



**Institut für Nichtklassische Chemie e.V.
an der Universität Leipzig**

Permoserstr. 15, 04318 Leipzig
Tel.: 0341-235-2815
Fax: 0341-235-2701
Internet: <http://www.uni-leipzig.de/inc>
E-Mail: freier@inc.uni-leipzig.de



**Abschlussbericht zum Förderprojekt 2462
der Max-Buchner-Forschungstiftung**

**„Abbau von Pestiziden, Pharmainhaltsstoffen und anderen
toxischen Verbindungen im Grundwasser durch
heterogen-katalytische Oxidation“**

Projektleiter: Prof. Dr. P. Harting

Bearbeiter: Dipl.-Chem. Ute Freier
Dr. Jörg Hofmann

Beginn der Förderung: 1. Juli 2003

Ende der Förderung: 30. Juni 2005

Einführung

Das Grundwasser am ehemaligen Chemiestandort Bitterfeld-Wolfen ist durch unsachgemäßen Betrieb der Deponien, Handlingverluste und Anlagenzerstörung während des zweiten Weltkrieges stark kontaminiert. Die zur Zeit im Rahmen der Einstellung des Braunkohlebergbaus durchgeführten Grundwasserhebungen verschärfen die Situation, weil durch den steigenden Grundwasserspiegel die Schadstoffe mobilisiert werden. Orientierende Erkundungen im Boden und Grundwasser der Region haben gezeigt, dass neben den halogenorganischen Verbindungen und substituierten Phenolen Reststoffe der Pestizidproduktion (Organophosphorverbindungen) im Grundwasser nachweisbar sind. Da die Pestizide, insbesondere die Thiophosphorsäureester, eine hohe Toxizität besitzen, geht von dieser Verbindungsklasse ein hohes Gefahrenpotential aus.

Weiterhin werden Pharmainhaltsstoffe in zunehmendem Maß im Oberflächenwasser, im Grundwasser und sogar im Trinkwasser in stetig steigenden Konzentrationen nachgewiesen. Sie können auf unterschiedlichen Pfaden in das Grundwasser gelangen. Die wahrscheinlich größten Eintragsquellen sind Krankenhäuser. Inwiefern von Arzneimittelrückständen in der Umwelt und besonders im Grundwasser eine Gefährdung ausgeht, kann derzeit nicht eindeutig beantwortet werden. Einerseits kommen die Medikamentenwirkstoffe meist in sehr geringen Konzentrationen vor und liegen häufig weit unterhalb der therapeutisch verordneten Dosis. Andererseits führt z.B. der Wirkstoff Diclofenac zur Störung der Nierenfunktion bei verschiedenen Vogelarten, die daran verenden. Durch die gezielte Behandlung der Krankenhausabwässer könnte der Haupteintragspfad unterbrochen und das Umweltrisiko deutlich gesenkt werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurde deshalb untersucht, ob die im Grundwasser von Bitterfeld nachgewiesenen Reststoffe der Pestizidproduktion – Thiophosphorsäureester – und Pharmainhaltsstoffe – Diclofenac - durch heterogen-katalytische Oxidation abgebaut werden können. Diese Katalyse stellt eine aussichtsreiche Alternative zu den herkömmlichen Grund- und Abwasserwasserbehandlungsmethoden dar. Im Labormaßstab und in einer kontinuierlich arbeitenden bench-scale-Anlage wurden Untersuchungen zum Mechanismus des Prozesses und zum Einfluss ausgewählter Parameter durchgeführt.

Teil 1: Abbau von Phosphorsäureestern durch heterogen-katalytische Oxidation

Auswahl der zu untersuchenden Verbindungen

Schwerpunkt der Untersuchungen zur heterogen-katalytischen Oxidation sind Reststoffe aus der Pestizidproduktion, die im Bitterfelder Grundwasser nachweisbar sind. In Tabelle 1 sind die in Deutschland häufig eingesetzten Thiophosphorsäureester sowie deren Marken und Handelsnamen zusammengefasst. Die insektizid wirkenden Thiophosphorsäureester sind gleichzeitig Fraß-, Kontakt- und Atemgifte für Insekten, da sie das Enzym

Acetylcholinesterase hemmen. Sie besitzen aber auch eine sehr hohe Toxizität gegenüber Warmblütern. Sie werden bis heute in der Schädlingsbekämpfung verwendet.

Tab. 1: Thiophosphorsäureester als Pestizide (Auswahl)

chemische Bezeichnung	Markenname	Handelsname bzw. Anwendungsgebiet
4-Nitrophenyl-dimethyl-thiophosphorsäureester (1)	Methylparathion	Wofatox*, Metacide, Bladan-M, Folidol-M, Nitrox-80
4-Nitrophenyl-diethyl-thiophosphorsäureester (2)	Parathion	Ecombi, E 605 forte, Folidol-Öl, Parathion forte, Eftol-Öl
O,O-Dimethyl-S-(2-methyl-amino-2-oxoethyl)dithiophosphorsäureester (3)	Dimethoat	Bi 58*, CFM Dimethoat 40, Dehner Gartenspray, Perfekthion, Rogor 40 I, Roxion
O,O-Diethyl-O-(1-amino-1-phenyl-1-cyanomethan)thiophosphorsäureester (4)	Phoxim	Holzschutz, Holzimprägnierung

* hergestellt in Bitterfeld

Die chemische Struktur der untersuchten Phosphorsäureester zeigt Abbildung 1. Die ausgewählten Substanzen waren die Wirkkomponenten der Pestizide selbst bzw. enthalten deren Strukturelemente. Anhand der Abbauraten und der identifizierten Intermediate sollten Aussagen zum Mechanismus des Abbaus abgeleitet werden.

