

Von Bindungsformen, Mobilisierbarkeit, Bioverfügbarkeit und Toxizität zu den Elementspezies

2

Bindungsformen

Im Wasser sind neben hydratisierten Ionen (in unterschiedlichen Oxidationsstufen, je nach dem Redoxpotenzial) auch schwach komplexierte Ionen, beispielsweise im Meerwasser Chlorokomplexe, zu erwarten. In organisch belasteten Gewässern können auch Bindungen an organische Stoffe auftreten.

Insgesamt lassen sich die Bindungsformen von Schwermetallspezies in natürlichen Wässern in folgende Gruppen differenzieren (Abb. 2.1):

- insgesamt gelöster Anteil des Gesamtgehaltes eines Elementes – freie hydratisierte Metallionen, labile organische Komplexe, labile anorganische Komplexe (auch als „elektrochemisch aktive Elementspur“ bezeichnet)
- an Kolloiden adsorbierte Anteile
- insgesamt chemisch gebundener Anteil – stabile anorganische sowie organische Komplexe.

Durch Verwendung eines Ultrafilters (im Allgemeinen mit Porengrößen von $0,45\ \mu\text{m}$) lässt sich von der Gesamtmenge an gelösten Metallspezies der filtrierbare Anteil, der an größere Moleküle gebunden und in der Regel als Schwebstoffe im Wasser nicht gelöst, sondern suspendiert vorliegt, abtrennen.

In festen Lebensmitteln werden Extraktionsschritte eingesetzt, um einen Gehalt an Metallen nach ihren Bindungen zu differenzieren. Mit Wasser lassen sich ionische Spezies und labile Komplexe, wasserlösliche stabile Komplexe und auch an höhermolekulare Stoffe gebundene Spezies erfassen. Zu den in organischen Lösemitteln extrahierbaren Spezies zählen unpolare Komplexverbindungen sowie metallorganische Verbindungen. Nach solchen Extraktionsschritten bleibt eine Residualfraktion zurück, in der sich hochmolekulare, sowohl in Wasser als auch organischen Lösemitteln unlösliche Spezies befinden.

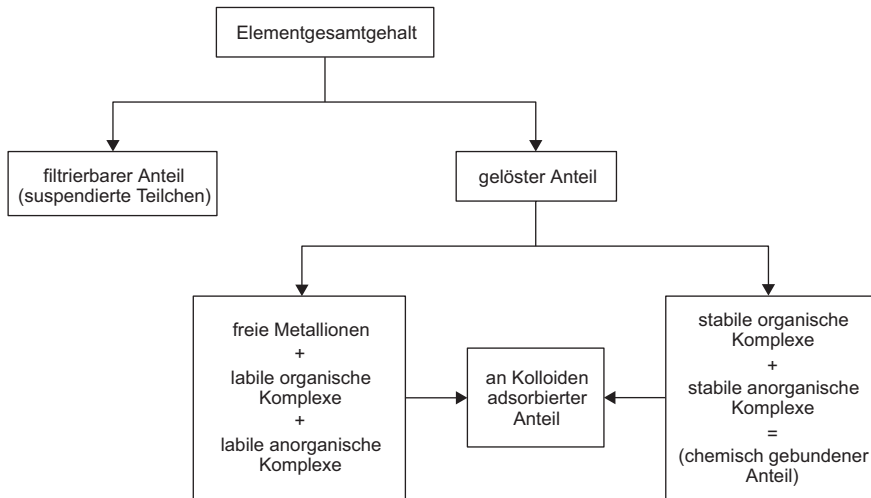


Abb. 2.1 Einteilungsschema für Elementspeziesgruppen im Wasser. (Aus Schwedt 1983a, Teil 1)

Mobilisierbarkeit

Der Begriff *Mobilisierbarkeit* von Metallen (in der Regel sind Schwermetalle gemeint) wird auf Feststoffe wie Sedimente, Böden und Schlämme in der Umweltanalytik angewendet. Je nach Fragestellung werden hier unterschiedliche Extraktions-(Elutions-)Verfahren eingesetzt.

Ziel aller Elutionsverfahren für Feststoffe (auch Aschen und Abfallstoffe) ist es, vorausschauend Aussagen über die mögliche Freisetzung (Mobilisierbarkeit) bei einer Änderung der Umweltbedingungen machen zu können. Das standardisierte Elutionsverfahren mit Wasser als Extraktionsmittel ist jedoch im Hinblick auf eine zukunftsorientierte Fragestellung als ein wenig geeignetes Verfahren anzusehen, da hierbei weder die realen Bedingungen in beispielsweise einer Deponie oder in belasteten Böden, Schlämmen oder Sedimenten noch die möglichen Veränderungen berücksichtigt werden.

Für die Schwermetall-Speziation in Sedimenten wurde ein Extraktionsschema entwickelt, nach dessen Anwendung in einzelnen Extraktionsschritten Schwermetalle aus selektiven Phasen freigesetzt, d. h. extrahiert werden.

An aquatischen Feststoffen werden fünf Gruppen an Bindungsformen von Metallen unterschieden: 1) Adsorptive Bindung an feinkörnige Komponenten, 2) Ausfällung als Einzelverbindungen, 3) Mitfällung an Eisen- und Manganoxiden bzw. Carbonat-, Sulfid- und Phosphatmineralen, 4) Bindung an organische Feststoffphasen sowie 5) Eintrag als allochthone (an anderer Stelle entstandene), detritische Partikel. *Detritus* bedeutet in der Geologie so viel wie zerriebenes Gesteinsmaterial, in der Biologie Schweb- und Sinkstoffe (Hauptanteil sind abgestorbene Mikroorganismen, Überreste zerfallener Zellen oder Gewebe).

