

SORPTIONSEIGENSCHAFTEN ANTHROPOGENER HUMINSTOFFE

Frank-Dieter Kopinke, Matthias Remmler und
Jürgen Pörschmann

Huminstoffe sind charakteristische Inhaltsstoffe des Humus. Sie kommen im Boden, in Sedimenten oder in Gewässern vor und entstehen durch komplexe Abbau- und Aufbaureaktionen aus dem organischen Material von Pflanzen, Mikroorganismen und anderem. Huminstoffe sind Biopolymere mit unregelmäßiger Struktur, die sich nicht mit einer chemischen Formel beschreiben läßt. Sie beeinflussen ganz wesentlich den Transport von organischen Verbindungen in Böden und Gewässern und bedingen die Sorptionsfähigkeit des Bodens. Dies ist der Grund, weshalb ihren Sorptionseigenschaften in der wissenschaftlichen Literatur ein so großes Interesse entgegengebracht wird.

Huminstoffe entstehen nicht ausschließlich aus natürlichen Quellen. Ausgangsstoffe können auch organische Verbindungen sein, die der Mensch in die Umwelt gebracht hat. Bei-

spiel dafür sind Deponien und Deponiewässer der Braunkohleverarbeitenden Industrie.

Bild 1 zeigt das Profil einer Schmelwasserdeponie in Sachsen-Anhalt, die durch Einleitung von Braunkohlepyrolyse-Abwässern in ein Tagebaurestloch entstanden ist.

Die eingeleiteten Schmelwässer enthielten als Hauptbestandteile monomere Phenole, Alkane und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Durch Autoxidation und andere Prozesse haben sich aus diesen Inhaltsstoffen über Jahrzehnte polymere organische Verbindungen gebildet, die man nach Bildungsweise und Eigenschaften als anthropogene Huminstoffe bezeichnen kann. Sie sind in den Sedimenten am Boden der Deponie abgelagert und im Deponiewasser kolloidal gelöst. Kenntnisse über die Sorptionseigenschaften anthropogener Huminstoffe sind von wissenschaftlichem und für Sanierungsmaßnahmen von praktischem Interesse. Mit diesem Ziel wurden Huminstofffraktionen natürlichen und anthropogenen Ursprungs isoliert, chemisch charakterisiert und ihr Sorptionsverhalten in Wasser gemessen. In Tabelle 1 sind einige Sorptionskoeffizienten für PAKs zusammengestellt.

Daraus geht hervor, daß sich anthropogene und natürliche Huminstoffe nur wenig in bezug auf ihr Sorptionspotential für unpolare Kohlenwasserstoffe unterscheiden, d.h., die für natürliche Huminstoffe bekannten Transporteigenschaften in Böden und Gewässern sind auch für anthropogene Huminstoffe wirksam.

Diese Feststellung ist durchaus nicht selbstverständlich, wenn man berücksichtigt, daß sich natürliche und anthropogene Huminstoffe in ihrer Entstehung grundsätzlich unterscheiden. Diese Unterschiede drücken sich auch in ihrer Struktur und Zusammensetzung aus, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Die untersuchten anthropogenen, huminstoffartigen Polymere aus einer Braunkohleschmelwasserdeponie besitzen eine hohe Reaktivität gegenüber Aminen und maskieren wirksam durch Substituenten in ihrer Acidität gesteigerte Phenole.

Eine neue experimentelle Methode zur Messung von Sorptionsgleichgewichten

Die Messung von Sorptionsphänomenen an Huminstoffen ist eine anspruchsvolle experimentelle Aufgabe, die auch heute noch Gegenstand des wissenschaftlichen Meinungs-

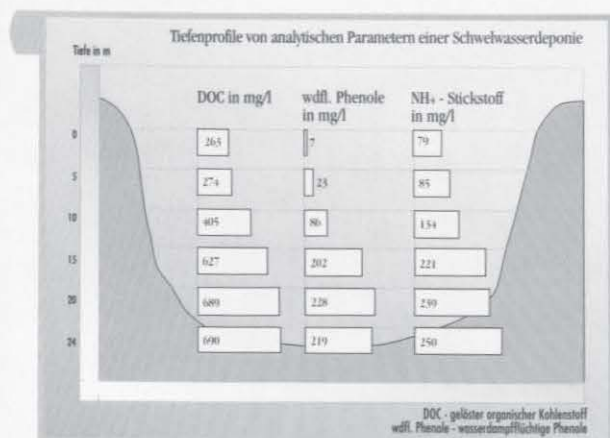


Bild 1 Tiefenprofil und Schadstoffverteilung in einer Schmelwasserdeponie in Sachsen-Anhalt