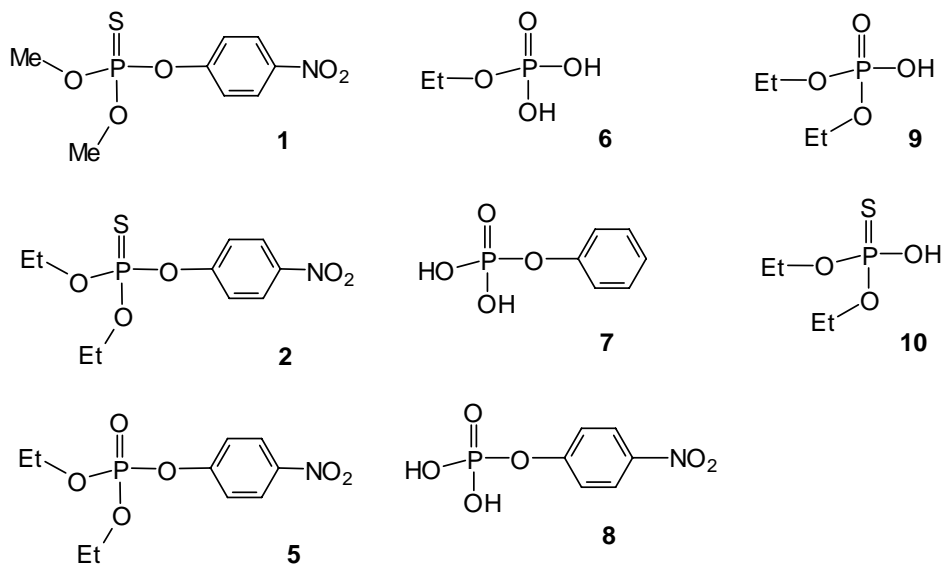


Abb. 1: Untersuchte Derivate der Phosphorsäure

Die heterogen katalytische Oxidation wurde mit verschiedenen Katalysatoren und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel durchgeführt. Es wurden die Abbauraten unter Standardbedingungen bestimmt.

Durchführung der Tests zur heterogen-katalytische Oxidation

Die heterogen-katalytische Oxidation der Verbindungen **1**, **2** sowie **5** bis **10** erfolgte unter folgenden Standardbedingungen im batch-Reaktor:

- Volumen: 500 ml
- Katalysatormenge: 5 g
- Schadstoffkonzentration: 20 mg/l
- Oxidationsmittel: 1 ml Perhydrol (30%iges Wasserstoffperoxid) auf 500 ml Wasser
- Temperatur: 40 bzw. 60 °C
- Probenahme: 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 105, 120 und 150 min.

In die Untersuchungen wurden vier Katalysatoren unterschiedlichen Typs einbezogen. Der Vollmetallkatalysator MOloxW 2101, der Mischoxidkatalysator SG 2157 sowie die Trägerkatalysatoren Fe-03 und Delta. Diese Katalysatoren hatten sich bei Screeningtests mit phenolischen Verbindungen durch eine vergleichsweise hohe Aktivität ausgezeichnet.

Kontrollexperimente wurden ohne Katalysator (homogene Oxidation bereits mit Wasserstoffperoxid) bzw. ohne Oxidationsmittel (Adsorptionsprozesse am Katalysator) durchgeführt.

Die Abbaugeschwindigkeit der untersuchten Verbindungen hängt vom eingesetzten Katalysator und von der chemischen Struktur des im Wasser gelösten Schadstoffes ab.

Einfluss des Katalysators

Von den vier detailliert untersuchten Katalysatoren zeigten der Vollmetallkatalysator MOloxW 2101¹ und der Mischoxidkatalysator SG 2157² die besten Abbauergebnisse. Der Trägerkatalysator Fe-03³ oxidierte die Schadstoffe mit deutlich langsamerer Geschwindigkeit. Der Reaktionsfortschritt kann bei diesen drei Katalysatoren sowohl am Umsatz des Schadstoffes als auch anhand der Bildung von Intermediaten und Mineralisierungsprodukten beobachtet werden. Kontrollexperimente ohne Oxidationsmittel haben gezeigt, dass Adsorptionseffekte vernachlässigt werden können. Die für die Modellverbindungen bestimmten Konzentrations-Zeit-Funktionen wurden kinetisch ausgewertet, indem anhand der Werte bei niedrigen Umsätzen die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung berechnet wurden:

$$- d(C)/d(t) = k^* [C] \quad \text{mit } k^* \sim k [H_2O_2]_0$$

In Tabelle 2 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Phosphorsäureester zusammengefasst.