Ein Extraktionsschema erfasst in sechs Schritten austauschbare Kationen, carbonatische Bindungsformen, leichtreduzierbare Phasen (wie Manganoxide), mäßig reduzierbare Phasen (z. B. amorphe Eisenoxide), organische Bindungsformen und Sulfide sowie eine Residualfraktion, die u. a. aus Silikaten besteht.

In Fließgewässern mit solchen Sedimenten spielt vor allem eine pH-Änderung des Wassers und auch der Eintrag von Komplexbildner eine wesentliche Rolle im Hinblick auf die Mobilisierbarkeit der in den genannten Phasen gebundenen Metalle.

In Bezug auf pH-Änderungen kann somit eine saure Extraktionslösung (z. B. Natriumacetat-Lösung pH 5 – erfasst austauschbare Kationen und carbonatische Bindungsformen) oder das sogenannte *pH-stat*-Verfahren verwendet werden.

In einer Hausmülldeponie durchläuft der pH-Wert von Sickerwässern in den ersten zwei Jahren infolge mikrobieller Abbauvorgänge ein Minimum von etwa pH 4 und erhöht sich dann bis in den Bereich von pH 8. Biologische, chemische und physikalische Parameter sind bei diesen Vorgängen miteinander verknüpft. Ausgehend von dem Puffervermögen von Abfallstoffen der verschiedensten Art wurde festgestellt, dass pH-Werte jenseits von 4 bzw. 11 auch unter extremen Bedingungen in der Umwelt nicht erreicht werden können. Zur Untersuchung des Worst-Case-Verhaltens von Abfallstoffen wird daher bei dem pH-stat-Verfahren mithilfe von Dosiereinheiten (mit Säure bzw. Lauge) unter Schütteln der Feststoffproben mit der zehnfachen Menge an Flüssigkeit über 24 h ein eingestellter pH-Wert konstant gehalten, und danach werden die Schwermetallgehalte in der wässrigen Extraktionslösung analysiert. Auch der Einfluss des *sauren Regens* lässt sich mit diesem Verfahren ermitteln (Einzelheiten Abschn. 4.3).

Bioverfügbarkeit

Unter dem Begriff *Bioverfügbarkeit* ist sowohl die *Pflanzenverfügbarkeit* von Nährstoffen als auch die *Bioverfügbarkeit* aus Lebensmitteln für Tier und Mensch zu verstehen. Er stammt jedoch ursprünglich aus der Pharmakologie – als Messgröße für den Anteil eines Wirkstoffes, der unverändert im systemischen (Blut-) Kreislauf zur Verfügung steht.

Die *Pflanzenverfügbarkeit* wird wie bei den Untersuchungen zur Mobilisierbarkeit mithilfe von Extraktionslösungen untersucht, die vor allem auf den Kationenaustausch im Boden ausgerichtet sind.

Bei Lebensmitteln spielen vom Speichel im Mund bis in den Dünndarm sowohl pH-Effekte als auch Wirkungen von Enzymen eine Rolle, wenn die Frage beantwortet werden soll, wie viel des Gesamtgehaltes sowohl an Mineralstoffen als auch essenziell oder toxisch wirkenden Metallen aus dem jeweiligen Lebensmittel freigesetzt und für den Übergang in den Blutkreislauf zur Verfügung steht. Im Hinblick auf diese Besonderheiten werden im Kap. 3 die dafür speziell entwickelten Verfahren näher vorgestellt.

Toxizität

Die *Toxizität* eines Metalls hängt nicht nur von der Dosis, sondern entscheidend von der Bindungsform ab. Diese Aussage verdeutlicht das historische und klassische Beispiel *Quecksilber*: Dieses Schwermetall kann nicht in den Stoffwechsel gelangen, wenn es im Körper im flüssigen Zustand vorliegt; dagegen wirken anorganische Quecksilbersalze toxisch und organische Verbindungen noch wesentlich toxischer, da sie im Fettgewebe gespeichert werden können. Für *Arsen* gilt eine wesentlich höhere Toxizität in der Oxidationsstufe +3 (Arsenit) als +5 (Arsenat). Arsenwasserstoff wirkt eingeatmet besonders toxisch, organische Arsenobetaine, wie sie in Fischen vorkommen, haben dagegen nur ein geringes toxisches Potenzial.

Literatur

- Schwedt G (1983a) Bindungsformen chemischer Elemente in Bio- und Umweltmaterialien. Teil 1: Zur Analytik von Elementspezies. Chem Lab Betr 34:197–199
- Schwedt G (1983b) Bindungsformen chemischer Elemente in Bio- und Umweltmaterialien. Teil 2: Elementspezies in Wässern. Chem Lab Betr 34:249–251
- Schwedt G (1983c) Bindungsformen chemischer Elemente in Bio- und Umweltmaterialien. Teil 3: Zur Mobilität von Elementen in Böden und Sedimenten. Chem Lab Betr 34:455–458
- Schwedt G (1984) Bindungsformen chemischer Elemente in Bio- und Umweltmaterialien. Teil 4: Elementbindungsformen in Lebensmitteln und anderen Biomatrices. Chem Lab Betr 35:17–19
- Schwedt G (1997) Elementspeziesanalytik. Chemie in unserer Zeit (ChiuZ) 31:183–189

Chemische Elemente und ihre Spezies
Mobilität, Bioverfügbarkeit, Toxizität und Analytik
Schwedt, G.
2018, VIII, 123 S. 42 Abb., Softcover
ISBN: 978-3-662-55828-7