

# Trichlorethen-Abbau

Peter Bützer

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Eigenschaften von Trichlorethen .....	1
3	Modellannahmen .....	3
4	Aufgabe .....	3
4.1	Simulationsdiagramm (Typ 4) .....	3
4.2	Zeitdiagramme .....	4
4.3	Dokumentation (Gleichungen, Parameter).....	4
4.4	Interpretation .....	5

## 1 Einleitung

Mit seinen hervorragenden Eigenschaften, der Fettlöslichkeit, der Flüchtigkeit, Nichtbrennbarkeit ist Trichlorethen eines der gebräuchlichsten Reinigungs-, Entfettungs- und Extraktionsmittel gewesen, z.B. in der Metall- der optischen und Glas-Industrie, bei der Chemischen Reinigung sowie in der Textilbearbeitung. Seine Anwendung ist heute aus Umweltschutzgründen stark eingeschränkt.

Eine lange unbeachtete Besonderheit von Trichlorethen ist, dass es durch Beton leicht durchsickern kann und auf diese Weise in grossen Mengen ins Grundwasser gelangte.

Trichlorethen wird abgebaut, und so ist es interessant diese Substanz und deren Folgeprodukte über die Zeit zu verfolgen.

## 2 Eigenschaften von Trichlorethen

Trichlorethylen, Tri,  $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , InChI=1/C2HCl3/c3-1-2(4)5/h1H  
 $M_R$  131,40 g/mol, eine farblose, bewegliche, nicht brennfähige, süsslich riechende Flüssigkeit, Dichte: 1,4649, Schmp.:  $-86^\circ\text{C}$ , Sdp.:  $87^\circ\text{C}$ , Wasserlöslichkeit: 1,1 g/L, MAK-Wert: 50 ppm = 270 mg/m<sup>3</sup>, Verdunstungszahl: 3,8 (Ether = 1), 1-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient: logKow = 3.07.

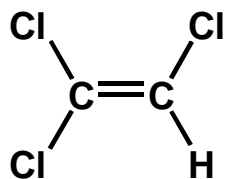


Abbildung 1: Konstitutionsformel

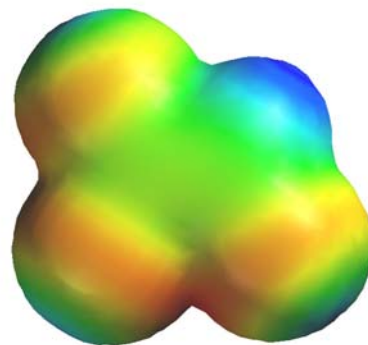


Abbildung 2: Trichlorethen mit der Elektronendichteverteilung auf der Oberfläche: Rot: hohe Dichte, blau: kleine Dichte

Abbau: Trichlorethen  $\rightarrow$  (E,Z)- 1,2-Dichlorethen  $\rightarrow$  Vinylchlorid  $\rightarrow$  Ethen  
 Alle diese Schritte können als Reaktionen 1. Ordnung angenommen werden.

Trichlorethen	Z-1,2-Dichlorethen E-1,2-Dichlorethen	Vinylchlorid (carcinogen!)	Ethen
GHS-Klassierung			

Abbildung 3: Formeln und Gefahrenklassierungen der beteiligten Moleküle

### 1,2-Dichlorethen

$C_2H_2Cl_2$ ,  $M_R$ : 96,94 g/mol, 1,2- Dichlorethen (Acetylendichlorid), tritt in cis- und trans-Form auf (Z- und E-Form). Z-1,2-Dichlorethen, (cis-1,2- Dichlorethen), InChI=1/C2H2Cl2/c3-1-2-4/h1-2H/b2-1-: farblose Flüssigkeit, Dichte: 1,284, Schmp.:  $-81^\circ C$ , Sdp.:  $60^\circ C$ ; E-1,2-Dichlorethen (trans-1,2- Dichlorethen), InChI=1/C2H2Cl2/c3-1-2-4/h1-2H/b2-1+: farblose Flüssigkeit, Dichte: 1,257, Schmp.:  $-50^\circ C$ , Sdp.:  $47^\circ C$ ; MAK-Wert: 200 ppm = 79.24 mg/m<sup>3</sup>.