¹ Hersteller: Mol Katalysator-technik GmbH (Patentschrift DE 197 00 164 C 2 „Verfahren zum chemischen Abbau von Verbindungen in wässriger Phase“, Erf.: J. Koppe, H. Lausch, H. Tauchnitz, H. Vanselow, J. Gregarek, B. Ondruschka, J. Hofmann, 07.01.1997)

² Hersteller: Südchemie AG (<http://www.sued-chemie.de>)

³ Lieferant: Institut für Energetik gGmbH (J. Pröter, M. H. Höfer, K. Pflugbeil, C. Salzger, D. Heitzweibel, H. Kryk, V. Stinal: in „Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer: Resümee und Beiträge des 12. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz“. 835-841 (1997) ; Herausgeber: Prof. Dr. G. Kreysa und Dr. J. Wiesner, DECHEMA - Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a. M.

Tab. 2: Geschwindigkeitskonstanten der heterogen-katalytischen Oxidation der Phosphorsäureester mit den unterschiedlichen Katalysatoren

Phosphorsäureester	Katalysator	k^* in min^{-1}	k in l/mol s
Methylparathion (1)	MOLoxW 2101	0,084	0,072
	SG 2157	0,044	0,037
	Fe-03	0,0076	0,0065
	Delta	n.b.	n.b.
Parathion (2)	MOLoxW 2101	0,089	0,076
	SG 2157	0,051	0,044
	Fe-03	0,0069	0,0059
	Delta	n.b.	n.b.
Paraoxon (5)	MOLoxW 2101	0,017	0,015
	SG 2157	0,012	0,010
	Fe-03	n.b.	n.b.
	Delta	n.b.	n.b.
Ethylphosphorsäureester (6)	MOLoxW 2101	0,050	0,043
	SG 2157	0,016	0,013
	Fe-03	0,012	0,010
	Delta	0,0034	0,0029
Phenylphosphorsäureester (7)	MOLoxW 2101	0,16	0,14
	SG 2157	0,18	0,15
	Fe-03	0,055	0,048
	Delta	0,033	0,028
4-Nitrophenylphosphorsäureester (8)	MOLoxW 2101	0,053	0,045
	SG 2157	0,055	0,047
	Fe-03	0,022	0,019
	Delta	0,014	0,012
Diethylphosphorsäureester (9)	MOLoxW 2101	0,013	0,011
	SG 2157	0,039	0,034
	Fe-03	0,010	0,0088
	Delta	0,0078	0,0067
Diethylthiophosphorsäureester (10)	MOLoxW 2101	0,052	0,045
	SG 2157	0,021	0,018
	Fe-03	0,016	0,014
	Delta	0,037	0,032

Der Delta Katalysator⁴ besteht aus Aktivkohle als Trägermaterial und metallischen Aktivkomponenten. Die untersuchten Modellverbindungen werden in Abhängigkeit von ihrer Polarität und Löslichkeit in Wasser an der Aktivkohleoberfläche adsorbiert, so dass die Umsatzkinetik (Konzentration des Schadstoffes in der wässrigen Phase) von Adsorption und chemischem Abbau bestimmt wird. Die beobachtete Bildungsgeschwindigkeit der Intermediate und Mineralisierungsprodukte ist deutlich geringer als bei den anderen Katalysatoren. Trotzdem hat der Katalysator insbesondere im kontinuierlichen Betrieb seine Vorteile, weil die organischen Schadstoffe aus dem Grundwasser entfernt werden, eine

⁴ Hersteller: Delta Umwelttechnik GmbH (Patentschrift DE 196 46 553 A 1 „Verfahren zur Reinigung von organische und/oder anorganische Verbindungen enthaltenden Wässern durch katalytische Nassoxidation“, Erf.: K. Kretschmer, I. Oviedo, 29.10.1996)

Anreicherung an der Katalysatoroberfläche erfolgt und entsprechend der kinetischen Gesetze die Abbaugeschwindigkeit zunimmt.

Einfluss der Substituenten auf den Abbau der Phosphorsäureester

Die untersuchten Phosphorsäureester werden in Abhängigkeit von ihrer chemischen Struktur mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abgebaut. In Abbildung 2 werden der Abbau von Ethylphosphorsäureester (**6**) und Phenylphosphorsäureester (**7**) und die Bildung des Mineralisierungsproduktes Phosphorsäure miteinander verglichen. Die beiden Reaktionen wurden in einem 500 ml batch-Reaktor unter Standardbedingungen durchgeführt. Der Phenylphosphorsäureester wird aufgrund der aromatischen Struktur des organischen Restes wesentlich schneller oxidiert als der Phosphorsäureethylester.

Eine Nitrogruppe in para-Stellung verringert die Oxidationsgeschwindigkeit deutlich, so dass für einen 80%igen Abbau 30 bis 40 Minuten Reaktionszeit benötigt werden. Als Mineralisierungsprodukte entstehen aus der Nitrogruppe in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator Nitrit oder Nitrat.

