

# Umweltgifte vom Gabentisch der Natur

In der öffentlichen Meinung gelten Halogenverbindungen als Schadstoffe, mit denen die chemische Industrie unsere Umwelt verseucht. Doch die Natur produziert viele dieser und ähnlicher Substanzen auch selbst.

Von Gordon W. Gribble

Sie tragen die Hauptschuld am schlechten Image der chemischen Industrie: synthetische, chlorhaltige Chemikalien wie DDT (Dichlor-diphenyl-trichlorethan), Dioxin, PCBs (polychlorierte Biphenyle) und FCKWs (Fluorchlorkohlenwasserstoffe). Die einen wurden in großem Umfang als Insektizide ausgebracht, andere sind bei Unfällen ausgetreten und wieder andere schleichend entwichen – etwa bei der Verschrottung von Kühlschränken. Ein-

mal in die Umwelt gelangt, haben sie sich dort festgesetzt und lokal, regional oder global große Schäden angerichtet – von der Verseuchung der Muttermilch bis zum Ozonloch.

Wer die chemische Industrie als Schöpfer dieses Teufelszugs anprangert, übersieht allerdings, dass auch die Natur ähnliche und bisweilen identische Verbindungen in großen Mengen herstellt. Selbstverständlich kann dies kein Freibrief für eine ungehemmte Umweltverschmutzung sein. Doch die Erkenntnis, dass alles Natürliche nicht per se immer gut und harmlos sein muss, mag ein allzu schematisches Schwarz-Weiß-Denken relativieren, wie es heute in weiten Teilen der Öffentlichkeit vorherrscht. Sie kann zugleich dazu beitragen, manche von den Medien hochgespielte Umweltgefahr durch die Chemie realistischer einzuschätzen.

Selbst vielen Wissenschaftlern ist nicht bekannt, dass bei natürlichen Pro-

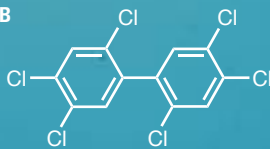
zessen zahlreiche organische Verbindungen entstehen, die Chlor oder ein anderes Halogen enthalten. Was die Vielfalt der Synthesewege und die Komplexität der erzeugten Substanzen betrifft, ist die Natur den menschlichen Chemikern sogar weit überlegen. Ihre Produktpalette reicht vom einfachen Methylchlorid bis zu dem hoch komplizierten Antibiotikum Vancomycin. Bisher wurden 2320 natürlich vorkommende organische Chlor-, 2050 Brom-, 115 Iod- und 34 Fluorverbindungen tabelliert. Ob Bakterien, Pilze, Pflanzen oder Tiere – sie alle produzieren Halogenkohlenwasserstoffe, wir Menschen eingeschlossen. Es gibt aber auch abiotische Quellen wie Waldbrände, Vulkaneruptionen oder andere geothermische Vorgänge.

In welchem hohen Maß die Natur halogenierte Moleküle erzeugt, wurde erst so richtig klar, als Chemiker, Pharmakologen und andere Wissenschaftler damit begannen, im Reich der Lebewesen systematisch nach nützlichen organischen Verbindungen zu fahnden. Marine Organismen erwiesen sich als reichste Quelle für Halogenkohlenwasserstoffe, was bei dem hohen Chlorid- und Bromidgehalt von Meerwasser kaum verwunderlich ist.

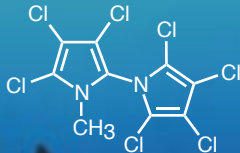
Wahrscheinlich rührt sogar der Geruch des Meeres teilweise von flüchtigen Organohalogenverbindungen aus Seegras her. Einige davon – wie Methylbromid, Methyljodid und Bromoform – dienen in der chemischen Industrie als Pestizide oder reaktive Zwischenprodukte. Die meisten Organohalogenverbindungen aus dem Meer waren für die

Polychlorierte Biphenyle (PCBs) reichern sich in Fettgewebe an. Gleiches gilt aber auch für die natürliche marine Organochlorverbindung Q1. Viele Tiere, die sich ganz oder vorwiegend aus dem Meer ernähren und am Ende der Nahrungskette stehen, enthalten die Substanz deshalb in hoher Konzentration. Dazu gehören Delfine wie der Große Tümmler (links), Pinguine, Robben und auch Menschen, die große Mengen Wal Speck verzehren.

PCB



Q1



NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA)

Vulkane wie der Uzon in Sibirien stoßen – bei Ausbrüchen wie in Ruhephasen – gasförmige anorganische und organische Halogenverbindungen aus. Dazu gehören Methylhalogenide, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Fluorchlorkohlenwasserstoffe. Am Ufer des heißen Kratersees gedeihen farbenprächtige Algen.



