

Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen

A. Georgi und F.-D. Kopinke, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

1. Kurzfassung

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen Wechselwirkungen zwischen hydrophoben organischen Verbindungen (PAK, nichtkondensierte Arene, PCB, Alkane) und gelösten natürlichen und anthropogenen Huminstoffen. Zur Untersuchung von Sorptionsgleichgewichten an gelösten Huminstoffen (HS) wurde die Methode der Festphasenmikroextraktion in zwei Varianten, der Lösungs- und Headspace-Extraktion angewendet. Die Vorteile dieser Technik gegenüber bekannten Methoden bestehen darin, daß die Messung des labilen Sorptionsgleichgewichtes erfolgt, ohne dieses zu stören und die Methode auf beliebige Vielstoffgemische (z.B. auch nichtfluoreszierende Verbindungen) angewendet werden kann (KOPINKE ET AL. 1995, PÖRSCHMANN ET AL. 1997a und b, GEORGI 1998).

Anhand der experimentell bestimmten Sorptionskoeffizienten wurde die Gültigkeit des K_{OC} - K_{OW} -Konzeptes sowie eines modifizierten Flory-Huggins-Ansatzes zur quantitativen Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten an gelösten Huminstoffen überprüft.

Durch Korrelationen zwischen Sorptionskoeffizienten und strukturellen Parametern von HS unterschiedlicher Herkunft und Genese wurde der Frage nachgegangen, welche Huminstoffeigenschaften für das Sorptionspotential bestimmend sind. Dabei gelang es, das Sorptionspotential der HS gegenüber PAK mit Hilfe einer Zweiparameterkorrelation unter Berücksichtigung der Polarität und Aromatizität gut zu beschreiben.

Bei der Untersuchung der Sorptionskinetik an Roth-HA wurde ein zweiphasiger Verlauf, bestehend aus einem schnellen und einem langsamen Prozeß, beobachtet. Dieser Effekt wird dadurch erklärt, daß Sorptivmoleküle zunächst in einem schnellen Schritt in den äußeren sorptionsaktiven Bereichen der Huminsäure sorbiert werden und nur langsam in die inneren Bereiche des Huminsäuremoleküls bzw. -molekülverbandes wandern.

Mit Hilfe von Radiotracern durchgeführte Untersuchungen zur Desorption von PAK aus einer gelösten Huminsäure zeigten, daß PAK unter abiotischen und anaeroben Bedingungen innerhalb von Kontaktzeiten von bis zu einer Woche überwiegend reversibel an Huminstoffe gebunden werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2. 1. Einfluß des pH-Wertes auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes

Mit Hilfe der Headspace-SPME wurden die Sorptionskoeffizienten von PAK an der kommerziellen Huminsäure der Firma Roth (Roth-HA) sowie einer natürlichen aquatischen Huminsäure (Hohlohsee, Schwarzwald) bei verschiedenen pH-Werten bestimmt. Für die meisten der untersuchten PAK ohne Heteroatome wurde eine leicht fallende Tendenz der Sorptionskoeffizienten an Roth-HA mit ansteigendem pH-Wert festgestellt. Die Unterschiede in den ermittelten $\log K_{DOC}$ -Werten sind jedoch wenig signifikant. Abb. 1 zeigt den beobachteten Trend am Beispiel des Pyrens. In den Lösungen der Hohlohsee-Huminsäure konnte mit sinkendem pH-Wert eine deutliche Zunahme des Sorptionspotentials gegenüber PAK beobachtet werden. Das Verhalten der kommerziellen Huminsäure dagegen ist untypisch. Ihr Sorptionspotential wird weniger stark durch Änderungen des pH-Wertes der Lösung beeinflusst. Die Huminsäure scheint selbst bei hohen pH-Werten, bei denen sie in einer gestreckten Konformation und weitgehend deprotoniert vorliegen sollte, genügend große

hydrophobe Bereiche zu besitzen, um PAK zu binden. Das Ausmaß des pH-Effektes auf das Sorptionspotential der Huminstoffe scheint in komplexer Weise von den Eigenschaften des Huminstoffs abzuhängen.

