Untersuchungen zum Sorptions- und Desorptionsverhalten von hydrophoben Verbindungen an partikulären Huminstoffen

F.-D. Kopinke, K. Mackenzie

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH Sektion Sanierungsforschung

Die *Desorption* von hydrophoben Schadstoffen aus partikulären Huminstoffen in die Gasphase wurde auf zwei Wegen durchgeführt: (i) Thermodesorption und (ii) Aufquellen der Polymermatrix durch Strippen mit feuchtem Gas. Entgegen der klassischen Lehrmeinung erwies sich das feuchte Strippen von flüchtigen hydrophoben Verbindungen gegenüber der Thermodesorption als deutlich effizienter. Wasser wirkt als Weichmacher für Huminstoffpolymere und fördert somit die Durchlässigkeit des Polymers für das Sorbat. Eine Temperaturerhöhung führt hingegen zum Austrocknen des Polymers. Erst bei entschieden höheren Temperaturen überwiegt die thermisch aktivierte Diffusion.

Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik der *Sorption* von n-Octan und Toluol an trockener und feuchter Huminsäure wurden durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die Gegenwart von Wasser auch auf die Sorption von hydrophoben organischen Substanzen aus der Gasphase einen entscheidenden Einfluß hat. Die Sorptionskapazität der HA erhöht sich durch Wasserzusatz selbst für extrem hydrophobe Sorptive. Wir interpretieren diesen Effekt damit, daß in feuchter, gequollener HA zusätzliche Sorptionsbereiche zur Verfügung stehen.

Sorptions- und Desorptionsvorgänge von hydrophoben Schadstoffen an partikulären Huminstoffen spielen bei der Bodenreinigung eine entscheidende Rolle. Ziel der durchgeführten Untersuchungen war es, die Sorptionskapazität von Huminstoffen und den Einfluß von Temperatur und Feuchte auf die Desorption einer flüchtigen, hydrophoben Verbindung aus bodenorganischem Material (Soil Organic Matter; SOM) zu beschreiben. Dadurch soll ein Beitrag zum Verständnis der Wechselwirkungen von Schadstoffen mit der bodenorganischen Matrix in der ungesättigten Bodenzone geleistet werden. Als Modellsubstanzen wurden Toluol (Siedepunkt 110°C, log K_{OW} = 2,73) und eine kommerzielle Huminsäure (Fa. Roth, Feinfraktion < 125 µm, Aschegehalt 12,0 Ma.-%; HA) verwendet.

Experimentelle Techniken

Die angewandten experimentellen Techniken für die physikalisch-chemischen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Kopplung von thermischen Verfahren mit der Gaschromatographie und der Massenspektroskopie. Zur temperaturprogrammierten Schadstoffdesorption (TPD) standen eine Thermowaage, verschiedene Rohröfen und ein Pyrolysator, mit dem sehr hohe Aufheizgeschwindigkeiten realisiert werden können, zur Verfügung. Zur Quantifizierung des Schadstoffaustrages wurde eine Vielzahl von Voruntersuchungen durchgeführt. Die entsprechenden Versuchsanordnungen wurden bereits ausführlich beschrieben [1-4].

Mit Hilfe von ^{14}C-Tracerexperimenten konnte eine vollständige schadstoffbezogene Kohlen-

stoffbilanz nach verschiedenen Probenbehandlungen durchgeführt werden.

Desorption von Toluol aus Huminsäure

Zur Messung der Gleichgewichtsbeladung von Huminsäure mit Toluol wurde die folgende experimentelle Anordnung gewählt: Huminsäure (10 Portionen zu je 10 mg) wurde gemeinsam mit einem Vorratsgefäß für Toluol (1:1-Gemisch (v/v) in n-Hexadecan, $(p/p_0)_{Toluol} \approx 0{,}73$) in einem verschlossenen Wägegläschen bei Raumtemperatur (25 ± 2°C) aufbewahrt (Wägeglas-Methode). Wahlweise wurde ein zweites Vorratsgefäß mit Wasser hinzugefügt ($\rightarrow (p/p_0)_{H2O} \approx 1{,}0$). In zeitlichen Abständen von 1 bis 50 Tagen wurden Huminsäureportionen schnell entnommen und sofort in eine Extraktionslösung (0,5 ml Methanol mit 100 ppm Benzol als Standard) getaucht. Diese Prozedur sichert, daß keine Verluste an labil gebundenem Toluol auftreten. Nach Extraktion der Huminsäure (1 h bei 50°C im Ultraschallbad) wurde der Extrakt ohne weitere Reinigung gaschromatographisch analysiert.

