Einfluss von Huminstoffen auf chemische Reaktionen bei der Reinigung von kontaminierten Wässern

Von der Fakultät für Chemie und Mineralogie
der Universität Leipzig genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor Rerum Naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
von Dipl.-Chemiker Ulf Trommler
geboren am 12. Mai 1978 in Erlabrunn

Angenommen auf Grund der Gutachten von:

Prof. Dr. B. Schulze
Prof. Dr. K.-D. Kopinke
Prof. Dr. M. Spiteller

Tag der Verleihung: 23.04.2007

Ulf Trommler

Einfluss von Huminstoffen auf chemische Reaktionen bei der Reinigung von kontaminierten Wässern

Universität Leipzig, Dissertation

134 Seiten, 43 Abbildungen, 16 Tabellen, 213 Literaturangaben

Kurzreferat:

In der vorliegenden Arbeit wurde die Rolle von gelösten Huminstoffen auf chemische Reaktionen bei der Reinigung von kontaminierten Wässern untersucht. Das Spektrum der bearbeiteten Reaktionen umfasste I) die Oxidation von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid und Fenton-Reagenz, II) die reduktive Dechlorierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit nanoskaligem, elementarem Eisen, III) die Chlorierung von PAK sowie IV) die sauer katalysierte und basisch mediierte Hydrolyse. Eine abschließende generelle Aussage zum Einfluss von Huminstoffen auf chemische Reaktionen ist nicht möglich. Es konnten jedoch folgende maßgebliche Einflussfaktoren identifiziert werden:

- Sorption von organischen Schadstoffen an gelösten Huminstoffen,
- Komplexierung von anorganischen und möglicherweise katalytisch wirkenden Bestandteilen durch Huminstoffe,
- Quenchwirkung von Huminstoffen für reaktive Spezies,
- Redoxaktivität von Huminstoffen sowie
- Stabilisierung von kolloidalen Suspensionen (z.B. reaktive Nanopartikel).

Bibliographic description

Ulf Trommler

Influence of humic substances on chemical reactions in treatment of contaminated water

University of Leipzig, Doctoral Thesis

134 pages, 43 Figures, 16 Tables, 213 Citations

Abstract:

The present thesis examines the effects of dissolved humic substances on chemical reactions concerning the treatment of contaminated water. The variety of chemical reactions studied included I) oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons with potassium permanganate, hydrogen peroxide and Fenton reagent, II) reductive dechlorination of chlorinated hydrocarbons with nanoscale zero valent iron, III) chlorination of polycyclic aromatic hydrocarbons, IV) acid-catalyzed and base-mediated hydrolysis. A general conclusion about the influence of humic substances on chemical reactions can not be drawn. However, the following key factors for the possible effects of dissolved humic substances were identified:

- sorption of organic substances,
- complexation of inorganic, potentially catalytic species,
- quenching of reactive species,
- redox activity of humic substances,
- stabilization of colloidal suspensions (reactive nanoparticles).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2003 bis November 2006 am UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Umwelttechnologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke und Herrn Dr. J. Pörschmann angefertigt. Die Dissertation wurde im Rahmen des Stipendienprogramms der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke und Herrn Dr. J. Pörschmann vom UFZ – Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH sowie Frau Prof. Dr. B. Schulze von der Universität Leipzig danke ich in besonderem Maße für die Überlassung des Themas, die intensive Betreuung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 8

2 THEORETISCHER TEIL 10

2.1 Verfahren zur Grund- und Abwasserreinigung 10

2.2 Eigenschaften von Huminstoffen 12

2.2.1 Huminstoffe als Sorbens für hydrophobe Schadstoffe 15

2.2.2 Huminstoffe als Reaktionspartner 17

2.3 Mechanismen der betrachteten chemischen Reaktionen 18

2.3.1 Oxidation von organischen Schadstoffen mit Permanganat 18

2.3.2 Oxidation organischer Schadstoffe mit klassischen und modifizierten Fenton-Systemen 21

2.3.3 Dechlorierung von Schadstoffen mit nanoskaligem elementaren Eisen 23

2.3.4 Chlorierung von organischen Schadstoffen 27

2.3.5 Hydrolyse von organischen Schadstoffen 28

3 EXPERIMENTELLER TEIL 30

3.1 Materialien und Chemikalien 30

3.1.1 Huminstoffe und deren Reinigung 30

3.1.2 Aromatische Kohlenwasserstoffe 31

3.1.3 Chlorkohlenwasserstoffe 32

3.1.4 Herstellung von nanopartikulärem Fe(0) 33

3.1.5 Sonstige Chemikalien 33

3.2 Analysenmethoden und physikalisch-chemische Verfahren 34

3.2.1 Gaschromatographie 34

3.2.2 Ionenchromatographie 35

3.2.3 Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an Huminstoffen und Polymeren mittels SPME 35

3.2.4 Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid 36
3.2.5 Bestimmung des Fe(0)-Gehaltes 36
3.3 Versuchsdurchführung 37
3.3.1 Experimente zur Oxidation von PAK 37
3.3.1.1 Oxidation mit Kaliumpermanganat 37
3.3.1.2 Oxidation mit Wasserstoffperoxid 38
3.3.1.3 Oxidation mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz 39
3.3.2 Oxidation mit katalytischem Fenton-Reagenz 39
3.3.3 Reduktive Dechlorierung von CKW an Fe(0)-Kolloiden 40
3.3.4 Chlorierung von PAK 42
3.3.5 Basisch mediierte Hydrolyse von CKW 42
3.3.6 Sauer katalysierte Hydrolyse von Essigsäureoktylester 43
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 44
4.1 Sorptionskoeffizienten der PAK an Roth-HA und Nafion® 44
4.2 Oxidation von PAK in Gegenwart von DOM 46
4.2.1 Oxidation von PAK mit $KMnO_4$ 49
4.2.1.1 Oxidation in Gegenwart von Roth-HA 49
4.2.1.2 Oxidation in Gegenwart von Nafion 54
4.2.2 Oxidation von PAK mit H_20_2 56
4.2.2.1 Oxidation in Gegenwart von Roth-HA 56
4.2.2.2 Oxidation in Gegenwart verschiedener HA-Chargen 59
4.2.2.3 Oxidation in Gegenwart von Modellpolymeren 60
4.2.3 Oxidation von PAK mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz 62
4.3 Katalytische Fenton-Prozesse 65
4.3.1 Einfluss des pH-Wertes und der Konzentration von Fe(III), H_2O_2 und DOM 65
4.3.2 Einfluss der Art des Komplexbildners 69
4.3.3 Einfluss der Sorption an Huminstoffen 70

4.4 Reduktive Dechlorierung von CKW mit nanoskaligem Eisen in Gegenwart von DOM 72

4.4.1 Dechlorierung von Tetrachlormethan 73

4.4.2 Dechlorierung von Trichlorethylen 81

4.4.3 Dechlorierung von 1,1,1,2-Tetrachlorethan 82

4.4.4 Dechlorierung von Lindan 85

4.5 Chlorierung von PAK 87

4.6 Hydrolyse 95

4.6.1 Basisch mediierte Hydrolyse von TeCA und Lindan 95

4.6.2 Sauer katalysierte Hydrolyse von Essigsäureoktylester 99

5 ZUSAMMENFASSUNG 106

6 LITERATURVERZEICHNIS 110

7 ANHANG 125

A: Tabellenverzeichnis 125

B: Abbildungsverzeichnis 126

C: Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen 130

D: Verzeichnis der verwendeten Symbole und Indizes 133

1 Einleitung

In den Industrienationen wie der Bundesrepublik Deutschland stellen regionale Grundwasserverunreinigungen durch unkontrollierte Ablagerung von umweltgefährdenden organischen und anorganischen Abfallstoffen ein ernstzunehmendes Problem dar. Auf längere Sicht sind Ernährungsbasis und Gesundheit einer weiter wachsenden Bevölkerung gefährdet. Es wird seitens des Umweltbundesamtes geschätzt, dass bundesweit mindestens 50000 Altlasten-Verdachtsflächen existieren, wobei ca. 10 % davon als dringend sanierungsbedürftig eingestuft werden. Die Erkundung, Bewertung und Realisierung von Maßnahmen zur Sanierung erfordern einen interdisziplinären Ansatz [Thome-Komiensky 1990]. Zur Sanierung dieser Umweltschäden wird eine breite Palette von chemischen, physikalisch-chemischen und biologischen Verfahren angewendet. Nicht zuletzt auf Grund eines sensibilisierten Umweltbewusstseins gewinnen sowohl traditionelle als auch innovative umwelttechnologische Verfahren zur Reinigung kontaminierter Grund-, Oberflächen- und Abwässer zunehmend an Bedeutung.

Die Anwendung einer geeigneten Sanierungsvariante ist häufig mit einem erheblichen Wissensdefizit zum Ablauf der chemischen und physikalischen Prozesse unter realen Sanierungsbedingungen verbunden [Betts 1998]. Daher ist es wichtig, das komplexe System kontaminiertes Grundwasser durch einen integrativen Ansatz unter Einbeziehung von bisher vernachlässigten, jedoch ubiquitär vorkommenden Wasserinhaltsstoffen, zu betrachten. Neben den zu beseitigenden Schadstoffen sind in den Wässern aquatische Huminstoffe in Konzentrationen von bis zu 5 ppm vorhanden, deren Bedeutung für den Ablauf von Sanierungsmaßnahmen bisher weitgehend unbekannt ist. Neben gelösten organischen Stoffen (DOM) sind in Aquiferen auch partikuläre organische Stoffe (POM) im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,2 Ma% (2000 ppm) vorhanden.

Bekanntlich besitzen Huminstoffe auf Grund ihres Komplexierungsverhaltens gegenüber hydrophoben organischen als auch anorganischen Schadstoffen eine hohe Umweltrelevanz hinsichtlich deren Transport, Toxizität und Bioverfügbarkeit [Frimmel et al. 2002]. Die aquatischen Huminstoffe üben dabei primär eine mobilisierende Vehikelwirkung aus. Die partikulären, bodenstämmigen Huminstoffe wirken dagegen vorrangig als Schadstoffsenke.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf diesen, bisher nur ungenügend beachteten Forschungsgegenstand: Die Rolle von intrinsischen Huminstoffen – inklusive von Huminstoffen, die gezielt den zu behandelnden Wässern zugegeben werden können – auf die Verläufe und die Kinetiken von ausgewählten Wasserbehandlungsmethoden, welche im theoretischen Teil dieser Arbeit überblicksmäßig behandelt werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf aktuellen Sanierungsansätzen aus den Bereichen der ISCO-Verfahren (*in-situ*

chemical oxidations), den AOP (advanced oxidation processes) sowie den ISCR-Verfahren (*in-situ* chemical reductions) unter Verwendung von nano-partikulären Reduktionsmitteln. Der Einfluss dieser *in-situ* Verfahren steigt seit Anfang der 1990er Jahre stetig an. Mit Hilfe von *in-situ* Verfahren werden heute etwa 25 % der Grundwassersanierungsfälle behandelt [EPA 2003]. Diese Arbeit ordnet sich damit sinnvoll in die weltweit von legislativer Seite geforderte Einführung und Kontrolle innovativer Sanierungsverfahren ein.

Als Schadstoffklassen wurden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) ausgewählt, die in den Megasites Bitterfeld und Zeitz als Hauptschadstoffe vorkommen [Kopinke et al. 2002a]. Die anthropogene Emission von PAK, die den Eintrag aus natürlichen Quellen um Größenordnungen überschreiten kann [Dahlgren et al. 2003], ist mit industriellen Aktivitäten wie der Vergasung/Verflüssigung fossiler Brennstoffe sowie der Asphalt-, Koks- und Teerproduktion verbunden [Gustafsson et al. 1997]. Zur abiotischen Sanierung von PAK-belasteten Standorten haben sich traditionelle oxidative Verfahren bewährt [Gates-Anderson et al. 2001]. Die persistenten chlororganischen Verbindungen mit TCE (Trichlorethylen) als weit verbreitetem Vertreter, die im Untergrund häufig als eigene Phase (NAPL, nonaqueous phase liquids) vorliegen, üben sogar in geringen Konzentrationen eine mutagene und kanzerogene Wirkung aus [Xu et al. 1997]. Als geeignete Sanierungsstrategie für CKW-kontaminierte Grundwässer hat sich die reduktive Dechlorierung etabliert. Die unter den anoxischen Bedingungen entstehenden Reaktionsprodukte geringeren Chlorierungsgrades sind meist weniger toxisch und leichter biologisch abbaubar [Dror et al. 2005].

Die umfassende Bearbeitung der Thematik, der Rolle von Huminstoffen bei chemischen Verfahren zur Grund- und Abwasserreinigung, ist vielschichtig. Zum Studium der Bedeutung von Huminstoffen sind folgende Schwerpunkte zu beachten: Sorption von organischen Schadstoffen an gelösten und partikulären Huminstoffen, Komplexierung von anorganischen mineralischen Bestandteilen an Huminstoffen, Quenchfunktion von Huminstoffen für reaktive Spezies sowie Reduktionswirkung von Huminstoffen beispielsweise bei dem Recycling von Fe(III) zu Fe(II) bei Fenton-Prozessen.
Im Rahmen der Arbeit nimmt die Frage der Auswirkung der Sorption von organischen Schadstoffen an gelösten Huminstoffen auf die Reaktion des Sorbates einen besonderen Stellenwert ein. Bislang wurde in Fachkreisen angenommen, dass Organika im sorbierten Zustand vor dem Angriff reaktiver Spezies geschützt werden. In jüngerer Zeit wurden in der Literatur auch gegensätzliche Befunde beschrieben. Auf der Basis eines besseren Verständnisses der durch die Huminstoffe beeinflussten, komplexen Vorgänge können Sanierungsmaßnahmen optimiert werden. Durch gezielte Zugabe von Huminstoffen können deren vielschichtige Eigenschaften aktiv ausgenutzt werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Verfahren zur Grund- und Abwasserreinigung

Die Bedrohung der natürlichen Regenerierungsfähigkeit der Ressource Wasser erfordert deren schonende Nutzung sowie deren Sanierung. Die Erarbeitung umweltfreundlicher, innovativer Lösungen für die Eindämmung und Beseitigung diffuser und punktueller Einträge von Schadstoffen in die Lebensgrundlage Wasser ist derzeit weltweit ein dringendes Erfordernis. Von lokaler Bedeutung sind Standorte im Raum Zeitz und Bitterfeld [Schirmer et al. 2006]. Generell sollte bei der Grundwasserreinigung der Quellensanierung gegenüber der Begrenzung der Abstromfahne, deren Länge im Bereich einiger hundert Meter liegen kann [Teutsch et al. 1997], der Vorrang eingeräumt werden. Chlorierte Kohlenwasserstoffe haben deutschland- und weltweit als Targetschadstoffe die höchste Priorität [EPA 2006] (Abb. 2-1).

Abb. 2-1: Vergleich der Schadensfälle in Deutschland und USA nach Häufigkeit des jeweiligen Schadstoffs

Bei der Reinigung kontaminierter Grundwässer sind Besonderheiten wie:

- die hohe Verdünnung der Schadstoffe im ppm- bis hin zum ppb-Maßstab;
- die niedrige und nicht zur Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit nutzbare Temperatur von 10-15°C;
- die Anwesenheit von Huminstoffen, gelösten Salzen und von potenziellen Katalysatorgiften besonders im anaeroben Milieu;

- die Gefahr der Bildung von ebenfalls toxikologisch bedenklichen Intermediaten

zu beachten. Letztere bilden sich auf Grund der oftmals unvollständigen Reaktion unter den nicht kontrollierbaren Bedingungen im Aquifer. Als Beispiele können Vinylchlorid aus der partiellen Reduktion von Trichlorethen (TCE) oder Chlorphenole aus unvollständiger Oxidation von Chlorbenzolen genannt werden.

Neben der Anwendung von etablierten - allerdings betriebskostenintensiven - *ex-situ* pump & treat Verfahren (P&T) [Mackay und Cherry 1989] gewinnen *in-situ* Verfahren, bei denen aktive Sorbenzien bzw. Reagenzien direkt in den kontaminierten Grundwasserleiter eingebracht werden, zunehmend an Bedeutung. Eine moderne Variante dieser passiven *in-situ* Technologien, die nach Einbringen der Sorbenzien und Reagenzien ohne nennenswerte Betriebskosten ablaufen, sind die vom kontaminierten Grundwasser durchströmten sogenannten reaktiven Wände (permeable reactive barriers, PRB) [Gillham und O'Hannesin 1994, Teutsch et al. 1996], deren Effizienz besonders für Schadensfälle mit chlorierten Ethenen und unter Verwendung von metallischem Eisen (zero valent iron, ZVI) belegt ist. Hierbei fallen schwerpunktmäßig Kosten für die Installation und das Monitoring an.

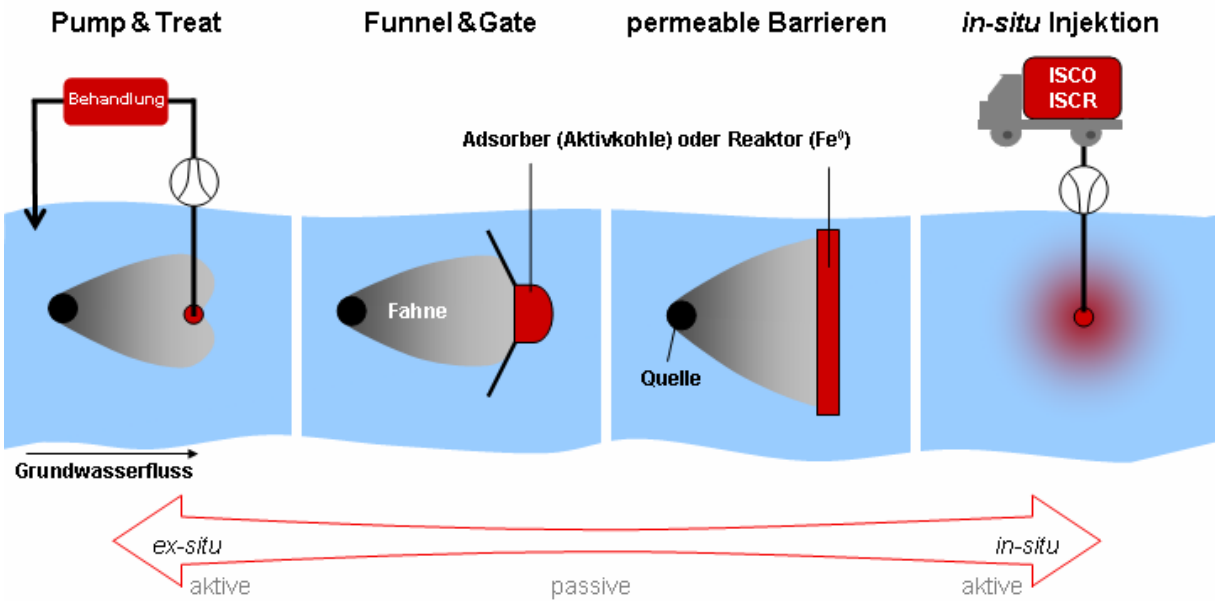


Abb. 2-2: Gegenüberstellung bestehender ex-situ und in-situ Verfahren zur Grundwasserreinigung

Ein Sonderfall der PRBs sind „funnel & gate"-Systeme, bei denen das kontaminierte Grundwasser zunächst fokussiert und anschließend dekontaminiert wird. Im Rahmen von BMBF-geförderten Netzwerken wie SAFIRA und RUBIN wurden in Deutschland mehrere pilotmaßstäbliche oder full-scale Reinigungswände errichtet. Die Investitionskosten von PRBs mit ZVI oder Aktivkohle sind jedoch sehr hoch, so dass aktuelle Weiterentwicklungen von der Errichtung von großen Bauwerken absehen. Eine elegante Variante der *in-situ* Sanierung besteht darin, Sorbenzien und Reagenzien in kolloidaler Form in den Aquifer zu

injizieren. Dabei ist es wünschenswert, die Kombination von Immobilisierung und Mobilisierung der Kolloide steuern zu können.

Aus technologischer Sicht gibt es zur Dekontamination von Wässern viele innovative Ansätze und Verfahrenskombinationen. Maßgeschneiderte Aktivkohlen, Zeolithe und Carbon Nanotubes [Fugetsu et al. 2004] mit multivalenter Funktion können beispielsweise die Funktion eines Katalysators mit klassischen Sorptionseigenschaften vereinen [Mackenzie et al. 2005b]. Dabei ist die Inhibierungstoleranz gegenüber hydraulischen und hydrochemischen Veränderungen im Aquifer besonders relevant. Weiterhin können flüchtige Schadstoffe durch Strippen in die leichter zu behandelnde Gasphase überführt werden. Aus chemischer Sicht sind Oxidations-, Reduktions- und Hydrolysereaktionen zur Dekontamination organisch belasteter Wässer etabliert [Kopinke et al. 2003], wobei jede der genannten Reaktionen Vor- und Nachteile aufweist. Besondere Bedeutung zur Dekontamination organischer Belastungen haben in letzter Zeit die AOP (advanced oxidation processes) erlangt, die weitgehend auf der Reaktion mit dem stark oxidierend wirkenden Hydroxylradikal beruhen ([Lindsey et al. 2003] und dort zitierte Literatur). Zur Dekontamination von Wässern, die mit biologisch nicht abbaubaren, anorganischen Schadstoffen (Hg, Cd, As, Cr(VI)) belastet sind, werden Fällungs-, Membran- und Sorptionsverfahren angewandt [Zoumis et al. 2000].

Es existiert eine umfangreiche Fachliteratur zum Mechanismus und zur Kinetik von Oxidations-, Reduktions- und Hydrolyse-Modellsystemen (Kapitel 2.3) mit dem Ziel der Degradation organischer Schadstoffe. Die Applikation der durch Laborversuche gewonnenen Erkenntnisse auf Realsysteme erscheint häufig problematisch, da wesentliche Parameter, die die Effizienz der praktischen Sanierungsmaßnahme erheblich beeinflussen, nicht vollständig abgebildet werden können. Ein beim Studium von chemischen Reaktionen zur Grundwasserreinigung bisher weitgehend vernachlässigter Aspekt ist die Rolle der allgegenwärtigen aquatischen Huminstoffe. Die gewonnenen Erkenntnisse können bei der gezielten Zugabe von Huminstoffen bei Grundwassersanierungsverfahren zur Erhöhung der Effizienz dieser Methoden beitragen. Daher sollen nachfolgend die wesentlichen Eigenschaften von Huminstoffen überblicksmäßig dargestellt werden.

2.2 Eigenschaften von Huminstoffen

Huminstoffe als Forschungsgegenstand haben in den „klassischen“ Disziplinen wie Boden- und Agrarchemie sowie Umweltwissenschaften seit Jahrzehnten einen festen Platz. Auf Grund ihrer vielfältigen Wirkungsweisen und Funktionen als Sorbenzien für Schadstoffe sowie Reagenzien in chemischen Reaktionen hat sich eine Erweiterung der Palette von Forschungs- und Applikationsfeldern vollzogen. Aktuelle Schwerpunkte ergeben sich aus der Signifikanz von Huminstoffen bei Natural Attenuation Prozessen ([Bockelmann et al. 2003,

Conte et al. 2005, Filz et al. 2001] und darin zitierte Literatur) sowie bei der Erarbeitung moderner Sanierungstechnologien ([Stempvoort et al. 2002] und darin zitierte Literatur).

Gemäß ihres Vorkommens wird zwischen pedogenen und aquagenen Huminstoffen unterschieden, wobei letztere in autochthone, aus dem Phytoplankton stammend, und allochthone, aus pflanzlichen Resten bzw. terrestrischen Abbauprodukten resultierende Huminstoffe untergliedert werden können [Steinberg et al. 2003]. Zur Beschreibung der Genese von Huminstoffen werden aufbauende Reaktionspfade wie beispielsweise die Polymerisation von Phenolen und abbauende Reaktionspfade wie beispielsweise die Hydrolyse oder die Oxidation von natürlichen Polymeren wie Lignin diskutiert [Ziechmann 1980]. In der Huminstoffchemie hat sich die operationell definierte Einteilung gemäß ihrer Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren und Laugen bewährt. Fulvosäuren (FA) sind über den gesamten pH-Bereich, Huminsäuren (HA) nur in verdünnten Laugen löslich, während Humin in beiden Medien unlöslich ist. Beim Übergang von Fulvosäuren zu Huminsäuren und weiter zum Humin nehmen Kondensationsgrad, Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC), sowie Molekulargewicht zu. Die Aufklärung von Bestandteilen der polymeren Huminstoffe erlaubt Rückschlüsse auf die Ausgangsstoffe sowie die Humifizierungspfade [Ziechmann 1980]. Zur Strukturaufklärung von Huminstoffen dienen spektrometrische Methoden wie die Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR) und die Massenspektroskopie (MS) sowie chemische und thermoanalytische Verfahren [Fievre et al. 1997, Sutton und Sposito 2005, Zhang et al. 1999].

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden verschiedene modellhafte Ansätze zur strukturellen Beschreibung von Huminstoffen entwickelt, von denen beispielhaft das Modell nach Schulten (Abb. 2-3) dargestellt ist. Huminstoffe werden als ein Netzwerk von aromatischen Ringen, die durch flexible Kohlenstoffketten miteinander verknüpft sind, beschrieben. Gegenüber anderen natürlichen Polymeren (Proteine, Nukleinsäuren) verfügen Huminstoffe über keine reguläre Struktur. Im polymeren Grundgerüst sind eine Vielzahl von funktionellen Gruppen (Alkohol-, Amid-, Amino-, Carboxyl-, Phenol- und Chinon-Gruppen) kovalent gebunden [Ziechmann 1980]. Aktuellen Erkenntnissen zufolge bestehen Huminstoffe aus diversen, relativ niedermolekularen Bausteinen, die über hydrophobe Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen supramolekulare Assoziate bilden [Piccolo 2002, Piccolo und Conte 1999, Sutton und Sposito 2005].

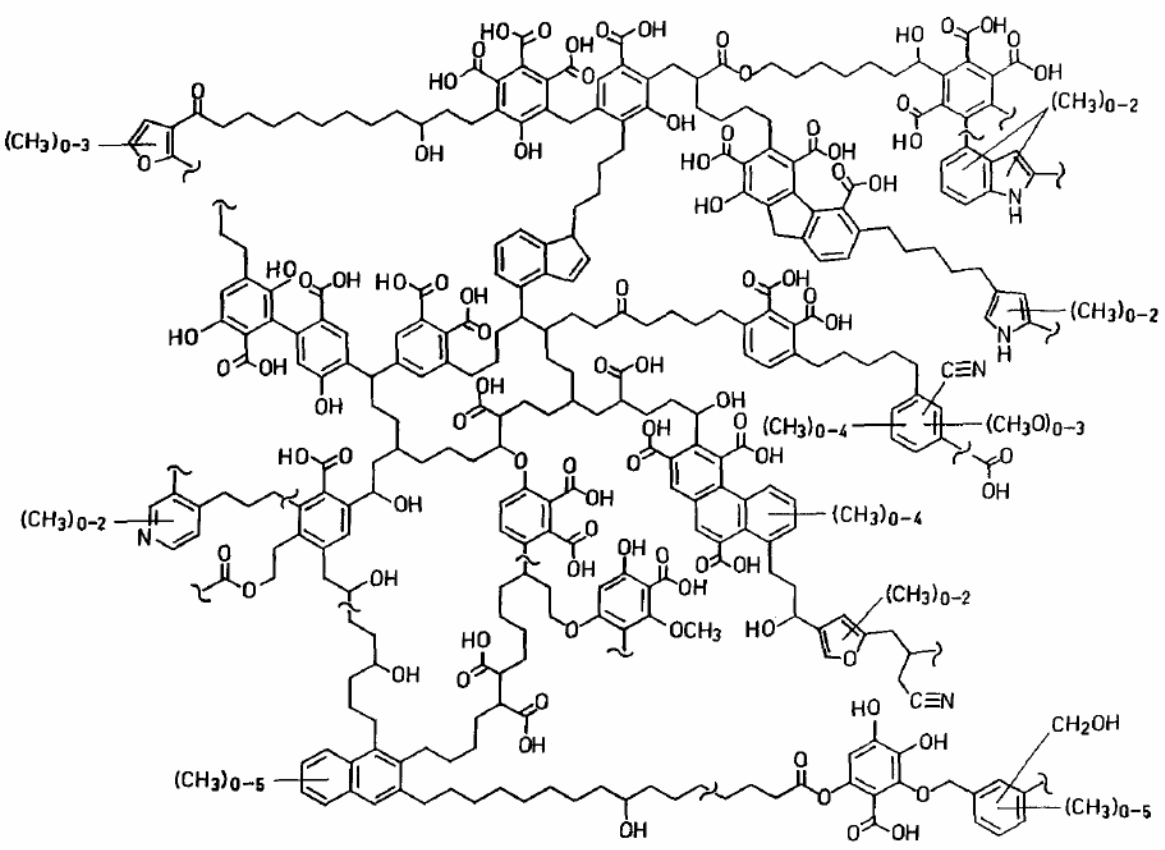


Abb. 2-3: Strukturmodell einer Huminsäure nach Schulten [Schulten 1999]

Auf Grund ihrer bivalenten Fähigkeit, sowohl Metallionen zu chelatisieren als auch Organika über hydrophobe Strukturbestandteile zu sorbieren, besitzen Huminstoffe eine außerordentliche Bedeutung für Transportverhalten, toxikologisches Verhalten, Bioverfügbarkeit und Metabolisierung von organischen und anorganischen Xenobiotika ([Barbour et al. 2005, Ritchie und Perdue 2003] und dort zitierte Literatur). Beispielsweise können aquatische Huminstoffe anhand ihrer Vehikelwirkung zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit von organischen Verbindungen beitragen, gleichfalls aber als Schadstoffsenke in Böden wirken. Funktionalisierte Organika, insbesondere Phenole sowie primäre Amine, sind weiterhin in der Lage, mit Huminstoffen gebundene Reste (bound residues) zu bilden, d.h. kovalente Bindungen mit dem polymeren Huminstoffmolekül einzugehen [Park et al. 1999].

Neben der Relevanz von Huminstoffen in natürlichen Kreisläufen und Prozessen gewinnen Huminstoffe zunehmend in anthropogen gesteuerten Prozessen an Bedeutung. Das Hauptinteresse bisheriger Untersuchungen wurde jedoch weitgehend durch toxikologische Fragestellungen bestimmt. Beispielsweise können gelöste aquatische Huminstoffe bei der Trinkwasserchlorierung mutagene und kanzerogene Verbindungen bilden [Chow 2006] (Kapitel 2.3.4). Obwohl für die umweltrelevante Wirkung von Huminstoffen in natürlichen Prozessen bereits eine umfangreiche Fachliteratur existiert, ist deren Einfluss auf oxidative und reduktive Sanierungsprozesse noch weitgehend ungeklärt. Auf der Basis derartiger Unter-

suchungen soll die Rolle von Huminstoffen bezüglich Reaktionsumsätzen und –kinetik sowie der Bildung von Intermediaten aufgeklärt werden. Die Huminstoffe werden in diesem Rahmen sowohl als Sorbenzien als auch als Reaktionspartner [Lloyd und Lovley 2001] betrachtet. Huminstoffe können aus Leonardit mittels verdünnter Alkalilauge kostengünstig extrahiert werden. Im internationalen Sprachgebrauch hat sich der Begriff Leonardit für Weichbraunkohlen, die reich an Huminstoffen (bis zu 85 %) sind und das Stadium einer Braunkohle noch nicht erreicht haben, etabliert. Als Beispiele können einheimische, junge Braunkohlen oder die verwandten Oxihumolite [Vesela und Kubal 2005] genannt werden. Auf Grund ihrer starken Ähnlichkeit zu anderen naturbelassenen terrestrischen Huminstoffen (z.B. aus Torflagern) können diese kohlestämmigen Huminstoffe im Sinne einer „green chemistry“ als Naturstoffe und nicht als Chemikalien betrachtet werden.

2.2.1 Huminstoffe als Sorbens für hydrophobe Schadstoffe

Ein umfassender Überblick zur Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen (HOC) an HS ist in [Georgi 1998, Schlebaum et al. 1998, Tang und Weber 2006, Weber et al. 2006] sowie dort zitierter Literatur dargestellt. Für die Sorption von hydrophoben Organika sind vornehmlich unspezifische Wechselwirkungen verantwortlich [Kopinke et al. 2001b, Poerschmann und Kopinke 2001], während Chelatisierungs- und Ionenaustauschprozesse über polare funktionelle Gruppen des HS für die Wechselwirkung zu anorganischen sowie polaren organischen Spezies dominant sind. Die Stärke der Sorption wird vorwiegend mit Hilfe des Sorptionskoeffizienten K_{DOM} beschrieben.

$$K_{DOM,i} = \frac{c_{sorb,i}}{c_{frei,i} c_{DOM}} = \left(\frac{c_{gesamt,i}}{c_{frei,i}} - 1 \right) \frac{1}{c_{DOM}} \qquad \text{Gl. 2-1}$$

$c_{frei,i}$, $c_{sorb,i}$ sowie $c_{gesamt,i}$ sind die Konzentrationen der Komponente i im freien, im reversibel sorbierten Zustand sowie die Gesamtkonzentration jeweils bezogen auf das Wasservolumen [kg/l]. c_{DOM} symbolisiert die Konzentration des eingesetzten DOM. Zur experimentellen Bestimmung der Sorptionskoeffizienten gibt es eine Vielzahl von etablierten Methoden wie Fluoreszenz-Löschung (FQT), Dialyse, Headspace-Analyse, Umkehrphasen-Flüssigkeits-chromatographie (reversed phase high pressure liquid chromatography, RP-HPLC), Festphasen-Extraktion (SPE), Löslichkeitserhöhung sowie Kombinationen der Verfahren.

Das Sorptionsgleichgewicht darf bei den verwendeten Verfahren nicht gestört werden. Alle genannten Methoden besitzen jedoch mehr oder weniger große Nachteile. So stört die Sorption der Analyten an der Dialysemembran das Dialysesystem. Die auf der Fluoreszenz-Löschung basierende Methode ist beispielsweise auf fluoreszierende Analyten und auf die Messung von Einzelkomponenten beschränkt [Kopinke et al. 2001a].

Ende der neunziger Jahre wurde am UFZ in Leipzig der Einsatz der Festphasen-Mikroextraktion (SPME) zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen entwickelt und validiert [Pawliszyn 1999, Poerschmann et al. 1997]. Der Kerngedanke besteht darin, dass eine mit einer stationären Polymerphase (z.B. Polydimethylsiloxan oder Polyacrylat) belegte SPME-Faser nur den frei gelösten Anteil des Analyten erfasst, jedoch nicht den am gelösten Huminstoff sorbierten Anteil und damit die Berechnung von Sorptionskoeffizienten nach Gleichung 2-1 erlaubt. Im Gegensatz zum Fluoreszenz-Quenchen wird beim SPME-Ansatz die Aktivität, nicht die Konzentration der Komponente gemessen [Kopinke et al. 2002b]. Die Vorteile der Methode sind die Anwendbarkeit auf sowohl partikuläre als auch gelöste Huminstoffe und die Anwendbarkeit auf eine breite Palette organischer Schadstoffe sowie Multikomponenten-Systeme.

Die Triebkräfte für die Sorption von hydrophoben Analyten am Huminstoff bilden der Entropiegewinn des Systems und die Affinität zwischen Sorptiv und Sorbens (z.B. van-der-Waals-Wechselwirkungen) [Kopinke et al. 2002b]. Das Sorptionsgleichgewicht stellt sich innerhalb von 1–2 h ein. Dabei wurde ein zweiphasiger Verlauf der Sorption beobachtet [Kopinke et al. 2002b]. Der größte Teil der Gleichgewichtsbeladung wurde während weniger Minuten erreicht. Gelöste Huminstoffe zeigen im Gegensatz zu partikulären keine Desorptionshysterese [Chiou et al. 2000].

In der Fachliteratur gibt es eine Vielzahl von Ansätzen anhand derer versucht wird, die Sorptionskoeffizienten von hydrophoben Verbindungen an HS mittels Multiparameter-Ansätzen zu interpretieren bzw. vorherzusagen [Niederer et al. 2006, Poole und Poole 1996]. Eine einfache, jedoch sehr effiziente Methode der Vorausberechnung von Sorptionskoeffizienten auf der Basis von Löslichkeitsparametern nach Hildebrand für das Sorptiv und Sorbens ist in [Georgi und Kopinke 2002, Kopinke et al. 1995a] dargestellt.

Das spezifische Komplexierungsverhalten der Huminstoffe für organische Schadstoffe eines weiten Hydrophobizitäts- und Reaktivitätsbereiches sowie von anorganischen Schadstoffen hat zur Entwicklung von „maßgeschneiderten“ Huminstoffen durch chemische Modifizierungen geführt. Beispielhaft soll die Einführung kovalent gebundener, reduzierter Schwefelspezies in das polymere Huminstoffgerüst mit dem Ziel der irreversiblen Bindung von ionischen Hg-Spezies erwähnt werden [Hesterberg et al. 2001]. Neben einer gezielten Modifizierung der Sorptionseigenschaften gewinnen zunehmend Ansätze zur Steuerung der Reaktionseigenschaften von Huminstoffen an Bedeutung [Weber et al. 2006]. Diese Bemühungen harmonieren dabei mit der Nutzung von Huminstoffen als Aktivierungsmittel bzw. als Katalysator bei der aktiven *in-situ* Sanierung.

2.2.2 Huminstoffe als Reaktionspartner

Durch Lovley und seinen Arbeitskreis wurde gezeigt, dass HS bei Redoxreaktionen unter anoxischen *in-situ* Bedingungen als Elektronen-Shuttle eine essentielle Rolle spielen [Lovley et al. 2000]. Darüber hinaus wurde beim Studium abiotischer Reduktionen organischer Schadstoffe die reduzierende Wirkung von HS dokumentiert [Kappler und Haderlein 2003]. Gegenüber technischen Redoxreaktionen haben Redoxreaktionen, die durch Huminstoffe auf natürlichem Wege mediiert werden, den Vorteil der geringen Anfälligkeit der Huminstoffe gegenüber Biodegradation, ihres naturnahen nichttoxischen Charakters sowie ihrer geringen Kosten. Die Redoxeigenschaften der HS werden vor allem auf den Gehalt an chinoiden Gruppen zurückgeführt [Lovley 2001, Perminova et al. 2005, Struyk und Sposito 2001]. Methodische Untersuchungen mit der Modellsubstanz Anthrachinon-2,6-disulfonsäure bzw. der elektrochemisch reduzierten Anthrahydrochinon-2,6-disulfonsäure sowie weiteren chinoiden Verbindungen bestätigen diese Hypothesen [Kappler und Haderlein 2003, Tratnyek et al. 2001]. Eine interessante Kombination der Nutzung von Redoxeigenschaften und der Ausbildung von kovalenten Bindungen mit reaktiven organischen Schadstoffen stellt die Reduktion von Nitroaromaten mit HS als Reaktionspartner zu primären aromatischen Aminen dar. Nachfolgend können diese Amine, deren Potenzial zur Ausbildung von gebundenen Resten bekannt ist [Park et al. 1999], durch Reaktion mit den HS entweder abiotisch gebunden [Hofstetter et al. 2006] oder enzymatisch [Mantha et al. 2001] abgebaut werden. Dieser Prozess ist jedoch eher bei der Sanierung von Böden relevant.

Es existiert eine umfangreiche, in ihrer prinzipiellen Aussage homogene Fachliteratur zum Zusammenhang zwischen der Bioverfügbarkeit und dem Transport von organischen Kontaminanten (Vehikelwirkung des DOM) einerseits und ihrer Sorption an gelösten Huminstoffen andererseits [Chiou et al. 2000, Lindsey et al. 2003, Weber und Kim 2005]. Im Gegensatz dazu gibt es nur wenige, überdies noch kontroverse Befunde zur Wirkung der Sorption von organischen Schadstoffen an gelösten Huminstoffen auf den Verlauf von chemischen Sanierungsmaßnahmen. Die Vermutung liegt nahe, dass am Huminstoff sorbierte Verbindungen vor dem Angriff reaktiver Spezies geschützt sind. Diese Annahme wird beispielhaft anhand der Hydrolyse von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäureestern [Perdue 1983], der Fenton-induzierten Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von DOM [Lindsey und Tarr 2000c] bestätigt und kann auf biologische Abbauprozesse erweitert werden [Nam und Alexander 2001].

Im Gegensatz zu dieser Lehrmeinung wirkt DOM bei der Oxidation von 1-Naphthol mit O_2 zu Hydroxynaphthochinonen beschleunigend [Karthikeyan und Chorover 2000]. Diese Stimulation beruht möglicherweise auf der Eigenschaft des DOM, als Elektronenshuttle wirken zu können. In analoger Weise werden die Oxidation von Pentachlorphenol mit Per-

oxosulfat [Fukushima und Tatsumi 2006, Rismayani et al. 2004], die photoinduzierte Dechlorierung des hydrophoben Pestizides Mirex [Burns et al. 1997] und die Kondensation von Hydrazin und 4-Dimethylaminbenzaldehyd [Klavins et al. 2001] durch gelöste Huminstoffe stimuliert. Bei der Mn-katalysierten Ozonisierung von Atrazin wurde ein Optimum der Konzentration gelöster Huminstoffe bezogen auf die Umsätze der Reaktion beobachtet [Ma und Graham 1999]. Der Einfluss von gelösten HS beruht demnach auf dem Zusammenspiel von beschleunigenden und quenchenden Effekten, die in Abhängigkeit von der Konzentration der Huminstoffe unterschiedliche Anteile aufweisen.

2.3 Mechanismen der betrachteten chemischen Reaktionen

Eine gezielte Steuerung von Sanierungsmaßnahmen erfordert ein umfangreiches mechanistisches Verständnis der zugrunde liegenden chemischen Reaktionen. Zu diesem Zwecke sollen nachfolgend die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Oxidations-, Reduktions- und Hydrolysereaktionen überblicksartig dargestellt werden.

2.3.1 Oxidation von organischen Schadstoffen mit Permanganat

Oxidationsverfahren zur Reinigung kontaminierter Wässer und Abwässer sind seit über 100 Jahren etabliert. Eine jüngere Weiterentwicklung stellen die sogenannten ISCO-Verfahren (*in-situ* chemical oxidation) mit der Fokussierung auf eine Sanierung des Grundwasserleiters bzw. des Untergrundes dar, die insbesondere für die Quellensanierung kontaminierter Grundwässer und Böden eingesetzt werden [Lowe et al. 2002]. Für ISCO-Verfahren und für die oxidative Abwasseraufbereitung steht eine breite Palette von Oxidationsmitteln zur Verfügung. Neben dem Einsatz konventioneller Oxidationsmittel wie Permanganat, Persulfat und Wasserstoffperoxid (Tab. 2-1) gewinnen in den letzten Jahren die AOP-Methoden, die auf der Generierung reaktiver Hydroxylradikale beruhen, bei der Dekontamination organisch belasteter Grund- und Abwässer an Bedeutung. Bedeutsam für den Verlauf von Oxidationsreaktionen ist das Standardredoxpotenzial E^0 des jeweiligen Oxidationsmittels, welches die Triebkraft des Elektronentransfers zwischen dem betrachteten Redoxpaar und dem Redoxpaar H_2/H^+ beschreibt.

Zwischen der Differenz der Standardreduktionspotenziale der beteiligten Redoxpaare und der Änderung der freien Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G$), die ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion darstellt, besteht folgender einfacher Zusammenhang:

$$\Delta_R G = -zF(E_i^0 - E_j^0) \qquad \text{Gl. 2-2}$$

z symbolisiert die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante 96,5 $kJV^{-1}mol^{-1}$. Neben der thermodynamischen Triebkraft für eine Reaktion spielt die Reak-

tionskinetik und damit die Aktivierungsenergie eine entscheidende Rolle dafür, ob eine Reaktion unter Feldbedingungen genutzt werden kann. Die Reaktionskinetik ist von vielen Parametern wie der Temperatur, dem pH-Wert, der Konzentration von Analyt und Oxidationsmittel, der Ionenstärke sowie dem Vorhandensein von Quenchern des reaktiven Oxidationsmittels abhängig.

Tab. 2-1: Standardelektrodenpotenziale E^0 einiger Oxidationsmittel

Redoxpaar	Standardelektroden-potenzial E^0 [V]
Fluor/Fluorid	3,1
Hydroxylradikal/Hydroxid	2,8
Sulfatradikal/Sulfat	2,5
Ozon/Sauerstoff	2,1
Persulfat/Sulfat	2,0
Wasserstoffperoxid/Wasser	1,8
Permanganat/Braunstein	1,7
Chlor/Chlorid	1,4
molekularer Sauer-stoff/Wasser	1,2

Das bis weit in die 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts zur Trinkwasseraufbereitung verwendete Permanganat wird heutzutage im Rahmen von ISCO-Verfahren auf Grund geringer Kosten, der leichten Handhabbarkeit, der Fähigkeit zur vollständigen Mineralisierung organischer Kontaminanten sowie der verhältnismäßig hohen Stabilität über einen weiten pH-Bereich und der gegebenen Mobilität im Aquifer eingesetzt [ITRC 2005, Mumford et al. 2005]. Bei technischen Prozessen wird häufig auf $NaMnO_4$ (S_W = 40 Ma%) zurückgegriffen, da es gegenüber $KMnO_4$ (S_W = 4 Ma%) eine wesentlich höhere Wasserlöslichkeit besitzt und damit mehr Flexibilität in Hinblick auf das Injektionsvolumen bei ISCO-Anwendungen bietet [Gates-Anderson et al. 2001]. Innovative, umweltfreundlichere Ansätze beziehen z.B. die heterogen-katalysierte Oxidation mittels Permanganat, das im Aquifer an aktivem Mangandioxid [Shaabani et al. 2004b] oder Tonen [Shaabani et al. 2004a] immobilisiert wird, ein. Bei der Applikation von Permanganat ist analog zu anderen nichtselektiven Oxidationsmitteln zu bedenken, dass eine Vielzahl von organischen und anorganischen Verbindungen wie aquatische Huminstoffe, reduzierte Metall- und Schwefel-

Spezies oder autochthone Mikroorganismen ebenfalls als Senke wirken können und damit den notwendigen Bedarf an Oxidationsmittel erhöhen.

Das „mineralische Chamäleon“ wechselt in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe die Farbe von violett für Permanganat(VII), nach grün für Manganat(VI), nach blau für Hypomanganat(V) und schließlich nach braun für Braunstein(IV) oder auch Manganit [Hollemann und Wiberg 1995]. Braunstein bildet zugleich das Reaktionsendprodukt im praktisch relevanten pH-Bereich zwischen 3,5 und 12 und führt zu Ablagerungen im Aquifer [Siegrist et al. 2002]. Unterhalb des Bereiches führt die Reduktion zu Mn(II) und oberhalb zu Mn(VI).

Die Oxidation der PAK mittels Permanganat fand bisher kein erhöhtes Interesse, vermutlich wegen der Tatsache, dass Benzol durch Permanganat nicht schnell oxidierbar ist. In analoger Weise ist die Degradation von Methyltertiärbutylether (MTBE), das über eine hohe lokale Bedeutung als Schadstoff verfügt, schwierig. Gegenüber AOP ist bei der permanganat-induzierten Oxidation von MTBE eine um 2-3 Größenordnungen niedrigere Oxidationsgeschwindigkeit dokumentiert [Damm et al. 2002]. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Oxidation von nichtaktivierten (Naphthalin, Phenanthren) und aktivierten (9-Methylanthracen, Acenaphthylen, trans-Stilben) PAK mit Permanganat untersucht werden. STIL nimmt eine Sonderstellung innerhalb dieser PAK-Palette ein: Wie bereits in [Brown et al. 2003] dokumentiert, ist Permanganat in der Lage, olefinische C=C-Bindungen schnell zu oxidieren. Bei der Oxidation von Olefinen und Aromaten mit $KMnO_4$ dominieren drei Reaktionsmechanismen: a) die Addition an eine olefinische Doppelbindung, b) die Abstraktion von H-Atomen und c) die Elektronentransferreaktion [Waldemer und Tratnyek 2006]. Es gibt eine Vielzahl von Studien zur Oxidation von chlorierten Ethenen mit Permanganat [Huang et al. 2001, Hunkeler et al. 2003, Lee et al. 2003, Yan und Schwartz 2000, Yan und Schwartz 1999], die den Mechanismus der elektrophilen [3+2]-Cycloaddition an eine olefinische Doppelbindung, die über eine erhöhte Ladungsdichte verfügt, beschreiben. Aromatische Doppelbindungen sind auf Grund der Delokalisierung der Elektronen weniger reaktiv als aliphatische Doppelbindungen.

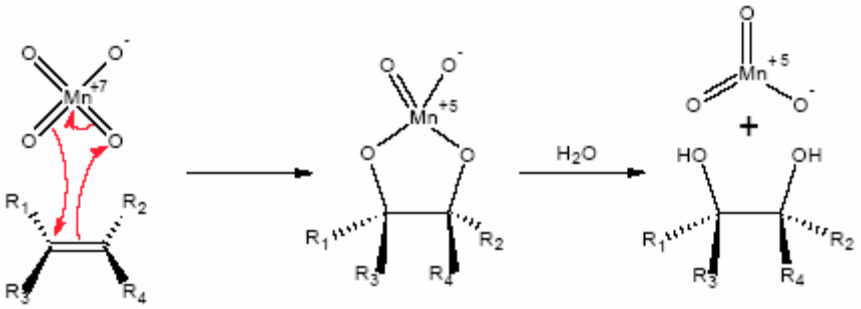


Abb. 2-4: Oxidation einer olefinischen Doppelbindung mit MnO_4^- [Vollhardt 1995]

In Abbildung Abb. 2-4 ist die [3+2]-Cycloaddition von Permanganat an ein Olefin schematisch dargestellt: Nach dem elektrophilen Angriff des Oxidationsmittels bildet sich zunächst ein π–Komplex. Der zyklische Übergangszustand hydrolysiert zum syn-Diol des entsprechenden Olefins und Hypomanganat(V), welches instabil ist und schließlich zu Braunstein MnO_2 und Mangat(VI) disproportioniert. Das gebildete Diol kann durch einen Überschuss an Permanganat leicht weiter oxidiert und die C-C-Bindung gespalten werden. Über Intermediate wie Ketone und Aldehyde können die eingesetzten Olefine vollständig zu CO_2 und H_2O mineralisieren.

2.3.2 Oxidation organischer Schadstoffe mit klassischen und modifizierten Fenton-Systemen

Oxidationsverfahren, die auf der Wirkung der reaktiven, jedoch unselektiven OH-Radikale beruhen, gewinnen in den letzten Jahren bezüglich des vollständigen Abbaus von organischen Schadstoffen in Grund-, Oberflächen- und industriellen Abwässern ständig an Bedeutung. Typische Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit OH-Radikalen liegen bei $k = 10^7\text{-}10^9\ M^{-1}s^{-1}$ für Alkane und bei $k = 10^9\text{-}10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$ für Olefine bzw. Aromaten [Buxton et al. 1988]. Diese Befunde weisen auf eine teilweise diffusionskontrollierte Reaktion hin. In der Fachliteratur werden vielfältige Varianten dieser AOP diskutiert. Zu diesen Systemen zählen die Kombination von H_2O_2/Fe(II), O_3/H_2O_2, O_3/UV, O_3/H_2O_2/UV, H_2O_2/Festphasenkatalysator, H_2O_2/UV sowie die Einbeziehung von Ultraschall und Übergangsmetallen bzw. -metalloxiden.

Das klassische Fentonreagenz, bestehend aus einer Lösung eines Fe(II)-Salzes und H_2O_2, ist in der Lage, Hydroxylradikale $OH^\bullet$ zu generieren [Haber und Weiss 1934] und auf diesem Weg eine breite Palette von organischen Schadstoffen zu mineralisieren [Neyens und Baeyens 2003, Pignatello et al. 2006, Ray et al. 2003, Shemer et al. 2006]. Die bei der Fenton-Reaktion primär ablaufenden Reaktionen sind:

$$H_2O_2 + Fe(II) \rightarrow Fe(III) + HO^\bullet + OH^- \qquad \text{Gl. 2-3}$$

$$H_2O_2 + Fe(III) \rightarrow Fe(II) + HO_2^\bullet + H^+ \qquad \text{Gl. 2-4}$$

$$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O \qquad \text{Gl. 2-5}$$

$$Fe(II) + HO^\bullet \rightarrow Fe(III) + OH^- \qquad \text{Gl. 2-6}$$

$$Fe(III) + HO_2^\bullet \rightarrow Fe(II) + O_2 + H^+ \qquad \text{Gl. 2-7}$$

$$Fe(II) + HO_2^\bullet + H^+ \rightarrow Fe(III) + H_2O_2 \qquad \text{Gl. 2-8}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \text{Gl. 2-9}$$

Bei Vorliegen von Fe(II) und H_2O_2 im äquimolaren Verhältnis und einer damit verbundenen quantitativen Umsetzung von H_2O_2 wird von stöchiometrischen Bedingungen gesprochen. Die Reaktion verläuft bis zum vollständigen Verbrauch von Fe(II) (Gl. 2-3). Bei der stöchiometrischen Fenton-Reaktion spielt die Regenerierung von Fe(II) (Gl. 2-4, Gl. 2-7) keine Rolle.

Liegt Fe(II), wie bei technischen Anwendungen üblich, im deutlichen Unterschuss im Vergleich zu H_2O_2 vor, muss für die vollständige Umsetzung von H_2O_2 das gebildete Fe(III) zu Fe(II) regeneriert werden. Das Redoxsystem Fe(II)/Fe(III) wirkt unter diesen Bedingungen bei der Zersetzung von H_2O_2 als Katalysator. Die Rückbildung von Fe(II) bildet den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, da Gl. 2-4 einige Größenordnungen langsamer als Gl. 2-3 abläuft. Der optimale pH-Wert für die katalytische Fenton-Reaktion liegt bei ca. 3 [Kwon et al. 1999, Pignatello et al. 2006]. Demzufolge ist die Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden auf Grund ihres nahezu neutralen Charakters und der hohen Pufferkapazität mittels der klassischen Fenton-Reaktion schwierig.

Der Hauptgrund für die geringe Reaktivität bei neutralem pH-Wert ist durch die geringen Löslichkeiten der Fe(III)-Hydroxide und –Oxyhydroxide, die das Recycling zu Fe(II) inhibieren, gegeben. Um das Fe(III) in Lösung zu halten, wurden verschiedene Komplexierungsmittel wie Aminocarboxylate, polyhydroxylierte Aromaten oder heterozyklische Carboxylate getestet [Sun und Pignatello 1993, Sun und Pignatello 1992]. Außerdem ist es möglich, Porphyrin [Nakagaki et al. 2004, Rismayani et al. 2004], Phthalocyanin [Fukushima und Tatsumi 2006] und tetraamido-makrozyklische Liganden (TAML, [Gupta et al. 2002]) zu verwenden. Für die nichttoxischen, relativ oxidationsbeständigen Fe(III)-TAML-Komplexe wurde eine besonders hohe katalytische Aktivität bei der Oxidation von Chlorphenolen mit H_2O_2 nachgewiesen [Gupta et al. 2002, Horwitz et al. 1998]. Dabei konnten weder chlorierte Dioxine und Furane, die über eine hohe Resistenz gegenüber einem biologischen Abbau verfügen, noch andere toxische Metabolite detektiert werden.

Prinzipiell kann ein Ligand die Reaktion des Komplexes durch folgende Effekte beeinflussen [Pignatello 1992]: Ligandenfeldeffekte mit Auswirkungen auf das Redoxverhalten des Eisens, die Einschränkung der Fähigkeit des Eisens, H_2O_2 zu binden und die Konkurrenz zwischen Ligand und Substrat um das Oxidationsmittel.

Die Reaktionen Gl. 2-5 und Gl. 2-6 stellen unerwünschte Quenchreaktionen für OH-Radikale dar. Für die Regeneration von Fe(II) können neben überschüssigem H_2O_2 (Gl. 2-4) und $HO_2^{\bullet}$-Radikalen (Gl. 2-7) auch weitere Reaktionspartner wie z.B. redoxaktive Edukte bzw. Intermediate (Gl. 2-12) zur Verfügung stehen.

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \quad \text{Gl. 2-10}$$

$$HO^{\bullet} + C_6H_6 \rightarrow (OH)C_6H_6^{\bullet} \quad \text{Gl. 2-11}$$

$$R^{\bullet} + Fe(III) \rightarrow Fe(II) + R^{+} \quad \text{Gl. 2-12}$$

$$2\ R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R \quad \text{Gl. 2-13}$$

$$R^{\bullet} + Fe(II) + H^{+} \rightarrow Fe(III) + RH \quad \text{Gl. 2-14}$$

Der Abbau organischer Verbindungen wird durch den Angriff der OH-Radikale durch H-Abstraktion (Gl. 2-10) oder durch eine Addition an ein sp^2-hybridisiertes C-Atom, d.h. an einen Aromaten oder ein Olefin (Gl. 2-11), eingeleitet. Für die Addition an Doppelbindungen von Aromaten bzw. Alkenen wurden höhere Geschwindigkeitskonstanten als für die H-Abstraktion gefunden [Tang und Tassos 1997]. Die gebildeten organischen Radikale $R^{\bullet}$ können einer Oxidation (Gl. 2-12), einer Reduktion (Gl. 2-14), einer Rekombination (Gl. 2-13) bzw. einem weiteren Angriff von OH-Radikalen unterliegen.

Das System $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ kann ebenfalls als Reduktions- und Oxidationsmittel gegenüber Fe(III) und Fe(II) wirken. In Gegenwart von Sauerstoff regeneriert $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ nicht nur H_2O_2, sondern ist in den katalytischen Zyklus involviert. Verglichen mit der Reaktivität von Hydroxylradikalen ist $HO_2^{\bullet}$ wenig reaktiv und seine korrespondierende Base, das Superoxidradikal $O_2^{\bullet-}$, ist als freies Radikal praktisch unreaktiv [Sun und Pignatello 1992].

Infolge der unselektiven Natur reagieren Hydroxylradikale mit einer Vielzahl von organischen Schadstoffen, woraus sich eine universelle Anwendung ergibt. In der Literatur werden Benzoesäure, Propanol, Methanol und Natriumazid als typische Hydroxylradikalquencher aufgeführt [Lindsey und Tarr 2000c]. Auf Grund des elektrophilen Charakters von OH-Radikalen wird die Reaktivität durch elektronenspendende Gruppen (α-OH und α-OR) erhöht bzw. durch elektronegative Substituenten am C-Atom (z. B. Carboxyl- und Carbonylgruppen) erniedrigt. Die Reaktivität gegenüber polyhalogenierten, insbesondere aliphatischen Verbindungen ist gering [Haag und Yao 1992].

2.3.3 Dechlorierung von Schadstoffen mit nanoskaligem elementaren Eisen

Im Rahmen der praktischen Realisierung von permeablen Sorptions- und Reaktionsbarrieren im Grundwasserleiter erlangte nullwertiges Eisen (ZVI) als preiswertes und effektives Reduktionsmittel (E^0 = -0.44 V) eine herausragende Stellung [Dries et al. 2005, Gillham und O'Hannesin 1994].

Die reduktive Dechlorierung an einer Fe(0)-Oberfläche kann grundsätzlich durch drei Reaktionsmechanismen beschrieben werden. Zu diesen zählen der direkte Elektronentransfer von der metallischen Oberfläche zum CKW, die Reduktion durch an der Oberfläche gebundenes Fe(II) und eine durch den bei der Eisenkorrosion gebildeten Wasserstoff bewirkte Umsetzung des CKW [Matheson und Tratnyek 1994]. Es dominieren die beiden erstgenannten Eliminierungsmechanismen.

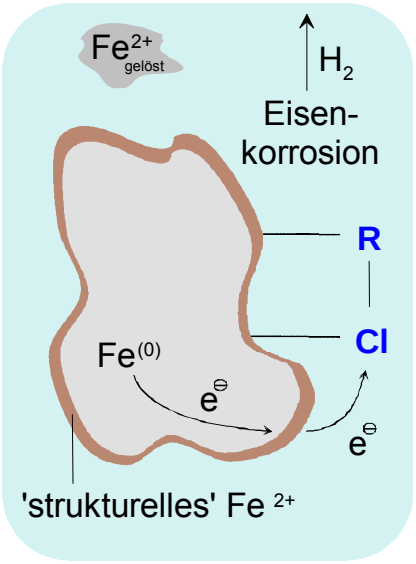


Abb. 2-5: Dechlorierung von CKW an Fe(0)-Partikeln

Die mit der Dechlorierung assoziierte Korrosion des Fe(0) generiert eine sich ständig reproduzierende Schicht von Fe(II)- und Fe(III)-Spezies auf der Fe(0)-Oberfläche. Dieses gebildete „strukturelle“ Eisen trägt hauptsächlich zur Dechlorierung bei [Sivavec und Horney 1995]. Die Eisenkorrosion und die Dechlorierung von CKW an metallischem und strukturellem Eisen sind Konkurrenzreaktionen und prinzipiell mit Hilfe der sich anschließenden Gleichungen zu beschreiben.

$$Fe(0) + 2\,H_2O \rightarrow Fe(II) + 2OH^- + H_2 \qquad \text{Gl. 2-15}$$

$$Fe(0) + H_2O + R\text{-}Cl \rightarrow Fe(II)_{strukturell} + OH^- + R\text{-}H + Cl^- \qquad \text{Gl. 2-16}$$

$$2\,Fe(II)_{strukturell} + R\text{-}Cl + H^+ \rightarrow Fe(III)_{gelöst} + R\text{-}H + Cl^- \qquad \text{Gl. 2-17}$$

Nach der Sorption des CKW an der Fe(0)-Oberfläche ist der direkte Elektronentransfer (Gl. 2-16) der dominierende Reaktionsmechanismus. Mit geringerem Chlorierungsgrad der Intermediate ist eine ebenfalls sinkende Reaktionsgeschwindigkeit dokumentiert [Liu et al. 2005]. Die Dechlorierungsreaktion hängt weiterhin von der Vorbehandlung des Fe(0), seiner spezifischen Oberfläche, dem pH-Wert [Tamara und Butler 2004], der Ionenstärke [Hernandez et al. 2004, Su und Puls 2004] sowie der Natur des Reaktionspartners [Miehr et al. 2004] ab. In einer aktuellen Arbeit postuliert Lowry, dass nicht der Übergang Fe(0) → Fe(II) sondern Fe(II) → Fe(III) die Triebkraft der CKW-Reduktion bestimmt [Liu und Lowry 2006].

Der fortschreitende Korrosionsprozess und das strukturelle Eisen erzeugen Fe(II)- und Fe(III)-Ionen, die Eisenoxide, -hydroxyoxide und -hydroxycarbonate wie Magnetit (Fe_3O_4), Hematit (α-Fe_2O_3), Goethit (α-FeOOH), Lepidocrit (γ-FeOOH), Siderit ($FeCO_3$) usw. bilden können. Die damit verbundene Verockerung der Fe(0)-Oberfläche führt zu ihrer Desaktivierung [Bichara 1986]. Diese Fe-Minerale können als Elektronenakzeptoren für

Fe-reduzierende Bakterien dienen [Gerlach et al. 2000]. Der bei der Korrosion gebildete H_2 kann im Gegensatz dazu als Elektronendonator für mikrobielle Abbauprozesse wirken [Novak et al. 1998, Yu et al. 2006].

Im komplexen Aquifersystem ist gleichfalls die Belegung der Fe(0)-Oberfläche durch aquatische Huminstoffe zu beachten [Keum und Li 2004, Xie und Shang 2005]. In [Tratnyek et al. 2001] wurde dokumentiert, dass der Inhibierungseffekt von hydrophoben Huminsäuren auf die Dechlorierung von Tetrachlorkohlenstoff größer als bei polareren Fulvosäuren ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dechlorierung von Perchlorethylen (PCE) wird erst bei hohen Konzentrationen von DOM oberhalb 100 ppm signifikant erniedrigt, vermutlich auf Grund von konkurrierenden Sorptionseffekten [Dries et al. 2004]. Tenside wirken in diesem Zusammenhang sehr ähnlich [Alessi und Li 2001].

Mit Hilfe von mikro-ZVI mit einer Partikelgrößenverteilung von 100 – 1000 µm gelang die passive *in-situ* Dechlorierung einer breiten Palette von aliphatischen chlorierten Kontaminanten, auch gesättigter CKW [Lowry und Johnson 2004, Orth und Gillham 1996] sowie von chlorierten Herbiziden [Eykholt und Davenport 1998]. Die Dechlorierung mit Eisen führt meist zum Auftreten von partiell chlorierten, toxikologisch relevanten Nebenprodukten wie cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) und Vinylchlorid (VC) bei der Dechlorierung von TCE und PCE. Im Idealfall entstehen lediglich Ethan und Ethen [Liu et al. 2005]. Die Dechlorierung aromatischer CKW ist auf Grund der größeren energetischen Barriere des Einelektronenüberganges ($R\text{-}X + e^- \rightarrow {}^{\bullet}RX$) im Gegensatz zu aliphatischen CKW nicht möglich. Aktuelle innovative Ansätze unter Verwendung von H_2 als Reduktionsmittel und des Einsatzes von Edelmetallkatalysatoren, die in der Lage sind, aromatische CKW zu dechlorieren, sind in [Kopinke et al. 2002a] dargestellt. Das Hauptproblem dieser Katalysatorsysteme stellen Katalysatorgifte wie sulfidische Verbindungen dar. Die Desaktivierung des Katalysators kann beispielsweise durch eine Imprägnierung der Partikel mit Silikonöl reduziert werden [Battke 2005].

Grundlagenuntersuchungen haben gezeigt, dass Metall-Nanopartikel auf Grund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen und den hohen Oberflächenenergien völlig andere Eigenschaften als größere Partikel (z.B. Lotus-Effekt, Sorption an Carbon Nanotubes, etc.) aufweisen können [Choudhary und Goodman 2005]. Es liegt also nahe, die positiven Eigenschaften, die Nanopartikel aufweisen, auch in der Umwelttechnologie auszunutzen. Dabei spielen die erhöhte Reaktivität und eventuell veränderte Selektivitäten eine Rolle. Von besonderem Vorteil sollte die Injizierbarkeit kolloidaler Suspensionen sein. Nach Einspülen und Sedimentation ließe sich so eine permeable Reaktionsbarriere errichten. Die wichtigste Voraussetzung ist allerdings die hinreichende Mobilität der Partikel unter Aquiferbedingungen. Die toxikologische Signifikanz von Nanopartikeln ist für Umweltanwendungen unbe-

dingt abzuklären und wird aktuell weltweit intensiv erforscht ([Dunphy Guzman et al. 2006, Jia et al. 2005] und dort zitierte Literatur). Besonders interessant für umwelttechnologische Aspekte erscheint nanoskaliges Fe(0) (NZVI), das kolloidal suspendiert werden kann und neben der hohen spezifischen Oberfläche im Gegensatz zu Reagenzien in Lösung eine leichte Abscheidung mittels Magnetoseparation gestattet. Diese Eigenschaft kann auch auf bimetallische Nanopartikel mit Fe als Trägermaterial übertragen werden [Elliott und Zhang 2001]. Ungeklärt sind hier die Fragestellungen zum Schutz der Kolloide vor Katalysatorgiften, vor allem reduzierten Schwefelverbindungen.

Es gibt mehrere Synthesewege für NZVI, von denen der gebräuchlichste die Reduktion von Fe-Salzen mit Natriumborhydrid $NaBH_4$ in wässriger Lösung ist [Liu et al. 2005]. Die dabei erhaltenen Fe(0)-Kolloide stehen prinzipiell sowohl für *ex-situ* als auch *in-situ* Anwendungen zur Verfügung. Neben der Dechlorierung von organischen Substanzen spielt NZVI heute auch für die Reduktion von anorganischen Spezies wie Arsenit und Arsenat bei der Grundwassersanierung eine wichtige Rolle [Kanel et al. 2006].

Die direkte Injektion von suspendierten Fe(0)-Kolloiden in den kontaminierten Grundwasserleiter setzt deren Mobilität voraus. Sedimentoberflächen im Grundwasserleiter sind vorrangig negativ geladen. Partikel mit positiver Oberflächenladung, wie Metallpartikel, absorbieren somit leicht am Aquifermaterial. Natürlich vorkommende anorganische Kolloide werden z.B. durch Sorption an HS stabilisiert [Buffle et al. 1998]. Die Oberflächenladung der Kolloide kann mit Hilfe von HS von positiv nach negativ transformiert werden. Durch die elektrostatische Abstoßung zwischen der Aquiferoberfläche und den Kolloiden sowie den Kolloiden untereinander werden Sedimentation und Agglomeration der Partikel unterdrückt. Es resultiert eine erhöhte Mobilität, die die Verteilung der Kolloide in Abhängigkeit von der Ionenstärke [Kretzschmar und Sticher 1997] über für Sanierungsmaßnahmen sinnvolle Strecken gewährleistet [Mackenzie et al. 2006]. Studien im technischen Maßstab versuchten diesen Effekt durch die Zugabe von Tensiden und synthetischen Polymeren zu erreichen, was allerdings sehr kostenintensiv ist [Tungittiplakorn et al. 2005].

Für den Einfluss von HS auf die Reaktivität von NZVI existieren bislang kaum Erkenntnisse, so dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Fokus auf dieser Fragestellung lag. Weiteres Anwendungspotenzial bietet der Einsatz kolloidaler Aktivkohle[1] und die Kombination dieser mit Fe(0) bzw. Pd [Kopinke et al. 2005, Mackenzie et al. 2006].

[1] Unter kolloidaler Aktivkohle wird eine durch Feinmahlung erhaltene Charge von Aktivkohlepartikeln verstanden, die suspendierbar sind und stabile Kolloidlösungen liefern [Dissertation A. Schierz, Universität Leipzig, in Bearbeitung].

2.3.4 Chlorierung von organischen Schadstoffen

Bekanntlich stellt die Chlorierung eine sehr effektive Methode zur Desinfizierung von Wässern dar. Das seit Beginn des 20. Jahrhunderts primär verwendete gasförmige Chlor wird zunehmend durch Hypochlorit substituiert. Auf Grund der vom pH-Wert abhängigen Gleichgewichte (Gl. 2-18 - Gl. 2-21) stellt unterchlorige Säure im pH-Bereich zwischen 2 und 7 die dominierende Chlorspezies dar [Merkel et al. 1998].

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows H^+ + Cl^- + HOCl \qquad \text{Gl. 2-18}$$

$$K_{Cl_2} = \frac{[H^+][Cl^-][HOCl]}{[Cl_2]} = 3{,}94 \cdot 10^{-4} M^2 \text{ bei 25°C [Connick und Ghia 1959]} \qquad \text{Gl. 2-19}$$

$$HOCl \leftrightarrows H^+ + OCl^- \qquad \text{Gl. 2-20}$$

$$K_{HOCl} = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} = 4{,}0 \cdot 10^{-8} M \text{ bei 25°C [Lide 1996]} \qquad \text{Gl. 2-21}$$

Wässrige Chlorlösungen repräsentieren eine Mischung aus molekularem Chlor, Salzsäure HCl und hypochloriger Säure (HOCl, $pK_{S,HOCl} = 7{,}6$) mit den korrespondierenden Anionen. Mit Ausnahme von HCl reagieren diese Cl-Spezies mit organischen Verbindungen über Additions-, Oxidations- und vor allem elektrophile Substitutionsreaktionen [Oyler et al. 1983, Tretyakova et al. 1994].

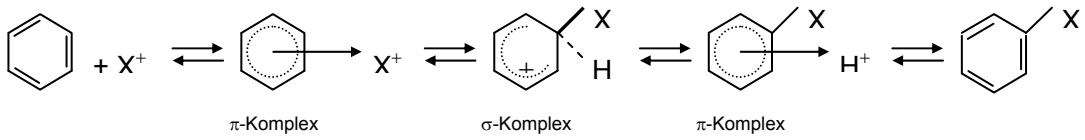


Abb. 2-6: Elektrophile Substitution an aromatischen Kohlenwasserstoffen

X^+ symbolisiert in Abb. 2-6 das partiell positiv geladene Chloratom im Chlormolekül ($^{(+)}Cl\text{-}Cl^{(-)}$), welches als Elektrophil angreift. Es resultiert zunächst ein π-Komplex, bei dem das aromatische System erhalten bleibt. Im zweiten Reaktionsschritt geht der π-Komplex in einen σ-Komplex über. Dieses Areniumion delokalisiert 4 π-Elektronen über 5 C-Atome. Durch die Abspaltung eines Protons rearomatisiert und stabilisiert sich das halogenierte Intermediat. Zur Aktivierung der elektrophilen Substitution werden häufig Lewis-Säuren eingesetzt.

In früheren Studien wurde der Einfluss von gelösten HA auf die Chlorierung von mit PAK verunreinigtem Wasser untersucht [Johnsen und Gribbestad 1988]. Dabei wurden zwei

natürliche Wässer mit niedrigem und hohem TOC-Gehalt (bis 10 mg/l) verglichen. Nach einem vollständigen Verbrauch der HOCl im HA-reichen System wurden im Gegensatz zu dem System mit niedrigem TOC-Gehalt keine chlorierten Produkte der PAK gefunden. Nach den Autoren ist dieser Effekt darauf zurückzuführen, dass die Wechselwirkungen zwischen PAK und HA die Effizienz und bzw. oder den Mechanismus der Reaktion von HOCl und PAK beeinflussen [Johnsen und Gribbestad 1988].

Es ist bekannt, dass bei Chlorierungsmaßnahmen natürlicher Wässer mit aquatischen Huminstoffen eine breite Palette von Nebenprodukten wie chlorierte Methane bzw. chlorierte niedermolekulare Carbonsäuren [Yang und Shang 2004] und chlorierte Huminstoffe [Becher et al. 1992, Zhang und Minear 2006] entstehen können, die ein erhebliches kanzerogenes und mutagenes Potenzial aufweisen. Die strukturelle Zusammensetzung und die Konzentration der gebildeten Nebenprodukte hängen wesentlich von der Art und dem Gehalt an funktionellen Gruppen im DOM-Molekül [Lebedev et al. 2004, Rebenne et al. 1996] sowie vom pH-Wert ab. Außerdem besteht ein Zusammenhang zwischen der Mutagenität chlorierter PAK und der Anzahl der aromatischen Ringe sowie dem Chlorierungsgrad [Johnsen et al. 1989].

Neben der toxikologischen Bedenklichkeit auf Grund der Bildung von Nebenprodukten wirken die gelösten Huminstoffe als Senke für die Chlorierungsreagenzien. In jüngster Vergangenheit wurde der Einsatz von Chlordioxid untersucht. Die Bildung von huminstoff-mediierten Nebenprodukten kann dabei vermindert werden [Kull et al. 2006]. Die Chlorierung von PAK in Gegenwart von Huminstoffen wurde in dieser Arbeit als Modellreaktion für eine elektrophile Substitution untersucht. Auf Grund der Anwendung der Chlorierung in der Wasseraufbereitung besitzen diese Untersuchungen darüber hinaus auch eine praktische Relevanz.

2.3.5 Hydrolyse von organischen Schadstoffen

Hydrolysereaktionen besitzen bei Natural Attenuation (NA) Prozessen in natürlichen Wassersystemen eine hohe Umweltrelevanz [Mabey und Mill 1978]. Unter Hydrolysereaktionen werden verschiedene Reaktionstypen wie die Verseifung von Säurederivaten (z.B. Carbonsäureestern bzw. –amiden) oder die basisch mediierte Dehydrochlorierung von CKW zusammengefasst. Eine Besonderheit der Hydrolyse im Vergleich zu Redoxreaktionen besteht in einer größeren Unabhängigkeit von signifikanten Indikatoren wässriger Systeme wie mikrobiellen Populationen, Sonnenlicht und dem chemischen Sauerstoffbedarf. Von hoher Bedeutung sind der pH-Wert sowie das vorliegende Säure-Base-System [Perdue und Wolfe 1983]. Für eine umwelttechnologische Verfahrensentwicklung sind vor allem solche

Hydrolyseverfahren bedeutungsvoll, die sich unter relativ schonenden, naturnahen Bedingungen im ausschließlich wässrigen Milieu durchführen lassen.

Ein allgemeines Geschwindigkeitsgesetz für Hydrolysereaktionen unter Beteiligung von H_2O, H^+ und OH^- kann wie folgt formuliert werden [Ngabe et al. 1993]:

$$\frac{dc_i}{dt} = (k_b c_{OH^-} + k_a c_{H^+} + k_n c_w) c_i + k_{HB} c_{HB} + k_B c_B \qquad \text{Gl. 2-22}$$

k_a, k_b, k_n, k_{HB} und k_B sind die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die basisch mediierte und sauer katalysierte Hydrolyse, für die Neutralreaktion sowie für die allgemeine Säure- und Basenkatalyse. Bei säurestabilen Organika wie HCH kann der Term der Säurekatalyse vernachlässigt werden. Umgekehrt gilt dies für Organika, die gegenüber OH^- unreaktiv sind.

Umwelttechnologisch relevante, abiotische Hydrolysereaktionen in Anwesenheit gelöster Huminstoffe wurden bisher nur vereinzelt in der Literatur beschrieben [Gamble und Khan 1985, Perdue und Wolfe 1982, Prosen und Zupancic-Kralj 2005]. Es wird auf einen komplexen Zusammenhang zwischen der Wirkung von DOM und den Sorptionsphänomenen der zu hydrolysierenden Schadstoffe hingewiesen. Huminstoffe besitzen eine Vielzahl von funktionellen Gruppen, vor allem Carboxyl- und phenolische OH-Gruppen (Kapitel 2.2), die für die allgemeine Säure-Base-Katalyse prädestiniert sind.

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien und Chemikalien

3.1.1 Huminstoffe und deren Reinigung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit fanden die kommerziellen kohlestämmigen Huminsäuren der Firmen Carl Roth GmbH (Karlsruhe, Roth-HA) und der Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, Aldrich-HA) Verwendung. Neben den nativen Chargen der HA wurden deren entaschte Fraktionen eingesetzt. Dazu wurden die HA einer HCl-HF-Behandlung unterzogen, wobei die Konzentration der anorganischen Bestandteile wie Aluminium- und Eisenoxide sowie silikatische Verbindungen auf ein Minimum reduziert wurde.

Zur Reinigung der HA wurden 50 g der entsprechenden HA mit 250 ml einer 0,3 M HF/0,1 M HCl-Lösung versetzt und über Nacht geschüttelt. Nach dem Abzentrifugieren wurde die überstehende Lösung abdekantiert und die Prozedur einmal wiederholt. Der so erhaltene Feststoff wurde mehrfach mit destilliertem Wasser und zweimal mit je 250 ml einer 0,01 M EDTA-Lösung gewaschen. Das erhaltene Zentrifugat wurde so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis durch die Zugabe von $AgNO_3$-Lösung zu entnommenen Aliquoten kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte. [Sanchez-Monedero et al. 2002, Voskamp 2005].

Außerdem wurde ein Oxihumolit (Leonardit) aus der Region um Duchov (Tschechien) [Vesela und Kubal 2005] untersucht. Das HOM dieser jungen Kohlen wurde nach den Standards der IHSS [IHSS 1981] extrahiert.

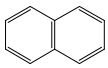
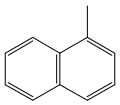
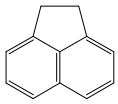
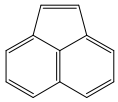
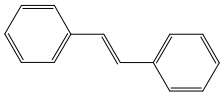
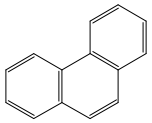
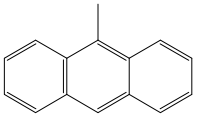
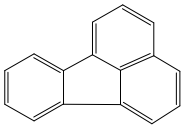
Tab. 3-1: Kohlenstoff- und Aschegehalte luftfeuchter Proben der verwendeten Huminstoffe

	Kohlenstoffgehalt [Ma%]	Aschegehalt [Ma%]
Aldrich-HA (Natriumsalz)[1]	37,8	9,7
Aldrich-HA entascht[1]	58,3	0,8
Oxihumolit-HA	60,7	n.b.
Roth-HA	49,8	7,3
Roth-HA entascht	52,7	0,5

[1] - [Voskamp 2005]

3.1.2 Aromatische Kohlenwasserstoffe

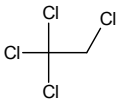
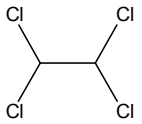
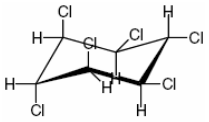
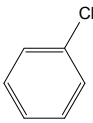
Tab. 3-2: Eigenschaften der verwendeten aromatischen Kohlenwasserstoffe: Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($logK_{OW}$), Löslichkeiten in Wasser (S_W) bei 25°C und chemische Strukturen sowie die bei der GC-MS-Analyse selektierten SIM-Spuren

Name	Abk.	$logK_{OW}$ [-][1]	S_W [ppm][1]	Struktur-formel	SIM-Ion [amu]
Naphthalin	NAPH	3,36	32		128
1-Methylnaphthalin	MNA	3,87	26		142
Acenaphthen	ACE	3,92	3,6		154
Acenaphthylen	ACY	4,07	16		152
trans-Stilben	STIL	4,53	0,29		180
Phenanthren	PHEN	4,46	1,2		178
9-Methylanthracen	MA	4,57	0,26		192
Fluoranthen	FLTH	4,95	0,21		202

[1] - [Syracuse Research Corporation 2004]

3.1.3 Chlorkohlenwasserstoffe

Tab. 3-3: Eigenschaften der verwendeten Chlorkohlenwasserstoffe: Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($logK_{OW}$), Henry-Koeffizienten (K_H), Löslichkeiten in Wasser (S_W) bei 25°C und chemische Strukturen sowie die bei der GC-MS-Analyse selektierten SIM-Spuren

Name	Abk.	$logK_{OW}$ [-][1]	K_H [-][1]	S_W [ppm][1]	Struktur-formel	SIM-Ion [amu]
Dichlormethan	DCM	1,25	0,12	13000		49
Chloroform	CF	1,97	0,14	8000		83
Tetrachlormethan	Tetra	2,83	0,91	800		117
Trichlorethen	TCE	2,42	0,42	1100		95
1,1,1,2-Tetrachlorethan	TeCA	3,03	0,097	1100		131
1,1,2,2-Tetrachlorethan	sTeCA	2,39	0,019	2900		83
γ-1a,2a,3a,4e,5e,6e-Hexachlorcyclohexan	HCH	3,72	$2*10^{-4}$	7,3		181
Chlorbenzol	MCB	2,84	0,13	498		112

[1] - [Syracuse Research Corporation 2004]

3.1.4 Herstellung von nanopartikulärem Fe(0)

Die Herstellung von nanoskaligem Fe(0) erfolgte in Anlehnung an [Wang und Zhang 1997] ausgehend von Fe(II)-Salzen. 2000 ml-Schottflaschen wurden mit destilliertem Wasser gefüllt und für ca. 15 min mit Stickstoff gespült. Nach der Zugabe und vollständigen Lösung von 0,68 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ wurde eine Natriumborhydrid-Lösung (Zugabe von 2,5 ml einer 50 g/l Lösung von $NaBH_4$ in 0,5 M NaOH) in das Reaktionsgefäß zudosiert. Die Bildung der Fe(0)-Kolloide konnte anhand der schnellen Schwarzfärbung beobachten werden.

Die gebildeten Fe-Kolloide wurden mittels starker Permanentmagneten separiert und zweimal mit N_2-gespültem deionisiertem Wasser und einmal mit Ethanol gewaschen. Dabei war eine einsetzende Korrosion der Fe-Kolloide zu erkennen. Die separierten Fe-Kolloide wurden unter Argon-Atmosphäre in einen Rundkolben überführt und im Vakuum getrocknet. Die Lagerung der getrockneten Fe-Kolloide erfolgte ebenfalls unter einer Inertgasatmosphäre (Argon).

Die Darstellung einer zweiten Charge von nanoskaligem Fe(0) verlief nach analoger Prozedur durch Reduktion mit $NaBH_4$ in Anwesenheit von 500 ppm Roth-HA. Alternative Herstellungsmethoden für Fe-Kolloide finden sich beispielsweise bei [Liu et al. 2005, Uegami et al. 2003].

3.1.5 Sonstige Chemikalien

Die verwendeten PAK, CKW, Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4), Lösungsmittel (Methanol, n-Hexan, Toluol), Salze ($NaHCO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na_2SO_4, NaCl, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $KMnO_4$, $TiCl_4$) und sonstigen Chemikalien wie NaOH, $NaBH_4$, Natriumdodezylbenzolsulfonat, H_2O_2, Oktylacetat, Polyacrylsäure (M = 2000 g/mol) und Anthrachinon-2,6-disulfonsäure wurden von der Merck KGaA (Darmstadt) bzw. von Sigma-Aldrich (München) und Nafion® von DuPont (DE, M = 5000 g/mol) bezogen und wiesen den Reinheitsgrad "zur Analyse" auf.

Die Linde AG (Wiesbaden) stellte die technischen Gase (Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Helium, Sauerstoff) mit einem Reinheitsgrad von 5.0 bereit. $Fe(0)^{H2}$ wurde von der Toda Kogyo Europe GmbH (Düsseldorf) bezogen und wies eine BET-Oberfläche A^{BET} = 29,0 m²/g und einen Fe(0)-Anteil von 60 Ma% auf.

3.2 Analysenmethoden und physikalisch-chemische Verfahren

3.2.1 Gaschromatographie

Die Trennung und Identifizierung der organischen Verbindungen erfolgte an den Gaschromatographen GC HP 5890 mit massenspektrometrischer Detektion MSD 5972 und HP 6890 mit MSD 5973 der Firma Agilent Technologies Inc. (Palo Alto, CA). Die Injektionsvolumina reichten von 1 µl für die organischen Extrakte bis hin zu 25 µl für die Headspaceproben bei einem Splitverhältnis von jeweils 1:10. Die Injektortemperatur variierte zwischen 30 und 250°C. Die Temperatur des Detektors lag generell bei 280°C. Als Trägergas diente Helium.

Die temperaturprogrammierten GC-Analysen der PAK erfolgten mit Hilfe der Kapillarsäule HP 5ms (Säulenlänge = 30 m, Innendurchmesser = 0,25 mm, Filmdicke der stationären Phase = 0,25 µm) im selected ion monitoring (SIM) Modus zur Quantifizierung und im Scan-Modus zur Identifizierung der organischen Edukte, Intermediate und Produkte. Es wurde folgendes Programm der GC-Ofentemperatur verwendet: 2 min isothermer Vorlauf bei 50°C, mit einer Aufheizrate von 12 K/min auf 230°C, 2 min isothermer Nachlauf. Die mittels der geräteeigenen Software, HP Chemstation, ausgewerteten SIM-Ionenspuren sind Tab. 3-2 zu entnehmen.

Zur Trennung der flüchtigen kurzkettigen CKW wurde eine Dickfilmkapillare von J&W Scientific (San Jose, CA) DB 624 (30 m, 0,32 mm, 1,8 µm) unter isothermen Bedingungen bei Temperaturen von 25, 30, 35 bzw. 40°C eingesetzt. Die ebenfalls isotherme Detektion der Extrakte von HCH im SIM-Modus verlief bei einer Ofentemperatur von 210°C. Die selektierten Ionenspuren finden sich in Tab. 3-3. Für die Suche nach Nebenprodukten bei der Dechlorierung von HCH wurden zusätzlich verschiedene temperaturprogrammierte Analysen im Scan-Modus durchgeführt.

Die Zusammensetzung der Gasphasen über den wässrigen Reaktionslösungen bezüglich H_2, O_2 und N_2 wurden an einem GC HP 6850 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) untersucht. Die bei 30°C durchgeführten Injektionen von je 50 µl erfolgten auf eine Adsorptionskapillare HP Plot (Divinylbenzol/Ethylenglykoldimethacrylat, 30 m, 0,32 mm, 12 µm). Als Trägergas diente Argon. Zur Datenauswertung wurde ebenfalls die Software HP Chemstation genutzt.

Zur Bestimmung der kurzkettigen Alkane wurde das System GC-14A mit MSD QP1100EX bzw. GC-14A mit Flammenionisationsdetektor (FID) jeweils von der Firma Shimadzu GmbH (Duisburg) herangezogen. Mit Hilfe einer mit TENAX TA 60/80 mesh gepackten Säule (2 m, 3 mm) bzw. DB 1 (30 m, 0,32 mm, 1,8 µm) konnten Methan, Ethan und Ethen bei Zimmertemperatur vom Luftpeak reproduzierbar getrennt werden. Die Injektionsvolumina lagen bei

jeweils 50 µl. Die bei einer Detektortemperatur von 150°C erhaltenen Signale wurden mit der Software Shimadzu NewPac bzw. Class5k ausgewertet.

3.2.2 Ionenchromatographie

Die Analyse der Chloridionen und der freien kurzkettigen Säuren erfolgte an einem Ionenchromatographen DX 600 mit MSQ Thermo Finnigan der Firma Dionex GmbH (Idstein). Der Ionenchromatograph war mit den Trennsäulen IonPac AS 19 und der Vorsäule AG 19 (jeweils d_{innen} = 2 mm), dem Eluentengenerator EG 40 (c_{KOH} = 5-40 mM), dem selbst regenerierenden Suppressor ASRS Ultra II-2mm (I = 38 mA) sowie einem Leitfähigkeitsdetektor CD 20 ausgestattet. Die Dosierung von 25 µl Probe erfolgte jeweils mittels Autosampler AS 50. Als Detektoren kamen die Leitfähigkeitsmesszelle und das MS zum Einsatz. Die geräteeigene Software Chromeleon diente der Auswertung des Detektorsignals.

Zum Schutz des chromatographischen Systems wurden die Proben vor der Analyse aufbereitet. Als erster Aufbereitungsschritt wurden die wässrigen huminstoffhaltigen Proben mittels Spritzenvorsatzfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm von Partikeln befreit. In einem zweiten Schritt wurden durch Festphasenextraktion (SPE) die gelösten hydrophoben Verbindungen entfernt (SPE-Kartusche Dionex OnGuard-RP). Vom gereinigten Eluat wurden die ersten 1,8 ml verworfen (Totvolumen in Spritzenvorsatzfilter und SPE-Kartusche = 1,0 ml), die restlichen 0,7 ml direkt in ein IC-Vial überführt und analysiert.

3.2.3 Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an Huminstoffen und Polymeren mittels SPME

Die Sorptionskoeffizienten der oben charakterisierten aromatischen Kohlenwasserstoffe an gelöster Roth-HA sowie an gelöstem Nafion® DuPont wurden mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) und GC-MS-Analyse ermittelt. Das gegenüber starken Oxidationsmitteln chemisch inerte Nafion bildete eine Referenz zu den sowohl sorptionsaktiven als auch reaktiven HS. Nafion besteht aus Tetrafluorethylenbausteinen mit kovalent inkorporierten Etherbrücken und Sulfonsäuregruppen zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit.

In 40 ml-Vials mit Mininertventilen wurden jeweils 30 ml wässriger Lösungen der PAK ($c_{0,\,PAK}$ = je 100-200 ppb) bei einem konstanten pH-Wert von 7 vorgelegt. Zur Einstellung des Phasengleichgewichtes zwischen den PAK in der Lösung und in der Gasphase wurde die Lösung über 18 h mit einem Magnetrührer gerührt (600 min^{-1}).

Die Bestimmung der Konzentrationen an frei gelösten PAK $c_{frei,PAK}$ erfolgte durch „short-time"-Headspace-SPME an handelsüblichen mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichteten Fasern mit Filmdicken von 7 und 100 µm der Firma Supelco (München) [Poerschmann et al. 1999, Poerschmann et al. 1997]. Dazu wurde der Fiber durch das

Mininertventil des Probenvials eingeführt und für 1 min in der Headspacephase zur Anreicherung der Analyten belassen. Die Detektion der im GC-Injektor bei 280°C desorbierten Analyten fand isotherm bei einer Säulentemperatur von 250°C (HP-5ms, 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm) mit SIM-Datenaufnahme statt. Jede Probe wurde mindestens fünfmal vermessen. Als Standard wurde eine identische wässrige Lösung ohne organische Polymere analysiert.

3.2.4 Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid

Die Bestimmung der Konzentration von H_2O_2 erfolgte mit Hilfe eines spektrometrischen Tests nach [DIN 38409 1987]. Zunächst wurde das Reagenz Titanoxosulfatlösung hergestellt. Anstelle des vorgegebenen Oxalates wurde ca. 1 ml (9,3 mmol) $TiCl_4$ eingesetzt. Diese rauchende, starke Säure wurde in einem Becherglas mit 25 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Die Suspension wurde auf einer Heizplatte mit einem Magnetrührer unter intensivem Rühren vorsichtig bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Danach wurde 1 ml konzentrierte Salpetersäure zugegeben und erneut vorsichtig bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Hierbei entwichen die gebildeten nitrosen Gase. Innerhalb von ca. 1 h entstand eine klare Lösung. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde diese mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 100 ml verdünnt. Die Konzentration an TiO^{2+}-Ionen betrug somit 0,093 mol/l.

Anschließend wurde eine Kalibriergerade zur Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid aufgenommen. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe (c_{H2O2} = 2-100 mg/l) unter Überführung von 2 ml Probe in eine 10 mm-Rechteckküvette und Versetzen derselben mit 0,5 ml der Titanoxosulfatlösung hergestellt. Nach Reaktionszeiten von jeweils 2 min konnte in der wässrigen Lösung eine konstante Extinktion des orange-gelblichen Peroxotitanates am Spektrometer (Spekol 1200) bei 412 nm (Maximum der TiO_2^{2+}-Bande) detektiert werden. Huminstoffhaltige Proben wurden stets gegen eine identische Referenz gemessen.

3.2.5 Bestimmung des Fe(0)-Gehaltes

Für die Bestimmung der spezifischen Aktivitäten und zum Vergleich einzelner Chargen von Fe-Kolloiden war es erforderlich, den genauen Fe(0)-Anteil zu kennen. Dazu wurden von den jeweils eingesetzten Kolloiden Aliquote von ca. 10 mg eingewogen. Nach der Überführung in 250 ml-Glasflaschen, die mit 200 ml argongespültem destillierten Wasser gefüllt waren, erfolgte die Dispergierung für ca. 5 min im Ultraschallbad. Anschließend wurde die Lösung mit 1 M HCl auf pH ca. 1 angesäuert und die Flasche schnell verschlossen. Das enthaltene Fe(0) war nach 1 h vollständig aufgelöst. Anhand des gebildeten H_2, der über GC-WLD-Analyse (Kapitel 3.2.1) detektiert wurde, konnte der Fe(0)-Gehalt der Kolloide berechnet

werden. Ein Mol gebildeter Wasserstoff entspricht dabei einem Mol Fe(0). Die beschriebene Prozedur wurde mindestens dreimal je Fe-Charge wiederholt.

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 Experimente zur Oxidation von PAK

Alle Oxidationsversuche an den untersuchten PAK und Olefinen (NA, MNA, ACE, ACY, STIL, PHEN und MA, Tab. 3-2) wurden in 40 ml-Vials mit aufgesetzten Mininertventilen durchgeführt. Die Dosierung der Komponenten erfolgte aus einer methanolischen Stammlösung (50 ppm pro Analyt). Die Startkonzentrationen der PAK ($c_{0,PAK}$) betrugen 100 bzw. 200 ppb pro Komponente. Um Konkurrenzreaktionen zwischen den Analyten und Methanol um das Oxidationsmittel auszuschließen, wurde das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur abgedampft. Nach etwa 30 min lagen die Komponenten als lösungsmittelfreie Mischkristalle an der Glaswand der Versuchsvials vor. Nachfolgend wurden die Reaktionsgefäße mit destilliertem Wasser bzw. Huminstofflösung vollständig aufgefüllt, so dass die überstehende Gasphase nahezu vollständig verdrängt wurde. Um ein vollständiges Lösen der organischen Verbindungen sicherzustellen, wurden die Proben über Nacht auf einem Horizontalschüttler KS 125 basic (IKA Labortechnik, Staufen) geschüttelt.

Vor Beginn der Reaktion wurden jeweils zwei Nullproben entnommen. Die Zugabe des jeweiligen Oxidationsmittels bildete den Reaktionsstart zum Zeitpunkt t = 0 s. Nach definierten Zeiten wurden je 1 ml Probe mittels gasdichter Glasspritzen entnommen und in 1,5 ml-Vials mit einem vorgelegten Überschuss an Natriumsulfit-Lösung überführt, um die Oxidation zu stoppen. Mit Hilfe einer hochfrequenten Schütteleinheit Vortex Genie 2 (Scientific Industries, NY) konnte der Abbruch der Oxidation im Probenvial innerhalb eines Zeitraumes von ca. 5 s gewährleistet werden. Anschließend wurde das Extraktionsmittel n-Hexan (je 0,2 ml) inklusive der internen Standards (IST) Naphthalin-d_8 und Anthracen-d_{10} (je 500 ppb) zugegeben und wiederum geschüttelt. Nach Extraktionszeiten von mindestens 2 h (für huminstoffhaltige Proben erforderlich) erfolgte die GC-MS-Analyse der Extrakte (Kapitel 3.2.1).

Die beschriebene Vorgehensweise stellt die Standardprozedur für die Durchführung der oxidativen Abbauversuche der PAK dar.

3.3.1.1 Oxidation mit Kaliumpermanganat

Die Experimente zur Oxidation von PAK mit Kaliumpermanganat $KMnO_4$ wurden in destilliertem Wasser sowie in Huminstofflösungen (Roth-HA, c_{DOM} = 100 und 500 ppm) bei einem

pH-Wert von 7 durchgeführt. Die Startkonzentrationen von $KMnO_4$ lagen zwischen 5 und 50 µM. Die Probennahme erfolgte nach 1, 3, 5, 10, 30, 120, 1440 und 4320 min.

Ergänzend zu den beschriebenen Oxidationsversuchen in Gegenwart von gelösten Huminstoffen wurde außerdem das inerte, ebenfalls wasserlösliche Polymer Nafion mit einer Molmasse M = 5000 g/mol getestet. Auf Grund der wesentlich niedrigeren Sorptionskoeffizienten der Analyten an Nafion gegenüber Roth-HA waren hohe Nafionkonzentrationen (c_{Nafion}) von 1000 und 5000 ppm erforderlich, um eine signifikante Differenz im Sorptionsgrad der einzelnen Komponenten unterschiedlicher Hydrophobie zu erzeugen.

3.3.1.2 Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Die Versuchsprozedur zur Bestimmung des Einflusses der HS auf die Oxidation der PAK mit Wasserstoffperoxid H_2O_2 verlief analog zu den unter Kapitel 3.3.1 beschriebenen Experimenten. Neben dem Reaktionsmedium (c_{DOM} = 0; 100; 500 ppm) wurde im Unterschied zu den Versuchen mit $KMnO_4$ der pH-Wert zwischen 3 und 7 mittels 0,1 M Salzsäure variiert. Die methodisch orientierte Maßnahme der Temperierung auf 60°C diente zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei den sehr geringen Konzentrationen des Oxidationsmittels (c_{H2O2} = 0,1; 0,25; 0,5 mM). Die Injektion des Oxidationsmittels aus einer 0,1 M Stammlösung bildete den Reaktionsstart zum Zeitpunkt t = 0 s. Die Probennahme erfolgte nach 6, 30, 60, 120, 300, 1440 und 4320 min.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten war es zur Aufklärung der potenziell katalytischen Funktion mineralischer HS-Anteile erforderlich, Huminstoffe mit minmalem Ascheanteil sowie Modellpolymere mit klar definierten Strukturmerkmalen einzusetzen. Aus den kommerziell erhältlichen HA (Roth-HA und Aldrich-HA) wurden die anorganischen Bestandteile mittels HCl/HF-Behandlung (3.1.1, [Voskamp 2005]) entfernt. Die Konzentration der entaschten HA wurde analog zu den Vorversuchen mit nativen HA gewählt. Die Zugabe der Modellverbindungen Polyacrylsäure (PA, c_{PA} = 100; 1000 ppm), 9,10-Anthrachinon-2,6-disulfonsäure (ACS, c_{ACS} = 100; 1000 ppm) und Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS, c_{SDBS} = 1000; 2500 ppm) diente der Charakterisierung des Einflusses der Carboxyl-Funktion, chinoider Gruppen bzw. aromatischer Ringsysteme sowie aliphatischer Kohlenstoffketten auf die Reakion. Die Konzentration des anionischen Tensids wurde dabei so gewählt, dass es die Durchführung von jeweils einem Degradationsexperiment unter- und oberhalb der kritischen Micellkonzentration (CMC_{SDBS} = 1400 ppm) [Rouse und Sabatini 1993] ermöglichte.

3.3.1.3 Oxidation mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz

Mittels stöchiometrischer Fenton-Reaktion wurde der Übergang zu einem katalytischen Redoxsystem vollzogen. Fe(II) und H_2O_2 wurden in äquimolaren Konzentrationen von je 0,25 mM eingesetzt. Die Versuchsvorbereitung sowie die Analyse der erhaltenen Hexanextrakte verliefen analog zu Abschnitt 3.3.1. Der pH-Wert wurde zwischen 3 und 7 mittels 0,1 M HCl variiert. Die Konzentration der Roth-HA betrug c_{DOM} = 100 ppm.

Die Entnahme der Nullproben erfolgte ca. 0,5 h nach Fe^{2+}-Zugabe aus einer 0,1 M Stammlösung von $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Mit der Zugabe von H_2O_2 aus einer 0,1 M Stammlösung startete die radikalische Oxidation. Wegen des sehr schnellen Verlaufs von stöchiometrischen Fenton-Reaktionen wurde bereits nach 30 s die erste Probe entnommen. Nach ca. 45 s wurde die Oxidation im Reaktionsgefäß durch Zugabe einer Na_2SO_3-Lösung (20-facher molarer Überschuss gegenüber H_2O_2) gestoppt. Anschließend erfolgte die Extraktion der PAK durch Zudosierung von 0,5 ml n-Hexan mit IST (siehe oben). Dabei wurde der gesamte Inhalt eines Vials extrahiert, um mögliche Verluste durch aliquote Probenahme auszuschließen.

Die Durchführung einer analogen Versuchsreihe fand in Abwesenheit von Chlorid Cl^- statt. Der pH-Wert wurde hierbei mit 0,1 M Schwefelsäure eingestellt.

3.3.2 Oxidation mit katalytischem Fenton-Reagenz

Die Versuche zur katalytischen Fenton-Reaktion wurden in 280 ml-Zweihalsflaschen, die mit schwarzer Folie abgedunkelt waren, durchgeführt. Die erste Öffnung war mit einem Mininertventil verschlossen und wurde zur Zugabe der Edukte und Probennahme genutzt. Die zweite Öffnung wurde mit einem Teflonseptum versehen, durch das eine pH-Elektrode zur permanenten pH-Wertkontrolle eingeführt wurde. Nachdem 250 ml des jeweiligen Reaktionsmediums (deionisiertes Wasser, Lösung von Roth-HA sowie Lösungen der Komplexierungsreagenzien EDTA, Oxalsäure, NTA und polymerisiertes Hydrochinon) in das Reaktionsgefäß vorgelegt wurden, erfolgte die Einstellung des pH-Wertes auf pH 3 mit 0,2 M H_2SO_4. Danach wurde die Fe(III)-Lösung in der jeweiligen Konzentration zugegeben und der pH-Wert mit 0,1 M HCl oder 1 M NaOH auf 3, 5, 6, 7 justiert. Nach der Zugabe von je 2 ppm der Analyten Benzol, Toluol, MTBE und TCE wurde das Reaktionsgemisch über Nacht geschüttelt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe entsprechender Mengen von H_2O_2 (30 %-ig) gestartet. Während der Reaktion wurde der pH-Wert durch weitere Zugabe von 0,1 M NaOH nahezu konstant gehalten. Die Abweichung betrug maximal 0,3 logarithmische Einheiten. Die Bestimmung der Konzentration der Analyten erfolgte mittels Probennahme aus der Headspacephase und anschließender GC-MS-Analyse.

Die Experimente mit NAPH und FLTH erfolgten analog in 1 l-Flaschen. 100 µl einer ethanolischen Stammlösung von NAPH und FLTH ($c_{0,NAPH} = c_{0,FLTH} = 1000$ ppm) wurden als dünner Film auf die Glaswand des Reaktionsgefäßes gebracht. Danach wurde das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur abgedampft. Dabei wurde ein geringer Verlust von NAPH hingenommen. Anschließend wurde 1 l der jeweiligen Reaktionslösung (pH 3 oder 5; $c_{0,Fe(III)} = 30$ µM; $c_{o,Roth\text{-}HA} = 0$, 100 ppm) zugegeben. Die Reaktion wurde nach dem Schütteln über Nacht mit der Zugabe von H_2O_2 ($c_{0,H2O2} = 65$ mM) gestartet. Nach bestimmten Zeiten wurden je 25 ml Probe entnommen, mit einem Überschuss von Natriumthiosulfat die Reaktion gestoppt und mit 1 ml n-Hexan inklusive der internen Standards NAPH-d_8 und Pyren für > 1 h extrahiert. Die Analyse der Extrakte erfolgte mittels GC-MS im SIM-Modus.

Zur Bestimmung der Veränderung des Sorptionsverhaltens der Roth-HA wurden nach 0, 1 und 4 h jeweils Aliquote von 50 ml entnommen, in 100 ml-Erlmeyerkolben überführt, die Reaktion mit 2,5 g $Na_2S_2O_3$ gestoppt und mit einer Schraubkappe mit Teflonseptum verschlossen. Die Konzentration der nicht abreagierten Anteile von NAPH und FLTH wurde wiederum mit Extraktion und GC-MS-Analyse ermittelt. Die Konzentration des frei gelösten Anteils der Analyten wurde mittels Headspace-SPME an einer PDMS-Faser mit 7 µm Filmdicke und GC-MS-Analyse bestimmt. Die Extraktionszeit der Analyten an der SPME-Faser betrug 16 h. Während der Anreicherung wurde das Reaktionsgemisch mittels glasummantelten Magnetrührer durchmischt. Danach wurden die am Fiber sorbierten Analyten im GC-Injektor (280°C, 3 min, splitlose Injektion) desorbiert und analysiert. Das System wurde mit Hilfe einer wässrigen Lösung ohne HA mit gleicher Ionenstärke und gleichem pH-Wert kalibriert.

Die Experimente wurden jeweils zweimal durchgeführt. Die Abweichung der Doppelbestimmungen lag jeweils unter 10 %.

3.3.3 Reduktive Dechlorierung von CKW an Fe(0)-Kolloiden

Die in dieser Arbeit durchgeführten Dechlorierungsexperimente fanden ausschließlich in Batchansätzen statt. Die reduktive Dechlorierung von Tetra, TCE, TeCA, HCH und MCB wurde an drei verschiedenen nanoskaligen Chargen von Fe(0)-Kolloiden in An- und Abwesenheit von DOM untersucht. Neben dem nach Kapitel 3.1.4 über Reduktion mit $NaBH_4$ hergestellten nanoskaligen Eisen ($Fe(0)^{BH}$, $Fe(0)^{BH,HS}$) kam das kommerziell erhältliche Eisen ($Fe(0)^{H2}$) der Firma Toda Kogyo Europe GmbH (Düsseldorf), welches durch Reduktion von Goethit bzw. Hämatit mit H_2 bei 200-600°C hergestellt wird [Uegami et al. 2003], zum Einsatz. $Fe(0)^{H2}$ diente hauptsächlich als Referenzmaterial. Die allgemeine Vorgehensweise bei den Batchversuchen stellte sich wie folgt dar:

In 25 ml-Vials mit Mininertventilen wurden jeweils 20 ml destilliertes Wasser bzw. 20 ml der jeweiligen HA-Lösung gefüllt und mit Argon für 10 min gespült. Nach Zugabe definierter Mengen der Fe(0)-Chargen und Dispergierung der Kolloide im Ultraschallbad für ca. 15 min wurde das System wiederum für 10 min mit Argon gespült. Das Volumenverhältnis von Gas- und Flüssigphase betrug stets 1:4. Die Injektion des jeweiligen CKW bildete den Reaktionsstart zum Zeitpunkt t = 0 s.

Die Beprobung erfolgte nach definierten Zeiten in Abhängigkeit von den Reaktionsgeschwindigkeiten an den drei unter Abschnitt 3.2.1 beschriebenen GC-Systemen und dem IC/MS (Kapitel 3.2.2). Dabei wurden sowohl der Verbrauch der CKW, die Bildung von chlororganischen Zwischenprodukten, die Korrosion der Fe(0)-Kolloide und die Bildung der Endprodukte (Cl^-, dechlorierter CKW) analytisch verfolgt.

Mit Hilfe eines Pd/Al_2O_3-Katalysators G133-D (0,5 Ma% Pd auf γ-Al_2O_3, gemörsert, d_P = 63...125 µm) wurden unter Wasserstoffatmosphäre Kalibrierproben für Methan und Ethan aus Tetra und TCE hergestellt. Die Kalibrierung beruht auf der begründeten Annahme, dass die eingesetzten CKW quantitativ in die entsprechenden Alkane umgesetzt werden. Die unter identischen Reaktionsbedingungen abgelaufenen Hydrodechlorierungsreaktionen am Palladium lieferten Umsätze der CKW und Alkanselektivitäten nahe 100 % [Battke 2005]. Die nach Kapitel 3.2.1 erhaltenen Signale von Methan und Ethan wurden für die Bestimmung der Ausbeute und Selektivität als Maximalwerte angesetzt. Für Ethen wurde näherungsweise der gleiche Kalibrierfaktor im TIC-Chromatogramm wie für Ethan angenommen.

Die Versuchsreihen zur Dechlorierung der Einzelkomponenten wurden bei gleichen Startkonzentrationen ($c_{0,CKW}$) von 1 ppm der CKW durchgeführt. Die Dosierung erfolgte aus methanolischen Stammlösungen (500 ppm) der Analyten Tetra, TCE, TeCA, HCH und MCB. In verschiedenen Versuchsreihen kam Roth-HA mit einer Konzentration von c_{DOM} = 50 ppm zum Einsatz.

Die Konzentrationen der Fe(0)-Kolloide in den Reaktionslösungen ($c_{0,Fe(0)}$) betrugen 100 und 200 ppm. Das entsprach bei einem Fe(0)-Gehalt für $Fe(0)^{BH}$ von 40 Ma%, für $Fe(0)^{BH,HS}$ von 35 Ma% und für $Fe(0)^{H2}$ von 60 Ma% einem 150 – 500-fachen molaren Überschuss von Fe(0) gegenüber dem jeweiligen Analyten. Ausnahmen bildeten einige Versuche mit dem sehr langsam reagierenden TCE. Hierbei wurde $Fe(0)^{BH}$ mit einem molaren Überschuss von ca. 2200, d.h. mit 2000 ppm eingesetzt.

Die Beprobung nach Reaktionsstart (Zugabe der Einzelkomponenten aus methanolischen Stammlösungen) erstreckte sich für Tetra über einen Zeitraum von 24 h, für TCE von 14 d, für TeCA von 72 h und für HCH von 48 h. Das gegenüber Fe(0) inerte MCB wurde jeweils als quasi-IST zugesetzt. Während Tetra, TCE, TeCA und MCB ausschließlich über

Headspaceproben analysiert wurden, war es auf Grund der geringen Flüchtigkeit von HCH ($K_{H,HCH} = 2*10^{-4}$) erforderlich, die Proben zu extrahieren. 0,5 ml Probe wurden mit 0,1 ml n-Hexan inklusive Toluol als IST für mindestens 2 h extrahiert.

3.3.4 Chlorierung von PAK

Die PAK NA und FLTH wurden in wässriger Lösung und in Gegenwart gelöster HS mit Natriumhypochlorit (NaOCl) chloriert bzw. oxidiert. Die Reaktion zu den chlorierten Produkten wurde bei verschiedenen Konzentrationen an NaOCl (0,4 mM-5 mM) in Abwesenheit von Licht und bei einem pH-Wert von 5, eingestellt mit Hilfe von H_3PO_4, in wässriger und HS-Lösung beobachtet. Die verwendete NaOCl-Lösung von Merck (Darmstadt) setzte sich aus äquimolaren Mengen von OCl^- und Cl^- zusammen und beinhaltete 12 Ma% aktives Chlor. Die Konzentration der HS (Roth-HA, Aldrich-HA und Aldrich-HA (entascht)) variierte zwischen 10 und 200 ppm bezogen auf den Gesamtansatz. Nach der Beobachtung einer Absenkung des pH-Wertes von bis zu 1,5 Einheiten während der Chlorierung im Vorversuch wurden die HA-Lösungen mit 0,2 M Phosphatpuffer versetzt.

In mit schwarzer Folie verdunkelten 500 ml-Schottflaschen mit Schraubkappen und Teflon-beschichteten Septen wurden 250 ml der jeweiligen HS-Lösung vorgelegt, die Analyten NA und FLTH (c_0 = 100-300 ppb) aus ethanolischen Stammlösungen zugespikt und für mindestens 2 h zum Äquilibrieren geschüttelt. Der Start der Reaktion erfolgte durch die Zugabe von 250 ml verdünnter NaOCl-Lösung. Nach 10 min wurde die Chlorierung mittels Dosierung eines dreifachen molaren Überschusses von Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) gestoppt. Im Anschluss daran wurde die Lösung mit 3 ml n-Hexan mit IST (Naphthalin-d_8, Pyren) für mindestens 1 h extrahiert. Die Analyse der erhaltenen Extrakte erfolgte mit GC-MS nach Abschnitt 3.2.1.

Durch iodometrische Titration des verbliebenen $S_2O_3^{2-}$ konnte der Verbrauch von OCl^- während der Chlorierung bestimmt werden. Die HS wurden dabei vorher mit 0,15 M $Al_2(SO_4)_3$ geflockt und abzentrifugiert.

3.3.5 Basisch mediierte Hydrolyse von CKW

Zunächst wurde eine Lösung von Roth-HA (2000 ppm) mittels vollständiger Auflösung von 4 g Roth-HA in 500 ml einer 5 mM NaOH-Lösung in 2 l-Schottflaschen und Auffüllung derselben auf 2 l hergestellt. Es folgte die Zugabe von $NaNO_3$ ($c_{0,NaNO3}$ = 10 mM) und die Einstellung des pH-Wertes mit HNO_3 auf 10,0.

Die Reaktion wurde unter starkem Rühren durch Zugabe methanolischer Stammlösungen von HCH bzw. 1,1,2,2-TeCA gestartet. Die Startkonzentrationen $c_{0,HCH}$ und $c_{0,sTeCA}$ betrugen jeweils 4 ppm. Die Versuche wurden in einem temperaturkontrollierten Raum bei 25 ± 0,5°C

durchgeführt. Nach definierten Zeiten wurden jeweils 100 ml-Proben entnommen. Durch Zugabe von 1 ml 1 M HCl wurde die basische Hydrolyse gestoppt. Mit Hilfe von 5 ml n-Hexan (mit dem IST Monochlorbenzol) und Schütteln für mindestens 2 h wurden die Proben extrahiert. Die Analyse der Extrakte erfolgte nach Kapitel 3.2.1 mittels GC-MS im SIM. Das Hauptprodukt der β-Eliminierung von HCl aus HCH war Pentachlorcyclohexen (PCCHe). Die Nichtverfügbarkeit von PCCHe als Testsubstanz erforderte die Näherung, dass für PCCHe und HCH im Chromatogramm (Scan-Modus) die gleiche Empfindlichkeit angenommen wird. Aus dem Vergleich von SIM- und Scan-Messungen für einunddieselbe Probe wurde ein Korrekturfaktor bestimmt, der die Umrechnung von Peakflächenverhältnissen von PCCHe und internem Standard aus SIM-Analysen in relative Konzentrationen gestattete.

3.3.6 Sauer katalysierte Hydrolyse von Essigsäureoktylester

Die Experimente zur Hydrolyse von Essigsäureoktylestern erfolgten bei einem pH-Wert von 4,5, der mit 1 M HNO_3 eingestellt wurde, in Wasser und huminstoffhaltiger Lösung ($c_{Roth\text{-}HA}$ = 400, 2000 ppm) in 1000 ml-Schottflaschen. Außerdem wurden jeweils 20 mM Natriumacetat und 4 mM Natriumazid zugegeben. Zu Vergleichszwecken wurden Experimente im stark sauren Milieu (0,1 M HNO_3) durchgeführt.

Der Reaktionsstart erfolgte durch Zugabe von 2 ml einer Stammlösung von Oktylacetat (OA) in Aceton in das Reaktiongefäß. Die resultierende Konzentration an OA in der wässrigen Lösung betrug 25 ppm. Danach wurde die Lösung für 10 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend auf einen Überkopfschüttler in einem thermostatisierten Raum bei 20 ± 0,5°C überführt. Nach bestimmten Zeiten wurden jeweils 100 ml Probe entnommen und mit 5 ml Toluol inklusive dem IST Chlorbenzol für 1 h extrahiert. Nach der Trocknung der Extrakte mittels Na_2SO_4 erfolgte deren Analyse am GC-MS im SIM.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Sorptionskoeffizienten der PAK an Roth-HA und Nafion®

Die nachfolgenden Untersuchungen dienen der Beschreibung des Einflusses der Sorption an gelösten organischen Polymeren auf die Kinetik der betrachteten Modellreaktionen. Zur Aufstellung von Korrelationen zwischen Sorptionswirkung und der Beeinflussung chemischer Reaktionen ist es Voraussetzung, die stoffspezifischen Sorptionskoeffizienten zu bestimmen. Im Rahmen der Arbeit wurden die Sorptionskoeffizienten des Cocktails von Olefinen und PAK (vgl. Tab. 3-2) an Roth-HA, Nafion und Oxihumolit durch Headspace-SPME mit einer Anreicherungszeit von 1 min bestimmt. Mit Hilfe der Methode wird nur die Konzentration des frei gelösten Anteils bzw. die Aktivität der Analyten detektiert, so dass sich bei Kenntnis der Gesamtkonzentration des zudosierten Analyten und der Konzentration des organischen Polymers der Sorptionskoeffizient gemäß Gl. 2-1 berechnen lässt.

Tab. 4-1: Sorptionskoeffizienten der PAK an Roth-HA, Nafion und Oxihumolit-HA bei pH 7

Substanz	$\log K_{DOM,Roth\text{-}HA}$	$\log K_{DOM,Nafion}$	$\log K_{DOM,Oxihumolit\text{-}HA}$
NAPH	3,13 ± 0,34[1]	2,31 ± 0,32	2,81 ± 0,35
MNA	3,32 ± 0,35	2,78 ± 0,13	n.b.
ACY	3,53 ± 0,07	2,65 ± 0,21	n.b.
ACE	3,63 ± 0,06	2,63 ± 0,22	3,47 ± 0,22
STIL	4,08 ± 0,09	3,05 ± 0,08	3,95 ± 0,11
PHEN	4,11 ± 0,07	2,87 ± 0,20	3,92 ± 0,09
MA	4,26 ± 0,07	3,22 ± 0,11	n.b.

[1] – Standardabweichung der Einzelwerte mit n = 3

Nafion weist gegenüber HOC ein deutlich geringeres Sorptionspotenzial als Roth-HA und Oxi-HA auf. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der ‚schnellen' Headspace-SPME bildet die Diffusion des Analyten durch die PDMS-Beschichtung der Faser unter der Bedingung, dass die Konzentration des Analyten in der Gasphase nahezu konstant bleibt bzw. das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und wässrigen Phase nicht beeinflusst wird [Kopinke et al. 1999].

Obwohl nach 1 min kein vollständig eingestelltes Sorptionsgleichgewicht an der PDMS-Beschichtung der Faser vorliegt, wurden für die SPME übliche Standardabweichungen der Einzelwerte von $\leq$ 12 % gefunden, da die Extraktionszeit exakt eingehalten wurde. Die gemessenen Sorptionskoeffizienten bezüglich der Sorption an Roth-HA stimmen gut mit den Literaturangaben überein [Balcke 2000, Georgi 1998].

Die bei der Korrelation von $logK_{OW}$ mit $logK_{DOM}$ (Abb. *4-1*) ermittelte Linearität weist auf die Dominanz von hydrophoben Wechselwirkungen hin. Unter Verwendung eines Ein-Parameter-Konzepts zur Beschreibung des Sorptionsverhaltens basierend auf der Flory-Huggins-Theorie wurden die Hildebrandschen Löslichkeitsparameter δ_{DOM} für die betrachteten löslichen organischen Polymere Roth-HA, Nafion und Oxihumolit-HA nach folgender Gleichung berechnet [Kopinke et al. 1995b, Kopinke et al. 1997]:

$$\delta_{DOM} = \delta_i \pm \sqrt{(\delta_i - \delta_{Oktanol})^2 + 2{,}3\frac{RT}{V_m}(logK_{OW} - logK_{DOM} - log\rho_{DOM})} \qquad \text{Gl. 4-1}$$

(verwendete Daten: allg. Gaskonstante R = 8,31 $JK^{-1}mol^{-1}$; T = 298 K; molares Volumen $V_{m,NAPH}$ = 126 cm^3mol^{-1}; $V_{m,ACE}$ = 149 cm^3mol^{-1}; $V_{m,PHEN}$ = 159 cm^3mol^{-1}; δ_{NAPH} = 20,2 $(J/cm^3)^{0,5}$; δ_{ACE} = 20,0 $(J/cm^3)^{0,5}$; δ_{PHEN} = 20,0 $(J/cm^3)^{0,5}$; $\delta_{Oktanol}$ = 21,0 $(J/cm^3)^{0,5}$; $logK_{OW,NAPH}$=3,36; $logK_{OW,ACE}$=3,92; $logK_{OW,PHEN}$=4,46; [Georgi und Kopinke 2002, Poerschmann und Kopinke 2001])

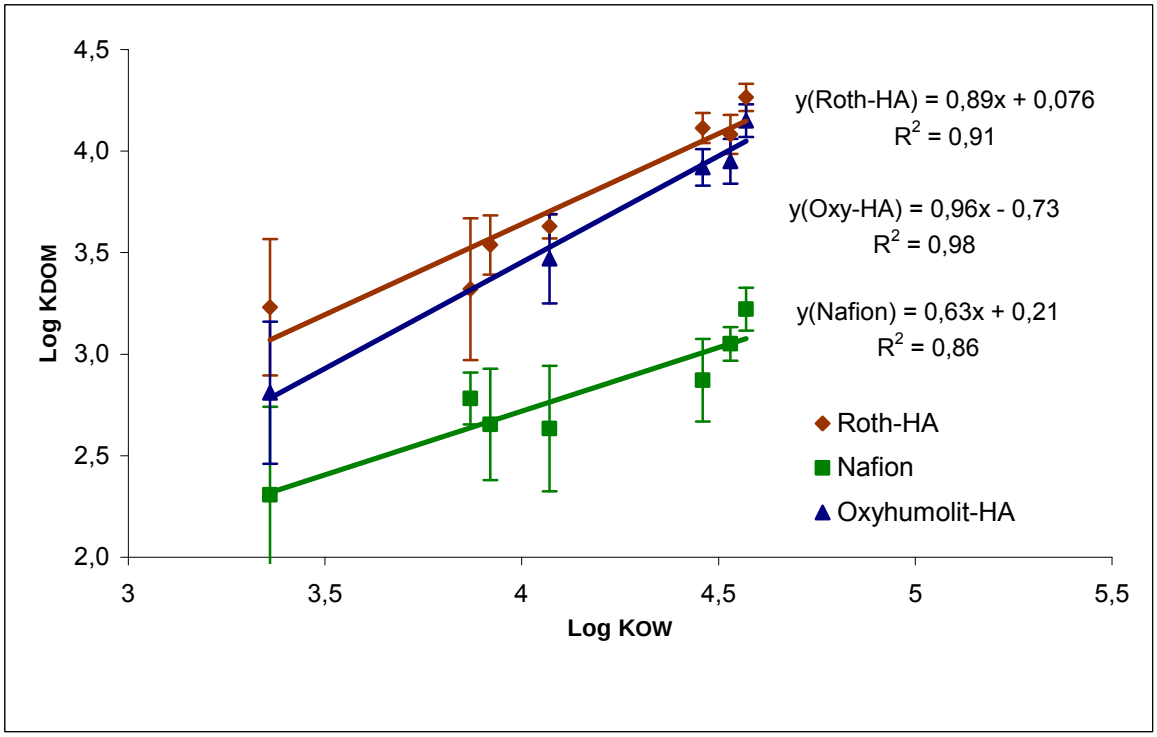


Abb. 4-1: Zusammenhang zwischen den K_{OW}-Werten der untersuchten Modellverbindungen und K_{DOM}-Werten an den gewählten Sorbenzien

Für die Bestimmung von δ_{DOM} wurde jeweils das arithmetische Mittel aus den berechneten Daten von NAPH, ACE und PHEN gebildet. Der erhaltene Wert für Roth-HA $\delta_{Roth\text{-}HA}$ = 23,3 ± 0,5 $(J/cm^3)^{0,5}$ stimmt gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein [Barton 1985, Georgi und Kopinke 2002, Poerschmann und Kopinke 2001]. Die Auswertung bezüglich Oxihumolit-HA sowie Nafion liefert plausible Löslichkeitsparameter von $\delta_{Oxihumolit}$ = 24,6 ± 0,5 $(J/cm^3)^{0,5}$ und δ_{Nafion} = 27,2 ± 0,3 $(J/cm^3)^{0,5}$. Der höhere Wert des Lös-

lichkeitsparameters für Nafion unterstreicht den polareren Charakter dieses Sorbens gegenüber den kohlestämmigen HA.

Diese Befunde zeigen, dass das Ein-Parameter-Konzept zur Vorausberechnung von Sorptionskoeffizienten hydrophober Organika an gelösten Huminstoffen und analogen Polymeren einsetzbar ist und bei der Betrachtung von chemischen, physikalischen und biologischen Prozessen ein nützliches Hilfsmittel darstellt.

4.2 Oxidation von PAK in Gegenwart von DOM

Die Oxidation der untersuchten Olefine und PAK ist prinzipiell durch drei mögliche Reaktionswege erklärbar: die Addition an eine olefinische Doppelbindung, die Abstraktion von H-Atomen und Elektronentransferreaktion [Waldemer und Tratnyek 2006]. Die Reaktionsumsätze und -geschwindigkeiten hängen von vielen Parametern ab. Neben der Temperatur, dem pH-Wert und den Konzentrationen von Analyt und Oxidationsmittel spielen das Reaktionsmillieu sowie das Vorhandensein von Quenchern eine wichtige Rolle. Eine einfache Kategorisierung nach dem Redoxpotenzial E_0 des jeweiligen Oxidationsmittels und damit nach der thermodynamischen Triebkraft der Oxidationsreaktion ist hier nicht zielführend. Ebenso wichtig ist die Kinetik der Oxidation.

Wie im theoretischen Teil dargelegt, bestehen große Wissensdefizite bezüglich des Einflusses von natürlichen Huminstoffen auf die Oxidation von PAK. Im Rahmen der Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf den gelösten Fraktionen des natürlichen organischen Materials. Die Präsentation der Ergebnisse in den nachstehenden Kapiteln 4.2.1 - 4.2.3 konzentriert sich auf die Erklärung der Einflüsse von DOM auf die Oxidationsreaktionen. Auf die Darstellung der Ergebnisse für die relativ reaktionsträgen PAK wird teilweise verzichtet.

Zur Beschreibung der Reaktivität der PAK gibt es verschiedene Modelle, die Strukturmerkmale der PAK und die Elektronenverteilung über das PAK-Molekül verknüpfen. In diesem Sinne hat sich das Konzept der Lokalisierungsenergie bewährt [Lundstedt 2003]. Sie ist abhängig von der Zahl der Atome (Zentrenzahl, Molekülgrösse), von der Verknüpfung dieser Zentren (Topologie) sowie von den Bindungslängen und –winkeln dieser Verknüpfungen (Geometrie, Angularität) [Zander 1982]. Die Lokalisierungsenergie ist der π-Elektronendichte an den einzelnen Kohlenstoff-Zentren proportional, wobei die niedrigste Lokalisierungsenergie dem 1. Ionisierungspotenzial des PAK entspricht [Zander 1982].

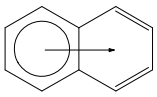
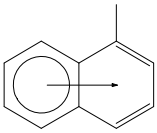
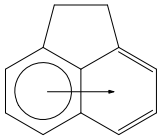
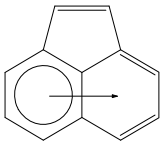
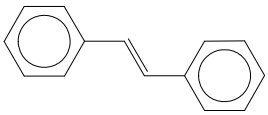
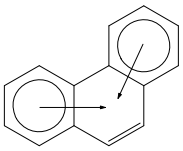
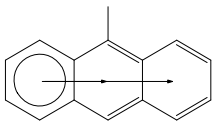
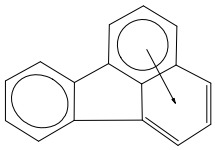
In einem anderen Modell nach Clar wird die Reaktivität anhand einer Hierarchie von Strukturelementen beschrieben. Die Anzahl der realen, nicht aromatischen Doppelbindungen (DB) bildet das primäre reaktionsfördernde Strukturmerkmal. Das sekundäre Element, stabilisierte aromatische π-Elektronen-Sextette, wirkt der Oxidation entgegen.

Doppelbindungen, die nach Abzug aller vollständigen π-Elektronen-Sextette verbleiben, werden als tertiäres reaktionsförderndes Strukturmerkmal bezeichnet. Der Einfluss der einzelnen Strukturmerkmale auf die Reaktivität nimmt in der Reihefolge primär, sekundär und tertiär ab [Clar 1972].

In Tab. 4-2 sind die sogenannten Clar-Formeln für die untersuchten PAK dargestellt. Anhand dieses einfachen empirischen Modells lässt sich vorhersagen, dass ACY, STIL und MA die reaktivsten PAK des eingesetzten Cocktails bilden [Forsey 2004]. Es ist beispielsweise ersichtlich, dass Phenanthren eine wesentlich geringere Reaktivität als Anthracen besitzt, das in 9,10-Position leicht attackiert werden kann. Die wesentlichen Schwächen des Clar-Modells sind die Beschränkung der Betrachtung auf die Topologie der PAK und eine Vernachlässigung von Alkylresten wie benzylischen Methylgruppen.

Die auf einem radikalischen Mechanismus (z.B. dominant bei thermischen Reaktionen der PAK) basierenden Reaktionen können jedoch nur dann interpretiert und vorhergesagt werden, wenn die Differenzen in den π-Resonanzenergien zwischen Edukt und dem gebildeten Radikal bekannt sind. Ein geeigneter qualitativer Parameter zur Beschreibung dieser Differenzen, die mit Hilfe der VB-Methode (valence bond) berechnet werden können, ist durch das SCR-Modell (structure to count ratio) gegeben. Es beschreibt das Verhältnis der Anzahl der Resonanzstrukturen des radikalischen Intermediates zu der Anzahl der Resonanzstrukturen des Eduktes [Herndon 1982]. Ein planares Edukt und ein planarer Übergangszustand sowie eine radikalische Primärreaktion sind die Bedingungen für die Anwendbarkeit des SCR-Ansatzes. Olefinische Doppelbindungen sind auf Grund der höheren Elektronendichte im Gegensatz zum Aromaten weniger stabil. Dieses Modell ist demnach in bezug auf die beiteiligten Olefine nicht uneingeschränkt anwendbar [Herndon 1982]. Während es für STIL nicht einsetzbar ist, wird die Reaktivität von ACY im Vergleich zu ACE unterschätzt, da ACY über zusätzliche π-Elektronen verfügt.

Tab. 4-2: Transformation der Strukturen nach Clar und SCR der betrachteten PAK

Abk.	Struktur nach Clar	echte DB	stabilisierte π-Systeme	gemeinsam genutzte DB	Reaktivität nach Clar	SCR
NAPH		0	1	2	-	2,33[1]
MNA		0	1	2	+	3,33[1]
ACE		0	1	2	+	3,33[1]
ACY		1	1	2	++	3,33[2]
STIL		1	0	0	++	[3]
PHEN		0	2	1	-	2,60[1]
MA		0	1	4	++	5,00[1]
FLTH		0	1	2	+	3,33[2]

[1] - [Kopinke und Remmler 1995]

[2] - [Herndon 1982]

[3] - SCR-Modell nicht anwendbar

4.2.1 Oxidation von PAK mit $KMnO_4$

4.2.1.1 Oxidation in Gegenwart von Roth-HA

Kaliumpermanganat wird in der Praxis häufig bei ISCO-Verfahren eingesetzt, da es im Vergleich zu anderen Oxidationsmitteln nach der Injektion in einen Aquifer relativ stabil ist und damit eine vergleichsweise hohe Reichweite erzielt werden kann. $KMnO_4$ ist ein preiswertes Oxidationsmittel (ca. 2500 €/t), das sich weiterhin durch die einfache Handhabung und die Einsetzbarkeit in einem breiten pH-Bereich auszeichnet [ITRC 2005].

In den beiden folgenden Abbildungen sind die Konzentrationsverläufe bei der Oxidation der Analyten ACY und STIL mit $KMnO_4$ in halblogarithmischen Koordinaten und normiert auf die Ausgangskonzentration gegen die Reaktionszeit dargestellt. Obwohl die Reaktionen nicht einer Kinetik 1.Ordnung folgen, wurde dennoch diese Darstellung gewählt, da sie eine bessere Anschaulichkeit bei hohen Umsätzen ermöglicht.

Auf Grund der aus methodisch orientierten Vorversuchen bekannten Hemmung der Oxidation in Gegenwart von gelöster Roth-HA bzw. des zusätzlichen Verbrauchs von Oxidationsmittel wurden die Startkonzentrationen von $KMnO_4$ in Abhängigkeit von c_{DOM} zwischen 5 µM für reines Wasser, 10 µM für c_{DOM} = 100 ppm und 25 µM für c_{DOM} = 500 ppm variiert. Es galt ein Optimum zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Abbildung des Einflusses von DOM zu finden.

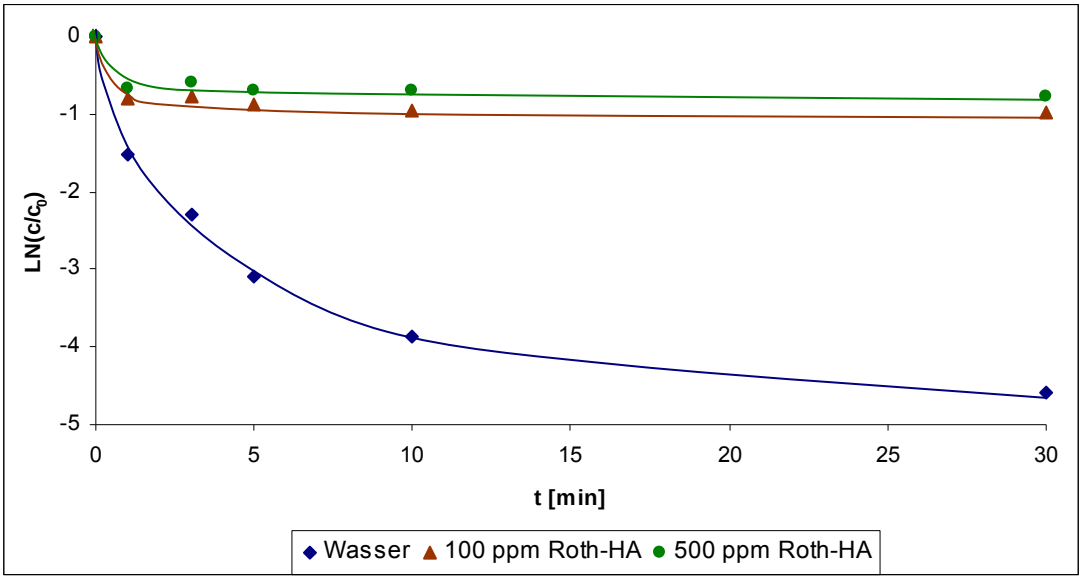


Abb. 4-2: Oxidation von Acenaphthylen mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,ACY}$ = 1,3 µM; c_{DOM} = 0; 100; 500 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5; 10; 25 µM)

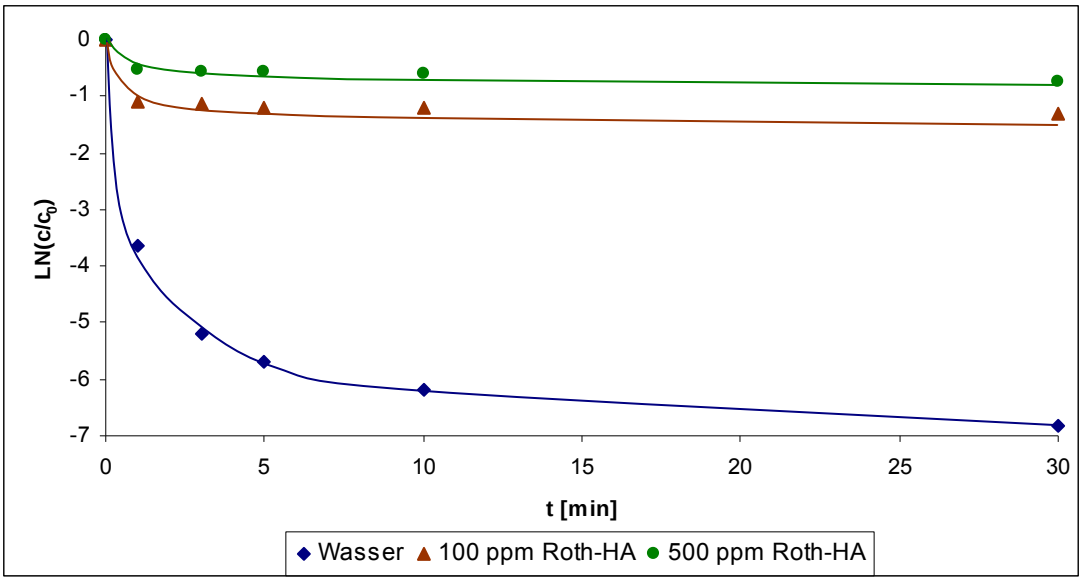


Abb. 4-3: Oxidation von trans-Stilben mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,STIL}$ = 1,1 µM; c_{DOM} = 0; 100; 500 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5; 10; 25 µM)

Auf eine schnelle Phase zu Anfang der Oxidation folgt ein langsamer bis stagnierender Reaktionsverlauf, der auf einen vollständigen Verbrauch des $KMnO_4$ hinweist. Die Umsätze der betrachteten Komponenten ACY und STIL sinken in Anwesenheit von Roth-HA in Folge von Konkurrenzeffekten zwischen HS und Analyt um das im stöchiometrischen Unterschuss vorliegende Oxidationsmittel. Dies weist darauf hin, dass im polymeren HA-Molekül leicht oxidierbare Struktureinheiten vorhanden sind.

Um den Einfluss der Sorption an gelösten HA auf die Oxidation der PAK durch $KMnO_4$ zu verdeutlichen, wurden ACY und STIL ausgewählt. Diese reagieren strukturell bedingt über den gleichen Reaktionsmechanismus, die Addition von MnO_4^- an die olefinische Doppelbindung, und verfügen über einen deutlichen Unterschied hinsichtlich ihrer hydrophoben Eigenschaften ($\log K_{OW,ACY}$ = 4,07; $\log K_{OW,STIL}$ = 4,53).

Das Versuchsdesign wurde dabei so abgestimmt, dass das Verhältnis der frei gelösten Anteile der Komponenten $X_{frei,ACY}$ / $X_{frei,STIL}$ einen optimalen Wert annimmt.

$$X_{frei,i} = \frac{1}{1 + c_{DOM} K_{DOM,i}} \qquad \text{Gl. 4-2}$$

Das Verhältnis ($X_{frei,ACY}$ / $X_{frei,STIL}$) ergibt sich zu:

$$\frac{X_{frei,ACY}}{X_{frei,STIL}} = \frac{1 + c_{DOM} K_{DOM,STIL}}{1 + c_{DOM} K_{DOM,ACY}} = X_{rel,(ACY-STIL)} \qquad \text{Gl. 4-3}$$

Mit Hilfe der durch Headspace-SPME (Kapitel 3.2.3) bestimmten Sorptionskoeffizienten ($\log K_{DOM,ACY}$ = 3,53; $\log K_{DOM,STIL}$ = 4,08) konnten die Werte für $X_{rel,(ACY\text{-}STIL)}$ berechnet werden. Entsprechend Gl. 4-3 sind für das Paar ACY und STIL Werte zwischen 1 für $c_{DOM}K_{DOM,i} << 1$ und 3,6 für $c_{DOM}K_{DOM,i} >> 1$ möglich. Das Verhältnis $X_{rel,(ACY\text{-}STIL)}$ für c_{DOM} = 100 ppm (500 ppm) betrug 1,65 (2,61) resultierend aus $X_{frei,ACY}$ = 75 % (37 %) und $X_{frei,STIL}$ = 45 % (14 %). Die gewählten Konzentrationen der Roth-HA liefern somit signifikant von 1 verschiedene Werte für $X_{rel,(ACY\text{-}STIL)}$.

Bildet man das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden bimolekularen Oxidationen A + B → C von ACY und STIL mit $KMnO_4$, erhält man eine Gleichung, die die Berechnung der relativen Geschwindigkeitskonstante von ACY und STIL ($k_{rel,(ACY\text{-}STIL)}$) anhand der Restkonzentration beider Verbindungen und unabhängig von der Konzentration von MnO_4^- zu jedem beliebigen Zeitpunkt im Verlauf der Parallelreaktion erlaubt.

$$\frac{\frac{dc_{ACY}}{dt}}{\frac{dc_{STIL}}{dt}} = \frac{-k_{ACY}c_{ACY}c_{MnO_4^-}}{-k_{STIL}c_{STIL}c_{MnO_4^-}} \qquad \text{Gl. 4-4}$$

$$\frac{k_{ACY}}{k_{STIL}} = \frac{\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)_{ACY}}{\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)_{STIL}} = k_{rel,(ACY-STIL)} \qquad \text{Gl. 4-5}$$

Wenn gilt, dass der sorbierte Anteil des Analyten vor Reaktion geschützt wird, d.h., dass nur der jeweils frei gelöste Anteil des Analyten der Oxidation zugänglich ist, muss

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_i c_{MnO_4^-} c_i X_{frei} \qquad \text{Gl. 4-6}$$

$$k_i^{DOM} = X_{frei} k_i^{H_2O} \qquad \text{Gl. 4-7}$$

erfüllt sein. Das Verhältnis der relativen Geschwindigkeitskonstanten in der Huminstoff-Lösung k_{rel}^{DOM} zur relativen Geschwindigkeitskonstante in Wasser $k_{rel}^{H_2O}$ muss demnach gleich dem Verhältnis der frei gelösten Anteile der betrachteten Komponenten sein.

$$\frac{k_{rel}^{DOM}}{k_{rel}^{H_2O}} = X_{rel,(ACY-STIL)} \qquad \text{Gl. 4-8}$$

Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Beziehung sind eine vollständige Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes zwischen Analyten und HA sowie ein konstanter Wert für $K_{DOM,i}$ während der Oxidation. Das Sorptionsgleichgewicht ist eingestellt, wenn die Desorption der Analyten deutlich schneller verläuft als deren Oxidation. Die Kinetik der Desorption von beispielsweise Pyren von Roth-HA wurde mit der Fluorescence Quenching Technique (FQT) [Kopinke et al. 2002b] untersucht. Dabei wurde ein zweiphasiger Verlauf der Desorptionskinetik in Abhängigkeit von der im Gleichgewicht vorliegenden Konzentration an frei gelöstem Pyren beobachtet. Innerhalb von ca. 60 s waren bereits 75 – 85 % des Pyrens desorbiert. Der langsame Anteil der Desorption in die wässrige Lösung wies eine Halbwertszeit von 14 min auf.

Die hier betrachteten Analyten ACY und STIL sind hydrophiler als das in [Kopinke et al. 2002b] gemessene Pyren. Sie sollten demzufolge schneller desorbieren. Damit kann auf Grund der relativ geringen Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von DOM ($k_{Reaktion} \approx 1{,}0\ min^{-1}$) gegenüber der Desorption ($k_{Desorption} \approx 1{,}6\ min^{-1}$) von einem weitgehend eingestellten Sorptionsgleichgewicht zu jedem Zeitpunkt der Oxidation ausgegangen werden. In Tab. 4-3 sind die besprochenen Daten der Oxidationsversuche mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Roth-HA zusammengefasst. Die Werte beziehen sich jeweils auf arithmetische Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. In die Berechnungen wurden die Daten zwischen 0 und 30 min Reaktionszeit einbezogen, da auf Grund der Konkurrenz von DOM, Analyt und anoxidiertem Analyt um das Oxidationsmittel die Oxidation in Gegenwart von HA stagnierte.

Tab. 4-3: Relative Geschwindigkeitskonstanten von ACY gegenüber STIL ($k_{rel} \pm 2\sigma$) für die Oxidation durch $KMnO_4$ in rein wässriger Lösung und in Gegenwart von Roth-HA ($k_{rel}^{DOM}/k_{rel}^{H20} \pm 2\sigma$), Verhältnisse der relativen Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von Roth-HA sowie die Verhältnisse der freien Analytkonzentrationen ($X_{rel} \pm 2\sigma$) bei der Oxidation mit $KMnO_4$

c_{DOM} [ppm]	$k_{rel,(ACY-STIL)}$	$\frac{k^{DOM}_{rel,(ACY-STIL)}}{k^{H_2O}_{rel,(ACY-STIL)}}$	$X_{rel,(ACY-STIL)}$
0	0,50 ± 0,04		
100	0,78 ± 0,05	1,56 ± 0,15	1,65 ± 0,20
500	1,32 ± 0,07	2,64 ± 0,26	2,61 ± 0,29

Die ermittelten Verhältnisse der relativen Geschwindigkeitskonstanten stimmen gut mit den Verhältnissen der freien Fraktionen der Analyten überein. Demnach wurde für die beiden betrachteten Olefine, die über eine direkte Addition des MnO_4^- abreagieren können [Yan und

Schwartz 1999], ein deutliches Indiz dafür gefunden, dass nur der frei gelöste Anteil der Analyten dem Angriff des Permanganats zugänglich ist. Auf Grund des relativ großen Fehlerbereiches dieser Auswertung ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch die sorbierte Fraktion mit einer geringeren Geschwindigkeit abreagieren kann. In diesem Fall würde das Verhältnis der relativen Geschwindigkeitskonstanten kleiner als X_{rel} sein.

Überraschenderweise sind die bei der Oxidation des MA in Anwesenheit von Roth-HA gemessenen Befunde nicht mit der obigen Interpretation der Ergebnisse von ACY und STIL erklärbar.

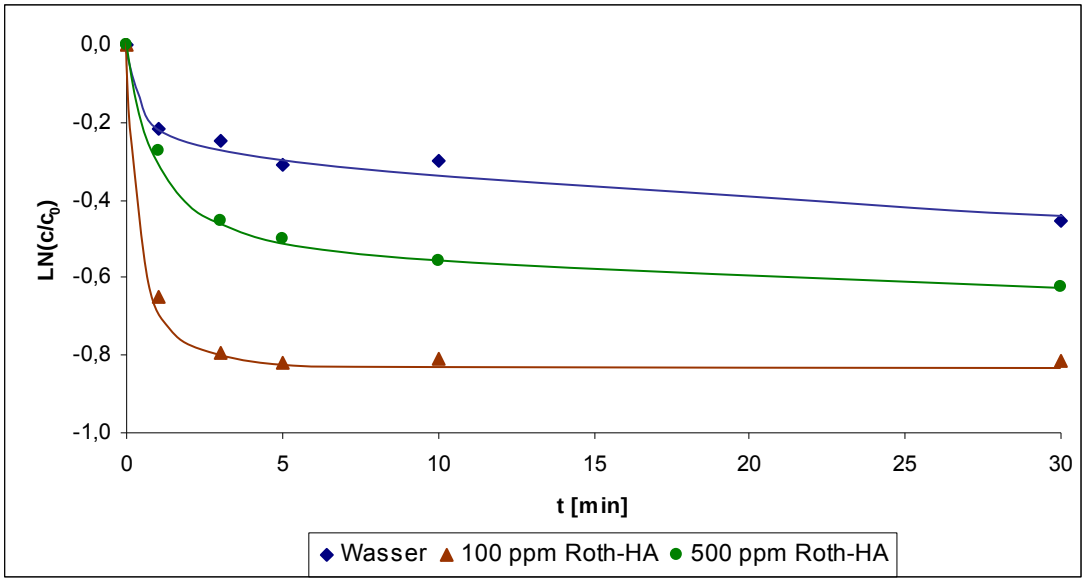


Abb. 4-4: Oxidation von 9-Methylanthracen mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,MA}$ = 1,0 µM; c_{DOM} = 0; 100; 500 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5; 10; 25 µM)

Die am stärksten hydrophobe Komponente des Cocktails MA reagiert in der Anfangsphase der Oxidation in Gegenwart von Huminstoffen (Abb. 4-4) deutlich schneller als in HA-freier Lösung. Da die Startkonzentrationen $c_{0,KMnO4}$ in Abhängigkeit von $c_{0,DOM}$ variiert wurden, ist eine klare Interpretation der gemessenen Reaktionsverläufe schwierig. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von MA und ACY bzw. STIL besteht darin, dass sich der Reaktionsmechanismus zwischen dem rein wässrigen und HA-haltigen System unterscheidet. Die anoxidierte bzw. aktivierte HA ist in der Lage, mit ausgeprägter Selektivität als Oxidationsmediator zu wirken. Dabei wird nicht die Addition an ein olefinisches System bevorzugt, sondern es werden offenbar andere Reaktionswege, z.B. Radikalreaktionen, unterstützt. Das Verhalten des MA zeigt also, dass die Arbeitshypothese, wonach hydrophobe Sorption vor chemischer Reaktion schützt, nicht allgemein zutrifft.

Insgesamt betrachtet, stehen die erzielten Ergebnisse im Einklang mit dem Modell nach Clar (Kapitel 4.2) für den ionischen Mechanismus der Oxidation. Unter diesen Bedingungen kann das Modell als qualitatives Hilfsmittel zur Abschätzung der Reaktivität von PAK eingesetzt

werden. Bei der Oxidation mit $KMnO_4$ reagieren die Komponenten ACY, STIL und MA am schnellsten. Doppelbindungen, die aus der gemeinsamen Nutzung von zwei oder mehreren aromatischen Ringen resultieren, leisten offenbar, wie an MA zu beobachten, ebenfalls einen Beitrag zur Reaktivität bei der Oxidation der PAK.

Bei den Analyten NAPH, MNA, ACE und PHEN konnte im Bereich der beschriebenen Reaktionszeit kein signifikanter Umsatz festgestellt werden. Auf die Darstellung der Ergebnisse wurde deshalb verzichtet.

4.2.1.2 Oxidation in Gegenwart von Nafion

Eine analoge Versuchsreihe zur Oxidation von PAK mit $KMnO_4$ wurde in Gegenwart von wasserlöslichem Nafion mit einer Molmasse von ca. 5000 $g \cdot mol^{-1}$ durchgeführt. Nafion ist aus Tetrafluorethanbausteinen mit Sulfonsäuregruppen, die über Etherfunktionen verbrückt sind, aufgebaut. Es ist gegenüber vielen chemischen Reaktionen inert und sollte folglich ein Polymer repräsentieren, das ausschließlich Sorptionswechselwirkung abbildet.

Die experimentelle Durchführung dieser Oxidationsversuche erwies sich bezüglich der Extraktion der Analyten aus den vergleichsweise hochkonzentrierten Nafionlösungen ($c_{0,Nafion}$ = 1000 bzw. 5000 ppm) als diffizil. Obwohl die kritische Micellkonzentration von Nafion[2] nicht überschritten wurde, bildeten sich beim Schütteln von wässriger Probe und organischen Extraktionsmitteln Emulsionen, die weder durch Aussalzen noch durch einen Wechsel des Extraktionsmittels aufgelöst werden konnten. Dabei wurden Cyclohexan, Toluol, Diethylether, Chloroform und Methylenchlorid getestet. Eine langsame Extraktion ohne Turbulenzen oder eine Zentrifugation unter drastischen Bedingungen im Anschluss an eine Extraktion unter Schütteln führten zu einer klaren Phasentrennung. Inwieweit Nafion dabei in die organische Phase extrahiert wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und der Endumsatz der betrachteten Analyten ACY und STIL nehmen in Anwesenheit von gelöstem Nafion ab. Rein qualitativ kann in diesem Zusammenhang wie im Fall der Roth-HA von einem hydrophoben Schutz gesprochen werden. Da Nafion auf Grund der polyfluorierten Ethanbausteine sehr reaktionsträge ist, spielt hier die Konkurrenz zwischen PAK und anoxidierten PAK, die in geringerem Maße sorbiert vorliegen, um MnO_4^- eine entscheidende Rolle. Für die Experimente mit Nafion sind demnach höhere Mineralisierungsgrade der Komponenten zu erwarten.

---

[2] In eigenen Versuchen wurde eine CMC_{Nafion} > 5000 ppm bestimmt.

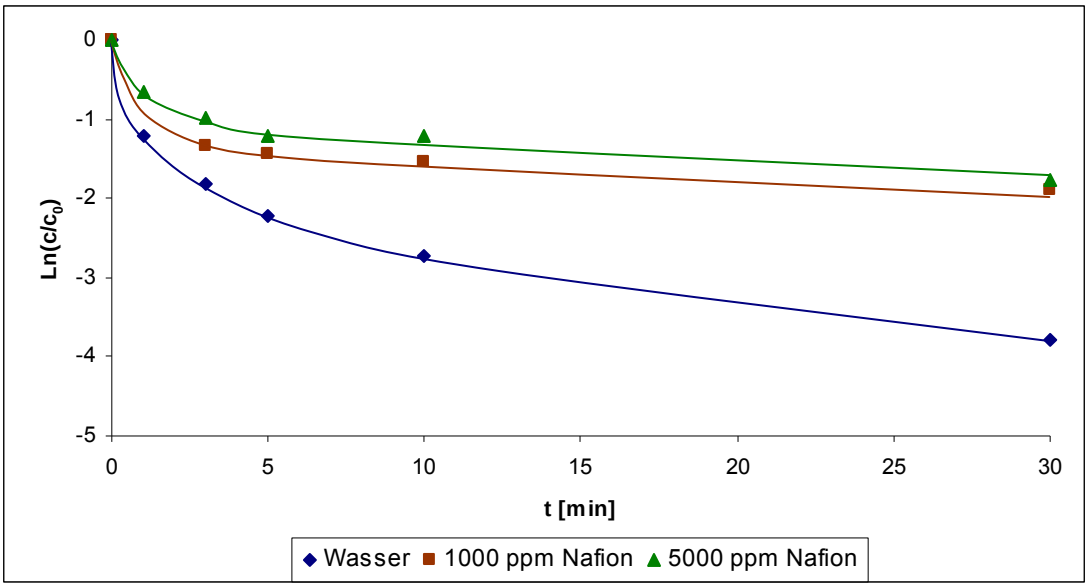


Abb. 4-5: Oxidation von ACY mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Nafion ($c_{0,ACY}$ = 1,3 µM; c_{Nafion} = 0; 1000; 5000 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5 µM)

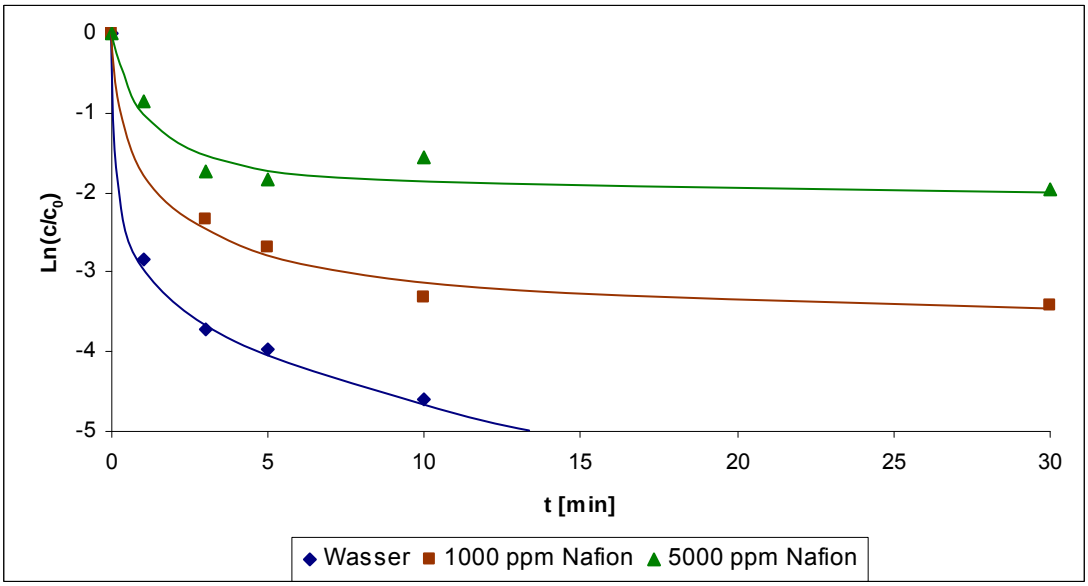


Abb. 4-6: Oxidation von STIL mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Nafion ($c_{0,STIL}$ = 1,1 µM; c_{Nafion} = 0; 1000; 5000 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5 µM)

In analoger Weise zu Abschnitt 4.2.1.1 wurden die Verhältnisse der frei gelösten Anteile der Komponenten ACY und STIL unter Nutzung der Sorptionskoeffizienten an Nafion $\log K_{DOM,ACY}$ = 2,65 und $\log K_{DOM,STIL}$ = 3,05 bei c_{Nafion} = 1000 und 5000 ppm berechnet und mit den Verhältnissen der relativen Geschwindigkeitskonstanten von ACY und STIL in nafion-haltigem im Vergleich zum wässrigen System korreliert.

Tab. 4-4: Relative Geschwindigkeitskonstanten von ACY gegenüber STIL ($k_{rel} \pm 2\sigma$), Verhältnisse der relativen Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von Nafion ($k_{rel}^{Nafion}/k_{rel}^{H20} \pm 2\sigma$) sowie die Verhältnisse der freien Analytkonzentrationen ($X_{rel} \pm 2\sigma$) bei der Oxidation mit $KMnO_4$

c_{Nafion} [ppm]	$k_{rel,(ACY-STIL)}$	$\frac{k^{Nafion}_{rel,(ACY-STIL)}}{k^{H_2O}_{rel,(ACY-STIL)}}$	$X_{rel,(ACY-STIL)}$
0	0,52 ± 0,05[1]		
1000	0,53 ± 0,05	1,03 ± 0,10	1,47 ± 0,18
5000	0,76 ± 0,07	1,43 ± 0,15	2,07 ± 0,25

Die aus den Aktivitäten der Analyten bestimmten Verhältnisse konnten anhand der Oxidationsexperimente nicht erreicht werden. Der Einfluss des gelösten Nafion auf das Verhältnis der PAK-Umsatzraten ist bei 1000 ppm Nafion sehr gering. Die Oxidation von sowohl ACY als auch STIL wird durch gelöstes Nafion in etwa gleichem Maße verlangsamt. Bei der größeren Konzentration des Nafions wird die Geschwindigkeit der STIL-Oxidation in höherem Maße verzögert als die Geschwindigkeit des ACY-Abbaus.

Kleinere Werte für die Verhältnisse der relativen Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von Nafion gegenüber dem rein wässrigen System weisen auf einen hydrophoben Schutz hin, der schwächer als erwartet ist. Anhand Gl. 4-8 lässt sich abschätzen, dass in etwa die Hälfte des sorbierten Anteils der Komponenten oxidierbar ist und somit von keinem strengen hydrophoben Schutz ausgegangen werden kann.

Eine mögliche Erklärung des unvollständigen Schutzes des sorbierten Anteils liefern Strukturbetrachtungen der Polymere. Während im Nafion-Molekül die Anlagerung der Analyten an die aliphatischen Ketten überwiegt, spielt in der HA die Sorption im dreidimensionalen Huminstoffnetzwerk die entscheidende Rolle. Der Zugang zu den am Nafion sorbierten Analyten ist demnach sterisch weniger behindert.

4.2.2 Oxidation von PAK mit H_20_2

4.2.2.1 Oxidation in Gegenwart von Roth-HA

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat durch Wasserstoffperoxid ersetzt. Ziel des Wechsels war einerseits der Übergang von einem ionischen zu einem radikalischen Reaktionsmechanismus und andererseits die Erweiterung der Palette an technisch angewandten Oxidationsmitteln. Wasserstoffperoxid ist neben Permanganat ein bevorzugtes Oxidationsmittel in ISCO-Verfahren.

Da die in Vorversuchen beobachtete Oxidation von PAK mit H_2O_2 bei 22°C sehr langsam verlief, wurden die weiteren Versuchsreihen bei 60°C durchgeführt und der pH-Wert zwischen 3 und 7 variiert. Im Gegensatz zu den Oxidationsexperimenten mit $KMnO_4$ wurden bei den Versuchen mit H_2O_2 gleiche Startkonzentrationen $c_{0,H2O2}$ für alle Ansätze unabhängig von der DOM-Konzentration eingesetzt. Die aufgeführten Ergebnisse sind damit bei einem molaren Verhältnis von Oxidationsmittel zum PAK von ca. 400 pro Komponente direkt vergleichbar.

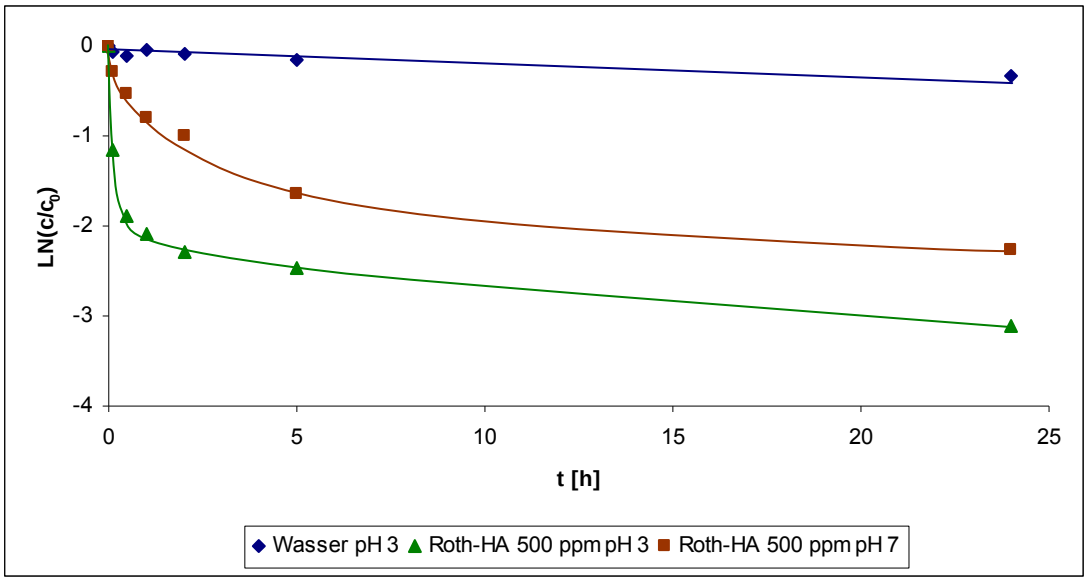


Abb. 4-7: Oxidation von ACY mit H_2O_2 in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,ACY}$ = 1,3 µM; $c_{Roth-HA}$ = 0; 500 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3, 7; T = 60°C)

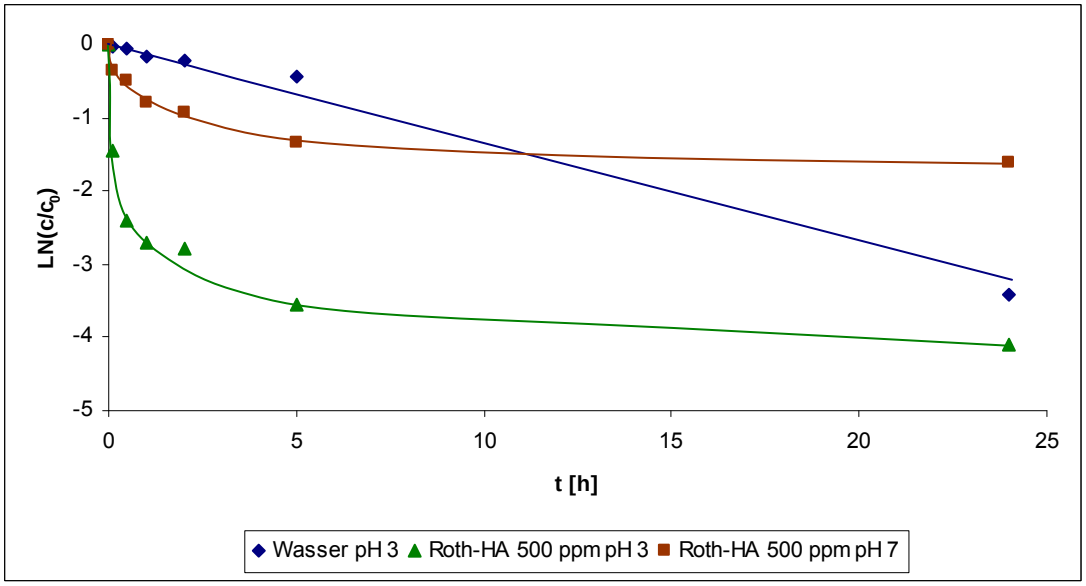


Abb. 4-8: Oxidation von MA mit H_2O_2 in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,MA}$ = 1,1 µM; $c_{Roth-HA}$ = 0; 500 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3, 7; T = 60°C)

Im rein wässrigen System ergibt sich prinzipiell ein Verlauf der Oxidation nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung. Nach einer Reaktionszeit von 24 h konnten mit Hilfe des spektrometrischen Tests (Kapitel 3.2.4) noch 75 % von $c_{0,H2O2}$ detektiert werden. Die Konzentration des Oxidationsmittels war somit über die betrachtete Versuchsdauer nahezu konstant.

Die Darstellung der Ergebnisse beschränkt sich wie in Kapitel 4.2.1 auf die unter den angewandten Bedingungen reaktiven PAK. In Anwesenheit von Roth-HA steigen die Umsätze von ACY und MA im Anfangsbereich der Oxidation stark an. Die Reaktionsverläufe der Oxidation in Gegenwart von DOM weichen von einer Kinetik erster Ordnung ab. Eine Ursache liegt im nahezu vollständigen Verbrauch des H_2O_2 durch das DOM innerhalb einer Reaktionszeit von 5 h. Der Einfluss der HA wird im Anfangsbereich der Reaktion am deutlichsten (Tab. 4-5). Während beispielsweise nach einer Reaktionszeit von 6 min im wässrigen Milieu noch keine signifikante Degradation der Komponenten zu beobachten ist, können in Gegenwart von Roth-HA in Abhängigkeit von $c_{0,Roth-HA}$ und vom pH-Wert Umsätze für ACY und MA von bis zu 90 % gefunden werden.

Tab. 4-5: Umsätze [%] von ACY, STIL und MA in Abhängigkeit von $c_{0,Roth-HA}$ und dem pH-Wert nach einer Reaktionszeit von 6 min bei einer Reaktionstemperatur von 60°C

$c_{0,Roth-HA}$ [ppm]	ACY		STIL		MA	
	pH 7	pH 3	pH 7	pH 3	pH 7	pH 3
0	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
100	5	17	9	10	13	70
500	26	68	18	21	29	86

Die Oxidation mit H_2O_2 weist bezüglich ACY und vor allem MA eine ausgeprägte Selektivität auf. Auffällig sind die deutlichen Abstufungen für die Oxidation der reaktiveren PAK. Die Umsätze von STIL liegen wesentlich unter den Erwartungen im Vergleich zur Oxidation mit $KMnO_4$. Dieser Effekt ist mit Hilfe des Modells nach Clar und des SCR-Ansatzes nicht zu beschreiben. Anhand des SCR-Modells ist dennoch eindeutig die erhöhte Reaktivität von MA (SCR_{MA} = 5,0) im Gegensatz zu ACY (SCR_{ACY} = 3,3) zu erklären. Weiterhin zeigt der Vergleich der Umsätze von ACY und ACE die Grenzen des SCR-Modells. Beide Verbindungen weisen den gleichen Faktor für SCR von 3,3 auf. ACE reagiert unter den Versuchsbedingung nicht ab, während ACY auf Grund der olefinischen Doppelbindungen zusätzlich aktiviert ist.

Für die beschriebenen Versuche wurde handelsübliche, nicht entaschte Roth-HA eingesetzt. Das Vorhandensein von – potenziell katalytisch wirkenden – mineralischen Bestandteilen, vor allem Eisenverbindungen, kann somit nicht ausgeschlossen werden. In diesem Fall

besteht die Möglichkeit, dass die Oxidation über ein katalytisches Fentonsystem unter Bildung von OH-Radikalen verläuft. Diese greifen auf Grund des großen Überschusses das DOM selbst an. Die HA bildet Radikale, wie bereits bei der Fenton-katalysierten Oxidation von Pentachlorphenol gezeigt wurde [Fukushima und Tatsumi 2001], die selektiv und bevorzugt mit den sorbierten Anteilen der Analyten abreagieren können.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von OH-Radikalen mit Benzol ($k = 7{,}8 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$), Naphthalin ($k = 7{,}0 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$) und Styren ($k = 6{,}0 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$) [Pignatello et al. 2006] zeigt, dass die Reaktion mit BTEX-Aromaten und PAK sehr schnell und mit nur geringen Abstufungen der Geschwindigkeitskonstanten verläuft. Die beobachtete hohe Selektivität erklärt sich daraus nicht. Der Einsatz von entaschten Huminstoffen zur Klärung dieser spezifischen Fragestellung erscheint hilfreich, um Aussagen über den Einfluss der anorganischen Bestandteile zu erhalten. Ebenfalls möglich ist ein Zerfall des H_2O_2 zu molekularem Sauerstoff in Kombination mit einem radikalischen Autoxidationsmechanismus.

4.2.2.2 Oxidation in Gegenwart verschiedener HA-Chargen

Mit Hilfe eines HCl-HF-Aufschlusses wurden die kommerziellen HA von Roth und Aldrich gereinigt (Kapitel 3.1.1). Der Ascheanteil von jeweils ca. 11 % der nativen HA-Chargen konnte auf unter 1 % gesenkt werden. Somit lagen HA vor, deren katalytische Wirkung bezüglich einer Fenton-Reaktion minimiert wurde. Innerhalb der Versuchsreihen zur Oxidation von PAK in Gegenwart von entaschten HA wurde die Art der zugesetzten HA variiert. Die Versuchsparameter $c_{0,PAK}$, c_{H2O2}, pH-Wert, und Temperatur waren konstant.

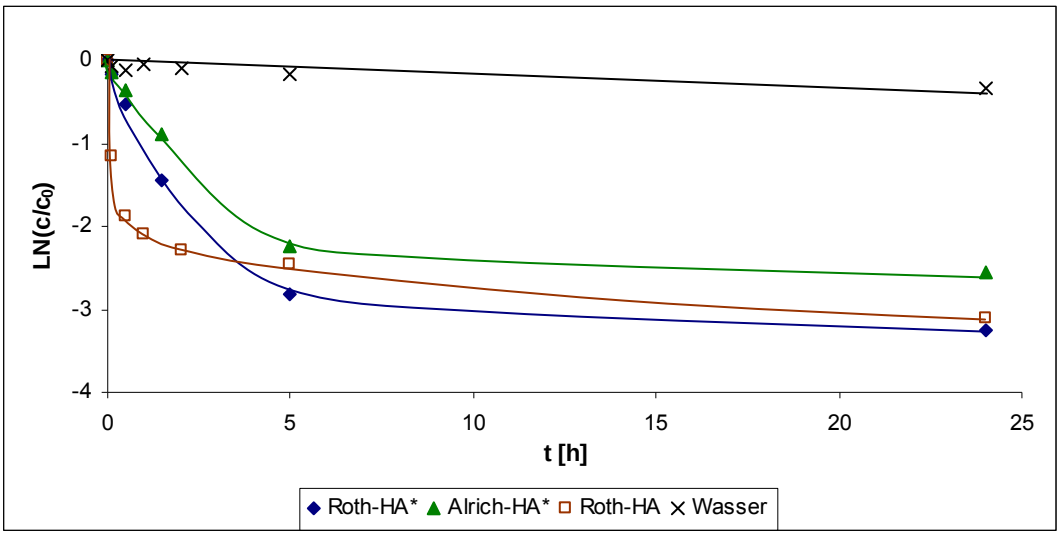


*Abb. 4-9: Oxidation von ACY mit H_2O_2 in Gegenwart von verschiedenen HA-Chargen ($c_{0,ACY}$ = 1,3 µM; c_{DOM} = 0; 500 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3; T = 60°C) * entaschte Fraktionen der HA*

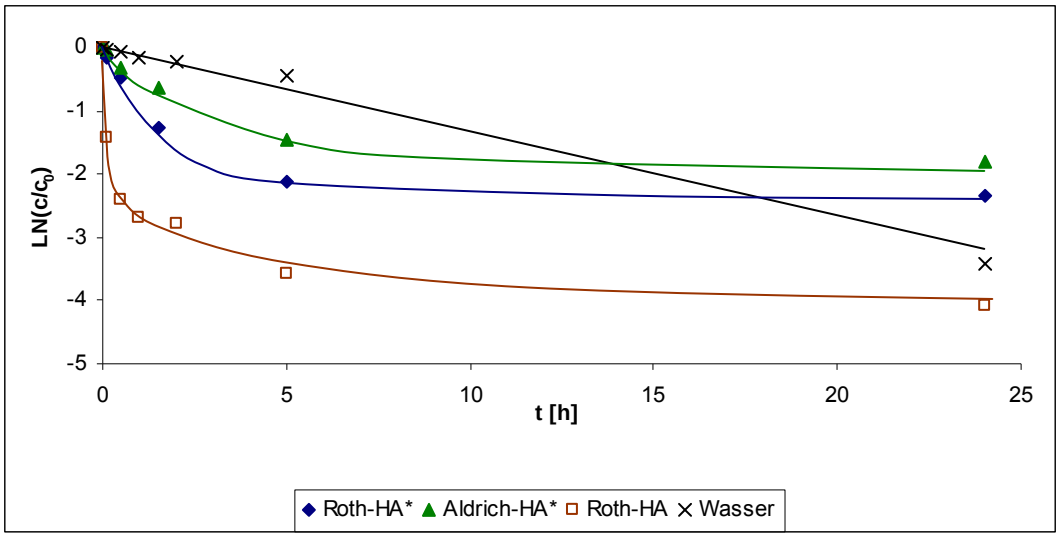


*Abb. 4-10: Oxidation von MA mit H_2O_2 in Gegenwart von verschiedenen HA-Chargen ($c_{0,MA}$ = 1,0 µM; c_{DOM} = 0; 500 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3; T = 60°C) * entaschte Fraktionen der HA*

Auch die entaschten HA bewirken eine signifikante Beschleunigung der Oxidation von ACY und MA mit H_2O_2 gegenüber der rein wässrigen Lösung. Die Werte der nativen HA werden jedoch speziell in der Anfangsphase der Oxidation nicht erreicht. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass die Aschebestandteile der Huminstoffe reaktive Spezies wie beispielsweise OH-Radikale generieren. Freie OH-Radikale würden zu einer unselektiven Oxidation aller PAK führen. Es ist deshalb anzunehmen, dass die beobachtete selektive Oxidation durch aktivierte DOM-Spezies vermittelt wird. Dabei tragen offenbar nicht ausschließlich die mineralischen Bestandteile zur Aktivierung des H_2O_2 bei, denn auch die entaschten HA führen zu einer signifikanten Umsatzsteigerung im Anfangsbereich der Oxidation. Weitere Untersuchungen sollten den Einfluss der einzelnen Strukturelemente bzw. funktionellen Gruppierungen der Huminstoffe näher zu betrachten.

4.2.2.3 Oxidation in Gegenwart von Modellpolymeren

Es ist bekannt, dass HA über eine breite Palette an Strukturelementen und funktionellen Gruppen verfügen. In der Literatur werden verschiedene Strukturmodelle diskutiert [Schulten und Schnitzer 1993, Schulten und Schnitzer 1997, Stevenson 1982]. Nach derzeitigem Erkenntnisstand bestehen HA aus aromatischen Ringen, die über flexible Kohlenstoffketten miteinander verbunden sind. Die wichtigsten funktionellen Gruppen stellen dabei die Carboxyl-, Hydroxyl- und Chinongruppen dar [Ziechmann 1980].

Der Grundgedanke der Untersuchungen bestand darin, möglichst viele Eigenschaften der im Huminstoff auftretenden funktionellen Gruppen und Strukturelemente zu simulieren und auf dieser Basis allgemeingültige Aussagen zur Rolle dieser Struktureinheiten bei Oxidationsreaktionen der PAK zu gewinnen. Die Zugabe der Modellverbindungen Polyacrylsäure (PA,

c_{PA} = 100; 1000 ppm), Anthrachinondisulfonsäure (ACS, c_{ACS} = 100; 1000 ppm) und Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS, c_{SDBS} = 1000; 2500 ppm) unterstützte die Charakterisierung der beschriebenen Strukturelemente. PA ist ein für hydrophobe Verbindungen wenig sorptionsaktives Polymer [Kopinke et al. 2001b], das über Carboxylgruppen verfügt. Zur Simulation von chinoiden Gruppen wurde ACS, welches Radikalreaktionen aktivieren kann [Ma et al. 2006], gewählt. Das anionische Tensid bewirkt oberhalb der kritischen Micellkonzentration (CMC_{SDBS} = 1400 ppm, [Rouse und Sabatini 1993]) ein unpolareres Reaktionsmilieu als die Wasserbulkphase. Gleichzeitig bringt es lange aliphatische Ketten und aromatische Ringe als Strukturbausteine ein.

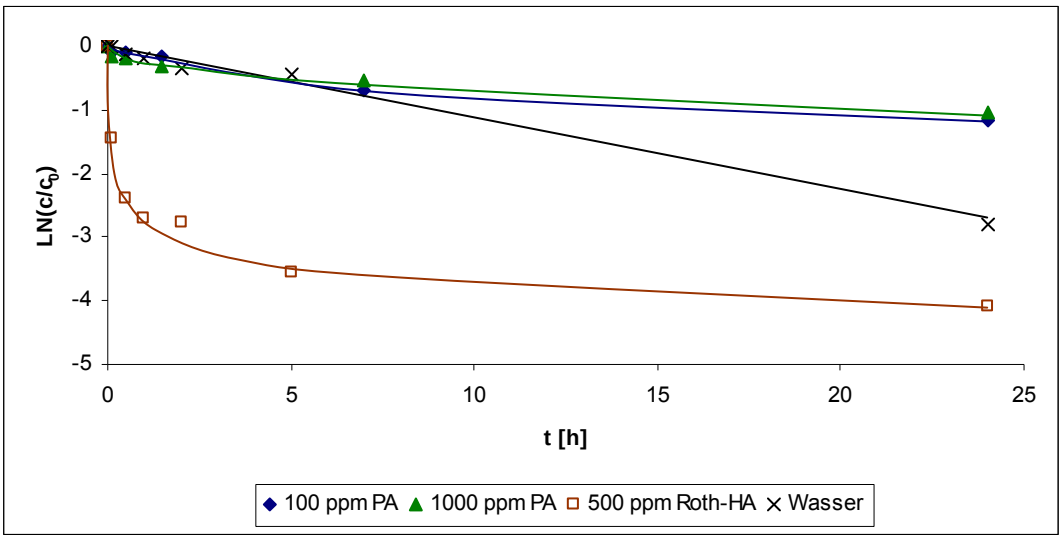


Abb. 4-11: Oxidation von MA mit H_2O_2 in Gegenwart von Polyacrylsäure ($c_{0,MA}$ = 1,0 µM; c_{PA} = 0; 100; 1000 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3; T = 60°C)

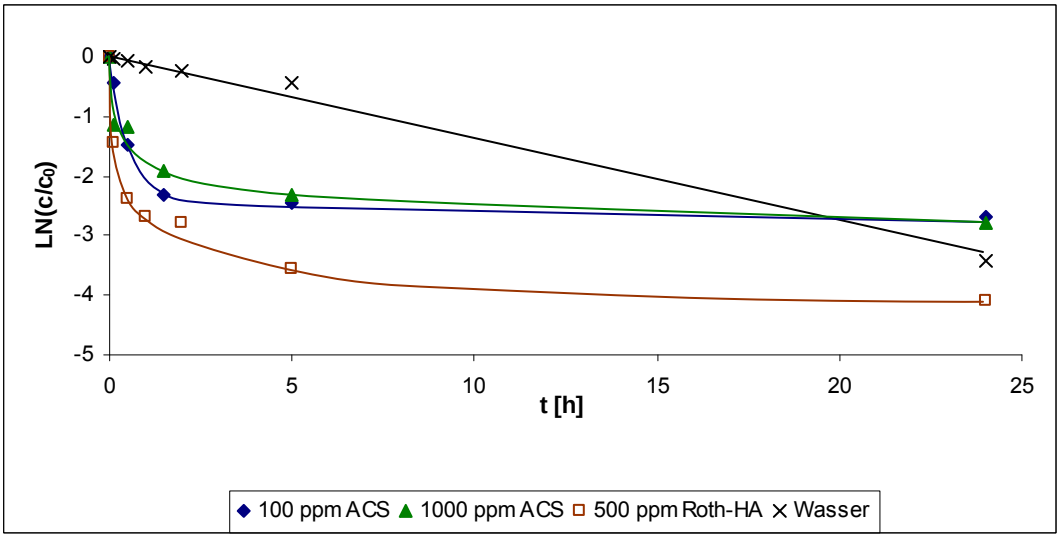


Abb. 4-12: Oxidation von MA mit H_2O_2 in Gegenwart von Anthrachinondisulfonsäure ($c_{0,MA}$ = 1,0 µM; c_{ACS} = 0; 100; 1000 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3; T = 60°C)

Aus Abb. 4-11 ist ersichtlich, dass bei Anwesenheit von PA im gegebenen Konzentrationsintervall erwartungsgemäß kein Einfluss auf die Reaktionskinetik zu beobachten ist. Die Degradationsausbeuten sinken auf Grund der oben beschriebenen Konkurrenz zwischen DOM und Analyt um das Oxidationsmittel.

Analoge Befunde resultieren für SDBS (ohne Abb.). Es konnte weder ein Einfluss der Verteilung der PAK zwischen Micelle und Wasserphase noch des hydrophoben Mediums auf die Oxidation mit H_2O_2 gefunden werden. Dies ist für $c_{SDBS} > CMC_{SDBS}$ überraschend. Offenbar schützt die Tensidmicelle nicht gegen einen Angriff von H_2O_2 oder dessen reaktive Spezies.

Eine deutliche Beschleunigung der Degradation ist in Gegenwart von ACS zu beobachten. Der Verbrauch an H_2O_2 steigt parallel an, so dass unbedeutend geringere Endumsätze erzielt werden als in rein wässriger Lösung. Der Einfluss von ACS ist im beschriebenen Konzentrationsbereich nahezu unabhängig von der Startkonzentration des ACS.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass bei der Oxidation der PAK mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von HA die oxidationsfördernden Effekte auf mindestens zwei Bestandteile von NOM zurückgeführt werden können: a) auf chinoide Gruppen in NOM und b) auf durch NOM stabilisierte anorganische Kolloide.

Nicht aktivierte PAK wie NAPH, MNA, ACE und PHEN zeigen auch in Gegenwart von gelösten HA keine signifikanten Umsätze mit H_2O_2. Dieser Befund spricht eindeutig gegen die Beteiligung von unselektiven OH-Radikalen und damit verbunden von Fenton-analogen Reaktionen.

4.2.3 Oxidation von PAK mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz

Nachdem die Versuche mit den konventionellen Oxidationsmitteln Ergebnisse lieferten, die von hohen Selektivitäten bezüglich der reaktiven Komponenten gekennzeichnet waren, wurden Oxidationsexperimente mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz, d.h. einer Kombination von stöchiometrischen Konzentrationen eines Fe(II)-Salzes und H_2O_2 durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, zu zeigen, dass die bei den AOP (advanced oxidation processes) gebildeten OH-Radikale tatsächlich unselektiv mit den Komponenten des PAK-Mixes abreagieren.

Den Literaturangaben zufolge reichen die Geschwindigkeitskonstanten k_{OH} für die Reaktion von OH-Radikalen mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von 10^7-10^{10} $M^{-1}s^{1}$ [Buxton et al. 1988, Pignatello et al. 2006]. Da die Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation von HA mit OH-Radikalen in der Größenordnung $k_{HA} \approx 10^8$ $l \cdot mol \cdot C^{-1}s^{1}$ [Beltran et al. 1998, Lindsey und Tarr 2000a, Lindsey und Tarr 2000c] genau in diesem

konkurrenzwürdigen Bereich liegt, sollte in Anwesenheit eines großen Überschusses an DOM (c_{DOM} = 30-100 ppm vs. $c_{PAK} \approx$ 1,5 ppm) die Oxidation der PAK inhibiert werden.

Da die Fenton-Reaktion bei äquimolarem Verhältnis von Fe(II) und H_2O_2 sehr schnell verläuft, wurden die Ansätze nach dem Reaktionsstart durch Injektion der entsprechenden Menge von H_2O_2 (Kapitel 3.3.1.3) nach einer Reaktionszeit von 30 s beprobt. Nach ca. 45 s wurde die Reaktion durch Dosierung einer Sulfitlösung gestoppt. Die erhaltenen Werte sind in den Balkendiagrammen Abb. 4-13 für das rein wässrige System und Abb. 4-14 für die Versuchsregime in Anwesenheit von Roth-HA zusammengefasst. Auf Grund der oben skizzierten Fragestellung fließen alle Komponenten des PAK-Cocktails im Unterschied zu den Versuchen mit $KMnO_4$ und H_2O_2 in die Darstellung ein. Außerdem wurde geprüft, inwieweit der pH-Wert und die beschriebene Inhibierung der Oxidation in Anwesenheit von Halogeniden [Pignatello et al. 2006] einen Einfluss auf die Umsätze der Analyten haben.

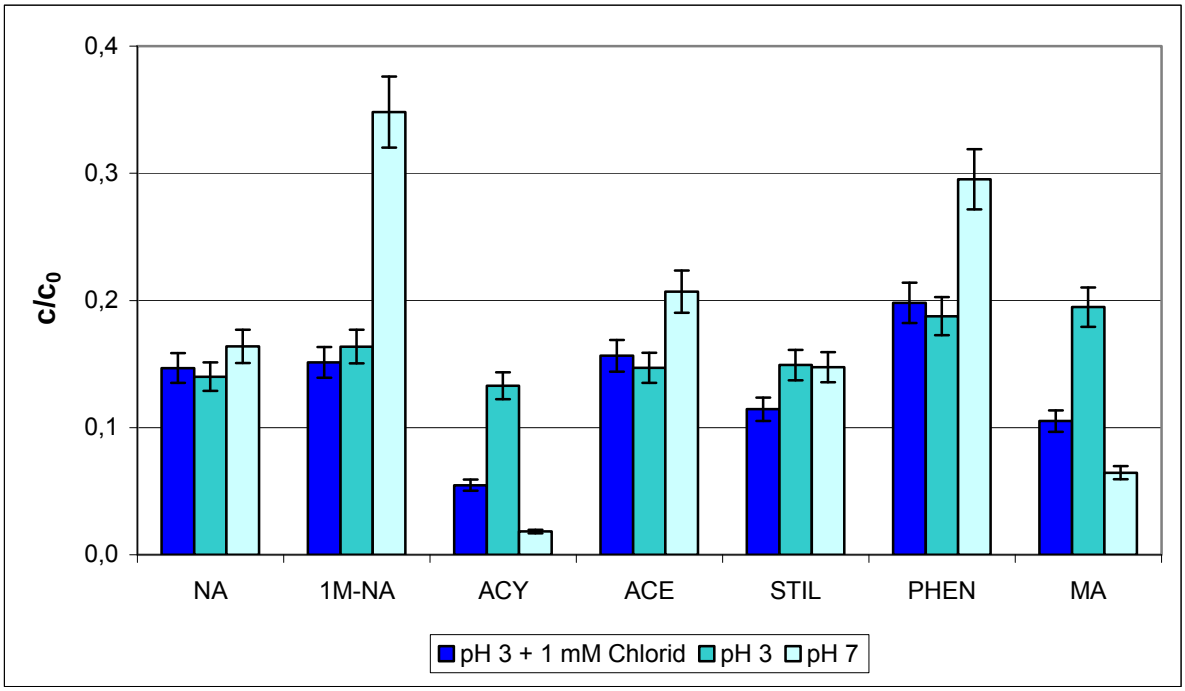


Abb. 4-13: Oxidation der PAK mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration von Cl^- ($\Sigma c_{0,PAK}$ = 8,9 µM; c_{DOM} = 0 ppm; $c_{0,Fe(II)}$ = 250 µM; $c_{0,H2O2}$ = 250 µM; t_R = 0,5 min)

Die Ergebnisse in Abb. 4-13 bestätigen unsere Erwartung, dass eine durch OH-Radikale angetriebene Oxidation weitgehend unselektiv verläuft. Alle untersuchten PAK reagieren in wässriger Lösung bei pH 3 mit annähernd gleichen Umsatzraten von 84 ± 3 %.

Die Anwesenheit von Chlorid hat für die Mehrzahl der PAK keinen signifikanten Einfluss auf ihre Umsätze. Ausnahmen bilden allerdings die reaktiven Analyten ACY und MA, tendenziell auch STIL. Sie werden in Anwesenheit von Chlorid deutlich stärker abgebaut. Ursache für diesen Effekt stellt die Reaktion mit sekundär gebildeten Radikalen bzw. Intermediaten dar.

Für die Reaktion von Chlorid mit OH-Radikalen nach Gl. 4-9 wurde in [Jayson et al. 1973] eine Geschwindigkeitskonstante $k_{Cl^-} = 4{,}3*10^9\ M^{-1}s^{-1}$ bestimmt, die ebenfalls im Bereich der oben beschriebenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von OH-Radikalen mit Aliphaten, Aromaten und HA liegt.

$$HO^{\bullet} + Cl^- \rightleftharpoons HOCl^{-\bullet} \underset{-H_2O}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} Cl^{\bullet} \qquad \text{Gl. 4-9}$$

Das gebildete HOCl-Radikalanion zerfällt in Gegenwart von Protonen zu einem Chloratom und Wasser ($k_{HOCl} = 2{,}1*10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$). Zu beachten ist, dass es sich um reversible Reaktionen handelt. Ein signifikanter Quencheffekt auf OH-Radikale durch Anwesenheit von Cl^- ist erst oberhalb von $c_{Cl^-} = 0{,}01$ M bei pH $\leq 2{,}8$ zu beobachten [Pignatello 1992]. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Erhöhung der Selektivität in Gegenwart von Cl^- bezüglich ACY und MA bildet somit die Reaktion dieser PAK mit gegenüber OH-Radikalen selektiveren Chloratomen und HOCl-Radikalanionen. Die dabei gebildeteten chlorierten Metaboliten [Kiwi et al. 2000] erhöhen die Toxizität des Gesamtsystems und stellen die praktische Anwendbarkeit von *in-situ* Fenton-Techniken in Frage.

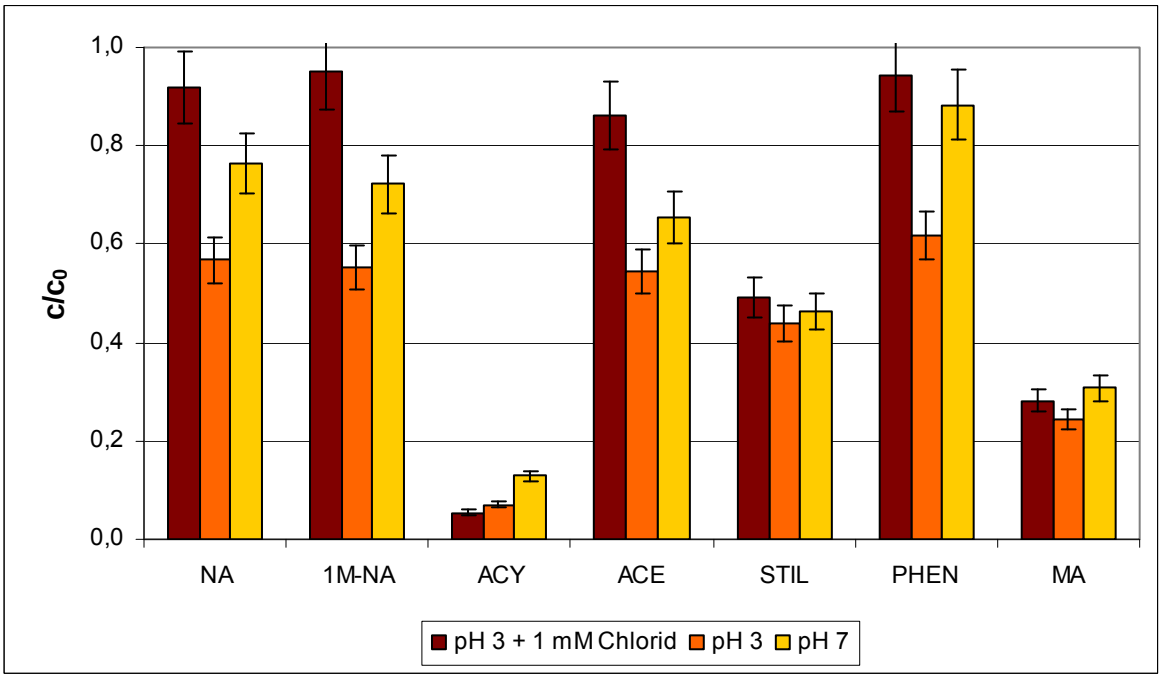


Abb. 4-14: Oxidation der PAK mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz in Gegenwart von Roth-HA in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration von Cl^- ($\Sigma c_{0,PAK}$ = 8,9 µM; c_{DOM} = 100 ppm; $c_{0,Fe(II)}$ = 250 µM; $c_{0,H2O2}$ = 250 µM; t_R = 0,5 min)

Auf Grund der Konkurrenz zwischen den Analyten und der Roth-HA um die OH-Radikale wird in Anwesenheit von 100 ppm DOM die Reaktion deutlich inhibiert (ausgedrückt als Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung um einen Faktor von ca. 3 – 4). Die Verlangsamung

der Reaktion ist dabei nicht auf eine Funktion in Abhängigkeit von $K_{Sorption}$ zurückzuführen, sondern auf die Verringerung der Konzentration an OH-Radikalen.

Lediglich ACY und MA reagieren mit vergleichbaren Umsätzen im HA-haltigen wie im rein wässrigen System ab. Die Anwesenheit von Cl^- ermöglicht wiederum die Bildung von HOCl-Radikalanionen und Chloratomen, die tendenziell für höhere Umsatzraten sorgen.

Innerhalb der Versuchsreihe wurde eine Abhängigkeit der Kinetik vom pH-Wert beobachtet. Die Tendenz zu geringeren Umsätzen bei steigendem pH-Wert, mit Ausnahme von ACY und MA im rein wässrigen System, steht in Widerspruch zu den Angaben in der Fachliteratur [Pignatello et al. 2006]. Fe(II) liegt bei pH 3 hauptsächlich als Fe^{2+} und bei pH > 4 als $Fe(OH)_2$ vor. Letztgenannte Spezies reagiert mit H_2O_2 mit $k_{Fe(OH)2} \approx 600\ M^{-1}s^{-1}$, während das freie Fe^{2+}-Ion um ca. eine Größenordung langsamer mit $k_{Fe2+} \approx 60\ M^{-1}s^{-1}$ oxidiert wird. Die zehnfach schnellere Bereitstellung von OH-Radikalen führt zu einem erhöhten Verbrauch durch die Reaktion mit H_2O_2, der bei katalytischen Fenton-Systemen als Quenchreaktion bekannt ist. Die bei der Reaktion von H_2O_2 und OH-Radikalen gebildeten Hydroperoxylradikale verfügen über ein geringeres Oxidationspotenzial als die OH-Radikale und sind deshalb nur in der Lage, reaktive Spezies wie ACY und MA, abzubauen.

4.3 Katalytische Fenton-Prozesse

4.3.1 Einfluss des pH-Wertes und der Konzentration von Fe(III), H_2O_2 und DOM

Alle in diesem Kapitel diskutierten Versuche wurden unter katalytischen Verhältnissen, d.h. dass die Konzentrationen von Fe(III) und Fe(II) gering gegenüber der Konzentration von H_2O_2 waren, durchgeführt. Unter diesen Bedingungen bildet das Recycling von Fe(III) zu Fe(II) (Gl. 2-4, Gl. 2-7) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Bereitstellung der OH-Radikale. Der langsame Verbrauch von H_2O_2 innerhalb der betrachteten Reaktionszeiten von ≤ 8 h spiegelt sich in den geringen Umsätzen von ≤ 10 % bei allen Versuchssystemen wider.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Modellsubstanzen (Benzol, Toluol, MTBE, TCE, sTeCA) zeigten die gleichen Tendenzen bei Änderungen der Reaktionsbedingungen. In Abb. 4-15 ist der Einfluss des pH-Wertes in An- und Abwesenheit von Roth-HA auf die Fenton-Reaktion exemplarisch für Benzol dargestellt [Schierz 2003]. Da im Vorversuch festgestellt wurde, dass der pH-Wert während der Reaktion sinkt, erfolgte jeweils eine schrittweise Zugabe von NaOH, um den pH-Wert annähernd konstant zu halten.

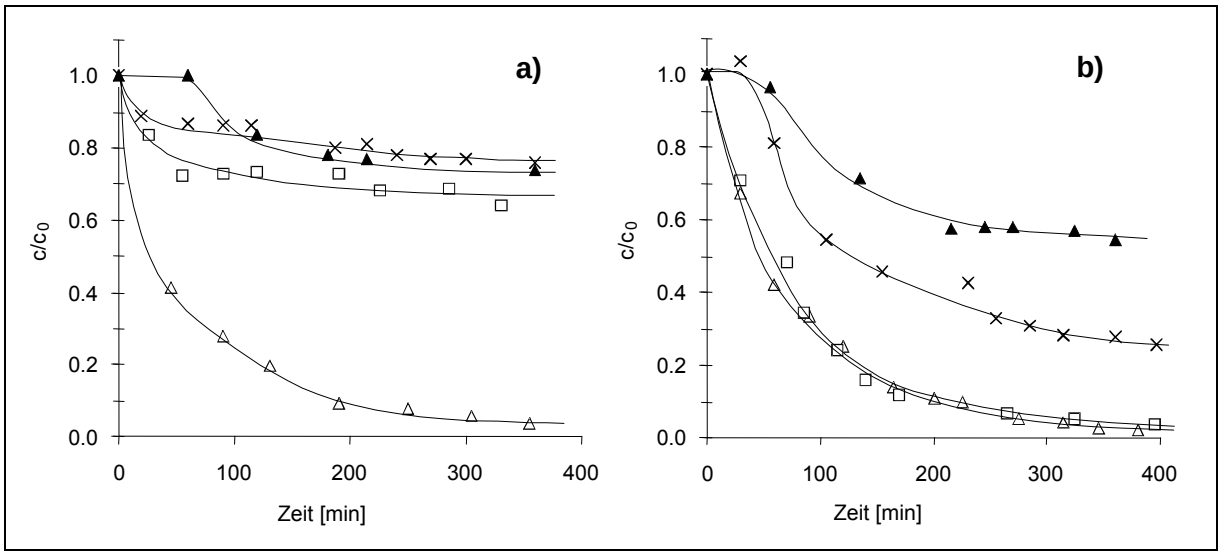


Abb. 4-15: Einfluss des pH-Wertes auf die Oxidation von Benzol mittels katalytischem Fenton-Reagenz a) in Wasser b) in Gegenwart von 50 ppm Roth-HA ($c_{0,Benzol}$ = 25 µM; $c_{0\ Fe(III)}$ = 30 µM; $c_{0,H2O2}$ = 130 mM; ∆ pH 3; □ pH 5; x pH 6; ▲ pH 7)

Im wässrigen System führt die Erhöhung des pH-Wertes, wie in der Fachliteratur bekannt ist, zu einer signifikanten Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit [Kwon et al. 1999, Sedlak und Andren 1991, Sun und Pignatello 1992]. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt meist bei pH-Werten zwischen 2,5 – 3,5 vor. In den Versuchsansätzen bei pH 5-7 scheiden sich Fe(III)-Hydroxide und -Oxyhydroxide, die dem Redoxzyklus nicht mehr zur Verfügung stehen, ab. In Gegenwart von Roth-HA wurde demgegenüber keine Präzipitatbildung beobachtet. Die bei pH 3 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Oxidation von Benzol ($k' = (9{,}0 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-3}\ min^{-1}$; $k'_{HA} = (12{,}0 \pm 2{,}0) \cdot 10^{-3}\ min^{-1}$ ergaben keinen signifikanten Einfluss des DOM. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Resultaten für die Oxidation von Trinitrotoluol mit katalytischem Fentonreagenz [Li et al. 1998]. Die Autoren beschreiben einen geringen Einfluss bei der HA- und FA-Zugabe auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Gegensatz zu den Experimenten bei niedrigen pH-Werten wird die Reaktion bei pH 5 – 7 auf Grund der Komplexierung des Fe(III) in Gegenwart von Roth-HA signifikant beschleunigt.

Oberhalb von pH 3 wurde für alle Versuchsregime eine Abweichung der Kinetik von einem Verlauf nach pseudo-erster Ordnung gefunden. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Umsatz (Initialisierungsphasen oder zunehmende Verlangsamung der Reaktion) wird häufig bei Fenton-Systemen beobachtet und wird auf die Bildung von Zwischenprodukten zurückgeführt. Es können Metabolite auftreten, die Fe(II) und Fe(III) komplexieren. Dabei sind positive und negative Effekte auf das Fe(II)/Fe(III)-Recycling und auf die Bildung von OH-Radikalen denkbar [Ma et al. 2006, Sun und Pignatello 1993]. Weiterhin können Zwischenprodukte gebildet werden, die Fe(III) schneller reduzieren als

H_2O_2 und damit zu einer vom Umsatz abhängigen Beschleunigung der Reaktion führen [Chen und Pignatello 1997]. Am stärksten ist der beschleunigende Effekt in Gegenwart von Roth-HA bei pH 5 ausgeprägt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit denen bei pH 3 vergleichbar. Dieser Effekt eröffnet interessante Möglichkeiten für eine Anwendung von DOM als Chelator für modifizierte Fenton-Systeme bei ISCO-Prozessen.

Tab. 4-6 zeigt den Einfluss der Startkonzentrationen von Fe(III) und H_2O_2 auf die Oxidation von Benzol in Gegenwart von 50 ppm Roth-HA. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit in den verschiedenen Versuchssystemen wurde die Zeit bis zu einem Umsatz des Benzols von 95 % verwendet. Wenn die Reaktionslösung entweder nur Roth-HA und H_2O_2 oder nur Roth-HA und Fe(III) enthielt, wurde innerhalb von 24 h kein signifikanter Abbau von Benzol beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit erhöhten Konzentrationen von Fe(III) und H_2O_2. Oberhalb einer Konzentration von Fe(III) von 90 µM setzte auf Grund der Ladungsneutralisation die Flockulation der HA ein, so dass $c_{0,Fe(III)} = 90$ µM als maximal anwendbare Konzentration des Fe(III) bei $c_{0,Roth\text{-}HA} = 50$ ppm betrachtet werden kann. Roth-HA besitzt 3,4 $mval \cdot g^{-1}$ Carboxyl- und 2,0 $mval \cdot g^{-1}$ phenolische Hydroxylgruppen [Georgi 1998]. Wenn man davon ausgeht, dass es sich um zweizähnige Komplexe handelt, sind ca. 70 % der aciden Gruppen an der Komplexierung beteiligt.

Tab. 4-6: Einfluss der Startkonzentrationen von Fe(III) und H_2O_2 auf die Reaktionszeit bis zu einem 95 %-igen Umsatz von Benzol in Gegenwart von Roth-HA bei pH 5 ($c_{0,\ Roth\text{-}HA} = 50$ ppm) a) Variation von $c_{0,Fe(III)}$ bei konstanter $c_{0,H2O2} = 65$ mM, b) Variation von $c_{0,H2O2}$ bei konstanter $c_{0,Fe(III)} = 30$ µM

a) $c_{0,Fe(III)}$ [µM]	$t_{0.95}$ [min]
15	420
30	300
90	270

b) $c_{0,H2O2}$ [mM]	$t_{0.95}$ [min]
13	≥ 400
65	300
130	300

Auf Grund des Verbrauchs von OH-Radikalen durch das H_2O_2 selbst (Gl. 2-5) kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation von organischen Verbindungen mit weiterer Zugabe von H_2O_2 (Tab. 4-6 b) nicht mehr erhöht werden. Die Bandbreite der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten ist unter allen applizierten Bedingungen mit einem Faktor von < 2 eher gering.

In Abb. 4-16 ist der Einfluss der Konzentration von Roth-HA auf die Geschwindigkeit der katalytischen Fenton-Oxidation von Benzol dargestellt. Bei einer $c_{Roth-HA}$ = 10 ppm wurde nach einer Initialisierungsphase eine schnellere Reaktion als im wässrigen System beobachtet. Diese HA-Konzentration ist ausreichend, um Fe(II) und Fe(III) bei pH 5 in Lösung zu halten. Mit erhöhter $c_{Roth-HA}$ steigen die Reaktionsgeschwindigkeit und der Umsatz von Benzol. Dabei verkürzt sich die Startphase der Reaktion. Eine schnellere Reduktion von Fe(III) führt zu einer Beschleunigung der Oxidation, da diese Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Generierung von OH-Radikalen bildet. Die Bildung von OH-Radikalen ausgehend von Fe(II) wird in Gegenwart von DOM insbesondere von FA zusätzlich begünstigt [Voelker und Sulzberger 1996].

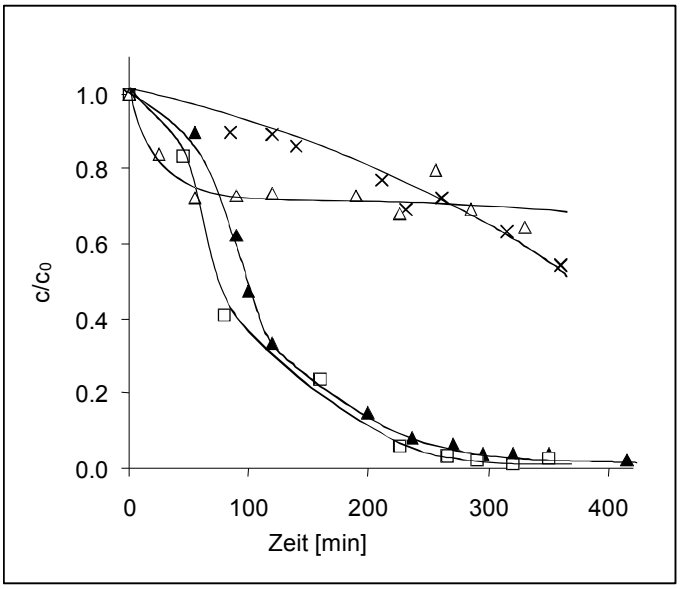


Abb. 4-16: Einfluss der Startkonzentration von Roth-HA auf den Umsatz von Benzol ($c_{0,Benzol}$ = 25 µM; $c_{0\ Fe(III)}$ = 30 µM; $c_{0,H2O2}$ = 130 mM; pH 5; ∆ 0 ppm HA; x 10 ppm HA; ▲ 50 ppm HA; □ 100 ppm HA)

Der beschleunigende Effekt mit steigender Konzentration von Roth-HA kann verschiedene Gründe haben. Es können unterschiedliche Fe(III)-HA-Komplexe auf Grund der Konkurrenz um die verschiedenen funktionellen Gruppen der HA zur Bindung von Fe in Abhängigkeit vom Verhältnis von Fe zu HA gebildet werden. Eine Erhöhung von $c_{Roth-HA}$ kann mit der Bildung von Komplexen mit höheren Stabilitätskonstanten einhergehen. Wenn diese Komplexe gleichzeitig die Reaktion von Fe(III) begünstigen, würde diese Umkomplexierung die Oxidationsreaktion beschleunigen. Außerdem kann die HA direkt an der Reduktion von Fe(III) beteiligt sein, dann bestünde zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration von HA ein direkter Zusammenhang.

Für reaktionsverlangsamende Effekte, d.h. das Quenchen der OH-Radikale sind im betrachteten System das H_2O_2 und die HA relevant. Mit Hilfe folgender Gleichung kann anhand von relativen Reaktionsgeschwindigkeiten (ν_m/ν_n) die Quenchwirkung der Reaktionspartner m und n in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration abgeschätzt werden.

$$\frac{\upsilon_m}{\upsilon_n} = \frac{k_{m,OH\cdot} \cdot c_m}{k_{n,OH\cdot} \cdot c_n} \qquad \text{Gl. 4-10}$$

Die in der Literatur beschriebenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung liegen für H_2O_2 bei $k_{H2O2,OH\cdot} = 2{,}7 \cdot 10^7\ M^{-1}s^{-1}$ [NIST 2006] und für HA bei $2{,}0 \cdot 10^8\ l(mol \cdot C)^{-1}s^{-1}$ [Brezonik und Fulkerson-Brekken 1998]. Der letztgenannte Wert bildet dabei einen Mittelwert von verschiedenen aquatischen HA. Im System mit 65 mM H_2O_2 und 10 ppm Roth-HA errechnet sich ein Wert für ν_{H2O2}/ν_{HA} von ca. 20, d.h. bei diesem Konzentrationsverhältnis kann die Quenchwirkung der HA vernachlässigt werden. Bei 50 bzw. 100 ppm erhält man einen Faktor von 4 bzw. 2. Der mit steigender HA-Konzentration zunehmende Quencheffekt könnte eine Ursache dafür sein, dass nur geringe Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit bei 50 und 100 ppm Roth-HA beobachtet wurden.

4.3.2 Einfluss der Art des Komplexbildners

In Sun und Pignatello wurde der Einfluss von verschiedenen mehrzähnigen Liganden auf die Fe(III)-katalysierte Oxidation von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure mit H_2O_2 untersucht. Trotz der großen Anzahl von verschiedenen Komplexbildnern wie Aminopolycarboxylaten, Polycarboxylaten, polyhydroxylierten Aromaten und heterozyklischen Carboxylaten konnte kein klarer Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität gefunden werden [Sun und Pignatello 1992].

Die Komplexbildner wurden nach ihrer Reaktivität in verschiedene Klassen, in inaktive, moderat aktive und hoch aktive eingeordnet. Zur Beurteilung der katalytischen Aktivität von HA wurde ein ähnliches Bezugssystem wie in [Sun und Pignatello 1992] eingesetzt. Außerdem wurde ein polymeres Autoxidationsprodukt von Hydrochinon, das als Huminanalogon betrachtet werden kann, jedoch überwiegend über phenolische OH-Gruppen und chinoide Funktionen verfügt, gewählt.

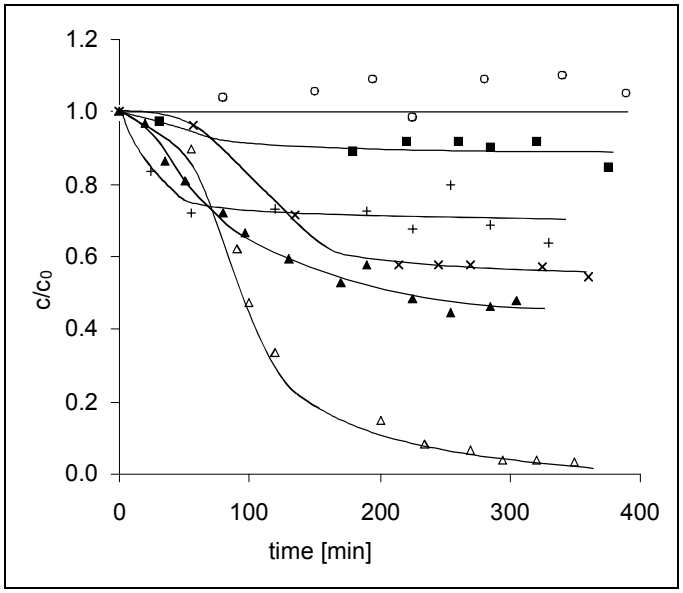


Abb. 4-17: Einfluss von verschiedenen Komplexbildnern auf den Umsatz von Benzol ($c_{0,Benzol}$ = 25 µM; $c_{0\ Fe(III)}$ = 30 µM; $c_{0,H2O2}$ = 65 mM; $c_{0,Ligand}$ = 50 ppm; pH 5; + Wasser, ○ EDTA, ■ Oxalsäure, x Hydrochinon polymerisiert, ▲ NTA, ∆ Roth-HA)

In Abb. 4-17 ist die Kinetik der Oxidation von Benzol in Gegenwart verschiedener Komplexbildner zusammengefasst. Innerhalb der Versuchsdauer von 6 h wurde keinerlei Präzipitation beobachtet. Alle Komplexbildner bzw. deren mögliche Reaktionsprodukte waren demnach in der Lage das Fe(III) in Lösung zu halten. Neben dem inaktiven EDTA und der wenig aktiven Oxalsäure, welche die Reaktion gegenüber dem wässrigen System inhibieren, konnte eine erhöhte Aktivität für das polymerisierte Hydrochinon und für NTA beobachtet werden. Diese Hierarchie bestätigt qualitativ die Ergebnisse in [Sun und Pignatello 1992]. Das HA-System zeigte nach einer Initialisierungsphase die mit Abstand höchste Reaktivität.

4.3.3 Einfluss der Sorption an Huminstoffen

In [Lindsey und Tarr 2000b] wurde berichtet, dass die Sorption von Schadstoffen an die HA deren Oxidation mit OH-Radikalen behindert. Dabei wurde diskutiert, dass die räumliche Trennung zwischen dem an den hydrophilen Stellen der HA gebundenen Fe und den an den hydrophoben Bereichen der HA sorbierten hydrophoben Verbindungen für die Inhibierung verantwortlich ist. Es wurde jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen der Hydrophobie der Verbindung und dem Maß der Inhibierung der Reaktion gefunden.

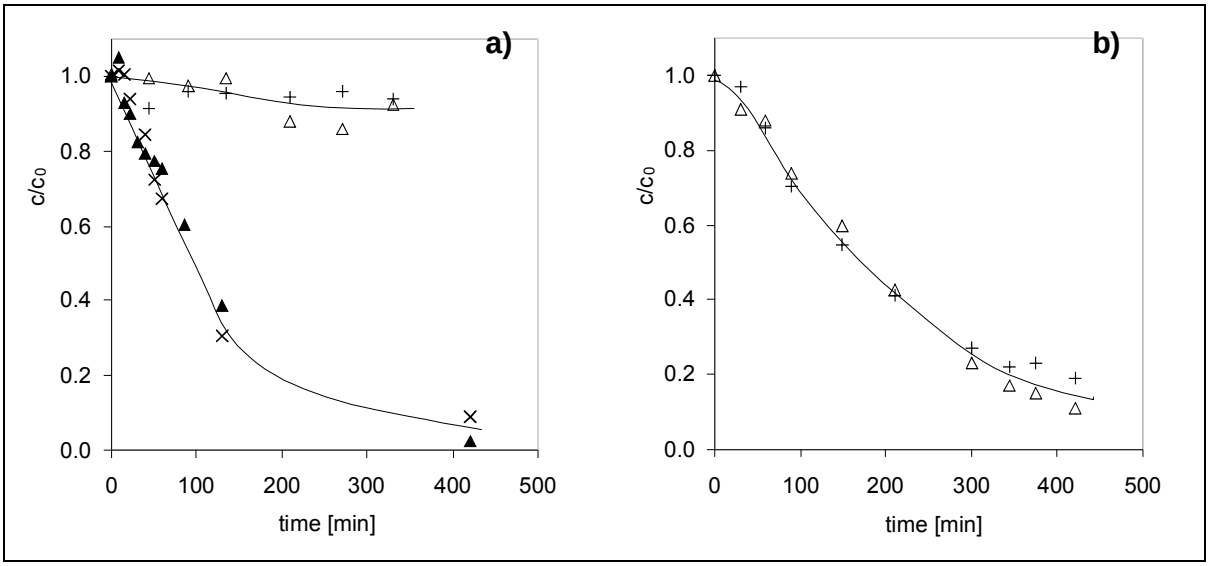


Abb. 4-18: Oxidation von NAPH und FLTH mit einem katalytischen Fentonsystem a) in wässriger Lösung bei pH 3 und pH 5; b) in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,Roth\text{-}HA}$ = 100 ppm) bei pH 5 ($c_{0,NAPH}$ = $c_{0,FLTH}$ = 100 ppb; $c_{0,H2O2}$ = 65 mM; $c_{0,Fe(III)}$ = 30 µM; ▲NAPH pH 3, x FLTH pH 3, Δ NAPH pH 5, + FLTH pH 5)

Im Rahmen der Arbeit wurden die Substanzen NAPH und FLTH, deren Sorptionseigenschaften sich stark unterscheiden ($\log K_{DOM,NA}$ = 3,0; $\log K_{DOM,FLTH}$ = 4,9; pH 5), verglichen. Abb. 4-18a zeigt die Reaktionskinetik für beide Verbindungen mit katalytischem Fentonreagenz bei pH 3 und pH 5 ohne die Zugabe von HA. Während bei pH 5 die Reaktion aus oben genannten Gründen inhibiert wird, weisen beide PAK bei pH 3 sehr ähnliche Reaktivi-

täten auf. Diese Beobachtungen unterstreichen den unselektiven Charakter von OH-Radikalen. In Gegenwart von Roth-HA reagiert FLTH innerhalb der ersten 4 h der Reaktion bei pH 5 mit der gleichen Geschwindigkeit wie NAPH ab.

Die mit Hilfe der Sorptionskoeffizienten nach Gl. 2-1 berechneten sorbierten Anteile der Analyten betragen für FLTH 88 % und für NAPH 9 %. Während nach einer Reaktionszeit von 1 h das Sorptionspotenzial von Roth-HA gegenüber FLTH noch annähernd konstant blieb, wurde nach 4 h eine signifikante Verringerung beobachtet. Nur noch 26 % des FLTH lagen sorbiert vor. Dennoch konnte zu Beginn der Reaktion beim Vorliegen des höchsten Sorptionspotenzials kein Einfluss der Sorption auf die Reaktivität gefunden werden. Möglicherweise überlagern sich positive und negative Effekte der HA auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Komplexierung von Fe(III) und Fe(II) durch die HA führt zu einer höheren Bildungsgeschwindigkeit der OH-Radikale im Mikromilieu der HA im Vergleich zur Lösungsphase. Andererseits werden die OH-Radikale im Mikromilieu der HA stärker gequencht.

Die Ergebnisse stehen damit im Widerspruch zu [Lindsey und Tarr 2000b]. Die Autoren beschreiben eine generelle Inhibierung der Fenton-Reaktion in Gegenwart von DOM, allerdings bei pH 2,5. Für die unterschiedlichen Befunde können verschiedene Faktoren verantwortlich sein. Der Anteil und die Art der Eisenkomplexierung korrelieren mit der Konzentration der HA und dem pH-Wert. Für die Verfügbarkeit der sorbierten Fraktion des Analyten für einen Angriff des OH-Radikals ist die Konformation der HA, welche wiederum vom pH-Wert abhängig ist, entscheidend. Folglich ist es möglich, dass die Sorption an der HA je nach den Reaktionsbedingungen einen beschleunigenden oder einen inhibierenden Effekt auf die Degradation der hydrophoben Schadstoffe ausüben kann. Unabhängig von einer mechanistischen Interpretation zeigen die dargestellten Ergebnisse dennoch, dass mit Hilfe des HA-modifizierten Fenton-Systems ein Abbau von sorptionsaktiven Verbindungen möglich ist.

4.4 Reduktive Dechlorierung von CKW mit nanoskaligem Eisen in Gegenwart von DOM

Neben den bereits abgehandelten ISCO-Verfahren spielen die reduktiven ISCR-Methoden auf Grund ihrer erhöhten Selektivität und der damit verbundenen Anwendbarkeit für spezifische Schadensfälle beispielsweise für DNAPLs heute eine wesentliche Rolle. Als Reduktionsmittel sind vor allem unedle elementare Metalle wie Eisen, Zink, Magnesium und Aluminium sowie Mischkatalysatoren wie Palladium auf Eisen, aber auch Natriumborhydrid bekannt.

In jüngster Zeit gewinnen nanoskalige Metall- bzw. Katalysatorsysteme bei *in-situ* Anwendungen ständig an Bedeutung. Die BET-Oberfläche (A^{BET}) von mittels $NaBH_4$ erzeugtem $Fe(0)^{BH}$, das für die folgenden Versuchsreihen nach Kapitel 3.1.4 hergestellt wurde, beträgt bei einer Partikelgrößenverteilung (Q_P) von 10-100 nm ca. 33,5 m^2g^{-1} [Liu et al. 2005, Wang und Zhang 1997]. Das kommerziell erhältliche $Fe(0)^{H2}$ erreicht Werte für A_{BET} von 29,0 m^2g^{-1} bei einer engen Partikelgrößenverteilung um 70 nm [Uegami et al. 2003]. Diese beiden hauptsächlich untersuchten Fe(0)-Chargen weisen damit im Gegensatz zu Fe(0), das in etablierten RBs eingesetzt wird und mikroskaligen Reduktionsmitteln (z.B. mikroskaliges Fe(0), A_{BET} = 0,1-1 m^2g^{-1}, Q_P = 150 µm) eine wesentlich größere, reaktive Oberfläche auf [Nurmi et al. 2005].

Abb. 4-19: Einfluss von Roth-HA auf die Stabilität von kolloidalen Fe(0)-Suspensionen ($c_{0,Fe(0)BH}$ = 200 ppm, links $c_{Roth\text{-}HA}$ = 50 ppm; rechts $c_{Roth\text{-}HA}$ = 0 ppm; t = 24 h)

Außer dem im Folgenden diskutierten Einfluss von HS auf die Reaktivität und Selektivität von NZVI sind HS in der Lage, kolloidale Suspensionen zu stabilisieren und den Kolloidtransport unter praxisrelevanten Bedingungen über sinnvolle Strecken zu gewährleisten [Mackenzie et al. 2006]. Während sich in Abwesenheit von Roth-HA bereits nach kurzer Zeit Agglomerate von Fe(0)-Kolloiden ablagern, kann die Agglomeration und Sedimentation der Kolloide mit Hilfe von HS unterdrückt werden. Dabei bleiben die Fe(0)-Kolloide aus ihrer Suspension magnetoseparierbar. Dieser Effekt ist auch bei weiteren Systemen wie „quasi-löslicher", durch Feinmahlung erhaltener Aktivkohle, die mittels chemischer Modifizierung mit Fe(0) imprägniert werden kann, bekannt [Kopinke et al. 2005, Mackenzie et al. 2006].

4.4.1 Dechlorierung von Tetrachlormethan

Anhand von Versuchen mit Einzelkomponenten sollte der Einfluss der HA auf die Dechlorierung mittels NZVI detailliert beschrieben werden. Dabei wurde eine umfassende analytische Charakterisierung der Edukte, Zwischenprodukte und vor allem der Endprodukte in Hinblick auf den Reaktionsmechanismus und die Reaktionskinetik durchgeführt.

Bei orientierenden Vorversuchen wurde festgestellt, dass $Fe(0)^{BH}$ bei der Reaktion mit gesättigten CKW zunächst eine Aktivierungsphase von 30-45 min benötigt, um die maximale Reaktivität zu entfalten. Dies betraf auch die Versuche in Gegenwart von HA. Daraufhin wurde die Reaktionslösung nach der Dispergierung der Fe(0)-Kolloide im Ultraschallbad und mehrfacher Spülung mit Argon für 1 h geschüttelt, bevor der Reaktionsstart durch Zugabe des CKW erfolgte. Anhand der an der Fe(0)-Oberfläche angelagerten Fe-Oxide und -Hydroxide (z.B. Magnetit [Liu et al. 2005]) kann die Induktionsphase erklärt werden.

Die Teilschritte einer heterogenen Reaktion zwischen Fe(0) und Tetra bilden die Sorption des CKW an die Fe(0)-Oberfläche, der Elektronenübergang vom Fe(0) zum CKW und die Desorption der Produkte. Die Dechlorierung verläuft dabei überwiegend schrittweise [Gillham und O'Hannesin 1994], so dass Gl. 2-16 bezüglich der Dechlorierung von Tetra als Summengleichung zu verstehen ist. Je größer die Anzahl der Chloratome im Molekül, desto stärker sind die Wechselwirkungen zwischen CKW und Fe(0)-Oberfläche und umso geringer ist die Elektronendichte am chlorierten Kohlenstoffatom. Somit verringert sich mit sinkendem Chlorierungsgrad der Zwischenprodukte die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch bis hin zum Stillstand unter Umweltbedingungen. Weiterhin entscheidend sind sterische Effekte bei der Bindung der CKW an die Fe(0)-Oberfläche. Geminale Cl-Atome, wie sie im Tetra-Molekül *a priori* vorkommen, erleichtern die Sorption der CKW am Fe(0). Ein Konkurrenz-Reaktionspfad zur schrittweisen Dechlorierung scheint direkt zum Methan zu führen, wobei sich partiell dechlorierte Produkte nicht von der Fe-Oberfläche ablösen. Die Zwischenprodukte müssen demnach an der Oberfläche oder in Oberflächennähe bis zur vollständigen Dechlorierung verbleiben.

Alle unter Kapitel 4.4 diskutierten Experimente fanden ungepuffert in einem für Grund- und Abwasserbehandlung relevanten pH-Wertbereich von $7 \pm 0{,}2$ statt. Abb. 4-20 zeigt die Abnahme von Tetra in wässriger Lösung (blau) und in Gegenwart von 50 ppm Roth-HA (braun) bei verschiedenen $Fe(0)^{BH}$-Konzentrationen. In einem Batchansatz wurde das Tetra zweimal jeweils nach 24 h nachgespikt. Auf Grund der konstanten Reaktivität der Fe(0)-Kolloide wurde in dieser Versuchsreihe der Zeitpunkt der Nachdosierungen null gesetzt und mit der ersten Zugabe korreliert. Die Fehlerbalken beziehen sich damit auf eine quasi Dreifachbestimmung der Kinetik der Dechlorierung von Tetra.

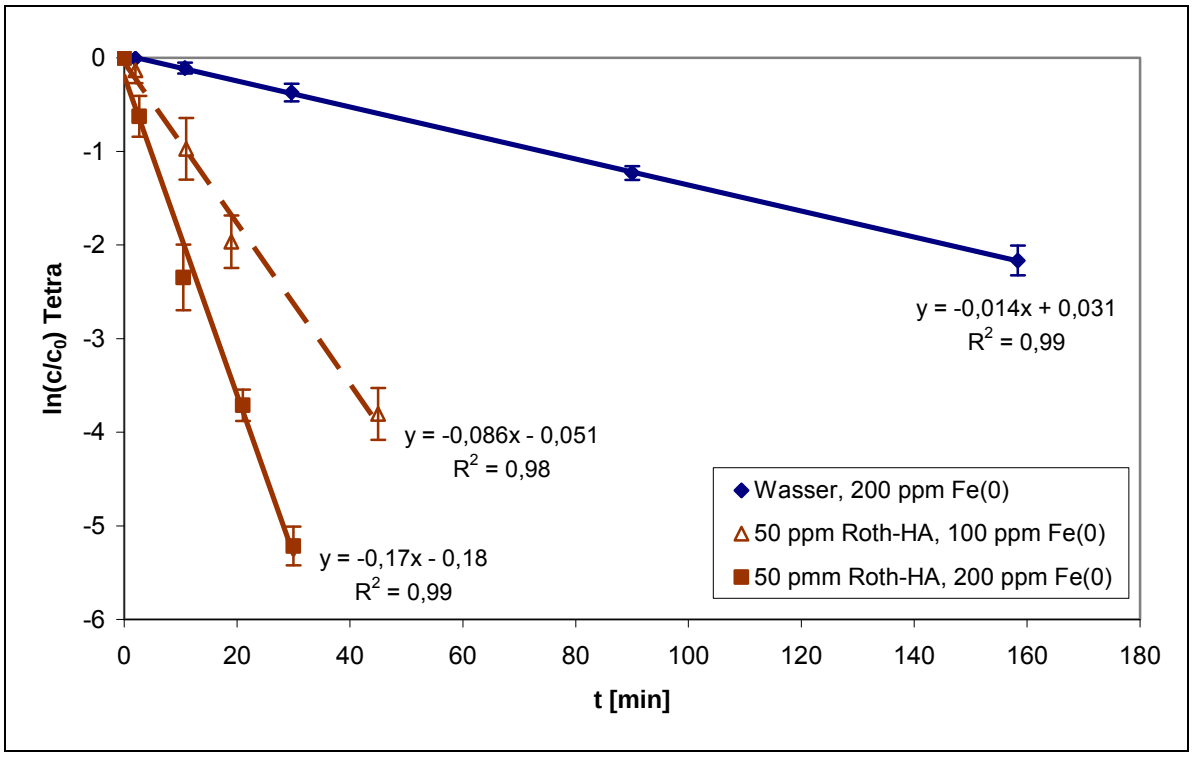


Abb. 4-20: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem Fe(0)^{BH} in An- und Abwesenheit von Roth-HA ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 0,7; 1,4 mM; $n_{Fe(0)BH}$: n_{Tetra} = 110; 220; pH 7; jeweils 3fach-Bestimmung)

Die Zugabe von Roth-HA zu einer kolloidalen Fe(0)-Lösung steigert die Dechlorierungsgeschwindigkeit von Tetra wesentlich. Bei der Dechlorierung mit kommerziell erhältlichem Fe(0)^{H2} konnte im Gegensatz zu diesen Beobachtungen kein Einfluss von Roth-HA festgestellt werden (Abb. 4-21).

Da sich beide Fe(0)-Chargen in den Herstellungsprozeduren unterscheiden, treten verschiedene Oberflächengruppen bzw. –verhältnisse auf. In wässriger Lösung findet immer Korrosion der äußeren Schichten der Fe(0)-Nanopartikel statt. Auch die Herstellung im Wasserstoffstrom hinterlässt durch Spuren von Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Precursoren oxidierte Oberflächenschichten. Herstellung und Lagerung bestimmen also die Beschaffenheit der äußeren Oberfläche der Fe(0)-Kolloide. Das mittels $NaBH_4$ hergestellte Fe(0)^{BH} weist neben Borid- und Boratresten [Wang und Zhang 1997], die sich während der Reaktion mit den CKW aufzulösen können, auch Fe(II)-Oxide, -hydroxide und -oxihydroxide, die zu einer Desaktivierung beitragen, auf. Demgegenüber enthält die Oberfläche des im Wasserstoffstrom hergestellten Fe(0)^{H2} ausschließlich Fe(II,III)-Oxide, -hydroxide und -mischoxide wie beispielsweise Magnetit Fe_3O_4, das nur in konzentrierten Säuren löslich ist. Auf Grund des ausgeprägten Ferromagnetismus des Magnetits erhöht sich die Neigung zur Agglomeration dieser Fe(0)-Kolloide. Dabei sinkt die für die Reaktion verfügbare Oberfläche und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

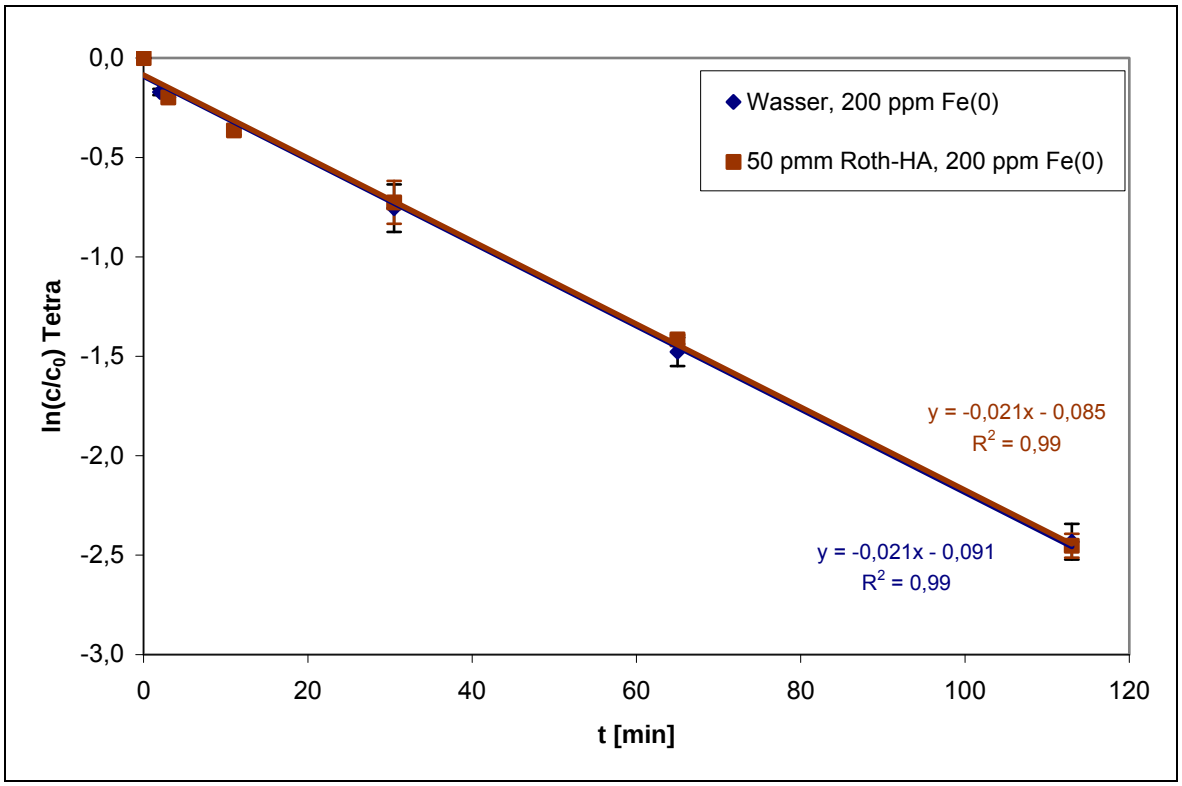


Abb. 4-21: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem Fe(0)^{H2} in An- und Abwesenheit von Roth-HA ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)H2}$ = 2,1 mM; $n_{Fe(0)H2}$: n_{Tetra} = 330; pH 7; jeweils Doppelbestimmung)

Da die Roth-HA keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Fe(0)^{H2} ausübt, ist davon auszugehen, dass das Fe(II) und Fe(III) an der Oberfläche der Fe(0)-Kolloide von der HA nicht ablösbar ist. Die Dechlorierung von Tetra direkt mit Magnetit ist ca. 2 Größenordnungen langsamer als die Dechlorierung mit Fe(0) [Danielsen et al. 2005, Danielsen und Hayes 2004]. Deshalb sollte diese Reaktion bei der Reaktion mit Fe(0)-Kolloiden keine wesentliche Rolle spielen.

Um eine direkte Vergleichbarkeit verschiedener Fe(0)-Chargen zu erreichen, wurden aus den experimentellen Daten die spezifischen Fe-Aktivitäten bezogen auf die Masse (A_{Ma}, Gl. 4-12) und auf die BET-Oberfläche der Fe(0)-Partikel (A_A, Gl. 4-13) berechnet. Voraussetzung für die Berechnung der Aktivität bildet eine Kinetik 1. Ordnung, die die Bestimmung der Halbwertszeit ($\tau_{1/2}$, Gl. 4-11) anhand der Geschwindigkeitskonstante (k) bzw. anhand zweier Messpunkte (M_i) ermöglicht. Zur Abschätzung der spezifischen Aktivität von Reaktionsabschnitten bei Abweichungen von einer Kinetik 1. Ordnung der Gesamtreaktion kann der Anstieg des linearen Bereiches in halblogarithmischen Koordinaten genutzt werden.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\Delta t \cdot \ln 2}{\ln(M_1/M_2)}$$ Gl. 4-11

$$A_{Ma} = \frac{V}{m_{Fe(0)}\tau_{1/2}}$$ Gl. 4-12

$$A_A = \frac{V}{A^{BET}\tau_{1/2}}$$ Gl. 4-13

A^{BET} gibt die BET-Oberfläche der jeweiligen Fe(0)-Charge, V das Volumen der Suspension und m die Masse der eingesetzten Kolloide bezogen auf den Fe(0)-Anteil an.

Zur Diskussion und Bilanzierung der Versuche ist es notwendig, die Reaktionspfade der Dechlorierung von Tetra mit NZVI (Abb. 4-22) zu kennen. Neben der Dechlorierung, die schrittweise mit den Geschwindigkeitskonstanten (k_2, k_3, k_4) abläuft, wurde eine vollständige Dechlorierung in einem Schritt beobachtet (k_1). Dieser durch die Affinität des CKW zur Oberfläche initiierte Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die Desorption der Intermediate unterdrückt wird bzw. partiell zu langsam ist und die Zwischenprodukte direkt weiter dechloriert werden. Für die Geschwindigkeitskonstanten gilt: $k_2 >> k_1 > k_3 >> k_4$. Die direkte vollständige Dechlorierung ist ebenfalls ausgehend von CF möglich. Dichlormethan verbleibt neben Methan als Endprodukt der Dechlorierung mit NZVI. Monochlormethan konnte in einigen Fällen in Gegenwart von Roth-HA nur im Spurenbereich ($S_{CH3Cl} < 1$ %) detektiert werden.

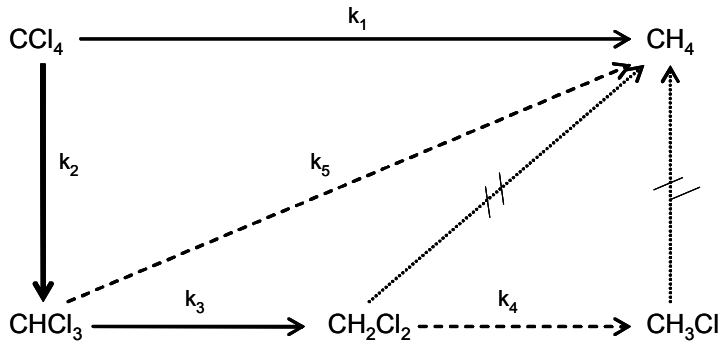


Abb. 4-22: Reaktionspfad der Dechlorierung von Tetra

Tab. 4-7 fasst die analytischen Daten der Versuchsreihe zur Dechlorierung von Tetra inklusive der katalytischen Aktivitäten bezogen auf die Masse und die BET-Oberfläche, Korrosion (ausgedrückt als Umsatz von Fe(0) bezogen auf die Bildung von H_2 nach 3 d, $X_{Fe(0)}$), die anhand des gebildeten Wasserstoffs berechnet wurden (Gl. 2-15) und die Selektivitäten (S, Gl. 4-14) bezüglich der gebildeten Endprodukte Methan und Chlorid nach 3 d zusammen. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k' für den Abbau von Tetra setzt sich nach Abb. 4-22 aus k_1 und k_2 zusammen. Da gilt $k' = k_1 + k_2$ und $k_1 << k_2$, kann $k' \approx k_2$ angenommen werden.

$$S_i = \frac{n_i}{n_{i,max}} \cdot 100\% \qquad \text{Gl. 4-14}$$

In wässriger Lösung ergeben sich erwartungsgemäß konstante Werte für A_{Ma} und $X_{Fe(0)}$, die mit der Literatur gut übereinstimmen [Nurmi et al. 2005]. Differenzen für die Werte von A_A lassen sich mit Hilfe der Fe(0)-Gehalte erklären. Während sich A_{Ma} nur auf den Fe(0)-Anteil bezieht, repräsentiert A_A alle Oberflächengruppen der Kolloide.

Tab. 4-7: Spezifische Aktivitäten und Korrosion der Fe(0)-Kolloide, Selektivitäten bezüglich der Endprodukte bei der Dechlorierung von Tetra mit Fe(0) in Gegenwart von Roth-HA

Medium	$c_{0,Fe(0)}$	$n_{Fe(0)}$ / n_{Tetra}	A_{Ma} [$l \cdot g^{-1} min^{-1}$]	A_A [$l \cdot m^{-2} min^{-1}$]	$X_{Fe(0)}$ 3 d [%]	S_{CH4} 3 d [%]	S_{Cl^-} 3 d [%]
Wasser	100 ppm $Fe(0)^{BH}$	110	0,27	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	11	5,3	2,9
Wasser	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	220	0,25	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	10	6,2	4,3
Wasser	200 ppm $Fe(0)^{H2}$	330	0,25	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$	9,5	2,9	2,8
50 ppm Roth-HA	100 ppm $Fe(0)^{BH}$	110	3,1	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	29	8,8	4,7
50 ppm Roth-HA	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	220	2,9	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$	36	9,8	8,3
50 ppm Roth-HA	200 ppm $Fe(0)^{H2}$	330	0,25	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$	11	3,3	7,6

In Gegenwart von Roth-HA steigen A_{Ma} und A_A von $Fe(0)^{BH}$ um den Faktor 11 – 12 an. Demgegenüber verdreifacht sich die Korrosion der Fe(0)-Kolloide. Die Effizienz der Nutzung der durch Fe(0) abgegebenen Elektronen erhöht sich damit in Anwesenheit von Roth-HA signifikant. Die anhand der Geschwindigkeitskonstanten der Dechlorierung des Zwischenproduktes Chloroform berechneten Werte für die Aktivität $A_{Ma,CHCl3}$ mit $k = k_3 + k_5$ zeigen ebenfalls eine Erhöhung der Reaktivität von $Fe(0)^{BH}$ im huminstoffhaltigen System um eine Größenordnung im Gegensatz zu dem wässrigen System.

In den Abb. 4-23 bis Abb. 4-25 sind die Bilanzen der Experimente zur Dechlorierung von Tetra mit nanoskaligem Fe(0), d.h. die Abnahme von Tetra und die Bildung der Zwischen- und Endprodukte Chloroform, Dichlormethan und Methan dargestellt. Die Bildung der Reaktionsprodukte wurde anhand des Verhältnisses der gemessenen und der maximal möglichen Konzentration c/c_{max} dargestellt. Die Abbildungen umfassen für die Versuche mit $Fe(0)^{BH}$ insgesamt 3 und für $Fe(0)^{H2}$ 2 Dosierungen der Analyten. Die 2. bzw. 3. Zugabe von

Tetra erfolgte jeweils nach 24 h, so dass sich ein kumuliertes c/c_{max} bezüglich der Reaktionsprodukte von 2 bzw. 3 ergibt.

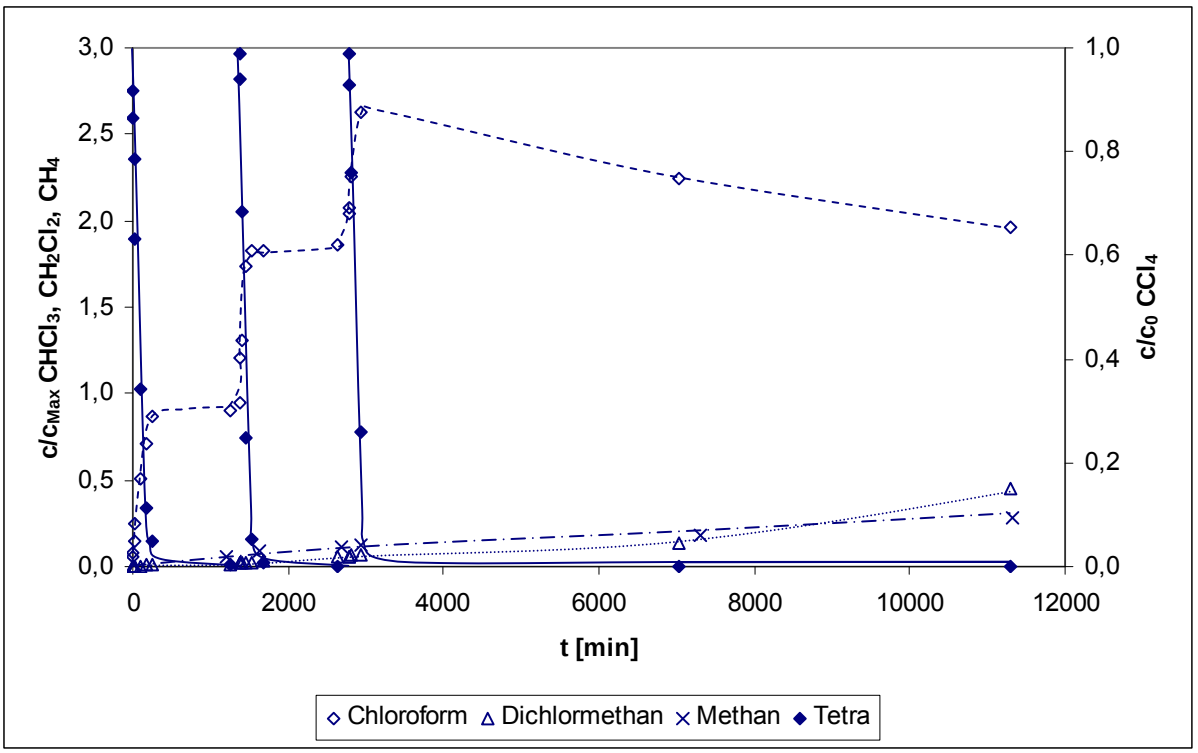


Abb. 4-23: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem Fe(0)^{BH} mit dreimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 0 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 1,4 mM; $n_{Fe(0)BH} : n_{Tetra}$ = 220)

In rein wässriger Lösung (Abb. 4-23) unter Verwendung von $NaBH_4$-reduziertem Fe(0) erhält man eine geschlossene Bilanz. Es werden pro Zugabe von Tetra innerhalb von 24 h ca. 85 - 95 % CF und ca. 5 – 7 % Methan gebildet. Die Ergebnisse stimmen gut mit [Nurmi et al. 2005] überein. Das weiter reagierende CF führt zu DCM, das im wässrigen System das Endprodukt der stufenweisen Dechlorierung von Tetra bildet. Anhand der Summe der einzelnen Wertepaare bestehend aus dem Edukt, den Intermediaten und den Produkten erhält man Verluste im Bereich von 10 – 15 %. Die vergleichsweise kleine Headspacephase der in 25 ml-Vials durchgeführten Versuche betrug 5 ml. Auf Grund der umfangreichen analytischen Beobachtungen (20 Analysen GC/MS (25 µl) für Tetra, CF, DCM; 5 Analysen GC-MS (50 µl) für Methan; 5 Analysen GC-WLD (50 µl) für die Bestimmung der Korrosionsrate anhand der Wasserstoffbildung) wurde die Konzentration der Analyten in etwa um das genannte Fehlerintervall abgereichert.

Bei Zugabe von Huminstoffen (Abb. 4-24) verläuft sowohl die Dechlorierung des Tetra als auch die Dechlorierung der Zwischenprodukte ähnlich, jedoch wie oben beschrieben um ca. eine Größenordnung schneller. Die Selektivität bezüglich Methan bleibt nahezu konstant. Im Gegensatz zum rein wässrigen System konnte eine Reaktion von DCM beobachtet werden.

In Gegenwart von HA konnte Spuren von Monochlormethan detektiert werden. Diese ist ausgesprochen langsam, so dass die Dechlorierungsstufe im betrachteten Intervall nicht quantifiziert wurde.

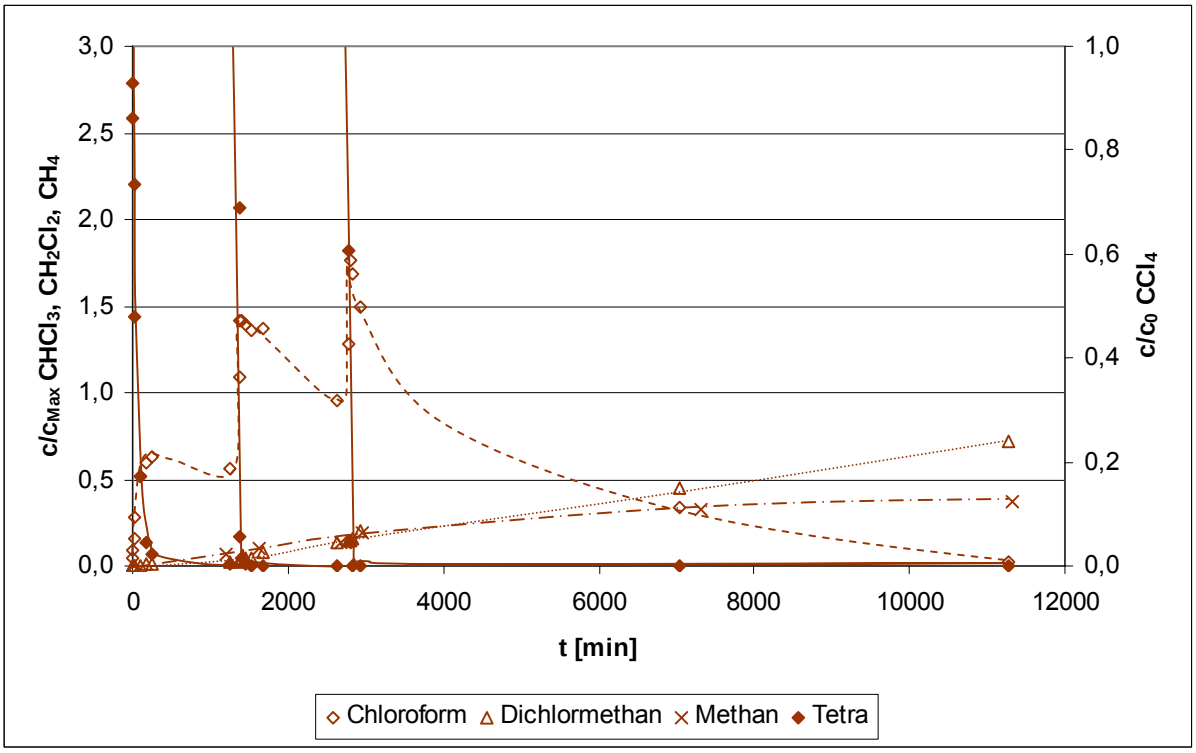


Abb. 4-24: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem Fe(0)^{BH} in Gegenwart von Roth-HA mit dreimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 50 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 1,4 mM; $n_{Fe(0)BH}$: n_{Tetra} = 220)

In Gegenwart von Roth-HA bleibt eine Bilanzlücke, die nach Abzug des Fehlers durch die Probenahme noch ca. 50 % beträgt. Bei der Dechlorierung des Zwischenproduktes CF, welches abzüglich des Methans aus der direkten vollständigen Dechlorierung quantitativ aus Tetra gebildet wird, konnten nur 20 – 25 % DCM detektiert werden. Die Bilanzlücke wird durch die Ergebnisse der Chloridanalytik bestätigt. Die Ausbeute des Chlorids, das maximal unter Einbeziehung der Stöchiometrie gebildet werden kann, lag in allen Fällen unter 10 %. Einen Ansatz für eine Erklärung liefern Angaben aus der Literatur zu möglichen Aufbauprodukten. [Liu et al. 2005] fanden bei der Dechlorierung von TCE an Fe(0) C_3 - C_6-Aufbauprodukte, die aus Radikalreaktionen an der Fe-Oberfläche stammen müssen. Ein Reaktionspfad über Carbene wäre auch bei Tetra plausibel. In Anwesenheit von HA als Radikalfänger werden anscheinend radikalische Intermediate kovalent am Huminstoffmolekül gebunden (bound residues) und entziehen sich somit der C-Bilanz. Mit Hilfe von weiteren GC-MS-Analysen im Scan-Modus der Headspacephase sowie der durch Extraktion mit n-Hexan erhaltenen Extrakte ist es nicht gelungen, Aufbauprodukte zu identifizieren. In

[Nurmi et al. 2005] wurde außerdem das Auftreten von oxidierten Verbindungen untersucht. Die Autoren fanden nur Spuren von Ameisensäure, aber keine Produkte wie CO_2, CO usw..

In den eigenen Versuchen verbleibt eine C-Bilanzlücke von ca. 50 %. Bei entsprechend hohem Umsatz des gebildeten CF im rein wässrigen System sollte sich ebenfalls analog zu [Nurmi et al. 2005] eine Bilanzlücke ergeben.

Beim Übergang zu dem kommerziell erhältlichen Fe^{H2} (Abb. 4-25) findet man, wie oben beschrieben, nahezu identische Reaktionsverläufe in An- und Abwesenheit von Roth-HA. In Hinblick auf die Ausbeute an Methan können im Vergleich zu Fe^{BH} nur geringe Ausbeuten von 3 – 4 % angegeben werden. Deutliche Unterschiede beider nanoskaligen Fe-Sorten bestehen in der Selektivität bezüglich der Bildung von Chloroform. Hier werden im Gegensatz zu $Fe(0)^{BH}$ für $Fe(0)^{H2}$ durchschnittlich in Übereinstimmung mit [Nurmi et al. 2005] nur 30 – 35 % gefunden. Der Effekt von Roth-HA ist nicht signifikant. Innerhalb von weiteren 5 Tagen Versuchszeit blieb die Konzentration von CF konstant. DCM wurde bei der Dechlorierung mit $Fe(0)^{H2}$ nicht detektiert.

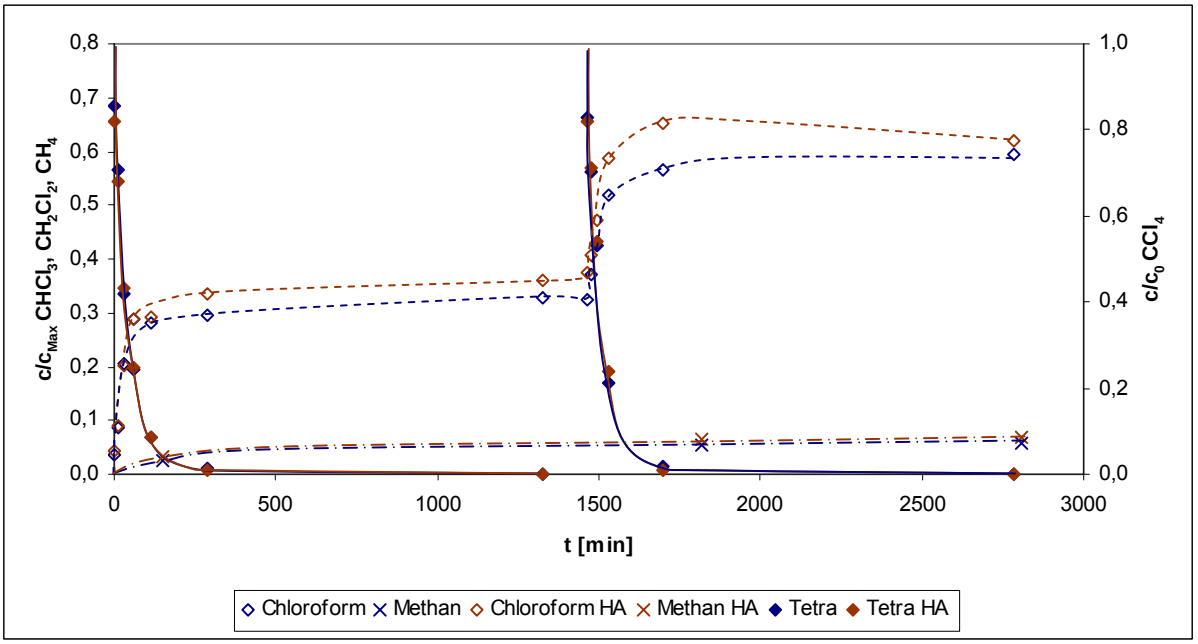


Abb. 4-25: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem $Fe(0)^{H2}$ in An- und Abwesenheit von Roth-HA mit zweimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)H2}$ = 2,1 mM; $n_{Fe(0)H2} : n_{Tetra}$ = 330)

Hauptgrund für die Desaktivierung des Fe^{H2} im Gegensatz zum frisch hergestellten Fe^{BH} ist, wie oben beschrieben, die Lagerzeit und die damit verbundene Oberflächenmodifizierung mit Oxiden und Hydroxiden, die den Elektronenübergang vom Fe(0) zum CKW behindern. $Fe(0)^{H2}$ weist in Gegenwart von Wasser bei pH 10 eine Halbwertszeit der Korrosion von 90-180 d auf, die bei sinkendem pH-Wert exponentiell abnimmt [Liu und Lowry 2006].

Bei den Versuchen mit $Fe(0)^{H2}$ wurde im wässrigen Ansatz eine auffällige schwarzbraune Färbung der Lösung während der Reaktion beobachtet. Die farbgebende Substanz war durch Magnetoseparation nicht abtrennbar. Sie enthielt demnach kein Fe(0) oder Fe_3O_4. Die charakteristische Färbung deutet auf die Bildung von organischen Produkten mit chromophoren Gruppen hin. Ähnlich wie Huminstoffe fallen auch diese Substanzen im sauren Milieu aus. Auf Grund des Elektronenmangels und erhöhter Reaktivität der entstehenden Carbene liefert diese kennzeichnende Farbgebung Hinweise auf Aufbau- bzw. Polymerisationsprodukte. Die Charakterisierung dieser unerwünschten Nebenprodukte stellt eine wichtige Aufgabe für zukünftige Untersuchungen, nicht zuletzt in Hinblick auf Toxizität und Bildung chlorierter HS während der *in-situ* Anwendung, dar. Festzuhalten gilt, dass HA nur aktivierend auf frische bzw. Bor-modifizierte Fe-Oberflächen wirken.

4.4.2 Dechlorierung von Trichlorethylen

Wie Abb. 2-1 zu entnehmen ist, stellen die chlorierten Ethylene auf Grund der häufigen Schadensfälle in Europa und Nordamerika die umweltrelevantesten Schadstoffe dar. Die zu erwartenden Hauptprodukte der Dechlorierung von TCE mit ZVI sind Ethan, Ethen, Acetylen sowie cis-DCE [Hara et al. 2005]. Als Nebenprodukte sind in Folge von Aufbaureaktionen ausgehend von Acetylen chlorierte C_3 - C_6-Kohlenwasserstoffe beschrieben [Liu et al. 2005].

Ungesättigte CKW sind im Vergleich zu den beschriebenen Versuchen mit dem gesättigten Vertreter Tetra sehr langsam dechlorierbar. Die Aktivitäten der Versuchsreihe bezogen auf die Masse und die Fe(0)-Oberfläche sind 3 – 4 Größenordnungen geringer als für Tetra und sind allesamt unabhängig vom Fe(0)-Typ (Unterschiede in A_{Ma} von maximal Faktor 2). In Gegenwart von Roth-HA (Tab. 4-8) steigen die Aktivitäten von $Fe(0)^{BH}$ und $Fe(0)^{H2}$ um 15 – 20 % im Vergleich zum rein wässrigen Milieu. Dabei konnte nur für $Fe(0)^{BH}$ eine signifikant höhere Korrosionsrate beobachtet werden.

Anhand des Verhältnisses aus gesteigerter Reaktivität und erhöhter Korrosion kann die HA-Zugabe bei der Dechlorierung von TCE als ineffizient bezeichnet werden. Auf Grund der beschriebenen Oberflächendesaktivierung im Falle des $Fe(0)^{H2}$ bleiben die Korrosionsraten in An- und Abwesenheit von Roth-HA nahezu konstant.

Innerhalb einer Versuchsdauer von 14 d wurden mit 200 ppm $Fe(0)^{BH}$ jeweils 45 – 55 % und mit $Fe(0)^{H2}$ jeweils 65 – 75 % des TCE umgesetzt. Die Selektivität bezüglich Ethan und Ethen konnte für $Fe(0)^{BH}$ deutlich gesteigert werden. Für $Fe(0)^{H2}$ blieb diese nahezu konstant.

Tab. 4-8: Spezifische Aktivitäten und Korrosion der Fe(0)-Kolloide, Selektivitäten bezüglich der Endprodukte bei der Dechlorierung von TCE mit Fe(0) in Gegenwart von Roth-HA

Medium	$c_{0,Fe(0)}$	$n_{Fe(0)}$ / n_{TCE}	A_{Ma} [$l \cdot g^{-1} min^{-1}$]	A_A [$l \cdot m^{-2} min^{-1}$]	$S_{Ethan+Ethen}$ 14 d [%]	$X_{Fe(0)}$ 14 d [%]
Wasser	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	190	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$	$6{,}9 \cdot 10^{-6}$	19	10
Wasser	200 ppm $Fe(0)^{H2}$	280	$9{,}9 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	41	9,5
50 ppm Roth-HA	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	190	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	51	36
50 ppm Roth-HA	200 ppm $Fe(0)^{H2}$	280	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	48	11

In der Literatur ist ein Optimum der Konzentration von HA während der Hydrodechlorierung von Perchlorethylen mit palladisiertem Fe(0) zwischen 30-80 ppm beschrieben [Doong und Lai 2005]. Bei höheren Konzentrationen überwiegt die Blockierung der reaktiven Zentren über die Elektronen-Shuttle-Wirkung von HA. Wenn auch der Reaktionsmechanismus der Hydrodechlorierung nicht direkt vergleichbar mit der Dechlorierung an Fe(0)-Oberflächen ist, sollte dennoch die gewählte Konzentration von Roth-HA von 50 ppm in einem günstigen Bereich liegen.

4.4.3 Dechlorierung von 1,1,1,2-Tetrachlorethan

1,1,1,2-Tetrachlorethan wurde in einer Versuchsreihe zur Dechlorierung mit Fe(0) als ein gesättigter C_2-Vertreter mit hohem Chlorierungsgrad untersucht. Die Experimente zur Dechlorierung von TeCA fanden ausschließlich an $Fe(0)^{BH}$ statt. Die Palette der innerhalb der Arbeit verwendeten HA-Chargen wurde um Oxihumolit (Leonardit-HA), die überwiegend durch Verwitterungsprozesse entsteht, erweitert [Vesela und Kubal 2005]. Der HA-Anteil dieses Oxihumolites wurde nach den Standards der IHSS extrahiert.

In Analogie zu den Versuchen mit Tetra wurde bei der Dechlorierung von TeCA eine Induktionsphase von ca. 30 min beobachtet. Nach der Dispergierung der Fe(0)-Kolloide und Spülung mit Argon wurde das Reaktionsmedium 1 h geschüttelt, bevor die Zugabe des Analyten erfolgte. Abb. 4-26 zeigt die Abnahme von TeCA in wässriger Lösung (blau), in Gegenwart von Roth-HA (braun) und in Gegenwart von Oxi-HA (grün) mit 200 ppm $Fe(0)^{BH}$.

Eine Zusammenfassung der analytischen Daten der Versuchsreihe zur Dechlorierung von TeCA findet sich in Tab. 4-9. Die Zugabe von DOM insbesondere von Roth-HA beschleunigt die Reaktion stark. Die spezifischen Aktivitäten von Fe(0) liegen für Oxi-HA eine Größen-

ordnung und für Roth-HA um den Faktor 37 höher im Vergleich zum wässrigen Referenzversuch. Gleichzeitig verdoppeln sich die Korrosionsraten der Fe(0)-Kolloide.

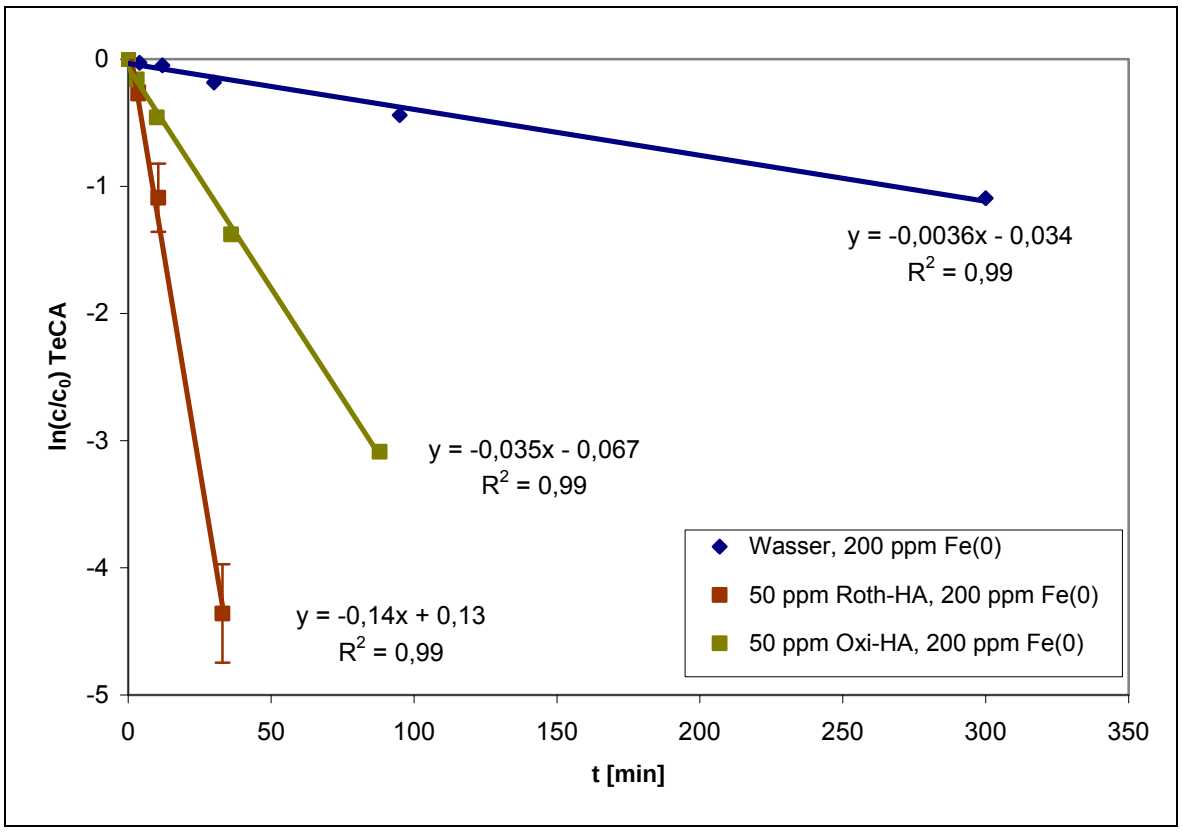


Abb. 4-26: Dechlorierung von TeCA an nanoskaligem Fe(0)^{BH} in Wasser und in Anwesenheit von Roth-HA und Oxi-HA ($c_{0,TeCA}$ = 6,0 µM; c_{DOM} = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 1,4 mM; $n_{Fe(0)BH} : n_{TeCA}$ = 240; 3fach-Bestimmung für Roth-HA)

Erstaunliche Ergebnisse können für die Selektivität zu Ethan und Ethen ausgewiesen werden. Während im rein wässrigen System kaum Ethan und Ethen gebildet werden, findet man in Gegenwart von Roth-HA eine nahezu quantitative Ausbeute. Sachdienlich hierbei ist die Betrachtung der Reaktionspfade. Wie in den Abb. 4-27 und Abb. 4-28 ersichtlich ist, findet im 1. Reaktionsschritt eine vollständige Reaktion von TeCA zum 1,1-Dichlorethylen statt. Diese cis- oder β-Eliminierung abstrahiert zwei Chlor-Atome in vicinaler Position. Eine Konkurrenzreaktion kann auf Grund fehlender Zwischenprodukte ausgeschlossen werden.