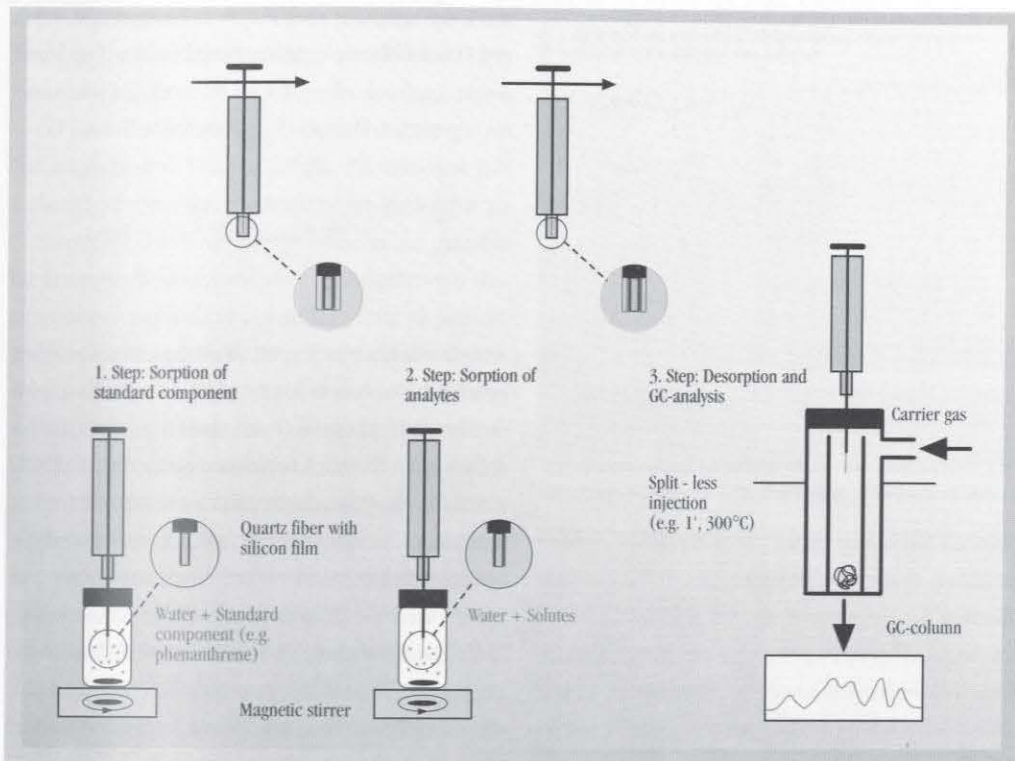


Bild 2 Festphasenmikroextraktion von wäßrigen Lösungen, die organische Verbindungen und kolloidal gelöste Huminstoffe enthalten

streits ist. Insbesondere Sorptionsmessungen an kolloidal gelösten Huminstoffen sind problematisch. Es wurde deshalb eine seit kurzer Zeit kommerziell verfügbare Festphasenmikroextraktion (SPME) auf ihre Anwendbarkeit in Gegenwart von organischen Kolloiden getestet. Die Vorgehensweise ist in Bild 2 dargestellt. Die Methodik ist einfach, preiswert, schnell und sehr empfindlich. Ein entscheidender Vorteil gegenüber bekannten

Extraktionsverfahren besteht darin, daß das zu untersuchende Sorptionsgleichgewicht durch die Messung nicht gestört wird. Wesentlich für die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse ist eine Antwort auf die Frage, ob die Anwesenheit von organischen Kolloiden die Extraktionsphase (chemisch gebundener Silikonfilm) verändert. Dafür ist es erforderlich, definierte, möglichst gleiche Konzentrationen an freiem, d.h. nicht sorbiert vorliegendem Sorptiv in An-

Fraktion	Quelle	Sorptiv	$\log K_{OM}$	δ [$(\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$]
Sediment	Weiße Elster	Naphthalin	2.8	12.3
	Schwelwasserdeponie	Naphthalin	3.0	12.3
Böden und				
Sedimente	Literatur	Naphthalin	2.8	-
Huminsäure	Moorwasser	Fluoranthen	4.05	12.75
	Schwelwasserdeponie,			
	Oberflächenwasser	Fluoranthen	4.35	12.3
	Schwelwasserdeponie,			
	Sediment	Fluoranthen	4.4	12.2
Fulvosäure	Moorwasser	Fluoranthen	3.8	13.0
	Schwelwasserdeponie,			
	Oberflächenwasser	Fluoranthen	3.9	12.95
	Schwelwasserdeponie,			
	Sediment	Fluoranthen	4.25	12.45
Bodenextrakte	Literatur	Fluoranthen	4.15	-

