



Abbaubarkeit von ionischen Flüssigkeiten

Systematische Untersuchungen zur Gefährdungsbeurteilung von ionischen Flüssigkeiten für ein prospektives Design eigensicherer Chemikalien

Jennifer Neumann¹ (j.neumann@uni-bremen.de) und

Stefan Stolte^{1,2} (stefan.stolte@uni-bremen.de)

¹UFT – Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien, Abteilung 3: Nachhaltigkeit in der Chemie, Universität Bremen

²Universität Danzig, Abteilung: Umweltanalytik, Polen

Zusammenfassung

Um die technologische Anwendbarkeit und das Gefährdungspotenzial ionischer Flüssigkeiten bewerten zu können, werden unter anderem Informationen über ihre physikochemische und biologische Stabilität benötigt. Für die vorausschauende Entwicklung eigensicherer Chemikalien sollen mittels systematischer Untersuchungen Molekülstrukturen identifiziert werden, die ein geringes Risiko von Langzeitstabilität in der Umwelt haben. In unseren Studien wurden daher mehrere Molekülstrukturen unter verschiedenen Abbaubedingungen betrachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass uns trotz der hohen Stabilität gängiger ionischer Flüssigkeiten abbaubare Alternativen zur Verfügung stehen.

Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten bestehen per Definition aus Kationen und Anionen, die bei Temperaturen unter 100 °C flüssig vorliegen. Diese Eigenschaft konnte erstmals im Jahr 1914 bei Ethylammoniumnitrat beobachtet und dokumentiert werden [1]. Der eigentliche Durchbruch kam vor gut 15 Jahren durch die Anwendung einer ionischen Flüssigkeit als flüssiger, leicht handhabbarer und rezyklierbarer Säurefänger zur Herstellung von Alkoxyphenylphosphinen [2,3]. Dieser für die Herstellung von Lacken wichtige Produktionsprozess konnte dadurch kostengünstiger, effizienter und „umweltfreundlicher“ gemacht werden, was ein erhöhtes und stetig wachsendes Interesse an ionischen Flüssigkeiten als „grüne Lösemittel“ hervorrief (Abb. 1). Auch der geringe Dampfdruck und die schwere Entflammbarkeit, die viele ionische Flüssigkeiten ausweisen, bieten Vorteile hinsichtlich der Arbeitssicherheit im Vergleich zu herkömmlichen Lösemitteln.

Die Anwendbarkeit ionischer Flüssigkeiten ist sehr vielfältig. Sie zeigen zum Teil hervorragende Lösemittel- und Katalysatoreigenschaften und eine hohe elektrochemische und thermische Stabilität. Daraus leiten sich unterschiedliche Anwendungsfelder ab wie zum Beispiel die Nutzung als Elektrolyte in Batterien und Additive in Solarzellen, als Lösemittel für die Celluloseverarbeitung, als stationäre Phasen in der Analytik, als Schmiermittel im Maschinenbau oder als Katalysator in der organischen Chemie [1]. Der Aufbau ionischer Flüssigkeiten begünstigt solch eine Anwendungsvielfalt (Abb. 2).

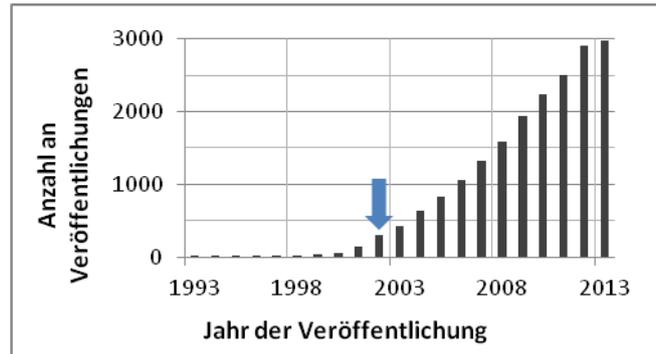


Abb.1: Anzahl der wissenschaftlichen Artikel und Bücher der letzten 20 Jahre, die „ionic liquid“ im Titel tragen. Datenbanksuche auf Thomson Reuters Web of KnowledgeSM (aufgerufen im April 2014).

