

# Die Elektrochemische Zelle

## Prozessverständnis für den Abbau von Chemikalien in der Umwelt

**Chemikalien werden auf verschiedenen Wegen in die Umwelt eingetragen und werden zum Teil abgebaut, gespeichert oder gehen chemische Reaktionen mit Bestandteilen der Umwelt ein. Das Gesamtsystem zu untersuchen ist extrem komplex, so dass meist Teilsysteme oder Modellsysteme untersucht werden.**

Mit der elektrochemischen Zelle existiert ein Laboraufbau, der bereits seit längerem erfolgreich als Modell für den oxidativen Metabolismus der Leber eingesetzt wird. Die Übertragung dieses Ansatzes auf Umweltfragestellungen zeigt ein enormes Potential. Neben dem oxidativen Abbau, kann auch ein reduktiver Abbau getestet werden. In beiden Fällen kann durch Kopplung mit der Massenspektrometrie leicht die Struktur wahrscheinlicher Produkte des Abbaus in der Umwelt aufgeklärt werden. Darüber hinaus ist es möglich, Modellreaktionen für die Chemikalien oder deren Abbauprodukte mit Modellsubstanzen für Umweltbestandteile, z.B. funktionellen Gruppen des gelösten organischen Kohlenstoffs, zu testen. Damit werden neue interessante Hinweise für den Verbleib von Chemikalien in der Umwelt gegeben.

### Einleitung

Chemikalien werden auf unterschiedlichsten Wegen in die Umwelt eingetragen. Neben gezielten Einträgen z.B. bei Pestiziden und Herbiziden gibt es indirekte Einträge, z.B. von Pharmawirkstoffen über die Ausscheidung, und letztlich unbeabsichtigte, unerwünschte Einträge von z.B. PCB's.

Allen Einträgen gemein ist, dass sie mit Umweltbestandteilen wechselwirken und dabei zu Veränderungen führen. Hierbei kann es sich um

physikalische Veränderungen oder auch z.B. um den chemischen oder mikrobiologischen Abbau handeln.

Beim Abbau handelt es sich um mehrstufige Prozesse, die typischerweise mit einem oxidativen [1], einem reduktiven oder einem hydrolytischen Schritt beginnen. Für den oxidativen Metabolismus wird seit einiger Zeit die Oxidation in einer elektrochemischen Zelle (EC) als Modellreaktion eingesetzt. Damit kann man sehr erfolgreich in kurzer Zeit mögliche Metabolite des Abbaus von Pharmawirkstoffen in der Leber vorhersagen [2]. Vor einiger Zeit konnte an einem Beispiel gezeigt werden, dass eine große Zahl typischer Metabolite, die beim Abbau von Sulfadiazin in der Umwelt gefunden werden, auch in der elektrochemischen Zelle erzeugt werden können [3].

In der Umwelt tritt neben dem oxidativen Abbau auch ein reduktiver Abbau auf, z.B. in Stauseen. Es ist daher von Interesse zu prüfen, ob auch dieser in analoger Weise mit der EC vorhergesagt werden kann.