Tab. 1: Gleichgewichts-Toluolkonzentration verschieden vorbehandelter HA-Proben (Roth)

Probe	Gleichgewichts-Toluolkonzentration in der HA [Ma-%]	
	< 0,125 mm	0,5 - 1 mm
„lufttrockene" HA (6 Ma-% H_2O) (Wägeglas-Methode)	1,1 ± 0,1	0,75 ± 0,1
feuchte HA (40 Ma-% H_2O) (Wägeglas-Methode)	3,3 ± 0,3	2,7 ± 0,4
trockene HA (<1 Ma-% H_2O) (Kapillarröhrchen-Methode)	0,78 ± 0,06	n. b.*
„lufttrockene" HA (6 Ma-% H_2O) (Kapillarröhrchen-Methode)	0,95 ± 0,05	n. b.
feuchte HA (40 Ma-% H_2O) (Kapillarröhrchen-Methode)	2,3 ± 0,2	n. b.

*n. b. = nicht bestimmt

Bereits nach 2 bis 3 d hatte sich eine konstante Toluolbeladung eingestellt, die bis zum Ende des Beobachtungszeitraums (50 d) nicht mehr signifikant anstieg. Für lufttrockene Huminsäure (6 ± 1 Ma.-% Feuchte) betrug die Gleichgewichtsbeladung (bezogen auf trockene SOM) rund 1 Ma.-% Toluol, für feuchte Huminsäure (ca. 40 Ma-% Feuchte) das Dreifache. Ähnliche Werte wurden für eine grobkörnige Huminsäurefraktion (0,5 - 1 mm) an Stelle der Feinfraktion erhalten. Die Sorptionskapazität feuchter Huminsäure bei einem relativen Dampfdruck des Toluols von $p/p_0 = 1$ sollte vergleichbar sein mit jener von SOM im Gleichgewicht mit einer toluolgesättigten wäßrigen Lösung. Eine Abschätzung letzterer nach

$$c_{Toluol\ in\ SOM} \approx S_{Toluol\ in\ H2O} * 0{,}25\ K_{OW,\ Toluol} \qquad (1)$$

ergibt mit 7,5 mg Toluol pro g SOM nur rund 1/5 der gemessenen Sorptionskapazität (27 bis 33 mg/g : (p/p_0) = 41 mg/g HA). Offenbar ist die Wirkung von „sorbiertem" Wasser auf die Sorptionskapazität von Huminsäure eine andere als die einer kondensierten wäßrigen Phase auf SOM; sorbiertes Wasser erhöht die Sorptionskapazität stärker. In einer weiteren Versuchsreihe mit einem anderen experimentellen Aufbau (Kapillarröhrchen-Methode), wurde ^{14}C-markiertes Toluol als Sorptiv verwendet. Die Gleichgewichtsbeladung wurde hier durch Szintillationsmessung der Huminsäure in einem LSC-Cocktail nach 10-15 d gemessen. Diese Methode gestattete auch die Messung an getrockneter Huminsäure (Feinfraktion, < 1 Ma.-% Wasser). Die durch diese unabhängige Methode erhaltenen Werte stimmen näherungsweise mit den oben angegebenen überein. Sie zeigen insbesondere, daß geringe Wassergehalte, wie sie für luftfeuchte Huminsäure typisch sind (60 bis 70% relative Luftfeuchte bewirken ca. 5 bis 6 Ma.-% HA-Feuchte), keinen entscheidenden Einfluß auf die SOM-Sorptionskapazität haben.
Die wesentliche und verallgemeinerungsfähige Erkenntnis aus beiden Experimenten ist eine *Erhöhung des Sorptionspotentials von feuchter im Vergleich zu trockener Huminsäure*.
Die Wirkung von Wasser auf die Sorption von hydrophoben Verbindungen in Huminstoffen ist auch deshalb von Interesse, weil sie eine Bewertung verschiedener mechanistischer Vorstellungen ermöglicht. Bei den meist in wäßriger Phase durchgeführten Sorptionsexperimenten liegt immer der Grenzfall des wassergesättigten Polymers vor. Der Wassereinfluß auf die Sorption kann unter diesen Bedingungen natürlich nicht studiert werden. Nach dem Verteilungsmodell [5,6] sollte die Aufnahme von Wasser die Sorptionskapazität der Huminsäure gegenüber hydrophoben Verbindungen senken, weil Wasser das Verteilungsmedium hydrophiler macht. Wir haben in unseren Experimenten den entgegengesetzten Effekt gefunden. Dieser Befund ist nicht mit einem Verteilungsmodell vereinbar. Wir erklären ihn mit der Wirkung von Wasser als „Weichmacher" für Huminstoffe, wodurch das Polymer aufgeweitet wird und vorher unzugängliche Bereiche (Glasbereiche, siehe unten) aufgeschlossen werden. Dieser Gewinn an Sorptionskapazität ist offenbar größer als der Verlust durch die „Hydrophilierung" von organischem Material.