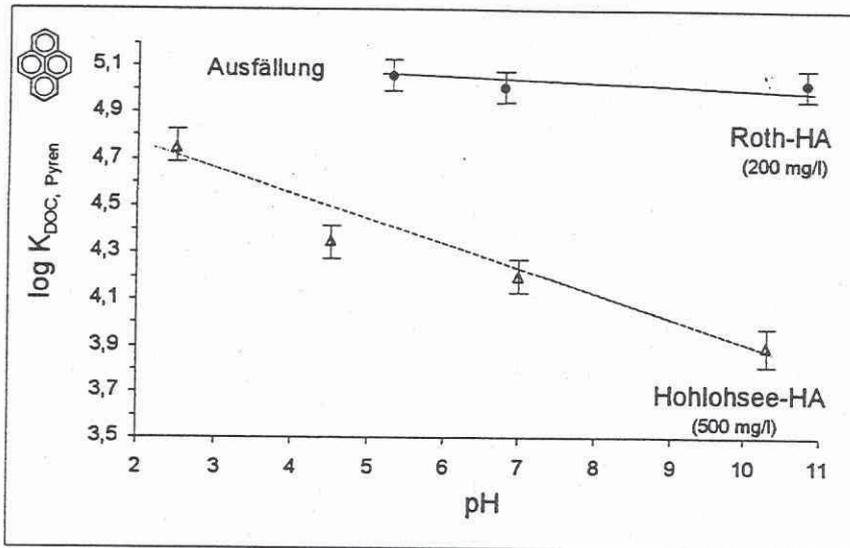


Abb. 1: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption von Pyren ($c_{\text{PYR}}=30$ ppb) an HS unterschiedlicher Herkunft

2.2. Messung der Sorptionskinetik an gelösten Huminstoffen mit Hilfe der SPME

In der Literatur werden unterschiedliche Aussagen zur Geschwindigkeit der Einstellung von Sorptionsgleichgewichten an gelösten Huminstoffen getroffen. So berichten z.B. SCHLAUTMAN und MORGAN (1993) für die Sorption von 3- bis 5-Ring-PAK an Aldrich-HA von Gleichgewichtseinstellzeiten im Bereich weniger Minuten. Hingegen geben HASSETT und MILICIC (1985) für die Sorption und Desorption von Tetrachlorbiphenyl an Aldrich-HA Geschwindigkeitskonstanten an, die Halbwertszeiten von ca. 3,5 h entsprechen.

Mit Hilfe eines speziellen Meßregimes wurde mit der SPME der zeitliche Verlauf der Sorption von 9-Methylantracen (9-MA) und Pyren an Roth-HA und Hohlohsee-Fulvosäure ermittelt. Sowohl für Pyren als auch für 9-Methylantracen wurde zunächst eine sehr schnelle Sorptionsphase ($t \leq 1,5$ min) an Roth-HA beobachtet, in der etwa 60% der Gleichgewichtsbeladung erreicht wurden (Abb. 2). Danach begann eine langsamere Sorptionsphase. Nach ca. 2 h trat keine weitere merkliche Abnahme der Konzentration des freien Pyrens bzw. 9-Methylantracens mehr ein. Bei einem Wiederholungsexperiment unter Verwendung einer Huminsäure-Konzentration von 50 mg/l wurde ein ähnlicher zeitlicher Verlauf beobachtet.

Für die Fulvosäure konnte unter vergleichbaren Bedingungen sowohl für 9-MA als auch für Pyren mit Hilfe der SPME-Methode kaum ein langsamer Anteil der Sorption beobachtet werden. Der Gleichgewichtszustand wird offensichtlich innerhalb von wenigen Minuten ($t_{\infty} < 5$ min) erreicht.

