

UWSF-ESPR-Beitragsserie: Persistente Organische Schadstoffe (POPs)

Hrsg: Walter Klöpffer¹ und Martin Scheringer²

¹ Prof. Dr. Walter Klöpffer, LCA Consult & Review, Am Dachsberg 56E, D-60435 Frankfurt/M (walter.kloepffer@t-online.de; <http://www.kloepffer.de>)

² Dr. Martin Scheringer, Gruppe für Umwelt- und Sicherheitstechnologie, Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften, ETH Hönggerberg, HCI G 127, CH-8093 Zürich, Schweiz (scheringer@tech.chem.ethz.ch; <http://ltcmail.ethz.ch/scheri/>)

Der Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient – Das Allheilmittel der Umweltchemie?

Kai-Uwe Goss

Korrespondenzadresse: PD Dr. Kai Uwe Goss, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETH) und Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Postfach 611, CH-8600 Dübendorf, Schweiz (goss@eawag.ch)

DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2003.01.050>

Zusammenfassung

Das Umweltverhalten von persistenten organischen Schadstoffen hängt wesentlich von ihrer Verteilung zwischen Luft, Wasser und natürlichen organischen Phasen ab. Angesichts der großen Anzahl von Schadstoffen einerseits und der großen Variabilität natürlicher organischer Phasen andererseits ist eine experimentelle Bestimmung aller relevanter Verteilungskonstanten ausgeschlossen. In der Umweltchemie ist es daher seit langem üblich, die Verteilungskonstanten zwischen Luft oder Wasser und einer organischen Phase mit den entsprechenden Oktanol/Luft oder Oktanol/Wasser-Verteilungskonstanten der Substanzen zu korrelieren. Eine Abschätzung unbekannter Verteilungskonstanten mit Hilfe solcher Beziehungen kann aber zu erheblichen Fehlern führen. Die Gründe dafür sind: a) Fehler in den K_{ow} oder K_{oa} Daten; b) die Substanz gehört nicht zu der Substanzklasse, für die die K_{ow} -Beziehung erstellt wurde; c) die organische Phase unterscheidet sich von derjenigen, für die die K_{ow} -Beziehung erstellt wurde. Obwohl diese Fehler zum Teil sehr groß werden können, werden sie häufig in Kauf genommen, da keine Alternativen bekannt sind. Hier soll ein Ansatz zur Vorhersage von Verteilungskonstanten beschrieben werden, der es erlaubt solche Fehler deutlich zu minimieren. Dieser Ansatz beschreibt die van-der-Waals Wechselwirkungen und H-Brücken Bindungen zwischen der Substanz und den Phasen durch getrennte Terme. Eine Reihe von Beispielen zeigen die beiden Ansätze im Vergleich.

Schlagwörter: K_{oa} (Oktanol/Luft-Verteilungskonstante); K_{ow} (Oktanol/Wasser-Verteilungskonstante); LFERs (Linear Free Energy Relationships); persistente organische Schadstoffe (POPs); Verteilung; Sorption

Abstract

The Octanol/Water Partitioning Coefficient – The Remedy of Environmental Chemistry?

Equilibrium partition constants are required for assessing the transport and exposure of POPs in the environment. Due to the high number of compounds in daily use and the high number of different natural phases it is not conceivable to measure all partition constants of interest. In environmental chemistry the partitioning of POPs between water or air and natural organic phases is usually correlated to their respective partitioning into octanol (i.e. $\log K_{ow}$ or $\log K_{oa}$). However, the predictive power of such one-parameter Linear Free Energy Relationships (LFER) is quite limited because no single descriptor is able to describe appropriately all the molecular interactions that determine the equilibrium partitioning of a given compound between two phases. Therefore, different compound classes usually require different $\log K_{ow}$ or $\log K_{oa}$ relationships. Furthermore, the heterogeneity of natural organic phases (e.g., different types of soil organic matter) is not reflected in correlations with $\log K_{ow}$. Poly-parameter LFER's, which describe the intermolecular interactions relevant for the partitioning process, are a promising alternative. It can be demonstrated by a variety of applications that such poly-parameter LFERs are very useful tools to describe the partitioning of large sets of very diverse compounds with a single equation. Furthermore, in contrast to simple $\log K_{ow}$ relationships, these equations can be used to characterize the sorbent properties of a given complex sorbent. Interestingly, to date, only few applications of poly-parameter LFERs have been published in the field of environmental chemistry.

Keywords: K_{oa} (octanol/air partitioning coefficient); K_{ow} (octanol/water partitioning coefficient); linear free energy relationships (LFER); partitioning; persistent organic pollutants (POPs); sorption

Einleitung

Das Umweltverhalten von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) hängt wesentlich von ihrer Verteilung zwischen den verschiedenen Umweltkompartimenten ab. Viele wichtige POPs gehören zu den mittelflüchtigen Verbindungen und treten daher in signifikanten Konzentrationen sowohl in der Luft als auch im Wasser und verschiedenen organischen Kompartimenten (z.B. Huminstoffe, Pflanzen) sowie an Oberflächen (z.B. Schnee, Minerale, Salze) auf. Eine experimentelle Bestimmung aller relevanter Verteilungskonstanten kommt auf Grund der großen Zahl von Chemikalien und der großen Variabilität der natürlichen Kompartimente jedoch nicht in Betracht. Es ist daher üblich, interessierende Verteilungskonstanten mit Hilfe log-linearer Beziehun-

gen aus einfachen, bereits bekannten physikalisch-chemischen Substanzgrößen abzuschätzen. Für die Verteilung zwischen Wasser und einer natürlichen organischen Phase wird meist eine Beziehung zu der Oktanol/Wasser-Verteilungskonstanten der jeweiligen Substanz i hergestellt:

$$\log K_{i, \text{org.Phase/Wasser}} = a \log K_{i, \text{Oktanol/Wasser}} + c \quad (1)$$

Manchmal wird auch eine Beziehung zu der Wasserlöslichkeit, s_{iL} , der (unterkühlten, flüssigen) Substanz i verwendet.