Kinetik der Desorption von Toluol

Neben der Sorptionskapazität von SOM ist die Desorptionskinetik, insbesondere ihr langsamer Teil, der zweite wichtige Parameter, der den Verlauf einer Bodenreinigung durch Bodenluftabsaugung bestimmt. Für deren Messung wurde luftfeuchte Huminsäure mit Toluol equilibriert (3 d, $p/p_0 = 1$) und durch offenes Stehen an Luft (2 h) der labil gebundene, relativ schnell desorbierende Anteil entfernt. Danach wurde die Probe (50 mg) in ein Quarzrohr (d = 2 mm) überführt und von trockenem Helium (5 ml/min) durchströmt. Die Probentemperatur wurde mit einem Rohrofen bei 30 ± 1°C konstant gehalten. Der austretende toluolbeladene Heliumstrom wurde gaschromatographisch analysiert.

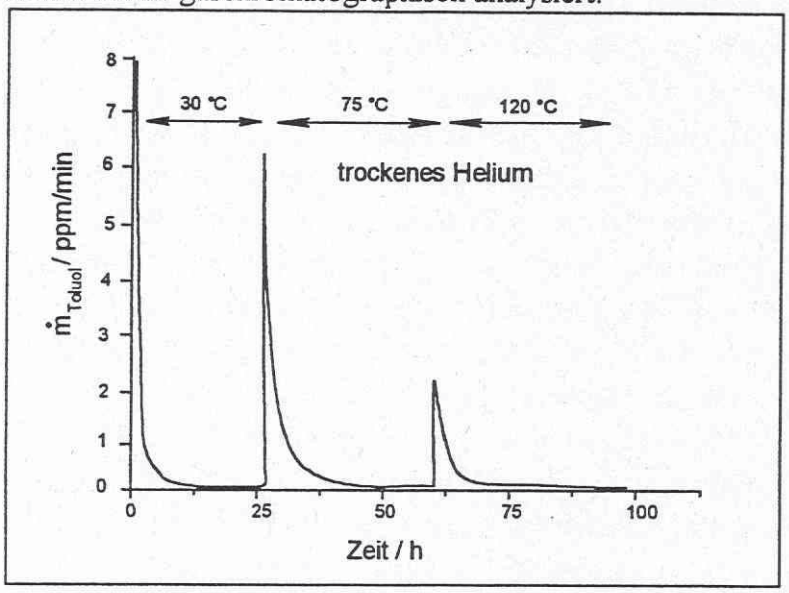

Abb. 1
Desorption von Toluol aus Huminsäure durch schritt-weise Temperaturerhöhung (trockener Trägergasstrom)

Nach 30 h Desorptionsdauer im trockenen He-Strom (resultierende Desorptionsrate ≤ 0,1 ppm/min) wurden zwei Parametersprünge vorgenommen:

- eine Temperaturerhöhung von 30°C auf 75°C und nach weiteren 30 h auf 120°C (Probe 1) und
- eine Befeuchtung des Heliumstroms auf 70 % relative Feuchte (Probe 2).