Tab. 1 Sorptionskoeffizienten (K_{OM}) und Hildebrand-Parameter (δ) von natürlichen und anthropogenen Huminstoffen

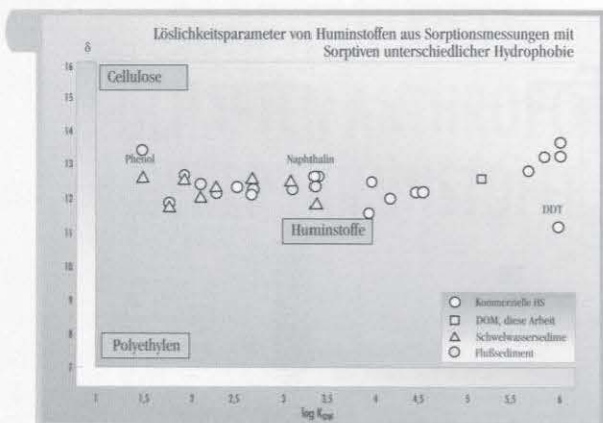


Bild 3 Löslichkeitsparameter von Huminstoffen aus Sorptionsmessungen mit Sorptiven unterschiedlicher Hydrophobie

wesenheit und in Abwesenheit von Huminstoffen in wäßriger Lösung zu erzeugen. Dies gelingt durch Sättigung von Lösungen mit Methylnaphthalin mit Hilfe eines internen Reservoirs (Silikonschlauch). Durch diesen Trick kann sichergestellt werden, daß sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Polymerkolloiden, die die Löslichkeit des Methylnaphthalins erhöhen, die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration an freiem Methylnaphthalin gleich ist. Als Sorbentien wurden ein extrem hydrophiles (Hydrochinonpolymer) und ein hydrophobes Polymer (Aldrich-Huminsäure) in Konzentrationen bis 500 ppm getestet. In Gegenwart dieser Polymerkolloide wurden $97 \pm 5\%$ der Methylnaphthalinkonzentration in der reinen wäßrigen Lösung gefunden. Das Ergebnis belegt zweifelsfrei, daß die Festphasenmikroextraktion nicht durch kolloidal gelöste Huminstoffe verfälscht wird. Damit steht für einen breiten Anwenderkreis erstmals eine nahezu universelle experimentelle Methode zur Verfügung, die sowohl für partikuläre als auch für kolloidal gelöste Huminstoffe gleichermaßen gut geeignet ist.

Ein neues Konzept zur theoretischen Beschreibung der hydrophoben Sorption

Eine nachgeordnete, aber für das Verständnis von Sorptionsvorgängen ebenso wichtige Aufgabe ist die Beschreibung der Sorption durch physikalisch-chemische Kennzahlen. Die Anwendung und Modifizierung der Flory-Huggins-Theorie für die Wechselwirkungen zwischen amorphen Polymeren und Lösungsmitteln auf das Dreikomponentensystem Huminstoff-Sorptiv-Wasser führt zu einer mathematischen Beziehung, die den Zusammenhang zwi-

schen der Lipophilie eines Sorptivs i (ausgedrückt durch den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten $K_{OW,i}$) und dessen Sorptionskoeffizienten an Huminstoffen oder anderen organischen Matrices ($K_{OM,i}$) beschreibt (Formel 1).

$$\ln \frac{K_{OM,i}}{K_{OW,i}} = \frac{V_i}{RT} ((\delta_i - \delta_{n-octanol})^2 + (\delta_i - \delta_{OM})^2) \cdot \ln \rho_{OM} \quad (1)$$