$$\log K_{i, \text{org.Phase/Wasser}} = a' \log s_{iL} + c' \quad (2)$$

Für die Verteilung zwischen Luft und natürlichen organischen Phasen oder Oberflächen wird entweder eine Bezie-

hung zu der Oktanol/Luft Verteilungskonstanten oder dem Sättigungsdampfdruck der (unterkühlten, flüssigen) Substanz i hergestellt:

$$\log K_{i, \text{org.Phase/Luft}} = m \log K_{i, \text{Oktanol/Air}} + s \quad (3)$$

$$\log K_{i, \text{org.Phase/Luft}} = m' \log p_{iL}^* + s' \quad (4)$$

Die Idee dieses Ansatzes ist, dass die unbekanntes Regressionskoeffizienten in den Gleichungen 1–4 durch experimentelle Messungen für einige wenige Substanzen (ca. 5) bestimmt werden können, um dann die Verteilungskonstanten weiterer Substanzen aus deren Daten für $K_{i, \text{ow}}$, $K_{i, \text{oa}}$, p_{iL}^* oder s_{iL} zu ermitteln. (In einigen Ansätzen wird auf eine solche Regression sogar vollständig verzichtet und die natürliche organische Phase mit Oktanol gleichgesetzt, d.h. $m=1$ und $s=0$ in Gl. (3) bzw. (4)). Da das Ergebnis dieses Ansatzes offensichtlich von der Qualität der verwendeten Daten ($K_{i, \text{ow}}$, $K_{i, \text{oa}}$, p_{iL}^* , s_{iL}) abhängt, beschäftigt sich eine große Anzahl von Richtlinien (siehe z.B. OECD Richtlinien zur Chemikalienbewertung) sowie eine große Anzahl von Wissenschaftlern¹ mit der Bestimmung von Oktanol/Wasser oder Oktanol/Luft-Verteilungsdaten, obwohl die Verteilung einer Chemikalie zwischen Oktanol und Luft oder Wasser in der Umwelt selbst praktisch niemals vorkommt.

Die Brauchbarkeit der Gleichungen 1–4 ist aber aus verschiedenen Gründen sehr limitiert:

- a) die Genauigkeit der Ergebnisse hängt offensichtlich direkt von der Genauigkeit der Eingabedaten ($K_{i, \text{ow}}$, $K_{i, \text{oa}}$, p_{iL}^* , s_{iL}) ab. Häufig streuen die entsprechenden Literaturdaten in einem relativ großen Bereich (siehe Abb.1 für ein extremes Beispiel) und es bleibt dem Zufall überlas-

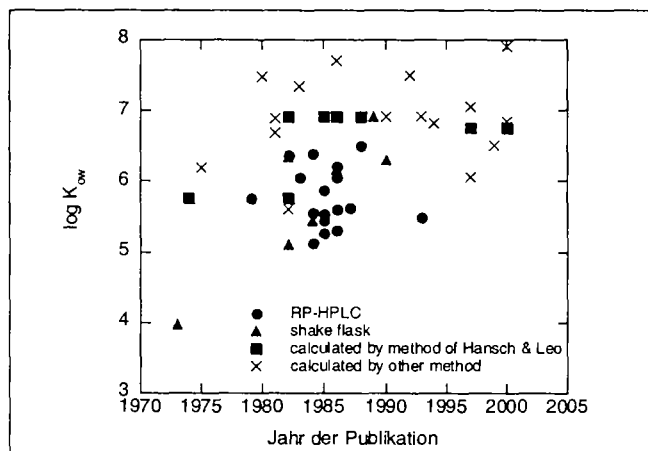


Abb. 1: Literaturdaten für den $\log K_{ow}$ von DDT zusammengetragen von Pontolillo und Eganhouse [2]. Reversed Phase-HPLC und die Schüttelmethode (shake flask) werden von der OECD als experimentelle Methoden zur K_{ow} -Bestimmung vorgeschlagen

¹ Der 'Health Council of the Netherlands' organisierte im Jahr 1998 einen Workshop zum Thema 'Fate of pesticides in the atmosphere; implications for risk assessment.' Ungefähr vierzig Experten waren zu einer wissenschaftlichen Bestandaufnahme eingeladen. Die Zusammenfassung des Workshops konstatiert:

"Physico-chemical properties of pesticides, such as vapour pressure, the octanol-air partition coefficient and Henry's law constant, have been shown to be useful for describing their exchange between environmental compartments. Precise and accurate values [of vapour pressure and the octanol-air partition coefficient] are therefore needed for more pesticides, in particular the polar ones." [1]

- sen, ob der Benutzer genau den Wert verwendet, der konsistent ist mit der zu verwendenden $K_{i, \text{ow}}$ -Beziehung.
- b) die Beziehungen 1–4 gelten nur für Substanzen aus jeweils einer Substanzklasse und dürfen nicht auf andere Substanzklassen extrapoliert werden. Die Fehler, die durch Mißachtung dieser Einschränkung entstehen sind umso größer, je verschiedener die Substanzklassen bzw. je verschiedener das Oktanol von der untersuchten natürlichen, organischen Phase ist.
- c) Die Beziehungen 1–4 gelten nur für die jeweils untersuchte natürliche, organische Phase und dürfen nicht ohne weiteres auf andere organische Phasen übertragen werden.

Die Einschränkungen b) und c) sollen im Folgenden noch etwas näher erläutert und durch Beispiele illustriert werden. Dieser Kritik an den traditionellen K_{ow} - bzw. K_{oa} -Beziehungen folgt dann im weiteren die Vorstellung eines anderen Ansatzes zur Vorhersage von Verteilungskonstanten, der den K_{ow} - bzw. K_{oa} -Beziehungen deutlich überlegen ist. Zur Illustration dieser Aussagen kann hier in vielen Fällen allerdings nicht auf typische POPs zurückgegriffen werden, da entsprechenden Verteilungsdaten nicht zur Verfügung stehen. Die Aussagen und Schlussfolgerungen im folgenden Text gelten aber grundsätzlich für alle nicht-ionischen, organischen Substanzen und sind gerade für POPs relevant, da diese sich auf verschiedene Phasen verteilen und für die Berechnung der Verteilungsgleichgewichte oft Beziehungen wie in Gl. 1–4 verwendet werden.

1 Kritik an traditionellen K_{ow} - bzw. K_{oa} -Beziehungen

Die folgenden Aussagen gelten grundsätzlich für alle Linearen Freien Energie Beziehungen (LFER's), die einen der Parameter $K_{i, \text{ow}}$, $K_{i, \text{oa}}$, p_{iL}^* oder s_{iL} verwenden, auch wenn in der Diskussion bzw. bei den Beispielen nur eine dieser Beziehungen stellvertretend behandelt wird.

Eingangs wurde bereits darauf hingewiesen, dass es bei der Vorhersage von Verteilungskonstanten darum geht, sowohl die Substanzvariabilität (bedingt durch unterschiedliche Größe und funktionelle Gruppen der Substanzen) in den Verteilungskonstanten zu erfassen als auch die Variabilität, die durch die sehr unterschiedlichen natürlichen Kompartimente zustande kommt.

