

Sololyse von Huminstoffen zur Erhöhung ihres Reaktions- und Sorptionspotentials

Gerd Balcke, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Eine kohlestämmige Huminsäure (Fa. Roth) wurde zwecks Erhöhung des Reaktionsvermögens mit Ultraschall behandelt. Das Einsatzgebiet der modifizierten Huminstoffe soll - nach Einbringung und Immobilisierung in einem Aquifer - die Nutzung als in-situ-Schadstoffbarriere sein. Den modifizierten Huminstoffen wurde ein Schadstoffcocktail organischer Verbindungen zugesetzt, die einen weiten Hydrophobie- und Polaritätsbereich abdecken. Die n-Hexan-Extrahierbarkeit der individuellen Schadstoffe aus den mit Ultraschall behandelten Proben wurde mit der Extrahierbarkeit aus un behandelter Huminsäure verglichen. Die Extraktion mit Hexan reflektiert die Summe aus reversibel gebundenem und freiem Schadstoffanteil, berücksichtigt jedoch keine irreversibel am Huminstoff gebundenen Reste. Die Quantifizierung erfolgte mittels GC/MS unter Verwendung von isotopomerer Standards.

Die Ultraschallbehandlung wurde unter folgenden Bedingungen vorgenommen:

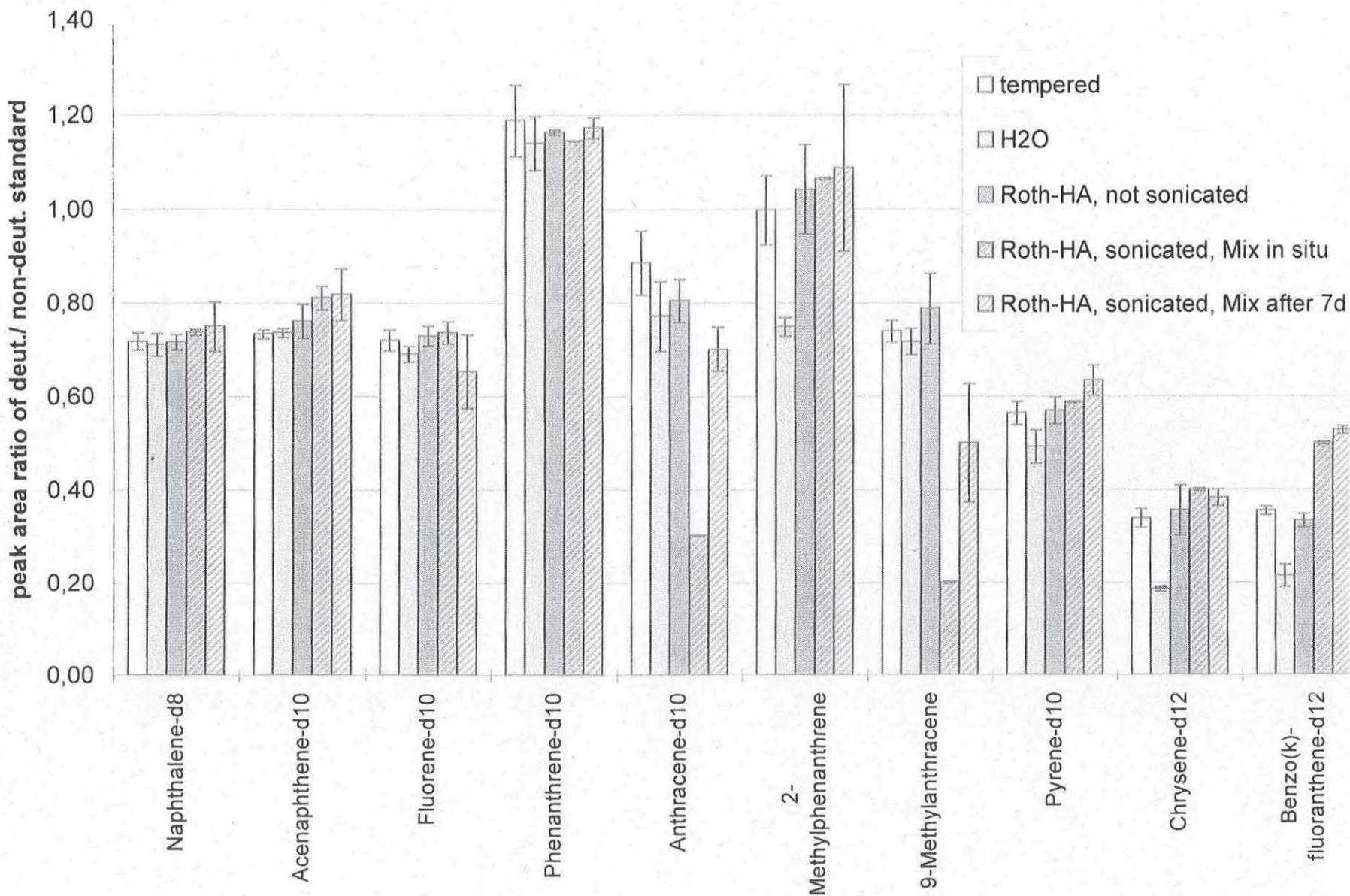
Planschwinger: 100 W, 850 kHz, 200 W, 353 kHz, Sonotrodenschwinger: 100 W, 24 kHz, 200 ppm Roth-HS, pH 7, 300 ml, 2 h beschallt.