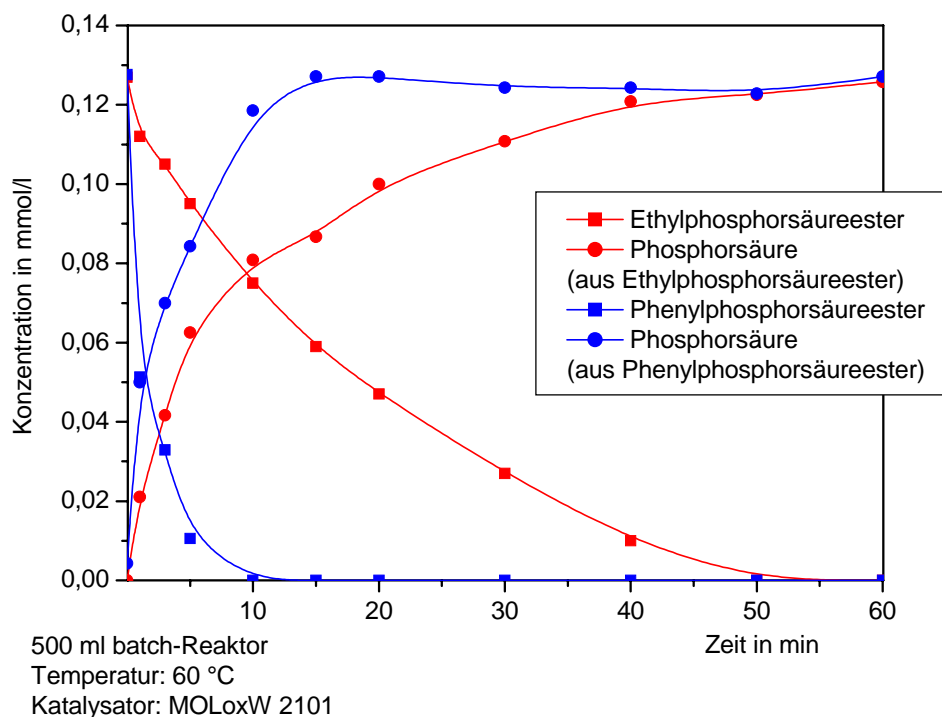


Abb. 2: Vergleich der heterogen-katalytischen Oxidation von Ethylphosphorsäureester und Phenylphosphorsäureester

Die in Abbildung 3 dargestellte heterogen-katalytische Oxidation des Diethylthiophosphorsäureesters zeigt, dass im ersten Oxidationsschritt der phosphororganisch gebundene Schwefel zu Sulfat oxidiert wird. Dabei entsteht das sauerstoffanaloge Derivat des Phosphorsäureesters.

Dieser wird danach schrittweise über den Phosphorsäureethylester zum Phosphat umgesetzt. Die Konzentrations-Zeit-Funktionen der Phosphorverbindungen zeigen den typischen Verlauf für Folgereaktionen. Schwefelhaltige Intermediate, wie z.B. Thiophosphorsäureethylester konnten nicht bzw. nur im Spurenbereich nachgewiesen werden.

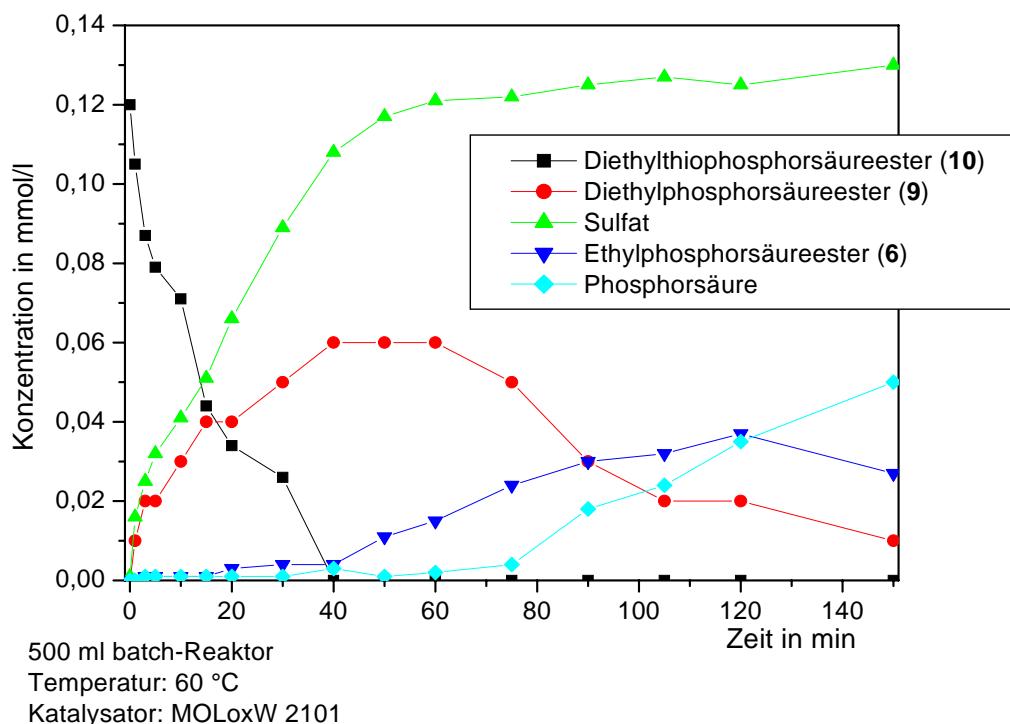


Abb. 3: Heterogen-katalytische Oxidation von Diethylthiophosphorsäureester (10)

Paraoxon (5) ist das Sauerstoffanalogon von Parathion (2), des in Deutschland und weltweit eingesetzten Insektizides. Paraoxon entsteht im ersten Oxidationsschritt aus dem Wirkstoff des Insektizids. Seine Toxizität ist höher als die von Parathion, so dass, um die biologische Nachbehandlung in einer Kläranlage nicht zu gefährden, die katalytische Oxidation mindestens soweit zu führen ist, bis dieses Intermediat vollständig oxidiert ist. Die heterogen-katalytische Oxidation von Paraoxon, das im Gegensatz zu den bisher untersuchten Phosphorsäureestern keine freie OH-Gruppe mehr besitzt, ist in Abbildung 4 dargestellt. Erwartungsgemäß wird die 4-Nitrophenylgruppe abgespalten. Das dabei entstehende Intermediat, 4-Nitrophenol, konnte nur in geringen Mengen nachgewiesen werden, weil es sehr schnell weiter oxidiert wird. Die dabei stattfindende Abspaltung der Nitrogruppe führt zur Bildung von Nitrit und Nitrat. Die Konzentrations-Zeit-Funktionen deuten darauf hin, dass Nitrit eine Zwischenverbindung bei der Nitratbildung darstellt. Das zweite Intermediat der Spaltung der Sauerstoff-Phosphor-Bindung am Phenylrest, der Diethylphosphorsäureester (9), wurde ionenchromatographisch nachgewiesen. Er setzt sich, wie bereits bei der katalytischen Oxidation des Diethylthiophosphorsäureesters (10) beobachtet, zum Ethyl-

phosphorsäureester (6) um. Überraschenderweise wird bereits zu Beginn der Reaktion Phosphorsäure freigesetzt. Offensichtlich findet neben den anhand der Oxidation der Intermediate aufgeklärten Reaktionswegen bei dreifach substituierten Phosphorsäureestern ein zusätzlicher Abbau über eine neue Sequenz statt. Durch die Radikalübertragung vom aromatischen Substituent auf die beiden Alkylreste (und umgekehrt) wird eine schnelle Abspaltung der beiden Alkylreste initiiert, die zur sofortigen Freisetzung der Phosphorsäure führt.

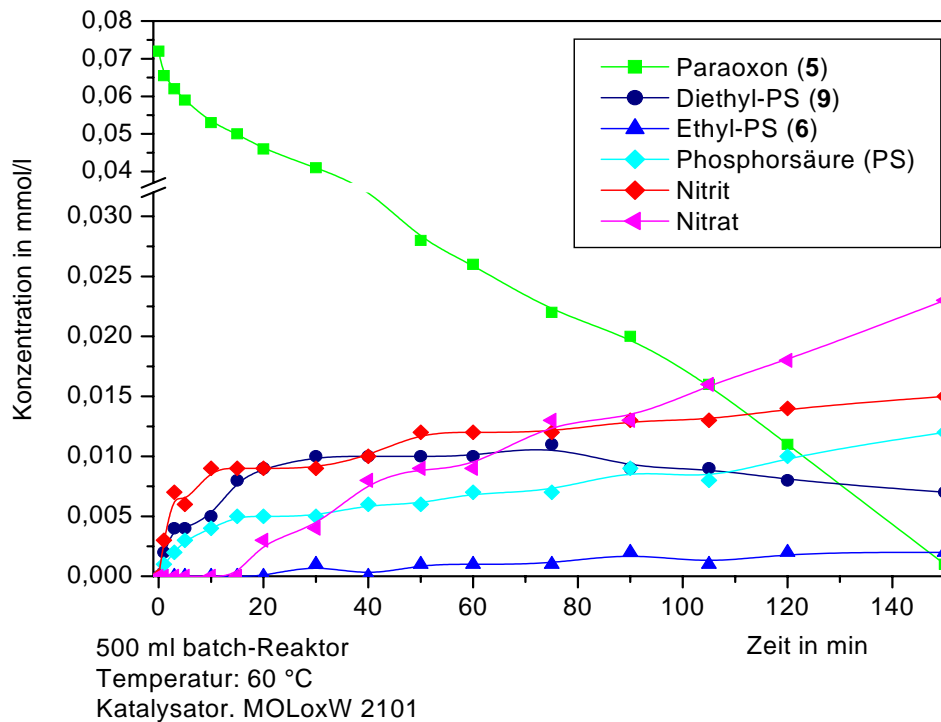


Abb. 4: Heterogen-katalytische Oxidation von Paraoxon (5) und die dabei entstehenden Intermediate und Mineralisierungsprodukte (Auswahl)

Die Tests mit Parathion (2) zeigten, dass wie beim Diethylthiophosphorsäureester im ersten Schritt der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird. Dabei entstehen als Oxidationsprodukte Paraoxon (5) und Sulfat. Nur zu einem geringen Anteil erfolgt im ersten Schritt die Oxidation am aromatischen Ring. Die Sulfatfreisetzung entspricht der Umsatzkurve für Parathion. Der Hauptkanal der Oxidation läuft über Paraoxon (5) und der für diese Verbindung beschriebenen Reaktionssequenz. Auch die direkte Bildung der Phosphorsäure (nicht über den Ethylphosphorsäureester) konnte anhand der Konzentrations-Zeit-Funktionen nachgewiesen werden. Es wurde der in Abbildung 5 dargestellte Reaktionsweg für die heterogen-katalytische Oxidation von Parathion (2) abgeleitet.