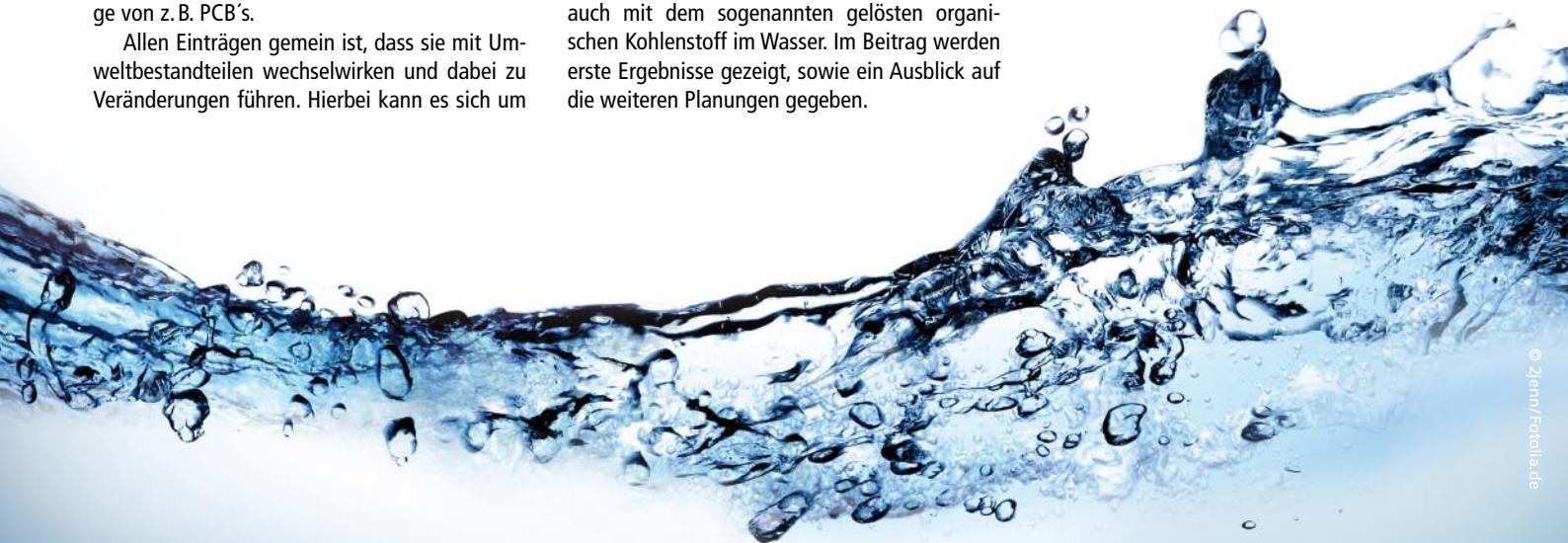
Ein weiteres Interesse besteht daran vorherzusagen zu können, ob die Chemikalien selbst bzw. die Abbauprodukte mit Umweltbestandteilen reagieren, z.B. mit dem Kohlenstoff im Boden oder auch mit dem sogenannten gelösten organischen Kohlenstoff im Wasser. Im Beitrag werden erste Ergebnisse gezeigt, sowie ein Ausblick auf die weiteren Planungen gegeben.

### Oxidativ und reduktiv erzeugte Metabolite

Der experimentelle Aufbau zur Oxidation bzw. Reduktion von Chemikalien in Lösung durch elektrochemische Zellen ist mehrfach in der Literatur [2,3] oder z.B. auf der Webseite eines der Gerätehersteller [4] beschrieben.

Für die hier vorgestellten Ergebnisse wird der Ansatz in der Konfiguration gemäß [3] verwendet. Für ein Screening des Abbaus wird eine Lösung der Chemikalie in einem Puffer mittels einer Spritzenpumpe durch die EC gepumpt, an der ein Spannungsgradient angelegt wird. Direkt hinter der Zelle ist ein Triple-Quad-Massenspektrometer gekoppelt. Für die Strukturaufklärung von Substanzen kann entweder die elektrochemische Zelle mit einem FT-ICR-MS gekoppelt werden oder die Lösung offline gesammelt und die Strukturaufklärung im FT-ICR-MS durchgeführt werden. Zur Reaktion von Chemikalien können verschiedene Ansätze verwendet werden. In unserem Labor werden die Substanzen zunächst einzeln einer elektrochemischen Reaktion unterworfen, anschließend wird die Mischung mit der Spritzenpumpe direkt in die Zelle gepumpt.

Wie erwähnt ist ein typischer erster Schritt des Abbaus von Chemikalien in der Umwelt eine Oxidation. In Abbildung 1a ist der oxidative Abbau von Sulfadiazin, einem Antibiotikum aus der Tiermast, das über die Gülle in die Umwelt eingetragen wird, mittels EC gezeigt. Der Vergleich mit den real isolierten Abbauprodukten [3] zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen den in der Natur auftretenden Abbauprodukten und denen des EC-MS-Aufbaus.