Als treibende Kraft der Sorption wirkt die Unverträglichkeit zwischen hydrophobem Sorptiv und Wasser. Daneben spielt die Affinität zum Sorbens (Huminstoff) meist eine untergeordnete Rolle. Trotzdem bestimmen gerade diese Wechselwirkungen die Unterschiede zwischen verschiedenen Sorbentien. In der vorgeschlagenen Beziehung wird die Gleichartigkeit oder Unterschiedlichkeit von Sorptiv und Sorbens durch die Differenz ihrer Löslichkeitsparameter δ , in der Literatur auch als Hildebrand-Parameter bezeichnet, ausgedrückt. Danach tritt maximale Sorption dann auf, wenn die kohäsive Energiedichte von Sorptiv und Sorbens gleich ist. δ -Werte sind für eine große Zahl von organischen Verbindungen und synthetischen Polymeren tabelliert und lassen sich mit Hilfe von Inkrementen-Methoden für beliebige Substrate berechnen. Formel 1 läßt sich explizit nach δ_{OM} , dem Löslichkeitsparameter des Huminstoffs, umstellen. Mit bekannten Werten für $K_{OW,i}$ und δ_i sowie gemessenem $K_{OM,i}$ kann auf diese Weise δ_i berechnet werden. Sofern keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Sorptiv auftreten, sollte der Wert von δ_{OM} unabhängig vom verwendeten Sorptiv sein. Bild 3 zeigt das Ergebnis dieser Rechnung für eine kommerzielle Huminsäure (Daten von Chin und Weber, 1989) und für die untersuchten Huminstoffe.

Über den weiten Bereich von $41/2$ Größenordnungen in der Hydrophobie des Sorptivs (von Phenol bis DDT) erhält man einen näherungsweise konstanten δ -Wert von $12,5 \pm 0,5$ ($\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3}$)^{1/2}, wobei nur geringe Unterschiede zwischen gelösten und partikulären Huminstoffen auftreten. Literaturwerte für synthetische Polymere streuen gewöhnlich in einem Bereich von ± 1 Einheit. In erster Näherung kann der Einkomponenten-Löslichkeitsparameter δ auch als Maß für die Polarität einer Verbindung betrachtet werden (z.B. δ_n -Hexan=7,3 versus δ_{H_2O} =23,4). Vergleicht man den von uns ermittelten charakteristischen δ -Wert von Huminstoffen mit jenen von Polymeren mit definierter Struktur, so erhält man eine durchaus plausible Einordnung zwischen den Extremen Polyethylen (δ =8,0) und Cellulo-

se ($\delta=15,7$) nahe den in Bild 4 aufgeführten Beispielen Ethylcellulose ($\delta=10,3$), Phenolharz ($\delta=12,5$) und Celluloseacetat ($\delta=13,4$).

Das vorgeschlagene Konzept gestattet einerseits eine Vor-ausberechnung von Sorptionskoeffizienten für Sorptive an Huminstoffen, zum anderen eine einfache und plausible Einparameter-Beschreibung der Eigenschaften von Huminstoffen in partikulärer und gelöster Form als Medium in einem Verteilungsprozeß. Natürliche und anthropogene Huminstoffe besitzen sehr ähnliche Eigenschaften in bezug auf unspezifische, hydrophobe Sorption von Schadstoffen. Eine Prüfung des Konzeptes anhand von Sorptionsmessungen an einzelnen Fraktionen eines Gesamtbodens (lipophile Fraktion, Huminfraction, Humin- und Fulvinsäure) und an ausgewählten Biopolymeren (Lignin, Cellulose, monomere Gallussäure) ergab konsistente Werte für die berechneten Löslichkeitsparameter aller Sorbentien (Bild 5).

Die Polarität der Bodenfraktionen ist deutlich abgestuft, die Sorptionskapazität der lipophilen Fraktion für hydrophobe Verbindungen liegt um etwa 2 Größenordnungen höher als die der Fulvinsäure gleicher Abstammung, d.h., das Sorptionspotential der organischen Bodensubstanz beruht ganz wesentlich auf ihrem Anteil an lipophiler Fraktion. Eine für Sanierungsverfahren interessante Anwendung des Konzeptes gestattet, die Wirkung von Tensiden auf die Desorption von hydrophoben Schadstoffen aus Böden oder Sedimenten vorherzusagen. In Bild 6 (aus D. A. Edwards u.a., Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 1550-1560) sind die Verhältnisse bei einer Bodenwäsche in Anwesenheit eines Tensids schematisch dargestellt.

Oberhalb einer bestimmten Konzentration liegt das Tensid überwiegend in Form von kolloidal gelösten Tensid-mizellen in der wäßrigen Phase vor. Diese Mizellen besitzen in ihrem Inneren hydrophobe Eigenschaften und können deshalb hydrophobe Schadstoffe lösen. Sie treten dabei in Konkurrenz zur Huminstoffphase im Sediment. Das Ergebnis dieser Konkurrenz bestimmt den Erfolg des Waschprozesses. Aus Sorptionsisothermen, die mit und ohne Zusatz eines Tensids gemessen wurden (bei Edwards et al. das nichtionische Tensid Triton X-100), folgt, daß die Tensid-mizellen eine etwa 5,7 mal bessere Löslichkeit für Phenanthren besitzen als die Huminstoffphase. Das gleiche Ergebnis liefert eine Rechnung nach dem vorgeschlagenen Konzept, wenn man für den Löslichkeitsparameter der Huminstoffphase den Wert $\delta = 12,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ verwendet. Dies