1.2 Substanzvariabilität von Verteilungskonstanten

In den Gleichungen 1–4 dient jeweils einer der Parameter $K_{i, \text{ow}}$, $K_{i, \text{oa}}$, p_{iL}^* oder s_{iL} dazu die Substanzvariabilität in den Verteilungskoeffizienten zu beschreiben. Die Erfahrung der letzten Jahrzehnte hat allerdings gezeigt, dass dies normalerweise nur für die Substanzen aus einer Substanzklasse gut funktioniert. Substanzen aus verschiedenen Substanzklassen erfordern jeweils eine neue Regressionsgleichung mit neuen Regressionsparametern. Folglich findet man in der Literatur dann auch jeweils eine andere $\log K_{ow} - \log K_{oc}$ Regression für Triazine, Chlorphenole, PAHs u.s.w. [3,4]. Diese Regressionen weichen umso stärker voneinander ab, je verschiedener die betrachteten Substanzklassen sind und je mehr sich Oktanol (oder die reine Phase von i bei Verwendung von p_{iL}^* oder s_{iL}) von der betrachteten organischen Phase

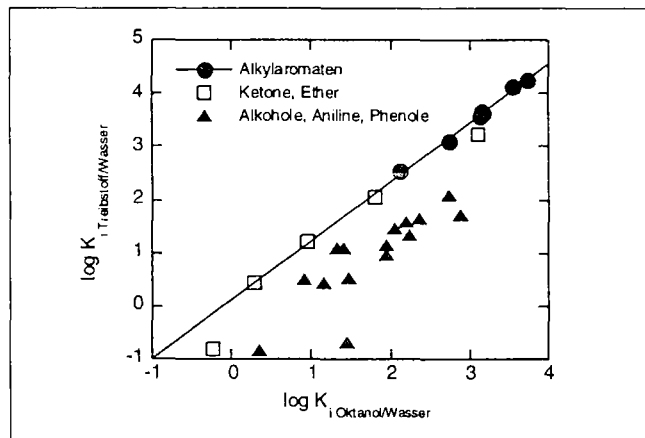


Abb. 2: Experimentelle Treibstoff/Wasser Verteilungskonstanten aufgetragen gegen die jeweilige Oktanol/Wasser Verteilungskonstante (Daten für Alkylaromaten aus [6]; alle übrigen Substanzen [7]). Die dargestellte Regressionsgerade ergibt sich aus den Daten für die Alkylaromaten. Eine Regression mit allen Daten ergibt ein $r^2=0.81$

unterscheidet [5]. Der theoretische Grund für dieses Phänomen ist einfach zu verstehen, wenn man sich klar macht, dass die Verteilung von organischen Substanzen von all ihren intermolekularen Wechselwirkungen (van-der-Waals und H-Brücken-Bindungen) mit den betrachteten Phasen abhängen. Da diese Wechselwirkungen von Substanz zu Substanz ganz unabhängig voneinander variieren können, kann diese Variabilität unmöglich durch einen einzigen Parameter ($K_{i,ow}$, $K_{i,oa}$, p_{il} oder s_{il}) vollständig beschrieben werden. Innerhalb einer Substanzklasse variiert in der Regel nur das Ausmaß der van-der-Waals Wechselwirkungen, nicht aber die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, sodass die Variabilität innerhalb einer Substanzklasse tatsächlich durch nur einen Parameter beschrieben werden kann. Abb. 2 zeigt dies für die Verteilung organischer Schadstoffe zwischen Wasser und Treibstoff. Die Vorhersage der Verteilung polarer Verbindungen wie Alkohole oder Aniline mit der K_{ow} -Regression der Alkylaromaten würde zu Fehlern von bis zu 2 Größenordnungen führen. In besonderen Fällen läßt sich allerdings auch die Verteilung von Substanzen aus zwei verschiedenen Substanzklassen durch nur eine Regression beschreiben. Dies ist der Fall, wenn sich beide Substanzklassen nur durch die Stärke ihrer van-der-Waals Wechselwirkungen mit den betrachteten Phasen unterscheiden (z.B. Alkylaromaten und Ketone und Ether in Abb. 2: die Ketone und Ether sind zwar stärkere H-Akzeptoren als die Alkylaromaten, aber da die Treibstoffbestandteile keine H-Donor Funktionen enthalten, spielen H-Brücken-Bindungen hier keine Rolle).

Substanzklassen wie die Organochlor-Pestizide lassen sich in der Regel gar nicht durch eine einzelne Regression beschreiben, da die einzelnen Substanzen sehr unterschiedliche funktionelle Gruppen (= unterschiedliche Typen von Wechselwirkungen) beinhalten. Für eine detailliertere Diskussion der theoretischen Hintergründe dieser Beziehungen (Gl. 1–4) sei hier auf die Literatur verwiesen [5,8]. Die Tatsache, dass $\log K_{ow}$ oder $\log K_{oa}$ -Beziehungen jeweils nur für eine Substanz-

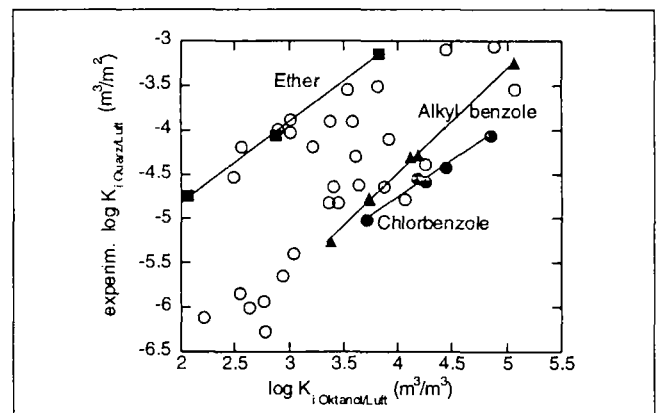


Abb. 3: Quarz/Luft-Adsorptionskonstanten [11] (15°C) aufgetragen gegen die entsprechenden Oktanol/Luft Verteilungskonstanten für verschiedene Substanzklassen. (Die nicht näher gekennzeichneten Substanzen (o) gehören zu folgenden Substanzklassen: Alkane, Aldehyde, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Alkohole, Nitroaromaten). Eine Regression mit allen Daten ergibt ein $r^2=0.34$

klasse gelten und Substanzen aus anderen Substanzklassen jeweils die Bestimmung einer neuen Regression und damit neue experimentelle Daten erfordern, schränkt den Nutzen dieser Gleichungen offensichtlich erheblich ein. Häufig wird diese Einschränkung ignoriert und die Sorption von Substanzen aus verschiedenen Substanzklassen mit derselben Regression vorhergesagt (z.B. [9,10, p. 187]). Die Abb. 2 und 3 geben einen Eindruck davon, welche Fehler bei einer solchen Vereinfachung auftreten können.