Beispielhaft sollen die Ergebnisse für die Behandlung bei 850 kHz angeführt werden. Im folgenden sind die Quotienten der GC/MS-Peakflächen deuterierter zu undeutertem Standard für ausgewählte PAK aufgetragen.

Für alle PAK ist eine Verringerung der Extrahierbarkeit nach der Sonolyse bei 100 Watt und 850 kHz zu verzeichnen. Die Verringerung der Extrahierbarkeit (ausgedrückt über eine kleinere Säule in Abb. 1) ist um so stärker, je reaktiver der PAK ist. Dieses Ergebnis korreliert mit einer Maßzahl, die häufig als Reaktivitätsindex für thermische Reaktionen bzw. Reaktionen mit radikalischen Intermediaten verwendet wird, dem structure to count ratio (SCR) (Herndon 1982). So ist z.B. eine deutliche Verringerung der Extrahierbarkeit des Anthracens (mit einer sehr hohen SCR von 4,000) nach der Sonolyse zu verzeichnen; diese bleibt beim Phenanthren (SCR 2,600) aber aus. Ein Vergleich der letzten drei Säulen in der Abbildung zeigt an, daß sehr reaktive PAK durch Sonolyse vorübergehend so gebunden werden können, daß sie nicht mehr mit Hexan extrahierbar sind. Wird der Schadstoffcocktail erst eine Woche nach der Beschallung zugegeben, ist die Extrahierbarkeit aller Schadstoffe der Extrahierbarkeit aus nicht behandelter Huminsäure äquivalent. Die Aktivierung der Huminstoffe ist somit unter Verwendung von Ultraschall nur über kürzere Zeiträume möglich; ein Befund, der sich auf die Anwendung der modifizierten Huminstoffe als langzeitstabile Reaktionsbarriere ungünstig auswirkt. Wahrscheinlich koordiniert sich der Huminstoff wieder selbst zu einem thermodynamisch stabilen System.

Daten für eine UV- oder Thermobehandlung sind nicht Gegenstand dieser Präsentation.

Input of Sonochemical Treatment of Roth-Humic Acid on the Binding Behavior of PAH



Da mit den GS/MS-Analysen lediglich das „Verschwinden“ der PAK festgestellt werden konnte, wurden ^{14}C -Untersuchungen durchgeführt, um zu ermitteln, ob der Anteil an PAK, der mit Hexan nicht mehr extrahierbar ist, auch wirklich huminstoffgebunden ist.

In Analogie zu den oben beschriebenen Experimenten wurde „in situ“ nach der Beschallung der PAK zugesetzt, nur in ^{14}C -markierter Form. Es wurde 7 Tage bei 10°C gerührt und anschließend mit Hexan extrahiert. Die ^{14}C -Aktivität der Probe vor der Extraktion, des Extraktionsrückstandes und des Hexan-Extrakts durch Scintillationsmessung wurden festgehalten.

Es kamen ^{14}C -Acenaphthylen, -9-Me-Anthracen, -Dihydroanthracen und -Anthracen zur Anwendung.

Mit 0,1 ppm (und 0,02 ppm für Anthracen) wurde eine Konzentration gewählt, die ausreichend unter der Löslichkeitsgrenze in Wasser liegt. Da Huminstoffe bekanntlich die Löslichkeit von Schadstoffen heraufsetzen, wurde auch mit 2 ppm gearbeitet.

Es wurde die den Huminstoff enthaltende wäßrige Phase nach der Hexan-Extraktion durch eine Amicon 500 Dalton Ultrafiltrationsmembran filtriert. Den Versuchen liegt folgender Gedanke zugrunde: Sollten sich durch die Beschallung Anteile der gespikten PAK an den Huminstoff binden, werden diese vom Filter durch Größenausschuß zurückgehalten.

