



UFZ-LSER Datenbank – Ein nützliches Werkzeug für viele physikalisch-chemische Probleme in der Analytik

Nadin Ulrich (nadin.ulrich@ufz.de), Kai-Uwe Goss (kai-uwe.goss@ufz.de),
Helmholtz Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Leipzig

Abstract

Kenntnisse über das Verteilungsverhalten von Chemikalien sind essentiell in vielen Forschungsbereichen wie zum Beispiel der Umweltchemie, der chemischen Analytik oder der technischen Chemie. Mit dem Verteilungskoeffizienten einer Chemikalie zwischen unterschiedlichen Phasen kann genau

dieses Verhalten im Gleichgewichtsfall beschrieben werden. Oft steht dieser als experimenteller Wert jedoch nicht zur Verfügung. Für diese Fälle bieten wir ein frei verfügbares Onlinetool an, mit dem Verteilungskoeffizienten beliebiger neutraler organischer Chemikalien in über 200 verschiedenen Verteilungssystemen berechnet werden können.

The screenshot shows the UFZ-LSER database interface. At the top, there is a blue header with the UFZ logo and the text 'Willkommen in der UFZ-LSER Datenbank'. Below the header, there is a section titled 'Berechnung von Verteilungskoeffizienten' (Calculation of Distribution Coefficients). This section contains a paragraph explaining that to calculate distribution coefficients, users must first search for chemicals in the database and then select the partition systems to use. The interface is divided into two main panels. The left panel, titled 'Search for neutral chemicals', has a text input field containing 'aniline' and 'naphthalene'. Below the input field are checkboxes for 'SMILES', 'CAS-RN', and 'Verbindungsname', and radio buttons for 'experimental descriptors' (selected) and 'calculated descriptors (only SMILES input)'. There are also buttons for 'Suchen' (Search) and 'Reset', and checkboxes for 'Duplikate der Eingabe entfernen' and 'Alle Stereoisomere einer Verbindung anzeigen'. The right panel, titled 'Search for partition systems', has a 'most frequently used' section with two columns of buttons. The left column includes 'solvent water', 'solvent air', 'solvent solvent', 'aerosols', 'bio materials', and 'AIH predictions'. The right column includes 'surfaces incl PFCS & OrgSICS', 'surfaces excl PFCS & OrgSICS', 'carbonaceous sorbents', 'water', and 'technical sorbents'. At the bottom of the interface, there is a citation notice and a 'Nutzungsbedingungen' (Terms of Use) link.

Abb. 1: Kostenloses Onlinetool LSERD zur Berechnung von Verteilungskoeffizienten

Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der Datenbank

Für viele Bereiche der organischen Analytik und darüber hinaus ist die Kenntnis der Gleichgewichtsverteilung von Zielsubstanzen zwischen verschiedenen Phasen (z.B. Luft, Wasser, Lösungsmittel) sehr hilfreich. Beispiele für die Relevanz von Verteilungsprozessen sind die Extraktion von Wasserproben mit geeigneten Lösungsmitteln, der Einsatz von Passivsammlern in der Umweltsanalytik, die Auswahl geeigneter Sorbentien und Temperaturen zur Luftprobenahme und anschließender Thermodesorption, oder die Optimierung chromatographischer Verfahren. Verteilungskoeffizienten, die zur Berechnung dieser Prozesse benötigt werden, stehen in aller Regel nicht zu Verfügung und eine Messung dieser ist

häufig den Aufwand nicht wert, vorausgesetzt, sie ist überhaupt praktikabel. In solchen Fällen können berechnete Verteilungskoeffizienten weiterhelfen, wenn der Fehler dieser vorhergesagten Daten in einem akzeptablen Bereich liegt.

In der Ökotoxikologie wird seit vielen Jahren der Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizient (KOW) als Hilfsmittel herangezogen, um die Verteilung von Chemikalien in Lebewesen oder in Organe und deren Kompartimente (zum Beispiel Fett und Proteine) zu beschreiben. In ähnlicher Weise wird der Sättigungsdampfdruck als Hilfsmittel zur Beschreibung der Verteilung von Chemikalien zwischen Luft und kondensierten Phasen herangezogen. Tatsächlich sind dies aber extrem vereinfachte Ansätze, die aufgrund der fehlenden mecha-

nistischen Grundlagen theoretisch nicht überzeugen können und in der Praxis bestenfalls einen qualitativen Trend korrekt vorhersagen.

Dabei gibt es mittlerweile ein gutes wissenschaftliches Fundament, um das Verteilungsverhalten von Chemikalien ohne großen Aufwand vorherzusagen. Seit den 1990er Jahren wurde weltweit von einigen Forschergruppen ein Ansatz dazu vorangetrieben, der sogenannte LSER (Linear Solvation Energy Relationship) Ansatz. Dieser nutzt zur Beschreibung der gewünschten Verteilungskoeffizienten alle relevanten Wechselwirkungsbeiträge zwischen der Chemikalie und den umgebenden Phasen. Er erreicht eine hohe Vorhersagegenauigkeit im Verteilungskoeffizienten, da die Gleichungen, welche die Wechselwirkungen beschreiben, für verschiedenste Verteilungssysteme mit unterschiedlichen Chemikalien trainiert und validiert wurden. Auf diese Weise lassen sich Verteilungskoeffizienten beispielsweise zwischen einem organischen Lösungsmittel und Wasser oder einem technischen Sorbens und Luft mit einem sehr geringen Fehler vorhersagen. Größer werden die Fehler durch diese Berechnungsmethode erst, wenn eine der Phasen eine komplexe, heterogene Struktur hat, wie dies z.B. bei Huminstoffen und Serum Albumin (Protein) der Fall ist.

Am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung haben wir über die letzten Jahre hinweg alle verfügbaren Gleichungen zur Berechnung auf einer online Plattform zusammengestellt und zusätzliche Tools zur einfachen Anwendung implementiert: <http://www.ufz.de/lserd>. Diese Plattform soll es allen Anwendern ermöglichen, Verteilungskoeffizienten für ihre Anwendungen in kurzer Zeit ohne großen Aufwand zu berechnen. Die Berechnung basiert auf der detaillierten Beschreibung von Wechselwirkungsmöglichkeiten eines Analyten mit den umgebenden Phasen. Dies wird mit sogenannten Substanzdeskriptoren realisiert. Dadurch können die Gleichungen, die ursprünglich mit einem Datensatz aus bestimmten Analyten trainiert wurden und in der Datenbank gespeichert sind, auf jeden weiteren Analyten, für den diese Deskriptoren bekannt sind, angewendet werden. Einzige Einschränkung für diese Methode ist, dass es sich bei dem Analyten um eine organische, neutrale Chemikalie handeln muss.

Online sind diese Deskriptoren für insgesamt 8000 Analyten aufrufbar. Für Chemikalien, die nicht in der Datenbank erfasst sind, wurde eine Vorhersagemethode basierend auf der Struktur der Chemikalie entwickelt: ein Quantitative Structure Property Relationship (QSPR)-Modell. Somit lassen sich die Verteilungskoeffizienten von über 200 erfassten Zweiphasensystemen für beliebige Analyten vorhersagen. Jedoch ist die Vorhersage mit diesen berechneten Deskriptoren ungenauer.

Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten auf der Plattform ist breit: angefangen von klassischen Lösungsmittel-Wasser und Lösungsmittel-Luft Verteilungen, über technische

Sorbentien, Biophasen und sogar Oberflächen sind viele beschriebene Matrizes in der Datenbank zu finden. Neben der Berechnung der Verteilungskoeffizienten für diese diversen Anwendungsbeispiele, sind auch zusätzliche Tools auf der Plattform zu finden, die dem Nutzer die Anwendung der Verteilungskoeffizienten auf spezifische Probleme noch einmal vereinfachen sollen.

So kann zum Beispiel im Extraktionstool das geeignete Lösungsmittel für eine flüssig-flüssig Extraktion gefunden werden. Zudem kann der Anwender das optimale Volumen für die Extraktion berechnen oder eine Optimierung mithilfe des Aussalzeffektes durchspielen und auch Matrixeffekte (durch Huminstoffe im Wasser oder Proteine) mit in die Betrachtung einbeziehen. Das frei verfügbare Onlinetool ermöglicht die Berechnung der optimalen Bedingungen für die flüssig-flüssig Extraktion in wenigen Minuten mit einer Auswahl von über 50 verschiedenen Lösungsmitteln, und erspart damit wochenlanges Ausprobieren im Labor.

Ein weiteres Tool steht zur Beschreibung des Verteilungsverhaltens von Chemikalien in Organismen zu Verfügung. So kann ein Organismus durch den Nutzer in seiner Zusammensetzung selbst definiert werden, oder bereits bestehende Datensätze (z.B. Regenbogenforelle als Modellorganismus in der Ökotoxikologie) gewählt werden. Durch die berechneten Verteilungskoeffizienten erhält der Nutzer nun die Information, in welchem Kompartiment (z.B. Speicherfett oder Transportproteine) sich eine Chemikalie nach der Aufnahme in den Organismus in welchem Ausmaß anreichern wird.

Die Plattform wird stetig weiterentwickelt und an die Bedürfnisse der Nutzer angepasst. Bereits jetzt ist eine Vielzahl von Tools für die verschiedensten Bereiche online verfügbar, die vielen Anwendern das Arbeiten erleichtern soll. Die Plattform LSERD ist bislang kostenfrei nutzbar. Das soll auch in Zukunft so bleiben.

Korrespondenzadresse

Dr. Nadin Ulrich
Department Analytische Umweltchemie
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Telefon: +49 341 235 - 1818
E-Mail: nadin.ulrich@ufz.de