Verbindungsname	Formel	Halogen	Industrie	Natur
Fluorgas	F <sub>2</sub>	F	ja	ja
Fluoressigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> F	F	ja	ja
Fluorwasserstoff	HF	F	ja	ja
Tetrafluorethylen	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	F	ja	ja
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	F, Cl	ja	ja
2,4-Dichlorphenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCl <sub>2</sub>	Cl	ja	ja
2,6-Dichlorphenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCl <sub>2</sub>	Cl		ja
Tetrachlorkohlenstoff	CCl <sub>4</sub>	Cl	ja	ja
Chlorgas	Cl <sub>2</sub>	Cl	ja	ja
Chloressigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	Cl	ja	ja
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	Cl	ja	ja
Chlorphenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCl	Cl	ja	ja
Cryptophycin 1	C <sub>35</sub> H <sub>43</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cl	Cl		ja
DDT (Dichlor-diphenyl-trichlorethan)	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	Cl	ja	
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl	ja	ja
Dioxine (z. B. 1,3,6,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin)	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl	ja	ja
Epibatidin	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Cl	Cl		ja
Chlorwasserstoff	HCl	Cl	ja	ja
hypochlorige Säure	HCIO	Cl	ja	ja
Lindan	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	Cl	ja	
Maracen A		Cl		ja
Methylchlorid	CH <sub>3</sub> Cl	Cl	ja	ja
PCB (polychloriertes Biphenyl, z. B. 2,2',4,4',5,5'-hexachlorbiphenyl)	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	Cl	ja	
Punaglandin 1	C <sub>27</sub> H <sub>37</sub> O <sub>10</sub> Cl	Cl		ja
Q1	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	Cl		ja
Spongistatin 9	C <sub>61</sub> H <sub>91</sub> O <sub>20</sub> Cl	Cl		ja
Vancomycin	C <sub>66</sub> H <sub>75</sub> N <sub>9</sub> O <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl		ja
Kalihinol A (Antifouling-Wirkstoff)	C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl	Cl		ja
Telfairin	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> Br	Cl, Br		ja
bromierte Dioxine (z.B. 1-Hydroxy-3,4,6,8-tetrabromdibenzo-p-dioxin)	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>4</sub>	Br		ja
Bromoform	CHBr <sub>3</sub>	Br	ja	ja
Methylbromid	CH <sub>3</sub> Br	Br	ja	ja
Panacem	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Br	Br		ja
Aplysiatoxin (erzeugt Schwimmerkrätze)	C <sub>32</sub> H <sub>47</sub> O <sub>10</sub> Br	Br		ja
Methyliodid	CH <sub>3</sub> I	I	ja	ja
Thyroxin	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> I <sub>4</sub>	I		ja

▷ Wissenschaft jedoch neu und noch niemals von Menschenhand synthetisiert worden. Ihre tierischen oder pflanzlichen Produzenten verwenden sie meist zur Abwehr von Fressfeinden. Viele der Substanzen wirken antibakteriell oder gegen Fäulnis, einige aber auch als Sexuallockstoffe oder Hormone.

### Halo-was?

Ein Halogen (wörtlich »Salzbildner«) ist ein Element, das über sieben äußere Elektronen verfügt – genau eines zu wenig für eine volle Valenzschale, mit der das Atom so stabil wäre wie ein Edelgas. Der Energiegewinn bei Aufnahme eines achten Elektrons ist beträchtlich, weshalb die Halogene das fehlende Teilchen in aggressiver Manier an sich zu reißen suchen. Chemiker beschreiben diese Eigenschaft als große negative Elektronenaffinität. Sie bedingt eine starke Neigung, sich mit anderen Elementen zu verbinden.

Da die Anzahl der äußeren Elektronen über die Stellung im Periodensystem entscheidet, stehen die Halogene alle in der siebten Spalte. Von den fünf Mitgliedern dieser Elementgruppe treten vier – Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br) und Iod (I) – in biologischen Molekülen auf. Das letzte und größte Halogen, Astat (At), ist wegen seiner Radioaktivität instabil, sodass es in der Natur nicht vorkommt.

Selbst als reine Substanzen bleiben die Elemente der Gruppe VII nicht allein, sondern liegen im Gaszustand als zweiatomige Moleküle wie F<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub> vor. Indem sie sich dabei zwei Elektronen teilen, füllen sie beide ihre Valenzschale pro forma auf; dennoch bleiben sie ausgesprochen reaktionsfreudig.

Halogene bilden mit Metallen in der Regel ionische und mit Nichtmetallen

◀ **Halogene sind Elemente mit sieben Elektronen in der äußersten Schale. Wegen dieser Gemeinsamkeit stehen sie im Periodensystem gemeinsam in der siebten Spalte (Gruppe). Fluor, Chlor, Brom und Iod kommen natürlich vor; Astat ist als instabiles radioaktives Element nur künstlich herstellbar. Viele Organohalogenverbindungen – links eine kleine Auswahl – werden sowohl in Lebewesen als auch in der chemischen Industrie produziert.**

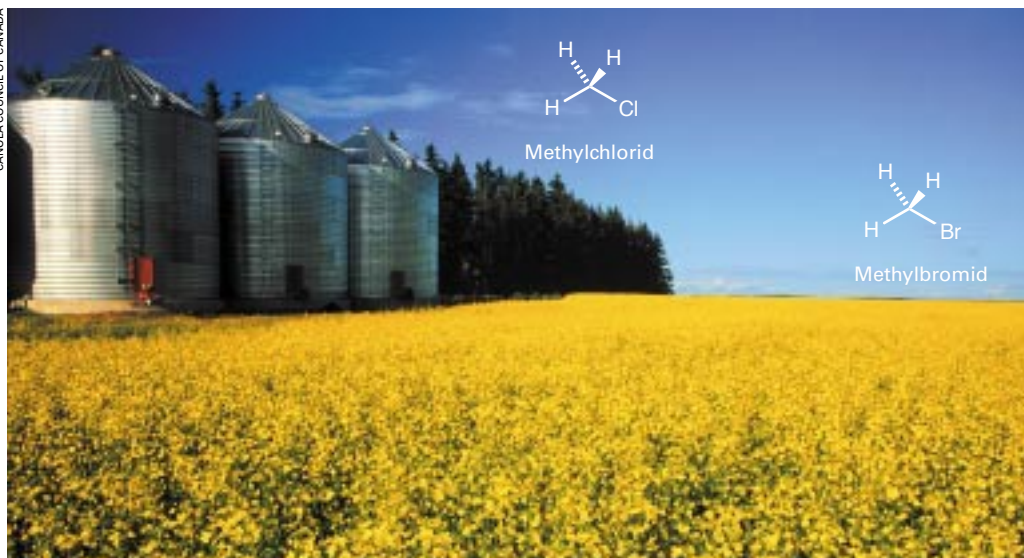
kovalente Verbindungen. Beispiele für Erstere sind die meisten Halogenide wie etwa Natriumchlorid, besser bekannt als Kochsalz; zu den Letzteren zählen vor allem die kohlenstoffhaltigen Organohalogenverbindungen.