Wird die mit Hilfe der SPME beobachtete langsame Phase des Sorptionsprozesses an Roth-HA nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ($C_{\text{HS}} \gg C_{\text{Sorption}}$) ausgewertet, so erhält man eine Geschwindigkeitskonstante für die Sorption von 9-MA an Roth-HA bei einer Huminstoffkonzentration von 50 mg/l von $k'_{9\text{-MA},1} = 2,04 \text{ h}^{-1}$ bzw. von $k'_{9\text{-MA},2} = 2,28 \text{ h}^{-1}$ bei einer Huminstoffkonzentration von 100 mg/l. Die Werte für Pyren betragen $k'_{\text{PYR},1} = 1,56 \text{ h}^{-1}$ (50 mg/l Roth-HA) bzw. $k'_{\text{PYR},2} = 1,50 \text{ h}^{-1}$ (100 mg/l Roth-HA). Der Befund, daß eine

Erhöhung der Huminstoffkonzentration um den Faktor zwei die Geschwindigkeitskonstante nahezu nicht beeinflusst, ist überraschend.

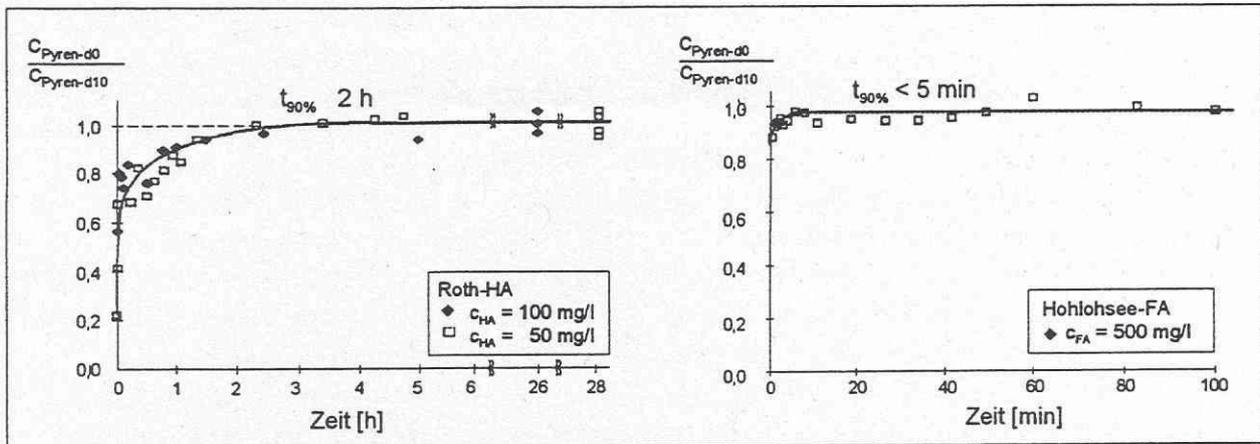
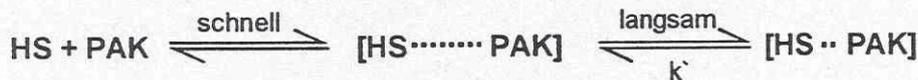


Abb. 2: Kinetik der Sorption an gelösten HS, dargestellt anhand der zeitlichen Änderung des Konzentrationsverhältnisses von frei gelöstem undeutertem und deuteriertem Pyren nach Zugabe von 60 ppb Pyren-d10 zu Huminstofflösungen, die über 24 h mit 60 ppb Pyren-d0 äquilibriert wurden, bestimmt durch Lösungs-SPME ($t_{extr}=30s$) und GC-MS

Das bedeutet, daß die langsame Sorptionsphase durch einen Prozeß hervorgerufen wird, der unabhängig von der Huminstoffkonzentration verläuft. Eine mögliche Interpretation der beobachteten zweiphasigen Sorption an der Huminsäure besteht darin, daß Sorptivmoleküle zunächst in einem schnellen Schritt in den äußeren sorptionsaktiven Bereichen der Huminsäure sorbiert werden und nur langsam in die inneren Bereiche des Huminsäuremoleküls bzw. -molekülverbandes wandern.



Das dadurch ebenfalls langsame "Nachrücken" von Sorptivmolekülen aus der Lösung wird experimentell beobachtet. Der tatsächlich geschwindigkeitsbestimmende Schritt verläuft jedoch intramolekular, d.h. die Geschwindigkeitskonstante ist unabhängig von der Huminsäurekonzentration.