Der Leser mag enttäuscht sein, dass die Abb. 2 und 3, die den oben beschriebene Sachverhalt illustrieren, nicht die Verteilung in komplexen Umweltkompartimenten zeigen (z.B. Luft/Aerosol-Verteilung oder Wasser/Boden-Verteilung). Tatsächlich sind experimentelle Daten für Verteilungen in komplexe Umweltphasen bisher leider nicht für Substanzen verfügbar, die sich wesentlich in ihrer Polarität unterscheiden. Verteilungen in der Umwelt wurden bisher von den einzelnen Forschungsgruppen i.d.R. nur für eine oder zwei ähnliche Substanzklassen gemessen (meist PCBs, PAHs oder Chlorbenzole). Nimmt man alle Arbeiten zusammen so kann man zwar tatsächlich die Wasser/Boden Verteilungskoeffizienten einer großen Anzahl sehr unterschiedlicher Substanzen finden. Da diese aber für unterschiedliche Böden gemessen wurden, verbietet sich ein direkter Vergleich dieser Daten.

1.1.1 Variabilität der Sorptionseigenschaften natürlicher Kompartimente

Die Sorptionseigenschaften natürlicher Kompartimente für organische Substanzen können sich stark voneinander unterscheiden. Intuitiv würde man dies wohl auch erwarten, wenn man von Aerosolen zu Pflanzen oder Bodenorganischem Material wechselt. Aber auch die Sorptionseigenschaften von Aerosolen, die an verschiedenen Tagen beprobt wurden, von verschiedenen Grasarten oder von organischem Material aus verschiedenen Böden und Sedimenten kann sich stark von einander unterscheiden. Dies zeigen die Abb. 4 bis 6.

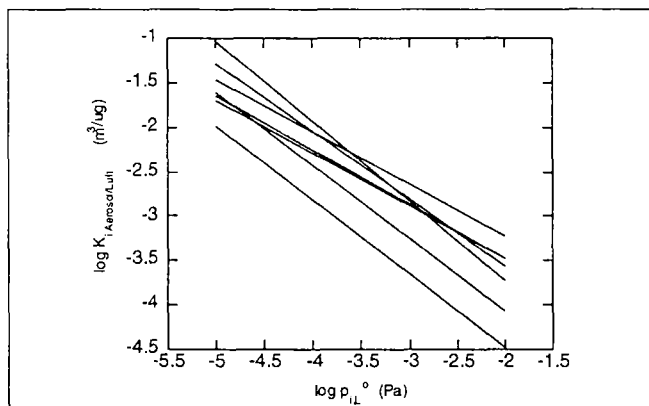


Abb. 4: Die Verteilungskoeffizienten von PCBs zwischen Luft und Aerosolen in Chicago (gemessen an verschiedenen Tagen) aufgetragen gegen den Sättigungsdampfdruck der unterkühlten Flüssigkeiten [12]. (Zur besseren Übersicht sind nur die Regressions- und nicht die einzelnen Messwerte gezeigt)

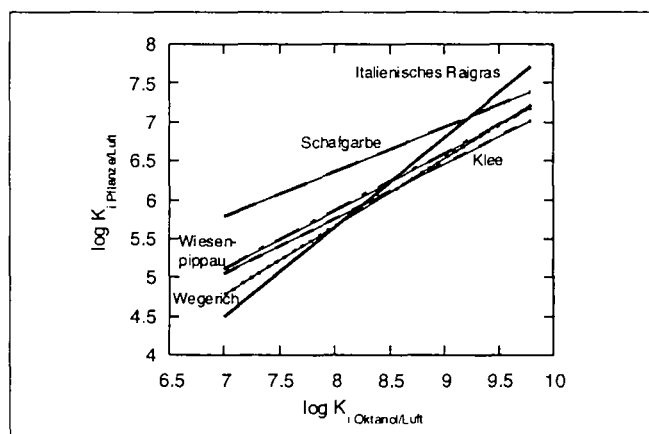


Abb. 5: Die Verteilungskoeffizienten von PCBs zwischen Luft und verschiedenen Pflanzen aufgetragen gegen die Oktanol/Luft Verteilungskoeffizienten bei 25°C [13]. (Zur besseren Übersicht sind nur die Regressions- und nicht die einzelnen Messwerte gezeigt)

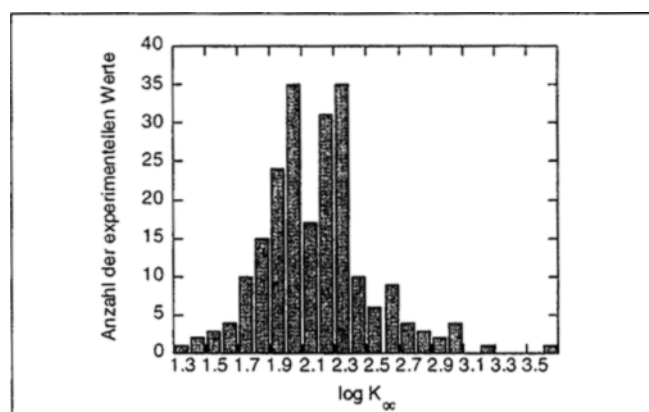


Abb. 6: log K_{oc} Werte von Atrazin in 216 verschiedenen Boden- und Sedimentproben. Die Daten zeigen, dass die Art des organischen Materials in Boden und Sediment einen großen Einfluss auf die Verteilung hat. Ein Teil der dargestellten Variabilität beruht aber vermutlich auch auf den unterschiedlichen Versuchsbedingungen in den verschiedenen Labors (Daten zusammengetragen in [4]). (K_{oc} ≡ Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient (L/kg) normalisiert auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens.)