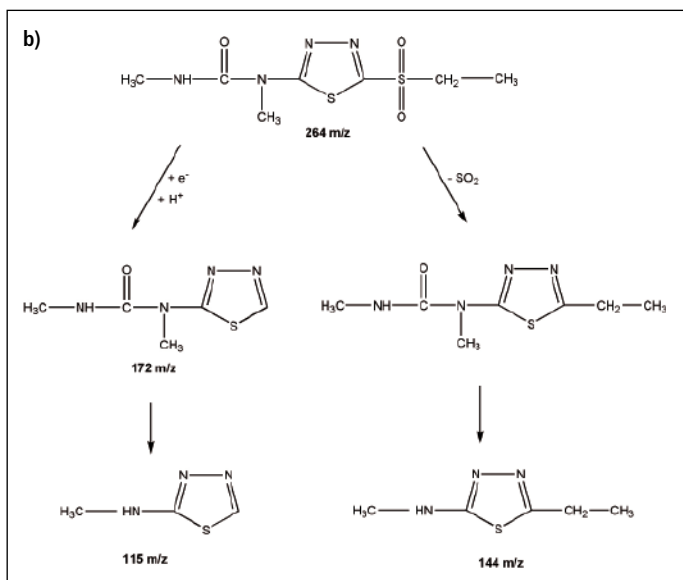
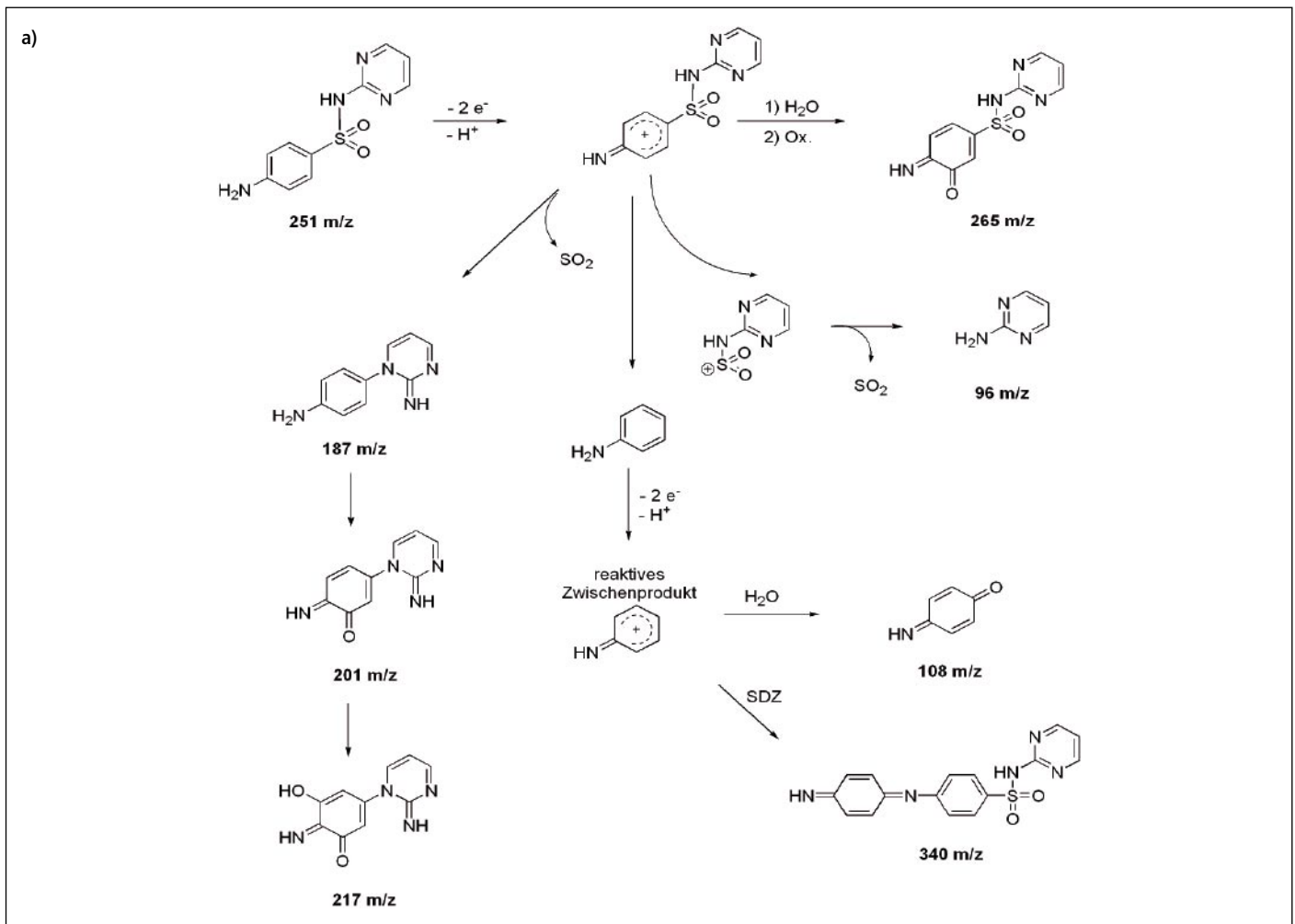