2.3. Einfluß der Eigenschaften des Sorptivs auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes

Abb. 3 zeigt die K_{DOC} -Werte von Sorptiven verschiedener Verbindungsklassen an Roth-HA im Vergleich zu ihren Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW} -Werte). Die Sorptionskoeffizienten der Alkane und der nichtkondensierten Arene (Biphenyl, Diphenylmethan, Stilben, 4,4'-PCB) weichen deutlich von der für PAK erhaltenen $\log K_{\text{DOC}}\text{-}\log K_{\text{OW}}$ -Korrelation ab. Danach wird ein PAK ca. 30-fach stärker an der Huminsäure sorbiert als ein Alkan mit gleichem K_{OW} -Wert. Dieser große Unterschied könnte als Hinweis auf spezifische Wechselwirkungen (z.B. Charge-Transfer-Komplexe) zwischen Huminsäure und PAK interpretiert werden. Um diese Frage zu beantworten, wurde das von KOPINKE ET AL. (1995) vorgeschlagene Konzept auf Basis der FLORY-HUGGINS-Theorie sowie der SCATCHARD-HILDEBRAND-Gleichung für reguläre Lösungen herangezogen. Dieses Konzept (das im folgenden als δ - K_{OW} -Konzept bezeichnet wird) erlaubt die Vorausberechnung des Sorptionskoeffizienten eines Sorptivs anhand seines K_{OW} -Werts, seines molaren Volumens \bar{V}_m sowie der Löslichkeitsparameter δ von Sorptiv und Huminstoff, unter der Voraussetzung, daß zwischen Sorptiv und Huminstoff unspezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen vorliegen:

$$\log K_{\text{DOM}} = \log K_{\text{OW}} + \frac{\bar{V}_m}{2,3 \cdot R \cdot T} \left((\delta_m - \delta_{\text{Octanol}})^2 - (\delta_m - \delta_{\text{OM}})^2 \right) - \log \rho_{\text{OM}} \quad (1)$$

Wenn allein die unterschiedliche Befähigung von Alkanen und PAK zur Ausbildung unspezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen mit einem Huminstoff für das unterschiedliche Ausmaß ihrer Sorption verantwortlich ist, so sollte dieser Effekt durch das δ - K_{OW} -Konzept annähernd richtig vorausberechnet werden können.

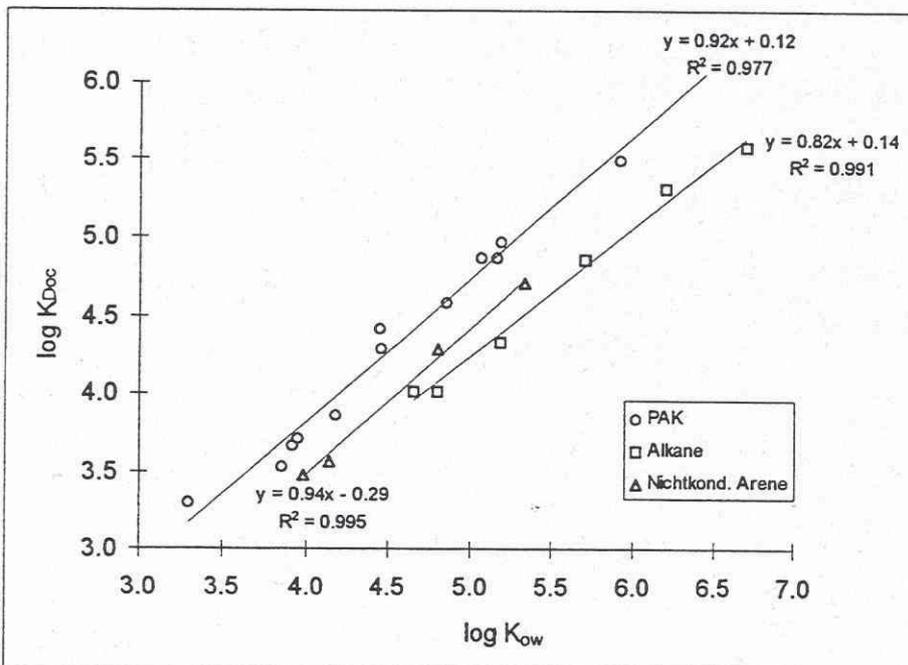


Abb. 3: $\log K_{\text{DOC}}\text{-}\log K_{\text{OW}}$ -Korrelationen für die Sorption von Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen an Roth-HA

Spezifische Wechselwirkungen wie Charge-Transfer-Komplexe zwischen Sorptiv und organischer Substanz können hingegen mit Hilfe dieses Konzeptes nicht beschrieben werden. Auf der Basis der von uns gemessenen Sorptionskoeffizienten und von Literaturdaten (δ -Werte, molare Volumina) haben wir Werte für den Löslichkeitsparameter der verwendeten Huminsäure berechnet, gemäß:

$$\delta_{\text{OM}} = \delta_m + \sqrt{(\delta_m - \delta_{\text{Octanol}})^2 + \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot 2,3 (\log K_{\text{OW}} - \log K_{\text{DOM}} - \log \rho_{\text{OM}})} \quad (2)$$

Die Sorptionskoeffizienten der Alkane liefern für den Löslichkeitsparameter der Roth-HA einen mittleren Wert von $\delta_{\text{OM}} = 11,48 \pm 0,18 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Die Sorptionskoeffizienten der PAK liefern nach der gleichen Prozedur einen Mittelwert von $\delta_{\text{OM}} = 11,63 \pm 0,24 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Beide Mittelwerte sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch, d.h. für beide Stoffgruppen, Alkane und PAK, dominieren unspezifische Wechselwirkungen. Für den Fall, daß PAK in großem Umfang spezifische Wechselwirkungen mit Huminstoffen eingingen, würde der Huminstoff unpolarer (hydrophober) erscheinen und der entsprechende δ_{OM} -Wert wäre kleiner.

Abb. 4 zeigt, daß mit Hilfe des δ - K_{OW} -Konzeptes die Sorptionskoeffizienten von hydrophoben organischen Verbindungen ganz unterschiedlicher Stoffgruppen gut und mit einer einheitlichen, theoretisch begründeten Gleichung vorhergesagt werden können. Dies ist ein wesentlicher Fortschritt gegenüber den aus der Literatur bekannten empirischen K_{DOC} - K_{OW} -Korrelationen (vgl. Abb. 3).

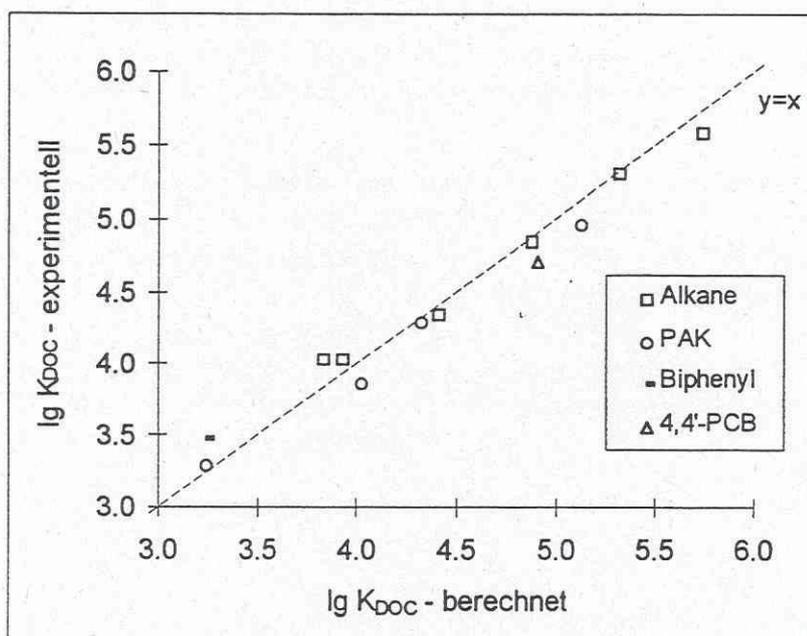


Abb. 4: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der nach dem δ - K_{OW} -Konzept (Gleichung 1) berechneten K_{DOC} -Werte an Roth-HA

Die Leistungsfähigkeit des δ - K_{OW} -Konzeptes ist darin zu sehen, daß beide Triebkräfte der hydrophoben Sorption - die Phobie zwischen Sorptiv und Wasser wie die Affinität zwischen Sorptiv und Sorbens - explizit berücksichtigt werden.