Die Gl. 1–4 enthalten keine Variable, die die Unterschiede in den Sorptionseigenschaften der betrachteten Phasen beschreiben würde. Statt dessen stecken die Informationen über die Sorptionseigenschaften der betrachteten Phase (oder genauer: die Unterschiede zur Oktanol-Phase bei Korrelationen mit K_{oa} oder K_{ow}) in den Regressionsparametern. Folglich erfordert jede neue Phase (sei es ein neuer Boden, eine andere Pflanzenart oder eine andere Aerosol-Zusammensetzung) eine neue Regressionsgleichung zur Vorhersage der entsprechenden Verteilungsdaten (siehe Abb. 3 und 4). Für die Vorhersage des Verteilungsverhaltens einer Substanz in Multi-Media-Modellen wären natürlich, statt vieler einzelner Regressionsgleichungen, entsprechende Mittelwerte (inclusive der Standardabweichung) gefragt; also zum Beispiel eine Gleichung für die Sorption an ein durchschnittliches Aerosol. Aber solche Gleichungen, die über die verschiedenen Spezies einer Phase (z.B. Aerosole) mitteln, existieren in der Regel nicht in der Literatur und wären ausserdem natürlich immer noch substanzklassenabhängig. In der Praxis werden daher oft Gleichungen für irgendeinen spezifischen Boden oder eine spezifische Aerosolzusammensetzung verwendet, ohne dass klar ist, ob diese Daten auch repräsentativ für die zu modellierende Situation sind.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Gl. 1–4 für die Vorhersage von Verteilungsdaten nur dann zuverlässige (d.h. experimentelle und vorhergesagte Werte weichen weniger als einen Faktor 2–3 voneinander ab) Ergebnisse liefern, wenn die verwendete Gleichung für genau die Substanzklasse und die organische Phase erstellt wurde, die den Anwender interessieren. Da es i.d.R. unmöglich sein wird, die jeweils benötigte Gleichung in der Literatur zu finden, ist dies mit erheblichem experimentellem Aufwand verbunden (für die Erstellung einer neuen Gleichung sind mindestens 4–5 Messwerte nötig). In der Praxis werden diese Einschränkungen oft mißachtet, ohne dass die damit verbundenen Fehler erwähnt oder diskutiert würden (z.B. [9,10, p. 187]). Tatsächlich ist eine sorgfältige Fehlerabschätzung schwierig und wohl auch noch nicht versucht worden. Die hier beispielhaft gezeigten Daten legen aber nahe, dass die solchermaßen abgeschätzten Verteilungskoeffizienten leicht um ein oder zwei Größenordnungen falsch sein können. Dazu kommt dann noch der Fehler durch fehlerhafte Daten für K_{ow}, K_{oa}, p_{IL}[°] oder s_{IL}.

2 Ein alternativer Ansatz zur Abschätzung von Verteilungskonstanten

Es wurde bereits erwähnt, dass die Gleichgewichtsverteilung von Chemikalien zwischen 2 Phasen das direkte Resultat der dabei auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen ist. Für nicht-ionische organische Chemikalien sind hierbei nur die van-der-Waals und H-Brückenbindungen von Belang. In einer Oktanol-Phase ist die relative Wichtigkeit dieser beiden Arten von Wechselwirkungen unter Umständen aber eine ganz andere als in einer anderen (z.B. natürlichen) organischen Phase. Zum Beispiel kann Oktanol als H-donor und H-Akzeptor fungieren während Olivenöl auf Grund seiner funktionellen Gruppen nur als H-Akzeptor agieren

kann. Ein Ether würde diesen Unterschied 'sehen' (er kann mit der Oktanol-Phase H-Brückenbindungen eingehen nicht aber mit dem Olivenöl), ein Alkan aber nicht (keine H-Brücken mit irgendeiner Phase). Folglich können der $\log K_{i,ow}$ oder der $\log K_{i,oa}$ keine guten Parameter sein, um die Verteilung unterschiedlicher Substanzen in eine solche organische Phase zu beschreiben. Es ist stattdessen sinnvoll in einer linearen Korrelation zur Vorhersage von $\log K_{i,12}$ mehrere getrennte Terme zu verwenden, die die Fähigkeit der Substanz und der jeweiligen Phase zur Ausbildung von van-der-Waals Wechselwirkungen und H-Brücken quantifizieren. Die Verteilungskonstanten von beliebigen Chemikalien i zwischen zwei Phasen 1 und 2 lassen sich dann im Prinzip mit einer Gleichung der folgenden Form beschreiben² [5]:

$$\log K_{i,12} = a_{12} \cdot vdW_i + b_{12} \cdot HD_i + d_{12} \cdot HA_i + e_{12} \cdot V_i + c \quad (5)$$

Die Variablen vdW_i , HD_i , HA_i beschreiben die van-der-Waals-, H-Donor-, und H-Akzeptor Eigenschaften der jeweiligen Substanz i . Die damit kombinierten Parameter beschreiben die jeweils komplementären Eigenschaften der Phasen 1 und 2: a_{12} beschreibt den Unterschied in den van-der-Waals Eigenschaften der Phasen 1 und 2, b_{12} beschreibt den Unterschied in den H-Akzeptor-Eigenschaften der Phasen 1 und 2; d_{12} beschreibt den Unterschied in den H-Donor-Eigenschaften der Phasen 1 und 2. Der letzte Term, $e_{12} \cdot V_i$, beschreibt die Wechselwirkungen, die mit der Bildung einer Cavität in den beiden Phasen 1 und 2 einhergeht. Er hängt deshalb von der Größe der Moleküle, V_i , und der kohäsiven Energie in den Phasen 1 und 2, dargestellt durch den Parameter e_{12} , ab. Für die Adsorption von Substanzen aus Luft an Oberflächen vereinfacht sich Gl. (5) etwas, da kein Cavitäts-Term benötigt wird. Eine gründliche Darstellung der zugrundeliegenden Theorie findet sich in [5].

2.1 Substanzvariabilität

Die in Gl. 5 benötigten Substanzdeskriptoren vdW_i , V_i , HD_i , und HA_i sind für einige hundert Substanzen (darunter auch einige PAHs, PCBs und Chlorbenzole aber keine Pestizide) tabelliert [14,15]. Das Volumen, V_i , ergibt sich für jedes Molekül mittels einer einfachen Inkrementmethode aus der Struktur [16]. Die übrigen Substanzdeskriptoren wurden in einem iterativen Verfahren durch Anpassung von Gl. (5) an experimentelle Verteilungsdaten aus verschiedenen Systemen (Lösungsmittel/Wasser und Lösungsmittel/Luft [17,18] sowie Verteilung in stationäre chromatographische Phasen [17, 19]) bestimmt. All diese Verteilungsdaten konnten schließlich mit einem konstanten Satz von Substanzdeskriptoren mit sehr guter Genauigkeit beschrieben werden. Die Abweichung von den experimentellen Verteilungskonstanten war dabei in der Regel deutlich kleiner als 0.3 log Einheiten. Auch bei der Anwendung auf Phasen, die nicht zur Bestimmung der Substanzdeskriptoren herangezogen wurden, z.B. biologische Gewebe [20,21], zeigten sich gute Ergebnisse.

² In einigen Fällen kann es sinnvoll sein, die Gleichung noch um einen sogenannten Dipolaritäts/Polarisierbarkeits-Term zu erweitern (siehe [5]).