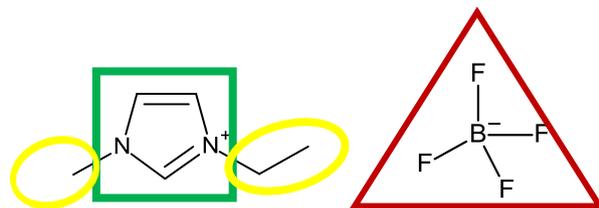


Abb.2: Kopfgruppe, Seitenkette und Anion (Viereck, Kreise, Dreieck) - Die drei Bausteine ionischer Flüssigkeiten am Beispiel der meist untersuchten ionischen Flüssigkeit: 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat.

Strukturell sehr unterschiedliche Elemente – unterschiedliche Kopfgruppen, verschieden lange Seitenketten und diverse Anionen - können kombiniert werden, um eine gewünschte physikochemische Eigenschaft, wie z.B. Viskosität, zu modifizieren. Derzeit sind mehrere Hundert ionische Flüssigkeiten kommerziell verfügbar, einige Tausend in der Literatur beschrieben. Das Designpotenzial, d.h. die Anzahl der möglichen Verbindungen selbst, wird auf über eine Million verschiedener Substanzen geschätzt [4].

Vorausschauendes Design

Bei solch einer Substanzvielfalt fällt es schwer, eine zeitnahe Bewertung potenziell negativer Auswirkungen auf Mensch und Umwelt aller in großen Produktionsvolumina (> 1 t) hergestellten Substanzen zu gewährleisten, wie es im Rahmen der Europäischen Chemikalienverordnung REACH gefordert wird. Sollte sich herausstellen, dass Schäden durch u.a. einer hohen Toxizität, Langzeitstabilität und Bioakkumulation zu erwarten sind, kann es zu Restriktionen bei der Anwendung

einer dann als „sehr besorgniserregend“ deklarierten Substanz kommen [5]. Man versucht daher technologisch relevante Chemikalien schon vor der kommerziellen Anwendung hinsichtlich ihres Umweltgefährdungspotenzials zu charakterisieren. In solch einem vorausschauenden Design wird die weitere Entwicklung auf möglichst umweltfreundliche Substanzen ausgerichtet und kann schließlich für die Industrie marktentscheidend sein.

Experimentelle Bestimmung der Abbaubarkeit

Um die Gefährdung durch Chemikalien im Hinblick auf ihre biologische Abbaubarkeit bewerten zu können, wird durch die „Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung“ (OECD) ein abgestuftes Herangehen empfohlen [12]. Dabei wird die Komplexität der Untersuchungen Schritt für Schritt erhöht und die Bedingungen für die Detektion eines Chemikalienabbaus begünstigt. Bei Eingangs durchgeführten, kosteneffektiven aeroben Screeningtests sind die Bedingungen für den biologischen Abbau vergleichsweise ungünstig. Für die Substanzen, die in diesen Tests (OECD Testprotokoll Nr. 301 A-F) abgebaut werden, kann man daher annehmen, dass sie auch rasch in der aeroben aquatischen Umwelt abgebaut werden. Für nicht rasch abbaubare Stoffe wird die Frage der Persistenz dann über komplexere und weniger strenge Tests geklärt. Zu letzterem zählen u.a. Tests zur inhärenten biologischen Abbaubarkeit (OECD Testprotokoll Nr. 302 A-C), ein Simulationstest (OECD Testprotokoll Nr. 303 A) und anaerobe Testverfahren (OECD Testprotokoll Nr. 311).

Biologische Abbaubarkeit ionischer Flüssigkeiten

Unterschiedliche Studien haben gezeigt, dass viele ionische Flüssigkeiten nicht rasch biologisch abbaubar sind. Insbesondere die Methylimidazoliumkopfgruppe der Kationen wird schlechter abgebaut als Pyridiniumverbindungen. Entscheidend für den biologischen Abbau sind neben der Kopfgruppe ist auch die Seitenketten. So werden länger-kettige Oktylseitenketten besser abgebaut als kürzere Ethylseitenketten [6-8]. Alles in allem ergab sich jedoch aus der hohen technischen Stabilität eine biologische. Auch zeigte sich in diversen Ökotoxizitätstests, dass ionische Flüssigkeiten im Vergleich zu herkömmlichen Lösemitteln eine erhöhte Toxizität gegenüber zum Beispiel Bakterien und Grünalgen besitzen [9,10]. Ihre generelle Bezeichnung als „grün“ wurde dadurch in Frage gestellt [11].

Um die Entwicklung eigensicherer ionischer Flüssigkeiten voranzutreiben, wurden von uns drei Bereiche ausgewählt, die zu Beginn der Studien im Jahr 2008 noch unklar und für die technologische Anwendung am relevantesten waren:

Verschiedene Abbauewege

Da ionische Flüssigkeiten durch ihre physikochemischen Eigenschaften und Anwendungsfelder zunächst in wässrigen Systemen zu erwarten sind, haben wir zum einen die Abbaubarkeit in der biologischen Abwasserbehandlung mittels

aeroben und denitrifizierender Bakterien aus Belebtschlamm getestet und zum anderen die technisch relevante Hydrolysestabilität analysiert. Bei potenziell persistenten Substanzen kamen spezielle Bakterien und Enzyme zum Einsatz, die den Abbau unterstützen sollten.

Verschiedene Strukturen

In unterschiedlichen Studien wurde insbesondere die rasche biologische Abbaubarkeit von Kationen ionischer Flüssigkeiten untersucht [12]. Dabei wurden in der Regel Halogenide als Gegenionen gewählt, aber zu den technologisch relevanten ionischen Flüssigkeiten mit fluorierten und cyanobasierten Anionen fehlten die dazugehörigen Abbaudaten. Auch wurde der Einfluss der Kopfgruppe der Kationen bisher nicht systematisch untersucht.

Methoden

Um Wissenslücken zu schließen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten wählten wir gezielt rund 40 Testsubstanzen aus der Fülle ionischer Flüssigkeiten aus. Zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit, wurden verschiedene analytische Verfahren eingesetzt, so etwa flüssigchromatographische für die spezifische Analyse der Ausgangssubstanz (Primärabbau) und manometrische Verfahren (WTW Oxitop®) zur Erfassung des Sauerstoffbedarfs für die Bestimmung der vollständigen Mineralisierung. Transformationsprodukte konnten mit Hilfe des Massenspektrometers detektiert werden.

Die Abbaueperimente basierten auf den Leitlinien der OECD (Nr. 301, Nr. 111). Uns stand sowohl Belebtschlamm aus einer kommunalen als auch solcher aus einer industriellen Kläranlage zur Verfügung, sowie ein Bakterienmix aus *Cupriavidus* spp. des Fraunhofer-Instituts IGB Stuttgart. Für anaerobe Denitrifikationsprozesse wurde ein anaerobes Testsystem hier am Institut etabliert, was auf den Grundlagen von mikrobiologischen Untersuchungen unter anaeroben Bedingungen beruht.

Ergebnisse der Untersuchungen

Bei der Betrachtung der Abbaubarkeit ionischer Flüssigkeiten konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

1. Denitrifizierung

Die Veränderung des Sauerstoffgehalts im Testmedium bewirkte eine Verschlechterung der Abbaubarkeit der getesteten ionischen Flüssigkeiten [13]. Zum Beispiel für imidazoliumbasierte Kationen konnte für die länger-kettige Oktylseitenkette, die unter aeroben Bedingungen abbaubar ist, unter anaeroben Bedingungen kein Abbau nachgewiesen werden. Nur die endständig hydroxylierte Oktylseitenkette konnte durch β -Oxidation primär abgebaut werden, wie es auch schon unter aeroben Bedingungen beobachtet wurde [7] (Abb.3). Ein Grund dafür wird darin gesehen, dass die Monoxygenase molekularen Sauerstoff benötigt, um die Seitenkette zu oxidieren und so die β -Oxidation einzuleiten. Andere

anaerobe Oxidationsmethoden wie Fumarataddition wurden in unseren Experimenten mit Belebtschlamm nicht beobachtet.

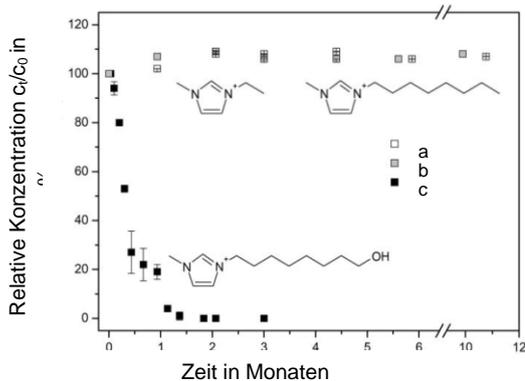


Abb. 3: Beispiel für die Ergebnisse der Abbauntersuchungen mittels HPLC-UV ($n = 2$) unter denitrifizierenden Bedingungen; (a) 1-Ethyl-3-methylimidazolium, (b) 1-Methyl-3-oktylimidazolium und (c) 1-(8-Hydroxyoktyl)-3-methylimidazolium (1 Monat = 30 Tage). Die untersuchten Kationen (a) und (b) waren nicht abbaubar, nur (c). Graph modifiziert aus [13].

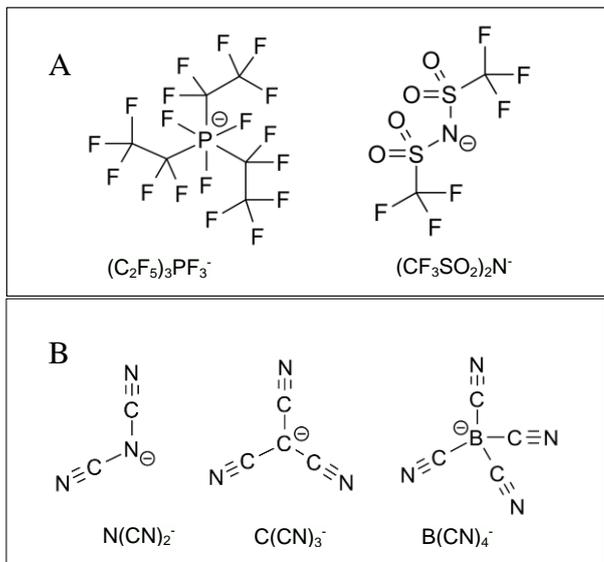


Abb. 4: Die getesteten Anionen: (A) die fluorierten Anionen Trifluortris(pentafluoroethyl)phosphat und 1,1,1-Trifluoro-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methan-sulfonamid und (B) die cyanobasierten Anionen N-Cyanocyanamid, Tricyanomethid und Tetracyanoborat (jeweils von links nach rechts).

Da Nitrile generell in der Umwelt abgebaut werden können, sollten speziell diese Anionen unter Zuhilfenahme von solchen Bakterienstämmen abgebaut werden, die den stabilsten Cyanocomplex „Preußischblau“ abbauen können wie z.B. *Cupriavidus* spp. Aber auch mit diesen Bakterien war ein Abbau der Anionen nicht möglich. Die getesteten cyanobasierten Anionen blieben stabil [15].

Abiotische Prozesse wie die Hydrolyse bei verschiedenen pH-Werte führten unter stark sauren und stark basischen

Bedingungen bei $N(CN)_2^-$ und $C(CN)_3^-$ zur Transformation in diverse Produkte. $B(CN)_4^-$ allerdings blieb stabil [16]. Bei allen konnte jedoch die erste hydrolytische Reaktion in ein Amid durch die Verwendung eines kommerziell erhältlichen Enzyms erreicht werden. Nitrilhydratase kann die Hydrolyse aller getesteter cyanobasierter Anionen schon bei einem neutralen pH Wert bewirken. Die auch getestete Nitrilase hatte nicht diesen Effekt. Mikroorganismen, die Nitrilhydratase benutzen, könnten nun auf den Primärabbau von Anionen ionischer Flüssigkeiten zu Bioremediationszwecken getestet werden. Sollte sich herausstellen, dass die Mikroorganismen dazu nicht in der Lage sind, könnten eventuell die Enzyme selbst, z.B. als stabile Aggregate zur Abfallbehandlung eingesetzt werden [15].

3. Einfluss der Kopfgruppen unter aeroben Bedingungen

Bei den Kationen war bei gleicher endständig hydroxylierter Propylseitenkette die Methylimidazoliumkopfgruppe, die bisher am meisten Anwendung findet, auch diejenige mit dem schwächsten Abbaupotenzial. Wohingegen die ionischen Flüssigkeiten mit Methylpyrrolidinium-, Methylpiperidinium-, Methylmorpholinium- und Pyridiniumkopfgruppen vollständig mineralisiert werden konnten (Abb.5) [17].

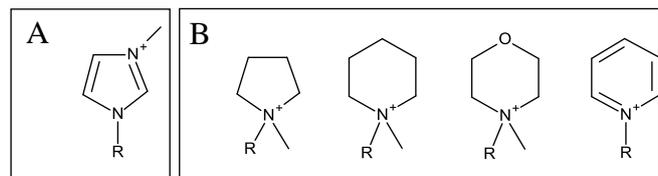


Abb. 5: Die getesteten Kopfgruppen: (A) die am meisten verwendete Methylimidazoliumkopfgruppe und die, z.B. bei einer endständig hydroxylierten Propylseitenkette (R), biologisch abbaubaren Kopfgruppen (B) Methylpyrrolidinium, Methylpiperidinium, Methylmorpholinium und Pyridinium (von links nach rechts).

Jedoch spielte auch hier die Seitenkette eine wichtige Rolle. Die zuvor abbaubaren Kationen konnten beispielsweise mit Ether-Seitenketten nicht mehr rasch biologisch abgebaut werden. Generell waren in den Tests bevorzugt Methylpyrrolidinium- und Pyridiniumkationen mit entsprechenden Seitenketten besser abbaubar als die Methylimidazoliumkopfgruppe.

Zusammenfassung und Ausblick

Nach den Untersuchungen verschiedener Molekülstrukturen und Umweltbedingungen zum biologischen Abbau ionischer Flüssigkeiten konnten einige chemische Strukturen gefunden werden, die ein höheres biologisches Abbaupotenzial besitzen.

Es lässt sich festhalten, dass unter denitrifizierenden Bedingungen im Vergleich zu aeroben Bedingungen weniger Substanzen dem biologischen Abbau zugänglich sind. Die untersuchten fluorierten und cyanobasierten Anionen waren weder unter anaeroben noch aeroben Bedingungen biologisch abbaubar. Für manche cyanobasierten ionische

Flüssigkeiten gilt, dass sie unter stark sauren und stark basischen Bedingungen hydrolysiert werden können; jedoch alle getesteten cyanobasierten Anionen durch Nitrilhydratase enzymatisch primärabgebaut werden. Für die Kopfgruppen der Kationen ließ sich feststellen, dass an Stelle der bisher schwach abbaubaren Methylimidazoliumstrukturen lieber nach technischen Anwendungen für besser abbaubare Kopfgruppen wie Methylpyrrolidinium und Pyridinium gesucht werden sollte. Eine Sammlung umweltrelevanter Daten zu im Moment 743 ionischen Flüssigkeiten kann der Internetdatenbank unseres Instituts entnommen werden:

<http://www.il-eco.uft.uni-bremen.de> / (Stand: Mai 2014).

Aus der Betrachtung der Abbaubarkeit ergaben sich erste Hinweise für ein vorausschauendes Design eigensicherer ionischer Flüssigkeiten. Einige Fragen mussten bisher jedoch offen bleiben. Zum einen ist unklar, wodurch die ionischen Flüssigkeiten abgebaut werden, d.h. welche Mikroorganismen, Transportwege in die Zelle und Enzyme daran beteiligt sind. Auch ist davon auszugehen, dass verschiedene Umweltbedingungen zu einer Veränderung des Abbaupotenzials führen. Neben der Denitrifizierung können andere anaerobe Atmungs- und fermentative Prozesse eine Rolle spielen. Auch müsste bei gewünschter Anwendung von nicht rasch abbaubaren ionischen Flüssigkeiten die Frage der Persistenz durch weitere Tests geklärt werden.

Sollte es trotz weiterer Forschung und Entwicklung keine Alternativen zu persistenten ionischen Flüssigkeiten im speziellen Anwendungsprozess geben, sind geeignete Entsorgungskonzepte unumgänglich. Sowohl die Menge des so produzierten Abfalls, als auch der Eintrag schädlicher Substanzen in die Umwelt muss vermieden werden. Gegebenenfalls werden Remediationsverfahren benötigt, die nach Unfällen entstandene Schäden minimieren und beseitigen.

Danksagung

Großer Dank für die experimentelle und wissenschaftliche Unterstützung geht an Stephanie Stuedte und Chul-Woong Cho. Auch Ulrike Bottin-Weber und dem weiteren UFT Team danken die Autoren für die geleistete Hilfe.

Literatur

- [1] Plechkova, N. V & Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* 37, 123–50 (2008).
- [2] Seddon, K. R. A taste of the future. *Nat. Mater.* 6, 363–365 (2003).
- [3] Maase, M. Erstes technisches Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten. *Chemie in unserer Zeit* 38, 434–436 (2004).
- [4] Jastorff, B. et al. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of sustainable products. *Green Chem.* 7, 362–372 (2005).
- [5] Umweltbundesamt. REACH - Was ist das? www.reach-info.de; aufgerufen am 06 Jan. 2013.
- [6] Docherty, K. M., Dixon, J. K. & Kulpa, C. F. Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic

liquids by an activated sludge microbial community. *Biodegradation* 18, 481–93 (2007).

- [7] Stolte, S. et al. Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds. *Green Chem.* 10, 214–224 (2008).
- [8] Harjani, J. R., Singer, R. D., Garcia, M. T. & Scammells, P. J. Biodegradable pyridinium ionic liquids: design, synthesis and evaluation. *Green Chem.* 11, 83–90 (2009).
- [9] Matzke, M. et al. The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery. *Green Chem.* 9, 1198–1207 (2007).
- [10] Ranke, J. et al. Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 58, 396–404 (2004).
- [11] Petkovic, M., Seddon, K. R., Rebelo, L. P. N. & Silva Pereira, C. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability. *Chem. Soc. Rev.* 40, 1383–1403 (2011).
- [12] Stolte, S., Arning, J. & Thöming, J. Biologische Abbaubarkeit von ionischen Flüssigkeiten - Testverfahren und strukturelles Design. *Chemie Ing. Tech.* 83, 1454–1467 (2011).
- [13] Neumann, J., Grundmann, O., Thöming, J., Schulte, M. & Stolte, S. Anaerobic biodegradability of ionic liquid cations under denitrifying conditions. *Green Chem.* 12, 620–627 (2010).
- [14] Neumann, J. et al. Biodegradability of fluoroorganic and cyano-based ionic liquid anions under aerobic and anaerobic conditions. *Green Chem.* 14, 410–418 (2012).
- [15] Neumann, J., Pawlik, M., Bryniok, D., Thöming, J. & Stolte, S. Biodegradation potential of cyano-based ionic liquid anions in a culture of *Cupriavidus* spp. and their *in vitro* enzymatic hydrolysis by nitrile hydratase. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* (2013). doi:10.1007/s11356-013-2341-2
- [16] Stuedte, S. et al. Hydrolysis study of fluoroorganic and cyano-based ionic liquid anions – consequences for operational safety and environmental stability. *Green Chem.* 14, 2474–2483 (2012).
- [17] Neumann, J., Stuedte, S., Cho, C.-W., Thöming, J. & Stolte, S. Biodegradability of 27 pyrrolidinium, morpholinium, piperidinium, imidazolium and pyridinium ionic liquid cations under aerobic conditions. *Green Chem.* 16, 2174–2184 (2014).

Korrespondenzadresse

Dr. rer. nat. Jennifer Neumann

Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien (UFT)

Universität Bremen

Leobener Straße

28359 Bremen,

Tel.: 0421/218-63373

E-Mail: j.neumann@uni-bremen.de

Web: <http://www.uft.uni-bremen.de/uft/>