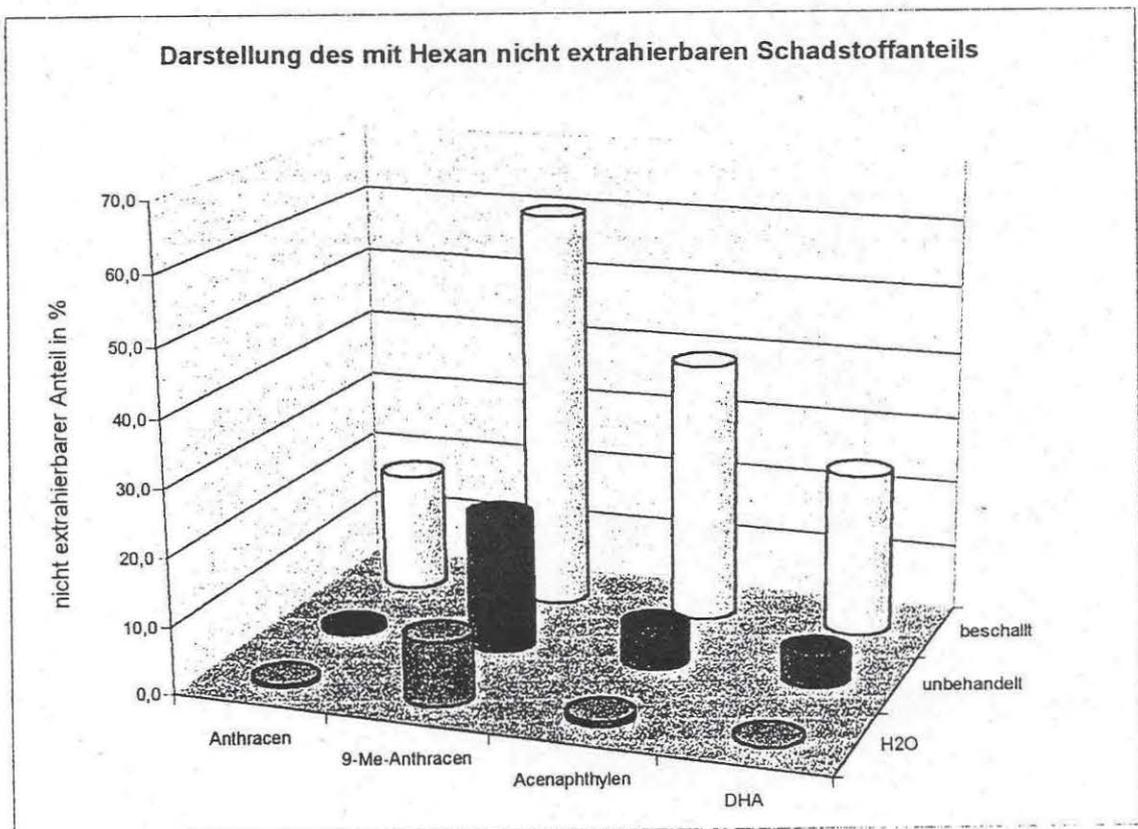


Abbildung 2 Vergleich der Extrahierbarkeit von vier ^{14}C -markierten PAK vor und unmittelbar nach der Sonolyse bei 850 kHz und 100 W

		in %		
		nicht extrahierbar	extrahierbar	von UF-Membran zurückgehalten
H ₂ O	Anthracen	0,4	99,6	
	9-Me-Anthracen	9,4	90,6	
	Acenaphthylen	0,7	99,3	
	DHA	0,0	100,0	
unbehandelt	Anthracen	0,5	99,5	
	9-Me-Anthracen	20,1	79,9	5,6
	Acenaphthylen	5,8	94,2	1,3
	DHA	4,4	95,6	3,1
beschallt	Anthracen	18,1	81,9	2,62
	9-Me-Anthracen	60,2	39,8	20,9
	Acenaphthylen	39,2	60,8	7,1
	DHA	24,4	75,6	4,8