Abb. 1: postulierter Abbauweg von (a) Sulfadiazin unter oxidativen Bedingungen [3] und von (b) Ethidimuron unter reduktiven Bedingungen

Auch unter reduktiven Bedingungen wird in der Umwelt ein Abbau von Chemikalien, z.B. durch Mikroorganismen, [5] beobachtet. Von daher ist es von Interesse zu wissen, ob es auch für solche Reaktionen eine einfache Möglichkeit der Ermittlung eines Abbaupfades gibt. Bei einem breiten Screening stellte sich erwartungsgemäß heraus, dass viele Chemikalien unter reduktiven Bedingungen in der EC kaum Abbau zeigen. Dennoch gibt es Beispiele bei denen ein Abbau

im Laborsystem gezeigt werden kann. Ein postulierter Abbaupfad für das Pflanzenschutzmittel Ethidimuron unter reduktiven Bedingungen in der EC ist in Abbildung 1b als Beispiel gezeigt.

Somit ist die Laborsimulation von Oxidationen und Reduktionen gezeigt. Die meisten der Metabolite finden sich zu einem gewissen Anteil auch in dieser Form in der Umwelt wieder. Bei einigen der Zwischenstufen fällt jedoch schon im Labor auf, dass sie sehr schnell weiterreagieren.

In der Umwelt würden diese reaktiven Spezies leicht Partner für die Weiterreaktion finden. Abbildung 2 zeigt ein Modell des gelösten organischen Kohlenstoffs aus [6].

Die funktionellen Gruppen können im Prinzip alle auch Reaktionspartner von aktiven Spezies in der Umwelt sein. Der Nachweis dieser Reaktionsprodukte in der Umwelt ist allerdings aufgrund der Komplexität der entstandenen Verbindungen und der niedrigen Konzentrationen aufwendig, und kann daher nur in Einzelfällen gezeigt werden [7]. Es ist daher interessant, ob man Modellreaktionen mittels der EC erhalten kann.

### Reaktionen mit einer Modellspezies für organischen Kohlenstoff

Als Modellreaktion wird hier die Reaktion von Sulfadiazin mit Catechol [3] gezeigt. Unter den oxidativen Bedingungen des Laboraufbaus sieht man in Abbildung 3 die Reaktion des Catechols mit dem Sulfadiazin aber auch die Reaktion von Catechol mit dem Produkt des ersten oxidativen Abbaus. Es darf angenommen werden, dass diese Reaktion auch mit den anderen Abbauprodukten des Sulfadiazins auftritt, so lange die  $NH_2$ -Gruppe noch vorhanden ist.