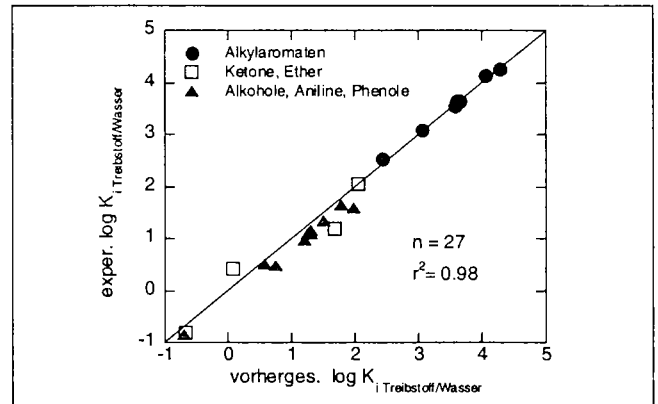


Abb. 7: Experimentelle Treibstoff/Wasser Verteilungskonstanten aus Abb. 2 aufgetragen gegen die jeweils vorhergesagten Werte basierend auf Gl. 5 unter Verwendung der Substanzdeskriptoren vdW_i , V_i , HD_i , und HA_i aus der Literatur [7])

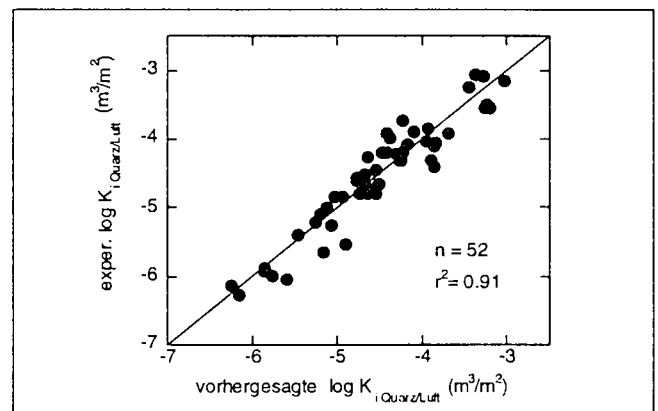


Abb. 8: Experimentelle Quarz/Luft Adsorptionskonstanten aus Abb. 3 aufgetragen gegen die jeweils vorhergesagten Werte basierend auf Gl. 5 (ohne den Cavitäts-Term) unter Verwendung der Substanzdeskriptoren vdW_i , HD_i , und HA_i aus der Literatur [7])

Hier soll die Eignung dieser Substanzdeskriptoren zur Beschreibung der Substanzvariabilität in Verteilungsdaten anhand der in Abb. 2 und 3 verwendeten Daten illustriert werden. **Abb. 7** und **8** zeigen dieselben Daten aufgetragen gegen die Werte, die man erhält, wenn man die Substanzvariabilität mit Gl. (5) beschreibt. Es zeigt sich, dass Gl. (5) die Substanzvariabilität in den Verteilungskonstanten wesentlich besser³ beschreibt als dies mit $\log K_{i,ow}$ oder $\log K_{i,oa}$ möglich wäre. Zum Vergleich: die Regression aller in Abb. 2 bzw. 3 gezeigten experimentellen Werte gegen $\log K_{i,ow}$ bzw. $\log K_{i,oa}$ ergeben ein r^2 von lediglich 0.81 bzw. 0.34.

2.2 Phasenvariabilität

Der Einfluss, den die betrachteten Phasen 1 und 2 auf die Verteilungskonstanten haben, wird durch die Phasenparameter, a_{12} , b_{12} , d_{12} und e_{12} , erfasst. Ist eine der beiden Phasen die Luft, so beschreiben die Phasenparameter direkt die

³ Die etwas schlechtere Beschreibung der Adsorptionsdaten (Abb. 8) rührt daher, dass die Substanzdeskriptoren zur Beschreibung von adsorptiven Verteilungsvorgängen (i.e. Verteilung zwischen 3-dimensionalen Phasen im Gegensatz zur Adsorption an Grenzflächen) optimiert wurden.

Eigenschaften der anderen Phase, da es in Luft keine Wechselwirkungen gibt. Leider gibt es bisher in den meisten Fällen keine Möglichkeit diese Parameter aus der Struktur der Phasen vorherzusagen. Sie können daher nur bestimmt werden, indem experimentelle Verteilungsdaten für etwa 30–50 sehr verschiedene Substanzen (mit bekannten Substanzdeskriptoren) mit Gl. 5 gefittet werden. Dies ist bereits für sehr viele Lösungsmittel/Wasser und Lösungsmittel/Luft-Systeme sowie GC Phasen und verschiedene biologische Gewebe geschehen [17,21]. Ein interessantes Anwendungsbeispiel dieser in der Literatur bereits vorhandenen Daten ist die Verteilung von Schadstoffen zwischen einem Treibstoff und Wasser. Für die in Abb. 7 gezeigten Berechnungen wurden die Phasenparameter des Benzins, dessen Zusammensetzung bekannt war, aus den bekannten Daten für vergleichbare Lösungsmittel abgeschätzt (siehe [7] für Details). Die gute Übereinstimmung von experimentellen und vorhergesagten Werten zeigt, dass nicht nur die Substanzvariabilität gut durch die entsprechenden Substanzdeskriptoren beschrieben wurde (siehe vorheriger Abschnitt) sondern, dass auch die Phasenparameter eine korrekte Beschreibung der Phaseigenschaften lieferten. Auf die gleiche Weise lässt sich z.B. auch der Einfluss unterschiedlicher MTBE-Gehalte im Benzin auf die Verteilungskonstanten einer Substanz vorhersagen (Abb. 9).

Während die Phasenparameter für die Vorhersagen in Abb. 7 und 9 aus der Literatur entnommen werden konnten, waren die benötigten Oberflächenparameter von Quarz für die Berechnungen in Abb. 8 nicht vorhanden. Diese mussten daher erst durch die Anpassung von Gl. 5 an die experimentellen Daten bestimmt werden. Mittlerweile konnten auf diese Weise die Oberflächenparameter einer Vielzahl von mineralischen Oberflächen und Salzen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte ermittelt werden [11,22]. Für eine Reihe von Oberflächen, die allerdings nicht umweltrelevant sind, konnte Gl. 5 für die Adsorption aus Luft auch erfolgreich mit Literaturdaten validiert werden [23].