Schwämme, Korallen und die meisten Arten von Seetang sind fest am Meeresboden verankert, sodass sie Räubern und Parasiten nicht entfliehen können. Da sie über keine anderen Mittel zur Verteidigung verfügen, setzen sie chemische Waffen gegen ihre Feinde ein – darunter auch Halogenkohlenwasserstoffe, die sie in großer Menge und Vielfalt erzeugen. Schwämme scheiden zum Beispiel verschiedene bromierte Dioxine aus, Verwandte der berüchtigten industriellen Schadstoffe gleichen Namens. Diese verhindern zusammen mit ihren Stoffwechselprodukten den Bewuchs mit Muscheln. Damit haben die Schwämme ein Problem gelöst, unter dem auch Schiffe, Landungsstege und andere vom Menschen geschaffene Gegenstände im Meer leiden.

Ein Seetang, den die Eingeborenen Hawaiis mit Vorliebe essen und Limukohu nennen, enthält mindestens hundert Organohalogenverbindungen – größtenteils mit einzigartigem chemischen Strukturen. Bromhaltige Substanzen aus dem Seetang, der in den Gewässern um die Südseeinsel wächst, verursachen bei Kontakt mit bloßer Haut außerdem juckende Stellen, die als Schwimmerkrätze (*swimmer's itch*) bekannt sind.

Nacktkiemer und Seehasen – beides gehäuselose Meeresschnecken – überleben als äußerlich ungeschützte Weichtiere ebenfalls nur dank chemischer Waffen. Eine Seehasenspezies sondert ein bitter schmeckendes bromhaltiges Stoffwechselprodukt ab, um Fressfeinden wie Haien den Appetit zu verderben. Manche Nacktkiemer sind allerdings nicht fähig oder vielleicht auch nur zu bequem dazu, ihr Chemiewaffenarsenal selbst zu synthetisieren; sie nehmen es stattdessen mit den Schwämmen und Algen auf, die sie verzehren. In diesem Fall hat die Anreicherung von Schadstoffen in der Nahrungskette einen positiven Effekt – zumindest für die Schnecken.

In anderen Fällen dagegen sind die Folgen eher problematisch. So wurden in Möwen, Albatrossen, Lunden, Seeadlern und anderen Vögeln, die sich aus dem Meer ernähren, halogenierte Bipyrrole entdeckt. Das war das erste Beispiel



für die Akkumulation einer natürlichen Organohalogenverbindung am Ende der Nahrungskette. Die Primärquelle ist wahrscheinlich ein marines Bakterium. Eine verwandte Verbindung namens Q1 fand sich in einer Vielzahl von Meerestieren wie Robben und Delfinen sowie in der Milch von Frauen auf den Färöern, wo häufig Walspeck auf den Tisch kommt.

Die beiden natürlichen Substanzen ähneln in ihrer chemischen Struktur den PCBs von Menschenhand, die früher als Isoliermaterial in Transformatoren und Kondensatoren verwendet wurden. Und wie diese reichern sie sich in Fettgewebe an. Die schädlichen Eigenschaften von PCBs sind inzwischen gut bekannt; dagegen bleibt die Wirkung von Q1 und anderen natürlichen Halogenkohlenwasserstoffen auf die Gesundheit von Lebewesen am Ende der Nahrungskette erst noch zu untersuchen.

### Passive Aggressivität

Auch wenn sie mit ihren Verwandten im Wasser nicht mithalten können, produzieren Pflanzen und Pilze an Land ebenfalls viele chlor- und bromhaltige Stoffe sowie einige Fluorverbindungen. Die einfachste Organobromverbindung, Methylbromid oder Brommethan, ist ein kommerzielles Desinfektionsmittel und Pestizid. Da es stark ozonzerstörend wirkt, sollte in den Industrieländern laut Montreal-Protokoll, einem 1987 geschlossenen internationalen Abkommen zum Schutz der Ozonschicht, Anfang 2005 ein generelles Verwendungsverbot für die Substanz in Kraft treten. Doch auf der Basis von Ausnahmegenehmi-

▲ Gleich zwei natürliche Quellen für Methylhalogenide sind hier zu sehen: Rapspflanzen und Nadelbäume. Erstere setzen Methylbromid frei und erreichen dabei etwa 15 Prozent der anthropogenen Emission; Letztere stoßen erhebliche Mengen an Methylchlorid aus.

gungen werden dieses Jahr voraussichtlich in den USA noch mehrere tausend, in der Europäischen Union einige hundert und in Deutschland neunzehn Tonnen eingesetzt.

