CH_2N_2^5), Methyljodid (CH_3I) oder Trifluormethansulfonsäuremethylester ($\text{CH}_3\text{-OSO}_2\text{-CF}_3$) („Methyltriflat“)

5 Im sauren Milieu des Magens wird Diazomethan zum instabilen Methylazoniumion protoniert, das dann direkt die Nukleinsäuren in den Zellen der Magenwand angreift.