Generell muss festgestellt werden, dass es die in Gl. 5 benötigten Phasenparameter für komplexe Umweltphasen wie z.B. bodenorganische Substanz, Aerosole oder Lebewesen bisher

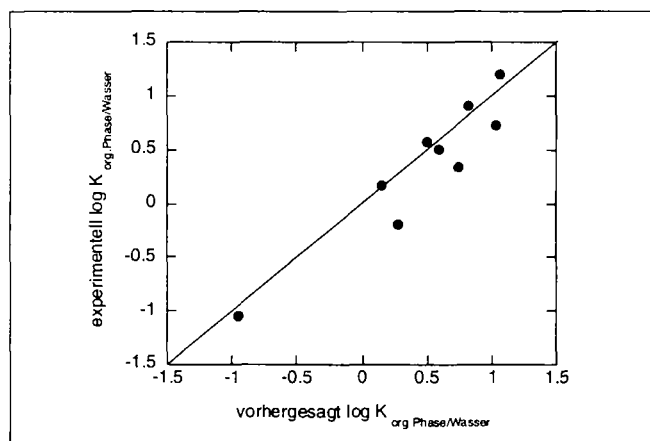


Abb. 9: Vergleich experimenteller und vorhergesagter Verteilungskonstanten von Phenol zwischen Wasser und einer Benzinprobe (mit 9% MTBE), sowie zwischen Wasser und verschiedenen Mischungen aus Isooctan bzw. Toluol und MTBE (Daten aus [7])

praktisch nicht gibt. Da es für diese komplexen Phasen auch bislang keine Möglichkeit gibt, diese Parameter direkt aus einfachen physikalisch-chemischen Messungen abzuleiten, bleibt bisher nur die Bestimmung durch die inverse Anwendung von Gl. 5. Dazu müssen jeweils 30–50 experimentelle Verteilungsdaten ermittelt und mit Gl. 5 angepasst werden, wobei die Phasenparameter als Regressionskoeffizienten behandelt werden. Wie oben erwähnt ist dies für verschiedene natürliche Oberflächen bereits geschehen, steht für andere Umweltphasen aber noch aus. Dieses Verfahren lässt auf den ersten Blick einen erheblichen Arbeitsaufwand befürchten. Erleichtert wird diese Aufgabe aber dadurch, dass man sich auf solche Substanzen konzentrieren kann, die im gewählten System leicht zu messen sind. Zwar ist es erforderlich, dass der gewählte Substanzdatensatz sowohl apolare Substanzen (z.B. Alkane, Chlorbenzole) als auch starke H-Donoren (z.B. Alkohole) und H-Akzeptoren (z.B. Ether, Ester) enthält, doch gibt es genügend Substanzen, die diesen Anspruch erfüllen und gleichzeitig keine Schwierigkeiten bei der experimentellen Durchführung erwarten lassen.

3 Schlussfolgerungen und Ausblick

In der Umweltchemie wurde und wird sehr viel Aufwand betrieben, um die Verteilungskoeffizienten einer Substanzklasse zwischen Wasser oder Luft und bestimmten natürlichen Phasen zu bestimmen und mit einer $\log K_{ow}$ oder $\log K_{oa}$ -Korrelation zu beschreiben. Solche Daten sind jedoch von keinerlei allgemeinem Nutzen⁴, da sie in der Regel weder auf andere Substanzklassen noch auf andere Phasen übertragen werden können. Demgegenüber hat der in Gl. 5 verfolgte Ansatz erhebliche Vorteile:

- a) Die jeweiligen Phasen und Substanz-Parameter müssen lediglich einmal bestimmt werden. Damit lassen sich dann für jede Substanz die Verteilungskoeffizienten zwischen beliebigen Phasen berechnen. Im Gegensatz dazu erfordert der herkömmliche Ansatz nicht nur die Bestimmung der K_{ow} -Werte aller Substanzen, sondern darüber hinaus die Bestimmung der Regressionskoeffizienten für jede Substanzklasse in jedem Verteilungssystem durch mindestens 4 oder 5 experimentelle Verteilungsmessungen.
- b) Zur Bestimmung der Interaktionsparameter der Phasen und Substanzen müssen Verteilungskoeffizienten bekannter Standardsubstanzen aus Luft oder Wasser in die entsprechende Phase bzw. Verteilungskoeffizienten der zu untersuchenden Substanz in bereits bekannte Standardphasen (z.B. stationäre, chromatographische Phasen) gemessen werden [24,25]. Die relativ große Anzahl verwendbarer Standardsubstanzen bzw. -Phasen erlaubt es, die Auswahl so zu treffen, dass Messungen mit guter Genauigkeit und relativ geringem Aufwand möglich sind. Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung des $K_{i,ow}$ und anderer Verteilungskoeffizienten für Substanzen mit geringer Wasserlöslichkeit häufig mit großen Schwierigkeiten und Unsicherheiten behaftet.

⁴ Solche Daten können allerdings der schnellste und beste Weg zu den benötigten Informationen sein, wenn es sich um ein ganz konkretes Problem handelt (z.B. die Sanierung eines konkreten Schadensfalles mit nur einer Schadstoffklasse in einem homogenen Grundwasserleiter).

- c) K_{ow} -Korrelationen ermöglichen kein brauchbares, mechanistisches Verständnis von Verteilungsvorgängen. Der Ansatz in Gl. 5, Verteilungsvorgänge über die zugrunde liegenden Wechselwirkungen zu verstehen, verspricht dagegen nicht nur bessere numerische Vorhersagen sondern erlaubt auch eine schnelle und zuverlässige, qualitative Abschätzungen von Verteilungsprozessen in Situationen, in denen ein Bezug auf den $K_{i,ow}$ zu groben Fehleinschätzungen führt [26].
- d) Die Phasenparameter in Gl. 5 bieten ein Kriterium, um die Variabilität der Sorptionseigenschaften natürlicher Phasen zu charakterisieren. Dies war bisher nicht möglich. Weiterhin besteht mittelfristig die Chance einen Bezug zwischen der chemischen Struktur einer Phase und ihren Wechselwirkungsparametern herzustellen. Mit einer solchen Beziehung könnten Phasenparameter dann sogar ohne die Messung von Verteilungskoeffizienten bestimmt werden. Für die Substanzdeskriptoren, gibt es bereits ein Computerprogramm, dass diese aus der Struktur vorhersagt [27], wobei die Genauigkeit bisher allerdings noch nicht an die der experimentelle Bestimmung heranreicht.

Das hier dargestellte Konzept, Verteilungsvorgänge auf Grund von intermolekularen Wechselwirkungen zu verstehen, wird in dieser oder ähnlicher Form in anderen Bereichen der Chemie (analytische Chemie [28,29], Pharmakologische Chemie [30], Oberflächenchemie [31,32]) bereits mit Erfolg angewendet. Es ist Zeit, dass auch die Umweltchemie einen Paradigmenwechsel vornimmt und die Forschung auf dem Gebiet der Verteilung organischer Chemikalien in den verschiedenen Umweltsystemen eine neue Richtung einschlägt.