### Vinylchlorid

VC, Chlorethylen, Chlorethen,  $H_2C=CH-Cl$ ,  $C_2H_3Cl$ , InChI=1/C2H3Cl/c1-2-3/h2H,1H2,  $M_R$ : 62,50 g/mol. Ein farb- und geruchloses, in höheren Konzentrationen süßlich riechendes Gas, Dichte: 0,9834 ( $-20^\circ C$ ), Schmp.  $-154^\circ C$ , Sdp.  $-13,9^\circ C$ , WGK 2. Vinylchlorid ist leicht entflammbar, Explosionsgrenzen in Luft 3,8–31%; in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Ether leicht löslich. TRK-Wert: 5 mg/m<sup>3</sup> = 2 ppm

## Ethen

Ethylen,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , InChI=1/C2H4/c1-2/h1-2H2,  $M_R$ : 28,05 g/mol. Farbloses, schwach süßlich riechendes, brennfähiges Gas, Dichte: 1,26 g/L bzw. 0,97 (Luft = 1), Schmp.:  $-169^\circ\text{C}$ , Sdp.:  $-104^\circ\text{C}$ , in Wasser wenig, in organischen Lösemitteln gut löslich, Explosionsgrenzen in Luft: 2,7–28,6%. Ethen wird Organismus im ersten Schritt zu Ethylenoxid metabolisiert [1]. Ethen gilt daher als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential: TLV-Wert: 200 ppm. Eigentlich müsste dieser Wert, im Vergleich zu Ethylenoxid, noch wesentlich tiefer liegen<sup>1,2</sup>.

## 3 Modellannahmen

Reaktion 1. Ordnung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit von x ist abhängig von  $k \cdot (\text{Konzentration von x})$

Modell und Stoffdaten<sup>3</sup>:

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k:

- Trichlorethen  $\rightarrow$  1,2-Dichlorethen:  $k_{TD} = 0.01 \text{ d}^{-1}$ , Reaktion 1. Ordnung
- 1,2-Dichlorethen  $\rightarrow$  Vinylchlorid:  $k_{DV} = 0.11 \text{ d}^{-1}$ , Reaktion 1. Ordnung
- Vinylchlorid  $\rightarrow$  Ethen:  $k_{VE} = 0.002 \text{ d}^{-1}$ , Reaktion 1. Ordnung
- Ethen-Abbau:  $k_E = 0.34 \text{ d}^{-1}$ , , Reaktion 1. Ordnung

## 4 Aufgabe

Man erstelle ein Modell und zeichne den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der verschiedenen Substanzen und deren relativen Toxizitäten auf.

Relative Toxizität von x = (Konzentration von x)/(MAK/TRK-Wert von x)

### 4.1 Simulationsdiagramm<sup>4</sup> (Typ 4)<sup>5</sup>

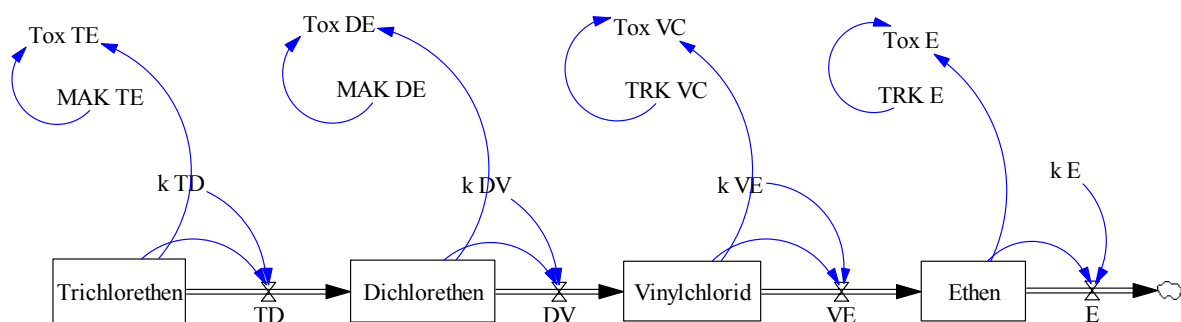


Abbildung 4: Simulationsdiagramm der Abbaukette von Trichlorethen

<sup>1</sup> Bolt HM, Filser JG., Kinetics and disposition in toxicology. Example: carcinogenic risk estimate for ethylene, Arch Toxicol. 1987;60(1-3):73-6

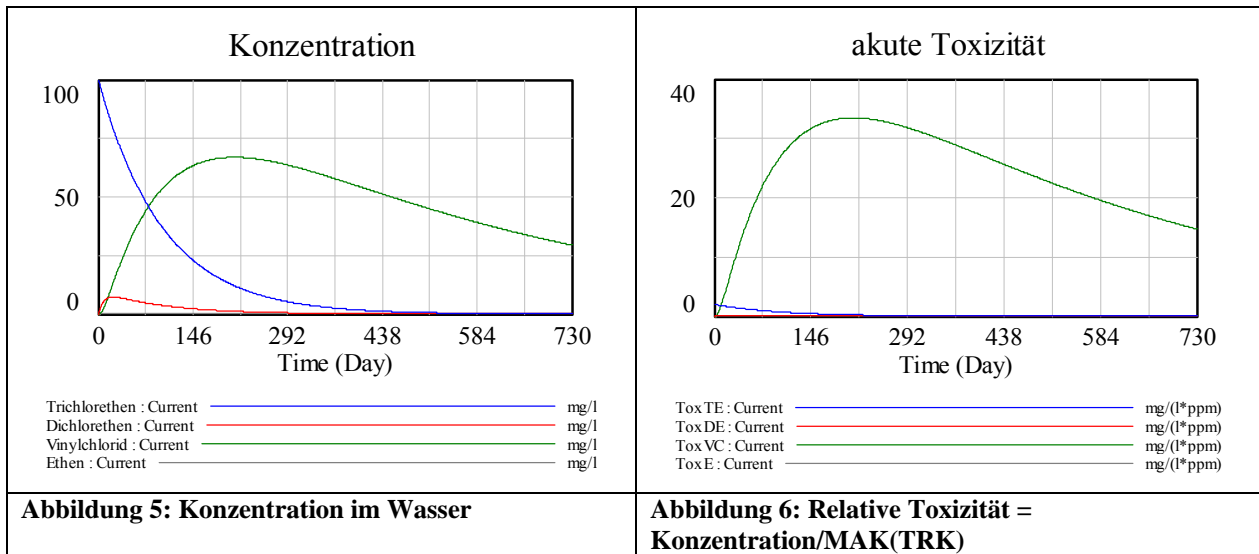
<sup>2</sup> Bolt HM, Filser JG., Olefinic hydrocarbons: a first risk estimate for ethene, Toxicol Pathol. 1984;12(1):101-5

<sup>3</sup> Trapp Stefan, Matthies Michael, Dynamik von Schadstoffen - Umweltmodellierung mit ChemoS, Springer Verlag Berlin, 1996, S. 136-137

<sup>4</sup> Software: Programm Vensim<sup>®</sup> PLE, Ventana Systems, Inc.

<sup>5</sup> Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S. 57

### 4.2 Zeitdiagramme



MAK-Wert: Maximale Arbeitsplatzkonzentration  
 TRK-Wert: Technische Richtkonzentration (für carcinogene Stoffe)  
 Interpretation:

Die reduktive Umwandlung von Vinylchlorid in Ethen ist so langsam, dass diese gefährliche Substanz viel länger wirken kann, als die beiden Vorläufer- und die Nachfolgesubstanz.

### 4.3 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- |   |  |
|---|--|
| <p>(01) Dichlorethen= INTEG (+TD-DV, 0)<br/>             Units: mg/l [0,?]<br/>             Bildung von E- und Z-Dichlorethen</p> <p>(02) DV= k DV*Dichlorethen<br/>             Units: mg/l/Day [0,?]</p> <p>(03) E= k E*Ethen<br/>             Units: mg/(Day*1) [0,?]<br/>             Oxidation mit OH-Radikalen in der Luft</p> <p>(04) Ethen= INTEG (+VE-E, 0)<br/>             Units: mg/l [0,?]<br/>             Ungiftiges Ethen</p> <p>(05) FINAL TIME = 730<br/>             Units: Day<br/>             The final time for the simulation.</p> <p>(06) INITIAL TIME = 0<br/>             Units: Day<br/>             The initial time for the simulation.</p> <p>(07) k DV= 0.11<br/>             Units: 1/Day [0,?]</p> <p>(08) k E= 7.9e-012*500000*60*60*24<br/>             Units: 1/Day [0,?]</p> <p>(09) k TD= 0.01<br/>             Units: 1/Day [0,?]</p> | <p>(10) k VE= 0.002<br/>             Units: 1/Day [0,?]</p> <p>(11) MAK DE= 200<br/>             Units: ppm [0,?]</p> <p>(12) MAK TE= 50<br/>             Units: ppm [0,?]</p> <p>(13) SAVEPER = TIME STEP<br/>             Units: Day [0,?]<br/>             The frequency with which output is stored.</p> <p>(14) TD= k TD*Trichlorethen<br/>             Units: mg/(Day*1) [0,?]</p> <p>(15) TIME STEP = 1<br/>             Units: Day [0,?]<br/>             The time step for the simulation.</p> <p>(16) Tox DE=Dichlorethen/MAK DE<br/>             Units: mg/(l*ppm)</p> <p>(17) Tox E= Ethen/TRK E<br/>             Units: mg/(l*ppm) [0,?]</p> <p>(18) Tox TE=Trichlorethen/MAK TE<br/>             Units: mg/l/ppm [0,?]</p> <p>(19) Tox VC=Vinylchlorid/TRK VC<br/>             Units: mg/(l*ppm) [0,?]</p> <p>(20) Trichlorethen= INTEG (-TD, 100)<br/>             Units: mg/l [0,?]</p> <p>(21) TRK E= 200</p> |
|---|--|

- |      |  |      |  |
|------|--|------|--|
|      | Units: ppm [0,?]   | (23) | $VE = k \cdot VE \cdot \text{Vinylchlorid}$                    |
|      | International Occupational Safety and Health Information Centre (CIS): |      | Units: mg/(Day*1) [0,?]  |
|      | Ethylene, ICSC: 0475; TLV = 200  | (24) | $\text{Vinylchlorid} = \text{INTEG}(\text{DV} - \text{VE}, 0)$ |
|      | ppm  |      | Units: mg/l [0,?]  |
| (22) | TRK VC= 2  |      | Giftiges, krebserzeugendes Vinylchlorid                        |
|      | Units: ppm [0,?]   |      |  |

#### 4.4 Interpretation

Die kritischste Substanz bei dieser chemischen Stoffumwandlung ist Vinylchlorid. Sie tritt erst verzögert auf.

Ethen ist immer dann nicht sehr gefährlich, wenn es in kleinen Konzentrationen auftaucht. Gegeben durch seine geringe Dichte steigt es in der Luft rasch auf, verdünnt sich und wird rasch oxidiert.

Eine Vereinfachung könnte die Zeitkurve von Vinylchlorid noch beeinflusst haben: Es bildet sich E-1,2-Dichlorethen, Z-1,2-Dichlorethen und evtl. sogar noch 1,1-Dichlorethen. Diese 3 Isomere haben jedoch unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Bildung von Vinylchlorid<sup>6</sup>. „Cometabolischer Abbau von cis-1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid. Manche Substanzen wie z. B. Z-1,2-Dichlorethen [cis-1,2-Dichlorethen (cDCE)] werden nur gemeinsam mit gut nutzbaren Substanzen wie z. B. Ethen durch Mikroorganismen umgesetzt. Diese Umsetzung einer Verbindung, die allein nicht die Zellvermehrung ermöglicht, in Gegenwart einer Verbindung, die nutzbar ist und Wachstum ermöglicht bezeichnet man als Cometabolismus<sup>7</sup>.“ Diese Aussage macht deutlich, dass der reale Abbau eine Rückkopplung aufweist.

<sup>6</sup> Washington, John W., Cameron, Bain A., Environmental Toxicology and Chemistry, Vol.20, 2001, p.1909-1915

<sup>7</sup> Fraunhofer IGB, Cometabolischer Abbau von cis-1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid, [http://www.igb.fraunhofer.de/www/GF/Bioremediation/dt/GFBU\\_12\\_CKW\\_Cometabol.dt.html](http://www.igb.fraunhofer.de/www/GF/Bioremediation/dt/GFBU_12_CKW_Cometabol.dt.html), 2006-07-29