Die gemessenen Desorptionskurven sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

Der für Probe 1 gemessene erste Thermodesorptionspeak enthält rund 350 ppm, der zweite Peak 170 ppm Toluol (Abbildung 1). Der unter isothermen Bedingungen (30°C) durch Befeuchtung des Trägergasstromes (ca. 7 mg/h Wasser) erzeugte Desorptionspeak (Probe 2) enthält rund 3000 ppm Toluol (Abbildung 2). Am Ende des Beobachtungszeitraums von 90 h lag die Desorptionsrate in beiden Experimenten bei ≤ 0,05 ppm/min, d.h., die Desorption war praktisch beendet. Beide Proben wurden entnommen und einer sequentiellen Thermodesorption (100 bis 300°C in 50 K-Schritten) unterworfen. Probe 1 wies noch einen Toluolgehalt von rund 2500 ppm auf, wobei der Schwerpunkt der Desorptionskurve bei 200°C zu beobachten war. Probe 2 besaß einen Restgehalt von 80 ppm Toluol. Diese Probe hatte dabei rund 25 Ma.-% Wasser aufgenommen. Die Daten zeigen eindeutig, daß die Thermodesorption bis 120°C Probentemperatur ein schlechteres Reinigungsergebnis liefert als eine feuchteinduzierte

Desorption bei niedrigen Temperaturen. Um ein vergleichbares Reinigungsergebnis an einer trockenen Probe durch Thermodesorption zu erreichen, wären Temperaturen über 200°C, wahrscheinlich sogar rund 250°C erforderlich.

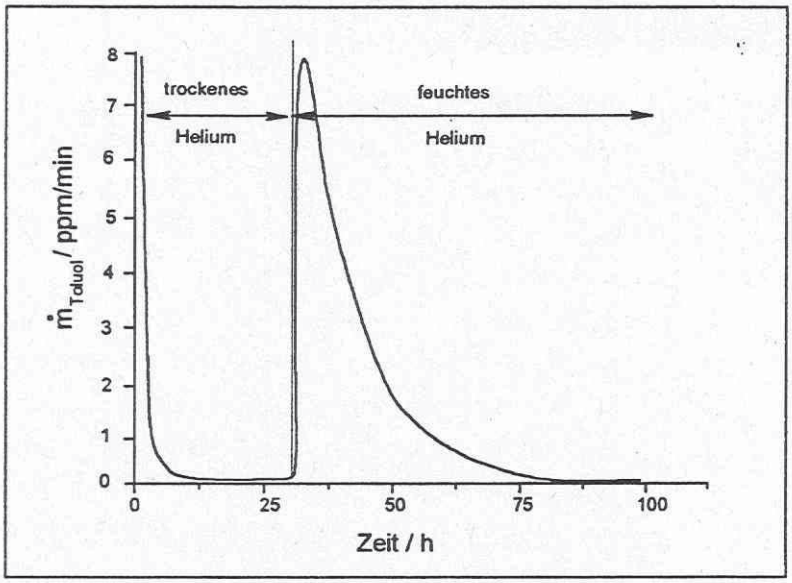

Abb. 2 Desorption von Toluol aus Huminsäure durch Erhöhung der Trägergasfeuchte (isotherm bei 30^0C)

Zur Interpretation der Ergebnisse bietet sich eine kürzlich von Xing und Pignatello publizierte Modellvorstellung an [7]. Die Autoren verstehen SOM als Polymer, das relativ starre („glassy") und elastische („rubbery") Bereiche aufweist (Abbildung 3).
In die glasartigen Bereiche sind Hohlräume mit einer Ausdehnung in der Größenordnung von wenigen Nanometern eingelagert. Die Sorption wenig polarer, organischer Verbindungen in SOM interpretieren Xing und Pignatello [7] als eine Überlagerung von zwei Mechanismen:
(i) einem Lösungsmechanismus („partitioning"), bei dem sich das Sorptiv in den weichen Polymerbereichen „löst", und (ii) einem „Lochfüllungs"-Mechanismus, bei dem das Sorptiv die Mikrohohlräume („microvoids") im Glasbereich auffüllt. In diese Hohlräume kann es jedoch nur durch Diffusion durch die Polymervolumenphase gelangen, weil die Hohlräume nicht durch ein Porensystem miteinander verbunden sind.