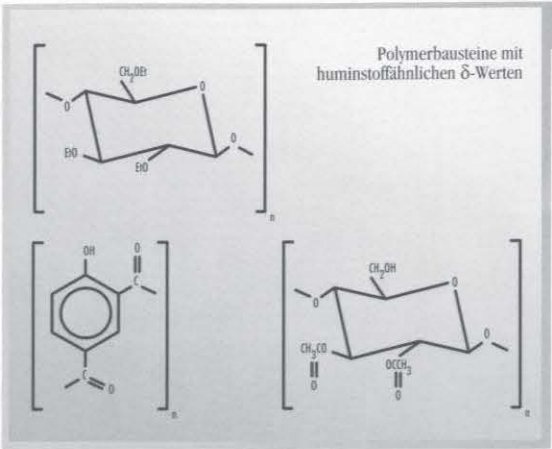


Bild 4 Polymerbausteine mit huminstoffähnlichen δ -Werten

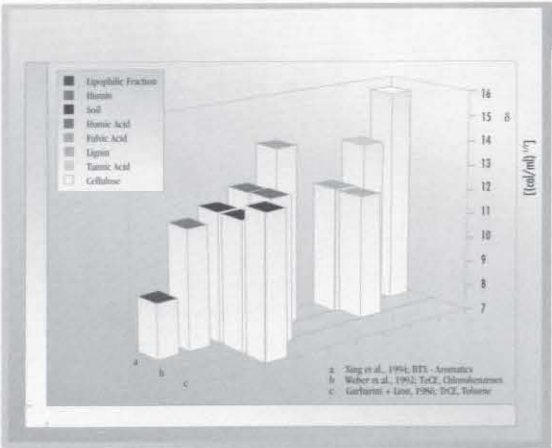


Bild 5 Löslichkeitsparameter von Bodenfraktionen und einigen Biopolymeren, berechnet mit Hilfe von Sorptionsdaten aus der Literatur

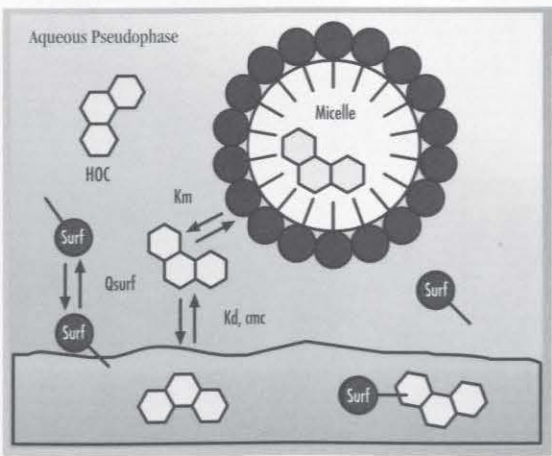


Bild 6 Desorption von Phenanthren aus einem Sediment in die Waschphase in Anwesenheit eines nichtionischen Tensids

ist genau der auf unabhängigem Wege oben ermittelte Wert.

JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT

1992-95 – Vier Jahre UFZ

Gewässerforschung Regensburg
RS

Helmholtz-Zentrum für
Umweltforschung GmbH - UFZ
Zentralbibliothek
Permoserstraße 15
D - 04318 Leipzig

12-496 MA

Jahresbericht 1992-1995

Herausgeber:

UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Mitglied der Arbeitsgemeinschaft
der Großforschungseinrichtungen (AGF),
ab November 1995
Hermann von Helmholtz – Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Telefon 0341/235-0

Redaktion:

Dipl.-Chem. Doris Böhme
Dipl.-Agr.-Päd. Susanne Hufe
Telefon 0341/235-2278

Translation:

Dipl.-Päd. Rita Gelke

Fotos:

Norma Neuheiser u.a.

Gesamtgestaltung und Herstellungsleitung:

Peter Barczewski
Hendrik Schubert

Druck und Verarbeitung:

Messedruck Leipzig

© Januar 1996

Abdruck (auch von Teilen) oder sonstige
Verwendung nur nach vorheriger Absprache
mit dem UFZ gestattet.

Gedruckt auf umweltfreundlichem, chlorfrei
gebleichtem Papier

ISSN 0948-6925