Literatur

- [1] Guichert R, Bakker DJ, De Voogt P, Van Den Berg F, Van Dijk HFG, Van Pul WAJ (1999): Environmental Risk Assessment for Pesticides in the Atmosphere; the Results of an International Workshop. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 5–9
- [2] Pontolillo J, Eganhouse RP (2001): The Search for Reliable Aqueous Solubility (S_w) and Octanol-Water Partition Coefficient (K_{ow}) Data for Hydrophobic Organic Compounds: DDT and DDE as a Case Study. US Geological Survey: Reston, Virginia
- [3] Sabljic A, Güsten H, Verhaar H, Hermens J (1995): QSAR Modelling of Soil Sorption. Improvements and Systematics of $\log K_{oc}$ vs. $\log K_{ow}$ correlations. *Chemosphere* 31, 4489–4514
- [4] Gerstl Z (1990): Estimation of Organic Chemical Sorption by Soils. *J Contam Hydrol* 6, 357–375
- [5] Goss K-U, Schwarzenbach RP (2001): Linear Free Energy Relationships Used To Evaluate Equilibrium Partitioning of Organic Compounds. *Environ Sci Technol* 35, 1–9
- [6] Cline PV, Delfino JJ, Rao PSC (1991): *Environ Sci Technol* 25, 914–920
- [7] Schmidt TC, Kleinert P, Stengel C, Goss K-U, Haderlein SB (2002): Polar Fuel Constituents – Compound Identification and Equilibrium Partitioning between Non-Aqueous Phase Liquids and Water. *Environ Sci Technol* 36, 4074–4080
- [8] Goss K-U, Schwarzenbach RP (1998): Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants. *Environ Sci Technol* 32, 2025–2032
- [9] Mackay D (1991): *Multimedia Environmental Models*. Lewis: Chelsea
- [10] Baum EJ (1998): *Chemical Property Estimation*. Lewis: Boca Raton
- [11] Goss K-U, Schwarzenbach RP (2001): Adsorption of a Diverse Set of Organic Vapors on Quartz, $CaCO_3$, and $\alpha-Al_2O_3$, at different Relative Humidities. *J Colloid Interface Sci* 252, 31–41
- [12] Cotham WE, Bidleman TF (1995): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site near Lake Michigan. *Environ Sci Technol* 29, 2782–2789
- [13] Kömp P, McLachlan MS (1997): Interspecies Variability of the Plant/Air Partitioning of Polychlorinated Biphenyls. *Environ Sci Technol* 31, 2944–2948
- [14] Abraham MH, Chadha HS, Whiting GS, Mitchell RC (1994): Hydrogen Bonding. 32. An Analysis of Water-Octanol and Water-Alkane Partitioning and the Dlog P Parameter of Seiler. *J Pharm Sci* 83, 1085–1100
- [15] Abraham MH, Andonian-Haftvan J, Whiting GS, Leo A Taft RS (1994): Hydrogen Bonding. Part 34. The Factors that Influence the Solubility of Gases and Vapours in Water at 298 K, and a New Method for its Determination. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1777–1791
- [16] Abraham MH, McGowan JC (1987): The Use of Characteristic Volumes to Measure Cavity Terms in Reversed Phase Liquid Chromatography. *Chromatographia* 23, 243–246
- [17] Abraham MH, Poole CF, Poole SK (1999): Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography. *J Chromatogr A* 842, 79–114
- [18] Abraham MH, Whiting GS, Carr PW, Ouyang H (1998): Hydrogen bonding. Part 45. The solubility of gases and vapours in methanol at 298 K: an LFER analysis. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1385–1390
- [19] Reta M, Carr PW, Sadek PC, Rutan SC (1999): Comparative Study of Hydrocarbon, Fluorocarbon, and Aromatic Bonded RP-HPLC Stationary Phases by Linear Solvation Energy Relationships. *Anal Chem* 71, 3484–3496
- [20] Abraham MH, Weathersby PK (1994): Hydrogen Bonding. 30. Solubility of Gases and Vapors in Biological Liquids and Tissues. *J Pharm Sci* 83, 1450–1456
- [21] Platts JA, Abraham MH (2000): Partition of Volatile Organic Compounds from Air and from Water into Plant Cuticular Matrix: An LFER Analysis. *Environ Sci Technol* 34, 318–323
- [22] Goss K-U, Buschmann J (2003): Adsorption of a diverse set of organic vapors on talc, bentonite, kaolinite, NH_4Cl at different relative humidities. *J Chem Eng Data*, in preparation
- [23] Roth C, Goss K-U, Schwarzenbach RP (2001): Adsorption of a Diverse Set of Organic Vapors on a Bulk Water Surface. *J Colloid Interface Sci* 252, 21–30
- [24] Abraham MH, Gola JMR, Kumarsingh R, Cometto-Muniz JE, Cain WS (2000): Connection between chromatographic data and biological data. *J Chromatogr B* 745, 103–115
- [25] Abraham MH, Kumarsingh R, Cometto-Muniz JE, Cain WS, Rosés M, Bosch E, Díaz ML (1998): The determination of solvation descriptors for terpenes, and the prediction of nasal pungency thresholds. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 2405–2411
- [26] Goss K-U, Schwarzenbach RP (2003): Rules of Thumb for Estimating Equilibrium Partitioning of Organic Compounds – Success and Pitfalls. *J Chem Educ*, in press
- [27] Platts JA, Abraham MH, Butina D, Hersey A (2000): Estimation of Molecular Linear Free Energy Relationship Descriptors by a Group Contribution Approach. 2. Prediction of Partition Coefficients. *J Chem Inf Comput Sci* 40, 71–80
- [28] Li J, Zhang Y, Carr PW (1992): Novel Triangle Scheme for Classification of Gas Chromatographic Phases Based on Solvatochromic Linear Solvation Energy Relationships. *Anal Chem* 64, 210–218
- [29] Snyder LR, Carr PW, Rutan SC (1993): Solvatochromically based solvent-selectivity triangle. *J Chromatogr A* 656, 537–547
- [30] Abraham MH, Chadha HS (1996): In: *Lipophilicity in Drug Action and Toxicology* (Eds: Pliska V, Testa B, van de Waterbeemd H), VCH: Weinheim, p 311–336
- [31] van Oss CJ (1994): *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Marcel Dekker: New York
- [32] Lloyd DR, Ward TC, Schreiber HP, Pizana CC (Eds) (1989): *Inverse Gas Chromatography*. ACS Symposium Series, Vol 391. ACS: Washington

Eingereicht: 07. Juni 2002

Akzeptiert: 16. Januar 2003

OnlineFirst: 17. Januar 2003