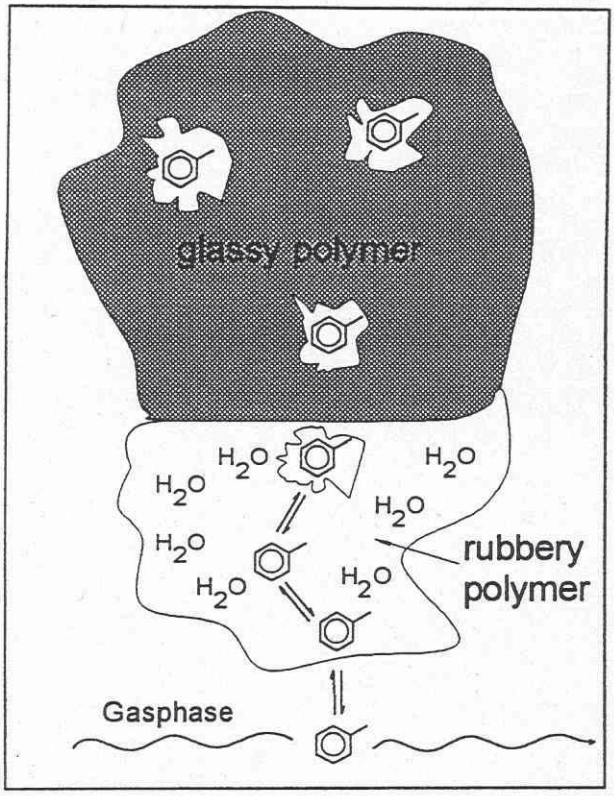

Abb. 3 Modellvorstellung zur Sorption hydrophober organischer Verbindungen in SOM (nach [7])

Dieses Modell gestattet es, unsere Ergebnisse zur Desorptionskinetik anschaulich zu interpretieren. Das im elastischen SOM „gelöste" Toluol desorbiert schnell, während das in den Hohlräumen eingeschlossene Toluol nur desorbieren kann, wenn die Polymervolumenphase hinreichend durchlässig, d.h. elastisch, ist. Dies ist im feuchten Zustand der Fall. Wasser wirkt als Quellungsagens oder Weichmacher für das Polymer SOM. Eine Temperaturerhöhung bei der Thermodesorption führt hingegen zur Austrocknung des SOM. Die Volumenphase wird für das eingeschlossene Sorbat weniger durchlässig. Diesem Effekt entgegen wirkt die Zunahme der Diffusivität im Polymer mit steigender Temperatur (thermisch aktivierte Diffusion).

Xing und Pignatello [7] haben erfolglos versucht, mit Hilfe der DSC einen Glasübergang im SOM sichtbar zu machen. Sie führen diesen Fehlbefund auf die heterogene Struktur des Polymers SOM zurück, wodurch kein einheitlicher, detektierbarer Glasübergang auftreten kann. Stattdessen gibt es eine breite Verteilung von Glastemperaturen ($V_{rubbery}/V_{glassy} = f(T)$).

Die von uns durch sequentielle Thermodesorption gemessenen Profile $m_{Desorbat} = f(T)$ können ebenfalls auf der Basis von Glastemperaturen interpretiert werden. Mit steigender Temperatur werden weitere Bereiche des SOM aus dem Glaszustand in den elastischen Zustand überführt (Glasübergang). Dabei kann das in diesen Bereichen eingeschlossenen Toluol schnell desorbieren. Der Glasübergang ist mit einer starken Erhöhung der Beweglichkeit von Polymersegmenten verbunden. Er kann in Huminstoffen durch zwei unterschiedliche Mechanismen bewirkt werden : (i) wenn die Bewegungsenergie der Moleküle die Bindungsenergie von intramolekularen Bindungen, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, übersteigt, und (ii) wenn die funktionellen Gruppen, die für die intramolekularen Bindungen verantwortlich sind, abgespalten werden. Bei niedrigen Temperaturen dominiert der erste Mechanismus. Thermoanalytische Experimente haben ergeben, daß Huminstoffe bereits ab etwa 150°C CO_2 abspalten, d.h. Carboxylgruppen eliminiert werden. Mit steigender Temperatur wird der Beitrag des zweiten Mechanismus, der irreversiblen chemische Reaktionen, zum Glasübergang zunehmen.