Allerdings produzieren nicht nur wir Menschen Methylbromid. Auch Mitglieder der Brassicaceae-Familie, zu der Kohl, Brokkoli, weiße Rüben und Raps gehören, stellen die Verbindung her. Raps allein erzeugt weltweit 6600 Tonnen Methylbromid im Jahr, was 15 Prozent der industriell produzierten Menge entspricht.

Andere vertraute Pflanzen wie immergrüne Bäume und Kartoffeln synthetisieren dagegen Methylchlorid. Es ist dank seiner weit verbreiteten Herstellung in der Natur wie in der Industrie das häufigste chlorhaltige Molekül in der Atmosphäre überhaupt.

Aber das Pflanzenreich wartet noch mit vielen weiteren bemerkenswerten Organochlorverbindungen auf. Dazu gehören etwa die Wachstumshormone in Bohnen und Erbsen. Eine essbare japanische Lilie enthält gleich einen Cocktail von sieben chlorhaltigen Fungiziden, und der Penizillin-Schimmelpilz produziert 2,4-Dichlorphenol als Wachstumshormon. Diese Substanz wird auch in- ▷

## Organohalogenverbindungen aus dem Meer

Die reichste Quelle für Organohalogenverbindungen sind marine Organismen. Der Schwamm *Dysidea dendyi* erzeugt bromierte Dioxine; hier ist sein naher Verwandter *Dysidea granulosa* gezeigt (oben rechts). Die fädigen Cyanobakteri-

en («Blualgen») der Gattung *Lyngbya* (unten rechts) synthetisieren Aplysiatoxin, das die Schwimmerkrätze verursacht. Der Seehase *Aplysia californica* (unten links) stößt eine Tinte aus, deren halogenierte Bestandteile – wie das Aplysiatoxin – aus seiner Algenkost stammen. Auch viele andere Meeresschneckenarten nutzen diese Nahrungsquelle zur Fabrikation ihrer »Chemiewaffen«. Die chlorierten Substanzen, die der leuchtend gefärbte Nacktkiemer *Chromodoris hamiltoni* (oben links) herstellt, sind dagegen aus eigener Fertigung.



BILL RUDMAN



DYCAPIA

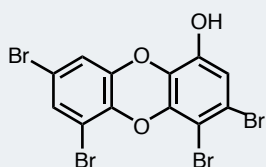


FRANCIS SCHMITZ

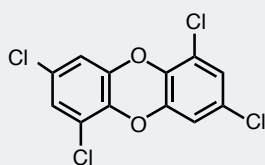


ROLF SCHAUBER, MARK SCHNEEGURT UND WWW.CYANOSITE.BIO.PURDUE.EDU

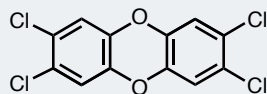
**2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin** (2,3,7,8-TCDD) – ist ein hoch giftiger industrieller Schadstoff. Sehr ähnliche Verbindungen bilden sich aber auch auf natürlichem Weg. So produziert der Schwamm *Dysidea dendyi* Spongiadioxin A, und in den Torfsümpfen der kanadischen Provinz New Brunswick entsteht bei der Zersetzung von Pflanzenmaterial 1,3,6,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (1,3,6,8-TCDD).



Spongiadioxin A



1,3,6,8-TCDD



2,3,7,8-TCDD

▷ dustriell hergestellt – als Vorstufe für verschiedene andere Verbindungen. Als Herbizid »2,4-D« war sie der Hauptbestandteil des berühmten Entlaubungsmittels *Agent Orange*, das die US-Armee im Vietnamkrieg einsetzte.

Auch Fluorkohlenwasserstoffe kommen in der Natur vor. Sie sind jedoch selten, weil Fluor nur in geringen Mengen in biologisch verwertbarer Form im Boden vorliegt. Die bekannteste Verbindung ist Fluoressigsäure. Sie findet sich in verschiedenen Pflanzen, die in Australien und im südlichen Afrika heimisch sind. Da die Substanz hoch giftig ist, hat sie schon so manches Stück Vieh getötet, welches das Pech hatte, die betreffenden Pflanzen zu fressen.

Früher war Fluoressigsäure ein weit verbreitetes Pestizid, das unter anderem als Rattengift diente. Es greift in den Krebszyklus ein, einen zentralen zellulären Prozess zur Verstoffwechslung von Kohlehydraten, und führt zu einer fatalen Erhöhung der Zitronensäure-Konzentration, was Krämpfe, Atemlähmung und einen Kreislaufkollaps auslöst.

### Das Agent Orange der Zecke

Gliederfüßer und Wirbeltiere synthetisieren ebenfalls eine Anzahl von Organohalogenverbindungen, wenn auch nicht so viele wie Meerespflanzen und -tiere. So produzieren die Weibchen von mehr als einem Dutzend Zeckenarten die Verbindung 2,6-Dichlorphenol als Sexuallockstoff. Es ist ein enger Verwandter der schon erwähnten Vorstufe für *Agent Orange*.

Die Küchenschabe nutzt zwei weitere chlorhaltige Substanzen als Signal, sich zusammenzuscharen (Aggregationspheromon). Auch das chemisch sehr einfache Chloroform, das Mitte des 19. Jahrhunderts als Betäubungsmittel diente und heute ein gängiges industrielles Lösungsmittel ist, hat eine Vielzahl tierischer Quellen. Die wichtigsten Emittenten sind Termiten. Sie stoßen 15 Prozent des Chloroforms aus, das weltweit in die Atmosphäre gelangt – vielleicht als Abfallprodukt der Chlorverbindungen, die natürlicherweise im Holz vorkommen.

Der winzige Pfeilgiftfrosch *Epipedobates tricolor*, der in Ecuador lebt, sondert das chlorhaltige Epibatidin ab: eine Substanz mit höchst ungewöhnlicher Struktur. Sie wirkt als Schmerzmittel 500-mal so stark wie Morphin, weshalb die pharmazeutische Industrie syn-

▶ Vulkanische Gase, wie sie der Pu'u-O'o-Krater des Kilauea auf Hawaii (links) ausstößt, können CFC-11 enthalten – einen Ozonkiller, der früher als Kühlmittel diente. Bei Wald- und Graslandbränden – meist von Menschen gelegt – entstehen große Mengen Methylchlorid und -bromid, die auch zum Abbau der stratosphärischen Ozonschicht beitragen.



RICHARD P. HOBLITT, USGS HAWAIIAN VOLCANO OBSERVATORY



CORBIS

thetische Analogverbindungen auf ihre Eignung als Analgetika untersucht. Der Frosch wehrt damit vermutlich Räuber ab, während die einheimischen Indianer ihre Pfeile mit dem Sekret vergiften.

Unsere eigene Spezies produziert das iodhaltige Schilddrüsenhormon Thyroxin, das den grundlegenden Stoffwechsel reguliert. Hundert Jahre lang hielt man es für die einzige vom menschlichen Körper hergestellte Organohalogenverbindung. Kürzlich jedoch stellte sich heraus, dass wir auch Bleichsäure (hypochlorige Säure) – Bestandteil vieler Toilettenreiniger – und Chlorgas produzieren!

Die weißen Blutkörperchen benutzen Chlorid und das Enzym Myeloperoxidase, um mikrobielle Krankheitserreger und vielleicht auch Tumorzellen abzutöten. Dabei entstehen chlorierte Proteine und Nucleinsäuren als Nebenprodukte. Dieser Chlorierungsprozess ist ein wesentliches Element der Immunabwehr. Menschen, denen die Myeloperoxidase fehlt, sind äußerst anfällig für bakterielle Infektionen, insbesondere Lungenentzündung.

### Schadstoffe aus dem Erdinneren

Menschliche Zellen synthetisieren auch Organobromverbindungen, freilich nur wenige. Als Erstes wurde ein Bromester in der Hirnrückenmarksflüssigkeit gefunden. Er induziert die mit Träumen verbundene Rem-Schlafphase, die durch rasche Augenbewegungen (*rapid eye movements*) gekennzeichnet ist.

Die Häufigkeit der Halogene in Lebewesen weicht stark von der in der Erdkruste ab. Organismen favorisieren Chlor- und Bromverbindungen. In der Erde dagegen dominiert das Fluor. Vulkane stoßen alljährlich 11 Millionen Tonnen Fluor- und 3 Millionen Tonnen Chlorwasserstoff aus. Diese enormen Mengen zeigen, wie verbreitet die beiden Elemente im Erdinneren sind. Bei den dort herrschenden hohen Temperaturen

und Drücken reagiert organisches Material wie Torf mit Chlorid- und Fluoridmineralien zu kohlenstoffhaltigen Halogenverbindungen. Auf mindestens drei Kontinenten – Asien, Europa, Nord- und Südamerika – blasen Vulkane solche natürlich gebildeten Organochlor- und Organofluorgase in die Luft. Teils sind diese mit anthropogenen Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) identisch, die den Abbau des Ozons in der Stratosphäre katalysieren.

Auch Gestein enthält Organohalogenverbindungen, sei es als Gas in Hohlräumen oder als Bestandteil bestimmter Mineralien. Im Bergbau entweichen aus manchen Gesteinen beim Zertrümmern Methylchlorid, Dichlormethan, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und andere Chlorverbindungen. Allein der Abbau von Kaliumsalzen setzt Tausende von Tonnen Chloroform im Jahr frei. Diverse natürliche Fluoritminerale enthalten Tetrafluorethylen, die chemische Vorstufe zu Teflon. Ein dunkelvioletter Fluorit aus Bayern verströmt beim Zerstoßen unverkennbar den Geruch von Fluor, was ihm unter den ortsansässigen Bergleuten den Namen »Stinkspat« eintrug.

Halogene sind übrigens nicht auf die irdische Chemie beschränkt. Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff finden sich auch im interstellaren Raum, und in mindestens vier Meteoriten wurden chlorhaltige Substanzen nachgewiesen.

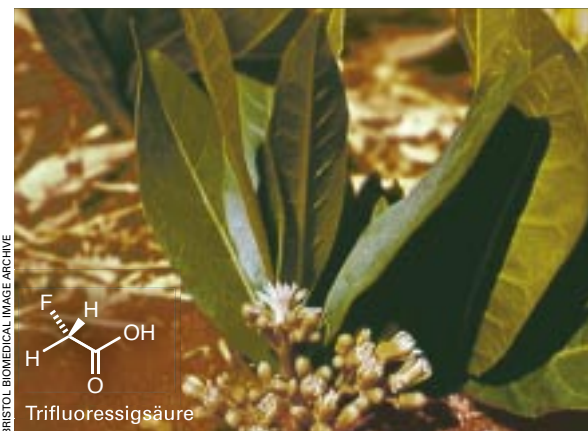
▶ *Dichapetalum cymosum* oder Gifblaar, eine in Südafrika heimische Pflanze, gehört zu den wenigen Gewächsen in Afrika und Australien, die Fluoressigsäure produzieren. Diese Substanz greift in den biochemischen Krebszyklus ein – was sie für Vieh, das die Pflanze frisst, gefährlich macht, für Hersteller von Pestiziden aber wertvoll.

Bedeutende Mengen von Organohalogenverbindungen entstehen beim Verbrennen von Biomasse. Die meisten Brände werden von Menschen gelegt, aber immerhin zehn Prozent gehen auf Blitze oder andere Naturereignisse zurück. Insgesamt gelangen auf diese Weise jährlich 900 000 Tonnen Methylchlorid und 10 000 bis 50 000 Tonnen Methylbromid in die Luft. Rechnet man alle Methylchlorid-Emissionen zusammen, kommt man auf schätzungsweise 4 Millionen Tonnen pro Jahr. Dagegen nehmen sich die 10 000 Tonnen aus der Industrie fast harmlos aus.

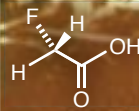
### Biologischer Halogenkreislauf

Doch kehren wir zurück zur belebten Natur. Wie stellen Organismen Organohalogenverbindungen her? Viele Untersuchungen in jüngster Zeit sind dieser Frage nachgegangen. Inzwischen kennt man mehrere biogene Halogenzyklen. Als Ausgangsmaterial stehen Halogenidsalze in riesigen Mengen zur Verfügung. Die Weltmeere und die Erdkruste enthalten 27 beziehungsweise 45 Billionen Tonnen Chlorid sowie 89 beziehungsweise 190 Billionen Tonnen Bromid.

Mit Hilfe der beiden gängigen Enzyme Bromperoxidase und Chlorperoxidase oxidiert Wasserstoffperoxid, ein normales Stoffwechselprodukt, Bromid und ▶



BRISTOL BIOMEDICAL IMAGE ARCHIVE



Trifluoressigsäure



Epibatidin

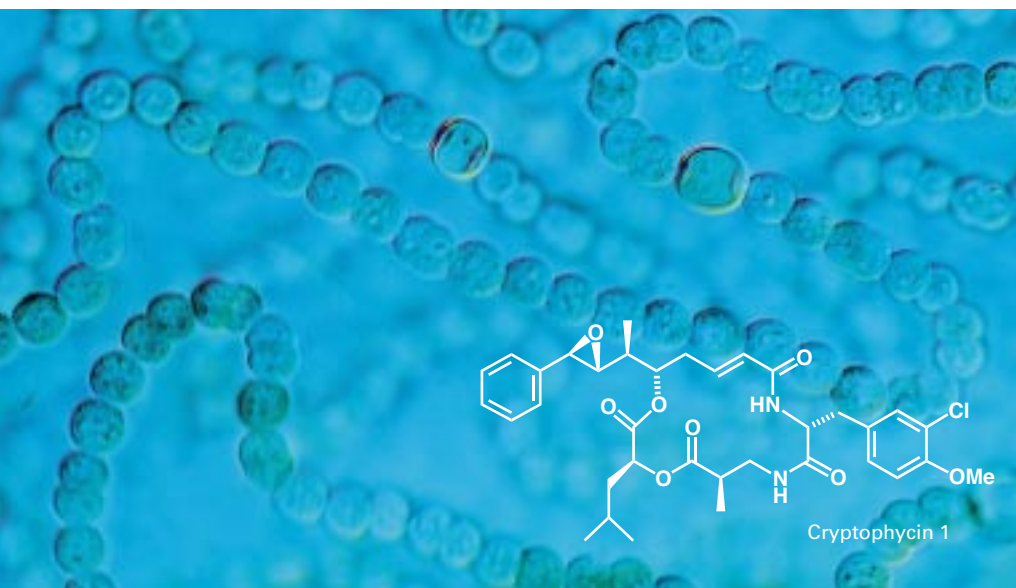
▷ Chlorid zu Hypobromit und Hypochlorit, dem Salz der schon erwähnten hypochlorigen Säure. Von 94 Rotalgen-spezies zeigen 71 Bromperoxidase-Aktivität; außerdem kommt das Enzym in einigen marinen Diatomeen (Kieselalgen) vor. Freies Chlor entsteht auch über dem Meer bei der Oxidation von Salzwassertröpfchen durch Ozon. Folgereaktionen mit organischen Stoffen können zu Organochlorverbindungen führen.

Die biologische Chlorierung ist Teil eines wichtigen Reaktionspfads beim Recycling von organischem Abfall. Jedes Jahr zersetzen sich schätzungsweise 63 Milliarden Tonnen totes Pflanzenmaterial zu Huminsäure, die in Gegenwart von Chlorperoxidase und Natriumchlorid chloriert wird. Die resultierende komplexe polymere Substanz wird dann in großem Umfang weiter abgebaut: zuerst zu Chlorphenolen und schließlich zu Chloressigsäure und Chloroform.