Tabelle 1 - Meßdaten aus Doppelbestimmungen mit ¹⁴C-markierten PAK

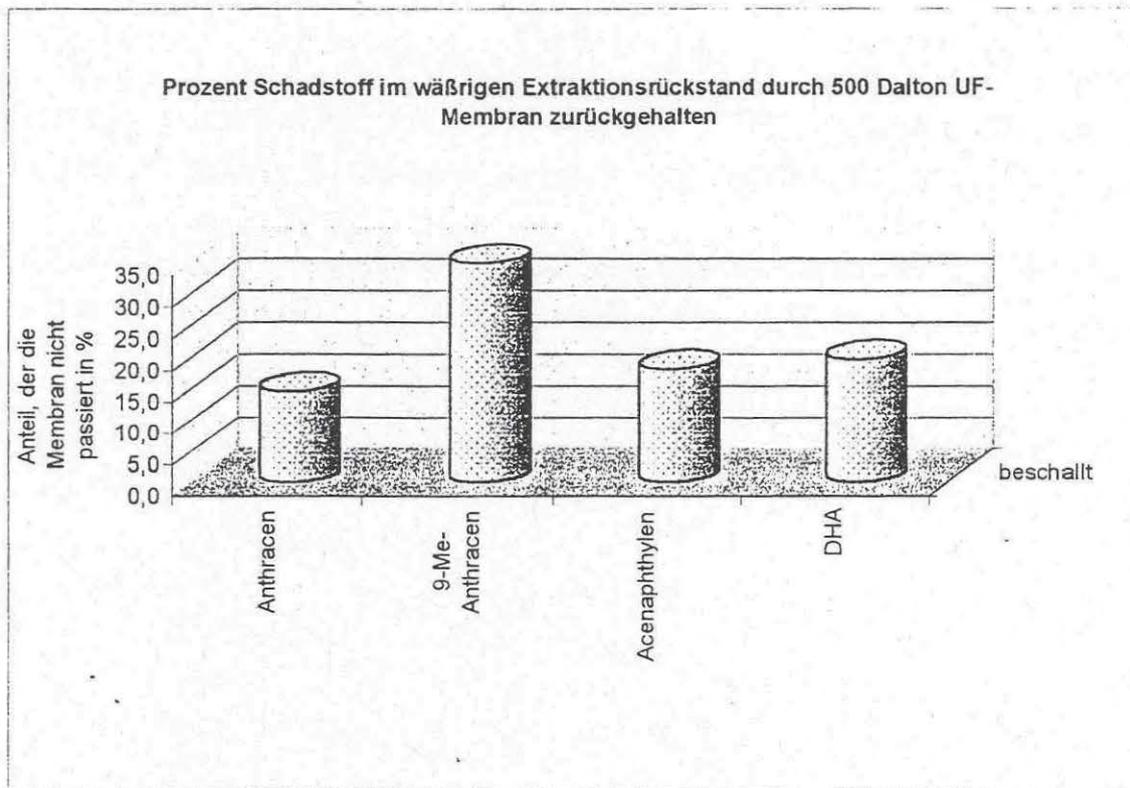


Abbildung 3 - Untersuchung des nicht extrahierbaren Anteils auf polare Metaboliten mittels Ultrafiltration - Die Prozentangaben beziehen sich auf 100 % des mit Hexan nicht extrahierbaren Anteils

Abbildung 2 zeigt die Hexan-Extrahierbarkeit des ^{14}C vor und nach der Beschallung. Es wird deutlich, wie unterschiedlich sich die Verbindungen verhalten. Aus Wasser sind alle PAK mit Ausnahme von 9-Me-Anthracen wieder gut extrahierbar. Auch aus unbehandelten Huminsäure-Proben ist nach einer Woche annähernd alles wieder extrahierbar. Ausnahme wieder die Verbindung 9-Me-Anthracen. Für alle vier PAK ist eine deutliche Anhebung des nicht extrahierbaren Anteils nach Sonolyse zu verzeichnen.

Die Ergebnisse der Ultrafiltration des wäßrigen DOM-Extraktionsrückstandes zeigen, daß ein signifikanter Anteil aller PAK schon nach einer Woche so mit der Huminstoffmatrix assoziiert ist, daß sie weder mit einem organischen Lösungsmittel extrahierbar, noch durch Größenausschuß von der Huminstoffmatrix zu trennen sind. Zwar sind das bezogen auf den eingesetzten PAK nur wenige Prozent (vergleiche Tabelle 1), nach Ergebnissen von Hatzinger und Alexander (Hatzinger 1995) sollte der Anteil jedoch noch größer werden.

Bei dem mehrheitlichen Anteil an PAK, der zwar nicht extrahierbar ist, aber die UF-Membran passiert, wird angenommen, daß es sich um polare PAK-Metabolite oder um den PAK selbst handelt, der erst durch den Ultrafiltrationsprozeß freigesetzt wird.

In einem Vorversuch wurde auch mit Konzentrationen von 2, ppm Acenaphylen und 1,91 ppm Dihydroanthracen gearbeitet. Der nicht extrahierbare Anteil nach Beschallung lag hier bei 59 bzw. 18 %.

Literatur:

Hatzinger, P.B.; Alexander, M. (1995) „Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability“, Environmental Science and Technology 29: 537-545

Herndon, W.C. (1982) „Thermal Reactivities of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Alkyl Derivatives“, Tetrahedron 38 (10): 1389-1396

2. Workshop
Huminstoffe

3. und 4. Dezember 1997
am
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Jürgen Pörschmann, Dieter Freitag, Frank-Dieter Kopinke (Hrsg.)

Archiv