Für Huminstoffe sind uns aus der Literatur keine Angaben über Glastemperaturen bekannt. Für Kohlen, die in erster Näherung als „fortgeschrittene Reifestufe" von Huminstoffen betrachtet werden können, sind Glastemperaturen um 300°C gemessen worden [8]. Die Aufnahme von Pyridin als Quellmittel erniedrigte die Glastemperatur um 150 bis 200 K. Polyacrylsäure als ein unvernetztes Polymer mit ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen, das als ein grobes

Modell für Huminstoffe angesehen werden könnte, besitzt eine Glastemperatur von 106°C.
Als wesentliche Aussage aus unseren kinetischen Messungen sehen wir die *Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit und des Desorptionsgrades* von Toluol durch Feuchtebehandlung der Huminsäure an. Eine Thermodesorption bis 120°C (wahrscheinlich sogar bis zu Temperaturen ≤ 200°C) führt hingegen zur Austrocknung der Huminsäure ohne hinreichend schnelle Freisetzung der flüchtigen Sorbate.

Schlußfolgerungen

Mit dem Ziel einer Optimierung der Bodenreinigung durch Desorption von flüchtigen Verbindungen in die Gasphase sollten folgende Aspekte berücksichtigt werden :

- Besitzt der zu desorbierende Schadstoff einen hinreichend hohen Dampfdruck (z.B. BTX-Aromaten), ist wahrscheinlich seine Diffusion in SOM geschwindigkeitsbestimmend. Dann kann es vorteilhaft sein, die Desorption bei niedrigen Temperaturen und einer hohen relativen Feuchte des Bodens bzw. Strippgases durchzuführen. Eine Temperaturerhöhung kann hier durch Austrocknung der SOM negative Auswirkungen auf den Desorptionsverlauf haben. Zudem ist die Niedrigtemperatur-Variante aus energetischer Sicht attraktiv.
- Besitzen die Schadstoffe nur einen geringen Dampfdruck (z.B. PAKs), so ist wahrscheinlich die Lage des Sorptionsgleichgewichtes für den Austrag limitierend. In diesem Fall ist eine relativ hohe Desorptionstemperatur (≥ 250°C) erforderlich, weil niedrige Temperaturen die kinetische Limitierung der Desorption durch Austrocknung verstärken. Diese Variante ist energieintensiv und bewirkt zwangsläufig eine teilweise Zersetzung der organischen Bodensubstanz.

Literatur

[1] M. Remmler und F.-D. Kopinke; Thermochimica Acta **263** (1995) 113

[2] F.-D. Kopinke und M. Remmler; Thermochimica Acta **263** (1995) 123

[3] M. Remmler, F.-D. Kopinke, B. Ondruschka, P. Jütterschenke und G. Rippl; Proc. 5th Int. KfK/TNO Conf. on Contaminated Soil, vol. 2, p. 1329; ed. by V. van den Brink, R. Bosmann und W.F. Arendt; Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Boston 1995

[4] U. Gebauer; Diplomarbeit, Universität Leipzig, 1994

[5] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend und D.M. Imboden; „Environmental Organic Chemistry", John Wiley, New York 1993

[6] D.H. Freeman und L.S. Cheung; Science **214** (1981) 790

[7] B. Xing und J. J. Pignatello; Environ. Sci. Technol. **31** (1997) 792

[8] L. M. Lucht, J. M. Larson und N. A. Peppas; Energy & Fuels **1** (1987) 56

UFZ-Bericht Nr. 22/1998

2. Workshop

Huminstoffe

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

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

Archiv

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Sanierungsforschung
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig