

Modifizierung und Charakterisierung von kohlebürtigen Huminstoffen

G. Hanschmann, W. Geyer / UFZ

Einleitung:

Aus medizinischen Anwendungen oder aus dem Einsatz bei der Rekultivierung devastierter Böden ist bekannt, daß Huminstoffe aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt für verschiedene Anwendungen auch ohne weitere Modifizierung brauchbar sind. Es kann aber auch wünschenswert bzw. notwendig sein, ein Huminstoffpräparat so zu modifizieren, daß es die Anforderungen in einem speziellen Anwendungsfall optimal bzw. überhaupt erfüllen kann. So wird man, um ein einfaches Beispiel zu nennen, für eine Bodenwäsche leicht lösliche Huminstoffanteile präparieren und für die Schadstofffestlegung solche mit einer besonders hohen Sorptionskapazität. Letzteres ist das Ziel bei der von uns angestrebten In situ-Sanierung mit Hilfe von Huminstoffen.

Modifizierungsmöglichkeiten:

Ausgehend von den Bindungsmechanismen für Schadstoffe an die Huminstoffe kommen verschiedene Modifizierungsmöglichkeiten in Betracht wie z.B.:

- *Selektive Extraktion* für die Auftrennung in nieder- und höhermolekulare Anteile bzw. die Anreicherung hydrophiler bzw. hydrophober Komponenten des Huminstoffsystems
- *Hydrolyse* zur Freisetzung von intern im Huminstoffsystem komplexierten Bindungsstellen
- *Oxidation/Reduktion* zur Erhöhung der Elektronen-Akzeptor- bzw. Donator-Kapazität
- *Anregung* bzw. *Spaltung* für die Erzeugung besonders reaktiver Huminstoffspezies

Der Phantasie sind dabei allerdings Grenzen gesetzt. Zu den wesentlichen einschränkenden Randbedingungen gehören vor allem die *Praktikabilität (Ökonomie)* des Verfahrens und die *Stabilität* des Produkts, was insbesondere für die zuletzt genannte Modifizierungsmöglichkeit gilt.

Methoden zur Charakterisierung:

Für die strukturelle Charakterisierung der Modifizierungsprodukte werden eingesetzt: *Elementaranalyse, UV/VIS-, Fluoreszenz-, Infrarot-, NMR- und EPR-Spektroskopie* sowie die *TG-FTIR*. Die veränderte Wirkung des Huminstoffs soll mit geeigneten Verfahren zur Bestimmung von *Hydrophobie, EDA-Kapazität* und *Metallbindungs-Kapazität* getestet werden. Hinzu kommen im Rahmen des einschlägigen Forschungsverbundes Untersuchungen zum Sorptionsverhalten im Boden und gegenüber speziellen Schadstoffen sowie die Prüfung des Langzeitverhaltens (Stabilität, ökologische Verträglichkeit). Die Ergebnisse aus allen

diesen Untersuchungen könnten dann zu einer gezielteren Modifizierung der Huminstoffe führen.

Erste Ergebnisse zur Aktivierung/Spaltung von Huminstoffen

Aus Versuchen von HERMANN und ZIECHMANN (1988) ging hervor, daß sich nach UV-Bestrahlung einer wäßrigen Lösung von Pyrogallol-Huminstoff eine geringere Wiederfindungsrate für Lindan in dieser Lösung ergibt. In seiner Dissertation hat HERMANN (1993) das modifizierte Reaktionsverhalten von Huminstoffen gegenüber verschiedenen organischen Substanzen und anorganischen Ionen nach UV-Bestrahlung näher untersucht und zwar speziell im Hinblick auf das veränderte Transportverhalten in der obersten Bodenschicht infolge Sonneneinstrahlung. Es wird allgemein eine Dehumifizierung und nachfolgende Rehumifizierung postuliert, die neue Bindungsplätze freisetzt. Ähnliche Effekte sind bei einer sonolytischen oder thermischen Behandlung von Huminsäuren zu erwarten. Auf der Basis der genannten Arbeiten wurden orientierende Untersuchungen mit dem Ziel begonnen, kohlebürtige Huminstoffe im technischen Maßstab zu modifizieren. (vgl. auch Beitrag von BALCKE im Rahmen des Workshop).

Unsere strukturanalytischen Untersuchungen der Sonolyse- und Thermolyseprodukte von *Roth-Huminsäure* haben ergeben:

1. Sonolyse (Reaktionsbedingungen s. BALCKE):

- Die Veränderungen in den UV/VIS-, Fluoreszenz- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deuten auf eine Degradation der Huminsäure nach Sonolyse hin.
- Nach dem Stehenlassen der sonolysierten Roth-Huminsäure im Kühlschrank (bis 6 Wochen) tritt weiterer Zerfall ein.

2. Thermolyse (2 Std. bei Temperaturen zwischen 50 und 450°C im Umlufttrockenschrank):

- Es ist ein mehrstufiger Zerfallsmechanismus zu beobachten, der unter Luftwirkung lediglich bis zu einer Thermolysetemperatur von 250°C noch lösliche Produkte liefert.
- Die strukturellen Parameter verändern sich im untersuchten Temperaturbereich nicht kontinuierlich, sondern zeigen zwischen 100 und 200°C eine wechselnde Tendenz.
- Der Anteil an aromatischen Protonen erhöht sich beträchtlich während der Thermolyse, hauptsächlich auf Kosten der aliphatischen Protonen. Dieses aus NMR-Spektren abgeleitete Ergebnis wird durch IR-Spektren bestätigt. Der aromatische Kern wird strukturell wenig beeinflusst, jedoch sind Umordnungen innerhalb des Huminstoffsystems zu vermuten (CHAKRABARTTY et al. 1960).
- Der Gehalt an Kohlenstoff steigt um ca. 4% an, um oberhalb 300°C rapide abzusinken.

- Aus den Thermogrammen der TG-FTIR-Analyse erkennt man, bei welchen Temperaturen die einzelnen Zerfallsprozesse einsetzen und kann somit für verschiedene Ausgangsprodukte die gewünschten Temperaturbereiche von vornherein genauer bestimmen.

Literatur

HERMANN, R. und ZIECHMANN, W. (1988): Erhöhte Eliminierung von Umweltchemikalien durch Huminstoffe nach reversibler Dehumifikation. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 151: 219-220.

HERMANN, R. (1993): Modifiziertes Reaktionsverhalten von Huminstoffen infolge photochemisch induzierter Prozesse gegenüber ausgewählten organischen Substanzen und anorganischen Ionen. Diss. Göttingen.

CHAKRABARTTY, S.K., MAZUMDAR, B.K. and LAHIRI, A. (1960): Initial stages of oxidation of coal. Nature 187: 502-503.

2. Workshop
Huminstoffe

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

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

Archiv