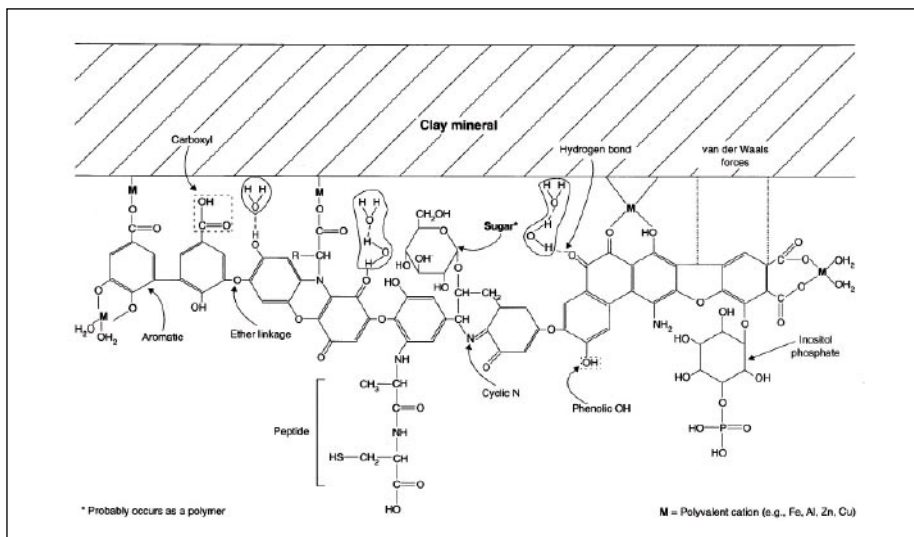


Abb. 2: Modell des organischen Kohlenstoffs (Nachdruck mit Genehmigung)

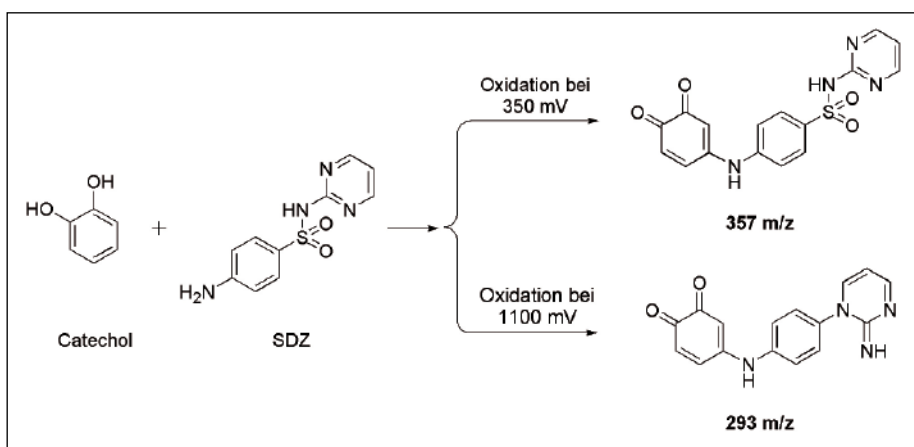


Abb. 3: Beispielreaktion von Catechol mit Sulfadiazin und einem Abbauprodukt [3]

## Schlussfolgerungen

Es wurde gezeigt, dass die Anwendung der EC zum Prozessverständnis des Abbaus und Verbleibs von Chemikalien in der Umwelt wertvolle Hinweise liefern kann. Aus dem Bild des organischen Kohlenstoffs erkennt man ein Vielzahl weiterer funktioneller Gruppen, und somit weitere mögliche Reaktionsstellen für Chemikalien in der Umwelt unter oxidativen oder reduktiven Bedingungen.

**Danksagung:** Die Zusammenarbeit mit den Partnern aus China wird durch das internationale Büro des BMBF unterstützt.

## Literatur

- [1] Wilber G. und Wang G.: *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47, 690–696 (1997)
- [2] Baumann A. *et al.*: *J Chromatogr, A* 1216, 3192–3198 (2009)
- [3] Hoffmann Th. *et al.*: *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 1859–1868 (2011)
- [4] [www.myantec.com](http://www.myantec.com)

- [5] Lohner S. T. *et al.*: *Environ. Sci. Technol.* 43 (18), 7098–7104 (2009)
- [6] Stevenson FJ.: *Humus chemistry: genesis, composition, reactions.* 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1994, 443
- [7] Berns A. *et al.*: *Vadose Zone Journal* 8 (3), 670–676 (2009)

## Autoren

Lei Chen, College of Environmental & Resource Sciences of Zhejiang University, Hangzhou, People's Republic of China  
Stephan Küppers, Forschungszentrum Jülich

## ► KONTAKT

Dr. Stephan Küppers  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralabteilung für Chemische Analysen  
Jülich  
[s.kueppers@fz-juelich.de](mailto:s.kueppers@fz-juelich.de)