2.4. Korrelationen zwischen Huminstoffeigenschaften und Sorptionspotential

Für den Vergleich des Sorptionspotentials von Huminstoffen verschiedener Herkunft (natürliche aquatische und terrestrische HS, anthropogene und kommerzielle HS) gegenüber PAK wurden Sorptionskoeffizienten für Pyren unter identischen Milieubedingungen ($C_{\text{DOM}}=100 \text{ mg/l}$; $\text{pH}=7$; $0,003 \text{ M NaN}_3$; $0,004 \text{ M NaCl}$) gemessen. Die ermittelten K_{DOC} -Werte für Pyren differieren um bis zu eine Größenordnung (Abb. 5). Ähnlich große Unterschiede innerhalb der Sorptionskoeffizienten für ein und dasselbe hydrophobe Sorptiv an gelösten Huminstoffen unterschiedlichen Ursprungs wurden auch in anderen Arbeiten berichtet (CHIOU

ET AL. 1986 UND 1987, GAUTHIER ET AL. 1987, TANAKA ET AL. 1997, CHIN ET AL. 1997). Die größten Sorptionskoeffizienten wurden für die anthropogene Huminsäure aus dem Tiefenwasser der Schwelwasserdeponie und die kommerzielle Huminsäure ermittelt.

Um Hinweise über die das Sorptionspotential der Huminstoffe bestimmenden strukturellen Eigenschaften zu erhalten, wurden die an den verschiedenen Huminstoffen ermittelten Sorptionskoeffizienten für Pyren mit den durch Elementaranalyse, ¹H-NMR, UV-Spektroskopie sowie Säure-Base-Titration ermittelten Strukturparametern der Huminstoffe in Beziehung gesetzt.

Die beste Korrelation wurde für einen Zweiparameteransatz erhalten, der die spezifische Extinktion bei 280 nm und das Atomverhältnis H:O enthält:

$$\log K_{\text{DOC}} = 1,75 \cdot \log \varepsilon_{280} + 1,31 \cdot \log [\text{H}/\text{O}] + 1,02 \quad (3)$$

$$r^2 = 0,97; \quad s(\log K_{\text{DOC, berechnet}}) = 0,07$$

Ein Bestimmtheitsmaß von $r^2=0,97$ für eine Korrelation, in die nur zwei Strukturparameter eingehen, kann als exzellent bezeichnet werden. Offenbar wird durch die Berücksichtigung von beiden Eigenschaften, der Aromatizität des Huminstoffs sowie seiner Polarität, das Sorptionspotential gegenüber PAK sehr gut widerspiegelt. Dieser Befund spricht gegen unterschiedliche Mechanismen der Sorption von PAK an den Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft.

Die Korrelation zwischen der Aromatizität der Huminstoffe und ihrem Sorptionspotential gegenüber PAK wurde durch CHIN ET AL. (1997) sowie TANAKA ET AL. (1997) als Hinweis dafür gewertet, daß die Sorption von PAK an Huminstoffen maßgeblich durch Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen der PAK mit den aromatischen Bausteinen in Huminstoffen bestimmt wird. GAUTHIER ET AL. (1987) interpretieren diesen Befund hingegen auf der Basis von unspezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen PAK und Huminstoffen, wie z.B. Induktionswechselwirkungen, die mit der Zunahme des Anteils an aromatischen Strukturen auf Grund deren stärkerer Polarisierbarkeit verbessert werden sollten.

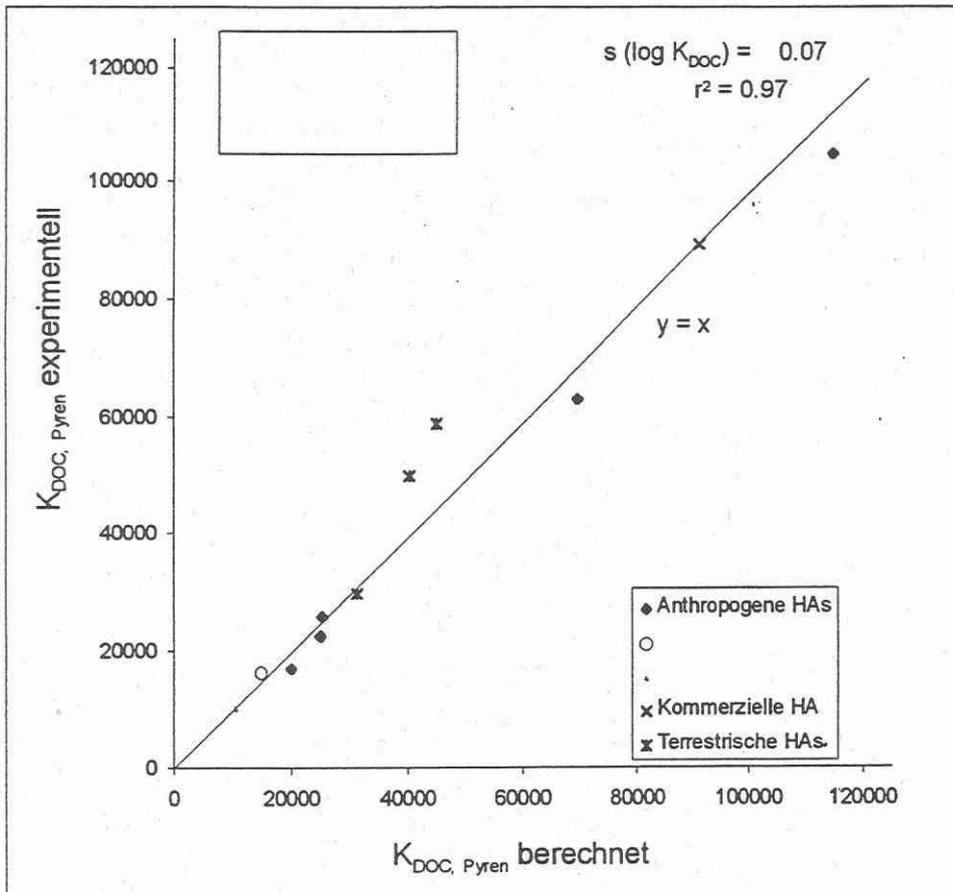


Abb. 5: Auftragung der experimentell bestimmten K_{DOC} -Werte für Pyren an Huminstoffen verschiedener Herkunft gegenüber den anhand der Korrelationsgleichung $\log K_{\text{DOC}} = 1,75 \cdot \log \epsilon_{280} + 1,31 \cdot \log [\text{H/O}] + 1,02$ berechneten Werten

Da in der Literatur jedoch zahlreiche Interkorrelationen verschiedener Huminstoffeigenschaften beschrieben wurden (CHIN ET AL. 1994, WANG ET AL. 1990), werfen derartige empirische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen an einer Reihe verschiedener Huminstoffe immer die Frage auf, ob sich der scheinbar relevante Parameter möglicherweise nur parallel zu einem anderen, eigentlich bestimmenden Strukturparameter verhält. An diesem Punkt werden die Grenzen des Ansatzes, mit komplexen Huminstoffen zu arbeiten, offensichtlich. Deshalb verfolgen wir in unseren weiteren Arbeiten ein auf definierten Modellpolymeren basierendes Konzept.

2.5. Reaktionen zwischen PAK und gelösten Huminstoffen

Die Bildung von gebundenen Resten aus Xenobiotika an Huminstoffen ist ein bekanntes Phänomen. Mit wenigen Ausnahmen sind als Ausgangsverbindungen solche mit reaktiven Gruppen verwendet worden oder es sind experimentelle Bedingungen angewandt worden, die eine Metabolitenbildung zulassen. Über die Möglichkeit einer direkten, irreversiblen Wechselwirkung zwischen (unfunktionalisierten) PAK und gelösten Huminstoffen liegen nach wie vor keine gesicherten Erkenntnisse vor (PÜSCHEL 1996, JOHNSEN 1987).

Mit Hilfe von Radiotracerexperimenten wurden Untersuchungen zur Bildung von gebundenen Resten von PAK an einer gelösten Huminsäure (Roth-HA) durchgeführt. Als Radiotracer standen folgende PAK zur Verfügung: $M\text{-}^{14}\text{C}\text{-}9\text{-Methylantracen}$, $9\text{-}^{14}\text{C}\text{-}9,10\text{-Dihydroanthracen}$ und $11\text{-}^{14}\text{C}\text{-Acenaphthylen}$. Ansätze der $^{14}\text{C}\text{-PAK}$ und der Huminsäure ($C_{\text{PAK}}=2 \text{ mg/l}$; $C_{\text{HS}}=200 \text{ mg/l}$; pH-Wert=7) wurden unter Zusatz von NaN_3 und Ausschluß von

Sauerstoff und Licht über einen Zeitraum von 7 Tagen aufbewahrt. Anschließend wurde durch Festphasenextraktion mit einem C18-RP-Material der gesamte reversibel gebundene Anteil der PAK aus den Ansätzen entfernt. Die nach Abtrennung des festen Extraktionsmittels in der Huminsäurelösung verbliebene Aktivität betrug für alle Verbindungen weniger als 2% der eingesetzten Aktivität. Um zwischen polaren Metaboliten und an der Huminsäure gebundenen Resten zu unterscheiden, wurden die extrahierten Lösungen einer Ultrafiltration unterworfen (1kDa). Die Aktivität im Filtrat, die durch gebundene Reste hervorgerufen wurde, betrug für Naphthalin weniger als 0,1% und für Acenaphthylen, Dihydroanthracen und 9-Methylantracen lediglich 1,2; 1,0 bzw. 0,7% der eingesetzten Aktivität. Das heißt, es gibt keinen Hinweis dafür, daß PAK unter anaeroben und sterilen Bedingungen innerhalb relativ kurzer Kontaktzeiten (bis zu 7 Tage) signifikante Anteile von gebundenen Resten an gelösten Huminstoffen bilden.

3. Literatur

- CHIN, Y.-P.; AIKEN, G.-R.; DANIELSEN, K.M. 1997: *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1630
- CHIN, Y.-P.; AIKEN, G.; O'LOUGHLIN, E. 1994: *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1853
- CHIOU, C.T.; KILE, D.E.; BRINTON, T.I.; MALCOLM, R.L.; LEENHEER, J.A. 1987: *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1231
- CHIOU, C.T.; MALCOLM, R.C.; BRINTON, T.I.; KILE, D.E. 1986: *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502
- GAUTHIER, T.D.; SEITZ, W.R.; GRANT, C.L. 1987: *Environ. Sci. Technol.*, 21, 243
- GEORGI, A. 1998: Dissertation, Universität Leipzig
- HASSETT, J.P.; MILICIC, E. 1985: *Environ. Sci. Technol.*, 19, 638
- JOHNSEN, S. 1987: *Sci. Tot. Environ.*, 67, 269
- KOPINKE, F.-D.; PÖRSCHMANN, J.; STOTTMEISTER, U. 1995: *Environ. Sci. Technol.*, 29, 941
- PÖRSCHMANN, J.; ZHANG, Z.; KOPINKE, F.-D.; PAWLISZYN, J. 1997a: *Anal. Chem.*, 69, 597
- PÖRSCHMANN, J.; KOPINKE, F.-D.; PAWLISZYN, J. 1997b: *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3629
- PÜSCHEL, R. 1996: Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg
- SCHLAUTMAN, M.A.; MORGAN, J.J. 1993: *Environ. Sci. Technol.*, 27, 961
- TANAKA, S.; OBA, K.; FUKUSHIMA, M.; NAKAYASU, K.; HASEBE, K. 1997: *Anal. Chim. Acta*, 337, 351
- WANG, Z.-D.; PANT, B.C.; LANGFORD, C.H. 1990: *Anal. Chim. Acta*, 232, 43

2. Workshop
Huminstoffe

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

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

Archiv