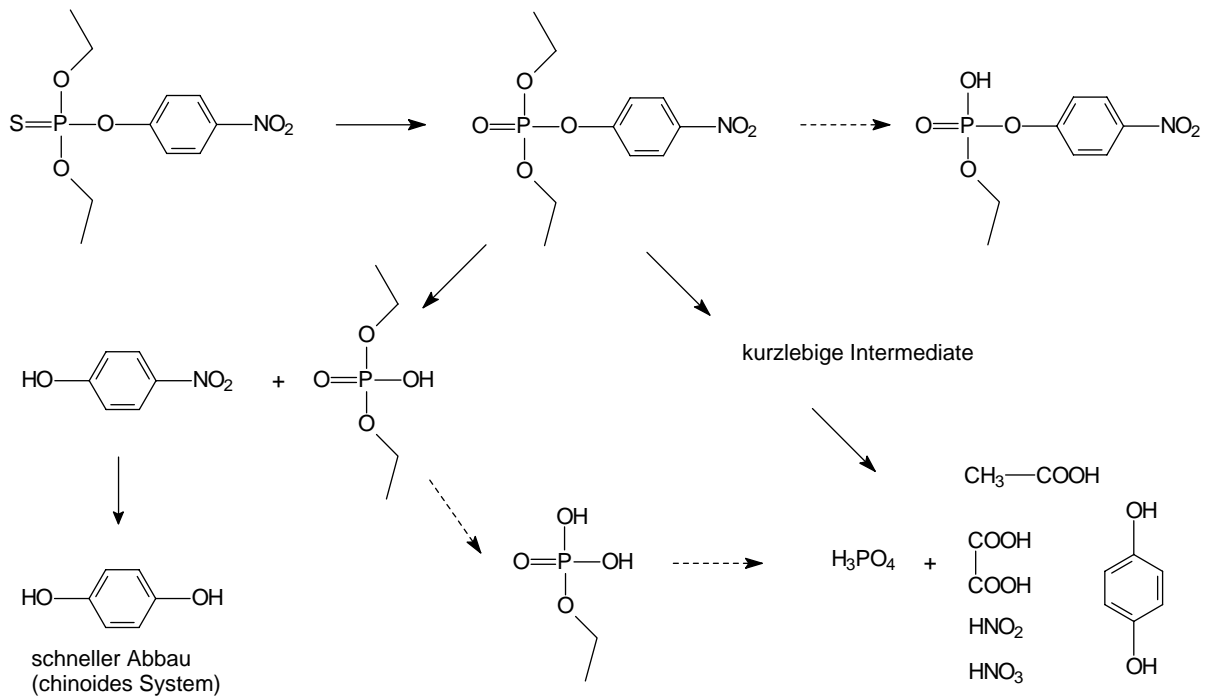


Abb. 5: Abbau von Parathion durch heterogen-katalytische Oxidation

Teil 2: Abbau des Pharmainhaltsstoffes Diclofenac durch heterogen-katalytische Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Durchführung der Tests zur heterogen-katalytische Oxidation

Die heterogen-katalytische Oxidation des Pharmainhaltsstoffes Diclofenac ([2-(2,6-Dichloranilino)phenyl]essigsäure, **11**) erfolgte unter den für die Phosphorsäureester beschriebenen Standardbedingungen im batch-Reaktor.

Einfluss des Katalysators

Bei Diclofenac zeigten von den vier detailliert untersuchten Katalysatoren der Vollmetallkatalysator MOloxW 2101, der Mischoxidkatalysator SG 2157 und der Trägerkatalysator Delta die besten Abbauergebnisse. Mit dem Trägerkatalysator Fe-03 erfolgt der Abbau von Diclofenac extrem langsam (Abbildung 6). Dieser Katalysator wurde nicht weiter untersucht.

Der Reaktionsfortschritt kann sowohl am Umsatz des Schadstoffes als auch anhand der Bildung von Intermediaten und Mineralisierungsprodukten beobachtet werden. Die Bildung der zu erwartenden Mineralisierungsprodukte erfolgte nur mit MOloxW 2101 und SG 2157. Offensichtlich dominieren beim Delta Katalysator adsorptive Prozesse. Kontrollexperimente ohne Oxidationsmittel haben durch eine ähnliche Konzentrations-Zeit-Funktion für Diclofenac bestätigt, dass der Delta-Katalysator den Pharmainhaltsstoff vorwiegend durch Adsorption

aus der wässrigen Phase entfernt. Adsorptionsprozesse sind bei MOLOxW 2101 und SG 2157 vernachlässigbar.

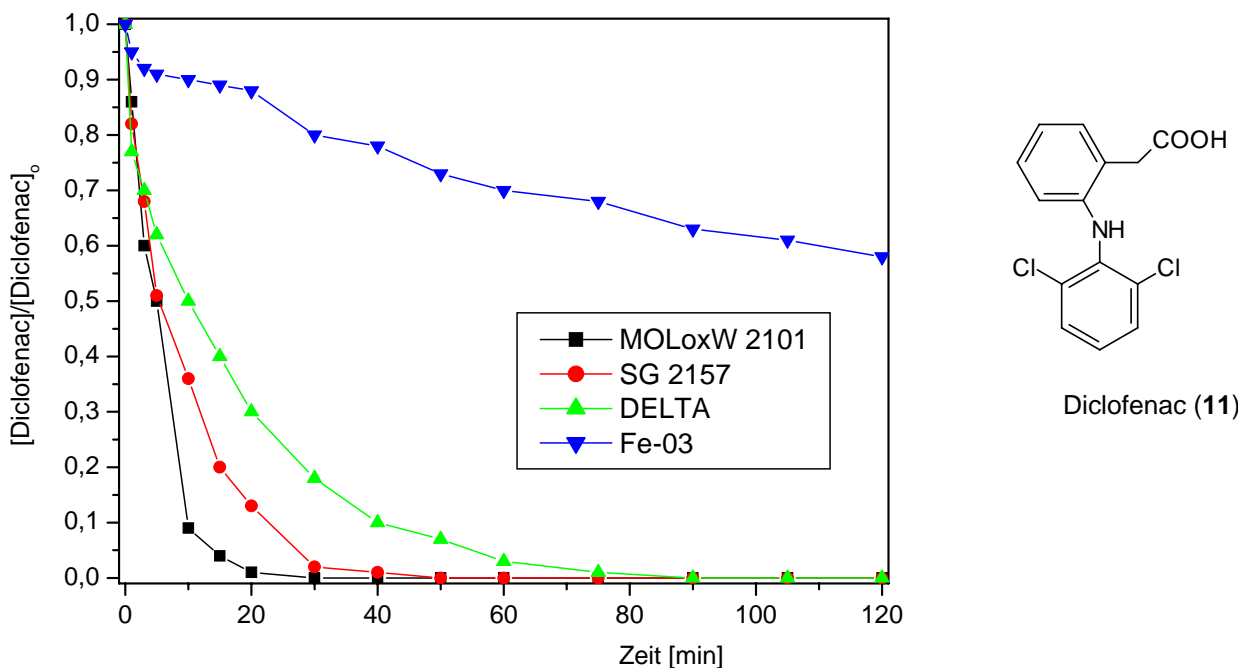


Abb. 6: Heterogen-katalytische Oxidation von Diclofenac (11) mit unterschiedlichen Katalysatoren (Standardbedingungen, 60 °C)

In Abbildung 7 ist die Bildung der mit Hilfe der Ionenchromatographie nachweisbaren Oxalsäure und der Mineralisierungsprodukte Chlorid und Ammonium für die katalytische Oxidation mit MOLOxW 2101 bei 60 °C dargestellt. Nach ca. 30 Minuten ist die anhand der Stöchiometrie zu erwartende Menge an Ammonium freigesetzt, was die vollständige Spaltung der NH-Brücke zwischen den beiden aromatischen Ringen belegt. Nitrit und Nitrat konnten, wie bei den Untersuchungen mit anderen Anilinderivaten, nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich wird der Stickstoff unter den Bedingungen nicht oxidiert, sondern durch einen radikalischen Kettenprozess zu Ammonium umgesetzt.

Die vollständige Dehalogenierung wird nach ca. einer Stunde erreicht. Wie die Konzentrations-Zeit-Funktionen zeigen, werden NH₂- und Cl- sehr schnell vom aromatischen Ring durch Substitutionsreaktionen abgespalten.

Die Oxalsäure entsteht bei der oxidativen Spaltung des aromatischen Ringes, wird jedoch weiter zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Die Konzentrations-Zeit-Funktion ist typisch für langsamer abreagierende Intermediate. Im Spurenbereich wurde Hydroxyessigsäure im Ionenchromatogramm nachgewiesen.

Für den Nachweis weiterer Intermediate des Abbaus von Diclofenac wurde der Oxidationsprozess nach drei Minuten durch die Entnahme des Katalysators abgebrochen. Nachdem das Wasserstoffperoxid katalytisch zersetzt war (Mangan(IV)oxid), wurde das Wasser abgedampft und der Rückstand nach Derivatisierung (Silylierung) mit Hilfe der Gaschromato-

graphie/Massenspektrometrie-Kopplung untersucht. Die nachgewiesenen Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

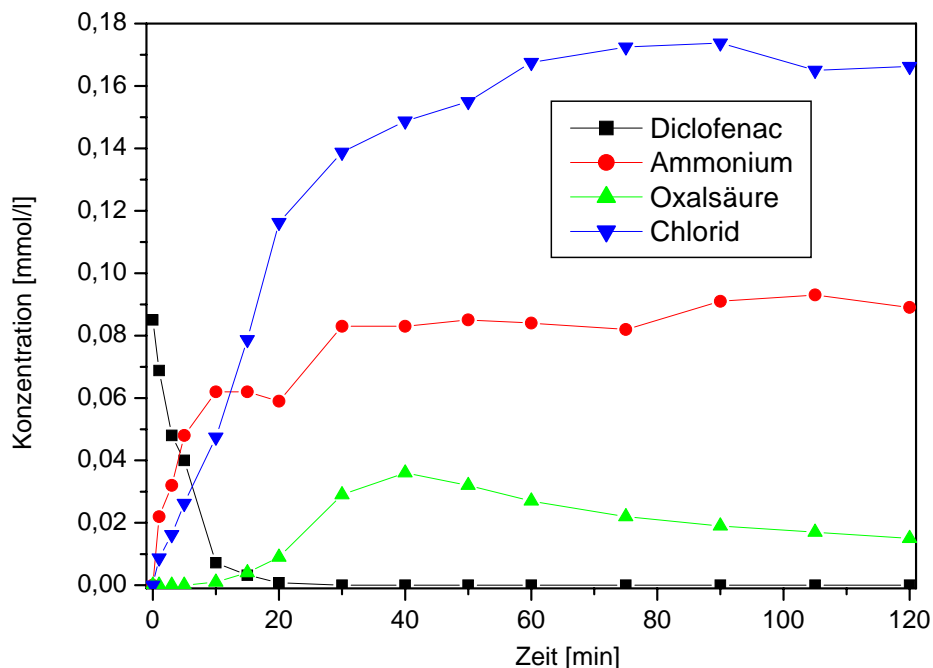


Abb. 7: Ionenchromatographisch nachweisbare Intermediate und Mineralisierungsprodukte für die heterogen-katalytische Oxidation von Diclofenac

Tab. 3: Gaschromatographisch (nach Derivatisierung) nachweisbare Intermediate für die heterogen-katalytische Oxidation von Diclofenac (Auswahl)*

2,6-Dichlorphenol** (16)	<i>cis</i> -Butendicarbonsäure
2,6-Dichloranilin** (13)	3,4-Dihydroxybutansäure
2-Chloranilin**	2-Hydroxybutendicarbonsäure
2-Hydroxypropansäure	2-Hydroxybutandicarbonsäure
Malonsäure	2-Hydroxyphenylelessigsäure (15)
Oxalsäure	2-Aminophenylelessigsäure (14)
<i>trans</i> -Butendicarbonsäure	3-Carboxypent-2-endicarbonsäure
Butandicarbonsäure	Hydroxyderivat von Diclofenac (12)

* Im Chromatogramm wurden mehr als 20 weitere Verbindungen im Spurenbereich detektiert.

** nachgewiesen durch headspace solid phase micro extraction (HS-SPME-GC/MS)

Das Hydroxyderivat von Diclofenac (12) weist auf die Hydroxylierung als eine der ersten Reaktionsschritte hin. Parallel dazu finden offensichtlich die Spaltungen der NH-Brücke statt, was durch die Bildung von 2,6-Dichloranilin (13) bzw. 2-Aminophenylelessigsäure (14) und deren Nebenprodukte 2-Hydroxyphenylelessigsäure (15) bzw. 2,6-Dichlorphenol (16) deutlich wird. Der weitere Abbau erfolgt dann schrittweise durch die oxidative Spaltung der

aromatischen Systeme bis hin zu den Mineralisierungsprodukten Kohlendioxid, Ammonium, Chlorid und Wasser.

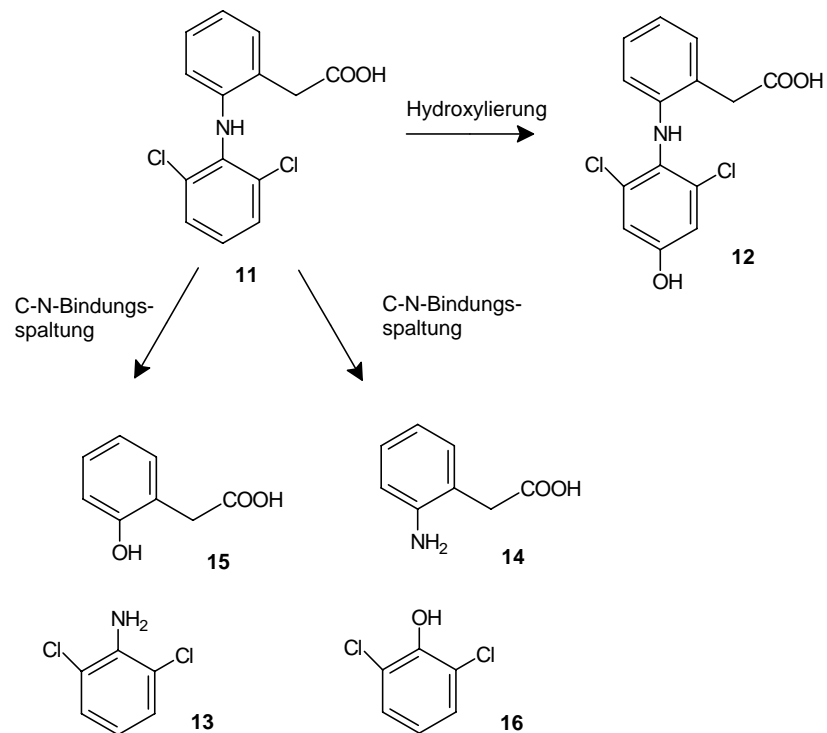


Abb. 8: Primärschritte bei der heterogen-katalytischen Oxidation von Diclofenac

Zusammenfassung

Die Thiophosphorsäureester können durch heterogen-katalytische Oxidation mit Wasserstoffperoxid und unterschiedlichen Katalysatoren abgebaut werden. Die Abbaugeschwindigkeit und der Abbaumechanismus hängen dabei von der Anzahl und der Art der Substituenten ab. Auch der Pharmainhaltsstoff Diclofenac kann durch heterogen-katalytische Oxidation mit Wasserstoffperoxid schnell umgesetzt werden.

Für den oxidativen Abbau der Schadstoffe sind der Mischoxidkatalysator SG 2157 und der Vollmetallkatalysator MOLOxW 2101 geeignet.