Tab. 4-9: Spezifische Aktivitäten und Korrosion der Fe(0)-Kolloide, Selektivitäten bezüglich der Endprodukte bei der Dechlorierung von TeCA mit $Fe(0)^{BH}$ in Gegenwart von Roth-HA und Oxi-HA

Medium	$c_{0,Fe(0)}$	$n_{Fe(0)}$ / n_{TeCA}	A_{Ma} [$l \cdot g^{-1} min^{-1}$]	A_A [$l \cdot m^{-2} min^{-1}$]	$S_{Ethan/Ethen}$ 6 d [%]	$X_{Fe(0)}$ 6 d [%]
Wasser	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	240	0,065	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2,1	12
50 ppm Roth-HA	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	240	2,4	$2,8 \cdot 10^{-2}$	79	23
50 ppm Oxi-HA	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	240	0,64	$7,7 \cdot 10^{-3}$	59	21

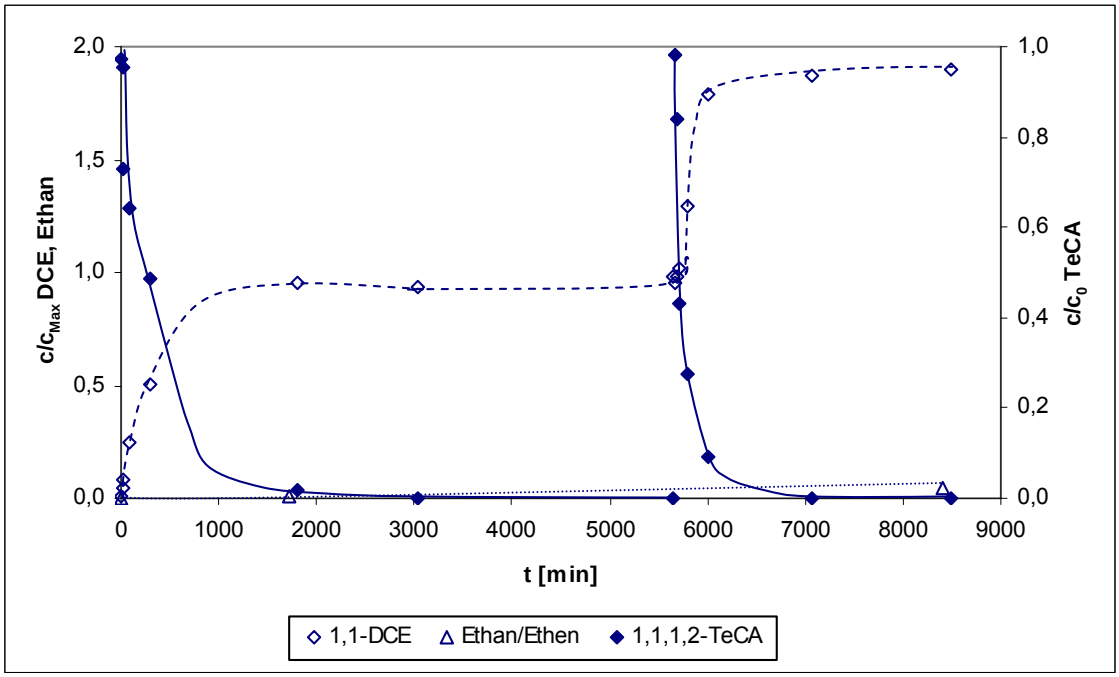


Abb. 4-27: Dechlorierung von TeCA mit $Fe(0)^{BH}$ in Wasser mit zweimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,TeCA}$ = 6,0 µM; c_{DOM} = 0 ppm; $n_{Fe(0)BH} : n_{TeCA}$ = 240)

1,1-DCE bildet im wässrigen System das Endprodukt der Dechlorierung von TeCA. Selbst nach einer Reaktionszeit von 28 d blieb die Konzentration von 1,1-DCE annähernd konstant. Es wurde kein weiteres Ethan und Ethen gebildet. Anders verläuft die Reaktion in Anwesenheit von DOM. Sowohl Roth-HA als auch Oxi-HA sind in einem zweiten Reaktionsschritt in der Lage, die vollständige Dechlorierung von 1,1-DCE zu Ethan und Ethen mit hohen Ausbeuten zu mediieren. Dieser überraschende Befund zeigt, dass HA nicht nur einen Einfluss auf die Reaktivität, sondern auch auf die Selektivität chemischer Reaktionen ausüben können. Der Zusatz von Huminstoffen beim Einsatz von Fe(0) in der Umwelttechnik kann demnach neue Reaktionswege hin zu vollständig dechlorierten Produkten eröffnen. Im

Unterschied zu den vorher beschriebenen Experimenten wird hier die Dechlorierung und Hydrierung eines chlorierten Ethens durch HA beschleunigt. Für TCE wurden keine vergleichbaren Effekte gefunden. Demnach muss ein Wechsel des Reaktionsmechanismus vom TCE zum 1,1-DCE vorliegen.

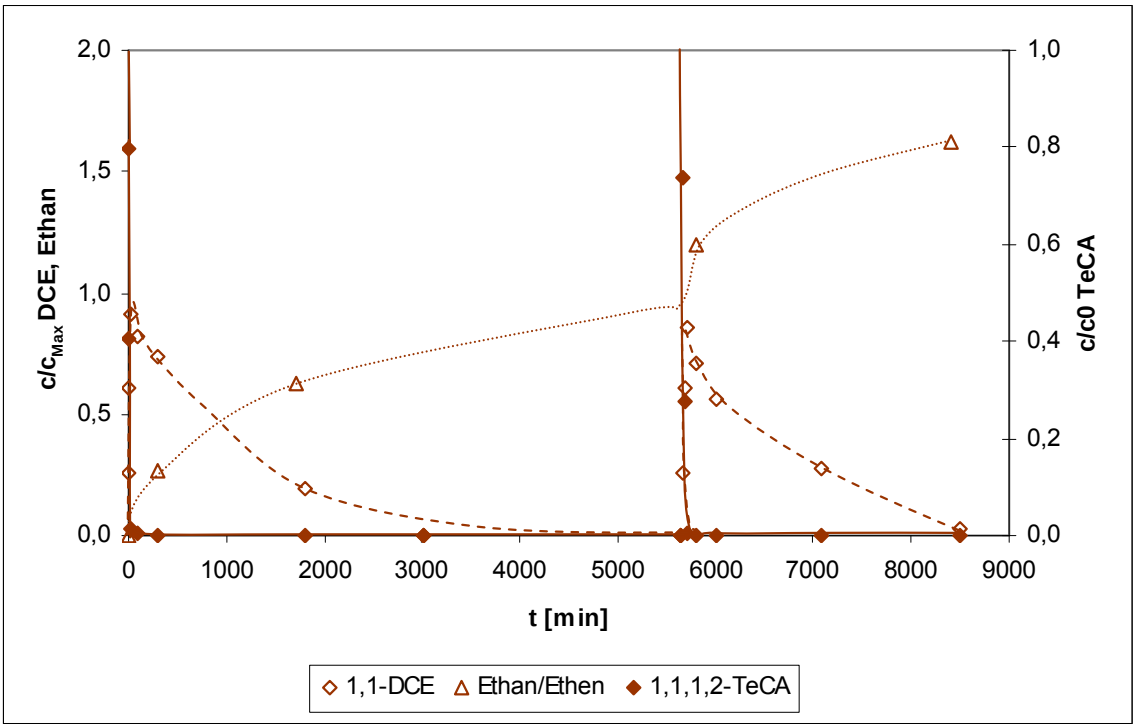


Abb. 4-28: Dechlorierung von TeCA mit Fe(0)^{BH} in Anwesenheit von Roth-HA mit zweimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,TeCA}$ = 6,0 µM; c_{DOM} = 50 ppm; $n_{Fe(0)BH}$: n_{TeCA} = 240)

In einer weiteren Versuchsreihe zur Dechlorierung von TeCA wurden Fe(0)-Kolloide eingesetzt, die in Gegenwart von Roth-HA (500 ppm) mit $NaBH_4$ hergestellt wurden. Dieses Fe(0)^{BH,HS} enthielt 35 Ma% Fe(0). Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das ebenfalls gebildete Zwischenprodukt 1,1-DCE an Fe(0)^{BH,HS} zu Ethan und Ethen dechlorierbar ist. Einen wesentlichen Nachteil dieser Fe-Charge bildet eine drastisch erhöhte Korrosion der Kolloide auf Grund der Komplexierung von Fe(II) und Fe(III) durch die Reste der HA, so dass von weiteren Untersuchungen mit diesem Fe(0)-Material abgesehen wurde. Diese Ergebnisse unterstreichen jedoch den Einfluss von HA auf die Selektivität von chemischen Reaktionen.

4.4.4 Dechlorierung von Lindan

In Ergänzung zu den niedermolekularen C_1 und C_2-CKW wurde mit Lindan (1a,2a,3a,4e,5e,6e-Hexachlorcyclohexan, HCH), dessen Einsatz als Insektizid seit Ende der 1980er Jahre in Europa verboten ist [Breivik et al. 1999], ein hydrophober, zyklischer und gesättigter Vertreter der CKW untersucht. Die Versuche zur Dechlorierung von HCH ver-

liefen analog zu denen aus Kapitel 4.4.1 - 4.4.3 und ausschließlich mit Fe(0)^{BH}. Auf Grund der geringen Flüchtigkeit von HCH erfolgte die Probennahme nicht über die Headspace-phase, sondern aus der flüssigen Phase, die jeweils mit n-Hexan extrahiert wurde.

In Abb. 4-29 und Tab. 4-10 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Dechlorierung von HCH mit Fe(0)^{BH} zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von DOM wiederum die Dechlorierung stark beschleunigt. Die Reaktion von HCH läuft in Gegenwart von Roth-HA eine Größenordnung, in Gegenwart von Oxi-HA um den Faktor von 2,5 schneller als im HA-freien System ab. Die Aktivierung der Fe(0)-Oberfläche mündet auch hier in der Verdopplung der Korrosionsraten der Fe(0)-Kolloide.

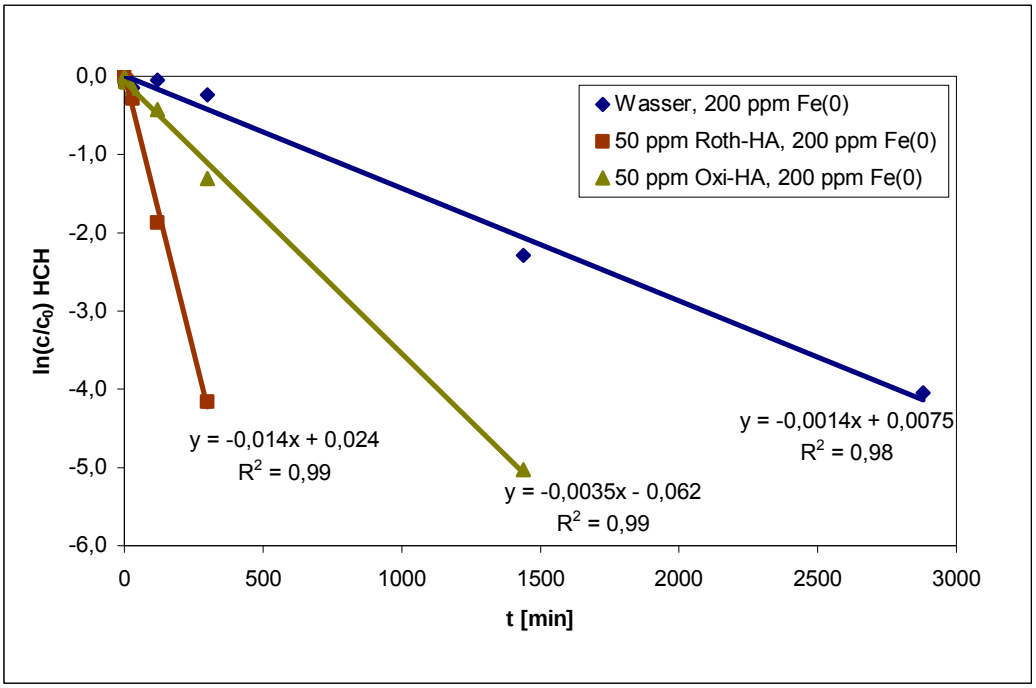


Abb. 4-29: Dechlorierung von HCH an nanoskaligem Fe(0)^{BH} in Wasser und in Anwesenheit von HA ($c_{0,HCH}$ = 3,5 µM; $c_{0,DOM}$ = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 2,1 mM; $n_{Fe(0)BH}$: n_{HCH} = 415)

Die jeweiligen Extrakte sowie die Gasphasen über den Reaktionslösungen wurden mittels GC-MS-Analysen im SIM- und SCAN-Modus intensiv nach gebildeten Reaktionsprodukten untersucht. Nahe liegende Reaktionsprodukte wie Penta- bzw. Tetrachlorcyclohexen oder andere partiell chlorierte Produkte konnten nicht detektiert werden. Die Ergebnisse der Analysen zeigten für alle 3 der untersuchten Versuchssysteme, dass das chlorfreie Benzol innerhalb der betrachteten Reaktionszeit als Hauptprodukt der Dechlorierung von HCH an Fe(0)^{BH} gebildet wird. Ähnliche Ergebnisse bei der Strukturaufklärung von Intermediaten sind bei der elektrochemischen Dechlorierung von HCH, bei der nahezu quantitativ Benzol gebildet wird, beschrieben [Matsunaga und Yasuhara 2005].

Tab. 4-10: Spezifische Aktivitäten und Korrosion der Fe(0)-Kolloide, Selektivität bezüglich der Endprodukte bei der Dechlorierung von HCH mit Fe(0) in An- und Abwesenheit von Roth-HA und Oxi-HA

Medium	$c_{0,Fe(0)}$	$n_{Fe(0)}/N_{HCH}$	A_{Ma} [$l \cdot g^{-1} min^{-1}$]	A_A [$l \cdot m^{-2} min^{-1}$]	S_{Benzol} 8 d [%]	$X_{Fe(0)}$ 8 d [%]
Wasser	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	415	0,025	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	33	25
50 ppm Roth-HA	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	415	0,25	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	65	53
50 ppm Oxi-HA	200 ppm $Fe(0)^{BH}$	415	0,063	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	49	57

Die Selektivitäten der Reaktion hin zum Benzol lagen bei den eigenen Versuchen zwischen 33 % für das wässrige System und 65 % für die Versuche in Gegenwart von Roth-HA. Die verbleibende Bilanzlücke ist wiederum ein Indiz für die Bildung von Aufbauprodukten und gebundenen Resten an der HA. Aus reaktionsmechanistischer Sicht deutet dieser Befund darauf hin, dass bei der Dechlorierung von HCH mit $Fe(0)^{BH}$ drei aufeinander folgende β-Eliminierungen Stattfinden könnten. Im ersten Reaktionsschritt entsteht vermutlich 3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen, welches an der Fe-Oberfläche verbleibt. Dabei sind die 3- und 6-Position für eine weitere β-Eliminierung mit vicinal ständigen Chloratomen in 4- bzw. 5-Position aktiviert, so dass die Bildung von 3,6-Dichlorcyclohexa-(1,4)-dien unterdrückt und HCH vollständig dechloriert wird.

4.5 Chlorierung von PAK

Wie im Kapitel 2.3.4 dargelegt, gibt es zum Einfluss von gelösten HA auf Verlauf und Kinetik von Chlorierungsreaktionen organischer Schadstoffe nur wenige und überdies noch kontroverse Literaturbefunde. Im Rahmen dieser Arbeit soll schwerpunktmäßig auf die Verfügbarkeit der am gelösten Huminstoff sorbierten organischen Schadstoffe wie PAK gegenüber einem elektrophilen Angriff von Hypochlorit eingegangen werden.

Unter vereinfachten Bedingungen, d.h. unter Einsatz von destilliertem Wasser und HA-Lösungen bei pH 5 und eine auf eine Chlorierungszeit von 10 min beschränkte Betrachtung, wurden die Experimente mit den Analyten FLTH und NAPH, deren hydrophobe Eigenschaften (Tab. 3-2) stark differieren, durchgeführt. Der mittels iodometrischer Titration bestimmte Umsatz von aktivem Chlor[3] lag innerhalb der ersten 10 min der Reaktion jeweils

[3] Aktives Chlor bezeichnet die im Gleichgewicht vorliegende Mischung aus Cl_2, HOCl und Cl^- ($pK_{s,HOCl}$ = 7,6).

unter 10 % in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,Roth\text{-}HA}$ = 10 – 200 ppm). Nach einer Reaktionszeit von 48 h wurde in Gegenwart von 200 mg/l Roth-HA ein Verbrauch des Hypochlorits von 50 % festgestellt ($c_{0,HOCl}$ = 0,8 mM).

Um den Effekt der Sorption beschreiben zu können, wurden die Sorptionskoeffizienten von NAPH und dem wesentlich hydrophoberen FLTH mittels konventioneller SPME bei pH 5 bestimmt [Reimer 2002]. Die ermittelten Werte sind Tab. 4-11 zu entnehmen.

Tab. 4-11: Sorptionskoeffizienten ($logK_{DOM} \pm 2\sigma$) von NAPH und FLTH bei pH 5 an verschiedenen HA

HA	$logK_{DOM,NAPH}$	$logK_{DOM,FLTH}$
Roth-HA	3,0 ± 0,4	4,7 ± 0,1
Aldrich-HA[1]	3,1 ± 0,4	4,9 ± 0,1
Aquatische HA[2]	≤ 2,6	4,0 ± 0,1

[1] – entaschte Charge der kommerziellen Aldrich-HA
[2] – Hohlohsee, Deutschland [Abbt-Braun et al. 2004]

In Abhängigkeit vom Sorptionskoeffizienten und der Konzentration der jeweiligen HA kann der frei gelöste Anteil der Analyten nach Gl. 2-1 berechnet werden. In einer ersten Versuchsreihe wurden die beiden kommerziellen HA mit jeweils 200 ppm eingesetzt. Demnach ergibt sich für FLTH ein sorbierter Anteil von 91 % für Roth-HA sowie 94 % für Aldrich-HA. Für Naphthalin sind die korrespondierenden Werte 19 % und 23 %. Die GC/MS-Analyse der Chlorierungsprodukte ergab eine Dominanz des Produktes 1-Chlornaphthalin bei der Chlorierung von NAPH. Für FLTH wurde analog die Bildung von Monochlorfluoranthen beobachtet. Die Position des Chlorsubstituenten konnte nicht bestimmt werden. Entsprechend den Untersuchungen von [Oyler et al. 1983] ist 3-Chlorfluoranthen das hauptsächlich gebildete Isomer bei der Chlorierung von FLTH. Eine erhöhte Konzentration des HOCl bedingt höhere Chlorierungsgrade. Beispielsweise treten bei $c_{0,HOCl}$ = 5 mM, der höchsten untersuchten Konzentration von HOCl, dichlorierte Produkte mit einer Ausbeute von ≤ 5 % auf. Die Quantifizierung von Edukt und den Chlorierungsprodukten ergab für NAPH jeweils eine Wiederfindung von 100 ± 10 %. Im Falle des hydrophoberen Analyten FLTH wurden in Anwesenheit von gelösten HA ($c_{0,HA}$ = 200 ppm) ≥ 80 % wiedergefunden. Dies weist auf den Einfluss weiterer Reaktionen wie Aufbaureaktionen oder der Bildung von gebundenen Resten hin.

Die kinetischen Untersuchungen belegen, dass die Chlorierung beider PAK mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ([HOCl] ≈ konstant) bezüglich der PAK sehr gut beschrieben werden

kann (Abb. 4-30). Dies steht im Einklang mit den Literaturbefunden zur Chlorierung von Pyren und Phenanthren [Harrison et al. 1976, Oyler et al. 1983].

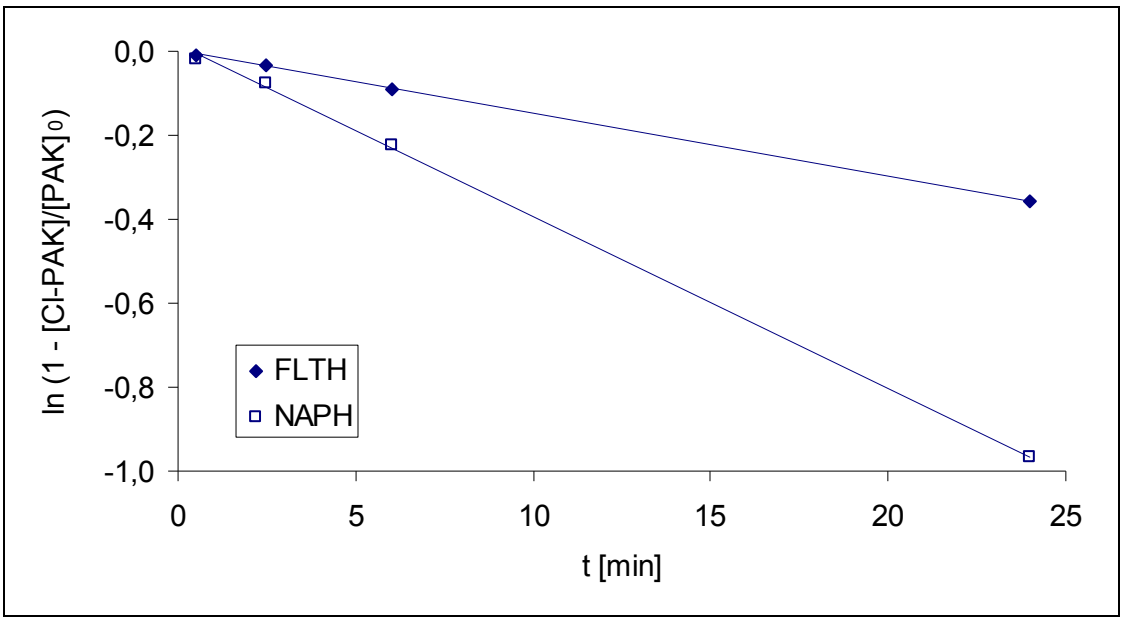


Abb. 4-30: Chlorierung von NAPH und FLTH mit HOCl in wässriger Lösung ($c_{0,NAPH}$ = 0,8 µM; $c_{0,HOCl}$ = 0,8 mM; $c_{0,FLTH}$ = 0,5 µM)

Für die Messreihe unter Variation der Konzentrationen von HOCl und HA (

Tab. 4-12) wurden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung aus der Ausbeute der monochlorierten Produkte nach 10 min mit Gl. 4-16 berechnet. Die Analyten kamen dabei im Zweikomponenten-Mix zum Einsatz.

$$\frac{d[Cl-PAK]}{dt} = k \cdot [HOCl]^n [PAK] = k' \cdot [PAK] \qquad \text{Gl. 4-15}$$

$$k' = -\ln\left(1 - \frac{[Cl-PAK]}{[PAK]_0}\right)\frac{1}{t} \qquad \text{Gl. 4-16}$$

Die experimentellen Ergebnisse belegen, dass in HS-freier Lösung eine Proportionalität zwischen den beobachteten k'-Werten und [HOCl]² für beide PAK besteht. Entsprechend des Disproportionierungsgleichgewichtes von molekularem Chlor (Gl. 2-18) mit [HOCl] = [Cl^-] und [H^+] ≈ konstant folgt der Zusammenhang [Cl_2] ~ [HOCl]². Obwohl bei pH 5 die Konzentration von HOCl sehr viel größer ist als die Konzentration von Cl_2, scheint Cl_2 das dominierende Chlorierungsreagenz für beide PAK zu sein:

$$PAK + Cl_2 \rightarrow Cl\text{-}PAK + HCl \qquad \text{Gl. 4-17}$$

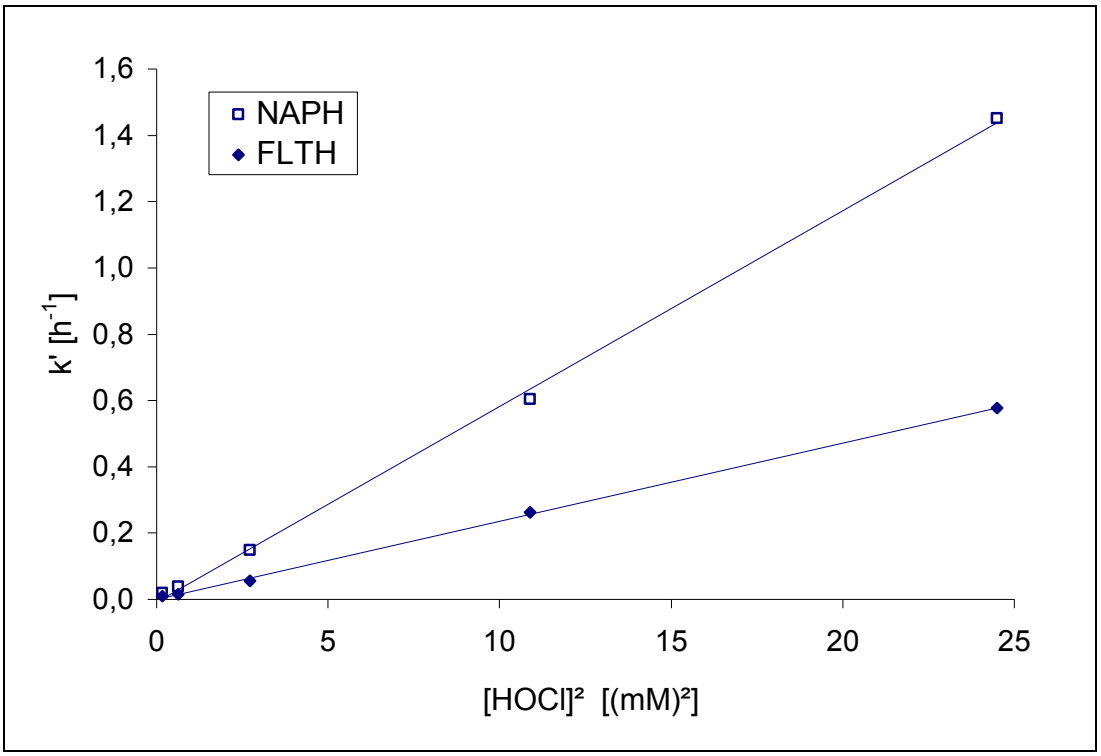


Abb. 4-31: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Chlorierung von NAPH und FLTH bei verschiedenen Konzentrationen von HOCl in rein wässriger Lösung bei pH 5

Tab. 4-12: Ausbeuten [%] der einfach chlorierten PAK nach der Reaktion mit HOCl in wässriger und HA-haltiger Lösung nach einer Reaktionszeit von 10 min bei pH 5 ($c_{0,NAPH}$ = 0,8 µM; $c_{0,FLTH}$ = 0,5 µM; $c_{0,DOM}$ = 200 ppm)

	[HOCl] [mM]	0,4	0,8	1,7	3,3	5,0
Wasser	$x_{Cl\text{-}NAPH}$ [%]	0,32[1]	0,67	2,5	9,4	23
	$x_{Cl\text{-}FLTH}$ [%]	0,15	0,32	1,2	4,3	11
Roth-HA	$x_{Cl\text{-}NAPH}$ [%]	0,51	1,1	9,5	38	70
	$x_{Cl\text{-}FLTH}$ [%]	0,87	1,5	14	31	50
Aldrich-HA	$x_{Cl\text{-}NAPH}$ [%]	0,88	2,9	11	51	92
	$x_{Cl\text{-}FLTH}$ [%]	2,5	5,7	14	44	47
Aldrich-HA	$x_{Cl\text{-}NAPH}$ [%]	0,47	1,5	- [2]	-	48
+ Puffer[3]	$x_{Cl\text{-}FLTH}$ [%]	1,1	3,1	-	-	31

[1] – Mittelwerte aus Doppelbestimmung, Standardabweichung der Einzelwerte ≤ ± 10 %
[2] – nicht bestimmt
[3] – 0,2 M Phosphat-Puffer

Tab. 4-12 fasst die experimentell bestimmten Ausbeuten monochlorierter Produkte der Chlorierung nach einer Reaktionszeit von 10 min bei pH 5 in Ab- und Anwesenheit von HA zusammen. Die erhöhten Ausbeuten an chlorierten Produkten für beide PAK in Gegenwart von HA unterstreichen die stimulierende Wirkung der HA auf die Chlorierung.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k' von NAPH und FLTH bei unterschiedlichen Konzentrationen von HOCl ist in Abb. 4-32 dargestellt. Der pH-Wert blieb bei den einzelnen Versuchen während der Chlorierung konstant. Eine Ausnahme bildete der Ansatz mit Aldrich-HA und der höchsten Konzentration von HOCl. Hierbei senkte sich der pH-Wert innerhalb der betrachteten Reaktionszeit von 10 min von 5 auf 3,5 ab. Folglich wurden die Versuche mit Aldrich-HA unter Zusatz von Phosphat-Puffer wiederholt. Daraufhin stellte sich ein vergleichbarer Wert für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von NAPH und FLTH bei der höchsten Konzentration von HOCl wie für Roth-HA beobachtet wurde, ein.

Auffällig ist, dass beide HA unabhängig von ihren deutlich unterschiedlichen Aschegehalten (0,8 Ma% für Aldrich-HA, 11 Ma% für Roth-HA) bei der Chlorierung einen nahezu gleichen Einfluss ausüben. Dies weist auf einen vernachlässigbaren katalytischen Effekt des mineralischen Anteils hin.

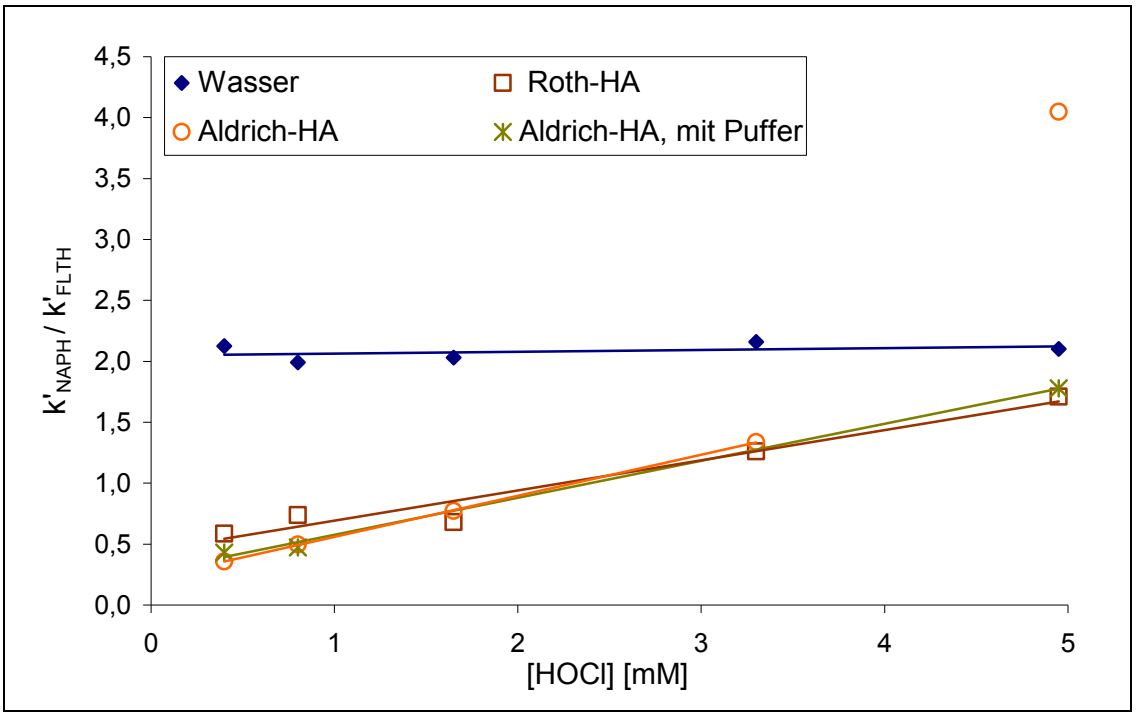


Abb. 4-32: Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Chlorierung von NAPH und FLTH in Ab- und Anwesenheit verschiedener HA-Chargen ($c_{0,DOM}$ = 200 ppm; pH = 5)

In rein wässriger Lösung nimmt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k'_{NAPH}/k'_{FLTH} über den gesamten Konzentrationsbereich von HOCl einen konstanten Wert von ca. 2 an. Dieser Faktor steht im Einklang mit den Befunden in [Rav-Acha und Blits 1985]. Die genann-

ten Autoren untersuchten ebenfalls die Chlorierung der beiden PAK ausschließlich in wässriger Lösung bei pH 7 und fanden eine um den Faktor 2 größere Halbwertszeit für FLTH gegenüber NAPH. Einen möglichen Ansatz zur Erklärung bildet die für einen elektrophilen Angriff zugängliche Anzahl reaktiver Zentren. NAPH verfügt über 4 α-Positionen im aromatischen 10-π-Elektronensystem. FLTH bietet nur 2 reaktive α-Positionen, da die beiden anderen durch C-C-Bindungen vor einer elektrophilen Substitution geschützt sind.

Die Ergebnisse in Abb. 4-32 belegen weiterhin, dass bei Konzentrationen von HOCl < 2mM in Gegenwart von HA das Verhältnis k'_{NAPH}/k'_{FLTH} Werte < 1 annimmt. Die im wesentlich höheren Maß sorbierte Komponente FLTH reagiert unter diesen Bedingungen schneller als das hauptsächlich frei gelöst vorliegende NAPH. Dieses Ergebnis ist ein deutlicher Hinweis für eine bevorzugte Chlorierung des Sorbates.

Bekanntlich sind HA in der Lage, die Chlorierungsspezies zu quenchen [Nikolaou und Lekkas 2001]. Um zu überprüfen, ob sich das Sorptionspotenzial der HA während der Chlorierung verändert, wurden die Sorptionskoeffizienten von Aldrich-HA nach der Chlorierung mit 5 mM HOCl mittels SPME erneut bestimmt. Der $\log K_{DOM}$-Wert für FLTH lag nach der Chlorierung (Reaktionszeit 10 min) bei $4,5 \pm 0,1$ und ist damit etwas niedriger als der der nativen HA ($\log K_{DOM} = 4,9 \pm 0,1$). Der sorbierte Anteil des FLTH verringert sich innerhalb der betrachteten Reaktionszeit jedoch nur unwesentlich von ca. 94 % auf ca. 86 %.

Aus den Anstiegen der linearen Regression für logk' = f([HOCl]) wurde jeweils die Reaktionsordnung (n) bezüglich [HOCl] bestimmt. Für das gepufferte System mit 200 ppm Aldrich-HA wurden die Werte $n_{NAPH} = 2,00 \pm 0,18$ und $n_{FLTH} = 1,40 \pm 0,06$ und für das wässrige System $n_{NAPH} = n_{FLTH} = 2,0$ ermittelt. Daraus folgt, dass NAPH mit Cl_2 als Hauptchlorierungsspezies auch in Gegenwart von DOM reagiert. Im Falle von FLTH weist die niedrigere Reaktionsordnung auf eine Konkurrenz zwischen der Chlorierung mit Cl_2 und einer weiteren Reaktion, die nach einer Kinetik 1. Ordnung bezüglich [HOCl] verläuft, hin. Die Konkurrenz zweier Reaktionsmechanismen ist abhängig von der Konzentration der Edukte. Die Reaktion nach einer Kinetik 1. Ordnung wird für niedrige [HOCl] in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten favorisiert. FLTH wird bei geringen [HOCl] und in Gegenwart von HA, d.h. FLTH liegt hauptsächlich im sorbierten Zustand vor, schneller chloriert als NAPH. Nur unter diesen Bedingungen überwiegt die Reaktion nach einer Kinetik 1.Ordnung.

Der wahrscheinlichste Reaktionsweg neben der Chlorierung mit Cl_2 ist die Reaktion mit HOCl. Wie bereits beschrieben, ist HOCl in der Lage, aromatische Strukturen [Gallard und von Gunten 2002, Oyler et al. 1983] zu chlorieren. HOCl, das im pH-Bereich von 2 – 7 die dominierende Chlorspezies darstellt, verfügt allerdings über eine weniger ausgeprägte Elektrophilie als Cl_2. Es wurde gezeigt, dass die Reaktion von HOCl mit aromatischen

Systemen wie PAK und Phenolen mit sinkendem pH-Wert beschleunigt wird [Gallard und von Gunten 2002, Oyler et al. 1983, Rebenne et al. 1996]. Sowohl eine Protonenkatalyse (Gl. 4-18) als auch die Reaktion mit H_2OCl^+, das über ein vorgelagertes Gleichgewicht (Gl. 4-19 und Gl. 4-20) gebildet wird und eine höhere Elektrophilie als HOCl aufweist, werden als Reaktionsmechanismen diskutiert.

$$HOCl + PAK \xrightarrow{H^+} Cl - PAK + H_2O \qquad \text{Gl. 4-18}$$

$$H^+ + HOCl \rightleftharpoons H_2OCl^+ \qquad \text{Gl. 4-19}$$

$$H_2OCl^+ + PAK \longrightarrow Cl - PAK + H_2O + H^+ \qquad \text{Gl. 4-20}$$

Diese Reaktionswege sind, ausgehend von den experimentell ermittelten Daten, nur im sorbierten Zustand bedeutsam.

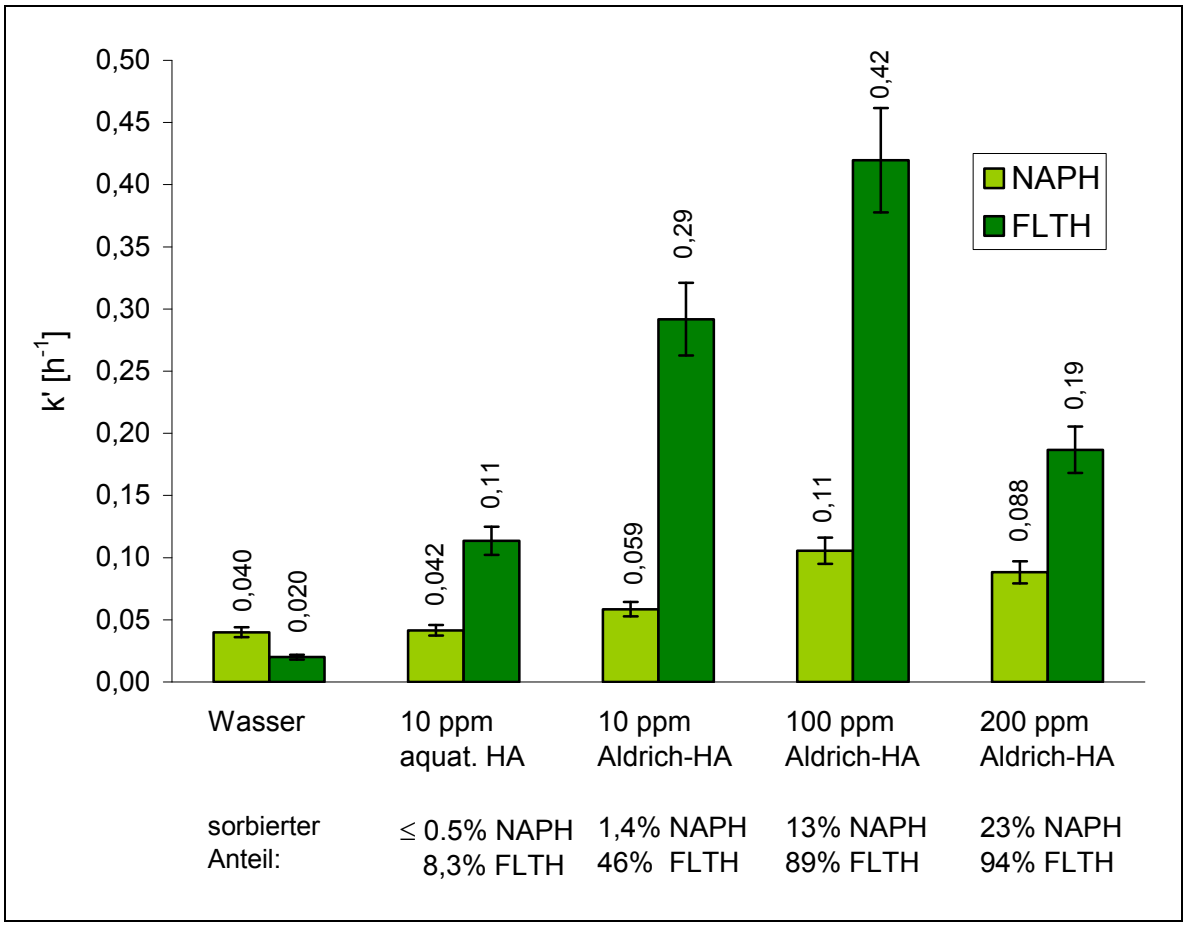


Abb. 4-33: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Chlorierung von NAPH und FLTH bei verschiedenen Konzentrationen von Aldrich-HA sowie einer natürlichen aquatischen HA mit 0,8 mM HOCl bei pH 5 ($c_{0,NAPH}$ = 0,78 µM; $c_{0,FLTH}$ = 0,50 µM für 0, 10 ppm Aldrich-HA bzw. aquatische HA; $c_{0,NAPH}$ = 2,3 µM; $c_{0,FLTH}$ = 1,5 µM für 100, 200 ppm Aldrich-HA)

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde die Konzentration von Aldrich-HA variiert, um den Einfluss des Sorptionsgrades detaillierter zu beleuchten. Außerdem wurde eine natürliche aquatische HA (Hohlohsee, Deutschland) mit einer für Oberflächenwässer realitätsnahen Konzentration von 10 ppm zu Vergleichszwecken in die Messreihe einbezogen. Bei dieser Konzentration der HA konnte für die Chlorierung von NAPH, das unter diesen Bedingungen zu $\geq$ 98 % frei gelöst vorliegt, nur im Fall der stärker sorptionsaktiven Aldrich-HA eine geringe Beschleunigung gefunden werden. Beim Übergang zum hydrophoberen FLTH wurde für beide HA eine signifikante Erhöhung der Ausbeute von Cl-FLTH beobachtet, wobei die stärker sorptionsaktive Aldrich-HA den größeren Effekt zeigte. Die Anhebung der Konzentration von Aldrich-HA auf 100 ppm und die damit verbundene Erhöhung der sorbierten Anteile der PAK führte zu ebenfalls höheren Ausbeuten der einfach chlorierten PAK. Dies steht im Einklang mit der Hypothese, dass hauptsächlich der sorbierte Anteil der PAK von dem katalytischen Effekt der HA begünstigt wird. Eine weitere Anhebung der Konzentration von Aldrich-HA auf 200 ppm wirkte allerdings der Chlorierung entgegen.

Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte in einer Änderung der Konformation bzw. Aggregation der HA zu sehen sein [Ghabbour und Davies 1999]. In [Kopinke et al. 2001b] wurde ein konstantes Sorptionspotenzial anhand einer linearen Sorptionsisotherme von Pyren über einen Konzentrationsbereich von 10 – 2000 ppm von Roth-HA beschrieben. Dennoch können die Verfügbarkeit der sorbierten PAK sowie die lokalen Konzentrationen und Reaktivitäten der Chlorierungsspezies am Reaktionsort, d.h. im Mikromillieu der HA von der Eindringtiefe des Sorbates in das HA-Netzwerk und damit von der Konformation der HA beeinflusst werden.

Unabhängig von der mechanistischen Interpretation der Ergebnisse bleibt festzuhalten, dass eine Beschleunigung der Chlorierung in Gegenwart von gelösten HA (10 – 200 ppm), die mit steigender HA-Konzentration ein Optimum durchläuft, experimentell dokumentiert wurde. Außerdem ermöglicht die Sorption der hydrophoben Modellsubstanzen an der HA die direkte Reaktion mit HOCl (oder H_2OCl^+), welche in wässriger Lösung nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Zur Erklärung der erhöhten Chlorierungsgeschwindigkeiten für das Sorbat soll zunächst der Einfluss des veränderten Reaktionsmilieus betrachtet werden. Die reduzierte Polarität im Mikromilieu der HA bedingt möglicherweise eine Verschiebung des Disproportionierungsgleichgewichtes (Gl. 2-18) zur Seite der nicht-ionischen Spezies Cl_2, so dass eine höhere lokale Konzentration von Cl_2 resultiert. Die Delokalisierung der Ladungen über die π-Elektronensysteme der PAK-Moleküle bewirkt, dass der Übergangszustand (σ-Komplex), weniger ionisch ist als die Eduktionen H^+ und H_2OCl^+ (Gl. 4-18 - Gl. 4-20). Dies könnte dazu führen, dass das weniger polare HA-Mikromilieu im Vergleich zur wässrigen Bulkphase ein

geeigneteres Reaktionsmedium darstellt. Einen weiteren Aspekt bilden intermolekulare Wechselwirkungen wie beispielsweise Charge-Transfer-Komplexe zwischen HA und PAK.

Offensichtlich können HA auf die Chlorierung von PAK verschiedene Effekte ausüben, die untereinander konkurrieren. Betont werden sollte, dass die Sorption der PAK am DOM den elektrophilen Angriff nicht unterdrückt. Die Ergebnisse zeigen einen ausgeprägten beschleunigenden Einfluss des HA-Mikromilieus auf die Chlorierung von PAK.

4.6 Hydrolyse

4.6.1 Basisch mediierte Hydrolyse von TeCA und Lindan

Für die basisch mediierte Hydrolyse wurden 1,1,2,2-TeCA (sTeCA) und HCH, die beide über einen β-Eliminierungsmechanismus, d.h. E2-Mechanismus [Joens et al. 1995, Mackenzie et al. 2005b, Mackenzie et al. 2005a, Ngabe et al. 1993] reagieren und wiederum signifikant unterschiedliche Sorptionseigenschaften gegenüber DOM aufweisen, gewählt.

$$C_6H_6Cl_6 + OH^- \rightarrow C_6H_5Cl_5 + Cl^- + H_2O \qquad \text{Gl. 4-21}$$

$$C_6H_5Cl_5 + 2\ OH^- \rightarrow C_6H_3Cl_3 + 2\ Cl^- + 2\ H_2O \qquad \text{Gl. 4-22}$$

$$C_2H_2Cl_4 + OH^- \rightarrow C_2HCl_3 + Cl^- + H_2O \qquad \text{Gl. 4-23}$$

HCH wird im ersten Reaktionsschritt (Gl. 4-21) zu Pentachlorcyclohexen (PCCHe) dehydrochloriert. Dieses zerfällt anschließend zu einem Isomerengemisch von Trichlorbenzol [Mackenzie et al. 2005b, Roberts et al. 1993] (Gl. 4-22). Trichlorethen (TCE) bildet das Hydrolyseprodukt von sTeCA [Mackenzie et al. 2005a] (Gl. 4-23). Bei konstantem pH-Wert wird für beide Verbindungen eine Kinetik erster Ordnung bezüglich der Konzentrationen der chlorierten Kohlenwasserstoffe beobachtet [Joens et al. 1995, Ngabe et al. 1993].

$$\ln\frac{[CKW]}{[CKW]_0} = -k_b[OH^-]t = -k_b't \qquad \text{Gl. 4-24}$$

Anhand Gl. 4-24 lässt sich eine Empfindlichkeit von k'_b gegenüber Änderungen der Konzentration von OH^--Ionen ableiten. In verdünnten Lösungen ist der Aktivitätskoeffizient γ_{OH} annähernd 1, so dass die Konzentration in etwa der Aktivität von OH^- entspricht. Für natürliche Wässer mit anorganischen und organischen Salzen gilt diese Aussage nicht uneingeschränkt. Der Einfluss der Ionenstärke auf den Aktivitätskoeffizienten von OH^- kann nach Gl. 4-25 basierend auf der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden [Atkins 1996].

$$\log \gamma_{OH} = -A\sqrt{I} \qquad \text{Gl. 4-25}$$

I kennzeichnet dabei die Ionenstärke der Lösung. Der Parameter A ist abhängig von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Er beträgt für Wasser bei 25°C A = 0,5093 $M^{-1/2}$. Es errechnet sich beispielsweise ein Wert von γ_{OH} = 0,89 bei einer Ionenstärke der Lösung von 0,01 M.

Joens et al. konnten zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Dehydrochlorierung von sTeCA unabhängig von der Ionenstärke und vom Puffersystemen ist [Joens et al. 1995]. Daher sollten die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von sTeCA und HCH nicht von Änderungen von γ_{OH} in Gegenwart von DOM bzw. von Puffersystemen beeinflusst werden. In diesem Fall sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von sTeCA gegenüber HCH gleich denen 2. Ordnung.

$$\frac{k'_{b,sTeCA}}{k'_{b,HCH}} = \frac{k_{b,sTeCA}}{k_{b,HCH}} \qquad \text{Gl. 4-26}$$

Der Einfluss der Sorption auf die Hydrolyse sollte demnach auf Grund der differierenden Sorptionseigenschaften in den relativen Geschwindigkeitskonstanten der beiden Modellverbindungen für die Reaktion in An- und Abwesenheit von HA deutlich angezeigt werden.

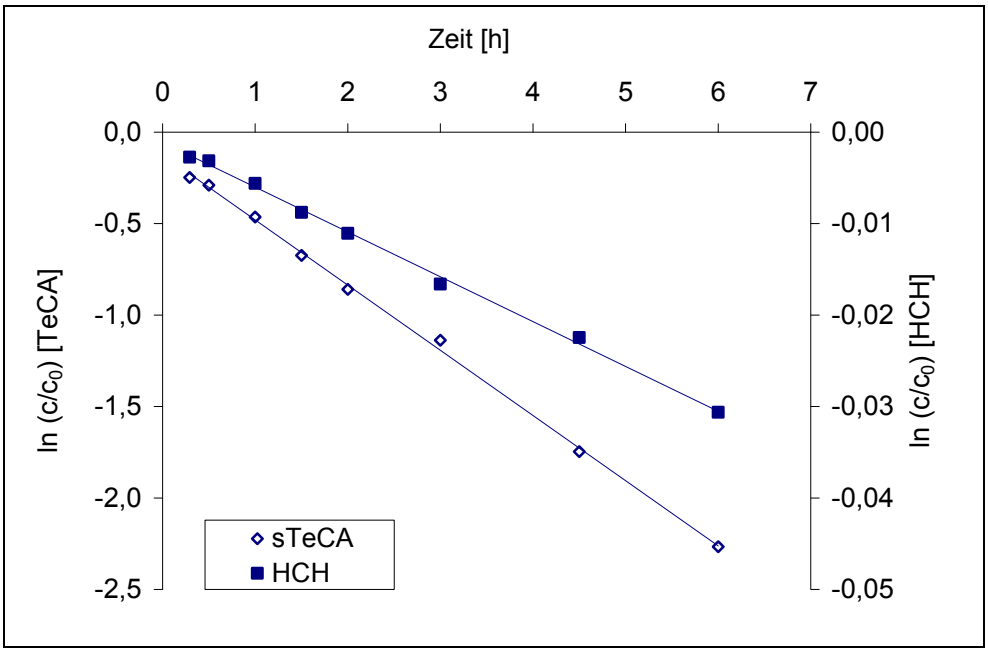


Abb. 4-34: Kinetik der Hydrolyse von sTeCA und HCH in wässriger Lösung ($c_{0,HCH}$ = 14 µM; $c_{0,sTeCA}$ = 24 µM; 0,01 M $NaNO_3$; pH = 10)

Abb. 4-34 zeigt die Reaktion von sTeCA und HCH in rein wässriger Lösung bei pH 10 . Die Bestimmung des Umsatzes von sTeCA erfolgte direkt über die Abnahme der Konzentration

von sTeCA. Auf Grund der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit von HCH wurde hier die Bildung von PCCHe verfolgt. Die ebenfalls sehr langsame Folgereaktion zu den Trichlorbenzolen konnte innerhalb des betrachteten Reaktionszeitintervalls vernachlässigt werden. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung bei 25°C $k_{b,sTeCA} = 0{,}80 \pm 0{,}07\ M^{-1}s^{-1}$ und $k_{b,HCH} = (1{,}12 \pm 0{,}07) \cdot 10^{-2}\ M^{-1}s^{-1}$ stimmen gut mit den Literaturdaten bzw. aus den Literaturdaten berechneten Werten überein [Joens et al. 1995, Ngabe et al. 1993]. Bei der Bestimmung der Konzentration von PCCHe mittels GC-MS wurde auf Grund einer fehlenden Referenz der gleiche Responsefaktor wie für HCH verwendet. Die ermittelten Werte für $k_{b,HCH}$ sind demnach als Näherungswerte zu verstehen. In Hinblick auf das Primärziel der Untersuchungen, der Bestimmung der relativen Geschwindigkeiten der Hydrolyse in An- und Abwesenheit gelöster HA spielt dieser Fakt ohnehin eine untergeordnete Rolle.

Als Grundlage für die Experimente in Gegenwart von Roth-HA erfolgte zunächst die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten der Modellverbindungen [Reimer 2002]. Anhand des ermittelten Wertes für HCH $\log K_{DOM,HCH} = 2{,}66 \pm 0{,}15$ an Roth-HA bei 2000 ppm errechnet sich ein frei gelöster Anteil von $X_{frei,HCH} = 0{,}49 \pm 0{,}06$. Da die Bestimmung des K_{DOM}-Wertes für sTeCA bei [HA] = 2 g/l ein nicht signifikantes Ergebnis lieferte, wurde die Konzentration der HA auf 20 g/l erhöht. Bei dieser Konzentration wurde ein $\log K_{DOM,sTeCA} = 1{,}25 \pm 0{,}07$ bestimmt. Aus diesem folgt ein frei gelöster Anteil von sTeCA bei [HA] = 2 g/l von $X_{frei,sTeCA} = 0{,}96 \pm 0{,}01$.

In Abb. 4-35 sind die Hydrolysekinetiken für sTeCA und HCH in HA-haltiger Lösung mit [HA] = 2000 ppm zusammengefasst. Die Lösung von Roth-HA enthielt eine zusätzliche 0,01 M Elektrolytkonzentration von $NaNO_3$ analog dem Referenzversuch. Die Reaktion in Gegenwart von HA folgte für beide Analyten einer Kinetik pseudo-erster Ordnung. Für sTeCA konnte kein signifikanter Einfluss der Zugabe von HA im Vergleich zu den Versuchen in wässrigem Milieu ($k'_{b,HA,sTeCA} = 0{,}34 \pm 0{,}03\ h^{-1}$ vs. $k'_{b,sTeCA} = 0{,}33 \pm 0{,}03\ h^{-1}$) festgestellt werden. Das Ergebnis zeigt, dass der Einfluss der HA auf den Aktivitätskoeffizienten von OH^- zumindest bis zu [HA] = 2000 ppm vernachlässigbar ist.

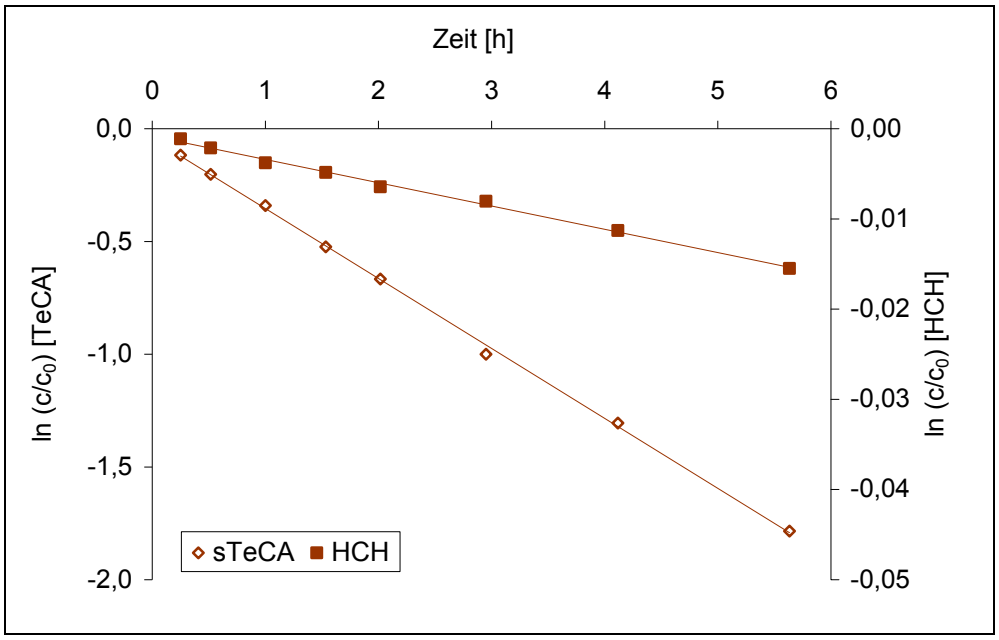


Abb. 4-35: Kinetik der Hydrolyse von sTeCA und HCH in HA-haltiger Lösung ($c_{0,HCH}$ = 14 µM; $c_{0,sTeCA}$ = 24 µM; 0,01 M $NaNO_3$; pH = 10)

Im Gegensatz dazu wurde für HCH eine deutlich geringere Geschwindigkeitskonstante in Anwesenheit von HA ($k'_{b,HA,HCH} = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ h^{-1} vs. $k'_{b,HCH} = (4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ h^{-1}) gefunden. Die Sorption von HCH an HA zeigt damit eindeutig eine Verzögerung der basisch mediierten Dehydrodechlorierung.

Sowohl die gelöste als auch die sorbierte Fraktion der CKW können prinzipiell der Hydrolyse mit OH^- zur Verfügung stehen (Gl. 4-27). Darüber hinaus ist es möglich, dass sich die Konzentrationen der OH^--Ionen direkt im Mikromillieu der HA und in der wässrigen Bulkphase unterscheiden.

$$\frac{d[CKW]}{dt} = -k_{frei}[OH^-] \cdot X_{frei}[CKW] - k_{sorb}[OH^-]_{HA} \cdot (1 - X_{frei})[CKW] \qquad \text{Gl. 4-27}$$

Um die Beiträge der freien und sorbierten Fraktion von HCH zur Hydrolyse aufzuklären, wurde ein einfacher Ansatz genutzt, der einerseits die sorbierte Fraktion als unreaktiv und andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit des frei gelösten HCH als unabhängig von der Konzentration der HA (d.h. $k_{frei} = k_b$) deklarierte. Eine Beeinflussung des Sorptionsgleichgewichtes durch die Abreaktion von HCH ist auf Grund der sehr geringen Umsätze von HCH auszuschließen. Gl. 4-27 vereinfacht sich unter diesen Bedingungen (X_{frei} = konstant) zu:

$$\frac{d[CKW]}{dt} = -k_b[OH^-] \cdot X_{frei}[CKW] = -k'_{b,HA}[CKW] \qquad \text{Gl. 4-28}$$

Das Verhältnis der relativen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von sTeCA und HCH in Gegenwart von DOM kann unter diesen Bedingungen aus den k_b-Werten der Hydrolyse in Abwesenheit von DOM und der frei gelösten Anteile der Komponenten berechnet werden (Gl. 4-29). Die Verwendung der relativen Geschwindigkeitskonstanten erhöht die Genauigkeit des Ansatzes, da somit der Einfluss von Unsicherheiten in den Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, γ_{OH} und zum Teil der Temperatur auf ein Minimum reduziert werden kann.

$$R_{cal} = \left[\frac{k'_{b,HA,sTeCA}}{k'_{b,HA,HCH}} \right]_{cal} = \frac{k_{b,TeCA}}{k_{b,HCH}} \cdot \frac{X_{frei,sTeCA}}{X_{frei,HCH}} \qquad \text{Gl. 4-29}$$

Mit $X_{frei,sTeCA}/X_{frei,HCH} = 1{,}96 \pm 0{,}24$ und $k_{b,sTeCA}/k_{b,HCH} = 71{,}2 \pm 1{,}5$ berechnet sich ein $R_{cal} = 140 \pm 18$ bei [HA] = 2000 ppm. Dieser Wert unterscheidet sich nicht signifikant von dem experimentell ermittelten Wert für $R_{exp} = 121 \pm 2$ mit $R_{exp} = [k'_{b,HA,sTeCA}/k'_{b,HA,HCH}]_{exp}$. Der Einfluss der HA auf die Hydrolysekinetik kann demnach mit Hilfe des Modells, das die Hydrolyse des frei gelösten Anteils der CKW als dominierenden Reaktionsweg betrachtet, hinreichend gut beschrieben werden.

Die Hauptursache für die Inhibierung der Hydrolyse in Gegenwart von DOM ist in einer verminderten Verfügbarkeit der OH^--Ionen im hydrophoben HA-Mikromilieu des Sorbates zu sehen. Die elektrostatische Abstoßung zwischen OH^--Ionen und den Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen, die bei pH 10 ebenfalls negativ geladen vorliegen, unterstützt diesen Effekt zusätzlich.

4.6.2 Sauer katalysierte Hydrolyse von Essigsäureoktylester

Oktylacetat (OA) als hydrophobe Modellverbindung wurde auf Grund der Hydrolisierbarkeit unter moderat sauren Bedingungen, d.h. zwischen pH 4 und 5 gewählt. Wegen der zum Teil sehr geringen Umsetzungsgrade wurde nicht die Abnahme der Esterkonzentration, sondern die Zunahme der Konzentration des Oktanols für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante zu Grunde gelegt. In wässriger Lösung mit $[H^+] = 0{,}1$ M wurde eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die sauer katalysierte Hydrolyse von OA mit HNO_3 von $k_{a,OA} = (1{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}\ M^{-1}s^{-1}$ gefunden. In der Literatur existieren keine Vergleichswerte. Jedoch stimmt der Wert für die Geschwindigkeitskonstante k_a von OA gut mit den beschriebenen Daten für Ethylacetat (EA) $k_{a,EA} = 1{,}1 \cdot 10^{-4}\ M^{-1}s^{-1}$ [Mabey und Mill 1978] überein. Dies ist plausibel, da die sauer katalysierte Hydrolyse von Estern der allgemeinen Struktur R^1-CO-OR^2 als weitgehend unempfindlich gegenüber elektronischen Substituenteneffekten beschrieben wird [Gerecke et al. 2001]. Andererseits werden die

Geschwindigkeitskonstanten für die Neutralreaktion und die Basen-katalysierte Hydrolyse von Estern durch elektronenspendende Substituenten verringert. Die beschriebenen Werte für $k_{b,EA} = 0{,}11\ M^{-1}s^{-1}$ und $k_{n,EA} = 1{,}5 \cdot 10^{-10}\ s^{-1}$ können somit als obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante der Basen-katalysierten bzw. neutralen Hydrolyse von OA betrachtet werden [Mabey und Mill 1978]. Bei einem pH-Wert von 4,5 dominiert folglich die sauer katalysierte Hydrolyse ($k_a[H^+] \geq 20\ k_n \geq 90\ k_b[OH^-]$).

Das Verhalten von HA als polyanionisches Makromolekül unterscheidet sich hinsichtlich des Dissoziationsgrades bei pH 4,5 vom neutralen pH-Bereich nicht signifikant.

Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Hydrolyse von OA beträgt $k'_{a,OA} = (1{,}6 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-5}\ h^{-1}$ in HA-freier Lösung bei pH 4,5 in Gegenwart von 0,02 M Acetatpuffer. Mit einem Aktivitätskoeffizient von $\gamma_{H+} = 0{,}85$ bei einer Ionenstärke von I = 0,02 M errechnet sich eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die spezifische Säurekatalyse von $k_{a,OA} = (1{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}\ M^{-1}s^{-1}$. Dieser Wert weicht nicht signifikant von dem des Versuches bei pH 1 ab. Demnach ist der dominierende Reaktionsmechanismus bei pH 4,5 ebenfalls die spezifische Säurekatalyse.

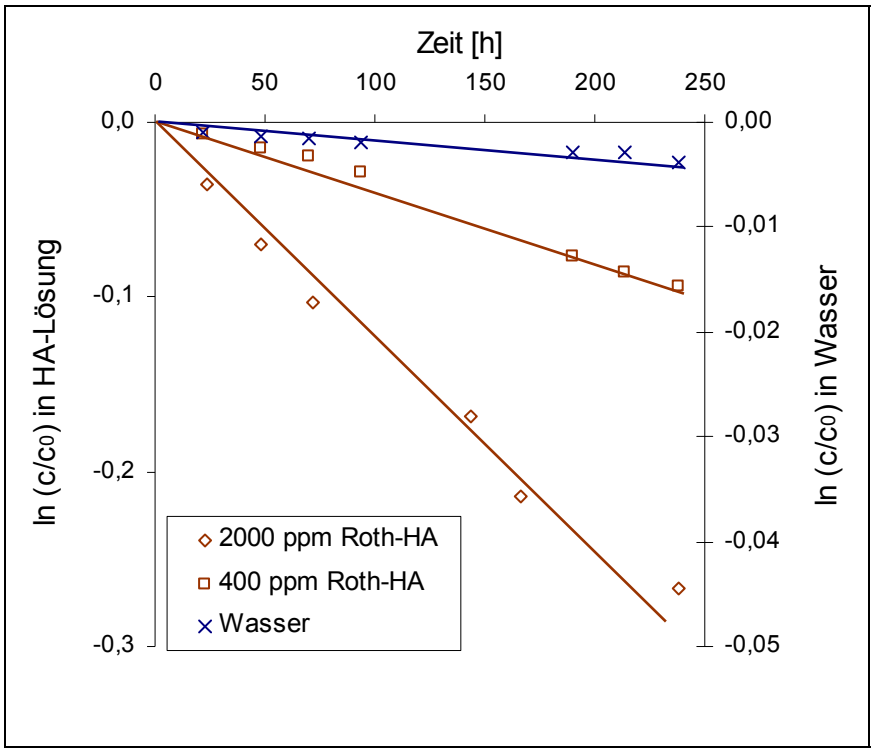


Abb. 4-36: Kinetik der sauer katalysierten Hydrolyse von Essigsäureoktylester in wässriger und HA-haltiger Lösung ($c_{0,OA}$ = 0,15 mM; $c_{0,Puffer}$ = 0,02 M; pH = 4,5)

In Gegenwart von Roth-HA steigt die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch an (Abb. 4-36). Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung $k'_{a,OA} = (4{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-4}\ h^{-1}$ bzw. $k'_{a,OA} = (1{,}1 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}\ h^{-1}$ ($c_{0,Roth\text{-}HA}$ = 400 bzw. 2000 ppm) mit

denen aus dem rein wässrigen Versuch, erhält man Faktoren zwischen 26 und 69. Der $\log K_{DOM}$-Wert für die Sorption von OA an Roth-HA liegt bei 3,27 $\pm$ 0,06. Daraus ergeben sich sorbierte Anteile von 43 % bzw. 79 % für $c_{0,Roth\text{-}HA}$ = 400 bzw. 2000 ppm.

In Gegenwart von DOM existieren prinzipiell 3 mögliche Reaktionswege. Dazu zählen die spezifische Säurekatalyse der Hydrolyse der frei gelösten Esterfraktion, die allgemeine Säurekatalyse der Hydrolyse der frei gelösten Esterfraktion bedingt durch die HA mit einer Geschwindigkeitskonstante von k_{HA} und die Hydrolyse des sorbierten Anteils des Esters (X_{sorb} = 1- X_{frei}) mit der Geschwindigkeitskonstante k_{sorb}.

Unter Berücksichtigung der aufgezählten Reaktionsmechanismen ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz für die Hydrolyse in Gegenwart von HA.

$$\frac{d[Ester]}{dt} = -k_{H^+}[H^+]X_{frei}[Ester] - k_{HA}[HA]\cdot X_{frei}[Ester] - k_{sorb}X_{sorb}[Ester] \qquad \text{Gl. 4-30}$$

Der frei gelöste Anteil ist ausgehend von einer linearen Sorptionsisotherme an der HA definert als:

$$X_{frei} = \frac{[Ester]_{frei}}{[Ester]_{total}} = \frac{1}{1+K_{DOM}[HA]} \qquad \text{Gl. 4-31}$$

Damit kann die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung der sauer katalysierten Hydrolyse wie folgt formuliert werden:

$$k_{obs,HA} = k_{H^+}[H^+]\frac{1}{1+K_{DOM}[HA]} + \left(k_{HA} + k_{sorb}K_{DOM}\right)\left(\frac{[HA]}{1+K_{DOM}[HA]}\right) \qquad \text{Gl. 4-32}$$

Um die Frage zu klären, inwieweit der katalytische Effekt der HA auf die freie und bzw. oder die sorbierte Fraktion des Esters ausgeübt wird, erscheint es nahe liegend, die Auswirkungen einer Änderung des Verhältnisses von X_{frei} zu X_{sorb} mit Hilfe einer Variierung der Startkonzentration der HA heranzuziehen. Allerdings zeigt Gl. 4-32, dass dies nicht möglich ist, da die Beiträge der beiden möglichen Reaktionswege zur beobachteten Geschwindigkeitskonstante in gleicher Weise von [HA] abhängig sind.

Um abzuschätzen welchen Beitrag eine durch die HA ausgeübte allgemeine Säurekatalyse der Hydrolyse der frei gelösten Esterfraktion leisten kann, wurde ein Modell von Perdue und Wolf herangezogen. Dieses Modell wurde von Perdue zunächst entwickelt, um die allgemeine Säure-Base-Katalyse durch einfache Säuren und Basen (z.B. übliche Puffer) zu beschreiben [Perdue und Wolfe 1983]. Später wurde es auf HA erweitert [Perdue 1983]. Das Modell basiert auf der Brönstedtschen Säure-Base-Theorie:

$$k_{HB} = G_A (K_{HB})^{\alpha} \qquad \text{Gl. 4-33}$$

$$k_B = G_B (K_{HB})^{-\beta} \qquad \text{Gl. 4-34}$$

Dabei stellen k_{HB} und k_B die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Säurekatalyse durch die Säure HB und die Basenkatalyse durch die Base B dar. K_{HB} ist die Dissoziationskonstante von HB, G_A und G_B sind substratabhängige Konstanten. Die Konstanten α und β drücken die Empfindlichkeit des spezifischen Substrates gegenüber der Säure- bzw. Basenstärke des Katalysators aus.

Der Pufferkatalysefaktor (BCF) für monoprotische Säuren und Basen i ist definiert als:

$$BCF_i = \left[\frac{k'}{k_{H_2O}} - 1 \right] \frac{1}{c_i} \qquad \text{Gl. 4-35}$$

Das Verhältnis k'/k_{H2O} zeigt, inwieweit die beobachtete Geschwindigkeitskonstante die Geschwindigkeitskonstante in Abwesenheit eines Puffersystems k_{H2O} übertrifft. Die Konzentration des monoprotischen Katalysators ist durch c_i gegeben. HA können in diesem Zusammenhang als komplexe Mischung monoprotischer Säuren verstanden werden. In diesem Fall ist es möglich, den allgemeinen Katalysefaktor (GCF) zu nutzen.

$$GCF = \frac{k'}{k_{H_2O}} = 1 + c_t \left[\sum_{i=1}^{n} (BCF)_i \frac{c_i}{c_t} \right] = 1 + c_t \overline{BCF} \qquad \text{Gl. 4-36}$$

C_t ist als Gesamtkonzentration der verschiedenen monoprotischen Katalysatoren und $\overline{BCF}$ als Zahlenmittel der einzelnen BCF-Werte für die komplexe Mischung der Katalysatoren zu verstehen.

Entsprechend [Perdue und Wolfe 1983] kann der maximale Wert für BCF für einen monoprotischen Katalysator bei einem bestimmten pH-Wert ausgehend von dessen Säuredissoziationskonstante, der vorliegenden Protonenkonzentration und unter Verwendung von α- und β-Werten für ein hypothetisches Substrat mit der größtmöglichen Empfindlichkeit für eine Pufferkatalyse durch diesen Katalysator berechnet werden. Zur Beschreibung der Säure-Base-Eigenschaften der HA kann das Modell einer Gauß-Verteilung der pK_i herangezogen werden. Somit können maximale $\overline{BCF}$-Werte für HA und FA wie folgt abgeschätzt werden [Perdue 1983].

$$\overline{BCF} = \left(\frac{1}{c_W{}^{\alpha}\sigma\sqrt{2\pi}}\right)\left(\frac{D[H^+]}{c_W + D[H^+]}\right)\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{10^{-\alpha pK}}{[H^+]+10^{-pK}}\right)\cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\mu-pK}{\sigma}\right)^2} dpK \qquad \text{Gl. 4-37}$$

Die Gauss-Parameter μ und σ beschreiben die mittlere Dissoziationskonstante und die Standardabweichung der Verteilung der pK_i-Werte vom Mittelwert. D entspricht ($c_W{}^2/K_W{}^{\alpha}$) mit c_W und K_W als molare Konzentration und Ionenprodukt von Wasser bei 298 K.

Abb. 4-37 zeigt die maximalen Werte für $\overline{BCF}$ nach Gl. 4-37 für eine aquatische HA (Satilla River southeastern Georgia, SRHS) als Funktion des pH-Wertes der Lösung. Im Allgemeinen bestehen nur geringe Unterschiede in der Verteilung der Dissoziationskonstanten der funktionellen Gruppen für HA. Deshalb kann die SRHS bezüglich der Fähigkeit zur allgemeinen Säure-Basenkatalyse auch für andere HA als repräsentativ betrachtet werden.

Es ist ersichtlich, dass die Werte für $\overline{BCF}$ ein Maximum bei pH 6,5 aufweisen. Die Experimente zur Hydrolyse von OA wurden bei pH 4,5 durchgeführt. Aus Abb. 4-37 leitet sich dementsprechend ein maximaler $\overline{BCF}$-Wert von ca. 10 ab. Die gesamte Säurekapazität der Roth-HA beträgt 5,4 mval/g [Georgi 1998]. Nach Gl. 4-36 ergibt sich bei einer Konzentration der Roth-HA von 2000 ppm ein allgemeiner Katalysefaktor (GCF) von 1,1. Die experimentell ermittelten Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Hydrolyse von OA bei pH 4,5 in Gegenwart von 400 bzw. 2000 ppm Roth-HA betragen 26 bzw. 69. Auch wenn der oben genannte GCF-Wert für die HA nur als Schätzwert zu betrachten ist, wird dennoch deutlich, dass eine derart starke Beschleunigung der Hydrolyse in der HA-haltigen Lösung nicht durch eine allgemeine Säure-Base-Katalyse durch die HA verursacht werden kann. Offensichtlich spielt für die Beschleunigung der Hydrolyse in Gegenwart von Roth-HA die sorbierte Fraktion des OA die dominierende Rolle. Anhand dieser Feststellung kann Gl. 4-32 vereinfacht werden.

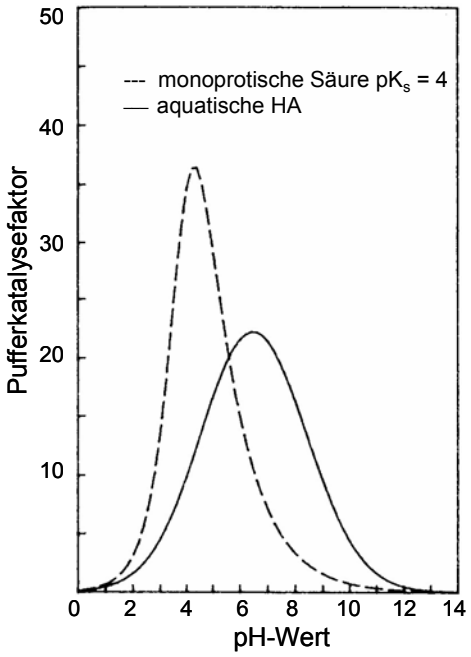


Abb. 4-37: Pufferkatalysefaktor in Abhängigkeit vom pH-Wert für eine monoprotische Säure (pK_s = 4) und für eine aquatische HA [Perdue 1983]

$$k_{obs,HA} = k_{sorb} K_{DOM} \left(\frac{[HA]}{1 + K_{DOM}[HA]} \right)$$ Gl. 4-38

Bei dem Übergang von 400 zu 2000 ppm Roth-HA wäre mit einen $\log K_{DOM}$ für die Sorption von OA an Roth-HA von $3{,}27 \pm 0{,}06$ eine Steigerung der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung um einen Faktor von $1{,}8 \pm 0{,}2$ zu erwarten. Bei den experimentellen Untersuchungen wurde ein Wert von $2{,}6 \pm 1{,}0$ bestimmt, welcher zumindest qualitativ mit der Theorie übereinstimmt.

Während die sauer katalysierte Hydrolyse von OA und beispielsweise von Atrazin [Gamble und Khan 1985] eine Beschleunigung in Gegenwart von DOM erfährt, wird die basisch mediierte Hydrolyse von HCH (Kapitel 4.6.1) und von 2,4-DOE [Perdue 1983]) retardiert.

Gelöste HA können in diesem Zusammenhang möglicherweise mit anionischen Micellen verglichen werden. Beide verfügen sowohl über unpolare Regionen als auch polare funktionelle Gruppen. In micellarem Medium können Reaktionen von HOCs mit geladenen Spezies, wenn letztere als Gegenionen der Micelle auftreten, beschleunigt werden. Die wesentliche Ursache für die Beschleunigung von protonen-katalysierten Reaktionen in Gegenwart von anionischen Micellen ist eine Anreicherung der HOCs in der Nähe der Sternschicht der Micelle [Qian und Guo 2004] bei einer gleichzeitig erhöhten Protonenkonzentration in der Sternschicht der anionischen Micelle gegenüber der wässrigen Bulkphase [Romsted und Bunton 1997, Ruasse et al. 1997]. Es ist jedoch nicht bekannt, ob HA als vernetzte polyanionische Makromoleküle über eine solche Schicht assozierter Gegenionen verfügen. Darüberhinaus kann auch die gegenüber der Wasserphase verringerte Polarität im Inneren der Micelle zu einer Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit beitragen.

Andererseits kann die Wirkungsweise eines Enzymes ein nützliches Modell zur Beschreibung des katalytischen Effektes von HA darstellen. Eine Bedingung für die katalytische Aktivität von Enzymen ist die Bindung des Substrates über intermolekulare Wechselwirkungen, wie hydrophobe, ionische, bzw. van-der-Waals Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. In Analogie scheint die Bindung an die HA ebenfalls eine positive Wirkung bei der hier untersuchten sauer katalysierten Hydrolyse auszuüben. Die Reaktionsmechanismen der enzymatischen Katalyse sind sehr vielfältig. Mindestens zwei der aus der Enzymkatalyse bekannten Reaktionsmechanismen, die Stabilisierung des Übergangszustandes über intermolekulare Wechselwirkungen und die allgemeine Säure-Base-Katalyse sind ebenso für HA denkbar.

Die Hydrolyse ist nicht nur ein wichtiger Mechanismus für die Umwandlung von Xenobiotika in der Umwelt, sondern auch für den Abbau von abgestorbenem tierischem und pflanzlichem Material. Die Erkenntnis, dass HA in der Lage sind, die sauer katalysierte Hydrolyse zu beschleunigen, wirft die Frage auf, inwieweit HA als das Endprodukt der Humifizierung möglicherweise selbst als Katalysator in diesem Prozess wirken.

5 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Beschreibung der Rolle von gelösten Huminstoffen bei chemischen Reaktionen. Dabei wurden folgende Reaktionen einerseits wegen ihrer praktischen Relevanz und andererseits auf Grund ihres Modellcharakters für die Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen untersucht:

- Oxidation von PAK mit $KMnO_4$, H_2O_2 sowie Fenton-Reagenz
- reduktive Dechlorierung von CKW mit nanoskaligem Fe(0)
- Chlorierung von PAK
- basisch mediierte Hydrolyse von CKW
- sauer katalysierte Hydrolyse von Essigsäureestern.

Die Grundlage der Betrachtungen bildete die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten der jeweiligen Analyten an den verschiedenen Huminstoffen mittels SPME (solid phase microextraction). Gleichzeitig wurde soweit möglich die Parallelreaktion von mindestens zwei Verbindungen, die jeweils über den gleichen Reaktionsmechanismus abreagieren, jedoch deutlich unterschiedliche Sorptionsneigungen aufweisen, untersucht. Anhand der beobachteten Reaktionsverläufe und der Kenntnis der Sorptionsgleichgewichte war es möglich, Rückschlüsse auf die Verfügbarkeit und Reaktivität des am Huminstoff sorbierten Anteils der untersuchten Substanzen zu ziehen.

Diese Versuchsreihe wurde mit einem Cocktail (7 Komponenten) bestehend aus PAK, aktivierten PAK und Olefinen durchgeführt. Zur Diskussion der Ergebnisse wurden die Analyten Acenaphthylen und trans-Stilben, die über eine hinreichend große Differenz in ihren Sorptionskoeffizienten verfügen und mit Kaliumpermanganat über eine Cycloaddition abreagieren, gewählt. Aus dem Vergleich der Verhältnisse der relativen Geschwindigkeitskonstanten in wässriger und huminstoffhaltiger Lösung und dem Verhältnis der frei gelösten Anteile beider Komponenten konnte ein Schutz des am Huminstoff sorbierten Anteils vor dem ionischen Angriff des Permanganats nachgewiesen werden.

Die Oxidation von PAK mit H_2O_2 verläuft in Gegenwart von Huminstoffen deutlich schneller als in rein wässrigem Medium und weist dabei eine unerwartet hohe Selektivität auf. Durch den Einsatz von Modellsubstanzen, die spezifische Strukturmerkmale gelöster Huminstoffe simulieren sollten und die Reinigung der Huminstoffe konnten Hinweise auf die für die Aktivierung verantwortlichen Bestandteile und Strukturmerkmale gefunden werden.

Anorganische Bestandteile sowie chinoide funktionelle Gruppen in der Humistoffmatrix liefern diese oxidationsfördernden Beiträge.

Die bei der Fenton-Reaktion gebildeten OH-Radikale sind erwartungsgemäß in ihrer Reaktivität gegenüber organischen Substanzen nur wenig selektiv. Da Huminstoffe selbst OH-Radikale verbrauchen, wird die Oxidation von PAK mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz in Anwesenheit von Huminstoffen inhibiert. Die dabei auftretenden Sekundärradikale oxidieren die PAK in Abhängigkeit von ihrer Reaktivität mit einer erhöhten Selektivität. Das Selektivitätmuster ist dabei mit den Ergebnissen aus den Versuchen mit H_2O_2 vergleichbar.

Durch Zusatz von Huminstoffen kann der anwendbare pH-Bereich bei der katalytischen Fenton-Reaktion von 2,5-3,5 für das rein wässrige System auf Grund der Fe(III)-Komplexierung bis auf pH 7 erweitert werden. Dieses Ergebnis ist in besonderem Maße praxisrelevant. Die Konkurrenz zwischen dem Quenchen der OH-Radikale durch den Huminstoff und der Komplexierung von Fe(III), die die Verfügbarkeit des Eisens für den Redoxzyklus erhält, führt zu einem Optimum der Konzentration von Huminstoffen für die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Fenton-Prozessen. Anhand der Oxidation von Fluoranthen und Naphthalin konnte gezeigt werden, dass die Sorption am Huminstoff keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Analyten mit den bei der Fenton-Reaktion gebildeten OH-Radikalen ausübt.

Die Chlorierung von Fluoranthen und Naphthalin in Hypochloritlösung bei pH 5 wird in Gegenwart von Huminstoffen beschleunigt. Mit steigender Hydrophobie des Analyten verstärkt sich dieser Effekt. Während in rein wässriger Lösung die Chlorierung mit molekularem Chlor dominiert, wird in huminstoffhaltiger Lösung der Mechanismus durch einen zusätzlichen Reaktionsweg, die Chlorierung mit Hypochlorit erweitert. Die Sorption der PAK am Huminstoff schützt nicht vor dem elektrophilen Angriff. Die hydrophoben Bezirke im Mikromilieu der Huminsäure scheinen einen begünstigenden Einfluss auf die Chlorierung auszuüben.

Die im Rahmen der Arbeit untersuchte sauer katalysierte Hydrolyse von Essigsäureoktylester liefert einen drastischen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Huminstoffkonzentration. Dieser liegt im Bereich von 1-2 Größenordnungen.

Durch Anwendung eines in der Fachliteratur behandelten Modells wurde der maximal mögliche Effekt einer durch den Huminstoff ausgeübten allgemeinen Säurekatalyse bei der Hydrolyse des fei gelösten Anteils des Esters abgeschätzt. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass die starke Beschleunigung der Hydrolyse des Essigsäureoktylesters größtenteils über den am Huminstoff sorbierten Zustand verläuft.

Im Gegensatz dazu wird die basisch mediierte Hydrolyse von Lindan im sorbierten Zustand inhibiert. Die Hydrolysegeschwindigkeit von 1,1,2,2-TeCA, das in den Versuchen mit Huminstoffen hauptsächlich frei gelöst vorlag, wurde nicht signifikant beeinflusst. Bis zu einer Huminstoffkonzentration von 2 g/l wurde kein Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten der OH^--Ionen bestimmt. Die Inhibierung der basisch mediierten Hydrolyse von Lindan resultiert vermutlich aus der geringen Verfügbarkeit von OH^- in den hydrophoben Bezirken der Huminsäure. Anhand der erhaltenen Ergebnisse lassen sich Analogien zu anionischen Micellen, die die Reaktion mit positiv geladenen Ionen (H^+) beschleunigen und die Reaktion mit negativ geladenen Ionen (OH^-) inhibieren, herstellen.

Es ist bekannt, dass Huminstoffe kolloidale Suspensionen stabilisieren können. Am Beispiel der Fe(0)-Partikel im Partikelgrößenbereich um 100 nm konnte diese Aussage bestätigt werden. Die Neigung von Nanoteilchen zur Agglomeration und nachfolgenden Sedimentation der Agglomerate wird unterdrückt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der reduktiven Dechlorierung von Tetrachlormethan an nanoskaligem, mittels Natriumborhydrid reduziertem Fe(0) wird in Gegenwart von Roth-HA um den Faktor 11-12 beschleunigt. Im Gegensatz dazu konnte an Fe(0), das mittels Reduktion im Wasserstoffstrom hergestellt wurde (kommerziell erhältliches Fe(0) der Firma Toda Kogyo, Japan), kein Einfluss von Huminstoffen gefunden werden. Der Huminstoff wirkt demnach nur auf frische bzw. Bor-modifizierte Fe-Oberflächen aktivierend. Stabile Fe(III)-oxide und -mischoxide an der Oberfläche der Partikel, wie beispielsweise Magnetit, können von Huminstoffen nicht gelöst und komplexiert werden. Durch Huminstoffzugabe wird die reaktive Oberfläche dieser desaktivierten Fe-Kolloide nicht beeinflusst.

Einen weiteren wichtigen Aspekt bildet die mit steigender Aktivität der Fe(0)-Kolloide zunehmende Korrosion der Fe(0)-Partikel. In Gegenwart von Huminstoffen wurde in allen Fällen eine um den Faktor 2-3 erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit mit Ausnahme der vergleichsweise reaktionsträgen Fe(0)-Kolloide (Toda Kogyo) festgestellt.

Im Falle der Dechlorierung von Trichlorethen an nanoskaligem Eisen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von Huminstoffen nur wenig erhöht. Jedoch wird die Produktselektivität der Dechlorierung bezüglich der vollständig dechlorierten Produkte Ethan und Ethen an den mit Natriumborhydrid reduzierten Fe(0)-Kolloiden um den Faktor 2,5 gesteigert.

Für die Dechlorierung von 1,1,1,2-Tetrachlorethan wurden eine ausgeprägte Erhöhung der Reaktivität der Fe(0)-Kolloide (1-2 Größenordnung) sowie eine drastische Veränderung der Selektivität beobachtet. Während die Reaktion im rein wässrigen Milieu bei dem Eliminierungsprodukt 1,1-Dichlorethen als dead-end-Produkt abbricht, schließt sich in

Gegenwart von Huminstoff ein weiterer Dechlorierungsschritt an, bei dem die vollständig dechlorierten Produkte Ethan und Ethen nahezu quantitativ entstehen.

Am Beispiel der Dechlorierung von Lindan (γ-Hexachlorcyclohexan) an Fe(0)-Kolloiden wurde festgestellt, dass die Reaktion sowohl in rein wässriger als auch in huminstoffhaltiger Lösung über drei Eliminierungsschritte direkt zum Benzol verläuft. Dabei wurde die Aktivität der Fe(0)-Kolloide durch den Huminstoffzusatz um eine Größenordung erhöht.

Zusammenfassend kann die Wirkung von Huminstoffen auf die Dechlorierung von CKW durch nanoskalige Fe(0)-Partikel als reaktionsfördernd eingeschätzt werden. Sie beruht vorwiegend auf der Fähigkeit von Huminstoffen, Fe(II)- und Fe(III)-Spezies zu komplexieren und somit die unerwünschte Ablagerung von Eisenoxiden auf den Fe(0)-Kolloiden zu vermindern.

Eine abschließende generelle Aussage zum Einfluss von Huminstoffen auf chemische Reaktionen ist nicht möglich. Es konnten jedoch folgende maßgebliche Einflussfaktoren identifiziert werden:

- Sorption von organischen Schadstoffen an gelösten Huminstoffen,
- Komplexierung von anorganischen und möglicherweise katalytisch wirkenden Bestandteilen durch Huminstoffe,
- Quenchwirkung von Huminstoffen für reaktive Spezies,
- Redoxaktivität von Huminstoffen sowie
- Stabilisierung von kolloidalen Suspensionen.

Die Sorption am HS bietet nicht *a priori* Schutz vor reaktiven Spezies, auch dann nicht, wenn diese durch das Huminstoffmolekül selbst verbraucht werden (OH-Radikale, Cl_2). Sorption kann offensichtlich dann einen Schutz vor reaktiven Spezies bewirken, wenn diese auf Grund ungünstiger zwischenmolekularer Wechselwirkungen (z.B. elektrostatischer Abstoßung gegenüber OH^-, MnO_4^-) am Eintritt in die Mikroumgebung des Huminstoffes gehindert werden. Die Änderung des Reaktionsmilieus durch den Übergang von der Wasserphase in den sorbierten Zustand kann darüber hinaus die Reaktionsgeschwindigkeit und den Mechanismus einer Reaktion beeinflussen.

6 Literaturverzeichnis

1 Abbt-Braun G, Lankes U, Frimmel FH. 2004. Structural characterization of aquatic humic substances – The need for a multiple method approach. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* **66** (2) 151-170.

2 Alessi DS, Li ZH. 2001. Synergistic effect of cationic surfactants on perchloroethylene degradation by zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* **35** (18) 3713-3717.

3 Atkins PW. 1996. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim 3-527-29275-6

4 Balcke GU. 2000. Anthropogene Huminstoffe als Sorbenzien und Reagenzien zur Immobilisierung von organischen Schadstoffen in Grundwässern. Dissertation Universität Leipzig.

5 Barbour JP, Smith JA, Chiou CT. 2005. Sorption of aromatic organic pollutants to grasses from water. *Environmental Science & Technology* **39** (21) 8369-8373.

6 Barton AFM. 1985. *Handbook of solubility parameters and other cohesive parameters*. CRC Press Inc.,

7 Battke J. 2005. Interaktion von Sorption und Reaktion bei der Dehalogenierung von halogenorganischen Verbindungen in Wasser. Dissertation Universität Magdeburg.

8 Becher G, Ovrum NM, Christman RF. 1992. Novel chlorination by-products of aquatic humic substances. *The Science of The Total Environment* **117-118** 509-520.

9 Beltran FJ, Gonzalez M, Ribas FJ, Alvarez P. 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water, Air & Soil Pollution* **105** (3 - 4) 685-700.

10 Betts KS. 1998. New cleanup technologies battle credibility gap. *Environmental Science & Technology A-Pages* **32** (11) 266A-270A.

11 Bichara AF. 1986. Clogging of recharged wells by suspended solids. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering* **112** (3) 210-224.

12 Bockelmann A, Zamfirescu D, Ptak T, Grathwohl P, Teutsch G. 2003. Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network: A case study. *Journal of Contaminant Hydrology* **60** (1-2) 97-121.

13 Breivik K, Pacyna JM, Munch J. 1999. Use of alpha-, beta-, and gamma-hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *The Science of The Total Environment* **239** (1-3) 151-163.

14 Brezonik PL, Fulkerson-Brekken J. 1998. Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents. *Environmental Science & Technology* **32** (19) 3004-3010.

15 Brown GS, Barton LL, Thomson BM. 2003. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management* **23** (8) 737-740.

16 Buffle J, Wilkinson KJ, Stoll S, Filella M, Zhang J. 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three-colloidal component approach. *Environmental Science & Technology* **32** (19) 2887-2899.

17 Burns SE, Hassett JP, Rossi MV. 1997. Mechanistic implications of the intrahumic dechlorination of mirex. *Environmental Science & Technology* **31** (5) 1365-1371.

18 Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Referenz Data* **17** (2) 514-886.

19 Chen R, Pignatello JJ. 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental Science & Technology* **31** (8) 2399-2406.

20 Chiou CT, Kile DE, Rutherford DW, Sheng G, Boyd SA. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity. *Environmental Science & Technology* **34** (7) 1254-1258.

21 Choudhary TV, Goodman DW. 2005. Catalytically active gold: The role of cluster morphology. *Applied Catalysis A: General* **291** (1-2) 32-36.

22 Chow AT. 2006. Disinfection byproduct reactivity of aquatic humic substances derived from soils. *Water Research* **40** (7) 1426-1430.

23 Clar E. 1972. *The aromatic sextet*. John Wiley and Sons, New York,

24 Connick RE, Ghia YJ. 1959. The hydrolysis of chlorine and its variation with temperature. *Journal of the American Chemical Society* **81** 1280-1284.

25 Conte P, Agretto A, Spaccini R, Piccolo A. 2005. Soil remediation: Humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environmental Pollution* **135** (3) 515-522.

26 Dahlgren J, Warshaw R, Horsak RD, Parker FM, Takhar H. 2003. Exposure assessment of residents living near a wood treatment plant. *Environmental Research* **92** (2) 99-109.

27 Damm JH, Hardacre C, Kalin RM, Walsh KP. 2002. Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate. *Water Research* **36** (14) 3638-3646.

28 Danielsen KM, Gland JL, Hayes KF. 2005. Influence of amine buffers on carbon tetrachloride reductive dechlorination by the iron oxide magnetite. *Environmental Science & Technology* **39** (3) 756-763.

29 Danielsen KM, Hayes KF. 2004. pH dependence of carbon tetrachloride reductive dechlorination by magnetite. *Environmental Science & Technology* **38** (18) 4745-4752.

30 DIN 38409. 1987. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)-Bestimmung von Wasserstoffperoxid (Hydrogenperoxid) und seinen Addukten (H15), Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

31 Doong RA, Lai YJ. 2005. Dechlorination of tetrachloroethylene by palladized iron in the presence of humic acid. *Water Research* **39** (11) 2309-2318.

32 Dries J, Bastiaens L, Springael D, Agathos SN, Diels L. 2004. Competition for sorption and degradation of chlorinated ethenes in batch zero-valent iron systems. *Environmental Science & Technology* **38** (10) 2879-2884.

33 Dries J, Bastiaens L, Springael D, Agathos SN, Diels L. 2005. Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zerovalent iron in batch and continuous flow column systems. *Environmental Science & Technology* **39** (21) 8460-8465.

34 Dror I, Baram D, Berkowitz B. 2005. Use of nanosized catalysts for transformation of chloro-organic pollutants. *Environmental Science & Technology* **39** (5) 1283-1290.

35 Dunphy Guzman KA, Taylor MR, Banfield JF. 2006. Environmental risks of nanotechnology: National nanotechnology initiative funding, 2000-2004. *Environmental Science & Technology* **40** (5) 1401-1407.

36 Elliott DW, Zhang WX. 2001. Field asessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environmental Science & Technology* **35** (24) 4922-4926.

37 Eykholt GR, Davenport DT. 1998. Dechlorination of the chloroacetanilide herbicides alachlor and metolachlor by iron metal. *Environmental Science & Technology* **32** (10) 1482-1487.

38 Fievre A, Solouki T, Marshall AG, Cooper WT. 1997. High-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of humic and fulvic acids by laser desorption/ionization and electrospray ionization. *Energy Fuels* **11** (3) 554-560.

39 Filz G, Widdowson M, Little J. 2001. Barrier-controlled monitored natural attenuation. *Environmental Science & Technology* **35** (15) 3225-3230.

40 Forsey SP. 2004. In situ chemical oxidation of creosote/coal tar residuals: Experimental and numerical investigation. Dissertation University of Waterloo.

41 Frimmel FH, Abbt-Braun G, Heumann KG, Hock B, Lüdemann HD, Spiteller M. 2002. *Refractory organic substances in the environment*. Wiley VCH, Darmstadt 3-527-30173-9

42 Fugetsu B, Satoh S, Shiba T, Mizutani T, Lin YB, Terui N, Nodasaka Y, Sasa K, Shimizu K, Akasaka T, Shindoh M, Shibata K, Yokoyama A, Mori M, Tanaka K, Sato Y, Tohji K, Tanaka S, Nishi N, Watari F. 2004. Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes. *Environmental Science & Technology* **38** (24) 6890-6896.

43 Fukushima M, Tatsumi K. 2001. Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* **35** 1771-1778.

44 Fukushima M, Tatsumi K. 2006. Effects of humic substances on the oxidation of pentachlorophenol by peroxosulfate catalyzed by iron(III)-phthalocyanine-tetrasulfonic acid. *Bioresource Technology* **97** (14) 1605-1611.

45 Gallard H, von Gunten U. 2002. Chlorination of phenols: Kinetics and formation of chloroform. *Environmental Science & Technology* **36** (5) 884-890.

46 Gamble DS, Khan SU. 1985. Atrazine hydrolysis in soils: Catalysis by the acidic functional groups of fulvic acid. *Canadian Journal of Soil Science* **65** 435-443.

47 Gates-Anderson DD, Siegrist RL, Cline SR. 2001. Comparison of potassium permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for oganically contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering* **127** (4) 337-347.

48 Georgi A. 1998. Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen. Dissertation Universität Leipzig.

49 Georgi A, Kopinke FD. 2002. Validation of a modified Flory-Huggins concept for description of hydrophobic organic compound sorption on dissolved humic substances. *Environmental Toxicology and Chemistry* **21** (9) 1766-1774.

50 Gerecke AC, Canonica S, Muller SR, Scharer M, Schwarzenbach RP. 2001. Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes. *Environmental Science & Technology* **35** (19) 3915-3923.

51 Gerlach R, Cunningham AB, Caccavo F. 2000. Dissimilatory iron-reducing bacteria can influence the reduction of carbon tetrachloride by iron metal. *Environmental Science & Technology* **34** (12) 2461-2464.

52 Ghabbour EA, Davies G. 1999. *Understanding humic substances - advanced methods, properties and applications*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 0-85404-799-9

53 Gillham RW, O'Hannesin SF. 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* **32** (6) 958-967.

54 Gupta SS, Stadler M, Noser CA, Ghosh A, Steinhoff B, Lenoir D, Horwitz CP, Schramm KW, Collins TJ. 2002. Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science* **296** (5566) 326-328.

55 Gustafsson Ö, Haghseta F, Chan C, Macfarlane J, Gschwend PM. 1997. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environmental Science & Technology* **31** (1) 203-209.

56 Haag WR, Yao CCD. 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology* **26** 1005-1013.

57 Haber F, Weiss JJ. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal society of London* **147** 332-351.

58 Hara J, Ito H, Suto K, Inoue C, Chida T. 2005. Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder. *Water Research* **39** (6) 1165-1173.

59 Harrison RM, Perry R, Wellings RA. 1976. Chemical kinetics of chlorination of some polynuclear aromatic hydrocarbons under conditions of water treatment processes. *Environmental Science & Technology* **10** 1156-1160.

60 Hernandez R, Zappi M, Kuo CH. 2004. Chloride effect on TNT degradation by zerovalent iron or zinc during water treatment. *Environmental Science & Technology* **38** (19) 5157-5163.

61 Herndon WC. 1982. Thermal reactivities of polynuclear aromatic hydrocarbons and alkyl derivatives. *Tetrahedron* **38** (10) 1389-1396.

62 Hesterberg D, Chou JW, Hutchison KJ, Sayers DE. 2001. Bonding of Hg(II) to reduced organic sulfur in humic acid as affected by S/Hg ratio. *Environmental Science & Technology* **35** (13) 2741-2745.

63 Hofstetter TB, Neumann A, Schwarzenbach RP. 2006. Reduction of nitroaromatic compounds by Fe(II) species associated with iron-rich smectites. *Environmental Science & Technology* **40** (1) 235-242.

64 Hollemann AF, Wiberg E. 1995. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter, 3110126419

65 Horwitz CP, Fooksman DR, Vuocolo LD, Gordin-Wylie SW, Cox J, Collins TJ. 1998. Ligand design approach for securing robust oxidation catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **120** 4867-4868.

66 Huang KC, Hoag GE, Chheda P, Woody BA, Dobbs GM. 2001. Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: A kinetics study. *Journal of Hazardous Materials* **87** (1-3) 155-169.

67 Hunkeler D, Aravena R, Parker BL, Cherry JA, Diao X. 2003. Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: Laboratory and field studies. *Environmental Science & Technology* **37** (4) 798-804.

68 IHSS. 1981. Outline of extraction procedures. Distributed to the members of international humic substances society.

69 ITRC. 2005. Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater 2nd edition. http://itrcweb.org.

70 Jayson GG, Parsons BJ, Swallow AJ. 1973. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **69** 1597-1607.

71 Jia G, Wang H, Yan L, Wang X, Pei R, Yan T, Zhao Y, Guo X. 2005. Cytotoxicity of carbon nanomaterials: Single-wall nanotube, multi-wall nanotube and fullerene. *Environmental Science & Technology* **39** (5) 1378-1383.

72 Joens JA, Slifker RA, Cadavid EA, Martinez RD, Nickelsen MG, Cooper WJ. 1995. Ionic strenght and buffer effects in the elimination reaction of 1,1,2,2-tetrachloroethane. *Water Research* **29** (8) 1924-1928.

73 Johnsen S, Gribbestad IS. 1988. Influence of humic substances on the formation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons during chlorination of polycyclic aromatic hydrocarbon polluted water. *Environmental Science & Technology* **22** 978-981.

74 Johnsen S, Gribbestad IS, Johansen S. 1989. Formation of chlorinated PAH - A possible health hazard from water chlorination. *The Science of The Total Environment* **81-82** 231-238.

75 Kanel SR, Greneche JM, Choi H. 2006. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science & Technology* **40** (6) 2045-2050.

76 Kappler A, Haderlein SB. 2003. Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants. *Environmental Science & Technology* **37** (12) 2714-2719.

77 Karthikeyan KG, Chorover J. 2000. Effects of solution chemistry on the oxidative transformation of 1-naphthol and its complexation with humic acid. *Environmental Science & Technology* **34** (14) 2939-2946.

78 Keum YS, Li QX. 2004. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. *Chemosphere* **54** (3) 255-263.

79 Kiwi J, Lopez A, Nadtochenko V. 2000. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-). *Environmental Science & Technology* **34** (11) 2162-2168.

80 Klavins M, Dipane J, Babre K. 2001. Humic substances as catalysts in condensation reactions. *Chemosphere* **44** (4) 737-742.

81 Kopinke FD, Georgi A, Mackenzie K. 1997. Water solubility enhancement of pyrene in the presence of humic substances, by S. Tanaka et al.: comments. *Analytica Chimica Acta* **355** (2-3) 101-103.

82 Kopinke FD, Georgi A, Mackenzie K. 2001a. Sorption and chemical reactions of PAHs with dissolved humic substances and related model polymers. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **28** (7) 385-399.

83 Kopinke FD, Georgi A, Mackenzie K. 2001b. Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. 1. Structure-property correlation. *Environmental Science & Technology* **35** (12) 2536-2542.

84 Kopinke FD, Köhler R, Mackenzie K, Borsdorf H, Schüth C. 2002a. Katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen aus kontaminierten Grundwässern. *Grundwasser* **7** (3) 140-145.

85 Kopinke FD, Mackenzie K, Georgi A, Kumke MU. 2002b. Sorption and chemical reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with dissolved refractory organic substances and related model polymers. In Frimmel FH, Abbt-Braun G, Heumann KG, Hock B, Lüdemann HD, Spiteller M, eds, *Refractory organic substances (ROS) in the environment*, Wiley VCH Weinheim, 475-515. 0323-4320

86 Kopinke FD, Mackenzie K, Kohler R, Georgi A, Weiss H, Roland U. 2003. Concepts for groundwater purification. *Chemie Ingenieur Technik* **75** (4) 329-339.

87 Kopinke FD, Poerschmann J, Georgi A. 1999. Application of SPME to study sorption phenomena on dissolved humic organic matter. In Pawliszyn J, ed, *Application of solid phase microextraction*, RSC Chromatography Monographs. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 111-128. 0-85404-525-2

88 Kopinke FD, Poerschmann J, Remmler M. 1995a. Sorption behavior of anthropogenic humic matter. *Naturwissenschaften* **82** 28-30.

89 Kopinke FD, Poerschmann J, Stottmeister U. 1995b. Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter. *Environmental Science & Technology* **29** 941-950.

90 Kopinke FD, Remmler M. 1995. Reactions of hydrocarbons during thermodesorption from sediments. *Thermochimica Acta* **263** 123-139.

91 Kopinke FD, Schierz A, Georgi A, Leibold M, Roland U, Mackenzie K, and Koehler R. Verfahren zur in-situ Grundwasserreinigung in schadstoffbelasteten Aquiferen und wässrige Suspension zum Einspülen in den Aquifer. DPA Aktenzeichen 10 2005 065 666.8. 2005.

92 Kretzschmar R, Sticher H. 1997. Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca^{2+} and trace metals. *Environmental Science & Technology* **31** (12) 3497-3504.

93 Kull TPJ, Sjovall OT, Tammenkoski MK, Backlund PH, Meriluoto JAO. 2006. Oxidation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by chlorine dioxide: Influence of natural organic matter. *Environmental Science & Technology* **40** (5) 1504-1510.

94 Kwon BG, Lee DS, Kang N, Yoon J. 1999. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research* **33** (9) 2110-2118.

95 Lebedev AT, Shaydullina GM, Sinikova NA, Harchevnikova NV. 2004. GC-MS comparison of the behavior of chlorine and sodium hypochlorite towards organic compounds dissolved in water. *Water Research* **38** (17) 3713-3718.

96 Lee ES, Seol Y, Fang YC, Schwartz FW. 2003. Destruction efficiencies and dynamics of reaction fronts associated with the permanganate oxidation of trichloroethylene. *Environmental Science & Technology* **37** (11) 2540-2546.

97 Li ZM, Shea PJ, Comfort SD. 1998. Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed fenton oxidation. *Chemosphere* **36** (8) 1849-1865.

98 Lide DR. 1996. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press Inc., 0-8493-0597-7

99 Lindsey ME, Tarr MA. 2000b. Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter. *Environmental Science & Technology* **34** (3) 444-449.

100 Lindsey ME, Tarr MA. 2000c. Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid. *Water Research* **34** (8) 2385-2389.

101 Lindsey ME, Tarr MA. 2000a. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere* **41** (3) 409-417.

102 Lindsey ME, Xu G, Lu J, Tarr MA. 2003. Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins. *The Science of The Total Environment* **307** (1-3) 215-229.

103 Liu Y, Lowry GV. 2006. Effect of particle age (Fe(0) content) and solution pH on NZVI reactivity: H_2 evolution and TCE dechlorination. *Environmental Science & Technology* .

104 Liu Y, Majetich SA, Tilton RD, Sholl DS, Lowry GV. 2005. TCE dechlorination rates, pathways and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environmental Science & Technology* **39** (5) 1338-1345.

105 Lloyd JR, Lovley DR. 2001. Microbial detoxification of metals and radionuclides. *Current Opinion in Biotechnology* **12** (3) 248-253.

106 Lovley DR. 2001. Anaerobes to the Rescue. *Science* **293** 1444-1446.

107 Lovley DR, Kashefi K, Vargas M, Tor JM, Blunt-Harris EL. 2000. Reduction of humic substances and Fe(III) by hyperthermophilic microorganisms. *Chemical Geology* **169** (3-4) 289-298.

108 Lowe KS, Gardner FG, Siegrist RL. 2002. Field evaluation of in-situ chemical oxidation through vertical well-to-well recirculation of $NaMnO_4$. *Ground Water Monitoring & Remediation* **22** (1) 106-115.

109 Lowry GV, Johnson KM. 2004. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environmental Science & Technology* **38** (19) 5208-5216.

110 Lundstedt S. 2003. Analysis of PAHs and their transformations products in contaminated soil and remedial processes. Dissertation Umea University.

111 Ma J, Graham NJD. 1999. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances. *Water Research* **33** (3) 785-793.

112 Ma J, Ma W, Song W, Chen C, Tang Y, Zhao J, Huang Y, Xu Y, Zang L. 2006. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: Cooperative effect of quinone and visible light. *Environmental Science & Technology* **40** (2) 618-624.

113 Mabey W, Mill T. 1978. Critical Review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **7** 383-415.

114 Mackay AM, Cherry JA. 1989. Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology* **23** (3) 630-636.

115 Mackenzie K, Battke J, Koehler R, Kopinke FD. 2005a. Catalytic effects of activated carbon on hydrolysis reactions of chlorinated organic compounds: Part 2. 1,1,2,2-Tetrachloroethane. *Applied Catalysis B: Environmental* **59** (3-4) 171-179.

116 Mackenzie K, Battke J, Kopinke FD. 2005b. Catalytic effects of activated carbon on hydrolysis reactions of chlorinated organic compounds: Part 1. [gamma]-Hexachlorocyclohexane. *Catalysis Today* **102-103** 148-153.

117 Mackenzie K, Leibold M, Schierz A, Trommler U, Georgi A, Kopinke FD. 2006. Iron-modified carbon colloids. *in preparation* .

118 Mantha R, Taylor KE, Biswas N, Bewtra JK. 2001. A continuous system for Fe(0) reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater. *Environmental Science & Technology* **35** (15) 3231-3236.

119 Matheson LJ, Tratnyek PG. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methans by iron metals. *Environmental Science & Technology* **28** 2045-2053.

120 Matsunaga A, Yasuhara A. 2005. Dechlorination of polychlorinated organic compounds by electrochemical reduction with naphthalene radical anion as mediator. *Chemosphere* **59** (10) 1487-1496.

121 Merkel T, Maier M, Sacher F, Maier D. 1998. Reactions of PAH with chlorine and chlorine dioxide in coal tar lined pipes. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **26** (4) 279-287.

122 Miehr R, Tratnyek PG, Bandstra JZ, Scherer MM, Alowitz MJ, Bylaska EJ. 2004. Diversity of contaminant reduction reactions by zerovalent iron: Role of the reductate. *Environmental Science & Technology* **38** (1) 139-147.

123 Mumford KG, Thomson NR, len-King RM. 2005. Bench-scale investigation of permanganate natural oxidant demand kinetics. *Environmental Science & Technology* **39** (8) 2835-2840.

124 Nakagaki S, Benedito FL, Wypych F. 2004. Anionic iron(III) porphyrin immobilized on silanized kaolinite as catalyst for oxidation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **217** (1-2) 121-131.

125 Nam K, Alexander M. 2001. Relationship between biodegradation rate and percentage of a compound that becomes sequestered in soil. *Soil Biology and Biochemistry* **33** (6) 787-792.

126 Neyens E, Baeyens J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* **98** (1-3) 33-50.

127 Ngabe B, Bidleman TF, Falconer RL. 1993. Base hydrolysis of $\alpha-$ and γ-hexachlorocyclohexanes. *Environmental Science & Technology* **27** (9) 1930-1933.

128 Niederer C, Goss KU, Schwarzenbach RP. 2006. Sorption equilibrium of a wide spectrum of organic vapors in Leonardite humic acid: Modeling of experimental data. *Environmental Science & Technology* .

129 Nikolaou AD, Lekkas TD. 2001. The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: A review. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **29** (2-3) 63-77.

130 NIST - National Institute of Standards and Technology - Chemistry WebBook http://webbook.nist.gov/chemistry/

131 Novak PJ, Daniels L, Parkin GF. 1998. Enhanced dechlorination of carbon tetrachloride and chloroform in the presence of elemental iron and methanosarcina barkeri, methanosarcina thermophila, or methanosaeta concillii. *Environmental Science & Technology* **32** (10) 1438-1443.

132 Nurmi JT, Tratnyek PG, Sarathy V, Baer DR, Amonette JE, Pecher K, Wang C, Linehan JC, Matson DW, Penn RL, Driessen MD. 2005. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry and kinetics. *Environmental Science & Technology* **39** (5) 1221-1230.

133 Orth WS, Gillham RW. 1996. Dechlorination of trichloroethene in aqueous aolution using Fe(0). *Environmental Science & Technology* **30** (1) 66-71.

134 Oyler AR, Liukonnen RJ, Lukasewycz MT, Helkila KE, Cox DA, Carlson RM. 1983. Chlorine "disinfection" chemistry of aromatic compounds. Polynuclear aromatic hydrocarbons: Rates, products, and mechanisms. *Environmental Science & Technology* **17** 334-342.

135 Park JW, Dec J, Kim JE, Bollag JM. 1999. Effect of humic constituents on the transformation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes or birnessite. *Environmental Science & Technology* **33** (12) 2028-2034.

136 Pawliszyn J. 1999. *Application of solid phase microextraction*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge

137 Perdue EM. 1983. Association of organic pollutants with humic substances: Partioning equilibria and hydrolysis kinetics. In Cristman RF, Gjessing ET, eds, *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, 1 ed, 441-460.

138 Perdue EM, Wolfe NL. 1983. Prediction of buffer catalysis in field and laboratory studies of pollutant hydrolysis reactions. *Environmental Science & Technology* **17** 635-642.

139 Perdue EM, Wolfe NL. 1982. Modification of pollutant hydrolysis kinetics in the presence of humic substances. *Environmental Science & Technology* **16** (12) 847-852.

140 Perminova IV, Kovalenko AN, Schmitt-Kopplin P, Hatfield K, Hertkorn N, Belyaeva EY, Petrosyan VS. 2005. Design of quinonoid-enriched humic materials with enhanced redox properties. *Environmental Science & Technology* **39** (21) 8518-8524.

141 Piccolo A. 2002. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, Volume 75 ed, Academic Press, 57-134.

142 Piccolo A, Conte P. 1999. Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers. *Advances in Environmental Research* **3** (4) 508-521.

143 Pignatello J. 1992. Dark and photoassisted Fe^{3+}-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* **26** (5) 944-51.

144 Pignatello J, Oliveros E, MacKay A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Sciences and Technology* **36** 1-84.

145 Poerschmann J, Kopinke FD. 2001. Sorption of very hydrophobic organic compounds (VHOCs) on dissolved humic organic matter (DOM). 2. Measurement of sorption and application of a Flory-Huggins concept to interpret the data. *Environmental Science & Technology* **35** (6) 1142-1148.

146 Poerschmann J, Kopinke F-D, Plugge J, Georgi A. 1999. Interaction of organic chemicals (PAH, PCB, triazines, nitroaromatic and tinorganic compounds) with dissolved humic organic matter, in: E. A. Ghabbour and G. Davies , Eds., 'Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Uses', 223-240, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

147 Poerschmann J, Zhang Z, Kopinke FD, Pawliszyn J. 1997. Solid phase microextraction for determining the distribution of chemicals in aqueous matrices. *Analytical Chemistry* **69** (4) 597-600.

148 Poole SK, Poole CF. 1996. Model for the organic compounds by soil from water. *Analytical Communications* **33** 417-419.

149 Prosen H, Zupancic-Kralj L. 2005. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. *Environmental Pollution* **133** (3) 517-529.

150 Qian J, Guo R. 2004. Hydrolysis of cephanone in the micelles with different charges. *Colloid & Polymer Science* **282** (9) 979-984.

151 Rav-Acha CH, Blits R. 1985. The different reaction mechanisms by which chlorine and chlorine dioxide react with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water. *Water Research* **19** (10) 1273-1281.

152 Ray AB, Selvakumar A, Tafuri AN. 2003. Treatment of MTBE-contaminated waters with Fenton's reagent. *EPA report 600/JA-03/117-2003* .

153 Rebenne LM, Gonzalez AC, Olson TM. 1996. Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes. *Environmental Science & Technology* **30** (7) 2235-2242.

154 Reimer, A. 2002. Reaktivität von organischen Verbindungen in Gegenwart gelöster Huminstoffe. Diplomarbeit Technische Universität Dresden.

155 Rismayani S, Fukushima M, Sawada A, Ichikawa H, Tatsumi K. 2004. Effects of peat humic acids on the catalytic oxidation of pentachlorophenol using metalloporphyrins and metallophthalocyanines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **217** (1-2) 13-19.

156 Ritchie JD, Perdue EM. 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67** (1) 85-96.

157 Roberts AL, Jeffers PM, Wolfe NL, Gschwend PM. 1993. Structure-reactivity relationships in dehydrohalogenation reactions of polychlorinated and polybrominated alkanes. *Critical Reviews in Environmental Sciences and Technology* **23** (1) 1-39.

158 Romsted LS, Bunton CA. 1997. Micellar catalysis a useful misnomer. *Current Opinion of Colliod Interface Science* **2** 622-628.

159 Rouse JD, Sabatini DA. 1993. Minimizing surfactant losses using twin-head anionic surfactants in subsurface remediation. *Environmental Science & Technology* **27** 2072-2078.

160 Ruasse MF, Blagoeva IB, Garcia-Rio L, Leis JR, Marques A, Mejuto J, Monnier E. 1997. Organic reactions in micro-organized media: Why and how? *Pure & Applied Chemistry* **69** 1923-1932.

161 Sanchez-Monedero MA, Roig A, Cegarra J, Bernal MP, Paredes C. 2002. Effects of HCl-HF purification treatment on chemical composition and structure of humic acids. *European Journal of Soil Science* **53** (3) 375-381.

162 Schierz, A. 2003. Oxidation von organischen Verbindungen in wässriger Lösung mit modifizierten Fenton-Reagenzien. Diplomarbeit Universität Leipzig.

163 Schirmer M, Dahmke A, Dietrich P, Dietze M, Godeke S, Richnow HH, Schirmer K, Weiss H, Teutsch G. 2006. Natural attenuation research at the contaminated megasite Zeitz. *Journal of Hydrology* In Press, Corrected Proof.

164 Schlebaum W, Badora A, Schraa G, van Riemsdijk W. 1998. Interactions between a hydrophobic organic chemical and natural organic matter: Equilibrium and kinetic studies. *Environmental Science & Technology* **32** (15) 2273-2277.

165 Schulten HR. 1999. Interactions of dissolved organic matter with xenobiotic compounds: Molecular modeling in water. *Environmental Toxicology and Chemistry* **18** (8) 1643-1655.

166 Schulten HR, Schnitzer M. 1993. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* **80** 29-30.

167 Schulten HR, Schnitzer M. 1997. Chemical model structure for soil organic matter and soils. *Soil Science* **162** 115-130.

168 Sedlak DL, Andren AW. 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology* **25** 777-782.

169 Shaabani A, Bazgir A, Lee DG. 2004a. Oxidation of organic compounds by potassium permanganate supported on montmorillonite K10. *Synthetic Communications* **34** (19) 3595-3607.

170 Shaabani A, Mirzaei P, Naderi S, Lee DG. 2004b. Green oxidations. The use of potassium permanganate supported on manganese dioxide. *Tetrahedron* **60** (50) 11415-11420.

171 Shemer H, Sharpless CM, Elovitz MS, Linden KG. 2006. Relative rate constants of contaminant candidate list pesticides with hydroxyl radicals. *Environmental Science & Technology* In Press, Corrected Proof.

172 Siegrist RL, Urynowicz MA, Crimi ML, Lowe KS. 2002. Genesis and effects of particles produced during in situ chemical oxidation using permanganate. *Journal of Environmental Engineering* **128** (11) 1068-1079.

173 Sivavec TM, Horney DP. 1995. Reductive dechlorination of chlorinated ethens by iron metal. *Environmental Chemistry* **35** (1) 695-698.

174 Steinberg CEW, Paul A, Pflugmacher S, Meinelt T, Klocking R, Wiegand C. 2003. Pure humic substances have the potential to act as xenobiotic chemicals - A review. *Fresenius Environmental Bulletin* **12** (5) 391-401.

175 Stempvoort DRv, Lesage S, Novakowski KS, Millar K, Brown S, Lawrence JR. 2002. Humic acid enhanced remediation of an emplaced diesel source in groundwater: 1. Laboratory-based pilot scale test. *Journal of Contaminant Hydrology* **54** (3-4) 249-276.

176 Stevenson FJ. 1982. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, New York,

177 Struyk Z, Sposito G. 2001. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma* **102** (3-4) 329-346.

178 Su C, Puls RW. 2004. Nitrate reduction by zerovalent iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate. *Environmental Science & Technology* **38** (9) 2715-2720.

179 Sun Y, Pignatello JJ. 1993. Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **41** 306-312.

180 Sun Y, Pignatello JJ. 1992. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **40** 322-327.

181 Sutton R, Sposito G. 2005. Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology* **39** (23) 9009-9015.

182 Syracuse Research Corporation. http://www.syrres.com/esc/chemfate.htm. 2004.

183 Tamara ML, Butler EC. 2004. Effects of iron purity and groundwater characteristics on rates and products in the degradation of carbon tetrachloride by iron metal. *Environmental Science & Technology* **38** (6) 1866-1876.

184 Tang J, Weber WJ. 2006. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 2. Sorption characteristics and capacities with respect to phenanthrene. *Environmental Science & Technology* **40** (5) 1657-1663.

185 Tang WZ, Tassos S. 1997. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research* **31** (5) 1117-1125.

186 Teutsch G, Grathwohl P, Schad H, Werner P. 1996. In-situ-Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. *Grundwasser* **1** (1) 12-20.

187 Teutsch G, Grathwohl P, Schiedek T. 1997. Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt und Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. Technischer Bericht.

188 Thome-Komiensky KJ. 1990. Altlastensanierung in der Bundesrepublik Deutschland. *Chemie Ingenieur Technik* **62** 286-298.

189 Tratnyek PG, Scherer MM, Deng BL, Hu SD. 2001. Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron. *Water Research* **35** (18) 4435-4443.

190 Tretyakova NY, Lebedev AT, Petrosyan VS. 1994. Degradative pathways for aqueous chlorination of orcinol. *Environmental Science & Technology* **28** (4) 606-613.

191 Tungittiplakorn W, Cohen C, Lion LW. 2005. Engineered polymeric nanoparticles for bioremediation of hydrophobic contaminants. *Environmental Science & Technology* **39** (5) 1354-1358.

192 Uegami M, Kawano J, Okita T, Fujii Y, Okinaka K, Kakuya K, and Yatagai S. Iron particles for purifying contaminated soil or ground water. Process for producing the iron particles, purifying agent comprising the iron particles, process for producing the purifying agent and method of purifying contaminate soil or ground water. 2003.

193 U.S. Environmental Protection Agency: Treatment technologies for site cleanup: annual status report www.clu-in.org/asr/

194 U.S. Environmental Protection Agency: ...applying science & technology to protect water quality www.epa.gov/waterscience

195 Vesela L, Kubal M. 2005. Natural humic substances of the oxyhumolite type in remedial technologies. *Chemicke Listy* **99** (10) 711-717.

196 Voelker BM, Sulzberger B. 1996. Effects of fulvic acid on Fe(II) oxidation by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* **30** (4) 1106-1114.

197 Vollhardt KPC. 1995. *Organische Chemie*. VCH, Weinheim

198 Voskamp M. 2005. Untersuchungen zur Sorption an Huminstoffen: Molekulargewicht und Kohlenstoff-Isotopenfraktionierung. Dissertation Universität Leipzig.

199 Waldemer RH, Tratnyek PG. 2006. Kinetics of contaminant degradation by permanganate. *Environmental Science & Technology* **40** (3) 1055-1061.

200 Wang CB, Zhang WX. 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology* **31** (7) 2154-2156.

201 Weber WJ, Kim HS. 2005. Optimizing contaminant desorption and bioavailability in dense slurry systems. 1. Rheology, mechanical mixing, and PAH desorption. *Environmental Science & Technology* **39** (7) 2267-2273.

202 Weber WJ, Tang J, Huang Q. 2006. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 1. Materials, approaches, and characterizations. *Environmental Science & Technology* **40** (5) 1650-1656.

203 Xie L, Shang C. 2005. Role of humic acid and quinone model compounds in bromate reduction by zerovalent iron. *Environmental Science & Technology* **39** (4) 1092-1100.

204 Xu X, Lin L, Huixian Z, Yongbin L, Liansheng W, Jinqi Z. 1997. Studies on the precursors of strong mutagen [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone]MX by chlorination of fractions from different waters. *Chemosphere* **35** (8) 1709-1716.

205 Yan YE, Schwartz FW. 1999. Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology* **37** (3-4) 343-365.

206 Yan YE, Schwartz FW. 2000. Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by permanganate. *Environmental Science & Technology* **34** (12) 2535-2541.

207 Yang X, Shang C. 2004. Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia, and bromide. *Environmental Science & Technology* **38** (19) 4995-5001.

208 Yu X, Amrhein C, Deshusses MA, Matsumoto MR. 2006. Perchlorate reduction by autotrophic bacteria in the presence of zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* **40** (4) 1328-1334.

209 Zander M. 1982. Aspekte der Physik und Chemie polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. *Naturwissenschaften* **69** (9) 436-442.

210 Zhang J, Zhai J, Zhao F, Tao Z. 1999. Study of soil humic substances by cross-polarization magic angle spinning ^{13}C nuclear magnetic resonance and pyrolysis-capillary gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* **378** (1-3) 177-182.

211 Zhang X, Minear RA. 2006. Formation, adsorption and separation of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances. *Water Research* **40** (2) 221-230.

212 Ziechmann W. 1980. *Huminstoffe*. Verlag Chemie, Weinheim,

213 Zoumis T, Calmano W, Foerstner U. 2000. Demobilization of heavy metals from mine waters. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **28** (4) 212-218.

7 Anhang

A: Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Standardelektrodenpotenziale E^0 einiger Oxidationsmittel.....19

Tab. 3-1: Kohlenstoff- und Aschegehalte luftfeuchter Proben der verwendeten Huminstoffe 30

Tab. 3-2: Eigenschaften der verwendeten aromatischen Kohlenwasserstoffe: Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$), Löslichkeiten in Wasser (S_W) bei 25°C und chemische Strukturen sowie die bei der GC-MS-Analyse selektierten SIM-Spuren.....31

Tab. 3-3: Eigenschaften der verwendeten Chlorkohlenwasserstoffe: Oktanol-Wasser-Verteilungs-koeffizienten ($\log K_{OW}$), Henry-Koeffizienten (K_H), Löslichkeiten in Wasser (S_W) bei 25°C und chemische Strukturen sowie die bei der GC-MS-Analyse selektierten SIM-Spuren 32

Tab. 4-1: Sorptionskoeffizienten der PAK an Roth-HA, Nafion und Oxihumolit-HA bei pH 7 44

Tab. 4-2: Transformation der Strukturen nach Clar und SCR der betrachteten PAK.....48

Tab. 4-3: Relative Geschwindigkeitskonstanten von ACY gegenüber STIL ($k_{rel} \pm 2\sigma$) für die Oxidation durch $KMnO_4$ in rein wässriger Lösung und in Gegenwart von Roth-HA ($k_{rel}^{DOM}/k_{rel}^{H20} \pm 2\sigma$), Verhältnisse der relativen Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von Roth-HA sowie die Verhältnisse der freien Analytkonzentrationen ($X_{rel} \pm 2\sigma$) bei der Oxidation mit $KMnO_4$ 52

Tab. 4-4: Relative Geschwindigkeitskonstanten von ACY gegenüber STIL ($k_{rel} \pm 2\sigma$), Verhältnisse der relativen Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von Nafion ($k_{rel}^{Nafion}/k_{rel}^{H20} \pm 2\sigma$) sowie die Verhältnisse der freien Analytkonzentrationen ($X_{rel} \pm 2\sigma$) bei der Oxidation mit $KMnO_4$ 56

Tab. 4-5: Umsätze [%] von ACY, STIL und MA in Abhängigkeit von $c_{0,Roth\text{-}HA}$ und dem pH-Wert nach einer Reaktionszeit von 6 min bei einer Reaktionstemperatur von 60°C.....58

Tab. 4-6: Einfluss der Startkonzentrationen von Fe(III) und H_2O_2 auf die Reaktionszeit bis zu einem 95 %-igen Umsatz von Benzol in Gegenwart von Roth-HA bei pH 5 ($c_{0,\ Roth\text{-}HA}$ = 50 ppm) a) Variation von $c_{0,Fe(III)}$ bei konstanter $c_{0,H2O2}$ = 65 mM, b) Variation von $c_{0,H2O2}$ bei konstanter $c_{0,Fe(III)}$ = 30 µM 67

Tab. 4-7: Spezifische Aktivitäten und Korrosion der Fe(0)-Kolloide, Selektivitäten bezüglich der Endprodukte bei der Dechlorierung von Tetra mit Fe(0) in Gegenwart von Roth-HA 77

Tab. 4-8: Spezifische Aktivitäten und Korrosion der Fe(0)-Kolloide, Selektivitäten bezüglich der Endprodukte bei der Dechlorierung von TCE mit Fe(0) in Gegenwart von Roth-HA 82

Tab. 4-9: Spezifische Aktivitäten und Korrosion der Fe(0)-Kolloide, Selektivitäten bezüglich der Endprodukte bei der Dechlorierung von TeCA mit $Fe(0)^{BH}$ in Gegenwart von Roth-HA und Oxi-HA 84

Tab. 4-10: Spezifische Aktivitäten und Korrosion der Fe(0)-Kolloide, Selektivität bezüglich der Endprodukte bei der Dechlorierung von HCH mit Fe(0) in An- und Abwesenheit von Roth-HA und Oxi-HA 87

Tab. 4-11: Sorptionskoeffizienten ($\log K_{DOM} \pm 2\sigma$) von NAPH und FLTH bei pH 5 an verschiedenen HA 88

Tab. 4-12: Ausbeuten [%] der einfach chlorierten PAK nach der Reaktion mit HOCl in wässriger und HA-haltiger Lösung nach einer Reaktionszeit von 10 min bei pH 5 ($c_{0,NAPH}$ = 0,8 µM; $c_{0,FLTH}$ = 0,5 µM; $c_{0,DOM}$ = 200 ppm) 90

B: Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Vergleich der Schadensfälle in Deutschland und USA nach Häufigkeit des jeweiligen Schadstoffs 10

Abb. 2-2: Gegenüberstellung bestehender ex-situ und in-situ Verfahren zur Grundwasserreinigung 11

Abb. 2-3: Strukturmodell einer Huminsäure nach Schulten [Schulten 1999] 14

Abb. 2-4: Oxidation einer olefinischen Doppelbindung mit MnO_4^- [Vollhardt 1995] 20

Abb. 2-5: Dechlorierung von CKW an Fe(0)-Partikeln 24

Abb. 2-6: Elektrophile Substitution an aromatischen Kohlenwasserstoffen 27

Abb. 4-1: Zusammenhang zwischen den K_{OW}-Werten der untersuchten Modellverbindungen und K_{DOM}-Werten an den gewählten Sorbenzien 45

Abb. 4-2: Oxidation von Acenaphthylen mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,ACY}$ = 1,3 µM; c_{DOM} = 0; 100; 500 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5; 10; 25 µM) 49

Abb. 4-3: Oxidation von trans-Stilben mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,STIL}$ = 1,1 µM; c_{DOM} = 0; 100; 500 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5; 10; 25 µM) 50

Abb. 4-4: Oxidation von 9-Methylanthracen mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,MA}$ = 1,0 µM; c_{DOM} = 0; 100; 500 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5; 10; 25 µM) 53

Abb. 4-5: Oxidation von ACY mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Nafion ($c_{0,ACY}$ = 1,3 µM; c_{Nafion} = 0; 1000; 5000 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5 µM) 55

Abb. 4-6: Oxidation von STIL mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Nafion ($c_{0,STIL}$ = 1,1 µM; c_{Nafion} = 0; 1000; 5000 ppm; $c_{0,KMnO4}$ = 5 µM) 55

Abb. 4-7: Oxidation von ACY mit H_2O_2 in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,ACY}$ = 1,3 µM; $c_{Roth-HA}$ = 0; 500 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3, 7; T = 60°C) 57

Abb. 4-8: Oxidation von MA mit H_2O_2 in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,MA}$ = 1,1 µM; $c_{Roth-HA}$ = 0; 500 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3, 7; T = 60°C) 57

Abb. 4-9: Oxidation von ACY mit H_2O_2 in Gegenwart von verschiedenen HA-Chargen ($c_{0,ACY}$ = 1,3 µM; c_{DOM} = 0; 500 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3; T = 60°C) * entaschte Fraktionen der HA 59

Abb. 4-10: Oxidation von MA mit H_2O_2 in Gegenwart von verschiedenen HA-Chargen ($c_{0,MA}$ = 1,0 µM; c_{DOM} = 0; 500 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3; T = 60°C) * entaschte Fraktionen der HA 60

Abb. 4-11: Oxidation von MA mit H_2O_2 in Gegenwart von Polyacrylsäure ($c_{0,MA}$ = 1,0 µM; c_{PA} = 0; 100; 1000 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3; T = 60°C) 61

Abb. 4-12: Oxidation von MA mit H_2O_2 in Gegenwart von Anthrachinondisulfonsäure ($c_{0,MA}$ = 1,0 µM; c_{ACS} = 0; 100; 1000 ppm; $c_{0,H2O2}$ = 500 µM; pH = 3; T = 60°C) 61

Abb. 4-13: Oxidation der PAK mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration von Cl^- ($\Sigma c_{0,PAK}$ = 8,9 µM; c_{DOM} = 0 ppm; $c_{0,Fe(II)}$ = 250 µM; $c_{0,H2O2}$ = 250 µM; t_R = 0,5 min) 63

Abb. 4-14: Oxidation der PAK mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz in Gegenwart von Roth-HA in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration von Cl^- ($\Sigma c_{0,PAK}$ = 8,9 µM; c_{DOM} = 100 ppm; $c_{0,Fe(II)}$ = 250 µM; $c_{0,H2O2}$ = 250 µM; t_R = 0,5 min) 64

Abb. 4-15: Einfluss des pH-Wertes auf die Oxidation von Benzol mittels katalytischem Fenton-Reagenz a) in Wasser b) in Gegenwart von 50 ppm Roth-HA ($c_{0,Benzol}$ = 25 µM; $c_{0\ Fe(III)}$ = 30 µM; $c_{0,H2O2}$ = 130 mM; ∆ pH 3; □ pH 5; x pH 6; ▲ pH 7) 66

Abb. 4-16: Einfluss der Startkonzentration von Roth-HA auf den Umsatz von Benzol ($c_{0,Benzol}$ = 25 µM; $c_{0\ Fe(III)}$ = 30 µM; $c_{0,H2O2}$ = 130 mM; pH 5; Δ 0 ppm HA; x 10 ppm HA; ▲ 50 ppm HA; □ 100 ppm HA) 68

Abb. 4-17: Einfluss von verschiedenen Komplexbildnern auf den Umsatz von Benzol ($c_{0,Benzol}$ = 25 µM; $c_{0\ Fe(III)}$ = 30 µM; $c_{0,H2O2}$ = 65 mM; $c_{0,Ligand}$ = 50 ppm; pH 5; + Wasser, ○ EDTA, ■ Oxalsäure, x Hydrochinon polymerisiert, ▲ NTA, Δ Roth-HA) 69

Abb. 4-18: Oxidation von NAPH und FLTH mit einem katalytischen Fentonsystem a) in wässriger Lösung bei pH 3 und pH 5; b) in Gegenwart von Roth-HA ($c_{0,Roth-HA}$ = 100 ppm) bei pH 5 ($c_{0,NAPH}$ = $c_{0,FLTH}$ = 100 ppb; $c_{0,H2O2}$ = 65 mM; $c_{0,Fe(III)}$ = 30 µM; ▲NAPH pH 3, x FLTH pH 3, Δ NAPH pH 5, + FLTH pH 5) 70

Abb. 4-19: Einfluss von Roth-HA auf die Stabilität von kolloidalen Fe(0)-Suspensionen ($c_{0,Fe(0)BH}$ = 200 ppm, links $c_{Roth-HA}$ = 50 ppm; rechts $c_{Roth-HA}$ = 0 ppm; t = 24 h) 72

Abb. 4-20: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem $Fe(0)^{BH}$ in An- und Abwesenheit von Roth-HA ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 0,7; 1,4 mM; $n_{Fe(0)BH}$: n_{Tetra} = 110; 220; pH 7; jeweils 3fach-Bestimmung) 74

Abb. 4-21: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem $Fe(0)^{H2}$ in An- und Abwesenheit von Roth-HA ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)H2}$ = 2,1 mM; $n_{Fe(0)H2}$: n_{Tetra} = 330; pH 7; jeweils Doppelbestimmung) 75

Abb. 4-22: Reaktionspfad der Dechlorierung von Tetra 76

Abb. 4-23: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem $Fe(0)^{BH}$ mit dreimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 0 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 1,4 mM; $n_{Fe(0)BH}$: n_{Tetra} = 220) 78

Abb. 4-24: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem $Fe(0)^{BH}$ in Gegenwart von Roth-HA mit dreimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 50 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 1,4 mM; $n_{Fe(0)BH}$: n_{Tetra} = 220) 79

Abb. 4-25: Dechlorierung von Tetra an nanoskaligem $Fe(0)^{H2}$ in An- und Abwesenheit von Roth-HA mit zweimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,Tetra}$ = 6,5 µM; c_{DOM} = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)H2}$ = 2,1 mM; $n_{Fe(0)H2}$: n_{Tetra} = 330) 80

Abb. 4-26: Dechlorierung von TeCA an nanoskaligem $Fe(0)^{BH}$ in Wasser und in Anwesenheit von Roth-HA und Oxi-HA ($c_{0,TeCA}$ = 6,0 µM; c_{DOM} = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 1,4 mM; $n_{Fe(0)BH}$: n_{TeCA} = 240; 3fach-Bestimmung für Roth-HA) 83

Abb. 4-27: Dechlorierung von TeCA mit $Fe(0)^{BH}$ in Wasser mit zweimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,TeCA}$ = 6,0 µM; c_{DOM} = 0 ppm; $n_{Fe(0)BH}$: n_{TeCA} = 240) 84

Abb. 4-28: Dechlorierung von TeCA mit $Fe(0)^{BH}$ in Anwesenheit von Roth-HA mit zweimaliger Zugabe des Analyten ($c_{0,TeCA}$ = 6,0 µM; c_{DOM} = 50 ppm; $n_{Fe(0)BH}$: n_{TeCA} = 240) 85

Abb. 4-29: Dechlorierung von HCH an nanoskaligem $Fe(0)^{BH}$ in Wasser und in Anwesenheit von HA ($c_{0,HCH}$ = 3,5 µM; $c_{0,DOM}$ = 0, 50 ppm; $c_{0,Fe(0)BH}$ = 2,1 mM; $n_{Fe(0)BH}$: n_{HCH} = 415) ... 86

Abb. 4-30: Chlorierung von NAPH und FLTH mit HOCl in wässriger Lösung ($c_{0,NAPH}$ = 0,8 µM; $c_{0,HOCl}$ = 0,8 mM; $c_{0,FLTH}$ = 0,5 µM) 89

Abb. 4-31: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Chlorierung von NAPH und FLTH bei verschiedenen Konzentrationen von HOCl in rein wässriger Lösung bei pH 5 90

Abb. 4-32: Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Chlorierung von NAPH und FLTH in Ab- und Anwesenheit verschiedener HA-Chargen ($c_{0,DOM}$ = 200 ppm; pH = 5) 91

Abb. 4-33: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Chlorierung von NAPH und FLTH bei verschiedenen Konzentrationen von Aldrich-HA sowie einer natürlichen aquatischen HA mit 0,8 mM HOCl bei pH 5 ($c_{0,NAPH}$ = 0,78 µM; $c_{0,FLTH}$ = 0,50 µM für 0, 10 ppm Aldrich-HA bzw. aquatische HA; $c_{0,NAPH}$ = 2,3 µM; $c_{0,FLTH}$ = 1,5 µM für 100, 200 ppm Aldrich-HA) 93

Abb. 4-34: Kinetik der Hydrolyse von sTeCA und HCH in wässriger Lösung ($c_{0,HCH}$ = 14 µM; $c_{0,sTeCA}$ = 24 µM; 0,01 M $NaNO_3$; pH = 10) 96

Abb. 4-35: Kinetik der Hydrolyse von sTeCA und HCH in HA-haltiger Lösung ($c_{0,HCH}$ = 14 µM; $c_{0,sTeCA}$ = 24 µM; 0,01 M $NaNO_3$; pH = 10) 98

Abb. 4-36: Kinetik der sauer katalysierten Hydrolyse von Essigsäureoktylester in wässriger und HA-haltiger Lösung ($c_{0,OA}$ = 0,15 mM; $c_{0,Puffer}$ = 0,02 M; pH = 4,5) 100

Abb. 4-37: Pufferkatalysefaktor in Abhängigkeit vom pH-Wert für eine monoprotische Säure (pK_s = 4) und für eine aquatische HA [Perdue 1983] 103

C: Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

ACE	Acenaphthen
ACS	Anthrachinon-2,6-disulfonsäure
ACY	Acenaphthylen
AOP	advanced oxidation processes
BCF	Pufferkatalysefaktor
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
cDCE	cis-Dichlorethylen
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
CMC	kritische Micellenkonzentration (critical micelle concentration)
DCE	Dichlorethylen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DNAPL	Dense none aqueous phase liquids
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DOM	gelöste organische Substanzen (dissolved organic matter)
EA	Ethylacetat
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
FA	Fulvosäuren (fulvic acid)
FID	Flammenionisationsdetektor
FLTH	Fluoranthen
FQT	Fluoreszenzlöschtechnik (fluoreszence quench technique)
GC	Gaschromatographie, Gaschromatograph
GCF	allgemeiner Katalysefaktor
HA	Huminsäure (Humic Acid)
HCH	Hexachlorzyklohexan → γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (Lindan)
HF	Flusssäure
HOC	hydrophobe organische Substanzen (hydrophobic organic compounds)

HOM	humic organic matter
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (high pressure liquid chromatographie)
HS	Huminstoff (humic substance)
IC	Ionenchromatographie, Ionenchromatograph
IHSS	international humic substances society
ISCO	in-situ chemical oxidation
ISCR	in-situ chemical reduction
IST	interner Standard (internal standard)
MA	9-Methylanthracen
MCB	Monochlorbenzol
MNA	1-Methylnaphthalin
MS	Massenspektrometrie (mass spectrometry)
MSD	Mass Selective Detector
MTBE	Methyl-tert-butylether
NAPH	Naphthalin
NAPL	None aqueous phase liquids
NMR	magnetische Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)
NOM	natürliche organische Substanzen (natural organic matter)
NZVI	nanoskaliges Fe(0) (nanoscale zero valent iron)
OA	Oktylacetat
OC	organischer Kohlenstoff (organic carbon)
P&T	pump & treat
PA	Polyacrylsäure
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCCHe	Pentachlorcyclohexen
PCDD	polychlorierte Dibenzodioxine

PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCE	Perchlorethylen
PDMS	Polydimethylsiloxan
PHEN	Phenanthren
POM	partikuläre organische Substanzen (particulate organic matter)
PRB	permeable reactive barriers
RP	Umkehrphase (Reversed Phase)
RUBIN	Acronym für das Forschungsprojekt: Reinigungswände zur Sanierung von Altlasten
SAFIRA	Acronym für das Forschungsprojekt: Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen
SCR	structure to count ratio
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
SIM	selected ion monitoring
SPE	Festphasenextraktion (solid phase extraction)
SPME	Festphasenmikroextraktion (solid phase micro extraction)
sTeCA	1,1,2,2-Tetrachlorethan
STIL	trans-Stilben
TAML	tetraamido-makrozyklische Linganden
TeCA	1,1,1,2-Tetrachlorethan
Tetra	Tetrachlormethan
TCE	Trichlorethylen
TIC	total ion chromatogram
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
UV	ultraviolett
VC	Vinylchlorid, Monochlorethylen
VOC	flüchtige organische Substanzen (volatile organic compounds)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZVI	Fe(0) (zero valent iron)

D: Verzeichnis der verwendeten Symbole und Indizes

Häufig verwendete Indizes:

0	Ausgangswert
DOM	bezogen auf die gelösten organischen Substanzen
frei	bezogen auf den frei gelösten Anteil
i	der Komponente i
sorb	bezogen auf den sorbierten Anteil
w	bezogen auf Wasser

Symbole:

amu	atomic mass unit [Da]
A^{BET}	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) [m^2g^{-1}]
A_A	spezifische Aktivität bezogen auf die Oberfläche [$l \cdot m^{-2}min^{-1}$]
A_{MA}	spezifische Aktivität bezogen auf die Masse [$l \cdot g^{-1}min^{-1}$]
c [ ]	Konzentration [ppm, gl^{-1}, $mol \cdot l^{-1}$, M]
$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpie
E^0	Standardelektrodenpotenzial [V]
F	Faraday-Konstante [$kJV^{-1}mol^{-1}$]
γ	Aktivtitätskoeffizient [-]
I	Ionenstärke [M]
k	Geschwindigkeitskonstante [s^{-1}, $M^{-1}s^{-1}$]
k’	beobachtete Geschwindigkeitskonstante [s^{-1}, $M^{-1}s^{-1}$]
k_a	Geschwindigkeitskonstante der sauer-katalysierten Hydrolyse [$M^{-1}s^{-1}$]
k_b	Geschwindigkeitskonstante der basisch-mediierten Hydrolyse [$M^{-1}s^{-1}$]
k_B	Geschwindigkeitskonstante der allgemeinen Basenkatalyse [$M^{-1}s^{-1}$]
k_{HB}	Geschwindigkeitskonstante der allgemeinen Säurekatalyse [$M^{-1}s^{-1}$]
k_n	Geschwindigkeitskonstante der Neutralreaktion [$M^{-1}s^{-1}$]

k_{rel}	relative Geschwindigkeitskonstante zweier Komponenten [-]
K	Gleichgewichtskonstante [-, M, M²]
K_{DOM}	Verteilungs-/Sorptionskoeffizient [$l \cdot kg^{-1}$]
K_{OW}	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient [-]
K_W	Ionenprodukt von Wasser
m	Masse [g, kg]
M	Messpunkt [$counts \cdot s^{-1}$]
n	Stoffmenge [mol]
ν	Reaktionsgeschwindigkeit
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität [-]
Q_p	Partikelgrößenverteilung
S	Selektivität bezüglich einer Komponente
S_w	Löslichkeit in Wasser [ppm]
t	Zeit, Reaktionszeit [s, min]
T	Temperatur [°C]
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit [s, min]
U	Zellspannung
V	Volumen [ml, l]
X	Umsatz [%]
$X_{Fe(0)}$	Umsatz von Fe(0) (korrodierter Anteil) [%]
X_{rel}	Verhältnis der frei gelösten Anteile zweier Komponenten [-]
z	Anzahl der übertragenen Elektronen [-]

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. F.-D. Kopinke, Dr. J. Pörschmann und Dr. A. Georgi für die intensive Betreuung, die vielen wertvollen Tipps und die ständige Bereitschaft zur förderlichen Diskussion während der Anfertigung dieser Arbeit,
- Prof. Dr. B. Schulze für die Betreuung an der Universität Leipzig,
- M. Hoyer, E. Becker, K. Lehmann und Dr. R. Köhler für die Unterstützung in vielen praktischen Belangen,
- allen Mitarbeitern des Departments Umwelttechnologie für die wertvollen Anregungen, das gute Arbeitsklima und die stetige Hilfbereitschaft sowie
- bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Gewährung des Stipendiums

Meiner Familie danke ich besonders für die Geduld und die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Lebenslauf

Name:	Ulf Trommler
Geburtsdatum:	12.05.1978
Geburtsort:	Erlabrunn
Familienstand:	ledig

Schulausbildung

09/1984 – 07/1992	Stadtschule Schwarzenberg
09/1992 – 07/1996	Gymnasium Bertolt Brecht Schwarzenberg – Abitur

Zivildienst

08/1996 – 08/1997	Alten- und Behindertenpflegeheim Antonshöhe

Studium

10/1997	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Leipzig
09/1999	Diplom-Vorprüfung
04/2002	Diplom-Hauptprüfung
04/2002 – 09/2002	Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema „Adsorptive Reinigung von Abgasen aus der Bioabfallkompostierung und anschließender mikrowellengestützter Desorption“ unter der Leitung von Prof. Dr. W. D. Einicke
01/2003 – 05/2003	wissenschaftliche Hilfskraft am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
06/2003 – 11/2006	Anfertigung der vorliegenden Dissertation zum Thema „Einfluss von Huminstoffen auf chemische Reaktionen bei der Reinigung von kontaminierten Wässern“ unter Leitung von Prof. Dr. F.-D. Kopinke

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse

zur Dissertation

Einfluss von Huminstoffen auf chemische Reaktionen bei der Reinigung von kontaminierten Wässern

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig

eingereicht von

Diplom-Chemiker

Ulf Trommler

im November 2006

Angefertigt im Department für Umwelttechnologie am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH und am Institut für organische Chemie der Universität Leipzig

---

Einleitung und Problemstellung

In den Industrienationen stellen regionale Grundwasserverunreinigungen durch unkontrollierte Ablagerung von umweltgefährdenden organischen und anorganischen Abfallstoffen ein ernstzunehmendes Problem dar. Im Rahmen eines gesteigerten Umweltbewusstseins gewinnen sowohl traditionelle als auch innovative umwelttechnologische Verfahren zur Reinigung kontaminierter Grund-, Oberflächen- und Abwässer zunehmend an Bedeutung.

Die Feldanwendung von im Labormaßstab erprobten Sanierungskonzepten ist häufig mit einem erheblichen Wissensdefizit zum Ablauf der chemischen und physikalischen Prozesse unter realen Sanierungsbedingungen verbunden. Gelöste Huminstoffe sind in natürlichen Wässern ubiquitär vorhanden. Ihre Bedeutung für den Ablauf der Sanierungsmaßnahmen ist jedoch bislang relativ wenig erforscht. Bekanntlich besitzen die Huminstoffe auf Grund ihres Sorptions- und Komplexierungsverhaltens gegenüber sowohl hydrophoben organischen als

auch anorganischen Schadstoffen eine hohe Umweltrelevanz hinsichtlich deren Transport, Toxizität und Bioverfügbarkeit.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf den Einfluss von Huminstoffen auf den Verlauf von ausgewählten Modellreaktionen zur Reinigung von kontaminierten Wässern. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf aktuellen Sanierungsansätzen aus den Bereichen der ISCO-Verfahren (*in-situ* chemical oxidation) sowie der ISCR-Verfahren (*in*-situ chemical reduction) unter Verwendung von nano-partikulären Reduktionsmitteln. Als Schadstoffklassen wurden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), die zu den vor allem an alten industriellen Standorten wichtigsten Grundwasserschadstoffen zählen, ausgewählt.

Die umfassende Bearbeitung des Themas, der Rolle von Huminstoffen bei chemischen Reaktionen zur Grund- und Abwasserreinigung, ist vielschichtig. Es wurden folgende Reaktionen einerseits wegen ihrer praktischen Relevanz und andererseits auf Grund ihres Modellcharakters für die Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen untersucht:

- Oxidation von PAK mit $KMnO_4$, H_2O_2 sowie Fenton-Reagenz
- reduktive Dechlorierung von CKW mit nanoskaligem Fe(0)
- Chlorierung von PAK
- basisch mediierte Hydrolyse von CKW
- sauer katalysierte Hydrolyse von Essigsäureestern.

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der Arbeit wurden hauptsächlich die kohlestämmigen Huminsäuren der Firmen Roth und Aldrich eingesetzt. Die Grundlage der Betrachtungen bildete die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten der jeweiligen Analyten an den verschiedenen Huminstoffen mittels SPME (solid phase microextraction). Gleichzeitig wurde soweit möglich die Parallelreaktion von mindestens zwei Verbindungen, die jeweils über den gleichen Reaktionsmechanismus abreagieren, jedoch deutlich unterschiedliche Sorptionsneigungen aufweisen, untersucht. Anhand der beobachteten Reaktionsverläufe und der Kenntnis der Sorptionsgleichgewichte war es möglich, Rückschlüsse auf die Verfügbarkeit und Reaktivität des am Huminstoff sorbierten Anteils der untersuchten Substanzen zu ziehen.

1. Oxidation von PAK mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Huminstoffen

Diese Versuchsreihe wurde mit einem Cocktail (7 Komponenten) bestehend aus PAK, aktivierten PAK und Olefinen durchgeführt. Zur Diskussion der Ergebnisse wurden die Analyten Acenaphthylen und trans-Stilben, die über eine hinreichend große Differenz in ihren Sorptionskoeffizienten verfügen und mit Kaliumpermanganat über eine Cycloaddition abreagieren, gewählt. Aus dem Vergleich der Verhältnisse der relativen Geschwindigkeitskonstanten in wässriger und huminstoffhaltiger Lösung und dem Verhältnis der frei gelösten Anteile beider Komponenten konnte ein Schutz des am Huminstoff sorbierten Anteils vor dem ionischen Angriff des Permanganats nachgewiesen werden.

2. Oxidation von PAK mit Wasserstoffperoxid und stöchiometrischem Fenton-Reagenz in Gegenwart von Huminstoffen

Die Oxidation von PAK mit H_2O_2 verläuft in Gegenwart von Huminstoffen deutlich schneller als in rein wässrigem Medium und weist dabei eine unerwartet hohe Selektivität auf. Durch den Einsatz von Modellsubstanzen, die spezifische Strukturmerkmale gelöster Huminstoffe simulieren sollten und die Reinigung der Huminstoffe konnten Hinweise auf die für die Aktivierung verantwortlichen Bestandteile und Strukturmerkmale gefunden werden. Anorganische Bestandteile sowie chinoide funktionelle Gruppen in der Humistoffmatrix liefern diese oxidationsfördernden Beiträge.

Die bei der Fenton-Reaktion gebildeten OH-Radikale sind erwartungsgemäß in ihrer Reaktivität gegenüber organischen Substanzen nur wenig selektiv. Da Huminstoffe selbst OH-Radikale verbrauchen, wird die Oxidation von PAK mit stöchiometrischem Fenton-Reagenz in Anwesenheit von Huminstoffen inhibiert. Die dabei auftretenden Sekundärradikale oxidieren die PAK in Abhängigkeit von ihrer Reaktivität mit einer erhöhten Selektivität. Das Selektivitätmuster ist dabei mit den Ergebnissen aus den Versuchen mit H_2O_2 vergleichbar.

3. Einfluss des pH-Wertes und des Sorptionsgrades auf katalytische Fenton-Prozesse in Gegenwart von Huminstoffen

Durch Zusatz von Huminstoffen kann der anwendbare pH-Bereich bei der katalytischen Fenton-Reaktion von 2,5 – 3,5 für das rein wässrige System auf Grund der Fe(III)-Komplexierung bis auf pH 7 erweitert werden. Dieses Ergebnis ist in besonderem Maße praxisrelevant. Die Konkurrenz zwischen dem Quenchen der OH-Radikale durch den Huminstoff und der Komplexierung von Fe(III), die die Verfügbarkeit des Eisens für den

Redoxzyklus erhält, führt zu einem Optimum der Konzentration von Huminstoffen für die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Fenton-Prozessen. Anhand der Oxidation von Fluoranthen und Naphthalin konnte gezeigt werden, dass die Sorption am Huminstoff keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Analyten mit den bei der Fenton-Reaktion gebildeten OH-Radikalen ausübt.

4. Chlorierung von PAK in Gegenwart von Huminstoffen

Die Chlorierung von Fluoranthen und Naphthalin in Hypochloritlösung bei pH 5 wird in Gegenwart von Huminstoffen beschleunigt. Mit steigender Hydrophobie des Analyten verstärkt sich dieser Effekt. Während in rein wässriger Lösung die Chlorierung mit molekularem Chlor dominiert, wird in huminstoffhaltiger Lösung der Mechanismus durch einen zusätzlichen Reaktionsweg, die Chlorierung mit Hypochlorit erweitert. Die Sorption der PAK am Huminstoff schützt nicht vor dem elektrophilen Angriff. Die hydrophoben Bezirke im Mikromilieu der Huminsäure scheinen einen begünstigenden Einfluss auf die Chlorierung auszuüben.

5. Sauer katalysierte und basisch mediierte Hydrolyse in Gegenwart von Huminstoffen

Die im Rahmen der Arbeit untersuchte sauer katalysierte Hydrolyse von Essigsäureoktylester liefert einen drastischen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Huminstoffkonzentration. Dieser liegt im Bereich von 1 – 2 Größenordnungen.

Durch Anwendung eines in der Fachliteratur behandelten Modells wurde der maximal mögliche Effekt einer durch den Huminstoff ausgeübten allgemeinen Säurekatalyse bei der Hydrolyse des fei gelösten Anteils des Esters abgeschätzt. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass die starke Beschleunigung der Hydrolyse des Essigsäureoktylesters größtenteils über den am Huminstoff sorbierten Zustand verläuft.

Im Gegensatz dazu wird die basisch mediierte Hydrolyse von Lindan im sorbierten Zustand inhibiert. Die Hydrolysegeschwindigkeit von 1,1,2,2-TeCA, das in den Versuchen mit Huminstoffen hauptsächlich frei gelöst vorlag, wurde nicht signifikant beeinflusst. Bis zu einer Huminstoffkonzentration von 2 g/l wurde kein Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten der OH^--Ionen bestimmt. Die Inhibierung der basisch mediierten Hydrolyse von Lindan resultiert vermutlich aus der geringen Verfügbarkeit von OH^- in den hydrophoben Bezirken der Huminsäure. Anhand der erhaltenen Ergebnisse lassen sich Analogien zu anionischen Micellen, die die Reaktion mit positiv geladenen Ionen (H^+) beschleunigen und die Reaktion mit negativ geladenen Ionen (OH^-) inhibieren, herstellen.

6. Reduktive Dechlorierung von CKW an nanoskaligen Fe(0)-Partikeln in Gegenwart von Huminstoffen

Es ist bekannt, dass Huminstoffe kolloidale Suspensionen stabilisieren können. Am Beispiel der Fe(0)-Partikel im Partikelgrößenbereich um 100 nm konnte diese Aussage bestätigt werden. Die Neigung von Nanoteilchen zur Agglomeration und nachfolgenden Sedimentation der Agglomerate wird unterdrückt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der reduktiven Dechlorierung von Tetrachlormethan an nanoskaligem, mittels Natriumborhydrid reduziertem Fe(0) wird in Gegenwart von Roth-HA um den Faktor 11-12 beschleunigt. Im Gegensatz dazu konnte an Fe(0), das mittels Reduktion im Wasserstoffstrom hergestellt wurde (kommerziell erhältliches Fe(0) der Firma Toda Kogyo, Japan), kein Einfluss von Huminstoffen gefunden werden. Der Huminstoff wirkt demnach nur auf frische bzw. Bor-modifizierte Fe-Oberflächen aktivierend. Stabile Fe(III)-oxide und -mischoxide an der Oberfläche der Partikel, wie beispielsweise Magnetit, können von Huminstoffen nicht gelöst und komplexiert werden. Durch Huminstoffzugabe wird die reaktive Oberfläche dieser desaktivierten Fe-Kolloide nicht beeinflusst.

Einen weiteren wichtigen Aspekt bildet die mit steigender Aktivität der Fe(0)-Kolloide zunehmende Korrosion der Fe(0)-Partikel. In Gegenwart von Huminstoffen wurde in allen Fällen eine um den Faktor 2-3 erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit mit Ausnahme der vergleichsweise reaktionsträgen Fe(0)-Kolloide (Toda Kogyo) festgestellt.

Im Falle der Dechlorierung von Trichlorethen an nanoskaligem Eisen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von Huminstoffen nur wenig erhöht. Jedoch wird die Produktselektivität der Dechlorierung bezüglich der vollständig dechlorierten Produkte Ethan und Ethen an den mit Natriumborhydrid reduzierten Fe(0)-Kolloiden um den Faktor 2,5 gesteigert.

Für die Dechlorierung von 1,1,1,2-Tetrachlorethan wurden eine ausgeprägte Erhöhung der Reaktivität der Fe(0)-Kolloide (1-2 Größenordnung) sowie eine drastische Veränderung der Selektivität beobachtet. Während die Reaktion im rein wässrigen Milieu bei dem Eliminierungsprodukt 1,1-Dichlorethen als dead-end-Produkt abbricht, schließt sich in Gegenwart von Huminstoff ein weiterer Dechlorierungsschritt an, bei dem die vollständig dechlorierten Produkte Ethan und Ethen nahezu quantitativ entstehen.

Am Beispiel der Dechlorierung von Lindan (γ-Hexachlorcyclohexan) an Fe(0)-Kolloiden wurde festgestellt, dass die Reaktion sowohl in rein wässriger als auch in huminstoffhaltiger Lösung über drei Eliminierungsschritte direkt zum Benzol verläuft. Dabei wurde die Aktivität der Fe(0)-Kolloide durch den Huminstoffzusatz um eine Größenordung erhöht.

Zusammenfassend kann die Wirkung von Huminstoffen auf die Dechlorierung von CKW durch nanoskalige Fe(0)-Partikel als reaktionsfördernd eingeschätzt werden. Sie beruht vorwiegend auf der Fähigkeit von Huminstoffen, Fe(II)- und Fe(III)-Spezies zu komplexieren und somit die unerwünschte Ablagerung von Eisenoxiden auf den Fe(0)-Kolloiden zu vermindern.

7. Fazit

Eine abschließende generelle Aussage zum Einfluss von Huminstoffen auf chemische Reaktionen ist nicht möglich. Es konnten jedoch folgende maßgebliche Einflussfaktoren identifiziert werden:

- Sorption von organischen Schadstoffen an gelösten Huminstoffen,
- Komplexierung von anorganischen und möglicherweise katalytisch wirkenden Bestandteilen durch Huminstoffe,
- Quenchwirkung von Huminstoffen für reaktive Spezies,
- Redoxaktivität von Huminstoffen sowie
- Stabilisierung von kolloidalen Suspensionen.

Die Sorption am HS bietet nicht *a priori* Schutz vor reaktiven Spezies, auch dann nicht, wenn diese durch das Huminstoffmolekül selbst verbraucht werden (OH-Radikale, Cl_2). Sorption kann offensichtlich dann einen Schutz vor reaktiven Spezies bewirken, wenn diese auf Grund ungünstiger zwischenmolekularer Wechselwirkungen (z.B. elektrostatischer Abstoßung gegenüber OH^-, MnO_4^-) am Eintritt in die Mikroumgebung des Huminstoffes gehindert werden. Die Änderung des Reaktionsmilieus durch den Übergang von der Wasserphase in den sorbierten Zustand kann darüber hinaus die Reaktionsgeschwindigkeit und den Mechanismus einer Reaktion beeinflussen.