Chlorphenole können sich auch zu Dioxinen dimerisieren; dieser erstaunliche natürliche Prozess wurde ursprünglich im Boden der Torfsümpfe in der kanadischen Provinz New Brunswick und der Douglasienwälder in Schweden nachgewiesen; er läuft aber auch an profaner Orten ab: in frischem Kompost, Abwässern und Kuhfladen.

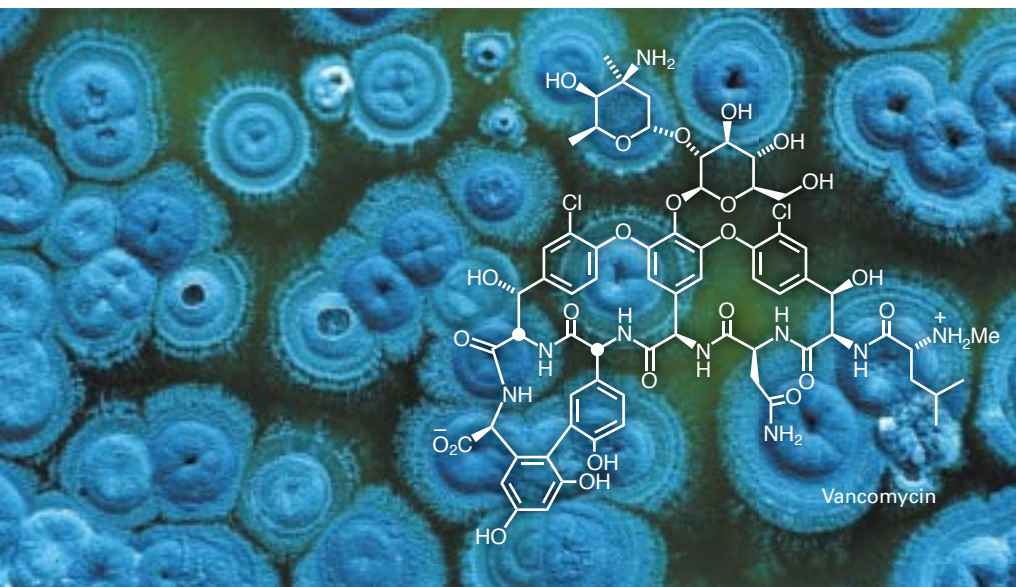
### Viel älter als der Mensch

Chlorierte Huminsäure ist mit Sicherheit kein Produkt, das nur unter den heutigen Umweltbedingungen entsteht. Chemiker fanden sie auch in 5200 Jahre alten Grundwasserreservoirs und in 35 000 Jahre altem organischem Material. Organochlorverbindungen ließen sich sogar in Lignitproben aus der Tertiärzeit vor 15 Millionen Jahren und in einem 300 Millionen Jahre alten Kohlestück



Cryptophycin 1

Etliche Organohalogenverbindungen aus natürlichen Quellen sind wertvoll für die Medizin: Der Pfeilgiftfrosch *Epipedobates tricolor* (oben) sondert Epibatidin ab, das als Schmerzmittel 500-mal stärker wirkt als Morphin. Das Cryptophycin eines Cyanobakteriums aus der Gattung *Nostoc* (Mitte) ist ein potenter Tumoreremmer. Und von *Streptomyces* (heute *Amycolatopsis*) *orientalis*, einem Verwandten von *Streptomyces coelicolor* (unten), stammt das chlorhaltige Antibiotikum Vancomycin.



Vancomycin

nachweisen. Cyanobakterien, die viele solche Substanzen synthetisieren, existieren schon seit mehr als 2 Milliarden Jahren. Demnach waren Organochlorverbindungen vermutlich seit dem Entstehen des Lebens auf der Erde präsent, und ganz gewiss gab es sie schon, lange bevor der Mensch auf der Bildfläche erschien.

Vor Jahrtausenden gewannen und nutzten unsere Vorfahren bereits halogenhaltige Biomoleküle. So extrahierten die Phönizier aus der Mittelmeerschnecke *Murex* den tyrischen Purpur, ein bromhaltiges Analogon zum blauen Indigo. Sie verdanken diesem Farbstoff, der auf Griechisch *phoinix* heißt, sogar ihren Namen. Hinweise auf die Purpurproduktion in der Stadt Tyros gibt es schon in Texten um 1600 vor Christus. Der seltene, brillante Farbstoff entwickelte sich zum Haupterzeugnis des phönizischen Handelsimperiums. Römer, Ägypter und Perser machten ihn zum Symbol des Königtums, und noch heute versinnbildlicht er die Kardinalswürde.

Als ähnlich wertvoll wie einst der Purpur könnten sich in Zukunft andere natürlich vorkommende organische Halogenverbindungen erweisen. Da viele von ihnen in Lebewesen wichtige Funktionen ausüben, sollten sie für die Medizin eine wahre Fundgrube sein. Bisher wurden nur wenige Schätze daraus geborgen.

Ein Beispiel ist das Antibiotikum Vancomycin – oft die Ultima Ratio bei der Abwehr von Bakterien mit Mehrfachresistenz. Zur Bekämpfung von Mückenlarven offeriert der Seetang das chlorierte Stoffwechselprodukt Telfairin. Es wirkt ebenso stark wie Lindan (Hexachlorcyclohexan), das wegen seiner vermuteten Toxizität in die Kritik geraten ist. Die aus Pilzen gewonnene Chlorverbindung Maracen bekämpft erfolgreich Mycobakterien, die Tuberkulose verursachen. Schließlich zeigen die chlorhaltigen Punaglandine aus einer Weichkoralle im Südpazifik starke Antitumoraktivität und könnten demnächst zur Krebstherapie genutzt werden.

Auch eine andere Organochlorverbindung hat sich als viel versprechendes Mittel gegen Krebs erwiesen: Cryptophycin aus Cyanobakterien der Gattung *Nostoc*. Nach vorläufigen Ergebnissen ist es viel wirksamer als die kommerziellen Tumorerhemmer Taxol oder Vinblastin. Ein synthetisches Analogon wird gerade

Die Weibchen von 14 Zeckenarten – hier die amerikanische Hundezecke (*Dermacentor variabilis*) – nutzen die Substanz 2,6-Dichlorphenol (links) als Sexuallockstoff. Das isomere 2,4-Dichlorphenol ist ein Breitbandherbizid, aus dem das im Vietnamkrieg eingesetzte Entlaubungsmittel *Agent Orange* zur Hälfte bestand.

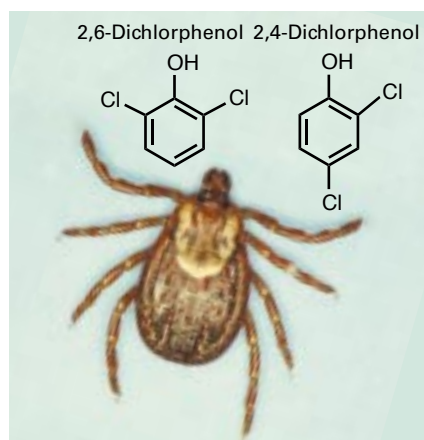
klinisch erprobt. Das Chloratom spielt darin die entscheidende Rolle: Entfernt man es, sinkt die Wirksamkeit auf ein Zehntel. Als aussichtsreiches Antikrebsmittel erscheint auch das chlorhaltige Spongistatin 9 aus einem Schwamm. Bei Tests verschiedener Cytostatica an sechzig Tumorzelllinien am National Cancer Institute in Bethesda (Maryland) hat es sich als eine der wirksamsten Substanzen erwiesen. Andere neue Organohalogenverbindungen schließlich hemmen Viren, sogar den Aids-Erreger HIV.

### Noch kaum genutzte natürliche Schatztruhe

Auf der Suche nach neuartigen Medikamenten entdecken Naturstoffchemiker jedes Jahr durchschnittlich 100 bis 200 Organohalogenverbindungen – zum größten Teil im Meer. Tatsächlich wurde bisher nur ein kleiner Prozentsatz der rund 500 000 Spezies von Meerestieren, -pflanzen und -bakterien chemisch ausgewertet. Deshalb dürften noch tausende natürliche Organohalogenverbindungen im Verborgenen schlummern.

Ein gutes Beispiel sind die primitiven Moostierchen. Hier erzeugten von den wenigen Dutzend Spezies, die bisher analysiert wurden, die meisten ihre eigenen Organohalogenverbindungen. Insgesamt gibt es jedoch knapp 4000 Arten.

Wie wir gesehen haben, sind Halogene im Organismenreich genauso natürlich wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und die anderen Elemente des Lebens. Verbindungen mit ihnen stehen gleichberechtigt neben der Unzahl anderer Chemikalien, die in Flora und Fauna vorkommen. Wie alle Biomoleküle haben sich auch die Halogenverbindungen unter dem Druck der natürlichen Selektion für spezielle Aufgaben entwickelt – sei es die Übermittlung von Signalen oder die Abwehr von Feinden. Dadurch spielen sie eine wichtige Rolle für das Überleben des jeweiligen Organismus.



Die Entdeckung, dass einige anthropogene Halogenkohlenwasserstoffe auch natürlich produziert werden, erfordert eine breitere Bewertung von Umweltrisiken in dem Sinne, dass die Herkunft der Chemikalie keine Rolle spielen darf. Wenn die Summe aus natürlichen und anthropogenen Quellen ein unannehmbares Risiko darstellt, steht außer Frage, dass der menschliche Beitrag zu reduzieren ist – es sei denn, er erweist sich als marginal. Für solche Bewertungen aber müssen die Wissenschaftler die Anteile kennen, die jeweils aus der Industrie und der Natur stammen – eine Aufgabe, die eine genauere Kenntnis der biogeologischen Quellen und Senken dieser Stoffe erfordert.



**Gordon W. Gribble** ist seit 1968 Professor für Chemie am Dartmouth College in Hanover (New Hampshire). Er befasst sich vor allem mit organischer Synthese und Naturstoffen. Seit 1990 interessiert er sich speziell für natürlich vorkommende Organohalogenverbindungen.

© American Scientist ([www.americanscientist.org](http://www.americanscientist.org))

The diversity of naturally occurring organohalogen compounds. Von G. W. Gribble in: *Chemosphere*, Bd. 52, S. 289, 2003

Natural production of organohalogen compounds. Von G. W. Gribble (Hg.). Springer, New York 2003

Chlorine: The only green element – towards a wider acceptance of its role in natural cycles. Von N. Winterton in: *Green Chemistry*, Bd. 2, S. 173, 2000

Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: Reactive chlorine emissions inventory. Von W. C. Keene et al. in: *Journal of Geophysical Research*, Bd. 104 (D7), S. 8429, 1999

Weblinks zu diesem Thema finden Sie bei [www.spektrum.de](http://www.spektrum.de) unter »Inhaltsverzeichnis«.