



UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Nr. 4/1998

Dissertation

**Sorption von hydrophoben
organischen Verbindungen
an gelösten Huminstoffen**

Anett Georgi

ISSN 0948-9452

Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen

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.-Chem. **Anett Georgi**
geboren am 26. Mai 1971 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Angenommen aufgrund der Gutachten von:

PD Dr. Frank-Dieter Kopinke
Prof. Dr. Hans-Gerd Löhmannsröben
Prof. Dr. Gerhard Werner

Tag der Verleihung: 19. Januar 1998

Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen

Universität Leipzig, Dissertation

145 Seiten, 28 Abbildungen, 41 Tabellen, 174 Literaturangaben

Referat:

In der vorliegenden Arbeit wurde das Sorptionsverhalten von gelösten Huminstoffen gegenüber hydrophoben organischen Verbindungen untersucht. Die Bearbeitung dieses Themas umfaßte die Optimierung einer Methode auf Basis der Festphasenmikroextraktion zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen, Untersuchungen zum Mechanismus der Sorption von hydrophoben Sorptiven sowie dem Einfluß der chemischen Eigenschaften des Sorptivs und der strukturellen Eigenschaften des Huminstoffs auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1994 bis September 1997 am Institut für Analytische Chemie der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. G. Werner** sowie am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH unter der Leitung von **Herrn PD Dr. F.-D. Kopinke** angefertigt. Das Projekt wurde im Rahmen des Stipendienprogramms der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

Herrn PD Dr. F.-D. Kopinke sowie Herrn Prof. Dr. G. Werner danke ich im besonderen Maße für die Überlassung des Themas, die intensive Betreuung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG.....	1
2 THEORETISCHER TEIL.....	4
2.1 Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an Huminstoffen.....	4
2.1.1 Mechanismus der Sorption an Huminstoffen.....	4
2.1.2 Empirische Modelle zur Vorausberechnung von Sorptionskoeffizienten.....	6
2.1.3 Thermodynamische Beschreibung des Sorptionsgleichgewichtes auf Basis des Verteilungsmodells.....	11
2.1.4 Beziehungen zwischen dem Sorptionsverhalten und den strukturellen Eigenschaften von Huminstoffen.....	17
2.1.5 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen.....	19
2.2 Strukturelle Charakterisierung von Huminstoffen.....	23
2.3 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen.....	28
3 EXPERIMENTELLER TEIL.....	31
3.1 Verwendete Huminstoffe.....	31
3.2 Analytische Charakterisierung der Huminstoffe.....	34
3.2.1 Elementaranalyse und Kohlenstoffbestimmung.....	34
3.2.2 Säure-Base-Titration.....	34
3.2.3 UV-Spektroskopie.....	35
3.2.4 ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	35
3.2.5 MALDI-TOF-MS.....	36

3.3 Sorptionsuntersuchungen an gelösten Huminstoffen.....	37
3.3.1 Verwendete Sorptive.....	37
3.3.2 Verwendete Geräte und Gerätebedingungen.....	40
3.3.3 Bestimmung der K_{DOC} -Werte der Sorptive des PAK-Cocktails an gelösten Huminstoffen.....	41
3.3.3.1 Erläuterungen zu einzelnen Versuchsreihen.....	43
3.3.4 Bestimmung der K_{DOC} -Werte von Alkanen an Roth-Huminsäure.....	45
3.3.5 Untersuchungen zur Sorptionsgeschwindigkeit.....	46
3.3.6 Versuche zur Reversibilität der Sorption.....	47
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	50
4.1 Strukturelle Charakterisierung der Huminstoffe.....	50
4.1.1 Elementverhältnisse und Acidität.....	50
4.1.2 Ergebnisse der ^1H -NMR- und UV-Spektroskopie.....	52
4.1.3 Untersuchungen zur Anwendung der MALDI-TOF-MS an Huminstoffen.....	57
4.2 Optimierung der SPME-Methode für Sorptionsuntersuchungen an gelösten Huminstoffen.....	65
4.2.1 Lösungs-SPME.....	65
4.2.2 Headspace-SPME.....	74
4.2.3 Berechnung der K_{DOC} -Werte und Fehlerbetrachtung für die Bestimmung der K_{DOC} -Werte mit Hilfe der SPME.....	79
4.3 Untersuchung von Sorptionsprozessen an gelösten Huminstoffen.....	84
4.3.1 Maximale Beladung von gelösten Huminstoffen mit hydrophoben Sorptiven.....	84
4.3.2 Einfluß der Huminstoffkonzentration auf die Sorption.....	86
4.3.3 Einfluß der Milieubedingungen auf das Sorptionsverhalten von gelösten Huminstoffen.....	89

4.3.4 Untersuchungen zur Sorptionsgeschwindigkeit.....	96
4.3.5 Reversibilität der Wechselwirkungen von hydrophoben Sorbptiven mit gelösten Huminstoffen.....	100
4.3.6 Beziehungen zwischen dem Sorptionsverhalten und den strukturellen Eigenschaften von Huminstoffen.....	108
4.3.7 Einfluß der chemischen Eigenschaften des Sorptivs auf die Sorption.....	116

5 ZUSAMMENFASSUNG..... 131

6 LITERATURVERZEICHNIS..... 135

ANHANG

A: Daten zur strukturellen Charakterisierung der Huminstoffe

B: Daten zum Einfluß der Milieubedingungen auf die Sorption an gelösten
Huminstoffen

C: Daten zum Einfluß der chemischen Eigenschaften des Sorptivs auf die Sorption

1 EINLEITUNG

Natürliche Huminstoffe bilden den größten Pool an organischem Kohlenstoff in der Welt. Sie sind sowohl in der organischen Substanz von Böden und Sedimenten als auch in gelöster Form in Oberflächen-, Poren- und Grundwässern enthalten (FRIMMEL UND CHRISTMAN 1988, STEVENSON 1982, ZIECHMANN 1980). Neben Huminstoffen (HS) aus natürlichen Quellen können Polymere mit huminstoffähnlichen Eigenschaften auch aus organischen Verbindungen gebildet werden, die durch die zivilisatorische Tätigkeit des Menschen in die Umwelt gelangen (anthropogener Ursprung). Ein Beispiel dafür ist die vermutlich über Autoxidationsreaktionen phenolischer Inhaltstoffe verlaufende Bildung huminstoffähnlicher Makromoleküle in Braunkohleschmelzwasserdeponien (WIEßNER ET AL. 1993).

Eine Vielzahl von Untersuchungen hat gezeigt, daß partikuläre sowie gelöste Huminstoffe ein ausgeprägtes Sorptionsvermögen gegenüber hydrophoben organischen Verbindungen besitzen (EADIE ET AL. 1990, REBHUN ET AL. 1996, BAKER ET AL. 1997 und darin zitierte Arbeiten). Sorptionsprozesse an Huminstoffen beeinflussen maßgeblich den Transport und das Verhalten von Xenobiotica in der Umwelt. Während die Sorption an den partikulären Huminstoffen in Böden oder Sedimenten eine Rückhaltung des Schadstoffs am Kontaminationsort bewirkt (SCHWARZENBACH & WESTALL 1981, REBHUN ET AL. 1996), kann die Sorption an gelösten Huminstoffen in Poren-, Grund- und Oberflächenwässern zu einer erhöhten scheinbaren Wasserlöslichkeit und damit zu einer verstärkten Ausbreitung von hydrophoben Schadstoffen führen (KILE & CHIOU 1989). Sowohl die Sorption an Böden und Sedimenten als auch an gelösten Huminstoffen ist mit einer Reduzierung der Bioverfügbarkeit und Toxizität von Schadstoffen verbunden (ALEXANDER 1995; KUKKONEN ET AL. 1990; DI TORO ET AL. 1991).

Kenntnisse über die Verteilungsprozesse zwischen den verschiedenen Kompartimenten besitzen deshalb für die Abschätzung des Verhaltens von Schadstoffen in der Umwelt wie auch für die Ausarbeitung von Sanierungsstrategien eine große Bedeutung.

Während für die partikuläre organische Substanz in Böden und Sedimenten eine Reihe von Modellen zur Vorausberechnung von Sorptionskoeffizienten organischer Verbindungen vorgeschlagen wurden und sich in der Diskussion befinden, ist diese Aufgabe für die gelöste organische Substanz bisher nur in wenigen Arbeiten aufgegriffen worden. Die Ursachen hierfür sind vielfältig. Gelöste Huminstoffe verschiedener Herkunft unterscheiden sich wesentlich stärker in ihrem Sorptionsverhalten, als Böden verschiedener Herkunft (CHIOU ET AL. 1987, EADIE ET AL. 1990, BRANNON ET AL. 1995). Eine einheitliche Behandlung der Sorption an der gelösten organischen

Substanz verschiedenen Ursprungs, wie sie für Böden und Sedimente im Rahmen vernünftiger Fehlergrenzen möglich ist (SCHWARZENBACH ET AL. 1993, BAKER ET AL. 1997), erscheint für gelöste Huminstoffe deshalb nicht zulässig.

Zum anderen ist die Frage nach der mechanistischen Basis für derartige Modelle noch unzureichend geklärt. Die Vorstellungen reichen von einer Verteilung des Sorptivs zwischen Wasser und micellartigen Strukturen innerhalb der gelösten Huminstoffe (CHIOU ET AL. 1986, WERSHAW 1989, KILE & CHIOU 1989, ENGBRETSON & WANDRUSZKA 1994) bis hin zu spezifischen Wechselwirkungen des Sorptivs mit definierten Sorptionsplätzen des Huminstoffs (SCHNITZER & KHAN 1972, SCHLAUTMAN & MORGAN 1993, KUKKONEN ET AL. 1990).

Als Ausgangspunkt wie auch als Überprüfungskriterium für jedes Modell sind experimentell bestimmte Sorptionskoeffizienten für eine möglichst große Zahl an Verbindungen unerlässlich. Die Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen stellt jedoch eine anspruchsvolle analytische Aufgabe dar und die verwendeten Methoden werden hinsichtlich ihrer Richtigkeit teilweise immer noch kontrovers diskutiert (GAUTHIER ET AL. 1986, PUCHALSKI ET AL. 1992, KUKKONEN & PELLINEN 1994, DANIELSEN ET AL. 1995, TILLER & JONES 1997).

In der vorliegenden Arbeit sollte das Sorptionsverhalten gelöster Huminstoffe gegenüber hydrophoben organischen Verbindungen näher charakterisiert werden. Im Mittelpunkt der Arbeit standen folgende Fragestellungen:

- Inwiefern wird das Ausmaß und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Sorptiven und gelösten Huminstoffen durch die Eigenschaften des Sorptivs bestimmt?
- Ist für die Sorption nichtionischer organischer Verbindungen an gelösten Huminstoffen ein Verteilungsmodell anwendbar oder liegen spezifische Wechselwirkungen vor?
- Welche Eigenschaften bzw. strukturellen Merkmale der Huminstoffe bestimmen ihr Sorptionsverhalten?

Zur Beantwortung dieser Fragestellungen war es zunächst notwendig, über eine geeignete Methode zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten für eine große Anzahl von Sorptiven an gelösten Huminstoffen zu verfügen. Auf Grund der mit den bisher verwendeten Methoden verbundenen Probleme sollte eine neue Herangehensweise zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten auf Basis der Festphasenmikroextraktion (SPME) für Untersuchungen an gelösten Huminstoffen optimiert und angewendet werden.

Im Hinblick auf eine Korrelation zwischen dem Sorptionsverhalten von Huminstoffen und ihren strukturellen Eigenschaften sollten geeignete Methoden zur Quanti-

fizierung von relevanten Struktureinheiten und Eigenschaften von Huminstoffen ausgewählt werden. Neben der Anwendung konventioneller Methoden der Huminstoffanalytik, wie der UV- und ^1H -NMR-Spektroskopie sowie der Säure-Base-Titration sollte die matrixunterstützte Laserdesorptions-Massenspektrometrie, die eine neue Methode zur Molmassenbestimmung an Makromolekülen darstellt, hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für Huminstoffe untersucht werden.

Neben natürlichen Huminstoffen sollten vor allem die anthropogenen Huminstoffe der Braunkohleschmelzwasserdeponie Schwelvollert (Sachsen-Anhalt) in die Untersuchungen einbezogen werden. Der Schwelvollert stellt ein Fallbeispiel für die infolge des jahrzehntelangen Eintrags von Abwässern der Braunkohleverarbeitung in Flüsse und Tagebaurestlöcher entstandenen Altlasten im mitteldeutschen Raum dar. Die sich unter Luftkontakt in diesen Abwässern bildenden huminstoffartigen Makromoleküle sind im Gegensatz zu natürlichen Huminstoffen noch recht wenig untersucht.

Die Auswahl der Modellsorptive erfolgte einerseits im Hinblick auf ihre ökotoxikologische Bedeutung wie auch in Bezug auf die Klärung mechanistischer Fragestellungen.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an Huminstoffen

2.1.1 Mechanismus der Sorption an Huminstoffen

Die Sorption von nichtionischen organischen Verbindungen an der organischen Substanz von Böden und Sedimenten wird zumeist mit einem Verteilungsmechanismus beschrieben (CHIOU ET AL. 1983, SPURLOCK & BIGGAR 1994, SCHWARZENBACH ET AL. 1993, KARICKHOFF ET AL. 1984). Dieses weithin akzeptierte Modell betrachtet die Sorption analog zur Verteilung einer Substanz zwischen zwei nicht oder nur teilweise mischbaren Phasen. Die organische Substanz wird dabei als eine einheitliche Polymerphase aufgefaßt, die wie ein organisches Lösungsmittel wirkt und lediglich schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen (VAN-DER WAALS-Wechselwirkungen) mit dem Sorptiv eingeht (VOICE & WEBER 1983). Die wesentliche Triebkraft für den Übergang unpolarer organischer Verbindungen aus der Wasserphase in die organische Substanz stellt die Erhöhung der Entropie des Systems durch die Auflösung der strukturierten Hydrathüllen um die gelösten, unpolaren Verbindungen dar, die einen starken thermodynamischen Gradienten ergibt (VOICE & WEBER 1983). Experimentelle Befunde, die für die Anwendbarkeit eines Verteilungsmodells sprechen, sind lineare Sorptionsisothermen bis zu hohen Beladungen (CHIOU ET AL. 1983, RUTHERFORD ET AL. 1992), die nichtkompetitive Sorption mehrerer Sorptive (CHIOU ET AL. 1983, KARICKHOFF ET AL. 1979) sowie geringe Sorptionsenthalpien (WOODBURN ET AL. 1989, HE ET AL. 1995).

In jüngerer Zeit wurden jedoch für verschiedene Böden experimentelle Befunde erhalten, die nicht mit einem einfachen Verteilungsmechanismus zu erklären sind (WEBER ET AL. 1992, MCGINLEY ET AL. 1993, YOUNG & WEBER 1995, XING & PIGNATELLO 1997). Selbst für Verbindungen, die nur zu unspezifischen intermolekularen Wechselwirkungen befähigt sind, wie z.B. Chlorbenzole, wurden kompetitive Effekte, nichtlineare Sorptionsisothermen sowie konzentrationsabhängige Sorptionsenthalpien gefunden (XING & PIGNATELLO 1997). Alle diese Befunde deuten darauf hin, daß die Sorption zumindest teilweise an definierten Plätzen erfolgt. Modelle, die das Vorhandensein von spezifischen Sorptionsplätzen in der bodenorganischen Substanz berücksichtigen, sind u.a. das von LEBOEUF UND WEBER (1997) vorgeschlagene DRDM (dual reactive domain model) sowie das Modell der dualen Sorption (dual-mode sorption model) von PIGNATELLO UND XING (1997). Beiden Modellen ist gemeinsam, daß sie die organische Substanz des Bodens als eine Mischung von zwei unterschiedlichen Polymeranteilen betrachten, einem amorphen („rubbery“) Anteil sowie einem stärker kondensierten, mikrokristallinen („glassy“) Anteil, dessen Bedeutung mit fortschreitender Diagenese der organischen

Substanz zunimmt. Für die Sorption in den kondensierten Bereichen werden von einem Verteilungsprozeß abweichende Sorptionsmechanismen verantwortlich gemacht, wie z.B. das Auffüllen von Mikrohohlräumen (PIGNATELLO & XING 1997). Da diese Mikrohohlräume in Anzahl und Größe begrenzt sind sowie spezifische sterische und elektronische Eigenschaften besitzen, ergibt sich folglich eine Spezifität der Sorption.

Die Frage nach dem Mechanismus der Sorption an gelösten Huminstoffen ist ebenso eng mit dem Verständnis ihrer makromolekularen Struktur verknüpft. CHIOU ET AL. (1986) haben zur Beschreibung der Assoziation von nichtionischen hydrophoben Verbindungen an gelösten Huminstoffen einen Verteilungsmechanismus zwischen Wasser und einer mikroskopischen organischen Phase vorgeschlagen, der mechanistisch der Verteilung zwischen Wasser und Tensidmicellen ähnelt. Die Haupttriebkraft eines derartigen Verteilungsmechanismus ist die Erhöhung der Entropie des Systems infolge der Entfernung der gelösten hydrophoben Verbindungen aus der Wasserphase. Die Wechselwirkungen der Sorptive mit den gelösten Huminstoffen sollten durch VAN-DER-WAALS-Kräfte bestimmt werden (KILE & CHIOU 1989). Es ist denkbar, daß hochmolekulare gelöste Huminstoffe intramolekular unpolare, pseudomicellare Bereiche ausbilden können (KILE & CHIOU 1989, ENGBRETSON & WANDRUSZKA 1994). Daneben gibt es Hinweise dafür, daß Huminstoffmoleküle in wäßriger Lösung micellare oder membranartige Strukturen ausbilden, die ebenso einem Verteilungsmechanismus zugänglich sein sollten (WERSHAW 1989, PICCOLO ET AL. 1996). Argumente für die Anwendbarkeit eines Verteilungsmodells und gegen das Vorhandensein einer begrenzten Zahl von spezifischen Sorptionsplätzen sind lineare Sorptionsisothermen hydrophober Sorptive (CARTER & SUFFET 1982, MCCARTHY & JIMENEZ 1985) und das Fehlen von kompetitiven Effekten (CHIOU ET AL. 1986, MAXIN & KÖGEL-KNABNER 1995). Darüber hinaus wird die These eines entropiegetriebenen Verteilungsprozesses dadurch gestützt, daß z.B. für die Sorption von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) an gelösten Huminstoffen nur geringe Sorptionsenthalpien gefunden wurden, die in der Größenordnung der Lösungsenthalpie der Verbindungen liegen (JOTA & HASSETT 1991, LÜERS & TEN HULSCHER 1996).

SCHLAUTMAN UND MORGAN (1993) haben hingegen die These aufgestellt, daß die Sorption an gelösten Huminstoffen nicht befriedigend als Lösung des Sorptivs in einer organischen Phase beschrieben werden kann. Sie beobachteten, daß die Sorption von PAK an aquatischen Huminstoffen neben der Hydrophobie auch von der Größe des Sorptivs bestimmt wird. Aus ihrer Sicht ist deshalb das von SCHNITZER UND KHAN (1972) vorgeschlagene Modell, das gelöste Huminstoffe als offenes Netzwerk mit Käfigen betrachtet, in denen ein Einschluß hydrophober Verbindungen erfolgen kann, eher für gelöste Huminstoffe repräsentativ. Die

Sorption sollte somit, ähnlich wie in Wirt-Gast-Komplexen, sowohl durch die geometrische Größe und die Zahl der Käfige als auch durch die spezifische chemische Umgebung innerhalb der Käfige beeinflusst werden.

Spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen Sorptiv und Huminstoff, wie sie z.B. für die Sorption von PAK an gelösten Huminstoffen diskutiert werden (siehe Abschnitt 2.1.4), sollten ebenfalls die Anwendbarkeit eines Verteilungsmodells einschränken.

Der Mechanismus der Sorption von hydrophoben Verbindungen an gelösten Huminstoffen ist als noch nicht vollständig verstanden zu betrachten. Eine Vorausberechnung des Ausmaßes der Sorption auf Basis der Modelle, die von spezifischen Sorptionsplätzen ausgehen, ist bislang sowohl für gelöste als auch partikuläre Huminstoffe noch nicht möglich und erscheint prinzipiell schwierig. In der Praxis erfolgt die Berechnung von Sorptionskoeffizienten oder die Modellierung sorptionsbedingter Prozesse deshalb bisher vor allem auf Basis des Verteilungsmodells (DI TORO ET AL. 1991, REBHUN ET AL. 1996).

2.1.2 Empirische Modelle zur Vorausberechnung von Sorptionskoeffizienten

Zur Quantifizierung der Sorption an Boden und Sediment wird in der Regel der auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC) im Sorbens normierte K_{OC} -Wert verwendet, der als Verteilungs- oder Sorptionskoeffizient bezeichnet wird. Er stellt das Verhältnis zwischen der Konzentration des sorbierten Anteils ($c_{m,OC}$ in mol/kg organischem Kohlenstoff) und der Konzentration des in Wasser gelösten Anteils ($c_{m,w}$ in mol/l) des Sorptivs dar. Teilweise wird auch der auf die gesamte organische Substanz bezogene Verteilungskoeffizient, der K_{OM} -Wert, benutzt:

$$K_{OC} = \frac{c_{m,OC}}{c_{m,w}} \quad (2.1)$$

$$K_{OM} = \frac{c_{m,OM}}{c_{m,w}} \quad (2.2)$$

Analog wird die Sorption an gelösten Huminstoffen durch den K_{DOC} -Wert bzw. den K_{DOM} -Wert beschrieben. Hierbei wird mit $c_{m,DOC}$ (in mol/kg DOC) die Konzentration des sorbierten Anteils des Sorptivs bezogen auf die Masse des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) bzw. mit $c_{m,DOM}$ dessen Konzentration bezogen auf die Masse der gelösten organischen Substanz (DOM) bezeichnet.

$$K_{DOC} = \frac{c_{m,DOC}}{c_{m,w}} \quad (2.3)$$

$$K_{DOM} = \frac{c_{m,DOM}}{c_{m,w}} \quad (2.4)$$

In einer Reihe von Untersuchungen an Böden und Sedimenten wurden lineare Korrelationen zwischen den Sorptionskoeffizienten von hydrophoben Sorptiven (K_{OC}) und deren Wasserlöslichkeiten (z.B. KARICKHOFF ET AL. 1979, MEANS & WOOD 1980)

bzw. deren Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) erhalten (KARICKHOFF ET AL. 1979, MEANS & WOOD 1980, BAKER ET AL. 1997 und darin zitierte Arbeiten). Die meisten dieser Korrelationen wurden jedoch an relativ kleinen Datensätzen (<20 Verbindungen) ermittelt und sind substanzklassenspezifisch. BAKER ET AL. (1997) entwickelten eine substanzklassenübergreifende K_{OC} - K_{OW} -Korrelation auf Basis von Literaturwerten für die K_{OC} -Werte von 94 Verbindungen aus 11 Substanzklassen und verglichen diese mit zwei substanzklassenspezifischen Korrelationen: für Chlor- und Methylbenzene (SCHWARZENBACH & WESTALL 1981) und für Benzen und PAK (KARICKHOFF ET AL. 1979). Die Autoren kamen zu dem Schluß, daß die von ihnen erhaltene substanzklassenübergreifende Korrelation ($\lg K_{OC} = 0,903 \cdot \lg K_{OW} + 0,094$) einen guten Ersatz für klassenspezifische Korrelationen darstellt (BAKER ET AL. 1997). Das Vertrauensintervall (t-Test, $P=0,95$) der mit Hilfe dieser Korrelation bestimmten K_{OC} -Werte liegt bei $\pm 0,66$ - $0,77$ logarithmischen Einheiten (BAKER ET AL. 1997).

SABLJIC ET AL. (1995) haben eine Vielzahl verschiedener organischer Verbindungen in 19 Substanzgruppen unterteilt und für diese anhand der Literaturwerte für die Sorptionskoeffizienten an Boden substanzklassenspezifische K_{OC} - K_{OW} -Korrelationen in der Form $\lg K_{OC} = a \cdot \lg K_{OW} + b$ aufgestellt. Der Parameter a variiert innerhalb der verschiedenen substanzklassenspezifischen Korrelationen von 0,3 bis 0,8 und der Parameter b von 0,3 bis 1,9. Für vorwiegend hydrophobe Verbindungen, d.h. Verbindungen, die nur aus C, H und Halogenatomen bestehen, wurde eine gemeinsame Korrelation mit $\lg K_{OC} = 0,81 \cdot \lg K_{OW} + 0,1$ angegeben. In der von SABLJIC ET AL. (1995) entwickelten Entscheidungsstrategie für die Auswahl eines geeigneten Modells zur Berechnung von Sorptionskoeffizienten wird, soweit verfügbar, die Anwendung einer klassenspezifischen K_{OC} - K_{OW} -Korrelation bevorzugt. Der Standardfehler des Schätzwertes dieser klassenspezifischen Korrelationen beträgt je nach betrachteter Substanzklasse zwischen 0,33 und 0,58 logarithmischen Einheiten (SABLJIC ET AL. 1995). Demnach ist mit Hilfe der von SABLJIC ET AL. vorgeschlagenen klassenspezifischen Korrelationen keine wesentlich exaktere Vorausberechnung der Sorptionskoeffizienten möglich als mit Hilfe der von BAKER ET AL. (1997) aufgestellten substanzklassenübergreifenden Korrelation.

Auch für die Sorption an gelösten Huminstoffen wurden in einigen Arbeiten Korrelationen zwischen K_{DOC} - und K_{OW} -Werten (McCARTHY & JIMENEZ 1985, EADIE ET AL. 1990, OZRETICH ET AL. 1995, REBHUN ET AL. 1996) bzw. zwischen den K_{DOC} -Werten und den Wasserlöslichkeiten der Sorptive (EADIE ET AL. 1990, OZRETICH ET AL. 1995) aufgestellt. Anstieg und Ordinatenabschnitt der verschiedenen in der Literatur beschriebenen Korrelationen unterscheiden sich teilweise drastisch, selbst für ein und dieselbe Huminsäure (z.B. die kommerzielle Huminsäure der Fa. Aldrich, Aldrich-HA), obwohl in allen Untersuchungen Sorptive verwendet wurden, die keine

ausgeprägte Befähigung zu spezifischen Wechselwirkungen besitzen. Der Anstieg (a) variiert von 0,24 bis 1,44 und der Ordinatenabschnitt (b) im Bereich von -2,0 bis 2,78 (Tab. 2.1). Im Vergleich dazu ist die Streubreite von Anstieg und Ordinatenabschnitt der in der Literatur verfügbaren $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelationen für die bodenorganische Substanz deutlich kleiner (a von 0,4 bis 1,04 und b von -0,88 bis 1,79), obwohl hierbei Korrelationen für eine Vielzahl verschiedener Substanzklassen betrachtet wurden (SABLJIC ET AL. 1995).

Die Mehrzahl der $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelationen für gelöste Huminstoffe basiert auf K_{DOC} -Werten, bei deren Bestimmung eine Trennung zwischen freiem und gebundenem Sorptiv erfolgte, so daß die Gefahr einer Störung des Sorptionsgleichgewichtes besteht (siehe Abschnitt 2.1.5). Ob die Varianz in den $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelationen tatsächlich unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Sorptiven und den gelösten Huminstoffen widerspiegelt oder zumindest teilweise durch die Versuchsdurchführung hervorgerufen wurde, bleibt somit offen.

Tab. 2.1: Literaturwerte für die Parameter a und b der Korrelation $\lg K_{\text{DOC}} = a \cdot \lg K_{\text{OW}} + b$ für die Sorption an gelösten Huminstoffen sowie deren Bestimmtheitsmaß (r^2)

Originalliteratur	a	b	r^2	verwendete Huminstoffe	Sorptive und Methode zur Bestimmung von K_{DOC}
MCCARTHY & JIMENEZ 1985 ¹⁾	1	-0,18	0,8	Aldrich-HA	PAK Dialyse
REBHUN ET AL. 1996 ²⁾	0,67	1,85	0,96	Aldrich-HA	PAK und DDT Fluoreszenzlöschung bzw. Dialyse
OZRETICH ET AL. 1995	0,93	-0,35	0,81	Aldrich-HA	PAK und PCB Reversed Phase-Methode
OZRETICH ET AL. 1995	0,97	-0,75	0,78	Porenwasser- kolloide	PAK und PCB Reversed Phase-Methode
LÜERS & TEN HULSCHER 1996	1,44	-2,0	0,84	Porenwasser- kolloide	PAK Gas-Purging
EADIE ET AL. 1990	0,24	2,78	0,61	DOM aus natürlichen Wässern	PAK, DDT, PCB, HCB Reversed Phase-Methode

¹⁾ Die von den Autoren angegebene Korrelation wurde unter der Annahme von $f_{\text{OC}}=0,5$ für Aldrich-HA in die angegebene Form überführt.

²⁾ Die Autoren verwendeten K_{DOC} -Werte aus verschiedenen Arbeiten für die Korrelation.

Neben den auf den Wasserlöslichkeiten und K_{OW} -Werten der Sorptive beruhenden Korrelationen gibt es Ansätze, Sorptionskoeffizienten an der partikulären organischen Substanz von Böden oder Sedimenten direkt aus Moleküleigenschaften zu berechnen. Dazu gehören Korrelationen auf Basis des sogenannten Molecular

Connectivity Index (BRUSSEAU 1993) sowie das LSER-Konzept (LSER = linear solvation energy relationships).

Da das LSER-Konzept Einblicke in den Mechanismus der Sorption an der organischen Substanz verspricht, soll es im folgenden ausführlicher diskutiert werden. POOLE UND POOLE (1996) haben anhand eines Datensatzes aus K_{OC} -Werten von 50 Verbindungen und deren charakteristischen Parametern ein LSER-Modell zur Berechnung von Sorptionskoeffizienten an Boden aufgestellt. Anhand der erhaltenen Systemparameter wurde darüber hinaus die Bedeutung verschiedener zwischenmolekularer Wechselwirkungen für die Sorption diskutiert. Als Parameter zur Beschreibung des Sorptivs verwendeten POOLE UND POOLE (1996) das charakteristische Volumen (V_x), die molare Refraktion (R), den Dipol-/ Polarisierbarkeitsparameter (π) sowie die Wasserstoffbindungs-Acidität (α) und die Wasserstoffbindungs-Basizität (β) des Sorptivs.

Anhand einer multiplen linearen Regression der K_{OC} -Werte der Sorptive mit deren charakteristischen Parametern wurden folgende Systemparameter erhalten: die relative Bedeutung von n - und π -Elektronen-Wechselwirkungen (r) sowie Dipolwechselwirkungen (s) für die Lösung des Sorptivs in Boden und Wasser, die Parameter a und b für die Unterschiede in der Wasserstoffbindungs-Basizität bzw. -Acidität von Boden und Wasser sowie ein Maß für den relativen Aufwand zur Schaffung eines Hohlraums für das Sorptiv in Boden und Wasser (m).

Tab. 2.2: LSER-Beziehungen für die Berechnung von Sorptions- bzw. Verteilungskoeffizienten

	K=	$mV_x/100$	$+rR$	$+s\pi$	$+a\alpha$	$+b\beta$	$+c$
Boden/ Wasser ¹⁾	$K_{OC}=$	$2,59 V_x/100$	$+0,75R$	$-0,46\pi$	n.s. ³⁾	$-1,95\beta$	$-0,07$
Octanol/ Wasser ¹⁾	$K_{OW}=$	$3,81 V_x/100$	$+0,56R$	$-1,05\pi$	$+0,03\alpha$	$-3,46\beta$	
Isobutanol/ Wasser ¹⁾	$K_{IBW}=$	$2,76 V_x/100$	$+0,48R$	$-0,64\pi$	$-0,05\alpha$	$-2,28\beta$	
Boden/ Wasser ²⁾	$K_{OC}=$	$3,36 V_x/100$	n.b.	n.s.	n.s.	$-2,09\beta$	$+0,93$

¹⁾ zitiert aus POOLE & POOLE (1996), ²⁾ zitiert aus BAKER ET AL. (1997), ³⁾ nicht signifikant

Aus den für die Verteilung zwischen Boden und Wasser ermittelten Systemparametern können Schlußfolgerungen bezüglich der Triebkräfte der Sorption gezogen werden. Demnach resultiert die Haupttriebkraft der Sorption, wie erwartet daraus, daß in der organischen Substanz wesentlich leichter ein Hohlraum für das Sorptiv geschaffen wird als innerhalb der geordneten Struktur der Wassermoleküle.

Weiterhin trägt zur Sorption bei, daß die organische Substanz besser als Wasser zur Ausbildung von n - und π -Elektronen-Wechselwirkungen mit dem Sorptiv geeignet ist. Die Fähigkeit zur Ausbildung von Dipol-Wechselwirkungen und die Wasserstoffbindungs-Basizität des Sorptivs bewirken eine verstärkte Rückhaltung im Wasser. Die Wasserstoffbindungs-Acidität des Sorptivs erwies sich als nicht signifikant, d.h. die Wasserstoffbindungs-Basizitäten von Wasser und bodenorganischer Substanz sind ähnlich. Vergleicht man die Systemparameter anderer Zweiphasensysteme mit den für die Sorption an Boden erhaltenen, so wird deutlich, daß Octanol weniger kohäsiv und weniger polar ist sowie eine geringere Wasserstoffbindungs-Acidität besitzt als die bodenorganische Substanz. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung wurde gegenüber den Systemparametern für das System Isobutanol/Wasser gefunden. Die Autoren ziehen daraus die Schlußfolgerung, daß die Verteilung zwischen Isobutanol und Wasser ein besser geeignetes Modell für die Sorption an Boden darstellt als das Octanol/Wasser-System (POOLE & POOLE 1996). Es erscheint überraschend, daß ein Lösungsmittel mit einer derart einfachen Struktur wie Isobutanol in seinen Wechselwirkungen gegenüber einer Vielzahl von unterschiedlichen Sorptiven, u.a. Chlor- und Nitroaromaten, Phenolen und PAK, der bodenorganischen Substanz ausgesprochen ähnlich ist. Wenn dieses Ergebnis tatsächlich zutrifft, sollte für die Sorption der Beitrag spezifischer Wechselwirkungen, die komplexe chemische Strukturen im Huminstoff erfordern, nur eine geringe Bedeutung besitzen.

BAKER ET AL. (1997) haben an einem Datensatz von K_{oc} -Werten für 68 Verbindungen, der verglichen mit dem Datensatz von POOLE UND POOLE (1996) eine größere Auswahl an verschiedenen Substanzklassen beinhaltet (11 Substanzklassen), ebenfalls die Eignung des LSER-Konzepts zur Berechnung von Sorptionskoeffizienten untersucht. Die von ihnen ermittelten Systemparameter für die organische Substanz weichen teilweise deutlich von den durch POOLE UND POOLE (1996) erhaltenen Parametern ab (siehe Tab. 2.2). Übereinstimmend mit den Ergebnissen von POOLE UND POOLE (1996) zeigen die in dieser Untersuchung ermittelten Systemparameter, daß die Sorption durch ein großes Molekylvolumen des Sorptivs gefördert und durch eine starke Wasserstoffbindungs-Basizität des Sorptivs gemindert wird, während die Wasserstoffbindungs-Acidität des Sorptivs keinen signifikanten Einfluß auf die Sorption hat (BAKER ET AL. 1997). Der Dipol-/Polarisierbarkeitsparameter des Sorptivs erwies sich als nicht signifikant für das Sorptionsverhalten. Dies steht im Gegensatz zu der von POOLE UND POOLE (1996) aufgestellten Beziehung. Die molare Refraktion der Sorptive, die im Zusammenhang mit der Fähigkeit zur Ausbildung von n - und π -Elektronenwechselwirkungen seitens der organischen Substanz steht, wurde nicht in die Korrelation einbezogen. Auf Grund des relativ schlechten Bestimmtheitsmaßes für die

Korrelation zwischen den LSER-Parametern und den Sorptionskoeffizienten der 68 Sorptive ($r^2=0,72$) kommen BAKER ET AL. (1997) zu dem Schluß, daß das LSER-Konzept für ein substanzklassenübergreifendes Modell zur Berechnung von Sorptionskoeffizienten an Boden wenig geeignet ist. Die beiden unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse verdeutlichen, wie schwierig es ist, anhand empirischer Korrelationen mit Hilfe ausgewählter Daten verallgemeinerungsfähige Aussagen zur Sorption an der organischen Substanz zu erhalten.

BAKER ET AL. 1997 haben neben dem LSER-Konzept ebenso die Eignung von Korrelationen auf Basis des Molecular Connectivity Index sowie der K_{OW} -Werte der Sorptive für eine substanzklassenübergreifende Beschreibung der Sorption an Boden untersucht. Die Korrelationen auf Basis des Molecular Connectivity Index erwiesen sich zwar als gut anwendbar für einige spezifische Substanzklassen, erschienen dagegen schlecht geeignet für eine universelle Korrelation ($r^2<0,7$). Die beste substanzklassenübergreifende Korrelation wurde auf Basis der K_{OW} -Werte der Verbindungen erhalten ($r^2=0,91$).

Im folgenden soll erörtert werden, wie die empirischen Korrelationen zwischen Sorptionskoeffizienten und Wasserlöslichkeiten bzw. K_{OW} -Werten der Sorptive aus thermodynamischer Sicht zu begründen sind und welche Grenzen sich daraus für ihre Anwendbarkeit ergeben.

2.1.3 Thermodynamische Beschreibung des Sorptionsgleichgewichtes auf Basis des Verteilungsmodells

Betrachtet man den Sorptionsprozeß als Verteilung zwischen zwei Phasen, so ist das Sorptionsgleichgewicht erreicht, wenn die chemischen Potentiale (μ) des Sorptivs in beiden Phasen gleich sind: $\mu_{m,w} = \mu_{m,OM}$.

Für das chemische Potential des Sorptivs in Wasser gilt:

$$\mu_{m,w} = \mu_m^* + RT \cdot \ln(x_{m,w} \cdot \gamma_{m,w}) \quad (2.5)$$

Dabei stellen $x_{m,w}$ den Molenbruch und $\gamma_{m,w}$ den Aktivitätskoeffizienten des Sorptivs m in Wasser dar. Wie von HILDEBRAND und SCOTT (1962, zitiert in SPURLOCK & BIGGAR 1994) vorgeschlagen wurde, werden für die Beschreibung von chemischen Potentialen in Polymerphasen im allgemeinen Volumenanteile (Φ) und nicht Molenbrüche verwendet, da diese den Einfluß von Molekülgrößenunterschieden zwischen Sorptiv und Polymer besser widerspiegeln. Entsprechend ergibt sich für das chemische Potential des Sorptivs (m) in der organischen Substanz:

$$\mu_{m,OM} = \mu_m^* + RT \cdot \ln(\Phi_{m,OM} \cdot \gamma_{m,OM}) \quad (2.6)$$

Als Standardzustand wird in beiden Phasen der Zustand des reinen flüssigen Sorptivs gewählt. Im chemischen Gleichgewicht ($\mu_{m,w} = \mu_{m,OM}$) gilt damit:

$$x_{m,w} \cdot \gamma_{m,w} = \Phi_{m,OM} \cdot \gamma_{m,OM} \quad (2.7)$$

Substituiert man $x_{m,w} = c_{m,w} \cdot \bar{V}_w$ ¹⁾ und $\Phi_{m,OM} = c_{m,OM} \cdot \bar{V}_m \cdot \rho_{OM}$ ²⁾ wobei $c_{m,OM}$ die Konzentration des Sorptivs in der organischen Substanz (in mol/kg), $c_{m,w}$ die Konzentration des Sorptivs in der wäßrigen Lösung (in mol/l), ρ_{OM} die Dichte der organischen Substanz (in kg/l), $\bar{V}_m$ und $\bar{V}_w$ die molaren Volumina von Sorptiv bzw. Wasser darstellen, so erhält man für den Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischer Substanz (K_{OM}):

$$K_{OM,m} = \frac{c_{m,OM}}{c_{m,w}} = \frac{\gamma_{m,w} \cdot \bar{V}_w}{\gamma_{m,OM} \cdot \bar{V}_m \cdot \rho_{OM}} \quad (2.8)$$

Das heißt, je größer der Aktivitätskoeffizient einer Substanz in Wasser und je kleiner er in der organischen Substanz ist, desto stärker wird die Substanz sorbiert.

Der Aktivitätskoeffizient in Wasser kann für flüssige Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit unter der Annahme, daß der Aktivitätskoeffizient in stark verdünnter wäßriger Lösung von der Konzentration unabhängig ist, aus deren Wasserlöslichkeit S (in mol/l) berechnet werden (SCHWARZENBACH ET AL. 1993):

$$\gamma_{m,w} = \frac{1}{S_m \cdot \bar{V}_w} \quad (2.9)$$

Für feste Sorptive ist die Löslichkeit der unterkühlten Schmelze zu verwenden (SCHWARZENBACH ET AL. 1993, CHIOU ET AL. 1983), die über thermodynamische Verfahren erhalten werden kann.

Durch Einfügen von Gleichung 2.9 in Gleichung 2.8 erhält man eine Beziehung zwischen K_{OM} und S :

$$K_{OM,m} = \frac{1}{\gamma_{m,OM} \cdot \bar{V}_m \cdot \rho_{OM}} \cdot \frac{1}{S_m} \quad (2.10)$$

Das molare Volumen hydrophober organischer Verbindungen variiert im Vergleich zu ihrer Löslichkeit nur wenig (CHIOU ET AL. 1983). So ist z.B. die Löslichkeit von 2,4,4'-PCB gegenüber Benzen um 5 Größenordnungen kleiner, das molare Volumen der beiden Substanzen unterscheidet sich dagegen nur um ca. Faktor 2. Ob empirische Beziehungen in der Form $\lg K_{OM} = a + b \cdot \lg S$ für verschiedene Stoffklassen gültig sind, sollte damit in erster Linie davon abhängen, ob $\gamma_{m,OM}$ für die verschie-

¹⁾ gültig unter der Voraussetzung: $x_{m,w} \ll 1$

²⁾ gültig unter der Voraussetzung: $\Phi_{m,OM} \ll 1$

denen Substanzklassen annähernd gleich ist. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß hydrophobe Sorptive unabhängig von ihrer Polarität und ihrer Befähigung zu zwischenmolekularen Wechselwirkungen gleiche Aktivitätskoeffizienten in der organischen Substanz aufweisen (CHIOU & KILE 1994). Dies widerspiegelt sich in der Spezifität von $\lg K_{OC}$ - $\lg S$ -Korrelationen für bestimmte Substanzklassen (CHIOU & KILE 1994). Ebenso resultiert die Varianz des Sorptionskoeffizienten eines Sorptivs an Huminstoffen verschiedener Herkunft aus deren unterschiedlicher Eignung für die Aufnahme des Sorptivs (z.B. auf Grund unterschiedlicher Polaritäten), die in variablen Werten für $\gamma_{m,OM}$ zum Ausdruck kommt.

Der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient einer Verbindung steht ebenfalls in Zusammenhang mit dem Aktivitätskoeffizienten der Verbindung in Wasser (SCHWARZENBACH ET AL. 1993):

$$K_{OW, m} = \frac{\gamma_{m, w} \cdot \bar{V}_w}{\gamma_{m, Octanol} \cdot \bar{V}_{Octanol}} \quad (2.11)$$

Durch Umformen nach $\gamma_{m, w}$ und Einsetzen in Gleichung 2.8 ergibt sich somit folgende Beziehung zwischen K_{OM} und K_{OW} :

$$K_{OM, m} = \frac{\gamma_{m, Octanol} \cdot \bar{V}_{Octanol}}{\gamma_{m, OM} \cdot \bar{V}_m \cdot \rho_{OM}} \cdot K_{OW, m} \quad (2.12)$$

Aus Gleichung 2.12 ist ersichtlich, daß eine einheitliche Beziehung zwischen K_{OM} und K_{OW} für verschiedene Substanzklassen nur dann erhalten wird, wenn sich innerhalb der Substanzklassen die Aktivitätskoeffizienten in Octanol und in der organischen Substanz nicht oder in gleichem Maße ändern ($\gamma_{m, Octanol} / \gamma_{m, OM} = \text{konst.}$). Das heißt, K_{OC} - K_{OW} -Korrelationen sind nur dann besser als K_{OC} - S -Korrelationen für substanzklassenübergreifende Modelle geeignet, wenn Octanol ähnliche Eigenschaften wie die organische Substanz aufweist, also eine geeignete Modells substanz für diese darstellt. Nach CHIOU und KILE (1994) ist dies nicht der Fall. Während das mäßig polare n-Octanol ein ähnlich gutes Lösungsmittel für polare wie unpolare Verbindungen darstellt, sollte die organische Substanz auf Grund ihrer höheren Polarität wesentlich sensibler auf die Polarität der Sorptive reagieren. Dies ist nach Ansicht der Autoren eine der Ursachen für die Substanzklassenspezifität von K_{OC} - K_{OW} -Korrelationen (CHIOU & KILE 1994).

Die mangelhafte Aussagefähigkeit von empirischen Korrelationen auf Basis der K_{OW} -Werte bzw. der Löslichkeit der Sorptive begründet sich demnach vor allem aus der Vernachlässigung des Einflusses von $\gamma_{m, OM}$, der Kompatibilität zwischen Sorptiv und organischer Substanz. CHIOU ET AL. (1983) haben erstmals die FLORY-HUGGINS-Theorie angewendet, um den Aktivitätskoeffizienten des Sorptivs in der organischen Substanz von Böden und Sedimenten zu berechnen. Später wurde das modifizierte

FLORY-HUGGINS-Konzept ebenso für die Beschreibung der Sorption an der gelösten organischen Substanz eingesetzt (CHIN & WEBER 1989, CHIN & GSCHWEND 1992, KOPINKE ET AL. 1995A, 1995B). Die FLORY-HUGGINS-Theorie liefert die Grundlagen für die thermodynamische Beschreibung der Lösung von niedermolekularen Verbindungen in amorphen Polymeren. Die Aktivität des Sorptivs im Polymer ($a_{m,p}$) ergibt sich entsprechend der FLORY-HUGGINS-Gleichung aus:

$$\ln a_{m,p} = \ln \Phi_m + (1 - \Phi_m) \cdot \left(1 - \frac{\bar{V}_m}{\bar{V}_p}\right) + \chi \cdot (1 - \Phi_m)^2 \quad (2.13)$$

Dabei stellen Φ_m den Volumenanteil des Sorptivs (m) im Polymer (p), $\bar{V}_m$ und $\bar{V}_p$ die entsprechenden molaren Volumina sowie χ den FLORY-Parameter dar. Für den Aktivitätskoeffizienten eines Sorptivs in der organischen Substanz ($\gamma_{m,OM}$) erhält man mit $\ln a_{m,OM} = \ln \Phi_{m,OM} + \ln \gamma_{m,OM}$ entsprechend Gleichung 2.13:

$$\ln \gamma_{m,OM} = (1 - \Phi_{m,OM}) \cdot \left(1 - \frac{\bar{V}_m}{\bar{V}_{OM}}\right) + \chi \cdot (1 - \Phi_{m,OM})^2 \quad (2.14)$$

Da das molare Volumen des Sorptivs sehr viel kleiner als das der makromolekularen organischen Substanz sein sollte ($\bar{V}_m \ll \bar{V}_{OM}$) und für die Sorption aus wäßriger Lösung auf Grund der schlechten Wasserlöslichkeit hydrophober Sorptive nur geringe Beladungen zu erwarten sind ($\Phi_{m,OM} \ll 1$), läßt sich Gleichung 2.14 vereinfachen (SPURLOCK & BIGGAR 1994):

$$\ln \gamma_{m,OM} = 1 + \chi \quad (2.15)$$

Der FLORY-Parameter χ kann als Ausdruck für die Kompatibilität zwischen Sorptiv und Polymer betrachtet werden. Er ist aus einer entropischen und einer enthalpischen Komponente zusammengesetzt ($\chi = \chi^s + \chi^h$). Der enthalpische Term kann unter der Voraussetzung, daß der Übergang des Sorptivs aus der reinen flüssigen Sorptivphase (definierter Standardzustand) in die organische Substanz nicht exotherm verläuft, mit Hilfe der SCATCHARD-HILDEBRAND-Theorie für reguläre Lösungen berechnet werden (CHIOU ET AL. 1983):

$$\chi^h = \frac{\bar{V}_m}{RT} \cdot (\delta_m - \delta_{OM})^2 \quad (2.16)$$

Im Fall spezifischer Wechselwirkungen ($\chi^h < 0$) gilt diese Beziehung nicht, so daß per Definition nur positive Werte für χ^h resultieren.

δ_m und δ_p stellen dabei die Löslichkeitsparameter für den gelösten Stoff m bzw. das Polymer dar. δ -Werte liegen für eine Vielzahl organischer Verbindungen tabelliert vor. Der Hildebrand- oder Einkomponenten-Löslichkeitsparameter einer Substanz ist definiert als Wurzel aus der molaren Verdampfungsenthalpie der Substanz (abzüglich der Volumenarbeit) pro Volumeneinheit (BARTON 1975):

$$\delta_m = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{\bar{V}_m}} \quad (2.17)$$

Er stellt damit ein Maß für die kohäsive Energiedichte eines Stoffes dar, d.h. für die Energie, die eine kondensierte Phase zusammenhält. Da die kohäsive Energie eines Stoffes durch polare Wechselwirkungen stark erhöht wird, kann δ in erster Näherung als Maß für die Polarität eines Stoffes dienen (KOPINKE ET AL. 1995A).

Ein Modell zur Berechnung der enthalpischen Komponente des FLORY-Parameters, das in der Lage ist, sowohl endotherme als auch exotherme Wechselwirkungen ($\chi^h < 0$) zwischen Sorptiv und Huminstoff zu beschreiben, wurde durch CHIN und WEBER (1989) vorgeschlagen.

Die entropische Komponente des FLORY-Parameters (χ^s) ist vermutlich von den Eigenschaften des Polymers abhängig, z.B. von dessen Vernetzungsgrad (CHIOU ET AL. 1983). Für die organische Substanz wurden Werte von 0,25 (CHIOU ET AL. 1983) bzw. 0,34 (CHIN & WEBER 1989) für χ^s verwendet. CHIN und WEBER (1989) konnten anhand einer Modellierung des Verteilungsprozesses zeigen, daß die Verteilung zwischen Wasser und der organischen Substanz relativ unempfindlich auf Änderungen von χ^s reagiert. Der Beitrag entropischer Prozesse zu nichtidealen Effekten bei der Lösung von Sorptivmolekülen in der organischen Substanz ist demnach gering.

Durch Logarithmieren von Gleichung 2.8 und Einsetzen von $\ln \gamma_{m,OM} = 1 + \chi$ erhält man für $\ln K_{OM}$:

$$\ln K_{OM,m} = \ln (\gamma_{m,w}) + \ln \left(\frac{\bar{V}_w}{\bar{V}_m} \right) - (1 + \chi) - \ln p_{OM} \quad (2.18)$$

Gleichung 2.18 wurde von CHIN und WEBER (1989) für die Beschreibung der Sorption an gelösten Huminstoffen angewendet, sie entspricht der ursprünglich von CHIOU ET AL. (1983) aufgestellten Beziehung für die Sorption an der partikulären organischen Substanz:

$$\lg K_{OM,m} = -\lg (S_m \cdot \bar{V}_m) - \lg p_{OM} - (1 + \chi) / 2,303 \quad (2.19)$$

In der Beziehung von CHIOU ET AL. (1983), Gleichung 2.19, wurde der Aktivitätskoeffizient des Sorptivs in Wasser ($\gamma_{m,w}$) unter Anwendung von Gleichung 2.9 durch dessen Wasserlöslichkeit substituiert.

KOPINKE ET AL. (1995A) schlugen vor, die Sorptionsfähigkeit der partikulären wie auch der gelösten organischen Substanz gegenüber einem Sorptiv im Vergleich zur Verteilung des Sorptivs im System n-Octanol/Wasser zu beschreiben. Sie haben ausgehend von Gleichung 2.18 eine Beziehung aufgestellt, die die Berechnung des Verteilungskoeffizienten K_{OM} aus dem K_{OW} -Wert des Sorptivs sowie den

Löslichkeitsparametern des Sorptivs, der organischen Substanz und von n-Octanol erlaubt. Auf diesem Wege wird ebenfalls $\gamma_{m,w}$ aus der Gleichung zur Berechnung von K_{OM} eliminiert.

$$\ln \frac{K_{OM,m}}{K_{OW,m}} = \chi_{Octanol,m} - \chi_{OM,m} = \frac{\bar{V}_m}{RT} \left((\delta_m - \delta_{Octanol})^2 - (\delta_m - \delta_{OM})^2 \right) - \ln p_{OM} \quad (2.20)$$

Das für ein beliebiges Sorptiv bestimmte Verhältnis K_{OM}/K_{OW} kann somit formal auf einen Unterschied in den δ -Werten von organischer Substanz und n-Octanol zurückgeführt werden.

Im Gegensatz zu den δ -Werten der Sorptive, die entsprechend Gleichung 2.17 berechnet werden können, sind die δ -Werte von Huminstoffen nicht durch die üblichen thermodynamischen Verfahren bestimmbar. Sie müssen indirekt durch die Messung von Verteilungskoeffizienten hydrophober Verbindungen an dem jeweiligen Huminstoff ermittelt werden. Prinzipiell genügt dafür die experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten eines einzigen Sorptivs, das keine spezifischen Wechselwirkungen mit der organischen Substanz eingeht. Ist der δ_{OM} -Wert eines Huminstoffs bekannt, so können für diesen Huminstoff die Verteilungskoeffizienten beliebiger Verbindungen (unter der Voraussetzung unspezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen) auf Basis der entsprechenden physikalisch-chemischen Stoffparameter vorausberechnet werden. Für die Bestimmung von K_{OM} nach Gleichung 2.20 werden dafür der δ -Wert, das Molvolumen sowie der K_{OW} -Wert der Verbindung benötigt. Nach Gleichung 2.19 kann K_{OM} aus δ -Wert, Molvolumen und Wasserlöslichkeit des Sorptivs berechnet werden. Für feste Verbindungen ist die Wasserlöslichkeit der unterkühlten Schmelze zu verwenden.

Darüber hinaus bietet das FLORY-HUGGINS-Konzept die Möglichkeit zu prüfen, ob spezifische Wechselwirkungen zwischen einem Sorptiv und dem Huminstoff vorliegen. Wenn das FLORY-HUGGINS-Konzept für eine Reihe von Sorptiven gültig ist, d.h. für keines der Sorptive spezifische Wechselwirkungen vorliegen, so ist zu erwarten, daß anhand der Sorptionskoeffizienten der verschiedenen Sorptive übereinstimmende δ -Werte für den Huminstoff berechnet werden, da der δ -Wert einen Stoffparameter darstellt. Die Referenzwerte für δ_{OM} sollten mit Hilfe von Verbindungen bestimmt werden, die ausschließlich zu unspezifischen Wechselwirkungen mit der organischen Substanz befähigt sind, wie z.B. Alkane. Tritt für eine Verbindung ein deutlich vom Referenzwert abweichender Wert für δ_{OM} auf, so ist dies ein Hinweis auf das Vorliegen von Wechselwirkungen, die über unspezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen hinausgehen.

2.1.4 Beziehungen zwischen dem Sorptionsverhalten und den strukturellen Eigenschaften von Huminstoffen

Eine Reihe von Untersuchungen haben gezeigt, daß sich gelöste Huminstoffe verschiedener Herkunft teilweise drastisch in ihrem Sorptionsverhalten unterscheiden (CARTER & SUFFET 1982, CHIOU ET AL. 1986, 1987, GAUTHIER ET AL. 1987, MCCARTHY ET AL. 1989, BRANNON ET AL. 1995, CHIN ET AL. 1997). Dieser Befund wirft zum einen Fragen hinsichtlich des Mechanismus der Sorption auf. Zum anderen erschwert diese Variabilität die Modellierung von sorptionsbedingten Prozessen in der Umwelt.

Durch die Korrelation von Sorptionseigenschaften mit Strukturparametern der Huminstoffe versucht man deshalb, mehr Aufschluß über die für das Sorptionsverhalten entscheidenden Huminstoffstrukturen bzw. -eigenschaften zu erhalten. Darüber hinaus sollen verbesserte Modelle für die Vorausberechnung von Sorptionskoeffizienten gewonnen werden.

Durch Vergleich des Sorptionsverhaltens von Huminsäuren, organischen Biopolymeren (z.B. Cellulose, Lignin, Collagen) sowie primär organischen Sorbentien mit geringen mineralischen Anteilen (z.B. Torf, Braunkohle) wurde in mehreren Arbeiten eine Korrelation zwischen Sorptionsaktivität und Polarität des Sorbens gefunden. Als Maß für die Polarität dienten dabei das Elementverhältnis (O+N)/C (XING ET AL. 1994A;B, RUTHERFORD ET AL. 1992), das H/O-Verhältnis (GRATHWOHL 1990) sowie das O/C-Verhältnis (CHIOU ET AL. 1987). Alle diese Untersuchungen kommen zu dem Schluß, daß mit zunehmendem Gehalt an funktionellen Gruppen, d. h. zunehmender Polarität des Sorbens, die Sorptionsfähigkeit gegenüber hydrophoben Sorptiven abnimmt.

Neben der Polarität wird für die Sorptionsaktivität von gelösten Huminstoffen vor allem der Einfluß der Molekülgröße und der Aromatizität des Huminstoffs diskutiert. So fanden CHIN ET AL. (1997) eine Korrelation zwischen den K_{DOC} -Werten von Pyren an verschiedenen Huminstoffen und deren Molekulargewicht. RABER (1996) verglich das Sorptionsverhalten von Molekulargewichtsfractionen (nach Ultrafiltration) von DOM aus Kompost gegenüber PAK und beobachtete ebenfalls eine Zunahme der Sorptionsaktivität mit wachsendem Molekulargewicht. MCCARTHY ET AL. (1989) erhielten eine (mäßige) Korrelation zwischen dem Sorptionskoeffizienten von Benzo[a]pyren an Huminstoffen verschiedener Herkunft und deren molarem Volumen, das durch Messung der Fluoreszenzpolarisation bestimmt wurde.

Als Maß für die Aromatizität von Huminstoffen wird zum einen der durch ^{13}C - oder 1H -NMR-Spektroskopie ermittelte Anteil an aromatischen C- bzw. H-Atomen verwendet. Daneben wird auch der spezifische Extinktionskoeffizient im Bereich von 250-280 nm, in dem π - π^* -Übergänge von Aromaten und Polyenen angeregt werden, als

Parameter für den Gehalt an konjugierten Doppelbindungen im Huminstoff betrachtet (GAUTHIER ET AL. 1987). Er steht seinerseits in Korrelation mit der durch ^{13}C -NMR bestimmten Aromatizität (McCARTHY ET AL. 1989, CHIN ET AL. 1994). Korrelationen zwischen den Sorptionskoeffizienten von PAK an gelösten Huminstoffen und deren Aromatizität wurden in mehreren Untersuchungen gefunden (McCARTHY ET AL. 1989, GAUTHIER ET AL. 1987, CHIN ET AL. 1997, TANAKA ET AL. 1997). Auf welcher mechanistischen Basis die Bedeutung von aromatischen Einheiten im Huminstoff für die Sorption von PAK zu erklären ist, erscheint derzeit noch offen. GAUTHIER ET AL. (1987) erklärten die sorptionsfördernde Wirkung von aromatischen Strukturen im Huminstoff durch deren stärkere Polarisierbarkeit, die günstigere VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen mit PAK ermöglicht. Es werden aber auch spezifische Wechselwirkungen wie Charge-Transfer-Komplexe, in denen die PAK als Elektronendonatoren und die aromatischen Anteile im Huminstoff als Elektronenakzeptoren fungieren, diskutiert (PÜSCHEL 1996, KUKKONEN ET AL. 1990). KUKKONEN ET AL. (1990) untersuchten die Sorption von Benzo[a]pyren sowie von vier PCB an den verschiedenen, durch XAD-Chromatographie gewonnenen Fraktionen eines Huminstoffs, den hydrophoben Säuren, den hydrophoben Neutralstoffen sowie der hydrophilen Fraktion. Benzo[a]pyren zeigte die stärkste Sorption an der Fraktion der hydrophoben Säuren, während die PCB den größten Sorptionskoeffizienten an den hydrophoben Neutralstoffen aufwiesen. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund sehen KUKKONEN ET AL. (1990) in der Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen den Sorptiven und den Huminstoffen. Nach Ansicht der Autoren ist es denkbar, daß die elektronenreiche aromatische Struktur des Benzo[a]pyren Elektronen an die elektronenärmeren aromatischen Einheiten in der Fraktion der hydrophoben Säuren überträgt; das elektrophile PCB hingegen bevorzugt mit den elektronenreicheren Aromaten in der Fraktion der hydrophoben Neutralstoffe in Wechselwirkung tritt (KUKKONEN ET AL. 1990). Derartige spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen sollten mit einem Verteilungsmodell nicht zufriedenstellend zu beschreiben sein.

Die mechanistische Interpretation von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Huminstoffe sollte jedoch kritisch betrachtet werden, da Interkorrelationen zwischen den verschiedenen Huminstoffeigenschaften die Zuordnung der steigenden Sorptionsaktivität in einer Reihe verschiedener Huminstoffe zu einer bestimmten Huminstoffeigenschaft erschweren.

2.1.5 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen

Zu den bisher in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung von K_{DOC} -Werten gehören die Dialysemethode (CARTER & SUFFET 1982, MCCARTHY & JIMENEZ 1985, DE PAOLIS & KUKKONEN 1997), die Reversed Phase-Methode (RP-Methode; LANDRUM ET AL. 1984, EADIE ET AL. 1990, BRANNON ET AL. 1995), die Untersuchung der Löslichkeitserhöhung (CHIOU ET AL. 1986, HUNCHAK-KARIOUK ET AL. 1997, TANAKA ET AL. 1997), die Messung der Verflüchtigungsgeschwindigkeit in „Gas Purging“-Experimenten (HASSETT & MILICIC 1985, JOTA & HASSETT 1991, LÜERS & TEN HULSCHER 1996) sowie die Untersuchung der Fluoreszenzlöschung in Gegenwart gelöster Huminstoffe (GAUTHIER ET AL. 1986, 1987, SCHLAUTMAN & MORGAN 1993, KUMKE ET AL. 1994). Jede dieser Methoden weist Vor- und Nachteile auf, und einige der Methoden werden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit nach wie vor kontrovers diskutiert.

Die RP-Methode setzt eine selektive Retention des freien Sorptivs bei der Passage einer äquilibrierten Huminstoff-Sorptiv-Lösung über eine z.B. mit einem C18-Material gefüllte Säule voraus. Die Trennung von sorbiertem und freiem Sorptiv stellt jedoch eine Störung des Sorptionsgleichgewichtes dar. LANDRUM ET AL. (1984) sowie KUKKONEN und PELLINEN (1994) berichten, daß die RP-Methode niedrigere K_{DOC} -Werte liefert als Methoden, die keine Trennung von sorbiertem und freiem Sorptiv erfordern (Dialyse, Fluoreszenzlöschungsmethode). Eine mögliche Ursache dafür ist die Desorption von Sorbat aus dem Huminstoff infolge der Entfernung des freien Sorptivs (KUKKONEN & PELLINEN 1994). Darüber hinaus kann die Retention eines geringen Teils der gelösten Huminstoffe an dem RP-Material zu einer Unterschätzung des K_{DOC} -Wertes und zu einer scheinbaren Abhängigkeit des K_{DOC} -Wertes von der DOC-Konzentration führen (OZRETICH ET AL. 1995). Für die Dialyse ist ein ähnlicher Effekt zu erwarten, wenn kleine, aber dennoch sorptionsaktive Huminstoffmoleküle die Dialysemembran passieren.

Durch eine kinetische Auswertung von „Gas Purging“-Experimenten wird die Verringerung der Verflüchtigungsgeschwindigkeit in Gegenwart von gelösten Huminstoffen zur Bestimmung von K_{DOC} -Werten genutzt (HASSETT & MILICIC 1985, JOTA & HASSETT 1991, LÜERS & TEN HULSCHER 1996). Auf Grund der Entfernung von frei gelöstem Sorptiv aus der Lösung besteht bei dieser Methode ebenfalls die Gefahr der Störung des Sorptionsgleichgewichtes.

Methoden, die ohne Trennung von gebundenem und freiem Sorptiv arbeiten und damit keinen Einfluß auf das Sorptionsgleichgewicht ausüben, sind die Bestimmung der durch gelöste Huminstoffe hervorgerufenen Löslichkeitserhöhung und die Fluoreszenzlöschungsmethode. Die Methode der Löslichkeitserhöhung liefert

generell nur K_{DOC} -Werte für eine Sorptivkonzentration ($c_{\text{m,w}}=S_{\text{m}}$). Bei dieser Methode besteht die Gefahr der Bildung von Mikrokristallen bzw. Emulsionen, die zur Fehlervermeidung zuverlässig abzutrennen sind.

Die Fluoreszenzlöschungsmethode (FQT) besitzt eine hohe Empfindlichkeit, ist allerdings grundsätzlich auf die Untersuchung von fluoreszierenden Sorptiven beschränkt. Gleichzeitig ergeben sich bei dieser Methode Schwierigkeiten durch die Notwendigkeit der Korrektur des inneren Filtereffektes (GAUTHIER ET AL. 1986), das Vorliegen komplexer Lösmechanismen (dynamische und statische Löschung, PUCHALSKI ET AL. 1992) sowie durch die mögliche Photodegradation von Sorptiven (TILLER ET AL. 1997).

REBHUN ET AL. (1996) bewerteten von den bisher eingesetzten Methoden zur Bestimmung von K_{DOC} -Werten die Fluoreszenzlöschung als zuverlässigste Methode, gefolgt von der Dialyse.

Ein neuer Ansatz zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten hydrophober Verbindungen an gelösten Huminstoffen besteht in der Anwendung der Festphasen-Mikroextraktion (KOPINKE ET AL. 1995B, PÖRSCHMANN ET AL. 1997). Die Festphasen-Mikroextraktion (SPME), die von ARTHUR und PAWLISZYN (1990) eingeführt wurde, stellt eine einfache und lösungsmittelfreie Extraktionsmethode für organische Verbindungen dar.

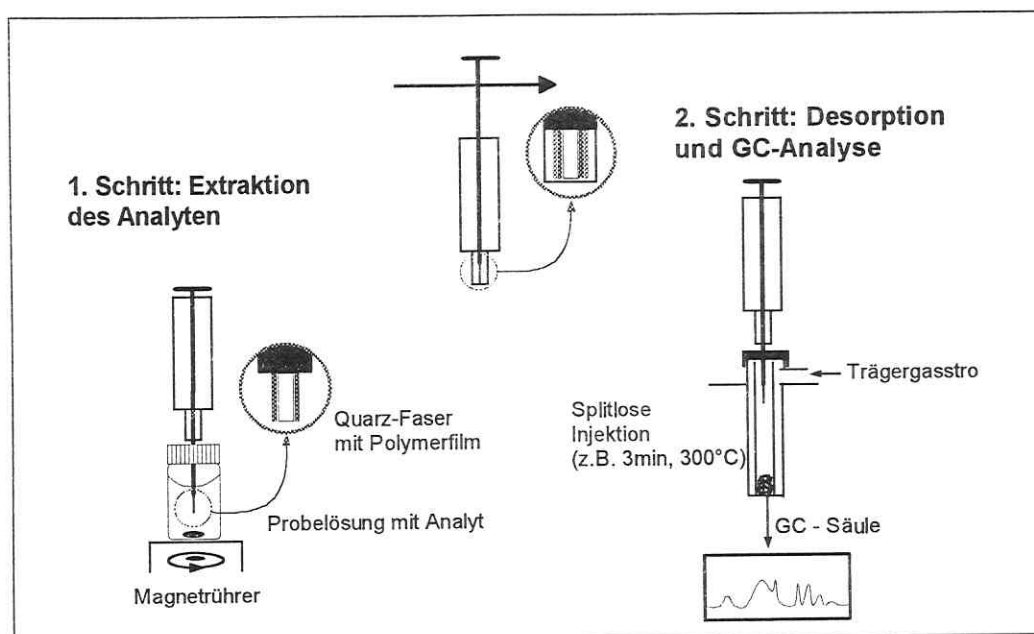


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung bei der Lösungs-SPME

Sie wird sowohl für die Extraktion von Analyten aus wäßrigen Lösungen (POTTER & PAWLISZYN 1994, CHOUDHURY ET AL. 1996, LANGENFELD ET AL. 1996) als auch aus der Gasphase (ZHANG & PAWLISZYN 1993, CHAI & PAWLISZYN 1995, BARTELT 1997) eingesetzt. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß organische Verbindungen durch einen unpolaren Polymerfilm, der auf einer Quarzfaser immobilisiert ist, absorbiert werden. Die Faser wird anschließend in die Nadel eines spritzen-ähnlichen SPME-Halters zurückgezogen, mit dessen Hilfe sie in den heißen Injektor eines Gaschromatographen eingeführt wird. Nach der thermischen Desorption der Analyten erfolgt die übliche GC-Analyse.

Als Polymerfilm kommt vor allem Polydimethylsiloxan (PDMS) zum Einsatz, das in mehreren Filmdicken kommerziell erhältlich ist. Die Empfindlichkeit der SPME ist für jeden Analyten spezifisch. Sie ist abhängig vom Verteilungskoeffizienten der Verbindung zwischen Polymerfilm und dem extrahierten Medium, dem Filmvolumen (V_F) sowie dem extrahierten Probevolumen. So wird die aus wäßriger Lösung extrahierte Stoffmenge des Analyten ($n_{m,F}$) durch folgende Gleichung beschrieben (LOUCH ET AL. 1992):

$$n_{m,F} = \frac{K_F \cdot V_F \cdot V_w \cdot c_{m,ges}}{K_F \cdot V_F + V_w} \quad (2.21)$$

Dabei stellt c_{ges} die Ausgangskonzentration des Analyten in der Lösung, K_F den Verteilungskoeffizienten des Analyten zwischen Polymerfilm und Wasser und V_w das Lösungsvolumen dar.

Wenn die infolge der Extraktion eintretende Abreicherung des Analyten aus der wäßrigen Lösung zu vernachlässigen ist ($K_F V_F \ll V_w$), so wird die extrahierte Analytmenge vom eingesetzten Probevolumen unabhängig ($n_{m,F} = K_F \cdot V_F \cdot c_{m,ges}$; LOUCH ET AL. 1992).

Die SPME bietet den Vorteil einer extremen Aufkonzentrierung des Analyten bei Entnahme einer minimalen Analytmenge. Unter der Annahme, daß nur frei gelöst vorliegende Sorptivmoleküle in Wechselwirkung mit dem Polymerfilm der SPME-Faser treten können, wendeten KOPINKE ET AL. (1995B) erstmals die SPME zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an partikulären und gelösten Huminstoffen an und erhielten erfolversprechende Ergebnisse. Da die Abreicherung des Analyten aus der Lösung durch Auswahl einer SPME-Faser mit geringer Filmdicke sowie Einsatz eines genügend großen Probevolumens minimal gehalten werden kann, sollte die SPME eine störungsfreie Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten an gelösten Huminstoffen erlauben. Das Verhältnis der Konzentration des frei gelösten Anteils des Sorptivs (m) in einer Huminstofflösung vor der SPME ($c_{m,w}$)

zur Konzentration nach der SPME ($c_{m,w'}$) kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden (PÖRSCHMANN ET AL. 1997):

$$\frac{c_{m,w}}{c_{m,w'}} = 1 + \frac{V_F \cdot K_F}{V_w + m_{DOC} \cdot K_{DOC}} \quad (2.22)$$

Dabei stellen V_w das Lösungsvolumen, m_{DOC} die Masse des in Form von gelöstem Huminstoff vorliegenden organischen Kohlenstoffs und K_{DOC} den Sorptionskoeffizienten des Sorptivs am Huminstoff dar. Die relative Verringerung der freien Konzentration des Sorptivs durch die SPME, x [mit $x = (c_{m,w} - c_{m,w'}) / c_{m,w}$], kann somit nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$x = \frac{V_F \cdot K_F}{V_w + m_{DOC} \cdot K_{DOC} + V_F \cdot K_F} \quad (2.23)$$

Ist der Sorptionskoeffizient einer Verbindung nicht bekannt, so kann die zu erwartende maximale Verringerung der Konzentration des frei gelösten Sorptivs mit Hilfe folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$x \leq \frac{V_F \cdot K_F}{V_w + V_F \cdot K_F} \quad (2.24)$$

So wird beispielsweise bei Verwendung einer 7 μ m-PDMS-Faser ($V_F = 2,6 \cdot 10^{-5}$ ml) zur Extraktion eines Sorptivs mit einem K_F -Wert von 100 000 aus 100 ml Huminstofflösung die Konzentration des frei in Wasser gelösten Anteils des Sorptivs um maximal 2,5% verringert.

Da das Prinzip der SPME auf einem Verteilungsprozeß zwischen der extrahierten Phase und dem Polymerfilm der Faser beruht, ist die Lage des Extraktionsgleichgewichtes (ausgedrückt im K_F -Wert) von der Aktivität des Analyten in der extrahierten Phase abhängig. Die Konzentration eines Analyten in einer wäßrigen Probe kann beispielsweise durch externe Kalibration der Methode mit Hilfe einer Standardlösung, in der der Analyt möglichst den gleichen Aktivitätskoeffizienten besitzt wie in der Probe, bestimmt werden.

Die Bestimmung von Sorptionskoeffizienten mit Hilfe der SPME beruht auf der Annahme, daß durch die SPME-Analyse der Huminstoff-Sorptiv-Lösung verbunden mit einer externen Kalibration (unter Verwendung einer wäßrigen Sorptivlösung mit gleichem pH-Wert und gleicher Ionenstärke, jedoch ohne Huminstoff) die Konzentration des frei gelösten Anteils des Sorptivs erhalten wird. Anhand der eingesetzten Konzentrationen an Sorptiv und Huminstoff sowie der experimentell bestimmten Konzentration des frei gelösten Anteils des Sorptivs kann ein Sorptionskoeffizient berechnet werden. Gesetzt den Fall, gelöste Huminstoffe würden neben dem Sorptionseffekt auch eine „Hydrophobierung“ der Lösungsphase und damit eine Erniedrigung des Aktivitätskoeffizienten von hydrophoben Sorptiven in der Lösungs-

phase hervorrufen, so würde dies ebenfalls in den mit Hilfe der SPME bestimmten Sorptionskoeffizienten eingehen. In dieser Hinsicht verhält sich die SPME ebenso wie die Dialysemethode sowie die Methode der Löslichkeitserhöhung. Diese Methoden beruhen auf der Auswertung eines Verteilungsprozesses in Gegenwart und Abwesenheit von gelösten Huminstoffen und liefern einen Sorptionskoeffizienten, der durch Aktivitäten bestimmt wird. Beispielsweise würde eine Hydrophobierung der Lösungsphase durch einen gelösten Huminstoff ebenso zu einer scheinbaren Erhöhung der Löslichkeit einer hydrophoben Verbindung führen wie die Sorption der Verbindung an dem Huminstoff.

Im Gegensatz dazu wird bei der Methode der Fluoreszenzlöschung (FQT) und der RP-Methode tatsächlich die Konzentration des frei gelösten Sorptivs bestimmt, so daß mit Hilfe dieser Methoden der konventionelle, durch Konzentrationen definierte K_{Doc} -Wert erhalten wird.

Nach CHIOU ET AL. (1986) ist es jedoch eher unwahrscheinlich, daß relativ geringe Konzentrationen an gelösten Huminstoffen die Solvatisierungseigenschaften des Wassers signifikant verändern. Es ist demnach zu erwarten, daß die verschiedenen Methoden (z.B. SPME gegenüber FQT) übereinstimmende K_{Doc} -Werte liefern.

Am besten geeignet für Sorptionsuntersuchungen an gelösten Huminstoffen sollte die Headspace-SPME sein, bei der die Faser nur in Kontakt mit den in der Gasphase vorliegenden flüchtigen Sorptiven kommt. Die Anwendung der Headspace-SPME für die Bestimmung von schwerflüchtigen Verbindungen, wie mehrkernigen PAK in wäßrigen Lösungen, erscheint jedoch problematisch. Für die Extraktion von PAK aus wäßrigen Lösungen wird vor allem die Lösungs-SPME eingesetzt (LANGENFELD ET AL. 1996). Für die Anwendung der Lösungs-SPME für Sorptionsuntersuchungen an gelösten Huminstoffen ist jedoch zunächst zu überprüfen, welche Einflüsse sich aus dem direkten Kontakt zwischen Faser und gelöstem Huminstoff ergeben.

2.2 Strukturelle Charakterisierung von Huminstoffen

Eine Strukturaufklärung im klassischen Sinn ist für Huminstoffe nicht möglich, da sie ein Stoffgemisch aus Makromolekülen darstellen, in denen heterogene Bausteine durch uneinheitliche Bindungen verknüpft sind (ZIECHMANN 1980). Dennoch wird versucht, die mit Hilfe der vielfältigen Untersuchungsmethoden gewonnenen Informationen in Strukturmodellen zu vereinigen, die zu einem besseren Verständnis der Eigenschaften und Wirkungen von Huminstoffen führen sollen. Als wesentliche Bausteine der Huminstoffe werden Phenole, Benzencarbonsäuren, Alkylaromaten, Fettsäuren, Alkane, Alkanole sowie mehr oder weniger veränderte Biomakro-

moleküle (z.B. Wachse, Proteine und Lignin) betrachtet (SONNENBERG ET AL. 1989, SAIZ-JIMENEZ 1996, SCHULTEN & SCHNITZER 1997). Die wichtigsten funktionellen Gruppen in Huminstoffen sind die Carboxyl- und Hydroxylgruppen, die den Huminstoffen den Charakter von Polyelektrolyten verleihen und ihr Lösungsverhalten bestimmen. Über die Frage der Verknüpfung der einzelnen Huminstoffbausteine wurden verschiedene Modelle entworfen. Die Vorstellungen reichen von vollständig kovalent verbundenen, stark quervernetzten Strukturen (SCHULTEN ET AL. 1991) bis hin zu lockeren Aggregaten, die durch schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden (SCHNITZER & KHAN 1972, WERSHAW 1989).

Die klassischen Methoden zur Strukturbestimmung organischer Substanzen sind für Huminstoffe nur sehr begrenzt anwendbar. Zu den Methoden, die zur summarischen Bestimmung verschiedener Struktureinheiten bzw. funktioneller Gruppen in Huminstoffen eingesetzt werden, gehören die UV-VIS- und die IR-Spektroskopie, die Kernresonanzspektroskopie (NMR) sowie die Säure-Base-Titration.

Aus den UV-VIS-Spektren von Huminstoffen kann anhand der spezifischen Extinktion im Bereich von 250-280 nm, in dem Elektronenübergänge in Polyenen und aromatischen Ringen angeregt werden, eine Aussage zum Gehalt an konjugierten Elektronensystemen gewonnen werden (GAUTHIER ET AL. 1987). Für diesen Parameter wurde bereits mehrfach eine Korrelation zum Sorptionsverhalten von Huminstoffen gefunden (GAUTHIER ET AL. 1987, TANAKA ET AL. 1997, CHIN ET AL. 1997). Daneben wird das Verhältnis der Absorption bei 465 nm zur Absorption bei 665 nm (E4/E6-Verhältnis) als Kenngröße für Huminstoffe betrachtet. Das E4/E6-Verhältnis korreliert jedoch gleichzeitig mit einer Reihe von Huminstoffeigenschaften (CHOUDHRY 1983), z.B. mit dem Molekulargewicht, der Aromatizität, dem Gehalt an freien Radikalen sowie der Acidität, so daß es eine relativ unspezifische Kenngröße darstellt.

Die ^{13}C - und die ^1H -NMR-Spektroskopie werden seit etwa 10 bis 15 Jahren verstärkt zur Identifizierung und Quantifizierung von Struktureinheiten in Huminstoffen eingesetzt (WILSON 1981, MALCOLM 1990, PRESTON 1996, COOK ET AL. 1996). Allerdings sind die Linienbreiten in NMR-Spektren von Huminstoffen infolge ihrer irregulären Struktur generell groß, so daß eher Banden als Linien erhalten werden. In bezug auf die Identifizierung einzelner Struktureinheiten besitzt die ^{13}C -NMR Spektroskopie auf Grund des günstigeren Verhältnisses zwischen Linienbreite und chemischer Verschiebung Vorteile gegenüber der ^1H -NMR. Aus der geringeren natürlichen Häufigkeit sowie der geringeren Empfindlichkeit der ^{13}C -Kerne resultieren jedoch sehr lange Aufnahmezeiten für ^{13}C -Spektren. Aus diesem Grund wird in jüngerer Zeit vor allem das CP-MAS-Verfahren (Cross-Polarization Magic Angle Spinning) für die Erzeugung von ^{13}C -Spektren angewendet, das eine drastische Verkürzung der

Aufnahmezeiten ermöglicht. Da die Signalintensität im ^{13}C -CP-MAS-Spektrum von mehreren Faktoren abhängig ist, gestaltet sich die Quantifizierung der C-Atome in den verschiedenen Bindungszuständen allerdings schwierig und ist u. U. mit umfangreichen Voruntersuchungen verbunden (PRESTON 1996, COOK ET AL. 1996).

Im Hinblick auf die Quantifizierung von Struktureinheiten, die für das Sorptionsverhalten von Huminstoffen relevant erscheinen, sollte die ^1H -NMR-Spektroskopie gut geeignet sein. Mit der ^1H -NMR werden zwar weniger gut aufgelöste, aber quantitativ auswertbare Spektren innerhalb kurzer Zeit erhalten, so daß der Vergleich einer größeren Zahl an Huminstoffen möglich wird. Das ^1H -NMR Spektrum liefert eine Aussage über die Verteilung der Protonen auf die verschiedenen Bindungszustände und erlaubt somit indirekt einen Rückschluß auf den Anteil verschiedener Strukturelemente im Huminstoff. Es ist anzunehmen, daß sorptionsaktive Bereiche im Huminstoff besonders durch wenig funktionalisierte (H-reiche) aromatische und aliphatische Strukturen gebildet werden. Diese werden durch das ^1H -Spektrum gut repräsentiert, so daß Maßzahlen auf Basis der Protonenverteilung für eine Korrelation zwischen Struktur und Sorptionsverhalten von Huminstoffen geeignet sein sollten. Eine Korrelation zwischen dem Sorptionsverhalten verschiedener Huminsäuren und ihrem Anteil an aromatischen Protonen wurde durch TANAKA ET AL. (1997) gefunden.

Während die spektroskopischen Methoden summarische Aussagen über die Struktur von Huminstoffen liefern, können durch die Kopplung thermischer Abbaureaktionen mit der Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) einzelne Strukturbausteine in Huminstoffen identifiziert werden. Die Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) sowie die Pyrolyse-Massenspektrometrie (Py-MS) wurden in zahlreichen Untersuchungen zur Strukturanalytik sowohl an isolierten Huminstoffen als auch an Böden angewendet (BRACEWELL ET AL. 1989, SCHNITZER & SCHULTEN 1992; SCHULTEN 1993, SAIZ-JIMENEZ 1996).

In der großen Mehrzahl der publizierten Arbeiten sind die Ergebnisse jedoch rein qualitativer Art: Pyrolyseprodukte werden identifiziert und ihr Anteil im Pyrolyse-gaschromatogramm halbquantitativ bewertet. Meist fehlt der Bezug der erhaltenen Signalintensitäten auf die eingesetzte Probemenge, obwohl eine Kalibration der Py-GC bzw. Py-GC/MS prinzipiell möglich ist. Ausbeuten an Pyrolyseprodukten können somit zumeist nicht berechnet werden. Eine derartige qualitative Herangehensweise kann jedoch zu Fehlinterpretationen führen, da keine Aussage darüber erhalten wird, ob die gefundenen Pyrolyseprodukte tatsächlich repräsentativ für das untersuchte Huminstoffpolymer sind. Es ist bekannt, daß der durch Pyrolyse zugängliche Anteil der organischen Substanz durch mehrere, unvermeidbar mit der

Methode verbundene Probleme eingeschränkt ist (DE LEEUW & HATCHER 1992, SAIZ-JIMENEZ 1994A, SAIZ-JIMENEZ ET AL. 1994):

- Die Verflüchtigung von Strukturbausteinen im Pyrolyseschritt wird durch die Bildung eines koksartigen Rückstands begleitet, der in der Pyrolyseeinheit zurückbleibt.
- Die thermische Degradation von Strukturbausteinen führt zur Bildung von CO₂, CO und H₂O sowie von defunktionalisierten organischen Produkten.
- Im Fall der Py-GC/MS wird der zugängliche Ausschnitt an Strukturbausteinen zusätzlich durch die Restriktionen des GC-Systems eingeschränkt.

Als eine Methode zur besseren Erfassung von polaren Polymerbausteinen hat in den letzten Jahren die Simultane Pyrolyse/Methylierung (SPyM) mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) eine weite Verbreitung gefunden (CHALLINOR 1991, SAIZ-JIMENEZ 1994B, MARTIN ET AL. 1994 und 1995). Mit Hilfe der SPyM konnten hydroxylierte und carboxylierte Strukturbausteine in Huminstoffen, wie z.B. Benzencarbonsäuren, nachgewiesen werden, die in der konventionellen Py-GC/MS defunktionalisiert und durch die GC diskriminiert werden (MARTIN ET AL. 1995, SAIZ-JIMENEZ 1994B). DE LEEUW und BASS (1993) konnten zeigen, daß TMAH in der SPyM nicht nur polare Pyrolyseprodukte methyliert, sondern vermutlich auf Basis einer thermisch unterstützten Chemolyse auch zur Bindungsspaltung (vor allem von Ester- und Ether-C-O-Bindungen) beiträgt. In einigen Arbeiten wurde berichtet, daß dieser Prozeß zu einer Steigerung der Ausbeute an aussagekräftigen Pyrolyseprodukten führt. SAIZ-JIMENEZ (1994A) erhielt durch SPyM einer Huminsäure im Vergleich zur konventionellen Pyrolyse eine 15-fach größere Menge an Pyrolyseprodukten. HATCHER und CLIFFORD (1994) ermittelten eine Steigerung um einen Faktor von 2 bis 4, doch ebenso wie SAIZ-JIMENEZ (1994A) geben sie keine absoluten Ausbeuten an Pyrolyseprodukten in bezug auf die eingesetzte Masse an organischer Substanz an.

In der Sektion Sanierungsforschung des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle GmbH (UFZ) durchgeführte Untersuchungen zur Quantifizierung der bei der konventionellen Pyrolyse sowie der SPyM entstehenden Pyrolyseprodukte (flüchtige organische Produkte, organischer Pyrolyserückstand, flüchtige anorganische Produkte) weisen jedoch darauf hin, daß durch die TMAH-Behandlung die Abspaltung von funktionellen Gruppen aus der organischen Substanz, die zur Freisetzung von anorganischen Produkten und zur Bildung eines Koksrückstandes führt, zwar mäßig reduziert, jedoch nicht signifikant unterdrückt werden kann. Beispielhaft seien folgende Resultate genannt:

- Intensiv mit TMAH vorbehandelte und in Anwesenheit von TMAH im Heliumstrom pyrolysierte Sedimentproben lieferten eine Ausbeute an GC-detektierbaren,

organischen Pyrolyseprodukten von $\leq 15\%$ der in der Probe vorhandenen organischen Substanz, verglichen mit einer Ausbeute von ca. 10% in der konventionellen Pyrolyse (KOPINKE 1996).

- Eine intensiv mit TMAH vorbehandelte und in Anwesenheit von TMAH im Hochvakuum pyrolysierte Fulvosäure lieferte einen Koksrückstand von $\geq 32\%$ der eingesetzten Probemenge (verglichen mit 41% ohne TMAH-Behandlung). Dieser Rückstand repräsentierte $\geq 62\%$ des organischen Kohlenstoffs der Fulvosäure (PÖRSCHMANN ET AL. 1996).
- Bei der konventionellen Pyrolyse einer kommerziellen Huminsäure wurden $33 \pm 7\%$ der eingesetzten organischen Substanz in Form von anorganischen Spaltprodukten (H_2O , CO , CO_2) und $43 \pm 5\%$ in Form von koksartigem Pyrolyserückstand detektiert (KOPINKE 1997). Für die SPyM nach Vorbehandlung mit TMAH betrug die Ausbeute an anorganischen Spaltprodukten für die gleiche Huminsäure $37 \pm 5\%$ und die Ausbeute an koksartigem Pyrolyserückstand $25 \pm 5\%$ der eingesetzten organischen Substanz. Da die bei der Pyrolyse verflüchtigte organische Substanz zusätzlich unspezifische Spaltprodukte enthält, bedeutet dies, daß mehr als 60% der organischen Substanz in nicht aussagekräftigen Produkten verlorengehen.

Die Anwendung von Pyrolyse-GC/MS sowie SPyM-GC/MS als Methoden zur Quantifizierung von Strukturbausteinen in Huminstoffen ist nur dann als sinnvoll zu betrachten, wenn sichergestellt werden kann, daß die mit diesen Methoden erhaltenen Produkte tatsächlich für die gesamte organische Substanz repräsentativ sind. Diese Voraussetzung ist jedoch offensichtlich unzureichend erfüllt. Insbesondere für die Quantifizierung von aromatischen Struktureinheiten in Huminstoffen erscheint die Pyrolyse wenig geeignet, da Alkylbenzene, Alkylphenole und Phenol unspezifische Pyrolyseprodukte darstellen, die während der Pyrolyse auch aus nicht-aromatischen Vorläufern (z.B. aus Fettsäuren und substituierten Polycarbonsäuren) gebildet werden können (BRACEWELL ET AL. 1989, SAIZ-JIMENEZ 1994A).

Dennoch stellt die Pyrolyse eine Methode dar, mit deren Hilfe wertvolle qualitative Informationen zu Strukturbausteinen in Huminstoffen erhalten werden können. Ein Vergleich der Pyrolyseprodukte, die für verschiedene natürliche Huminstoffe sowie für die anthropogenen Huminstoffe der Schwelwasserdeponie erhalten wurden, zeigte, daß die anthropogenen Huminstoffe höhere Ausbeuten an Benzendiolen und Phenolen liefern als natürliche Huminstoffe. Im Gegensatz dazu werden Alkylfurane sowie Methoxyphenole, die Marker für Polysaccharid- bzw. Ligninstrukturen darstellen, im Fall der anthropogenen Huminstoffe in geringerer Intensität detektiert als für natürliche Huminstoffe (PÖRSCHMANN ET AL. 1996). Der Bildungsweg für die huminstoffähnlichen Makromoleküle der Schwelwasserdeponie wird in

Autoxidationsreaktionen von Mono- und Polyphenolen bzw. Alkylphenolen gesehen, die die Hauptkontaminanten des Wassers sowie des Sedimentes der Deponie darstellen¹⁾ (WIEßNER ET AL. 1993). Die Befunde der thermoanalytischen Untersuchungen stützen diese Hypothese.

Die Kombination der SPyM (bei 500°C) mit einer nachfolgenden Pyrolyse des verbleibenden Rückstandes bei 800°C ergab, daß der größte Teil der aliphatischen Strukturen in den anthropogenen Huminstoffen des Sedimentes der Schwelwasserdeponie über C-O-Bindungen in das Polymer eingebunden ist, während ca. 20% der langen aliphatischen Ketten C-C verknüpft vorliegen (PÖRSCHMANN ET AL. 1996). Die Vorläufer der aliphatischen Strukturen in den Schwelvollert-Huminstoffen bilden demnach vor allem Fettsäuren. Nach MANGOLD ET AL. (1973) waren Fettsäuren neben den phenolischen Komponenten ebenfalls typische Inhaltstoffe der Braunkohleschwelabwässer.

2.3 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen

Die fast unendliche Variationsbreite der Verknüpfung von Einzelbausteinen führt im Prozeß der Humifizierung zu organischen Makromolekülen mit einer sehr breiten Molekulargewichtsverteilung (ZIECHMANN 1980). Die experimentellen Befunde weisen im allgemeinen auf eine polydisperse Verteilung hin, die im hochmolekularen Bereich asymptotisch ausklingt (REN ET AL. 1996). In der Literatur wurde über Molmassen von wenigen 100 Da bis über 100 000 Da berichtet (AIKEN & MALCOLM 1987, WANG ET AL. 1990, CHIN & GSCHWEND 1991, CHIN ET AL. 1994, SCHIMPF & PETTEYS 1997, ASTER ET AL. 1996, FRANCIOSO ET AL. 1996). Dabei ist jedoch fraglich, ob die scheinbar sehr hohen Molekulargewichte tatsächlich einzelnen Molekülen zuzuordnen sind oder eher durch Molekül ASSOZiate hervorgerufen wurden. Nach ZIECHMANN (1980) dürfte der wahrscheinlichste Bereich zwischen 1000 und 10 000 Da liegen. Das eingesetzte Methodenspektrum zur Bestimmung von Molekulargewichten von Huminstoffen ist vielfältig, doch jede dieser Methoden weist spezifische Vor- und Nachteile auf. Methoden, die auf einer Messung der kolligativen Eigenschaften beruhen, wie die Kryoskopie oder die Dampfdruckosmometrie, liefern ein Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung. Problematisch für diese Methoden ist, daß die durch Dissoziation von funktionellen Gruppen der Huminstoffe entstehenden Protonen ebenfalls in das Meßergebnis eingehen. Dieser Beitrag muß entweder rechnerisch korrigiert oder durch Verwendung organischer Lösungsmittel mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten unterdrückt werden (AIKEN & MALCOLM 1987).

¹⁾ Der Gehalt an wasserdampfvlüchtigen Phenolen betrügt im Tiefenwasser der Deponie ca. 200 mg/l und im Sediment 300-400 mg/l (nach WIEßNER ET AL. 1993).

Aussagen über Molekulargewichtsverteilungen, die für stark polydisperse Systeme weitaus aufschlußreicher sind als mittlere Molekulargewichte, können durch Messung der kolligativen Eigenschaften nicht erhalten werden.

Sollen Methoden, wie die Ultrafiltration, die Gelpermeationschromatographie (GPC) oder die HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography), die auf einer Größenfraktionierung beruhen, zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen eingesetzt werden, so ist eine Kalibration mit Hilfe geeigneter Standardsubstanzen gleicher oder ähnlicher Konformation notwendig. Dies gestaltet sich im Fall von Huminstoffen jedoch schwierig, so daß diese Methoden zwar mehr oder weniger gut für den Vergleich von unter identischen Bedingungen erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen verschiedener Huminstoffe geeignet sind, kaum jedoch zur Bestimmung absoluter Molekulargewichte. Darüber hinaus treten weitere Probleme durch sogenannte „Nicht-Ausschluß“-Effekte auf, die durch Wechselwirkungen zwischen Huminstoff und Trennmedium hervorgerufen werden (CHIN & GSCHWEND 1991, BUFFLE & LEPPARD 1995).

Die FFF (Field Flow Fractionation) bietet gegenüber den chromatographischen Methoden den Vorteil, daß die Retentionszeiten direkt in Beziehung zu physikalischen Parametern der Analytmoleküle stehen. In der FFFF (Flow Field Flow Fractionation), die bereits für die Charakterisierung von Huminstoffen eingesetzt wurde (BECKETT 1989, SCHIMPF & PETTEYS 1997), ist dieser Parameter der Diffusionskoeffizient der Analytmoleküle, der dem hydrodynamischen Radius des Moleküls umgekehrt proportional ist. Diese charakteristische Eigenschaft der Huminstoffmoleküle kann somit direkt aus der Retentionszeit abgeleitet werden. Für die Bestimmung von Molekulargewichten ist jedoch ebenfalls eine Kalibration mit Hilfe von Standardsubstanzen notwendig. Der wesentliche Nachteil der FFFF ist derzeit noch darin zu sehen, daß auf Grund der Maximaldrücke für die kommerziell angebotenen Apparaturen der Molekulargewichtsschnitt der Cross-Flow-Membran nicht genügend verringert werden kann, um den Verlust von Molekülen unter 1kDa zu verhindern (SCHIMPF & PETTEYS 1997).

Im Gegensatz zu den auf Molekülgrößentrennungen beruhenden Methoden (GPC, Ultrafiltration, FFF) stellt die Massenspektrometrie unter Verwendung geeigneter Ionisierungstechniken eine Methode zur direkten Bestimmung von absoluten Molekulargewichten dar. Die in der konventionellen Massenspektrometrie üblichen Ionisierungsmethoden sind für die Erzeugung von intakten Molekülionen aus Huminstoffen allerdings nicht anwendbar. Die Entwicklung von schonenden Desorptions- und Ionisationsmethoden auf Basis der Laseranregung zeigte hier jedoch neue Wege auf (KENWORTHY & ASHTON 1994, RICE & WEIL 1994, NOVOTNY ET AL. 1995). Die matrixunterstützte Laserdesorptions-Flugzeit-Massenspektrometrie

(MALDI-TOF-MS¹⁾) stellt eine relativ neue, schnelle Mikromethode zur Charakterisierung von natürlichen wie synthetischen Polymeren mit Molekulargewichten bis 500 000 Da dar. Sie wurde bisher erfolgreich zur Bestimmung von absoluten Molekulargewichten von Proteinen, Peptiden, Kohlenhydraten und Lignin sowie synthetischen Polymeren eingesetzt (BICKE & METZGER 1993, FAVRETTO ET AL. 1994, HARVEY ET AL. 1994, DEY ET AL. 1995). Vorteile der MALDI-Methode sind ihre Anwendbarkeit für polare Analyten und die nahezu ausschließliche Erzeugung von einfach geladenen Ionen (DEY ET AL. 1995). Erste Ergebnisse zur Anwendung der MALDI-TOF-MS auf organische Makromoleküle mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung wie Fulvin- und Huminsäuren wurden in jüngerer Zeit publiziert (KENWORTHY & ASHTON 1994). KENWORTHY und ASHTON (1994) berichteten, daß die für eine Huminsäure beobachtete Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit von der verwendeten Laserenergie völlig verändert wurde. Als Ursachen dafür werden Fragmentierungs- und Aggregationsphänomene diskutiert. Klare Aussagen zur Molekulargewichtsverteilung der Huminstoffe konnten jedoch nicht abgeleitet werden.

¹⁾ Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Verwendete Huminstoffe

Die in dieser Arbeit untersuchten Huminsäuren (HA) und Fulvosäuren (FA) sind zusammen mit Angaben zu ihrer Herkunft und der im folgenden verwendeten Kurzbezeichnung in Tab. 3.1 aufgeführt.

Die Bodenhuminsäuren (H8-, H10- und H13-HA) wurden durch Herrn Dr. H. Kupsch (Universität Leipzig, Institut für Geophysik und Geologie) zur Verfügung gestellt. Die Huminsäure H10-HA entstammt dem Ah-Horizont und die Huminsäure H13-HA aus dem Bv-Horizont eines Standortes im Auewald Bitterfeld-Greppin, während die Huminsäure H8-HA aus Boden des sauren Erzgebirgshochmoores Kleiner Kranichsee (Westliches Erzgebirge) isoliert wurde. Die verwendete Methode entspricht weitgehend der von der IHSS vorgeschlagenen Isolierungsprozedur (KRÜGER 1995).

Desweiteren wurden Referenzhuminstoffe aus dem DFG-Schwerpunktprogramm „Refraktäre organische Säuren in Gewässern“ (ROSIG) in die Untersuchungen einbezogen. Dazu gehören die aus dem Wasser eines Braunwassersees (Hohlohsee, Nordschwarzwald) isolierte Huminsäure (HO10-HA) sowie Fulvosäure (HO10-FA). Außerdem wurden die aus dem Oberflächenwasser der Braunkohleschwelwasserdeponie Schwelvollert (Kreis Weißenfels, Sachsen-Anhalt) gewonnenen Referenzhuminstoffe verwendet. Diese tragen innerhalb des ROSIG-Verbundprojektes die Bezeichnungen SV1-HA bzw. SV1-FA, werden jedoch zur besseren Übersicht in dieser Arbeit mit den Kurzbezeichnungen SV-OW-HA bzw. SV-OW-FA versehen. Alle Referenzhuminstoffe des ROSIG-Verbundprojektes werden nach der von der IHSS vorgeschlagenen Methode mit Hilfe von XAD-8 aus den entsprechenden Rohwasserproben isoliert (DFG 1995).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Isolierung von Humin- und Fulvosäuren aus dem Tiefenwasser und dem Sediment der Braunkohleschwelwasserdeponie Schwelvollert durchgeführt. Die Isolierung der Humin- und Fulvosäure aus dem Tiefenwasser des Schwelvollert erfolgte nach der Methode von WIENHOLD UND HANSCHMANN (1991). Zunächst wurden 15 l Tiefenwasser über einen 0,45 µm-Membranfilter (Celluloseacetat) filtriert. Anschließend wurde durch Zugabe von konzentrierter HCl ein pH-Wert von 2,0 eingestellt und die Lösung auf eine mit XAD-8 gefüllte Säule gegeben (Supelite DAX-8; Supelco; vorbehandelt nach der Vorschrift in LEENHEER 1981). Die nichtadsorbierten Bestandteile des Tiefenwassers wurden durch Nachwaschen mit 0,01 M HCl entfernt. Die Elution der an XAD-8 adsorbierten Humin- und Fulvosäure

erfolgte mit 0,1 M NaOH. Um die Huminsäure auszufällen, wurde das Eluat mit konzentrierter HCl auf einen pH-Wert von 1 gebracht. Die Huminsäure wurde abfiltriert, mit 0,1 M HCl und wenig deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet. Das Filtrat enthielt die bei allen pH-Werten lösliche Fulvosäure. Es wurde mit 0,1 M NaOH auf einen pH-Wert von 2 gebracht und anschließend erneut über eine XAD-8 Säule gegeben. Die Nachwäsche und Elution erfolgten wie bereits beschrieben. Um die Fulvosäure in die H-Form zu überführen, wurde das Eluat über eine Kationenaustauschersäule (Dowex®-50W, Sigma-Aldrich) gegeben. Die gewonnene Fulvosäure wurde gefriergetrocknet.

Tab. 3.1: Verwendete Huminstoffe

Kurzbezeichnung	Herkunft
Roth-HA	kommerzielle Huminsäure, Fa. Carl Roth GmbH
HO10-HA	Hohlohsee (Braunwassersee, Nordschwarzwald)
HO10-FA	Hohlohsee (Braunwassersee, Nordschwarzwald)
H8-HA	Boden des sauren Erzgebirgshochmoores Kleiner Kranichsee (Oberes Westerbirge)
H10-HA	Auewaldboden (Ah-Horizont, Industriegebiet Bitterfeld/Greppin)
H13-HA	Auewaldboden (Bv-Horizont, Industriegebiet Bitterfeld/Greppin)
SV-Sed-HA	Sediment der Schwelwasserdeponie Schwelvollert
SV-Sed-FA	Sediment der Schwelwasserdeponie Schwelvollert
SV-TW-HA	Tiefenwasser (15 m Tiefe) der Schwelwasserdeponie Schwelvollert
SV-TW-FA	Tiefenwasser (15 m Tiefe) der Schwelwasserdeponie Schwelvollert
SV-OW-HA	Oberflächenwasser (0,5 m Tiefe) der Schwelwasserdeponie Schwelvollert
SV-OW-FA	Oberflächenwasser (0,5 m Tiefe) der Schwelwasserdeponie Schwelvollert

Für die Isolierung der Humin- und Fulvosäure aus dem Schwelvollert-Sediment wurde weitgehend die von der IHSS vorgeschlagene Prozedur für die Isolierung von Humin- und Fulvosäuren aus Boden nachgearbeitet (IHSS 1981, zitiert in KUWATSUKA ET AL. 1992). 1 kg getrocknetes und gesiebtes Sediment wurden mit 10 l 0,1 M HCl versetzt und mit 1 M HCl auf einen pH-Wert von 2 gebracht. Nach Schütteln über einen Zeitraum von 1 h wurde zentrifugiert. Der Überstand enthielt

die in der Vorschrift mit FA-1 gekennzeichnete Fulvosäure-Fraktion. Das Zentrifugat wurde mit 1 N NaOH neutralisiert und mit 15 l 0,1 M NaOH aufgeschlämmt. Nach Schütteln (4 h) und Stehenlassen über Nacht (unter N₂) wurde erneut zentrifugiert. Um die Huminsäure auszufällen wurde der Überstand mit 6 M HCl auf einen pH-Wert von 1 gebracht. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die ausgefallene Huminsäure abzentrifugiert. Der Überstand enthielt die in der Vorschrift als FA-2 gekennzeichnete Fulvosäure-Fraktion.

Die gewonnene Huminsäure wurde in wenig KOH-/KCl-Lösung (0,1 M KOH; 0,3 M KCl) wieder gelöst und zentrifugiert (Abtrennen von Tonpartikeln). Aus dem Überstand wurde mit 6 N HCl erneut die Huminsäure ausgefällt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde zweimal mit HCl/HF (0,05 M HCl; 0,15 M HF) behandelt (Schütteln über Nacht) und anschließend gegen deionisiertes Wasser dialysiert (Spectra/Por[®] Celluloseestermembran mit einer Ausschlußgrenze von 1000 Da, Fa. Roth) bis im Dialysat kein Cl⁻ mit AgNO₃-Lösung mehr nachweisbar war. Nach Einengen am Rotationsverdampfer bei 50°C wurde die Huminsäure gefriergetrocknet.

Ein Aliquot der auf diese Weise isolierten Huminsäure (1 g) wurde zweimal mit jeweils 100 ml n-Hexan/Ethanol (1:1) für jeweils ca. 3 h am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Huminsäure abfiltriert und über 2 h bei 90°C im Trockenschrank sowie über mehrere Tage an der Luft getrocknet. Für die Sorptionsuntersuchungen wurde die auf diese Weise vorbehandelte Huminsäure eingesetzt.

Die Fulvosäure-Fraktionen FA-1 und FA-2 wurden zunächst getrennt über die XAD-8-Säule (vorbehandelt nach LEENHEER, 1981) gegeben, wobei mit 0,01 M HCl nachgewaschen und mit 0,1 N NaOH eluiert wurde. Die Eluate wurden mit einer HCl-/HF-Lösung (6 M HCl und 46,5% HF) auf einen pH-Wert von 1 gebracht und anschließend vereinigt. Die Fulvosäurelösung wurde ein weiteres Mal über die XAD-8-Säule gegeben. Die eluierte Fulvosäure wurde über einen Kationenaustauscher (Dowex[®]-50W, Sigma-Aldrich) in die H-Form überführt und danach gefriergetrocknet.

In Vorversuchen zum Einfluß von gelösten Huminstoffen sowie huminstoffähnlichen Makromolekülen auf die SPME-Analytik wurden weiterhin ein Hydrochinonpolymer, das durch Luftoxidation von 1,4-Hydrochinon im alkalischen Medium erhalten wurde (HASSE 1995), sowie die Huminsäure der Firma Aldrich eingesetzt.

3.2 Analytische Charakterisierung der Huminstoffe

3.2.1 Elementaranalyse und Kohlenstoffbestimmung

Huminstoffe weisen bei Raumtemperatur Wassergehalte von ca. 5 bis 7% auf. Da sich der Wassergehalt nach einer Trocknung sehr schnell wieder einstellt, sind getrocknete Huminstoffproben nur schwerlich direkt einer Elementaranalyse zuzuführen (ABBT-BRAUN ET AL. 1990). Es wurden deshalb, wie von ABBT-BRAUN ET AL. (1990) vorgeschlagen, lufttrockene (nicht vorgetrocknete) Huminstoffproben, deren Wassergehalt genau bestimmt wurde (nach DIN 38414 Teil 2), für die Elementaranalyse eingesetzt. Die für die einzelnen Elemente erhaltenen Massenanteile wurden anschließend um den Wassergehalt der Proben korrigiert. Die Elementaranalyse für die Elemente C, H, N und S wurde mit Hilfe des Mikroanalysators CHN 932 der Firma LECO in der Sektion Analytik des UFZ durchgeführt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Huminstoffproben erfolgte mit dem Kohlenstoffanalysator C-Mat 5500 der Firma Ströhlein. Das Prinzip der Methode beruht auf einer schnellen Aufheizung der Probe in einer reinen Sauerstoffatmosphäre (innerhalb von 1 min auf 900°C, 10 min bei 900°C). Die dabei entstehenden Produkte werden an einem Katalysator (Kupferoxid) vollständig zu Kohlendioxid umgesetzt, dessen Menge durch einen NDIR-Gasanalysator bestimmt wird. Der bei der Verbrennung verbleibende Rückstand wurde nach dem Abkühlen ausgewogen. Durch Bezug der Masse des verbliebenen Rückstandes auf die eingesetzte Probemenge wurde der Aschegehalt der Huminstoffprobe bestimmt.

Für die Berechnung der stoffmengenbezogenen Elementverhältnisse sowie des Elementgehaltes an Sauerstoff in den verschiedenen Huminstoffen wurden die eigenen, mit Hilfe des Kohlenstoffanalysators ermittelten Werte für den Gehalt an Kohlenstoff verwendet. Der Gehalt an Sauerstoff wurde aus der Differenz der ermittelten Gehalte an C, H, N und S sowie des Aschegehaltes (jeweils in Ma% der trockenen Probe) zu 100% berechnet.

3.2.2 Säure-Base-Titration

Die Titrationsen erfolgten mit einem Titrierautomat (TitroLine Alpha) der Firma Schott. Jeweils 5 mg der vorgetrockneten Huminstoffprobe wurden mit 4 ml 0,1 M NaOH und 2 ml deionisiertem Wasser versetzt und gerührt. Nachdem sich die Probe vollständig gelöst hatte, wurden 5 ml 0,1 M HCl zugegeben und die Lösung zunächst auf einen pH-Wert von 2,6 vortitriert. Anschließend wurde die Probe in Schritten von 0,006 ml mit 0,1 M NaOH bis zu einem pH-Wert von 11 titriert. Vor und während der Titration

wurde die Lösung mit N₂ gespült. Für die Blindwerttitration wurde analog eine Lösung aus 4 ml 0,1 M NaOH, 2 ml Wasser und 5 ml 0,1 M HCl hergestellt. Diese wurde auf einen pH-Wert von 2,6 eingestellt und unter identischen Bedingungen wie die Huminstoffprobe titriert. Aus der Differenz zwischen Blindwert- und Meßwertkurve kann die Protonenkapazität bis zu einem bestimmten pH-Wert ermittelt werden. Für die Berechnung der Carboxyl-Acidität wurde der Mehrverbrauch in der Huminstoff-Lösung im pH-Bereich von 3 bis 7,5 zu Grunde gelegt, für die Berechnung des Gehaltes an phenolischen OH-Gruppen der Mehrverbrauch im pH-Bereich von 7,5 bis 10,3.

3.2.3 UV-VIS-Spektrometrie

Für die Aufnahme der UV-VIS-Spektren der Huminstoffe wurden jeweils ca. 1,5 mg Huminstoff in 25 ml 0,05 M NaHCO₃ gelöst (pH-Wert=8). Anschließend wurde die Extinktion der Huminstofflösungen im Bereich 190-520 nm mit einem UV-VIS-Spektrometer der Firma Varian (Cary 3) vermessen.

3.2.4 ¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren von H8-HA, H10-HA, H13-HA, SV-TW-HA, SV-TW-FA, SV-Sed-HA, SV-Sed-FA und Roth-HA wurden mit einem Varian Unity 400 NMR-Spektrometer bei 400 MHz aufgenommen. Es wurden Lösungen der über Phosphorpentoxid getrockneten Huminstoffe in 0,5 M NaOD (100% D₂O) mit einer Huminsäurekonzentration von 40 mg/ml hergestellt und am selben Tag vermessen. Folgende Parameter wurden zur Spektrenaufnahme verwendet: Frequenz: 399,95 MHz; Akquisitionszeit: 3,74 s; Pulsweite: 30°, *relaxation delay*: 3 s; Anzahl der Scans: 120. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit GRAMS/386™ (Galactic Industries Corporation).

Die ¹H-NMR-Spektren der ROSIG-Referenzhuminstoffe SV-OW-HA, SV-OW-FA, HO10-HA und HO10-FA wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. H.-D. Lüdemann (Institut für Biophysik und physikalische Biochemie, Universität Regensburg) zur Verfügung gestellt. Bis auf SV-OW-HA wurden alle Huminstoffproben nach einem H/D-Austausch in 0,1 M NaOD (100% D₂O) aufgenommen. SV-OW-HA wurde in 0,1 M NaOD (99,8% D₂O) gelöst. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem NMR-Spektrometer der Firma Bruker (MSL-300). Folgende Aufnahmebedingungen wurden verwendet: Frequenz: 300 MHz; Akquisitionszeit: 204,8 ms; Pulsweite: 90°, *relaxation delay*: 25 ms; Anzahl der Scans: 512. Im Fall der Probe SV-OW-FA wurde

zur Unterdrückung des Restprotonensignals des Wassers ein *inversion recovery* Pulsprogramm verwendet (180° Puls - 2,54 s Wartezeit - 90° Puls).

3.2.5 MALDI-TOF-MS

Die Untersuchungen wurden mit einem linearen Flugzeitmassenspektrometer (Kompact MALDI 1) der Firma Shimadzu durchgeführt. Das Gerät war mit einem Stickstofflaser ausgestattet, der folgende Parameter aufwies: Wellenlänge 337nm, Pulsdauer 3 ns, Energiepuls 200 µJ. Die eingebrachte Laserenergie konnte durch einen Dichtefilter über 0-180 Skalenteile (Skt) kontinuierlich abgeschwächt werden. Die Proben wurden jeweils mit insgesamt 250 Schüssen abgerastert. Die erhaltenen Spektren wurden anschließend gemittelt und geglättet. Die Bestimmung der Molekulargewichtsbereiche erfolgte nach Mittelung und Glättung der erhaltenen Spektren sowie anschließender Untergrundsubtraktion unter Ausnutzung der geräteeigenen Software. Zur Kalibration des Flugzeitmassenspektrometers wurden Rinderserum-Albumin und Insulin benutzt.

Die untersuchten Huminsäuren (H8-HA, H10-HA, H13-HA, SV-TW-HA) wurden mit wenig 0,1 M NaOH gelöst und anschließend in 0,1%iger Trifluoressigsäure (TFA)/Ethanol (1:1) aufgenommen. Weiterhin wurden durch Mehrstufenultrafiltration gewonnene Fraktionen der aquatischen Huminstoffe des Venner Moors (Münsterland) und des Hohlohsees untersucht¹⁾. Diese wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Insulin und Rinderserum-Albumin wurden in 0,1% TFA/Ethanol (1:1) gelöst.

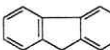
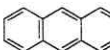
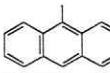
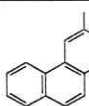
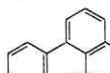
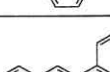
Als Matrices wurden Sinapinsäure, Dihydroxybenzoesäure, 9-Nitroanthracen, 5-Methoxysalicylamid sowie 3-Hydroxypicolinsäure verwendet. Die Proben wurden folgendermaßen präpariert: 0,5 µl Matrixlösung (10 mg/ml in 0,1% TFA/Ethanol, 1:1) wurden auf einen Edelstahlprobenträger gebracht und luftgetrocknet. Auf die trockene Matrix wurden 0,5 µl Probelösung aufgetragen. Nach erneutem Trocknen wurde die Probe mit 0,5 µl Matrixlösung bedeckt. Für die Untersuchung der Huminsäuren wurde im Allgemeinen ein Masseverhältnis Matrix/Analyt von 10:1 verwendet.

¹⁾ Die Ultrafiltrate der durch XAD-Chromatographie isolierten Huminstoffe wurden von Prof. Dr. P. Burba (Universität Dortmund) zur Verfügung gestellt; zur Gewinnung der Proben siehe ASTER (1996).

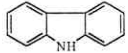
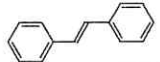
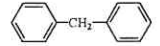
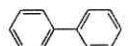
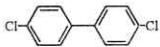
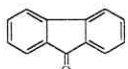
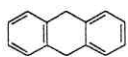
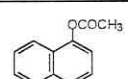
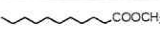
3.3 Sorptionsuntersuchungen an gelösten Huminstoffen

3.3.1 Verwendete Sorptive

Tab. 3.2.: Löslichkeiten (S_m) und K_{ow} -Werte der verwendeten organischen Verbindungen

Nr.	Strukturformel	Name	Kurzbezeichnung	$\lg K_{ow}$	S in mg/l
1		Naphthalin	NAPH	3,30 ^{[1], [2]}	33 ^[3]
2		2-Methylnaphthalin	2-MN	3,86 ^[1]	25 ^[3]
3		Acenaphthylen	ACY	3,94 ^[4]	16 ^[4]
4		Acenaphthen	ACE	3,92 ^[1]	3,6 ^[3]
5		Fluoren	FLUO	4,18 ^{[1], [2]}	1,7 ^[3]
6		Anthracen	ANTHR	4,45 ^{[1], [2], [5]}	0,08 ^[3]
7		9-Methylantracen	9-MA	5,07 ^{[2], [4]}	0,26 ^[3]
8		Phenanthren	PHEN	4,46 ^{[2], [4], [5]}	1,1 ^[3]
9		2-Methylphenanthren	2-MP	4,86 ^[4]	0,28 ^[3]
10		Fluoranthren	FLTH	5,16 ^[1]	0,23 ^[3]
11		Pyren	PYR	5,18 ^{[5], [6]}	0,13 ^[3]
12		Benz[a]anthracen	BA	5,91 ^{[7], [8]}	0,014 ^[3]
13		Dibenzofuran	DBF	4,12 ^[1]	4,2 ^[4]
14		Dibenzothiophen	DBT	4,38 ^[1]	0,53 ^[3]

Fortführung von Tab. 3.2

15		Carbazol	CAZ	3,72 ^[1]	0,9 ^[3]
16		trans-Stilben	STILB	4,81 ^[1]	0,29 ^[3]
17		Diphenylmethan	DPM	4,14 ^[1]	14 ^[3]
18		Biphenyl	BP	3,98 ^[4]	7,55 ^[3]
19		4,4'- Dichlorbiphenyl	4,4'-PCB	5,33 ^{[7],[8]}	0,06 ^[4]
20		9-Fluorenol	FLUON	3,58 ^[1]	4-25 ^[ber.]
21		9,10-Dihydro- anthracen	DHA	4,25 ^[1]	1-4 ^[ber.]
22		α-Naphthylacetat	NAAC	2,78 ^[1]	100- 250 ^[ber.]
23		Undecansäure- methylester	UME	4,8-4,9 ^[ber.]	3-10 ^[ber.]
24		1- Methylnaphthalin	1-MN	3,87 ^[1]	28 ^[3]
25		n-Heptan	n-C6	4,66 ^[1]	2,96 ^[9]
26		n-Octan	n-C8	5,18 ^[1]	0,66 ^[3]
27		iso-Octan (2,2,4- Trimethylpentan)	iso-C8	4,8 ^[ber.]	2 ^[ber.]
28		n-Nonan	n-C9	5,7 ^[ber.]	0,17 ^[10]
29		n-Decan	n-C10	6,2 ^[ber.]	0,05 ^[3]
30		n-Undecan	n-C11	6,7 ^[ber.]	0,015 ^[int.]

^[1] MedChem96 database (LEO 1996)

^[2] POMONA COLLEGE (1984)

^[3] AQUASOL dATABASE (YALKOWSKI UND DANNENFELSER 1990)

^[4] Physprop Database (BEAUMAN UND HOWARD 1995)

^[5] U.S. EPA (1989)

^[6] MILLER ET AL. (1985)

^[7] SCHWARZENBACH ET AL. (1993)

^[8] GÜSTEN ET AL. (1991)

^[9] HANSCH ET AL. (1968)

^[10] NELSON UND JURS (1994)

[ber.] berechnet nach SCHÜÜRMAN ET AL. (1997)

[int.] interpoliert entsprechend der Löslichkeiten der homologen Reihe der n-Alkane

Tab. 3.2. enthält eine Zusammenstellung aller eingesetzten Sorptive, deren Wasserlöslichkeiten (S) und die für Korrelationen bzw. Berechnungen verwendeten K_{OW} -Werte der Verbindungen.

Es ist anzumerken, daß für Verbindungen mit $\lg K_{OW} > 5$ zwischen den in verschiedenen Datenbanken angegebenen K_{OW} -Werten Unterschiede von bis zu 0,3 logarithmischen Einheiten bestehen, obwohl es sich dabei jeweils um empfohlene Werte handelt, d.h. solche die von den Autoren der jeweiligen Datenbank im Hinblick auf die zuverlässigste experimentelle Bestimmungsmethode ausgewählt wurden. Beispielsweise werden für den $\lg K_{OW}$ -Wert für Pyren Werte von 4,88 (MedChem96 database, LEO 1996) bzw. 5,18 (U.S. EPA 1989) angegeben. Die Auswahl der K_{OW} -Werte für die in dieser Arbeit durchgeführten Korrelationen und Berechnungen erfolgte unter Berücksichtigung der Aktualität der Datenbank, durch Überprüfung der Übereinstimmung zwischen mehreren Datenbanken und Vergleich mit K_{OW} -Werten, die auf Basis empirischer Korrelationen (Molecular Connectivity Index) erhalten wurden (GÜSTEN ET AL. 1991). Für die Ergebnisse von Korrelationen bzw. Berechnungen auf Basis der K_{OW} -Werte ist die für Verbindungen mit $\lg K_{OW} > 5$ bestehende Unsicherheit der K_{OW} -Werte zu berücksichtigen.

Lösungen der folgenden ^{14}C -markierten Verbindungen wurden durch Herrn Dr. F.-D. Kopinke (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH) zur Verfügung gestellt: $[1\text{-}^{14}\text{C}]$ -Naphthalin, $[9,10\text{-}^{14}\text{C}]$ -Dihydroanthracen, $[\text{Methyl-}^{14}\text{C}]\text{-9-Methylanthracen}$, $[1,2\text{-}^{14}\text{C}]\text{-Acenaphthylen}$. Bei der GC-MS-Analyse waren keine Verunreinigungen in den Substanzen nachweisbar. Alle anderen Verbindungen wurden von Fluka, Merck bzw. Aldrich bezogen und besaßen den Reinheitsgrad p.a..

Durch Einwaage der Verbindungen 1-20 in Ethanol wurde eine gemeinsame Stammlösung hergestellt. Diese Stammlösung wird im folgenden als PAK-Cocktail bezeichnet, wenngleich unter dieser Bezeichnung auch Verbindungen eingeschlossen sind, die keine PAK darstellen (z.B. Biphenyl, Diphenylmethan). Bei Zugabe von 1 μl PAK-Cocktail auf 1 ml wäßrige Lösung resultieren die in Tab. 3.3 dargestellten Sorptivkonzentrationen. In einigen Versuchsreihen wurde eine Stammlösung mit einer geringeren Anzahl von Sorptiven, PAK-Cocktail-2, eingesetzt. Die resultierenden Konzentrationen bei Zugabe von 1 μl dieses Cocktails auf 1 ml wäßrige Lösung sind ebenfalls in Tab. 3.3 aufgeführt.

Tab. 3.3: Zusammensetzung der verwendeten Sorptiv-Cocktails sowie resultierende Sorptivkonzentrationen bei Zugabe von 1 µl Cocktail auf 1 ml wässrige Lösung

Sorptiv	PAK-Cocktail Konzentration in µg/l	PAK-Cocktail-2 Konzentration in µg/l
NAPH	69,5	179,4
2-MN	19,9	172,9
BP	38,1	-
DPM	17,0	183,7
ACY	65,6	179,4
ACE	17,6	183,6
DBF	16,8	-
FLUO	18,1	186,1
STILB	17,9	173,9
FLUON	166,9	542,3
DBT	17,0	177,0
PHEN	16,7	173,9
ANTHR	17,9	-
4,4'-PCB	6,6	-
CAZ	347,6	858,5
2-MP	15,1	-
9-MA	18,0	185,9
FLTH	15,0	180,2
PYR	16,8	116,2
BA	2,7	-

3.3.2 Verwendete Geräte und Gerätebedingungen

SPME: Es wurde mit handelsüblichen Polydimethylsiloxan-Fasern (Supelco) gearbeitet. Für die Untersuchungen zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten wurden generell Fasern mit einer Filmdicke von 7 µm verwendet. In einigen Versuchen kamen auch 100 µm-PDMS-Fasern zum Einsatz¹⁾. Die Injektion der

¹⁾ Wenn mit 100 µm-PDMS-Faser gearbeitet wurde, so wird dies explizit erwähnt. Wenn keine anderen Angaben getroffen werden, so handelt es sich bei der verwendeten Faser um eine 7 µm-PDMS-Faser.

Fasern in den GC-Injektor erfolgte mit Hilfe des SPME-Halters (Supelco). Vor ihrer ersten Verwendung wurden die Fasern mindestens 6 h bei einer Injektortemperatur von 300°C (im Fall der 7 µm-PDMS-Fasern) bzw. von 250°C (im Fall der 100 µm-PDMS-Fasern) ausgeheizt. Anschließend wurde durch Extraktion von wäßrigen Standardlösungen verschiedener Analyten ein Test der Fasern hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der SPME durchgeführt.

Gaschromatographie (GC): Der verwendete Gaschromatograph war ein Gerät der Firma Dani GmbH (Dani educational), ausgestattet mit einem FID. Es wurde generell mit einer Injektortemperatur von 290°C und einer Detektortemperatur von 285°C gearbeitet. Die Injektion erfolgte spitlos (Splitzuschaltung nach 3 min; Splitverhältnis 1:50). Die SPME-Fasern wurden in der Regel ca. 15 min im Injektor belassen. Für die Trennung der Verbindungen des PAK-Cocktails wurde eine Methylsilicon-Säule (25 m × 0,25 mm; Quadrex Corp.) eingesetzt und mit folgendem Temperaturprogramm gearbeitet: 3 min bei 80°C, mit 3 K/min auf 115°C, 8 min bei 115°C, mit 3 K/min auf 145°C, 10 min bei 145°C, mit 12 K/min auf 285°C, 10 min bei 285°C. Für die Trennung der Alkane wurde mit einer Permabond OV-624-DF-1.80-Kapillarsäule (50 m × 0,32 mm; MACHEREY & Nagel GmbH) unter Verwendung von folgendem Temperaturprogramm gearbeitet: 3 min bei 40°C, mit 8 K/min auf 250°C, 5 min bei 250°C.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS): Die GC-MS-Analysen wurden mit einem Gerät der Firma Shimadzu (GC14A/QP-1100EX) unter Verwendung einer Permabond OV-1-DF-0.25-Kapillarsäule (25 m × 0,25 mm; MACHEREY & Nagel GmbH) durchgeführt. Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet: 3 min bei 70°C, mit 20 K/min auf 270°C, 3 min bei 270°C. Die Injektortemperatur betrug 280°C. Die Splitzuschaltung erfolgte nach 3 min. MS-Bedingungen: Temperatur der Ionenquelle: 250°C; Interface-Temperatur: 250°C; 70 eV Ionisierungsenergie; Scanrate: 1 s⁻¹; m/z: 40-400 amu.

3.3.3 Bestimmung der K_{Doc}-Werte der Sorptive des PAK-Cocktails an gelösten Huminstoffen

Zunächst wurde eine wäßrige Huminstofflösung mit den vorgesehenen Lösungsbedingungen (pH-Wert, Ionenstärke) hergestellt. Dazu wurde der Huminstoff eingewogen und mit wenig verdünnter NaOH (für Huminsäureeinwaagen bis 50 mg in der Regel mit 4 ml 0,1 M NaOH und 10 ml deionisiertem Wasser) unter Schütteln bzw. Rühren in Lösung gebracht. Anschließend wurde die Lösung mit deionisiertem Wasser verdünnt und der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von 0,1 M HCl eingestellt. Im Anschluß wurde die Lösung mit wenig deionisiertem

Wasser bis zu dem vorgesehenen Endvolumen aufgefüllt. Anhand der Huminstoffeinwaage sowie des für den jeweiligen Huminstoff bestimmten Gehaltes an Kohlenstoff in der luftfeuchten Probe (Bestimmung siehe Abschnitt 3.2.1) wurde die resultierende DOC-Konzentration in der Lösung berechnet.

Zur Hemmung der mikrobiellen Aktivität wurden den Huminstofflösungen generell 200 mg/l Natriumazid zugesetzt (mit Ausnahme der Versuche zum Einfluß der Ionenstärke auf die Sorption). Um die Ionenstärke (IS) der Lösungen auf einen konstanten Wert einzustellen, wurde teilweise zusätzlich NaCl zugegeben.

Für die Sorptionsversuche wurden in 100 ml Erlenmeyer-Schraubkolben, ausgestattet mit Schraubkappe und PTFE-beschichtetem Septum sowie einem glasummantelten Magnetrührkern, 100 ml (in einigen Versuchen 50 ml) der Huminstofflösung vorgelegt. Die Lösung wurde 10 min lang mit Stickstoff gespült und anschließend verschlossen. Unter Rühren wurde danach mit Hilfe einer Mikroliterspritze eine ethanolische Stammlösung der Sorptive langsam in die Lösung getropft. Die resultierende Ethanolkonzentration im Ansatz betrug für alle Versuche weniger als 0,6 Vol% (zumeist 0,2 Vol%). Die Ansätze wurden durch Umwickeln der Kolben mit schwarzer Plastikfolie abgedunkelt. Nach mindestens 2 h Schütteln auf einem Horizontalschüttler wurden die Kolben in ein Wasserbad auf einem Magnetrührer mit geregelter Heizung (IKA Labortechnik GmbH) gestellt und bei ca. 26°C gerührt.

Bei Versuchen unter Verwendung der Lösungs-SPME wurde die Faser durch das Septum eingeführt und direkt in die Lösung getaucht, für die Headspace-SPME wurde sie hingegen nur in die Gasphase über der Lösung gebracht. Die Extraktionszeit betrug für die Lösungs-SPME im Allgemeinen 6 h und für die Headspace-SPME 18 h. Danach wurde die SPME-Faser aus der Probe entfernt und in den GC-Injektor überführt. Die GC-Analyse wurde unter den bereits beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte durch externe Kalibration, das heißt Extraktion von wäßrigen Standardlösungen unter identischen Bedingungen (gleiche Rührgeschwindigkeit, Extraktionszeit, Temperatur, GC-Bedingungen, identische Faser). Während in den Ansätzen mit gelösten Huminstoffen bei annähernd bekannten Sorptionskoeffizienten der Sorptive und damit bekannter Verringerung der frei gelösten Konzentration durch die Sorption an den Huminstoff teilweise Gesamtkonzentrationen für einzelne Sorptive eingesetzt wurden, die deren Wasserlöslichkeit überstiegen, wurden für die Kalibrationen generell Standardlösungen mit Sorptivkonzentrationen deutlich unterhalb der Wasserlöslichkeit der Sorptive eingesetzt.

3.3.3.1 Erläuterungen zu einzelnen Versuchsreihen

a) Maximale Beladung von hydrophoben Sorptiven (Abschnitt 4.3.1)

In dieser Versuchsreihe sollte die Gesamtkonzentration des Sorptivs (Phenanthren) soweit gesteigert werden, bis die frei gelöste Konzentration den Wert der Wasserlöslichkeit des Sorptivs erreicht hatte. Es wurden fünf Ansätze mit jeweils 50 ml Huminsäurelösung (Roth-HA; $c_{HS}=200$ mg/l; pH-Wert=5,6; 0,004 M NaCl; 0,003 M NaN_3) hergestellt. Durch Zugabe von Stammlösungen des Phenanthrens in Aceton wurden folgende Gesamtkonzentrationen an Phenanthren in den Huminsäurelösungen eingestellt: 0,017 mg/l (Zugabe von 0,173 ml Stammlösung mit $c_{PHEN}=4,9$ mg/l); 0,17 mg/l (0,177 ml Stammlösung mit $c_{PHEN}=49$ mg/l) sowie 0,98 mg/l; 1,96 mg/l; 2,40 mg/l und 3,04 mg/l (durch Zugabe von 0,1; 0,2; 0,245 bzw. 0,31 ml einer Stammlösung mit $c_{PHEN}=490$ mg/l). Die Zugabe erfolgte langsam und für Ansätze, in denen die Gesamtkonzentration des Phenanthrens dessen Wasserlöslichkeit überstieg, in mehreren Schritten, um die Ausbildung von Mikrokristallen des Phenanthrens zu vermeiden. Nach ca. 4 h langem Rühren wurde die Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der Headspace-SPME durchgeführt.

b) Einfluß der Huminstoffkonzentration auf die Sorption (Abschnitt 4.3.2)

Ansätze mit jeweils 50 ml gelöster Huminsäure (Roth-HA) in Konzentrationen von 10, 30, 100, 500 bzw. 2000 mg/l (mit jeweils 0,015 M NaCl und 0,003 M NaN_3 , pH-Wert=7) wurden mit jeweils 70 μ l einer ethanolischen Stammlösung, die 70 mg/l Pyren enthielt, versetzt. Die Sorptivkonzentration betrug somit in allen Ansätzen 98 μ g/l. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Headspace-SPME in Kombination mit GC-MS im SIM-Modus ($m/z=202$ amu).

c) Versuche zum Einfluß des pH-Werts und der Ionenstärke auf die Sorption (Abschnitt 4.3.3)

- pH-Einfluß auf die Sorption an Roth-HA: Es wurden Ansätze mit jeweils 50 ml Huminstofflösung ($c_{HS}=200$ mg/l) mit pH-Werten von 5,6; 7,0 bzw. 11,0 hergestellt, die 200 mg/l NaN_3 enthielten. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaCl in allen Ansätzen auf einen Wert von 0,01 M eingestellt. Den Ansätzen wurden 50 μ l PAK-Cocktail-2 zugesetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Headspace-SPME.

- pH-Einfluß auf die Sorption an HO10-HA: Es wurden Ansätze mit jeweils 50 ml Huminstofflösung ($c_{HS}=500$ mg/l) mit pH-Werten von 2,5; 4,5 bzw. 10,3 hergestellt, die 200 mg/l NaN_3 enthielten. Die Ionenstärke in den Lösungen betrug zwischen 0,005 M und 0,006 M, resultierend aus der Zugabe von NaN_3 , NaOH, HCl und NaCl. Den Ansätzen wurden 100 μ l PAK-Cocktail zugesetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Headspace-SPME.

- pH-Einfluß auf die Sorption an HO10-FA: Es wurden Ansätze mit jeweils 50 ml Huminstofflösung ($c_{HS}=500$ mg/l) mit pH-Werten von 2,7; 5,9 bzw. 9,5 hergestellt, die 200 mg/l NaN_3 enthielten. Die Ionenstärke in den Lösungen betrug zwischen 0,004 und 0,005 M, resultierend aus der Zugabe von NaN_3 , NaOH, HCl und NaCl. Den Ansätzen wurden 100 µl PAK-Cocktail zugesetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Headspace-SPME.

- Ionenstärke-Einfluß auf die Sorption an Roth-HA: Es wurden Ansätze mit jeweils 50 ml Huminstofflösung ($c_{HS}=200$ mg/l) mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaCl zusätzlich zu der Menge, die aus den zum Lösen und Neutralisieren der Huminsäure benötigten Mengen an HCl und NaOH resultierte, auf Werte von 0,0012 M, 0,01 M, 0,005 M bzw. 0,1 M eingestellt. Den Ansätzen wurden 100 µl PAK-Cocktail zugesetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Lösungs-SPME.

- Ionenstärke-Einfluß auf die Sorption an HO10-HA: Es wurden Ansätze mit jeweils 50 ml Huminstofflösung ($c_{HS}=500$ mg/l) mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaCl zusätzlich zu der Menge, die aus den zum Lösen und Neutralisieren der Huminsäure benötigten Mengen an HCl und NaOH resultierte, auf Werte von 0,0015 M, 0,007 M bzw. 0,1 M eingestellt. Den Ansätzen wurden 150 µl PAK-Cocktail zugesetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Headspace-SPME.

d) Vergleich des Sorptionsverhaltens von Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft (Abschnitt 4.3.6)

In dieser Versuchsreihe sollte das Sorptionsverhalten von Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft bei identischen Milieubedingungen verglichen werden. Dafür wurden Ansätze mit jeweils 100 ml Lösung des jeweiligen Huminstoffs mit einer Huminstoffkonzentration von 100 mg/l und einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Ionenstärke in den Lösungen betrug ca. 0,007 M, resultierend aus der Zugabe von 0,003 M NaN_3 sowie von NaOH, HCl und NaCl. Diesen Ansätzen wurden 200 µl PAK-Cocktail zugesetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Lösungs- sowie Headspace-SPME.

e) Vergleich des Sorptionsverhaltens unterschiedlicher Sorptive (Abschnitt 4.3.7)

Die Huminstofflösungen wurden generell auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Die verwendeten Huminstoffkonzentrationen sind in Tab. 3.4 aufgeführt. Die Ionenstärke in den Lösungen betrug ca. 0,007 M, resultierend aus den Zugaben von 0,003 M NaN_3 sowie von NaOH, HCl und NaCl. Das eingesetzte Lösungsvolumen betrug 100 ml. Angaben zu den jeweils zugesetzten Mengen an PAK-Cocktail sind

ebenfalls in Tab. 3.4 enthalten. Den Huminstofflösungen wurden zusätzlich 100 µl einer Lösung von 10,5 mg/l Benz[a]anthracen in Ethanol zugesetzt. (→ resultierende Gesamtkonzentrationen für Benz[a]anthracen: 15,9 bzw. 21,2 µg/l). Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Lösungs-SPME.

Tab. 3.4: Huminstoffkonzentrationen und zugesetzte Mengen an PAK-Cocktail in den Versuchen zum Vergleich des Sorptionsverhaltens von verschiedenen Sorptiven

Huminstoff	C_{HS} in mg/l	$V_{PAK-Cocktail} / V_{Lösung}$ in µl/ml
Roth-HA	200	2
H8-HA	300	4
H10-HA	100	2
SV-Sed-HA	100	2
SV-OW-HA	500	4
HO10-FA	400	4

3.3.4 Bestimmung der K_{DOC} -Werte von Alkanen (n-C₇ bis n-C₁₁, sowie iso-C₈) an Roth-Huminsäure

Anhand der Wasserlöslichkeiten, K_{OW} -Werte sowie Henrykoeffizienten der Alkane wurden die n-Alkane mit einer Kettenlängen von 7 bis 11 C-Atomen sowie iso-Octan als Modellsorptive ausgewählt. Für die Bestimmung von Sorptionskoeffizienten mit Hilfe der SPME sollte die in der Gasphase vorliegende Analytmenge gegenüber der in der wässrigen Phase vorliegenden Menge möglichst zu vernachlässigen sein (siehe Abschnitt 4.2.3). Von den untersuchten n-Alkanen weist Undecan den höchsten Henrykoeffizienten auf (1800 ± 760 kPa·m³/mol; MACKAY UND SHIU 1981). Das heißt, wenn ein geschlossenes System 0,15 ml Gasphasenvolumen und 1000 ml Wasser enthält, so liegen ca. 10% der Gesamtstoffmenge des Undecans in der Gasphase vor und 90% in der Wasserphase. Je kleiner das eingesetzte Volumen der wässrigen Phase ist, umso weniger Gasphasenvolumen darf vorhanden sein, um zu erreichen, daß $\leq 10\%$ der eingesetzten Gesamtkonzentration des Undecans in der Gasphase vorliegen. In den Versuchen zur Bestimmung der Sorptionskoeffizienten der Alkane wurde daher generell mit einem Lösungsvolumen von 1 l gearbeitet. Für das Entgasen der Lösungen wurden verschiedene Methoden getestet, u. a. Spülen der Lösung mit Helium und Erzeugen von Unterdruck. Als einfache und wirkungsvolle Methode hat sich jedoch das Erwärmen der Lösung unter Rühren und anschließendes Abkühlen in einem nahezu vollständig mit Lösung gefüllten, geschlossenen Gefäß bewährt. Entsprechend den in Vorversuchen

gewonnenen Erfahrungen wurden die Sorptionsversuche nach folgender Vorschrift durchgeführt:

1,2 l einer Roth-Huminsäure-Lösung ($c_{HS}=200$ mg/l, pH-Wert=7, 200 mg/l NaN_3) wurde unter Rühren 2 h lang auf 60°C erhitzt. Die noch warme Lösung wurde in einen 1 l Erlenmeyer-Schliffkolben gefüllt, der mit einem glasummantelten Magnetrührkern ausgestattet war. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der Kolben mit wenig Huminsäurelösung bis zum Rand aufgefüllt, so daß keine Gasblasen im Kolben verblieben, und dieser wurde mit einem Glasstopfen mit Kapillaröffnung ($ID \approx 1$ mm) verschlossen. Die kleine Öffnung des Stopfens wurde durch Aufbinden eines PTFE-Septums abgedichtet und der gesamte Kolben in einem 2 l Becherglas unter Wasser gestellt. Anschließend wurden 500 µl einer Alkan-Stammlösung in Ethanol (je 100 mg/l n-C₇ bis n-C₉ sowie iso-C₈; je 20 mg/l n-C₁₀ und n-C₁₁) injiziert. Nach ca. 2 h langem Rühren wurde die SPME-Faser durch das Septum und die Kapillaröffnung des Stopfens in die Lösung eingeführt. Die Extraktion erfolgte über 96 h. Unter den verwendeten Rührbedingungen kann für diese Extraktionszeit für alle Alkane von einem eingestellten Extraktionsgleichgewicht ausgegangen werden (eine Verlängerung der Extraktionszeit auf bis zu 120 h ergab für die Analyse wäßriger Standardlösungen keine Erhöhung der extrahierten Analytmengen).

3.3.5 Untersuchungen zur Sorptionsgeschwindigkeit

Es wurden 100 ml einer Lösung mit 100 mg/l Roth-HA (pH-Wert=7; 0,003 M NaN_3 ; 0,004 M NaCl) hergestellt und mit 0,12 mg/l 9-Methylantracen sowie 0,06 mg/l Pyren durch Zugabe von 100 µl einer Stammlösung der Sorptive in Aceton versetzt. Dieser Ansatz wurde über 24 h bei Raumtemperatur äquilibriert. Danach wurden durch Zugabe von 100 µl einer acetonischen Stammlösung unter starkem Rühren 0,12 mg/l 9-Methylantracen-d₃ sowie 0,06 mg/l Pyren-d₁₀ zugesetzt und der Ansatz nach einer Durchmischungszeit von 30 s in schneller Folge mit verschiedenen 100 µm-PDMS-SPME-Fasern für jeweils 30 s extrahiert. Die Abreicherung der Analyten aus der Lösung war dabei zu vernachlässigen (50 Extraktionen á 30 s führen zu einer ca. 1%igen Abreicherung des Pyrens aus der Lösung). Durch GC-MS-Analyse im SIM-Modus ($m/z=191$; 192; 195; 202 sowie 212 amu) wurden die Verhältnisse der Peakflächen der charakteristischen Ionen für 9-Methylantracen und 9-Methylantracen-d₃ sowie für Pyren und Pyren-d₁₀ bestimmt. Das Verhältnis

der Peakflächen der undeuterten und der deuterten Verbindung (z.B. A_{202}/A_{212}) ist dem Verhältnis der frei gelösten Konzentrationen beider Verbindungen (c_H/c_D) proportional. Für 9-Methylantracen wurden die sich anhand der Peakflächen in den Ionenspielen 191 und 192 amu im Verhältnis zur Peakfläche in der Ionenspielen 195 amu ergebenden Werte für c_H/c_D gemittelt. Unter gleichen Bedingungen wurde eine Standardlösung ohne Huminsäure hergestellt (mit jeweils 0,06 mg/l Pyren und Pyren- d_{10} sowie jeweils 0,12 mg/l 9-Methylantracen und 9-Methylantracen- d_{10}) und analysiert. Das Sorptionsgleichgewicht ist als erreicht zu betrachten, wenn c_H/c_D für die Huminsäurelösung den Wert für c_H/c_D in der Standardlösung erreicht hat. Der Versuch wurde in analoger Weise, jedoch mit einer Huminsäurekonzentration von 50 mg/l wiederholt.

Desweiteren wurde die Geschwindigkeit der Sorption an einer aquatischen Fulvosäure (HO10-FA) bei einem pH-Wert von 2,5 sowie bei einem pH-Wert von 11 mit Hilfe dieser Methode untersucht. Hierbei wurden zunächst zu einem über 24 h mit 0,043 mg/l Pyren und 0,086 mg/l 9-Methylantracen äquilibrierten Ansatz der HO10-FA ($c_{HS}=400$ mg/l; pH=2,5; 0,003 M $NaNO_3$; 0,008 M NaCl) 0,043 mg/l Pyren- d_{10} und 0,086 mg/l 9-Methylantracen- d_3 zugegeben und die zeitliche Änderung im Verhältnis c_H/c_D durch SPME verfolgt. Nach 1 h wurde der Versuch abgebrochen und die Lösung durch Zugabe von wenig 1 M NaOH auf einen pH-Wert von 11 eingestellt. Nach 24 h wurden dem Ansatz erneut 0,043 mg/l Pyren und 0,086 mg/l Methylantracen zugegeben und die Änderung im Verhältnis c_H/c_D verfolgt. In analogen Schritten wurde eine wässrige Standardlösung hergestellt und nach jedem Schritt das Verhältnis c_H/c_D bestimmt.

3.3.6 Versuche zur Reversibilität der Sorption

a) Festphasenextraktion mit nachfolgender ^{14}C -Aktivitätsmessung

In 100 ml Erlenmeyerkolben mit Schraubkappe, bestückt mit glasummanteltem Magnetrührkern und PTFE-beschichtetem Septum wurden 100 ml Huminsäurelösung (200 mg/l bzw. 2 g/l Roth-Huminsäure) mit 200 mg/l Natriumazid versetzt und 15 min mit N_2 gespült. Anschließend wurden 50 -100 μ l einer ethanolischen Stammlösung der ^{14}C -markierten Verbindung ([1- ^{14}C]-Naphthalin, [9,10- ^{14}C]-Dihydroanthracen, [Methyl- ^{14}C]-9-Methylantracen bzw. [1,2- ^{14}C]-Acenaphthylen) unter Rühren langsam zugegeben, so daß Sorptivkonzentrationen von 0,2 bzw. 2 mg/l erhalten wurden. Die Ansätze wurden bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt.

Nach verschiedenen Zeitabständen wurden jeweils 20 ml des Ansatzes entnommen, in einen Erlenmeyerkolben überführt, mit 2 g Bakerbond® RP-C18-Material

(Mallinckrodt Baker) versetzt und geschüttelt. Von den Extraktionsansätzen wurden im Abstand von 1 h, 3 h, 24 h und 7 Tagen Aliquote (4 ml) entnommen und filtriert. Ein Aliquot des Filtrats wurde zu 10 ml Scintillationscocktail (Ultima Gold™ XR, Packard Instruments) gegeben. Die Messung der ^{14}C -Aktivität erfolgte mit Hilfe des Scintillationsmeßgerätes TRI-CARB 2550 der Firma Packard Instruments. Die Meßdauer betrug 15 min. Die ermittelte Restaktivität in den extrahierten Huminsäurelösungen wurde auf die eingesetzte Aktivität bezogen.

Parallel dazu wurden wäßrige Lösungen der ^{14}C -markierten Verbindungen ohne Huminstoff-Zusatz auf gleiche Weise hergestellt. Für diese Ansätze wurde ebenfalls nach verschiedenen Zeitabständen die nach Extraktion mit Bakerbond in der wäßrigen Phase verbleibende Restaktivität bestimmt.

Um Huminstoff- ^{14}C -PAK-Komplexe aus der Lösung zu entfernen, wurde für ausgewählte Ansätze nach der Extraktion mit Bakerbond eine Ultrafiltration durchgeführt. Hierfür wurde eine Ultrafiltrationszelle der Firma Amicon ($V=10$ ml) mit einer Celluloseacetat-Membran ($\text{MWC}=1$ kD, Sartorius) benutzt.

b) Thermische Behandlung der Huminstoff-Sorptiv-Ansätze und nachfolgende Lösungsmittlextraktion

In 100 ml Erlenmeyerkolben mit Schraubkappe und PTFE-beschichtetem Septum sowie glasummanteltem Magnetrührkern wurden 90 ml Huminsäurelösung (100 mg/l Roth-HA bzw. SV-Sed-HA oder HO10-HA) vorgelegt. Die Lösungen enthielten 200 mg/l NaN_3 und hatten einen pH-Wert von 7. Nach ca. 15 min Spülen der Lösung mit N_2 wurden 100 μl einer ethanolischen Stammlösung der Sorptive unter Rühren langsam zugesetzt. Die Ausgangskonzentrationen in der Huminsäurelösung betrugen je nach der Wasserlöslichkeit der Sorptive zwischen 0,01 und 0,8 mg/l (siehe Abschnitt 4.3.5, Tab. 4.19). Zunächst wurden durch Lösungs-SPME, wie bereits beschrieben, die K_{DOC} -Werte der Sorptive an den Huminsäuren bestimmt. Anschließend wurden die Ansätze 6 h lang einer Temperatur von 90°C (Trockenschrank) ausgesetzt. Nach Abkühlen der Ansätze auf Raumtemperatur wurden 5 ml n-Hexan, das 5 deuterierte Standards (Naphthalin- d_8 , Acenaphthen- d_{10} , Fluoren- d_{10} , Anthracen- d_{10} , Pyren- d_{10} , Chrysen- d_{12} , jeweils 0,36 mg/l) enthielt, zugegeben. Die Kolben wurden verschlossen und 1 h lang geschüttelt. Anschließend wurden ca. 4,5 ml der Hexanphase entnommen und im N_2 -Strom bei 50°C auf ca. 0,5 ml eingeengt. Die eingeengten Extrakte wurden durch GC-MS analysiert (Injektionsvolumen: 1 μl , 50°C (2 min) 15 K/min 270°C (10 min), SIM-Modus, weitere Bedingungen siehe SPME-GC-MS). Die Quantifizierung erfolgte durch interne Kalibration unter Bezug auf die deuterierten Standards. Zur Kontrolle

wurden wäßrige Standardlösungen der Sorptive, zum einen ohne vorheriges Erhitzen und zum anderen nach Erhitzen auf 90°C über 6 h (analog der Behandlung der Huminsäure-Ansätze), extrahiert und analysiert.

Nach der Lösungsmittlextraktion wurden die Huminstofflösungen zur Entfernung des in der wäßrigen Phase verbliebenen Hexans 2 h lang mit N₂ gespült. Daraufhin wurden sie erneut mit dem Cocktail versetzt und die Sorptionskoeffizienten der Verbindungen durch Lösungs-SPME bestimmt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Strukturelle Charakterisierung der Huminstoffe

4.1.1 Elementverhältnisse und Acidität

Um Maßzahlen für den Grad der Funktionalisierung und somit für die Polarität der verschiedenen Huminstoffe zu erhalten, wurden anhand der Bestimmung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und der Elementaranalyse charakteristische, stoffmengenbezogene Elementverhältnisse bestimmt (Tab. 4.1). Im Allgemeinen besitzen Fulvosäuren höhere O/C-Verhältnisse und geringere N/C-Verhältnisse als die Huminsäuren gleichen Ursprungs (SENESI ET AL. 1989).

Tab. 4.1: Stoffmengenbezogene Elementverhältnisse der Huminstoffe

HA bzw. FA	H/C	O/C	H/O	N/C	S/C
HO10-HA ¹⁾	0,80	0,52	1,53	0,017	0,006
HO10-FA ¹⁾	0,83	0,57	1,46	0,014	0,005
H8-HA ²⁾	1,19	0,38	3,13	0,033	0,002
H10-HA ²⁾	1,21	0,50	2,42	0,073	0,007
H13-HA ²⁾	1,37	0,50	2,74	0,099	0,003
Roth-HA ²⁾	1,03	0,37	2,78	0,021	0,016
SV-OW-HA ¹⁾	0,92	0,38	2,44	0,040	0,067
SV-OW-FA ¹⁾	1,04	0,50	2,07	0,032	0,071
SV-TW-HA ²⁾	0,95	0,21	4,52	0,030	0,067
SV-TW-FA ²⁾	1,11	0,49	2,27	0,024	0,082
SV-Sed-HA ²⁾	0,96	0,35	2,74	0,038	0,061
SV-Sed-FA ³⁾	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

¹⁾ Daten wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. F.H. Frimmel und Dr. G. Abbt-Braun innerhalb des ROSIG-Verbundprojektes zur Verfügung gestellt (ABBOT-BRAUN & FRIMMEL 1996).

²⁾ H, N, S und O-Gehalte bestimmt durch Elementaranalyse, C-Gehalte bestimmt mit Hilfe des Kohlenstoffanalysators C-Mat 5500 (Fa. Ströhlein)

³⁾ SV-Sed-FA wies einen sehr hohen Aschegehalt auf (29,7% der trockenen Probe), so daß auf eine Elementaranalyse verzichtet wurde, da insbesondere für die Bestimmung des O-Gehaltes (nach der Beziehung: $100\% - \sum C, H, N, \text{Asche in } \%$) bei hohen Aschegehalten mit großen Fehlern zu rechnen ist.

Innerhalb der aquatischen Huminsäuren- und Fulvosäuren des Hohlohsees wie auch des Schwelvollert wird dieser Trend ebenfalls beobachtet, wobei der Unterschied für die Schwelvollert-Huminstoffe stärker ausgeprägt ist. Das höchste O/C-Verhältnis weist HO10-FA auf. Das H/C-Verhältnis ist für die Huminsäuren jeweils etwas

geringer als für die Fulvosäuren gleicher Herkunft. In der Literatur wird das H/C-Verhältnis teilweise als Maß für die Aromatizität eines Huminstoffs betrachtet (FUKUSHIMA ET AL. 1996, TANAKA ET AL. 1997). Ein geringeres H/C-Verhältnis kann allerdings sowohl durch einen geringeren Aliphaten- und höheren Aromatenanteil als auch durch eine stärkere Funktionalisierung der Kohlenstoffatome verursacht sein. Beispielsweise besitzen die Struktureinheiten -COOH und -CH=CH- gleiche H/C-Verhältnisse. Eine stärkere Funktionalisierung der Huminsäuren gegenüber den Fulvosäuren erscheint jedoch unwahrscheinlich, da die ermittelten O/C-Verhältnisse sowie die Titrationsergebnisse dem widersprechen.

Auffallend sind die ca. zehnfach höheren S/C-Verhältnisse für die aus dem Schwelvollert isolierten Huminstoffe im Vergleich zu denen der betrachteten natürlichen Huminstoffe, wie auch im Vergleich zu den in der Literatur für Huminstoffe natürlichen Ursprungs angegebenen S/C-Verhältnissen (SENESI ET AL. 1989; ABBT-BRAUN ET AL. 1990). Da die im mitteldeutschen Revier verwendete Braunkohle stark schwefelhaltig war, ist das Auftreten von schwefelfunktionalisierten Bausteinen in den Huminstoffen der Schwelwasserdeponie nicht überraschend. Durch Py-GC-MS sowie Py-GC-AED wurden Untersuchungen zur Schwefelspeziation in den Schwelvollert-Huminstoffen durchgeführt (PÖRSCHMANN ET AL. 1996). In den Pyrolyse-Gaschromatogrammen wurden dabei neben hohen Anteilen unspezifischer Produkte (CS₂, SO₂, H₂S) Mercaptane und Thiophene detektiert.

Die Titrationsergebnisse für ausgewählte Huminstoffe widerspiegeln die stärkere Sauerstofffunktionalisierung der Fulvosäuren gegenüber den Huminsäuren gleicher Herkunft. Sowohl für die Huminstoffe des Hohlohsees als auch des Schwelvollerts steigt die Gesamtacidität von den Huminsäuren zu den Fulvosäuren an (Tab. 4.2).

Insgesamt unterscheiden sich die gelösten Huminstoffe aus dem Schwelvollertwasser in ihrer Gesamtacidität und Aciditätsverteilung nur wenig von den gelösten Huminstoffen des Hohlohsees. Die Moor-Huminsäure (H8-HA) und die Auewald-Boden-Huminsäure (H10-HA) weisen im Vergleich zu den anderen Huminstoffen einen besonders niedrigen Gehalt an phenolischen OH-Gruppen auf. Ein strenger Zusammenhang zwischen den O/C-Verhältnissen und den Gesamtaciditäten der untersuchten Huminstoffe ist nicht nachzuweisen. Dieses Resultat ist zu erwarten, da in das O/C-Verhältnis eine Reihe von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, die keinen Beitrag zur Acidität leisten, wie Ester-, Ether- und Ketogruppen sowie aliphatische OH-Gruppen eingehen.

Tab. 4.2: Ergebnisse der Säure-Base-Titration der Huminstoffe, Gehalt an Carboxylgruppen (COOH), Gehalt an phenolischen OH-Gruppen (Ph-OH) sowie Gesamtacidität in mval/g organische Substanz (OM) für Huminstoffe verschiedener Herkunft

Huminstoff	COOH - Gehalt in mval/g OM ¹⁾	Ph-OH - Gehalt in mval/g OM ²⁾	Gesamtacidität in mval/g OM
HO10-HA	3,05	2,22	5,27
HO10-FA	3,83	1,91	5,74
H8-HA	2,45	0,62	3,07
H10-HA	2,60	0,57	3,16
H13-HA	n.b. ³⁾	n.b.	n.b.
Roth-HA	3,41	1,98	5,40
SV-OW-HA	2,49	1,93	4,42
SV-OW-FA	4,05	2,05	6,10
SV-TW-HA	2,17	1,50	3,67
SV-TW-FA	3,22	1,84	5,06
SV-Sed-HA	2,27	1,14	3,41
SV-Sed-FA	n.b.	n.b.	n.b.

¹⁾ berechnet aus dem Lauge-Verbrauch im pH-Bereich 3,0-7,5

²⁾ berechnet aus dem Lauge-Verbrauch im pH-Bereich 7,5-10,3

³⁾ nicht bestimmt

4.1.2 Ergebnisse der ¹H-NMR- und UV-Spektroskopie

Die ¹H-NMR Untersuchungen wurden mit dem Ziel einer Quantifizierung der aromatischen und aliphatischen Struktureinheiten in den Huminstoffen durchgeführt. Tab. 4.3 gibt einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Zuordnungen verschiedener Bereiche der chemischen Verschiebung im ¹H-Spektrum zu Strukturelementen von Huminstoffen.

Störend wirkt sich in ¹H-NMR-Spektren unter Verwendung von D₂O als Lösungsmittel die Anwesenheit eines Restprotonensignals des Wassers aus, das sowohl durch H₂O- bzw. HDO-Reste als auch durch Protonenaustausch mit dem Huminstoff verursacht wird. Da dieses Signal in einigen Spektren größere Bereiche überdeckt (Abb. 4.1), wird eine Quantifizierung des Anteils der Protonen in den verschiedenen Bindungszuständen an der Summe der im Huminstoff vorhandenen Protonen erschwert. Aus diesem Grund wurden vier charakteristische Bereiche des Spektrums ausgewählt (unter Ausschluß des durch das Restprotonensignal des Wassers überlagerten Bereiches) und die prozentuale Verteilung der Protonen auf diese vier Bereiche bestimmt.

Tab. 4.3: Zuordnung der Bereiche der chemischen Verschiebung (δ) zu Struktureinheiten im Huminstoff, zusammengestellt nach WILSON (1981), MALCOLM (1990), GRASSI und GATTI (1995), FRANCIOSO ET AL. (1996)

δ in ppm	Zugeordnete Strukturen
0,8-1,0	terminale Methylgruppen aliphatischer Ketten
0,8-1,4	Methylgruppen hochverzweigter aliphatischer Strukturen
1,4-1,8	stark abgeschirmte aliphatische Protonen (mindestens zwei C-Atome entfernt von Aromaten oder elektronegativen funktionellen Gruppen)
1,7-3,3	Protonen an C-Atomen in α -Stellung zu Aromaten oder COOH-Gruppen
3,3-4,1	Protonen an C-Atomen verknüpft mit einem Heteroatom, z.B. Kohlenhydratstrukturen
4,1-5,0	Protonen an C-Atomen verknüpft mit einem Heteroatom sowie einer zusätzlichen elektronenziehenden Gruppe (z.B. H in Acetalen, Ketalen und α -Hydroxycarbonsäuren)
5,0-6,5	olefinische Protonen
6,3-8,1	sterisch ungehinderte aromatische Protonen
8,1-8,5	sterisch gehinderte aromatische Protonen, Protonen in Heteroaromaten
8,5-9,0	aldehydische Protonen

Diese Vorgehensweise erlaubt es, verschiedene Huminstoffe hinsichtlich ihres Gehaltes an charakteristischen Strukturelementen zu vergleichen und liefert Maßzahlen für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. So stellt f_{Ar} , der Anteil des Integrals über die Protonensignale im Bereich 6,3-8,1 ppm an der Summe der Integrale über die Bereiche 0,4-4,1 und 6,3-8,1 ppm (Gleichung 4.1), ein Maß für den Gehalt an unsubstituierten aromatischen Strukturen im Huminstoff dar. Weiterhin steht der Anteil stark abgeschirmter Protonen, f_{UpAl} (0,4-1,7 ppm; Gleichung 4.2), in Beziehung zum Gehalt an längerkettigen, unfunktionalisierten aliphatischen Strukturen im Huminstoff. Diese beiden Maßzahlen widerspiegeln somit den unpolaren Charakter eines Huminstoffs, der dessen Sorptionsverhalten gegenüber hydrophoben Sorptiven bestimmen sollte.

$$f_{Ar} = \frac{A_{6,3-8,1\text{ppm}}}{A_{ges}} \cdot 100\% \quad (4.1) \quad f_{UpAl} = \frac{A_{0,4-1,7\text{ppm}}}{A_{ges}} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

$$\text{mit } A_{ges} = A_{0,4-4,1\text{ppm}} + A_{6,3-8,1\text{ppm}}$$

Die Größe f_{KH} (Gleichung 4.3) drückt den Gehalt an Protonen an C-Atomen in α -Stellung zu Heteroatomen aus und ist damit vor allem eine Maßzahl für die Kohlen-

hydratanteile im Huminstoff. Ein hoher Wert für f_{KH} bedeutet somit, daß der Huminstoff einen hohen Gehalt an polaren Strukturen besitzt. In f_{PAI} (Gleichung 4.4) gehen Protonen ein, die sich an C-Atomen in α -Stellung zu Carbonylgruppen oder aromatischen Ringen befinden.

$$f_{KH} = \frac{A_{3,3-4,1\text{ppm}}}{A_{\text{ges}}} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

$$f_{PAI} = \frac{A_{1,7-3,3\text{ppm}}}{A_{\text{ges}}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

$$\text{mit } A_{\text{ges}} = A_{0,4-4,1\text{ppm}} + A_{6,3-8,1\text{ppm}}$$

Tab.4.4: Prozentuale Verteilung der Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren auf die charakteristischen Struktureinheiten bei verschiedenen Huminstoffen

Huminstoff	f_{UPAI} in % (0,4-1,7ppm)	f_{PAI} in % (1,7-3,3ppm)	f_{KH} in % (3,3-4,1ppm)	f_{Ar} in % (6,3-8,1ppm)
HO10-HA	23,0	36,3	27,3	13,3
HO10-FA	27,6	43,7	19,2	9,6
H8-HA	28,8	25,9	26,8	18,5
H10-HA	37,1	31,7	20,0	11,2
H13-HA	51,5	25,4	13,7	9,5
Roth-HA	43,3	24,6	3,4	28,7
SV-OW-HA	34,3	45,1	7,0	13,6
SV-OW-FA	39,5	39,0	7,1	14,3
SV-TW-HA	45,3	33,5	3,3	17,9
SV-TW-FA	47,0	37,5	2,7	12,8
SV-Sed-HA	43,7	32,4	6,4	17,4
SV-Sed-FA	41,4	36,1	7,0	15,6

Ein auffallender Unterschied zwischen den Huminstoffen verschiedener Herkunft besteht in den Werten für f_{KH} , dem Anteil an Protonen in α -Stellung zu Heteroatomen. Die anthropogenen Huminstoffe des Schwelvollert und Roth-Huminsäure weisen einen wesentlich geringeren Wert für f_{KH} auf als die untersuchten natürlichen Huminstoffe (Tab. 4.4). Dies deutet darauf hin, daß die anthropogenen Huminstoffe ebenso wie die kommerzielle Huminsäure einen deutlich kleineren Anteil an Kohlenhydratstrukturen besitzen als die natürlichen Huminstoffe. Abgesehen von f_{KH} ist für alle anderen Maßzahlen kein spezifischer Unterschied zwischen anthropogenen und natürlichen Huminstoffen festzustellen.

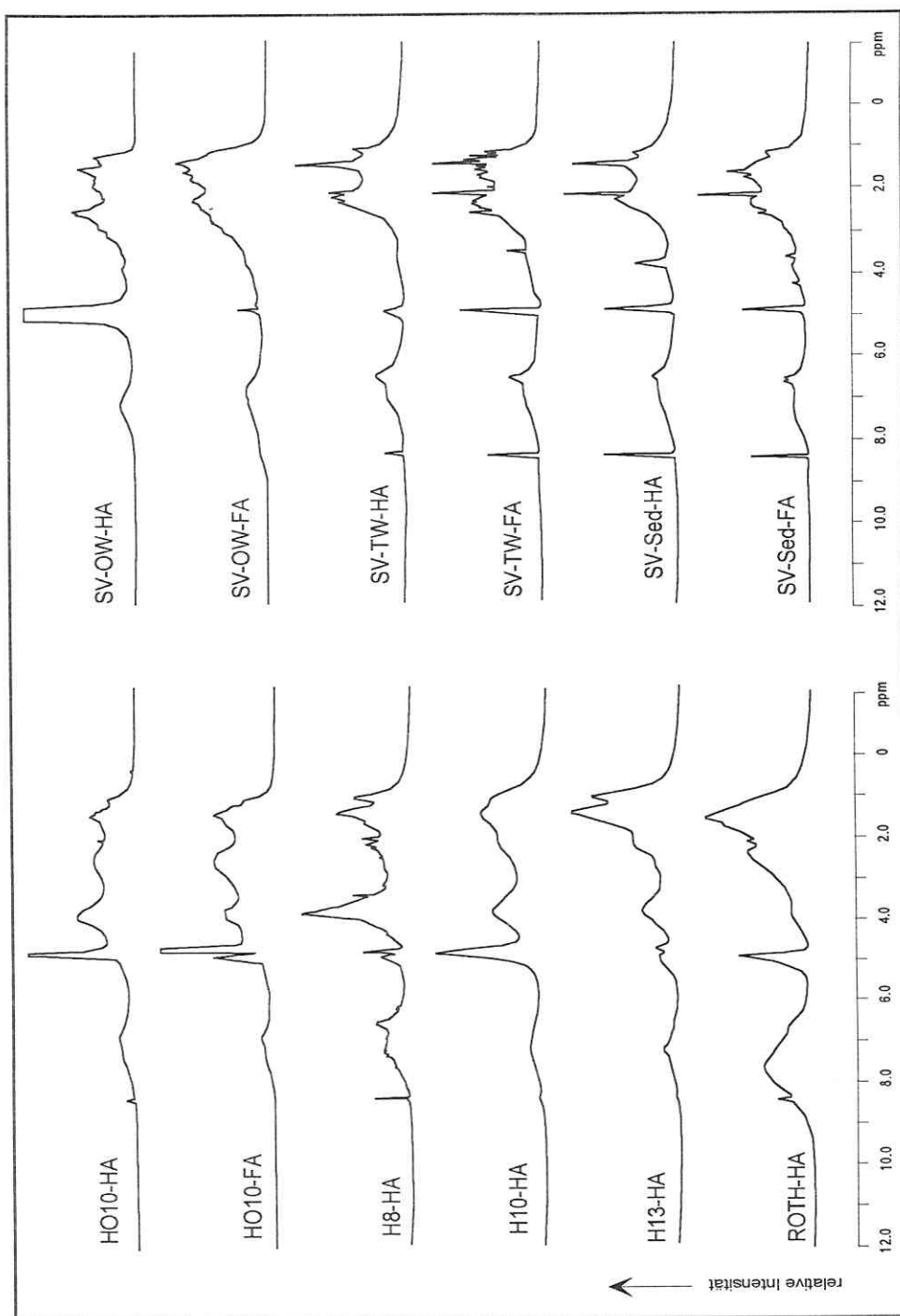


Abb. 4.1: ^1H -NMR-Spektren der untersuchten Huminstoffe

Die kommerzielle Huminsäure besitzt im Vergleich zu allen anderen untersuchten Huminstoffen den höchsten Wert für f_{AR} . Diese Huminsäure weist demnach einen besonders hohen Gehalt an unsubstituierten aromatischen Strukturen auf. Der Anteil an unsubstituierten, aromatischen Strukturen (f_{Ar}) variiert innerhalb der untersuchten Huminstoffe um einen Faktor von drei und der Anteil an unpolaren, aliphatischen Einheiten (f_{UpAl}) um Faktor zwei. Im Hinblick auf eine Korrelation zwischen Sorptionsverhalten und Struktur sollte somit ein relativ breites Spektrum an strukturell unterschiedlichen Huminstoffen zur Verfügung stehen.

Während der mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ erhaltene Aromatizitätsparameter, f_{AR} , vor allem protonenreiche, d.h. wenig substituierte, nicht kondensierte aromatische Strukturen erfaßt, widerspiegelt der spezifische Extinktionskoeffizient bei 280 nm sowohl den Gehalt an aromatischen Strukturen unabhängig von ihrer Substitution als auch die Gehalte an anderen konjugierten Systemen bzw. Chromophoren, die in diesem Wellenlängenbereich angeregt werden.

Tab. 4.5: Spezifische Extinktionskoeffizienten der Huminstoffe bei 280 nm

Huminstoff	$\epsilon_{280 \text{ nm}}$ in $\text{cm}^2/(\text{mg DOC})$
HO10-HA	46,3
HO10-FA	39,2
H8-HA	50,8
H10-HA	57,8
H13-HA	45,6
Roth-HA	83,0
SV-OW-HA	44,2
SV-OW-FA	43,3
SV-TW-HA	65,8
SV-TW-FA	46,4
SV-Sed.-HA	71,9
SV-Sed-FA	50,3

Somit ist eine strenge Korrelation zwischen beiden Parametern nicht zwingend zu erwarten. Vielmehr ergänzen sich beide in ihrer Aussage über die Aromatizität von Huminstoffen. Für die untersuchten Huminstoffe verschiedener Herkunft wurde eine schwache Korrelation zwischen f_{AR} und $\epsilon_{280 \text{ nm}}$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2=0,67$ erhalten. Durch Ausweitung des für die Berechnung von f_{AR} verwendeten

Bereiches von 6,3-8,1 ppm auf 6,3-8,5 ppm¹⁾, d.h. Einbeziehung der sterisch gehinderten aromatischen sowie der heteroaromatischen Protonen, wurde keine deutliche Verbesserung der Korrelation erreicht.

Die kommerzielle Roth-HA weist den größten spezifischen Extinktionskoeffizienten bei 280 nm auf (Tab.4.5). Da Roth-HA ebenfalls den höchsten Wert für f_{AR} besitzt, kann somit die Schlußfolgerung gezogen werden, daß sie innerhalb der untersuchten Huminstoffe verschiedener Herkunft die größte Aromatizität aufweist.

4.1.3 Untersuchungen zur Anwendung der MALDI-TOF-MS an Huminstoffen

Die Einführung der matrixunterstützten Laserdesorption (MALDI²⁾) hat zu großen Fortschritten auf dem Gebiet der Massenspektrometrie an Biopolymeren geführt. Für die Molekulargewichtsbestimmung an Huminstoffen stellt diese Methode gegenüber den auf Größenfraktionierungen beruhenden Methoden (GPC, Ultrafiltration, FFF) den Vorteil einer direkten Molmassenbestimmung in Aussicht. Huminstoffe bilden im Gegensatz zu anderen Biopolymeren jedoch stark polydisperse Systeme, so daß sich die zu erwartenden Molmassen über einen sehr weiten Bereich erstrecken sollten. Erste Untersuchungen zur MALDI-TOF-MS an Huminstoffen wurden von KENWORTHY und ASHTON (1994) durchgeführt. In ihrer Arbeit lassen die Autoren offen, ob die bei hohen Laserenergien erhaltenen Massenspektren tatsächlich die Molekulargewichtsverteilung der Huminstoffprobe wiedergeben, oder ob die beobachteten großen Molmassen Aggregate kleinerer Moleküle repräsentieren. Sie weisen darauf hin, daß weitere Untersuchungen unter Variation der experimentellen Parameter erforderlich sind.

Die Zielstellung innerhalb der vorliegenden Arbeit bestand zunächst darin zu prüfen, ob mit Hilfe der MALDI-TOF-MS unter optimierten Versuchsbedingungen Aussagen zur Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen getroffen werden können. Durch Einsatz von vorfraktionierten Huminstoffproben kann der zu erwartende Bereich der Molekulargewichtsverteilung deutlich eingeengt werden, so daß Anhaltspunkte für die Beurteilung der erhaltenen Massenspektren zur Verfügung stehen sollten. Aus diesem Grund wurden zunächst Versuche unter Variation der Laseranregungsenergie an Ultrafiltrations-Fractionen natürlicher Gewässer-Huminstoffe (Hohlohsee und Venner Moor) durchgeführt. Tab. 4.6 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse.

¹⁾ Hierbei wurde das Protonensignal bei 8,4 ppm ausgeschlossen (Abb. 4.1). Dieses Signal wird häufig in ¹H-NMR-Spektren von HS beobachtet und wird vermutlich durch Formiat hervorgerufen, ein Hydrolyse- bzw. Oxidationsprodukt der HS in basischer Lösung (Wilson 1981, Malcolm 1990).

²⁾ im Englischen: matrix assisted laser desorption/ionization; im Deutschen wird zumeist der Begriff matrixunterstützte Laserdesorption gebraucht

Mit Ausnahme der größten Fraktion (>100 kD) wurden für alle anderen Fraktionen des Hohlohsee-Huminstoffs bei einer Laseranregungsenergie von 95 Skt erstmals deutliche Signale im Flugzeitmassenspektrum detektiert. Diese Anregungsenergie stellt somit die TDLI (Threshold Desorbing Laser Intensity) für die Huminstoffproben dar. Die bei niedrigen Laseranregungsenergien (TDLI) erhaltenen Spektren weisen für alle untersuchten Ultrafiltrations-Fractionen (UF-Fractionen) ähnliche Molekulargewichtsverteilungen im Bereich von 1-10 kD auf. Dagegen war bei höheren Anregungsenergien eine deutliche Ausweitung der Spektren zu beobachten. Dabei wurden im Vergleich zu den Spektren bei niedrigeren Anregungsenergien sowohl kleinere als auch größere Molmassen gefunden. Auch die UF-Fractionen <100 kD (F4 und F5) lieferten in den Spektren Molmassen von einigen 100 kD. Die Spektren weisen dabei mehrere diskrete Maxima in der Molekulargewichtsverteilung auf (Abb. 4.3).

Tab. 4.6: Detektierte Molekulargewichtsbereiche in Abhängigkeit von der Laseranregungsenergie, Matrix: 9-Nitroanthracen, Werte in [] stellen Maxima der Molekulargewichtsverteilung dar

UF-Fraktion	Molekulargewichtsbereiche in kD				
	Hohlohsee-Huminstoff			Venner Moor-Huminstoff	
	Laserenergie 95 Skt	Laserenergie 120 Skt	Laserenergie 135 Skt	Laserenergie 120 Skt	Laserenergie 135 Skt
F 1 (> 100 kD)	keine Signale	1-2 4-12 50-200	4-20 50-250	1-10 50-350	3-5 12-22 30-50 60-400
F 2 (50-100 kD)	1-10 [2,5]	2-10 50-200	3-8 12-25 40-250	1-8 50-350	2-5 12-25 35-70 70-400
F 3 (10-50 kD)	2-7 [2,5]	2-6 50-200	2-5 11-22 35-65 85-300	1-10 50-300	2-5 12-30 50-250
F 4 (5-10 kD)	2-5 [2,5]	5-15	3-8 14-30 50-200	2-7 50-250	2-5 11-25 35-60 70-350
F 5 (<5 kD)	1-5 [2]	1-3 7-15	1-3 7-20	0,5-4	0,4-5 5-30

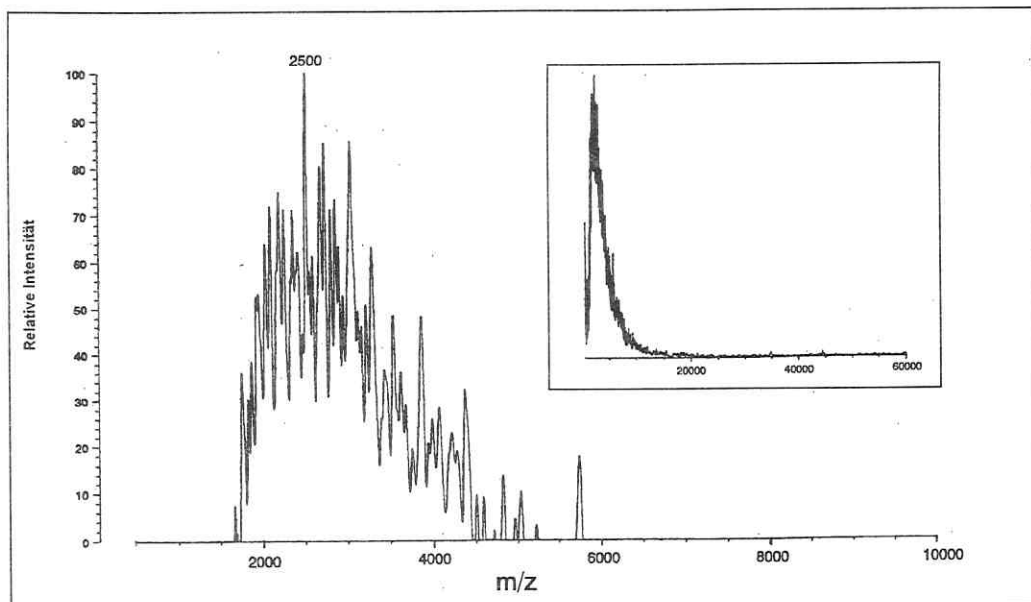


Abb. 4.2: MALDI-TOF-Massenspektrum der UF-Fraktion F3 (Hohlohsee-HS), Laserenergie: 95 Sct ¹⁾

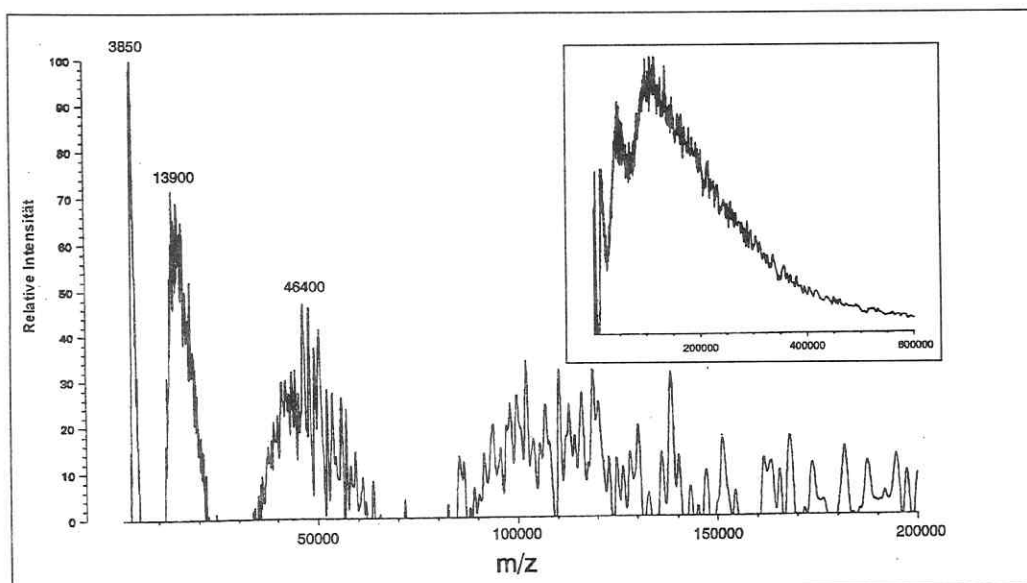


Abb. 4.3: MALDI-TOF-Massenspektrum der UF-Fraktion F 3 (Hohlohsee-HS), Laserenergie: 135 Sct ¹⁾

¹⁾ Das eingefügte Fenster zeigt das Rohspektrum vor der Untergrundsubtraktion, die mit Hilfe der geräteeigenen Software durchgeführt wurde.

Eine zweifelsfreie Interpretation dieses Ergebnisses ist schwierig. Zum einen besteht bei der MALDI-Anregung der Huminstoffmoleküle die Gefahr der Fragmentierung sowie der Bildung von Clustern aus mehreren Molekülen, die beide zu einer Verfälschung des Meßergebnisses führen können (KENWORTHY & ASHTON 1994).

Andererseits beruht die Ultrafiltration lediglich auf einer Größenfraktionierung und wird somit in Abhängigkeit von den Lösungsparametern stark durch Konformationsänderungen der Huminstoffmoleküle sowie durch die Bildung von Molekülassoziaten beeinflusst. So fanden z. B. BURBA ET AL. (1995) bei der Auftrennung von aquatischen Huminsäuren durch Ultrafiltration mit zunehmender NaCl-Konzentration in der Lösung eine zu niedrigeren Molekulargewichten verschobene Molekulargewichtsverteilung. Dieser Effekt wurde nicht mit der Reduktion des Molekulargewichtes des Huminstoffmoleküls, sondern mit dem Wechsel seiner Tertiärstruktur begründet. In einer jüngeren Arbeit berichten Burba et al., daß nach zweitägiger Unterbrechung der sequentiellen Ultrafiltration einer aquatischen Huminstoffprobe ein erneuter Anstieg der Huminstoffkonzentration in den kleineren Fraktionen auftrat (ASTER ET AL. 1996). Dies könnte bedeuten, es existieren Basiseinheiten, die sich gemäß den aktuellen Millieubedingungen neu bzw. umorganisieren und dadurch mehr oder weniger große Huminstoffmolekülverbände bilden.

Die MALDI-TOF-MS Untersuchungen an den Ultrafiltraten scheinen die These der Existenz von Basiseinheiten mit wenigen kD zu bestätigen. Selbst in den Fraktionen mit anscheinend großen Molekulargewichten wurden bei niedrigen Laseranregungsenergien Molmassen im Bereich von 1-10 kD detektiert.

Weitere experimentelle Parameter, die von Einfluß auf das Meßergebnis sein können, sind die verwendete Matrix und das eingesetzte Matrix/Analyt-Masseverhältnis. Da die Mechanismen, die unter Beteiligung der Matrixmoleküle zur Ionisation der Analytmoleküle führen, äußerst komplex erscheinen (LIAO & ALLISON 1995) und derzeit noch wenig aufgeklärt sind, erfolgt die Auswahl der Matrix für MALDI-Untersuchungen in der Regel nach dem „Trial-and-Error“-Prinzip und ist weitgehend empirisch. Bei den verwendeten Matrices handelt es sich meist um kleine aromatische Verbindungen, die bei der eingestrahlten Laserwellenlänge eine hohe Absorptivität besitzen (KRÜGER, R.P. 1995). Der Desorptionsprozess verläuft über eine resonante elektronische Anregung der Matrixmoleküle. Die Relaxation der Anregungsenergie in das Gitter des Festkörpers führt dabei zu einem Phasenübergang weit außerhalb des thermischen Gleichgewichtes. Dieser ist am ehesten als explosive Auflösung eines Mikrobereiches der Festkörperprobe zu beschreiben, bei der neben Matrix- auch Probemoleküle freigesetzt werden (BEAVIS 1992). In einer Versuchsserie unter Verwendung unterschiedlicher Matrices sollte geprüft werden, welchen Einfluß die Art der Matrix auf die Massenspektren von Huminstoffen hat.

Dabei wurden sowohl polar protische Verbindungen (z.B. Sinapinsäure und Dihydroxybenzoesäure), deren Verwendung in der Literatur am häufigsten beschrieben wird, als auch eine polar aprotische Verbindung (9-Nitroanthracen) eingesetzt. Vorversuche zeigten, daß 9-Nitroanthracen weniger als polar protische Matrices zur Verclustering neigt. In Tab. 4.7 sind die für eine anthropogene Huminsäure (SV-TW-HA) erhaltenen Meßergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 4.7: Molekulargewichtsverteilungen in den MALDI-TOF-Massenspektren von SV-TW-HA bei Verwendung unterschiedlicher Matrices

Matrix	Laserenergie in Skt	Molekulargewichtsbereiche in kD		
Sinapinsäure	105	2-6	8-26	30-250
	115	1-3	8-13	30-300
9-Nitroanthracen	105	1-12		
	115	3-20		50-250
Dihydroxybenzoesäure	105	2-9	10-22	
	115	2-7	7-16	20-250
5-Methoxysalicylamid	105	2-10	10-25	40-180
	115	1-6	7-40	50-250
3-Hydroxypicolinsäure	115	1-6	7-22	
	125	4-9	13-33	30-300

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verwendung von Matrices mit sehr unterschiedlichen chemischen Eigenschaften nur einen geringen Einfluß auf die erhaltenen Flugzeitmassenspektren hat. Mit steigender Laseranregungsenergie wurde in allen Matrices eine zunehmende Verbreiterung und Strukturierung der Spektren beobachtet.

Die Matrix hat bei der MALDI-TOF-MS außerdem die Aufgabe, die Analytmoleküle voneinander zu isolieren und deren intermolekulare Wechselwirkungen aufzuheben. Ein hohes Matrix/Analyt-Verhältnis sollte demnach der Verclustering von Analytmolekülen entgegenwirken. Außerdem ist zu erwarten, daß ein hohes Matrix/Analyt-Verhältnis die Eigenabsorption der Analytmoleküle und damit die Wahrscheinlichkeit der Fragmentierung des Analyten infolge der Photodissoziation vermindert (KINSEL ET AL. 1994). Experimente zum Einfluß des Matrix/Analyt-Verhältnisses an SV-TW-HA bei unterschiedlichen Anregungsenergien mit Dihydroxybenzoesäure als Matrix haben gezeigt, daß die Strukturierung der erhaltenen Spektren über einen weiten Konzentrationsbereich nur wenig verändert wird (Tab. 4.8).

KINSEL ET AL. (1994) fanden für Vitamin B₁₂ ebenfalls keinen einfachen Zusammenhang zwischen Fragmentierung und Analytkonzentration. Ab einem bestimmten Verdünnungsverhältnis war bei gleicher Laserpulsintensität kein Einfluß der Verdünnung auf das Fragmentierungsverhalten mehr nachweisbar (KINSEL ET AL. 1994). Eine "Restfragmentierung" ist möglicherweise methodenspezifisch.

Tab. 4.8: Molekulargewichtsverteilungen in den MALDI-TOF-Massenspektren der SV-TW-HA bei Verwendung von unterschiedlichen Masseverhältnissen von Analyt und Matrix (Dihydroxybenzoesäure)

$m_{\text{Analyt}} : m_{\text{Matrix}}$	Laserenergie in Skt	Molekulargewichtsbereiche in kD			
1:10	125	1-3	4-10	16-32	32-200
1:50	125	1-2	4-12		14-200
1:250	125	1-4	4-16		16-200
1:1250	125	1-2	4-16		16-130
1:10	135	-	4-10	14-28	30-400
1:50	135	-	4-10	14-30	32-250
1:250	135	1-2	4-16		16-200
1:1250	135	1-4	4-16		16-150

In einer weiteren Versuchsserie wurde das Verhalten von Huminstoffen verschiedenen Ursprungs in der MALDI-TOF-MS verglichen. Die Massenspektren der beiden Boden-Huminsäuren (H10-HA und H13-HA), der Moor-Huminsäure (H8-HA) sowie der anthropogenen Huminsäure (SV-TW-HA) weisen, bei vielen Gemeinsamkeiten, doch gewisse Unterschiede auf. In Tab. 4.9 sind die bei zwei verschiedenen Anregungsenergien detektierten Molekulargewichtsbereiche (MG-Bereiche) dargestellt, wobei die niedrigste angegebene Laserenergie die TDLI für den jeweiligen Huminstoff darstellt.

Allen vier Huminstoffen gemeinsam ist eine fortschreitende Strukturierung der Spektren mit steigender Pulsenergie. Wie schon bei den Ultrafiltraten F1 - F5 werden auch hier diskrete Molekulargewichtsbereiche und eine Verbreiterung der Massenspektren mit steigender Anregungsenergie beobachtet. Unterschiede bestehen im "Auftrittspotential" und in der Strukturierung. So sind für die Schwelvollert-Huminstoffe deutlich geringere Anregungsenergien notwendig als bei den Huminstoffen natürlicher Herkunft, um ein vergleichbares Meßergebnis zu erzielen. Wie schon bei den Ultrafiltraten festgestellt, weisen alle untersuchten

Huminstoffe bei niedrigen Pulsenergien vergleichbare Molekulargewichtsverteilungen im Bereich bis 10 kD auf.

Tab. 4.9: Ergebnisse der MALDI-TOF-MS an Huminsäuren unterschiedlicher Herkunft (Matrix: 9-Nitroanthracen) im Vergleich zu den Ergebnissen der GPC; Werte in [] stellen die Maxima der Molekulargewichtsverteilung dar)

Probe	GPC ¹⁾ MG-Bereiche in kD	MALDI-TOF-MS				
		Laser-energie in Skt	MG-Bereiche in kD			
H8-HA	1-47 [13]	120	3-10 [4]			
		145	3-4	10-19	28-43	64-90 150-400
H10-HA	1-52 [17]	120	1-20 [8]			
		145	2-4	10-18	29-48	68-100 100-300
H13-HA	1-55 [11]	120	2-10 [4]			
		145	2-5	11-22	30-50	70-100 100-400
SV-TW-HA	n.b.	105	1-10 [5]			
		145	2-6	10-26	30-70	70-400

¹⁾ KRÜGER, A. 1995

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Molekülgrößenverteilung mit denen der GPC (vgl. Tab. 4.9), so ist wenig Übereinstimmung, selbst bei niedrigen Laserenergien festzustellen. Die mit der MALDI-Methode ermittelten Maxima der Molekulargewichtsverteilung liegen um Faktor 3-4 niedriger als die durch GPC bestimmten. Die Ursachen für diese Unterschiede können vielschichtig sein. Einerseits besteht bei der GPC die Gefahr, daß labile kolloidale Molekülverbände (Assoziatkolloide) zur Detektion von scheinbar höheren Molmassen führen (BUFFLE & LEPPARD 1995). Andererseits können, wie bereits diskutiert, eine zu geringe Anregungsenergie, sowie Fragmentierung und Clusterbildung die Struktur des Flugzeitmassenspektrums nachhaltig beeinflussen und so eine verfälschte Molekulargewichtsverteilung hervorrufen.

Da sowohl die Art der verwendeten Matrix als auch das Matrix/Analyt-Massenverhältnis keinen drastischen Einfluß auf die erhaltenen Massenspektren gezeigt haben, bleibt der entscheidende Parameter somit die Laseranregungsenergie. Die Molekulargewichtsverteilungen bei geringen Anregungsenergien (Threshold Desorbing Laser Intensity) scheinen von einem gewissen praktischen Wert zu sein, da unter diesen experimentellen Bedingungen Fragmentierung und Clusterbildung noch keinen entscheidenden Einfluß auf das Meßergebnis haben sollten

(RICE & WEIL 1994). Diese Herangehensweise kann jedoch ebenso zu Artefakten führen, da mit abnehmender Anregungsenergie die Wahrscheinlichkeit der Desorption von großen Molekülen sinkt. Versuche mit Proteinen definierten Molekulargewichts unter Verwendung von Sinapinsäure als Matrix bestätigten dies. So wurde Insulin mit einer Molmasse von 5 kD bereits bei einer Laseranregungsenergie von 95 Skt detektiert, während die TDLI für Albumin (66 kD) bei 120 Skt lag.

Betrachtet man unter diesem Aspekt die erhaltenen Ergebnisse, so ist festzustellen, daß für alle untersuchten Huminstoffe bzw. durch Ultrafiltration gewonnenen Huminstoff-Fractionen, unabhängig von ihrer Herkunft, bei niedriger Laseranregungsenergie vergleichbare Molekulargewichtsverteilungen im Bereich bis 10 kD gefunden werden. Das Auftreten von niedermolekularen Anteilen auch in Ultrafiltrations-Schnitten mit scheinbar hohen Molekulargewichten stützt die These, daß Huminsäuren in wäßriger Lösung micellartige Assoziate aus kleineren Molekülen bilden. Diese Huminstoffassoziate können bei Ultrafiltrations- wie auch GPC-Untersuchungen größere Molmassen vortäuschen. PICCOLO ET AL. (1996) haben durch Zugabe von organischen Säuren zu Huminsäurelösungen und anschließende GPC in leicht basischen Puffern deutlich kleinere Molekulargewichte (<25 kD) erhalten, als in Versuchen, in denen die Huminsäuren nach Ansäuern mit mineralischen Säuren einer GPC unterworfen wurde (>100 kD). Sie erklären diesen Befund damit, daß die organischen Säuren bei saurem pH-Wert in micellartige Huminstoffassoziate eingelagert werden. Nach Aufbringen der sauren Huminstofflösung auf die GPC-Säule führt der basische pH-Wert des GPC-Puffers zur Dissoziation der organischen Säuren und zum Auseinanderspüren der Huminstoffassoziate. Nach Auffassung von PICCOLO ET AL. (1996) sind schwache intermolekulare Wechselwirkungen, wie z.B. hydrophobe Wechselwirkungen, für die Ausbildung von Huminstoffassoziaten aus kleinen Basiseinheiten verantwortlich.

Eine Quantifizierung oder Abschätzung des Anteils dieser Basiseinheiten am gesamten Huminstoffmolekülverband mit Hilfe der MALDI-TOF-MS ist jedoch nicht möglich, da bei niedrigen Pulsenergien die Desorption größerer Moleküle limitiert sein kann, und bei zu hohen Anregungsenergien Clusterbildung und Fragmentierung als das Meßergebnis verfälschende Faktoren berücksichtigt werden müssen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß mit Hilfe der MALDI-TOF-MS nach dem derzeitigen Kenntnisstand nur sehr begrenzte Aussagen zur Molekulargewichtsverteilung von so heterogen zusammengesetzten Naturstoffen wie Huminstoffen erhalten werden. Um durch Optimierung der experimentellen Parameter eine Unterdrückung der unerwünschten Prozesse (Fragmentierung und Verclustering) zu erreichen, ist ein besseres Verständnis des Ionisierungsprozesses insbesondere der Wirkung der Matrix, dringend erforderlich.

Allerdings lassen es die dargelegten Ergebnisse fraglich erscheinen, ob durch weitergehende Optimierung der Probenpräparation, Matrixwahl und Energiezuführung alle das Meßergebnis beeinträchtigenden Faktoren eliminiert werden können.

4.2 Optimierung der SPME-Methode für Sorptionsuntersuchungen an gelösten Huminstoffen

4.2.1 Lösungs-SPME

Für die Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen ist es notwendig, entweder die Konzentration des frei gelösten oder des sorbierten Anteils des Sorptivs zu bestimmen, ohne dabei das Verteilungsgleichgewicht zu stören. Wenn die Lösungs-SPME für Sorptionsuntersuchungen an gelösten Huminstoffen angewendet werden soll, ist somit zunächst die Frage zu klären, ob tatsächlich nur frei gelöste Sorptivmoleküle durch die Faser extrahiert werden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde die Extraktion von 1-Methylnaphthalin (1-MN) aus einer gesättigten wäßrigen 1-MN-Lösung mit der Extraktion aus huminstoffhaltiger, ebenfalls gesättigter 1-MN-Lösung verglichen. Das durch Komplexierung mit Huminstoff aus dem Löslichkeitsgleichgewicht entfernte 1-Methylnaphthalin wurde aus einem mit (flüssigem) 1-MN gefüllten Silikonschlauch nachgeliefert. Die Extraktion erfolgte mit einer 100 μm - PDMS-Faser in 20 min. Innerhalb dieser Zeit wurde das Extraktionsgleichgewicht für 1-MN an der SPME-Faser erreicht.

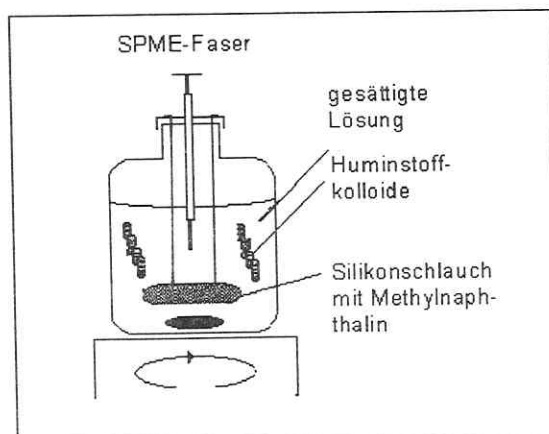


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung zur Lösungs-SPME von 1-MN aus huminstoffhaltigen, mit 1-MN gesättigten Lösungen

Als Modellhuminstoffe dienen ein synthetisches Hydrochinonpolymer, sowie zwei kommerzielle Huminsäuren (Aldrich-HA, Roth-HA). Vorversuche zeigten, daß das relativ polare Hydrochinonpolymer nur geringe Sorptionseigenschaften besitzt (HASSE 1995). Für die beiden kommerziellen Huminsäuren ist hingegen ein $\lg K_{\text{DOC}}$ -Wert von ca. 3,7 für 1-MN zu erwarten.¹⁾ Bei einer Aufnahme von Huminstoffmolekülen durch die SPME-Faser sollte deren Beladung mit 1-MN im Fall der kommerziellen Huminsäuren eine deutliche Zunahme der extrahierten Menge an 1-MN gegenüber rein wäßriger gesättigter Lösung bewirken.

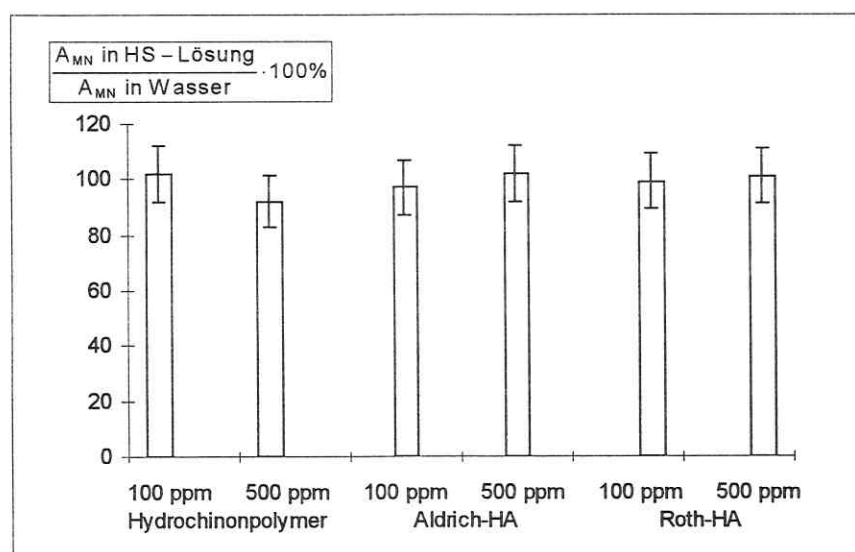


Abb. 4.5: Lösungs-SPME aus gesättigten 1-MN-Lösungen:
in Gegenwart verschiedener Huminstoffe extrahierte Mengen an 1-MN im
Verhältnis zu der aus huminstofffreier Lösung extrahierten Menge (dargestellt als
Peakflächenverhältnis $\frac{A_{\text{MN in HS - Lösung}}}{A_{\text{MN in Wasser}}} \cdot 100\%$)

Die durchgeführten Experimente zeigen, daß aus gesättigten Lösungen des 1-MN, die verschiedene Konzentrationen der gelösten Huminsäuren (100-500 mg/l) enthielten, gleiche Mengen an 1-MN extrahiert wurden wie aus huminsäurefreier gesättigter Lösung (siehe Abb. 4.5). Das heißt, es wurde nur frei in der Lösung vorliegendes Methylnaphthalin extrahiert, während Huminsäure-Methylnaphthalin-Komplexe nicht von der Faser aufgenommen wurden. Damit konnte erstmals gezeigt werden, daß die Lösungs-SPME eine geeignete Methode ist, um in huminsäure-

¹⁾ Entsprechend $\lg K_{\text{OW}, 1\text{-MN}} = 3,87$ und der von MCCARTHY UND JIMENEZ (1985) erhaltenen $K_{\text{OC}}\text{-}K_{\text{OW}}$ -Korrelation für die Sorption von PAK an Aldrich-HA sowie entsprechend der in Abschnitt 4.3.7 beschriebenen $K_{\text{OC}}\text{-}K_{\text{OW}}$ -Korrelation für Roth-HA).

haltigen Lösungen die Konzentration frei gelöster niedermolekularer organischer Substanzen zu bestimmen.

Unter Konstanthaltung von Extraktionszeit und Rührbedingungen können bei der SPME aus rein wäßrigen Lösungen Extraktionszeiten angewendet werden, zu denen sich noch kein Gleichgewicht des Analyten zwischen Faser und Lösung eingestellt hat, die also noch im dynamischen Bereich der Extraktion liegen (CHOUDHURY ET AL. 1996). Eigene Versuche haben gezeigt, daß z.B. Pyren (Gleichgewichtseinstellzeit ca. 2 h an der 7 µm-Faser) bei einer Extraktionszeit von 5 min mit einer Standardabweichung von <10% bestimmt werden kann. Die Anwendung der Lösungs-SPME im dynamischen Bereich zur Bestimmung der Konzentration des frei gelösten Anteils von Sorptiven in Huminstofflösungen in Verbindung mit einer externen Kalibration, ist jedoch nur dann möglich, wenn gelöste Huminstoffe die Kinetik der SPME nicht beeinflussen. Das heißt, wenn nach gleicher Extraktionsdauer in der huminstoffhaltigen Lösung und der Standardlösung die Gleichgewichtseinstellung an der SPME-Faser bis zum gleichen Grad fortgeschritten ist.

Zunächst soll erörtert werden, welcher Prozeß für die Lösungs-SPME geschwindigkeitsbestimmend ist. LOUCH ET AL. (1992) haben zwei Grenzfälle der Kinetik der SPME betrachtet: die Extraktion aus einer perfekt gerührten Lösung unendlichen Volumens sowie die Extraktion aus einer ungerührten Lösung endlichen Volumens. Im ersten Fall wird der Analyt durch Konvektion an die Faser transportiert, und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wird lediglich durch die Diffusion innerhalb der PDMS-Phase bestimmt. Im Modell der ungerührten Lösung tritt dagegen in der die Faser umgebenden Lösungsschicht eine Abreicherung des Analyten auf. Es bildet sich ein weiterer Konzentrationsgradient aus, und die Diffusion durch die abgereicherte Wasserschicht wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung ist in diesem Fall um ein Vielfaches größer als im Fall der perfekt gerührten Lösung. Im Experiment konnte zwar das Modell der ungerührten Lösung bestätigt werden, die Gleichgewichtseinstellzeit der perfekt gerührten Lösung wurde jedoch nicht erreicht. LOUCH ET AL. (1992) führen diese Diskrepanz auf eine, selbst bei drastischer Durchmischung vorhandene, dünne statische Wasserschicht um die Faser zurück. Anhand der experimentell ermittelten Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellzeit von der Dicke der PDMS-Beschichtung konnten LOUCH ET AL. (1992) zeigen, daß die Diffusion des Analyten durch diese Grenzschicht und nicht die Diffusion in der PDMS-Phase geschwindigkeitsbestimmend für die SPME in gerührter Lösung ist. DEWULF ET AL. (1997) erhielten eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell beobachteten zeitlichen Verlauf der SPME und ihrem „agitated/static layer“ Modell, das sowohl eine durchmischte Wasserphase als auch eine statische Grenzschicht beinhaltet.

Ein Einfluß gelöster Huminstoffe auf die Geschwindigkeit der SPME wäre zum Beispiel denkbar, wenn sich gelöste Huminstoffe auf Grund ihrer Grenzflächenaktivität (HAYASE & TSUBOTA 1983) an der Phasengrenze PDMS-Film/Wasser anreichern, wobei die hydrophoben Bereiche dem Polymer und die hydrophilen Bereiche der Lösung zugerichtet sind. Die Diffusion des Analyten durch diese Huminstoffbarriere sollte gegenüber der Diffusion in Wasser behindert sein. Die Geschwindigkeit der SPME würde demnach durch die Anwesenheit gelöster Huminstoffe erniedrigt.

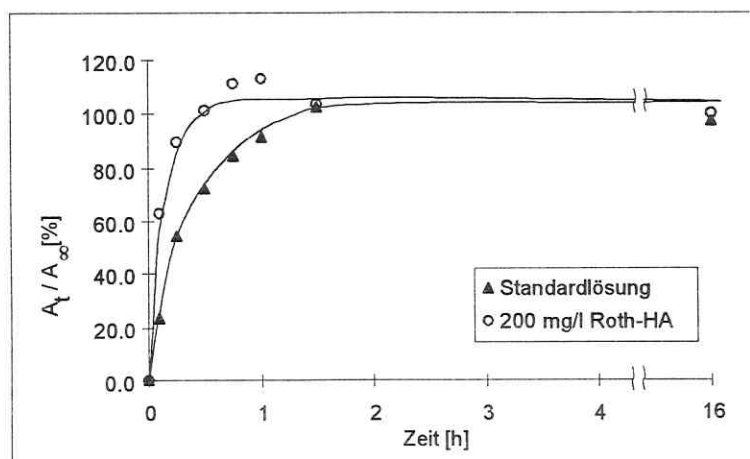


Abb. 4.6: Einfluß von gelöster Roth-HA auf die Geschwindigkeit der Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes von Fluoranthen bei der Lösungs-SPME mit der 7 μ m-PDMS-Faser ($c_{FLTH,ges}=0,2$ mg/l in Standard- und Huminsäurelösung)
(A_t/A_∞ ... Verhältnis der extrahierten Mengen an Fluoranthen nach der Extraktionszeit t und im Extraktionsgleichgewicht)

Ein Vergleich der Kinetik der SPME von Fluoranthen in rein wäßriger Lösung und in einer Lösung, die gelöste Roth-Huminsäure (pH-Wert=5,6) in einer Konzentration von 200 mg/l enthielt, zeigte jedoch, daß die gelöste Huminsäure die Gleichgewichtseinstellung beschleunigt (Abb. 4.6). Für Acenaphthen hingegen wurde kein signifikanter Einfluß der Roth-Huminsäure auf die Kinetik der SPME festgestellt. Anhand der Sorptionskoeffizienten von Fluoranthen und Acenaphthen ($\lg K_{DOC,FLTH}=4,92$; $\lg K_{DOC,ACE}=3,71$; siehe Tab. 4.11) ist zu erkennen, daß im Fall des Fluoranthens eine deutlich stärkere Beladung der Huminsäure vorliegt als für Acenaphthen. Offenbar überwiegt demnach ein von der Beladung mit Sorptiv abhängiger, beschleunigender Effekt der Huminsäure gegenüber dem möglichen Barriere-Effekt der Anreicherung von Huminsäuremolekülen an der Phasengrenze.

Während in rein wäßriger Sorptivlösung der Transport des Sorptivs durch die

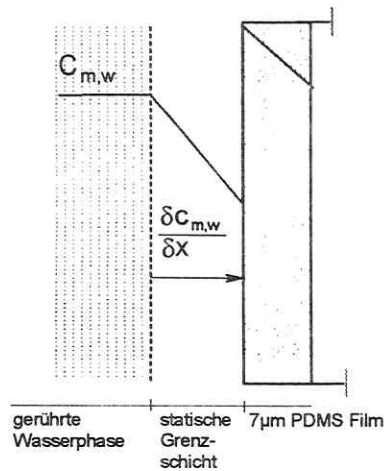
Grenzschicht allein auf der Diffusion des Sorptivs beruht, kann dieser Prozeß in Anwesenheit von Huminstoffen dadurch überlagert werden, daß zusätzlich Sorptivmoleküle, die am Huminstoff sorbiert vorliegen, in die Grenzschicht gelangen. Solange das Extraktionsgleichgewicht noch nicht erreicht ist, ist die Konzentration des frei gelösten Sorptivs in der die Faser umgebenden Grenzschicht gegenüber dem gesamten Lösungsvolumen erniedrigt. Entsprechend dem Sorptionsgleichgewicht geben die beladenen Huminstoffmoleküle Sorptiv an die Lösung in der Grenzschicht ab. Gleichzeitig werden Huminstoffmoleküle, die gegen das Konzentrationsgefälle des frei gelösten Sorptivs in Richtung Volumenphase diffundieren, erneut mit Sorptiv beladen. Unter der Annahme, daß die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes sehr viel schneller verläuft als die Diffusion des Huminstoffmoleküls sollte kein Nettobeitrag der beladenen Huminstoffmoleküle zum Transport des Sorptivs durch die Grenzschicht resultieren.

Anhand der Einstein-Smoluchowski-Beziehung, $\tau = \delta^2 / (2 \cdot D)$, läßt sich abschätzen, daß die charakteristische Zeit (τ) für die Diffusion eines Huminstoffmoleküls mit einer hypothetischen Molmasse von $10^4 \text{ g/mol}^{1)}$ durch eine Schichtdicke (δ) von $4 \text{ }\mu\text{m}$ (=mittlere Dicke der statischen Wasserschicht um die SPME-Faser, nach DEWULF ET AL. 1997) ca. $0,1 \text{ s}$ beträgt. Wenn man davon ausgeht, daß die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes zwischen Huminstoff und Sorptiv eine längere bzw. eine vergleichbare Zeit benötigt, wie die Diffusion eines Huminstoffmoleküls durch die Grenzschicht, was durchaus plausibel ist, so tritt der Fall ein, daß Huminstoffmoleküle bei der Diffusion in Richtung Volumenphase bis zum Verlassen der Grenzschicht nicht vollständig mit Sorptiv rückbeladen werden. Im Gegensatz dazu sollten Huminstoffmoleküle, die aus der Volumenphase in die Grenzschicht gelangen, generell vollständig entsprechend des Sorptionsgleichgewichtes mit Sorptiv beladen sein. Über lange Zeiträume gemittelt kann somit ein positiver Nettobeitrag des huminstoffvermittelten Transports zum Transport des Sorptivs durch die statische Grenzschicht resultieren.

Dieses qualitative Modell verdeutlicht, daß beim Vorhandensein einer signifikanten Menge an mit Sorptiv beladenen Huminstoffmolekülen (d.h. für Sorptive mit hohen K_{DOC} -Werten bzw. bei hohen Huminstoffkonzentrationen) eine Beschleunigung der SPME gegenüber der Extraktion des Sorptivs aus einer rein wäßrigen Lösung eintreten kann. Für eine mathematische Beschreibung des huminstoffvermittelten Transports wären sowohl die Diffusionsgeschwindigkeiten der Sorptivmoleküle und der Huminstoffmoleküle als auch die Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten zu berücksichtigen.

¹⁾ Der Diffusionskoeffizient (D) für ein Molekül mit einer Molmasse von 10^4 g/mol beträgt ca. $0,11 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (LIDE 1986)

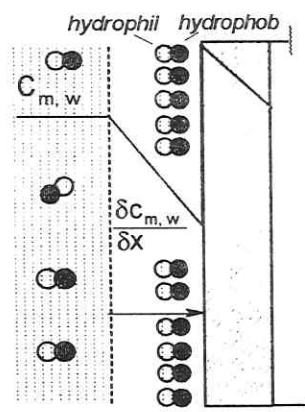
a) rein wäßrige Analytlösung



$$\dot{n}_m \sim \frac{\delta C_{m,w}}{\delta x} \cdot D_m$$

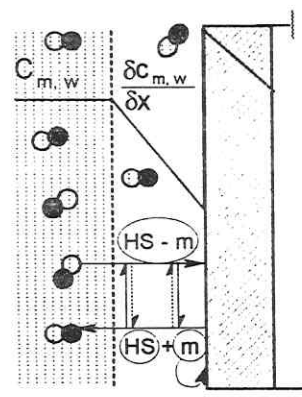
b) huminstoffhaltige Analytlösung

Behinderung des diffusiven Transports durch Barriereeffekt der HS



$$\dot{n}_m \sim \frac{\delta C_{m,w}}{\delta x} \cdot D_m$$

Beschleunigung des Transports durch "Shuttle"-Funktion der HS



$$\dot{n}_m = \dot{n}_{m_1} + \dot{n}_{m_2}$$

$$\dot{n}_{m_1} \sim \frac{\delta C_{m,w}}{\delta x} \cdot D_m$$

$$\dot{n}_{m_2} = f(D_{HS}, D_m, v_{Sorp/Desorp})$$

Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Modellvorstellungen zum Einfluß gelöster Huminstoffe auf die Kinetik der SPME in gerührter Lösung

Aus dem Befund, daß gelöste Huminstoffe die Kinetik der SPME beeinflussen können, ergibt sich die Konsequenz, daß zur Bestimmung des frei gelösten Anteils von Sorptiven in Huminstofflösungen unter Verwendung einer externen Kalibration nur die SPME im stationären Bereich (d.h. bei eingestelltem Extraktionsgleichgewicht) verwendet werden kann, wenn nicht für jeden spezifischen Analyten und jeden spezifischen Huminstoff dieser Effekt explizit ausgeschlossen werden soll. Bei Extraktionszeiten im dynamischen Bereich würden im Falle eines Einflusses der Huminstoffe auf die Kinetik der SPME bei gleichen Extraktionszeiten gleiche Konzentrationen an frei gelöstem Sorptiv in Standard- und Huminstofflösung unterschiedliche Peakflächen liefern. Der freie Anteil des Sorptivs würde über- bzw. unterbewertet und ein verfälschter K_{DOC} -Wert berechnet werden.

Die Zeit bis zum Erreichen des Extraktionsgleichgewichtes für die Lösungs-SPME ist abhängig von der verwendeten Faser, den Rührbedingungen und dem K_F -Wert des Analyten (LOUCH ET AL. 1992, LANGENFELD ET AL. 1996, BARTELT 1997). Je größer der K_F -Wert und je größer das Volumen des Polymerfilms auf der Faser (V_F) sind, umso größer ist die Analytmenge, die den stationären Wasserfilm durch Diffusion passieren muß, so daß mit steigendem K_F -Wert und steigendem Filmvolumen die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung verlängert wird (ZHANG & PAWLISZYN 1993). Die Ausgangskonzentration des Analyten in der Lösung ($c_{m,ges}$) bestimmt zwar ebenfalls die von der Faser aufzunehmende Analytmenge, nicht jedoch die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung, da vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes mit steigendem $c_{m,ges}$ der Konzentrationsgradient des Analyten innerhalb der statischen Wasserschicht proportional vergrößert und damit die Diffusion entsprechend beschleunigt wird. Im Hinblick auf die Analysendauer sowie die zu vermeidende Abreicherung der Lösung durch die SPME wurde für die Versuche zur Bestimmung von K_{DOC} -Werten die kommerziell angebotene PDMS-Faser mit der kleinsten Filmdicke ($7\text{ }\mu\text{m}$, $V_F=0,026\text{ }\mu\text{l}$) ausgewählt. Die notwendige Extraktionszeit für die Gleichgewichts-SPME wird durch die Verbindung mit dem höchsten K_F -Wert bestimmt. Innerhalb des PAK-Cocktails wies Benzantracen den höchsten K_F -Wert (siehe Tab. 4.10) auf. Unter den angewendeten Rührbedingungen beträgt die Gleichgewichtseinstellzeit für diese Verbindung ca. 5 h. Die Gleichgewichtseinstellzeit wird dabei definiert als die Zeit, die benötigt wird, um $100\pm 10\%$ der im Gleichgewicht von der Faser aufgenommenen Analytmenge zu extrahieren.

Für die Bestimmung der K_F -Werte wurden Extraktionen wäßriger Standardlösungen der Sorptive (pH-Wert= 7, IS=0,007 M in Form von NaCl und NaN_3) durchgeführt. Die Kalibration des FID-Signals erfolgte durch Analyse einer ethanolischen Standardlösung, wobei ebenso wie bei der SPME eine splitlose Injektion durchgeführt wurde. Die Berechnung der K_F -Werte beruht auf der Annahme, daß zwischen

der splitlosen Injektion des Analyten durch Desorption aus dem Polymerfilm der SPME-Faser und der splitlosen Injektion in Form einer Analytlösung kein Unterschied existiert. Allerdings besteht selbst bei der splitlosen Injektion generell die Gefahr einer Diskriminierung schwerflüchtiger Analyten (z.B. PAK mit $\geq$ vier Ringen). Zumindest liefern die bei der Lösungsinjektion erhaltenen Response-Faktoren (f_m : definiert als Peakfläche für 1 ng injizierte Substanz) für die GC/FID-Analyse keinen Hinweis auf eine drastische Diskriminierung der schwerflüchtigen Verbindungen (z.B. $f_{BA}=6,8\pm1,0$ kCs/ng, $f_{NAPH}=7,4\pm0,2$ kCs/ng).

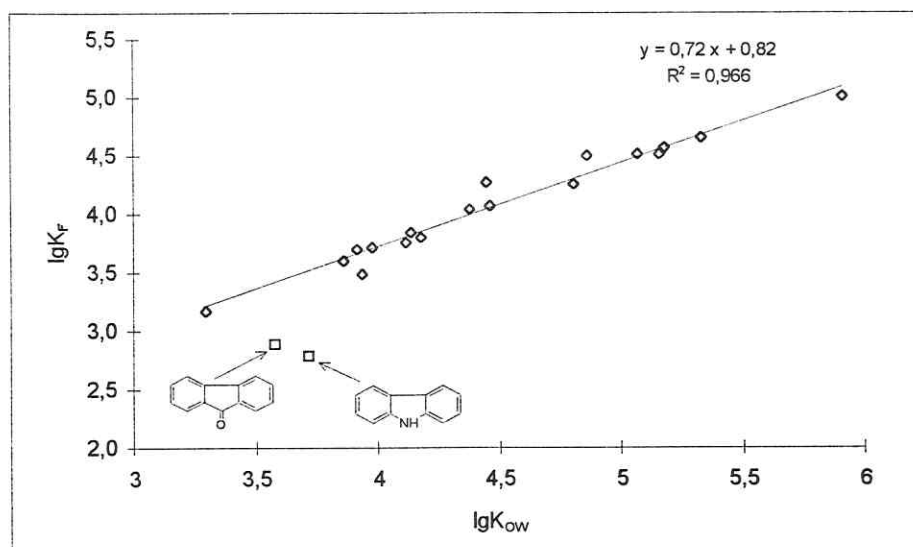


Abb. 4.8: Korrelation zwischen den lgK_F - und lgK_{OW} -Werten der Verbindungen des PAK-Cocktails (unter Ausschluß von Carbazol und Fluorenon)

Vergleicht man die von POTTER und PAWLISZYN (1994) für 15 μ m-PDMS-Fasern ermittelten lgK_F -Werte von Naphthalin (3,01), Anthracen (4,10) und Benz[a]anthracen (4,96) mit den in dieser Arbeit für die 7 μ m-PDMS-Fasern ermittelten lgK_F -Werten ($lgK_{F,NAPH}=3,17$; $lgK_{F,ANTHR}=4,27$; $lgK_{F,BA}=5,01$; Tab. 4.1), so ist eine annähernde Übereinstimmung festzustellen. Bis auf Carbazol und Fluorenon¹⁾ wurde für alle anderen Sorptive des PAK-Cocktails bis hin zum Benz[a]anthracen eine lineare Korrelation zwischen den lgK_F - und den lgK_{OW} -

¹⁾ Carbazol ist in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen mit n-Octanol auszubilden (NIELSEN ET AL. 1997), so daß der K_{OW} -Wert kein einfaches Maß für die Hydrophobie des Carbazols darstellt. Für die Carbonylverbindung Fluorenon ist ein ähnlicher Effekt denkbar.

Werten gefunden. Dieses Resultat steht im Gegensatz zu den von LANGENFELD ET AL. (1996) an 7 μ m-PDMS-Fasern erhaltenen Ergebnissen. Bei diesen Untersuchungen trat für Verbindungen mit $\lg K_{OW} > 5$ keine weitere Zunahme des K_F -Wertes mit steigendem K_{OW} -Wert ($\lg K_{F,PYR} = 4,44$; $\lg K_{F,BA} = 4,46$; LANGENFELD ET AL. 1996) auf.

Die relative Standardabweichung der an den verschiedenen Fasern bestimmten K_F -Werte der Analyten betrug im Mittel 23%. Dieser Wert beinhaltet Unterschiede zwischen den Fasern (die teilweise bereits über längere Zeit in Benutzung waren), die Variabilität der Probenpräparation, der GC-Injektion, der Peakflächenintegration sowie der Gleichgewichtseinstellung der SPME. Eine ähnliche relative Standardabweichung (18%) für K_F -Werte verschiedener Fasern wurde von BARTELT (1997) angegeben. Werden die mit Hilfe ein und derselben Faser erhaltenen Peakflächen für eine bestimmte Analytkonzentration verglichen, so beträgt die relative Standardabweichung zwischen 4 und 10%, im Durchschnitt 7%. Dabei gehen die Variabilitäten der Probenpräparation, der GC-Injektion, der Peakflächenintegration und der Gleichgewichtseinstellung der SPME ein. Dieser Wert ist mit den in anderen Arbeiten angegebenen Standardabweichungen für die Bestimmung von PAK mit Hilfe der SPME vergleichbar (POTTER & PAWLISZYN 1994, LANGENFELD ET AL. 1996). Im Bereich der für die Sorptionsuntersuchungen relevanten Sorptivkonzentrationen (Tab. 4.10) wies die SPME in Verbindung mit der GC/FID für alle Sorptive einen linearen Zusammenhang zwischen detektierter FID-Peakfläche und der Analytkonzentration in wäßrigen Standardlösungen auf, wobei für das Bestimmtheitsmaß r^2 Werte größer 0,99 erhalten wurden.

Tab. 4.10: Mittelwerte und Standardabweichungen der K_F -Werte der Verbindungen des PAK-Cocktails an unterschiedlichen Fasern, sowie relative Standardabweichungen der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe ein und derselben SPME-Faser

Verbindung	Mittelwert für $\lg K_F$	s ($\lg K_F$)	s_{rel} (SPME) in %	Konzentrationsbereich in μ g/l
Naphthalin	3,17	0,11	8,4	28-280
2-MN	3,60	0,11	4,7	3,5-70
Biphenyl	3,71	0,09	7,2	3,5-70
DPM	3,85	0,09	5,2	3,5-70
Acenaphthylen	3,49	0,11	7,5	12-240
Acenaphthen	3,70	0,08	5,0	3,5-70
DBF	3,76	0,10	4,6	3,5-70
Fluoren	3,80	0,08	4,7	3,5-70
trans-Stilben	4,26	0,09	8,8	3,5-70

Fortführung von Tab. 4.10

Fluorenon	2,89	0,11	7,8	66-660
DBT	4,04	0,10	5,8	3,5-70
Phenanthren	4,07	0,10	3,2	3,5-70
Anthracen	4,27	0,08	7,2	3,5-50
4,4'-PCB	4,65	0,08	8,9	1,3-26
Carbazol	2,79	0,11	10,1	100-900
2-MP	4,49	0,10	5,1	3,5-70
9-MA	4,51	0,09	6,2	3,5-70
Fluoranthren	4,52	0,08	6,2	3,5-70
Pyren	4,57	0,08	7,2	3,5-70
BA	5,01	0,09	8,4	0,5-8

4.2.2 Headspace-SPME

Die Headspace-SPME bietet den Vorteil, daß die Faser nur mit den in der Gasphase vorliegenden Verbindungen in Kontakt kommt. Eine Aufnahme von makromolekularen Inhaltsstoffen der Lösung durch die Faser kann somit von vornherein ausgeschlossen werden.

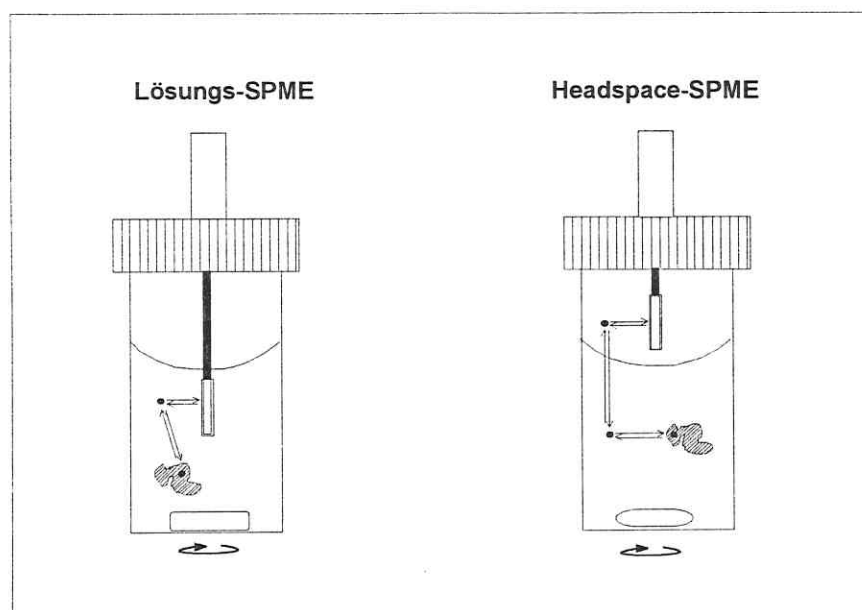


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der SPME im Lösungs- und Headspace-Modus

Wenn alle Gleichgewichte in dem System Wasser - gelöster Huminstoff - Gasphase und SPME-Faser eingestellt sind, so sollte die SPME-Faser über das Gleichgewicht mit der Gasphase ebenso im Gleichgewicht mit dem frei in Lösung vorliegenden Anteil der Sorptive stehen.

Während für leichtflüchtige Verbindungen im Headspace-Modus eine schnellere Gleichgewichtseinstellung als im Lösungsmodus gefunden wurde (NILSSON ET AL. 1995), liegt für die schwerflüchtigen PAK offenbar der umgekehrte Fall vor, wie Abb. 4.10 am Beispiel von Fluoranthen zeigt. Für Fluoranthen wird das Extraktionsgleichgewicht in der Lösungs-SPME nach ca. 2 h erreicht, in der Headspace-SPME hingegen erst nach mehr als 6 h.

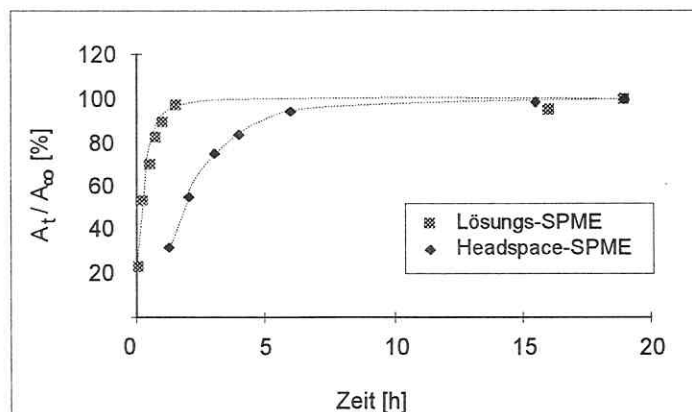


Abb. 4.10: Kinetik der Gleichgewichtseinstellung an der 7µm-PDMS-Faser im Headspace- und Lösungs-Modus am Beispiel von Fluoranthen (A_t/A_∞ ... Verhältnis der extrahierten Mengen an Fluoranthen nach der Extraktionszeit t und im Extraktionsgleichgewicht)

Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung stieg wie bereits bei der Lösungs-SPME beobachtet wurde, mit dem K_F -Wert der Analyten an. Für die Verbindung mit dem größten K_F -Wert innerhalb des PAK-Cocktails, Benz[a]anthracen (BA), sind für die Gleichgewichtseinstellung in der Lösungs-SPME ca. 5 h notwendig. Im Headspace-Modus konnte innerhalb von 45 h keine Gleichgewichtseinstellung für BA beobachtet werden. Die extrahierte Menge stieg zwischen 20 h und 40 h Extraktionszeit um den Faktor 2 an und hatte selbst nach 40 h nur die Hälfte der Menge erreicht, die entsprechend des durch Lösungs-SPME bestimmten K_F -Werts zu erwarten war. Für alle anderen Verbindungen des PAK-Cocktails wurde das Extraktionsgleichgewicht innerhalb von 16 h erreicht.

Eine ausführliche theoretische Erläuterung der Kinetik der Headspace-SPME wurde durch ZHANG und PAWLISZYN (1993) anhand von Modellberechnungen durchgeführt.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist demnach von der Durchmischung der Lösungsphase, dem K_F -Wert des Analyten und dessen Henrykoeffizienten abhängig. Für schwerflüchtige Verbindungen mit hohen K_F -Werten muß der größte Teil der entsprechend des K_F -Wertes von der Faser aufzunehmenden Menge aus der Wasserphase über die Gasphase in die Faser transportiert werden (wenn nicht das Volumen der Gasphase drastisch größer ist als das der Lösungsphase). Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Gasphase sollte auf Grund der großen Grenzfläche bei starkem Rühren relativ schnell verlaufen, so daß im Fall einer gerührten Lösungsphase nach ZHANG und PAWLISZYN (1993) die Diffusion in der Gasphase, d.h. von der Grenzschicht Wasser/Gasphase zur Grenzschicht Gasphase/SPME-Faser, geschwindigkeitsbestimmend für die Headspace-SPME wird. Der Diffusionskoeffizient einer Verbindung in der Gasphase ist im allgemeinen 4 bis 5 Größenordnungen größer als deren Diffusionskoeffizient in Wasser (ZHANG & PAWLISZYN 1993). Allerdings wird für Verbindungen mit sehr kleinen Henrykoeffizienten die Konzentration in der Gasphase und damit auch der Konzentrationsgradient innerhalb der Gasphase sehr klein, so daß die Diffusion in der Gasphase mit sinkendem Henrykoeffizienten des Analyten immer langsamer verläuft (ZHANG & PAWLISZYN 1993). Für die 2- bis 4-Ring-PAK wächst mit zunehmender Molekülgröße die Hydrophobie und damit der K_F -Wert, der Henrykoeffizient hingegen sinkt, so daß beide die Gleichgewichtseinstellung verzögernden Effekte gleichzeitig wirksam werden. Die resultierenden, langen Gleichgewichtseinstellzeiten sind vermutlich die Ursache dafür, daß die Headspace-SPME für die Routine-Analytik von PAK in wäßrigen Lösungen bisher kaum Anwendung findet. Wenn die langsame Gleichgewichtseinstellung für schwerflüchtige Analyten, wie von ZHANG und PAWLISZYN (1993) vorgeschlagen, auf die langsame Diffusion in der Gasphase zurückzuführen ist, so sollte die SPME durch eine konvektive Durchmischung der Gasphase drastisch zu beschleunigen sein. Diese Herangehensweise wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit wie auch in den bisher in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Anwendung der Headspace-SPME nicht verfolgt.

Die für die Headspace-SPME bestimmten K_F -Werte der Verbindungen des PAK-Cocktails (definiert als Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen Wasserphase und Polymerfilm) unterschieden sich nicht signifikant von den durch Lösungs-SPME bestimmten Werten. Die relative Standardabweichung der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der Headspace-SPME betrug im Mittel ebenso wie in der Lösungs-SPME ca. 7%.

Der Vergleich beider Methoden, Lösungs-SPME im stationären Bereich und Headspace-SPME im stationären Bereich, anhand der Analyse eines Modell-

ansatzes mit Roth-HA und externer Kalibration lieferte sehr gut übereinstimmende K_{DOC} -Werte für die verschiedenen Modellsorptive (Tab. 4.11). Eine ausführliche Erläuterung der Berechnung von $\lg K_{\text{DOC}}$ sowie der Fehlerabschätzung folgt in Abschnitt 4.2.3.

Tab. 4.11: Vergleich der mit Hilfe von Headspace und Lösungs-SPME ermittelten K_{DOC} -Werte der Modellsorptive an Roth-HA ($c_{\text{HS}}=200 \text{ mg/l}$; pH-Wert=5,6; IS=0,007 M; Zugabe von 50 μl PAK-Cocktail-2 auf 50 ml Huminsäurelösung)

Sorptiv	Headspace-SPME ¹⁾ $\lg K_{\text{DOC}}$	Lösungs-SPME ²⁾ $\lg K_{\text{DOC}}$
Naphthalin	3,3 $\pm$ 0,4	3,4 $\pm$ 0,3
2-Methylnaphthalin	3,65 $\pm$ 0,20	3,62 $\pm$ 0,20
Diphenylmethan	3,65 $\pm$ 0,19	3,66 $\pm$ 0,19
Acenaphthylen	3,73 $\pm$ 0,17	3,70 $\pm$ 0,18
Acenaphthen	3,71 $\pm$ 0,18	3,71 $\pm$ 0,18
Fluoren	3,88 $\pm$ 0,14	3,94 $\pm$ 0,13
trans-Stilben	4,33 $\pm$ 0,09	4,37 $\pm$ 0,09
Fluorenon	3,59 $\pm$ 0,21	3,87 $\pm$ 0,14
Dibenzothiophen	4,21 $\pm$ 0,10	4,29 $\pm$ 0,09
Phenanthren	4,30 $\pm$ 0,09	4,39 $\pm$ 0,08
Carbazol	3,3 $\pm$ 0,4	3,6 $\pm$ 0,2
9-Methylantracen	4,97 $\pm$ 0,07	5,00 $\pm$ 0,07
Fluoranthren	4,93 $\pm$ 0,07	4,92 $\pm$ 0,07
Pyren	5,03 $\pm$ 0,07	5,01 $\pm$ 0,07

¹⁾ 16 h Extraktion von Standard- und Huminsäurelösung

²⁾ 2 h Extraktion von Standard- und Huminsäurelösung

Für die Bestimmung der K_{DOC} -Werte der Verbindungen des PAK-Cocktails konnte somit, bis auf Benz[a]anthracen, sowohl die Headspace- als auch die Lösungs-SPME eingesetzt werden. Für Benz[a]anthracen wurde ausschließlich die Lösungs-SPME eingesetzt. Die Extraktionszeit betrug für die Lösungs-SPME im Allgemeinen 6 h und für die Headspace-SPME 18 h. Für die Headspace-SPME ist zwar eine wesentlich längere Analysendauer notwendig, dafür bietet diese Methode jedoch den Vorteil, daß keine Gefahr einer Beeinträchtigung der Faser, z.B. durch stark hydrophobe makromolekulare Inhaltstoffe der Probe oder extreme pH-Werte besteht. Je nach Zielstellung wurde deshalb für die Sorptionsuntersuchungen an

gelösten Huminstoffen die geeignetere Methode ausgewählt. Zumeist wurden die durch Lösungs-SPME bestimmten K_{DOC} -Werte zusätzlich mit Hilfe der Headspace-SPME verifiziert, wobei jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden beobachtet wurden.

Vergleicht man die mit Hilfe der SPME-Methode bestimmten Sorptionskoeffizienten mit Werten, die unter Anwendung der Fluoreszenzlöschungsmethode erhalten wurden (LEBELT 1997), so ist in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung festzustellen. Es treten keine systematischen Unterschiede auf. Ein Einfluß der gelösten Huminstoffe auf die Solvatisierungseigenschaften des Wassers gegenüber hydrophoben Sorptiven, der sich in einem systematischen Unterschied in den durch SPME und FQT bestimmten K_{DOC} -Werten äußern sollte (siehe Abschnitt 2.1.5), scheint demnach nicht vorzuliegen.

Tab. 4.12: Vergleich der durch SPME bestimmten $\lg K_{\text{DOC}}$ -Werte für die Sorption von PAK an verschiedenen Huminstoffen mit Ergebnissen der Fluoreszenzlöschungsmethode, Werte in [] stellen die in dem jeweiligen Versuch verwendeten Huminstoffkonzentrationen dar

Sorptiv	Huminstoff	pH-Wert	$\lg K_{\text{DOC}}$ (SPME)	$\lg K_{\text{DOC}}$ (FQT) (LEBELT 1997)
9-MA	Roth-HA	11	$4,84 \pm 0,07$ [200]	4,82 [100]
9-MA	Roth-HA	7	$4,88 \pm 0,07$ [200]	4,78 [100]
9-MA	Roth-HA	5,6	$4,97 \pm 0,07$ [200]	5,01 [100]
PYR	Roth-HA	7	$4,96 \pm 0,07$ [200]	4,94 [100]
2-MP	Roth-HA	7	$4,59 \pm 0,08$ [200]	4,85 [100]
PHEN	Roth-HA	7	$4,29 \pm 0,09$ [200]	(4,73)¹⁾ [100]
9-MA	HO10-HA	7	$4,05 \pm 0,08$ [500]	4,31 [50]
9-MA	HO10-FA	7	$3,63 \pm 0,13$ [400]	3,53 [50]

¹⁾ Der mit Hilfe der FQT bestimmte $\lg K_{\text{DOC}}$ -Wert des Phenanthrens übersteigt dessen $\lg K_{\text{OW}}$ -Wert ($\lg K_{\text{OW, PHEN}}=4,86$). Eine Sonderstellung des Phenanthrens innerhalb der PAK ist jedoch eher unwahrscheinlich.

4.2.3 Berechnung der K_{DOC} -Werte und Fehlerbetrachtung für die Bestimmung von K_{DOC} -Werten mit Hilfe der SPME

In den Vorversuchen konnte bestätigt werden, daß bei der SPME aus huminstoffhaltigen Lösungen die SPME-Faser im Gleichgewicht mit dem frei gelöst vorliegenden Anteil des Solutivs steht.

Für die SPME aus einem geschlossenen System, das ein definiertes Volumen (V_w) einer wäßrigen Huminstofflösung sowie ein definiertes Gasphasenvolumen (V_{gas}) enthält, wird folgende Massebilanz für die Verteilung eines Analyten zwischen den verschiedenen Phasen erhalten:

$$m_{\text{m,ges}}^{\text{DOM}} = m_{\text{m,F}}^{\text{DOM}} + m_{\text{m,w}}^{\text{DOM}} + m_{\text{m,DOM}}^{\text{DOM}} + m_{\text{m,gas}}^{\text{DOM}} \quad (4.5)$$

Dabei stellen $m_{\text{m,ges}}^{\text{DOM}}$ die Gesamtmenge des Analyten im huminstoffhaltigen System sowie $m_{\text{m,F}}^{\text{DOM}}$, $m_{\text{m,w}}^{\text{DOM}}$, $m_{\text{m,DOM}}^{\text{DOM}}$ und $m_{\text{m,gas}}^{\text{DOM}}$ die im PDMS-Film, in Wasser, sorbiert am Huminstoff bzw. in der Gasphase vorliegenden Analytmengen dar. Im folgenden soll angenommen werden, daß für den Analyten alle Phasen- bzw. Verteilungsgleichgewichte eingestellt sind. In diesem Fall wird für die Betrachtung irrelevant, ob die SPME im Headspace- oder Lösungs-Modus durchgeführt wird.

Die in der Gasphase vorliegende Menge des Analyten ($m_{\text{m,gas}}$) kann unter Verwendung seines Henry-Koeffizienten in der dimensionslosen Form (K_H) entsprechend Gleichung 4.6 in Beziehung zur frei in Wasser gelösten Menge ($m_{\text{m,w}}$) des Analyten gebracht werden. Die sorbiert vorliegende Menge des Analyten ($m_{\text{m,DOM}}$) steht über dessen Sorptionskoeffizient in Beziehung zu $m_{\text{m,w}}$ (Gleichung 4.7).

$$m_{\text{m,gas}} = \frac{K_H \cdot V_{\text{gas}}}{V_w} \cdot m_{\text{m,w}} \quad (4.6)$$

$$m_{\text{m,DOM}} = \frac{K_{\text{DOC}} \cdot m_{\text{DOC}}}{V_w} \cdot m_{\text{m,w}} \quad (4.7)$$

Die Massebilanz (Gleichung 4.1) kann somit umgeformt werden in:

$$m_{\text{m,ges}}^{\text{DOM}} = m_{\text{m,F}}^{\text{DOM}} + m_{\text{m,w}}^{\text{DOM}} \cdot \left(1 + \frac{K_{\text{DOC}} \cdot m_{\text{DOC}}}{V_w} + \frac{K_H \cdot V_{\text{gas}}}{V_w} \right) \quad (4.8)$$

Unter Verwendung des K_F -Wertes des Analyten kann $m_{\text{m,w}}$ wie folgt substituiert werden:

$$m_{\text{m,w}} = \frac{m_{\text{m,F}} \cdot V_w}{K_F \cdot V_F} \quad (4.9)$$

Einsetzen von Gleichung 4.9 in Gleichung 4.8 und Umformen liefert somit:

$$m_{\text{m,ges}}^{\text{DOM}} = m_{\text{m,F}}^{\text{DOM}} \cdot \frac{K_F \cdot V_F + V_w + K_{\text{DOC}} \cdot m_{\text{DOC}} + K_H \cdot V_{\text{gas}}}{K_F \cdot V_F} \quad (4.10)$$

Für die SPME in einer wäßrigen, huminstofffreien Standardlösung des Analyten, die unter identischen Bedingungen wie die SPME aus der Huminstofflösung durchgeführt wird (identische SPME-Faser; V_{gas} , V_w , Extraktionsbedingungen, Ionenstärke und pH-Wert der Lösung weitgehend identisch), erhält man analog aus der entsprechenden Massebilanz ($m_{\text{m,ges}}^{\text{St}} = m_{\text{m,F}}^{\text{St}} + m_{\text{m,w}}^{\text{St}} + m_{\text{m,gas}}^{\text{St}}$) Gleichung 4.11.

$$m_{\text{m,ges}}^{\text{St}} = m_{\text{m,F}}^{\text{St}} \cdot \frac{K_F \cdot V_F + V_w + K_H \cdot V_{\text{gas}}}{K_F \cdot V_F} \quad (4.11)$$

Durch Verknüpfen der Gleichungen 4.10 und 4.11 sowie Einführen eines Korrekturfaktors für die Verwendung unterschiedlicher Gesamtmengen des Analyten in der Huminstofflösung und der Standardlösung ($a = m_{\text{m,ges}}^{\text{DOM}} / m_{\text{m,ges}}^{\text{St}}$) wird folgende Beziehung für das Verhältnis der aus Standard- und Huminsäurelösung extrahierten Analytmengen erhalten:

$$a \cdot \frac{m_{\text{m,F}}^{\text{St}}}{m_{\text{m,F}}^{\text{DOM}}} = \frac{K_F \cdot V_F + V_w + K_{\text{DOC}} \cdot m_{\text{DOC}} + K_H \cdot V_{\text{gas}}}{K_F \cdot V_F + V_w + K_H \cdot V_{\text{gas}}} \quad (4.12)$$

Aus dieser Gleichung kann durch Umformen eine Beziehung zur Berechnung des K_{DOC} -Wertes des Analyten aufgestellt werden:

$$K_{\text{DOC}} = \left(a \cdot \frac{m_{\text{m,F}}^{\text{St}}}{m_{\text{m,F}}^{\text{DOM}}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{C_{\text{DOC}}} \cdot \left(\frac{K_F \cdot V_F + K_H \cdot V_{\text{gas}}}{V_w} + 1 \right) \quad (4.13)$$

Da die extrahierte Analytmenge der durch GC/FID- bzw. GC-MS-Analyse erhaltenen Peakfläche proportional ist, kann in Gleichung 4.13 anstelle des Verhältnisses der aus Standard- und Huminstofflösung extrahierten Analytmengen das Peakflächenverhältnis ($A^{\text{St}}/A^{\text{DOM}}$) verwendet werden.

Unter der Bedingung, daß die Relationen $K_F \cdot V_F \ll V_w$ und $K_H \cdot V_{\text{gas}} \ll V_w$ Gültigkeit besitzen, läßt sich Gleichung 4.13 vereinfachen, so daß der K_{DOC} -Wert direkt aus dem Verhältnis der aus Standard- und Huminsäurelösung extrahierten Analytmengen bzw. der erhaltenen Peakflächen (A) berechnet werden kann:

$$K_{\text{DOC}} = \left(a \cdot \frac{A^{\text{St}}}{A^{\text{DOM}}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{C_{\text{DOC}}} \quad (4.14)$$

Der Faktor a ergibt sich aus den bekannten, durch das Spiken von Standard- und Huminstofflösung zugesetzten Analytmengen. Die Relation $K_F \cdot V_F \ll V_w$ drückt aus, daß die durch die Faser extrahierte Analytmenge gegenüber der in der wäßrigen Phase vorliegenden Menge zu vernachlässigen ist. Analog bedeutet $K_H \cdot V_{\text{gas}} \ll V_w$: die in der Gasphase vorliegende Analytmenge ist gegenüber der in der Wasserphase vorliegenden Menge sehr klein und zu vernachlässigen. Die Verbindung mit dem höchsten Henrykoeffizienten innerhalb des PAK-Cocktails ist Naphthalin ($K_H=0,019$, nach MACKAY & SHIU 1981). Somit sollte am Beispiel dieser Verbindung

geprüft werden, ob die Annahme $K_H \cdot V_{\text{gas}} \ll V_w$ für die Verbindungen des PAK-Cocktails gerechtfertigt ist.

Die Gültigkeit der Relation $K_F \cdot V_F \ll V_w$ ist hingegen für die Verbindungen mit den höchsten K_F -Werten, d.h. den stark hydrophoben Verbindungen zu überprüfen. Anhand von Gleichung 4.15 lässt sich abschätzen, wie stark der unter Vernachlässigung des Terms $[(K_F \cdot V_F + K_H \cdot V_{\text{gas}}) / V_w]$ berechnete Sorptionskoeffizient (K_{DOC}^*) vom realen Wert für K_{DOC} abweicht.

$$\frac{K_{\text{DOC}}}{K_{\text{DOC}}^*} = \frac{K_F \cdot V_F + K_H \cdot V_{\text{gas}}}{V_w} + 1 \quad (4.15)$$

Das Volumen der PDMS-Phase der verwendeten 7 µm-SPME-Faser beträgt $2,6 \cdot 10^{-5}$ ml. Die Bestimmung der K_{DOC} -Werte für die Verbindungen des PAK-Cocktails incl. Benz[a]anthracen ($\lg K_F=5,01$) erfolgte unter Verwendung von 100 ml Huminsäure- bzw. Standardlösung. Unter den verwendeten Bedingungen wird der K_{DOC} -Wert für Benz[a]anthracen rund 2,6 % bzw. der $\lg K_{\text{DOC}}$ -Wert um 0,01 logarithmische Einheiten zu klein bestimmt. Für das Sorptiv mit dem nächstkleineren K_F -Wert, 4,4'-PCB ($\lg K_F=4,65$), beträgt der Fehler ca. 0,004 logarithmische Einheiten bei Verwendung von 100 ml Probelösung (bzw. 0,01 logarithmische Einheiten bei dem geringsten zur Bestimmung des K_{DOC} -Wertes dieses Sorptivs verwendeten Lösungsvolumen von 50 ml).

Für die Sorptionsuntersuchungen wurden generell Erlenmeyerkolben mit einem Innenvolumen von 120 ml eingesetzt. Somit beträgt im Fall von Naphthalin der infolge der Vernachlässigung des in der Gasphase vorliegenden Anteils des Analyten eintretende systematische Fehler für $\lg K_{\text{DOC}}$ ca. 0,002 logarithmische Einheiten bei Verwendung von 100 ml Lösungsvolumen, bzw. 0,01 logarithmische Einheiten bei Verwendung von 50 ml Lösungsvolumen.

Für alle anderen Sorptive ist auf Grund der kleineren K_F -Werte sowie der kleineren Henrykoeffizienten mit noch geringeren Abweichungen zwischen K_{DOC}^* und K_{DOC} zu rechnen. Da der bei Vernachlässigung der Abreicherung aus der Lösungsphase eintretende systematische Fehler der K_{DOC} -Werte deutlich kleiner als der Zufallsfehler der SPME-Methode wie auch der meisten in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung von K_{DOC} -Werten ist ($s_{\text{rel}}(K_{\text{DOC}})$ im Durchschnitt $\geq 10\%$), wurde eine Korrektur der K_{DOC} -Werte nicht als erforderlich betrachtet.

Neben den Verbindungen des PAK-Cocktails sollten weiterhin n-Alkane mit Kettenlängen zwischen 7 und 11 C-Atomen, sowie Isooctan als Modellsorptive eingesetzt werden. Für die Bestimmung der K_{DOC} -Werte der Alkane ist vor allem deren hohe Flüchtigkeit zu beachten.

Da die Henrykoeffizienten hydrophober Verbindungen generell mit großen Fehlerbereichen angegeben werden (SCHWARZENBACH ET AL. 1993), sollte die Einbeziehung von K_H in die Berechnung von K_{DOC} vermieden werden. Die Versuche wurden deshalb unter Verwendung der Lösungs-SPME aus einem Volumen von 1 l Lösung unter Ausschluß eines Gasphasenvolumens durchgeführt. Die Relation $K_H \cdot V_{gas} \ll V_w$ kann somit als gültig betrachtet werden. Von den verwendeten Alkanen weist Undecan den größten K_F -Wert auf ($\lg K_F=5,7$). Unter Vernachlässigung des Terms $[(K_F \cdot V_F + K_H \cdot V_{gas}) / V_w]$ wird somit der $\lg K_{DOC}$ -Wert von Undecan um ca. 0,005 logarithmische Einheiten zu klein bestimmt. Dieser geringe systematische Fehler kann aus den oben genannten Gründen vernachlässigt werden.

Prinzipiell ist es durchaus möglich, für die Bestimmung der K_{DOC} -Werte mit Hilfe der SPME kleine Volumina an Huminstoff-Lösung einzusetzen und die Abreicherung der Lösung für die Berechnung des K_{DOC} -Werts zu berücksichtigen. Dies ist aufgrund der oftmals geringen zur Verfügung stehenden Mengen an isolierten Huminstoffen wünschenswert. In diesem Fall muß der K_F -Wert des Sorptivs an der eingesetzten Faser unter den verwendeten Lösungsbedingungen genau bestimmt werden. Das heißt, zusätzlich zur SPME aus einer wäßrigen Standardlösung der Sorptive, sind GC-Analysen unter Verwendung einer Stammlösung der Sorptive durchzuführen (Bestimmung der Empfindlichkeit der GC/FID- bzw. GC-MS-Analyse).

Die relative Standardabweichung des nach Gleichung 4.14 berechneten K_{DOC} -Wertes ergibt sich aus den Standardabweichungen der SPME-Analysen von Standard- und Huminsäurelösung, den Standardabweichungen der eingesetzten Gesamtkonzentration des Sorptivs in Huminsäure- und Standardlösung sowie der Standardabweichung der DOC-Konzentration in der Lösung. Der Beitrag des Fehlers der Herstellung einer Lösung gegebener DOC-Konzentration ($s_{rel}<1\%$) sowie gegebener Sorptivkonzentration zum Gesamtfehler von K_{DOC} kann gegenüber dem Fehler der Konzentrationsbestimmung durch SPME vernachlässigt werden ($s_{rel}\approx 7\%$). Durch Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes wurde folgende Beziehung zur Berechnung der relativen Standardabweichung für den nach Gleichung 4.14 berechneten K_{DOC} -Wert erhalten:

$$s_{rel}(K_{DOC}) = \left[1 + \frac{1}{C_{DOC} \cdot K_{DOC}} \right] \cdot \sqrt{\left(s_{rel}(A^{St}) \right)^2 + \left(s_{rel}(A^{DOM}) \right)^2} \quad (4.16)$$

bzw. mit $c_{\text{DOC}} \cdot K_{\text{DOC}} = \frac{m_{\text{m, DOM}}}{m_{\text{m, w}}} = \frac{c_{\text{m, ges}} - c_{\text{m, w}}}{c_{\text{m, w}}}$ aus:

$$s_{\text{rel}}(K_{\text{DOC}}) = \left[\frac{1}{1 - \frac{c_{\text{m, w}}}{c_{\text{m, ges}}}} \right] \cdot \sqrt{\left(s_{\text{rel}}(\overline{A^{\text{St}}}) \right)^2 + \left(s_{\text{rel}}(\overline{A^{\text{DOM}}}) \right)^2} \quad (4.17)$$

$s_{\text{rel}}(\overline{A^{\text{St}}})$ und $s_{\text{rel}}(\overline{A^{\text{DOM}}})$ stellen dabei die relativen Standardabweichungen der verwendeten Mittelwerte für A^{St} und A^{DOM} dar. Diese können aus der mittleren relativen Standardabweichung der Einzelwerte bei der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der SPME, $s_{\text{rel}}(\text{SPME})$, und der Zahl der Bestimmungen, die für die Mittelwertbildung durchgeführt wurden, berechnet werden:

$$S_{\text{rel}}(\overline{m}) = \frac{S_{\text{rel}}(\text{SPME})}{\sqrt{n}} \quad (4.18)$$

Aus Gleichung (4.16) ist ersichtlich, daß die relative Standardabweichung für K_{DOC} um so kleiner wird, je größer das Ausmaß der Sorption einer Verbindung ist, d.h. je größer der Sorptionskoeffizient der Verbindung und die Huminsäure-Konzentration in der Lösung sind. Oder anders ausgedrückt, je größer die durch Sorption an den Huminstoff verursachte Abnahme der frei gelösten Konzentration des Sorptivs ist ($c_{\text{m, w}}/c_{\text{m, ges}} \rightarrow 0$ in Gleichung 4.17), umso kleiner wird der Fehler des K_{DOC} -Werts.

Die absolute Standardabweichung für $\lg K_{\text{DOC}}$ ergibt sich unter Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes aus $s_{\text{rel}}(K_{\text{DOC}})$:

$$s(\lg K_{\text{DOC}}) = \frac{1}{\ln 10} \cdot s_{\text{rel}}(K_{\text{DOC}}) \quad (4.19)$$

Für alle im folgenden angegebenen $\lg K_{\text{DOC}}$ -Werte wurde die sich aus dem Fehler der Konzentrationsbestimmung ergebende Standardabweichung nach den Gleichungen 4.17, 4.18 und 4.19 bestimmt. Für die relative Standardabweichung der Einzelwerte bei der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der SPME wurde ein mittlerer Wert von 0,07 für alle Sorptive verwendet (Abschnitt 4.2.1). Das Vertrauensintervall wird in der Form $\lg K_{\text{DOC}} \pm 2 \cdot s(\lg K_{\text{DOC}})$ angegeben.

Ein K_{DOC} -Wert wurde berechnet, wenn die aus dem Huminstoff-Sorptiv-Ansatz extrahierte Analytmenge entsprechend des t-Tests ($P=0,95$) signifikant von der aus der wäßrigen Standardlösung des Sorptivs extrahierten Analytmenge verschieden war (unter Berücksichtigung von $a = \frac{c_{\text{m, ges}}^{\text{DOM}}}{c_{\text{m, ges}}^{\text{St}}}$). Der t-Test wurde unter Verwendung der relativen Standardabweichung der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der SPME für das jeweilige Sorptiv, $s_{\text{rel}}(\text{SPME})$, und der Zahl der SPME-Bestimmungen an Standard- und Huminstoff-Lösung (n^{St} bzw. n^{DOM}) durchgeführt:

$$a \cdot \overline{A^{St}} - \overline{A^{DOM}} > t(P;f) \cdot \left[\frac{s_{rel}(SPME)}{\sqrt{n^{St}}} \cdot \overline{A^{St}} + \frac{s_{rel}(SPME)}{\sqrt{n^{DOM}}} \cdot \overline{A^{DOM}} \right] \quad (4.20)$$

Da $s_{rel}(SPME)$ mit $f=12$ Freiheitsgraden bestimmt wurde, kann für $t(P;f)$ mit $P=0,95$ ein Wert von $t=2,18$ (DOERFFEL 1996) verwendet werden.

4.3 Untersuchung von Sorptionsprozessen an gelösten Huminstoffen

4.3.1 Maximale Beladung von gelösten Huminstoffen mit hydrophoben Sorptiven

Das Verteilungsmodell unterscheidet sich hinsichtlich der Aussagen zum Verlauf der Sorptionsisothermen von den Modellen, die spezifische Sorptionsplätze postulieren. Während das Verteilungsmodell von linearen Isothermen ausgeht, sollten im Fall der Sorption an spezifischen Plätzen nichtlineare Isothermen auftreten. Dies begründet sich dadurch, daß bei einer begrenzten Zahl von Sorptionsplätzen mit spezifischen sterischen und chemischen Eigenschaften eine sukzessive Sättigung der energetisch günstigsten Plätze mit zunehmender Sorptivkonzentration erfolgen sollte. MAXIN und KÖGEL-KNABNER (1995) fanden für 5-Ring-PAK bereits ab einer Gesamtkonzentration oberhalb von 10% der Wasserlöslichkeit des entsprechenden Sorptivs Abweichungen der Sorptionsisothermen an Aldrich-HA von dem für kleinere Konzentrationen gefundenen linearen Verlauf. Die Beladung der Aldrich-HA mit Sorptiv lag bei Eintritt in den nichtlinearen Bereich der Sorptionsisotherme in der Größenordnung von 0,001-0,005 Ma%. Für aus Böden isolierte wasserlösliche Huminstoffe wurden hingegen in dem betrachteten Konzentrationsbereich lineare Sorptionsisothermen beobachtet (MAXIN & KÖGEL-KNABNER 1995). Die Autoren führen an, daß die Ursache dieses Effektes sowohl in einer verringerten Affinität der Aldrich-HA gegenüber höheren PAK-Konzentrationen als auch in experimentellen Artefakten der verwendeten RP-Methode liegen kann.

MCCARTHY und JIMENEZ (1985) berichteten, daß mit Hilfe der Dialyse-Methode lineare Sorptionsisothermen für 3- bis 5-Ring-PAK an Aldrich-HA erhalten wurden, wobei die Gesamtkonzentration des Sorptivs in der Huminsäurelösung bis zu dessen Wasserlöslichkeit gesteigert wurde. Für den 2-Ring-PAK Naphthalin wurden somit Beladungen der Huminsäure von ca. 2 Ma%, für die 4- bis 5-Ring-PAK Beladungen <0,2 Ma% erreicht.

Die maximale Beladung einer gelösten Huminsäure mit einem Sorptiv wird durch den Sorptionskoeffizienten ($K_{\text{DOC},m}$) und die Wasserlöslichkeit des Sorptivs (S_m) bestimmt:

$$c_{m,\text{DOC}}^{\text{max}} = S_m \cdot K_{\text{DOC},m} \quad (4.21)$$

Gleichung 4.21 zeigt, daß nicht beliebig hohe Beladungen des Sorbens erreicht werden, da bei hydrophoben Verbindungen ein großer Sorptionskoeffizient im Allgemeinen mit einer geringen Wasserlöslichkeit einhergeht, und umgekehrt eine hohe Wasserlöslichkeit einen niedrigen Sorptionskoeffizienten an Huminstoffen erwarten läßt.

Verschiedene Roth-HA-Ansätze ($c_{\text{HS}}=200 \text{ mg/l}$; $\text{pH-Wert}=5,6$; $\text{IS}=0,007 \text{ M}$) wurden stufenweise mit einer Phenanthrenstammlösung (in Aceton) versetzt, bis die Konzentration des frei gelösten Phenanthrens dessen Wasserlöslichkeit erreicht hatte. Die Konzentrationsbestimmung des frei gelösten Phenanthrens erfolgte durch Headspace-SPME. Aus der Differenz zur eingesetzten Gesamtkonzentration wurde der Anteil des sorbierten Phenanthrens berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4.11 dargestellt.

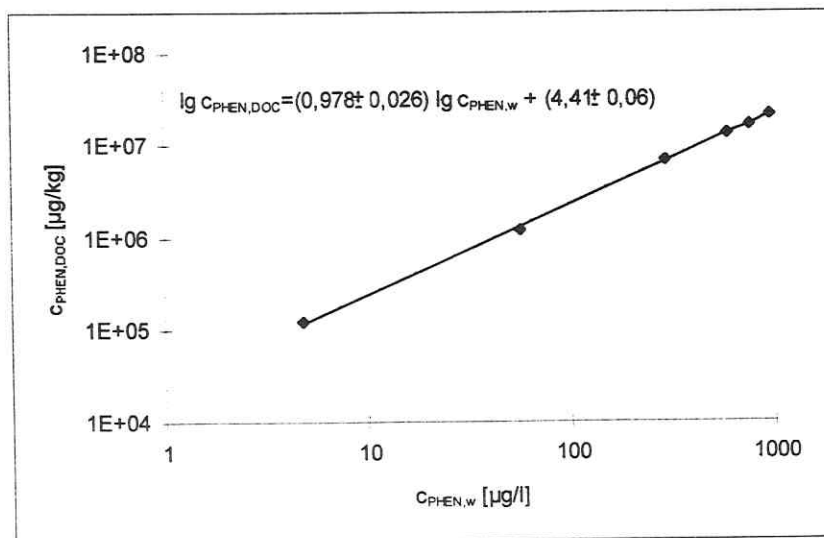


Abb. 4.11: Isotherme für die Sorption von Phenanthren an Roth-HA ($c_{\text{HS}}=200 \text{ mg/l}$; $\text{pH-Wert}=5,6$; $\text{IS}=0,007 \text{ M}$)

Eine lineare Sorptionsisotherme liegt vor, wenn der Anstieg der Korrelationsgeraden für die Beziehung $\lg C_{\text{PHEN},\text{DOC}} = a \cdot \lg C_{\text{PHEN},w} + b$ einen Wert von eins aufweist. Der Anstieg der Korrelationsgeraden für die experimentell bestimmten Sorptivkonzentrationen ist nicht signifikant von eins ($a \pm 2 \cdot s(a) = 0,978 \pm 0,026$) verschieden. Das

heißt, ausgehend von einer Beladung der Huminsäure von 0,006 Ma% bis zur maximalen Beladung von 1,1 Ma%, bei der die Konzentration des frei gelösten Phenanthrens nahezu dessen Wasserlöslichkeit ($S_{\text{PHEN}}=1,1 \text{ mg/l}$) erreicht hatte, kann von einer linearen Sorptionsisothermen ausgegangen werden. Mit einer angenommenen mittleren Molmasse der Huminsäure von ca. 10^4 g/mol entspricht die erreichte maximale Beladung einem Verhältnis von einem sorbierten PAK-Molekül auf 1,6 Huminstoff-Moleküle. Die Ergebnisse liefern keinen Hinweis auf eine begrenzte Anzahl von bevorzugten Sorptionsplätzen für PAK mit bis zu drei Ringen. Der Ordinatenabschnitt der Korrelationsgeraden liefert den $\lg K_{\text{DOC}}$ -Wert des Sorptivs. In dieser Versuchsreihe wurde für die Sorption von Phenanthren an Roth-HA bei einem pH-Wert von 5,6 somit ein $\lg K_{\text{DOC}}$ -Wert von $4,41 \pm 0,06$ erhalten. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem unter Verwendung von PAK-Cocktail-2 bestimmten Sorptionskoeffizienten für die Sorption von Phenanthren an Roth-HA ($c_{\text{HS}}=200 \text{ mg/l}$, pH-Wert=5,6) überein $\lg K_{\text{DOC}}=4,34 \pm 0,10$ (siehe Tab. 4.11). Hierbei lag Phenanthren in einer Gesamtkonzentration von 0,17 mg/l neben 13 weiteren hydrophoben Sorptiven ($c_{\text{m,ges}}$ jeweils $\geq 0,1 \text{ mg/l}$) vor. Das heißt, bei gleichzeitiger Sorption verschiedener Sorptive tritt kein Verdrängungseffekt für Phenanthren ein.

Beide Befunde, die Linearität der Sorptionsisotherme sowie das Fehlen eines kompetitiven Effektes, sind mit einem Verteilungsmodell für die Sorption von PAK an gelösten Huminstoffen vereinbar.

4.3.2 Einfluß der Huminstoffkonzentration auf die Sorption

HAYASE und TSUBOTA (1983) untersuchten die Änderung der Oberflächenspannung in Ultrafiltraten einer Sediment-Huminsäure bei zunehmender Huminstoff-Konzentration in der Lösung. Sie beobachteten ein Absinken der Oberflächenspannung bis zum Erreichen einer Aggregationskonzentration. Bei weiterer Erhöhung der Huminstoff-Konzentration traten nur noch geringfügige Änderungen der Oberflächenspannung auf. Somit ist die Aggregationskonzentration vergleichbar mit der kritischen Micellkonzentration in Tensidlösungen. Die Aggregationskonzentration war für die Ultrafiltrationsfraktionen unterschiedlich und sank von etwa 10 g/l für die Fraktion mit einem nominellen Molmassebereich von 10-50 kDa auf 0,7 g/l für die Fraktion $>300 \text{ kDa}$. HAYASE und TSUBOTA (1983) interpretieren diesen Befund mit der Bildung von Huminstoffaggregaten durch Ausbildung von hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Huminstoffmolekülen, wobei größere und vermutlich hydrophobere Huminstoffmoleküle eine stärkere Tendenz zur Aggregation aufweisen. Für Lösungen polydisperser Huminstoffe sollte demnach mit zunehmender Konzentration eine schrittweise Aggregation, beginnend mit den großen Huminstoffmolekülen und fortschreitend zu kleineren Molekülen, auftreten.

Es stellt sich die Frage, ob die Bildung von Huminstoffassoziaten zur Schaffung neuer bzw. größerer hydrophober Bereiche führt und somit einen starken Einfluß auf das Sorptionspotential der Huminstoffe gegenüber hydrophoben Sorptiven ausübt.

GUETZLOFF und RICE (1994) haben durch Messung der Oberflächenspannung eine Aggregationskonzentration von 7,4 g/l für Aldrich-HA bei pH 12 ermittelt. Sie berichteten, daß ab dieser Huminsäure-Konzentration ebenfalls ein sprunghafter Anstieg der Löslichkeit von DDT in der Huminsäure-Lösung eintritt. Unterhalb dieser Konzentration fanden sie nahezu keine löslichkeitserhöhende Wirkung der Huminsäure auf DDT. Der Befund, daß Aldrich-HA (in Konzentrationen <7,4 g/l) bei einem pH-Wert von 12 eine stark hydrophobe Verbindung ($\lg K_{OW, DDT} = 6,36$; SCHWARZENBACH ET AL. 1993) nicht sorbiert, ist jedoch überraschend und steht im Widerspruch zu anderen Arbeiten (z.B. KUMKE ET AL. 1994).

Der Einfluß der Huminsäure-Konzentration auf die Sorption an gelösten Huminstoffen wurde am Beispiel der Sorption von Pyren an Roth-HA untersucht. Als Analysenmethode wurde die Headspace-SPME in Verbindung mit der GC/MS im SIM-Modus (selected ion monitoring) eingesetzt. Die Kalibration der verwendeten 7µm-PDMS-Faser mit Hilfe wäßriger Standardlösungen des Pyrens ($C_{ges, Pyren} = 0,5-100 \mu\text{g/l}$) ergab, daß die SPME-GC-MS-Methode zur Bestimmung von Pyrenkonzentrationen im Bereich von 1-100 µg/l eingesetzt werden konnte. Für Pyrenkonzentrationen <1 µg/l traten Abweichungen von dem für höhere Konzentrationen beobachteten linearen Zusammenhang zwischen Pyrenkonzentration in der wäßrigen Lösung und extrahierter Pyrenmenge auf¹⁾. Wenn die durch den PDMS-Film adsorbierte Analytmenge sehr gering ist (z.B. bei sehr niedrigen Analytkonzentrationen in der wäßrigen Lösung) besteht die Gefahr, daß geringste Oberflächen-Verschmutzungen der Faser oder andere Zentren, die in der Lage sind, den Analyten stark zu adsorbieren, einen merklichen Beitrag zur insgesamt durch die SPME-Faser extrahierten Analytmenge leisten. Erst wenn diese Adsorptionsplätze abgesättigt sind (bei höheren Analytkonzentrationen), wird die Hauptmenge des Analyten durch den üblichen Absorptionsmechanismus in die PDMS-Phase aufgenommen.

¹⁾ Eine zweite untersuchte SPME-Faser zeigte ein ähnliches Verhalten. Die Fasern wiesen keinen Blindwert für die Ionenspur 202 bei der Retentionszeit von Pyren auf. Analysen ethanolischer Pyrenlösungen mit Konzentrationen zwischen 0,35 ppm und 70 ppm, bei denen ein ähnlicher Bereich der Peakfläche für die Ionenspur 202 überstrichen wurde, lieferten einen linearen Zusammenhang zwischen Peakfläche und Analytkonzentration.

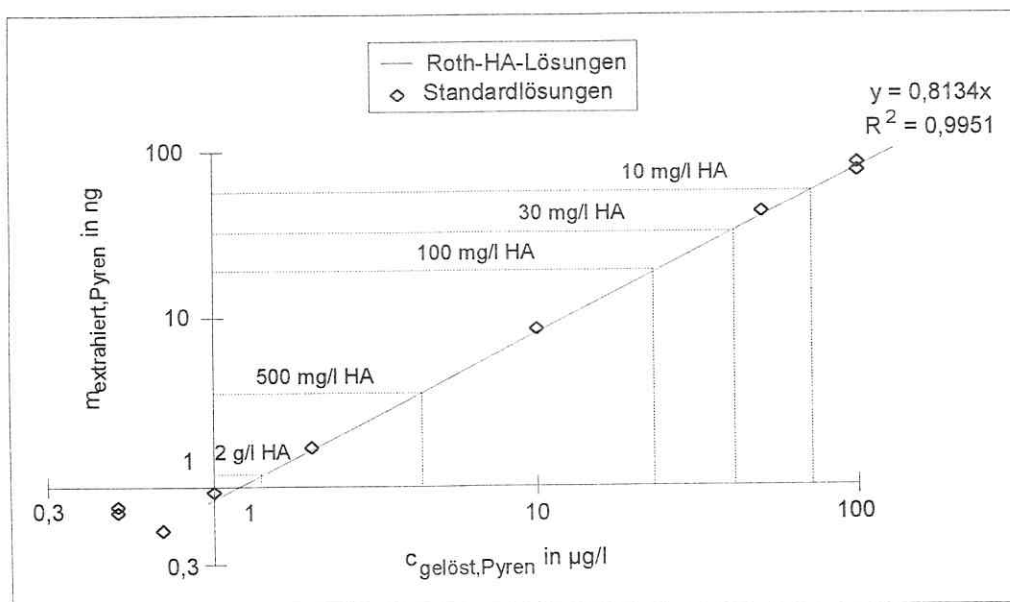


Abb. 4.12: Headspace-SPME in wäßrigen Pyren-Standardlösungen ($c_{\text{ges,Pyren}}=0,5-100 \mu\text{g/l}$) sowie aus Lösungen mit Roth-HA-Konzentrationen zwischen 10 mg/l und 2 g/l ($c_{\text{ges,Pyren}}=0,1 \text{ mg/l}$)

Eine zuverlässige Bestimmung des K_{DOC} -Wertes von Pyren konnte somit für Huminsäure-Konzentrationen bis $\leq 2 \text{ g/l}$ durchgeführt werden (2 g/l Roth-HA: $m_{\text{extr,Pyren}}=1,13 \text{ ng} \rightarrow c_{\text{gelöst,Pyren}}=1,39 \mu\text{g/l}$). In Tab. 4.13 sind die Sorptionskoeffizienten für Pyren an Roth-HA bei Huminsäure-Konzentrationen zwischen 10 mg/l und 2 g/l dargestellt.

Tab. 4.13: Sorptionskoeffizienten für Pyren an Roth-HA ($c_{\text{ges,Pyren}}=0,1 \text{ mg/l}$; pH-Wert=7) bei verschiedenen HA-Konzentrationen (10 mg/l bis 2 g/l)

Huminsäure-Konzentration in mg/l	$\lg K_{\text{DOC}} \pm 2 \cdot s(\lg K_{\text{DOC}})$
10	$5,06 \pm 0,16$
20	$5,06 \pm 0,10$
100	$4,89 \pm 0,08$
200	$4,93 \pm 0,07^{1)}$
500	$5,01 \pm 0,06$
2000	$4,93 \pm 0,06$

¹⁾ Dieser Wert für $\lg K_{\text{DOC,PYR}}$ wurde in einer Versuchsreihe unter Verwendung von PAK-Cocktail-2 bestimmt, siehe Abschnitt 4.3.3.

Der Sorptionskoeffizient für Pyren an gelöster Roth-HA zeigt in dem untersuchten Konzentrationsbereich keine signifikante Abhängigkeit von der Huminsäure-Konzentration in der Lösung. Entweder treten für Roth-HA bis zu einer Konzentration von 2 g/l noch keine Aggregationsphänomene auf oder die Bildung von Huminstoff-Aggregaten hat keinen Einfluß auf das Sorptionsverhalten der Huminsäure.

Tab. 4.14: Sorptionskoeffizienten für Pyren bei verschiedenen Huminstoffkonzentrationen für Huminstoffe unterschiedlicher Herkunft (pH-Wert=7, IS=0,007 M in allen Versuchen)

Huminstoff	$\lg K_{\text{DOC}}$ bei $c_{\text{HS}}=100 \text{ mg/l}$	$\lg K_{\text{DOC}}$ bei $c_{\text{HS}}=400 \text{ mg/l}^{1)}$ bzw. $500 \text{ mg/l}^{2)}$
HO10-HA	$4,21 \pm 0,13$	$4,24 \pm 0,08$
HO10-FA	$4,01 \pm 0,18$	$3,73 \pm 0,12$
SV-OW-HA	$4,41 \pm 0,11$	$4,40 \pm 0,07$

¹⁾ im Fall von HO10-FA; ²⁾ im Fall von HO10-HA und SV-OW-HA

Für drei weitere gelöste Huminstoffe wurden in verschiedenen Versuchsreihen Sorptionskoeffizienten für PAK bei Huminstoffkonzentrationen von 100 mg/l und 400 bzw. 500 mg/l bestimmt. Eine signifikante Steigerung des Sorptionspotentials durch eine Erhöhung der Huminstoffkonzentration konnte weder für die Hohlohsee-Huminsäure noch für die aus dem Schwelvollert-Oberflächenwasser isolierte Huminsäure festgestellt werden. Im Fall der HO10-FA wurde bei einer Fulvosäure-Konzentration von 400 mg/l ein geringerer Sorptionskoeffizient erhalten als bei einer Konzentration von 100 mg/l, der Unterschied zwischen beiden Werten kann jedoch nicht als signifikant betrachtet werden.

4.3.3 Einfluß der Milieubedingungen auf das Sorptionsverhalten von gelösten Huminstoffen

a) Einfluß des pH-Wertes

Eine Reihe von Arbeiten hat gezeigt, daß Änderungen in pH-Wert und Ionenstärke die Konformation von komplexen polyelektrolytischen Makromolekülen, wie sie Huminstoffe darstellen, drastisch verändern können (GHOSH & SCHNITZER 1980, CHIN & GSCHWEND 1991, REN ET AL. 1996). Bei hohen pH-Werten liegen die sauren Gruppen im Huminstoffmolekül deprotoniert vor. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den geladenen funktionellen Gruppen bewirkt eine gestreckte Konformation des Huminstoffmoleküls. Mit sinkendem pH-Wert werden die Carboxylgruppen und phenolischen OH-Gruppen zunehmend protoniert, so daß die elektrostatische Abstoßung drastisch verringert wird. Das Huminsäurepolymer

knäuelte sich unter Ausstoßung von Wassermolekülen zusammen. Ein ähnlicher Effekt wird durch die Ladungsabschirmung bei wachsender Ionenstärke verursacht (REN ET AL. 1996). Änderungen im pH-Wert haben nur einen sehr geringen Einfluß auf die Aktivitätskoeffizienten von unpolaren, nichtionogenen Molekülen in Wasser. Für diese Verbindungen sollten Änderungen der Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen mit dem pH-Wert der Lösung in direktem Zusammenhang mit der Änderung der Polarität und der Konformation der Huminstoffe stehen.

Der Einfluß von pH-Wert und Ionenstärke auf die Sorption wurde an der kommerziellen Roth-HA sowie der Humin- und Fulvosäure des Hohlohsees untersucht. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der Headspace-SPME durchgeführt.

Im Fall der Roth-HA wurden pH-Werte zwischen 5,6 und 11,0 eingestellt. Niedrigere pH-Werte führen zur Ausfällung der Huminsäure und wurden deshalb nicht betrachtet. Die Ionenstärke betrug in allen Lösungen 0,01 mol/l, resultierend aus der Zugabe von 200 mg/l NaN_3 , von NaOH und HCl sowie von NaCl.

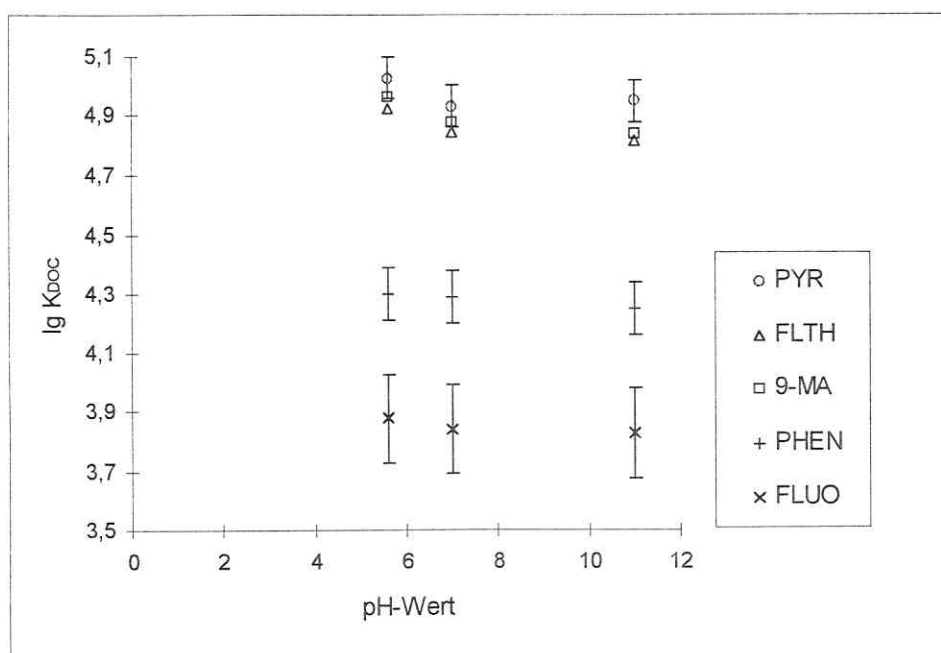


Abb. 4.13: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption von ausgewählten PAK an Roth-HA ($c_{\text{HS}}=200 \text{ mg/l}$; $IS=\text{konst.}=0,01 \text{ M}$). Beispielhaft wurde das Vertrauensintervall der $\lg K_{\text{Doc}}$ -Werte für Pyren, Phenanthren und Fluoren eingezeichnet.

Für die meisten der untersuchten PAK ohne Heteroatome wurde eine leicht fallende Tendenz der Sorptionskoeffizienten an Roth-HA mit ansteigendem pH-Wert

festgestellt (Abb. 4.13 und Tab. B/1 in Anhang B). Die Unterschiede in den ermittelten $\lg K_{\text{DOC}}$ -Werten sind jedoch gering und können nicht als signifikant betrachtet werden. Beispielsweise sank der Sorptionskoeffizient für 9-MA von $\lg K_{\text{DOC}}=4,97\pm 0,07$ bei einem pH-Wert von 5,6 auf $\lg K_{\text{DOC}}=4,84\pm 0,07$ bei einem pH-Wert von 11,0. Die mit Hilfe der Fluoreszenzlösch-Methode erhaltenen Ergebnisse zum pH-Wert-Einfluß auf die Sorption von 9-MA an Roth-HA zeigen ebenfalls einen leichten Abfall des Sorptionskoeffizienten mit steigendem pH-Wert (pH-Wert=5,5: $\lg K_{\text{DOC}}=5,01 \rightarrow$ pH-Wert=11,0: $\lg K_{\text{DOC}}=4,82$; LEBELT 1997).

In den Lösungen der Hohlohsee-Huminsäure sowie der Hohlohsee-Fulvosäure konnte der pH-Wert bis 2,5 gesenkt werden, ohne daß eine Ausfällung der Huminstoffe eintrat. Mit sinkendem pH-Wert in der Lösung wurde eine deutliche Zunahme des Sorptionspotentials gegenüber PAK beobachtet. Auf Grund der Unsicherheit bei der Bestimmung von niedrigen Sorptionskoeffizienten wurden nur Verbindungen betrachtet, die bei saurem pH einen $\lg K_{\text{DOC}}$ -Wert $> 3,3$ [$s(\lg K_{\text{DOC}} < 0,1)$] aufwiesen. Die erhaltenen Sorptionskoeffizienten sind in Tab. B/2 sowie B/3 (Anhang B) aufgeführt. In den Abb. 4.14 und 4.15 wurde für ausgewählte PAK der Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption dargestellt.

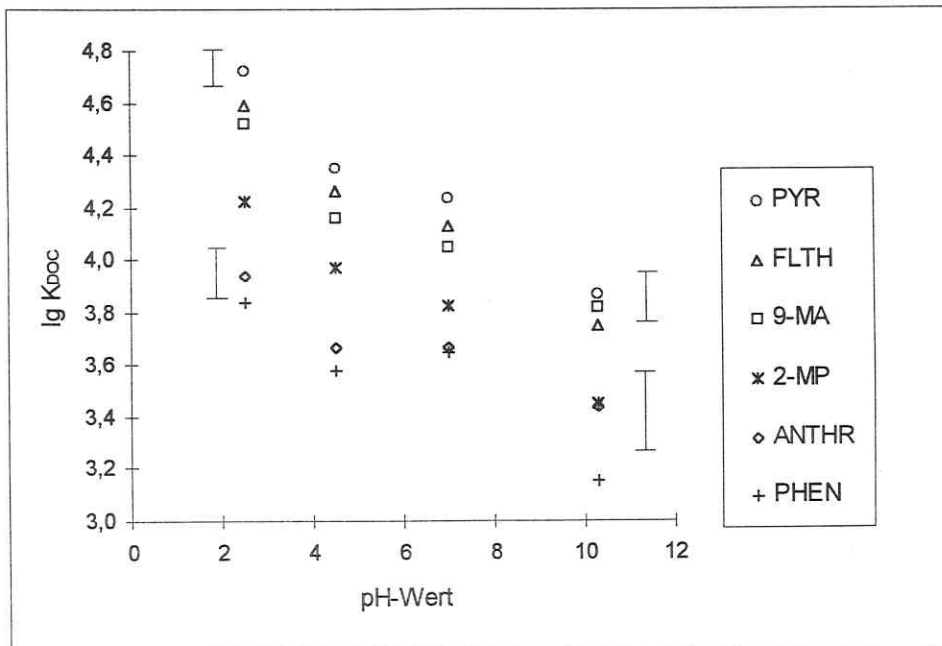


Abb. 4.14: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption von ausgewählten PAK an HO10-HA ($c_{\text{HS}}=500 \text{ mg/l}$; $IS=0,005-0,007 \text{ M}$). Beispielhaft wurde das Vertrauensintervall der $\lg K_{\text{DOC}}$ -Werte für Pyren und Anthracen bei $\text{pH}=2,5$ und $\text{pH}=10,3$ eingezeichnet.

Die ausgeprägte Verbesserung der Sorption von PAK an den gelösten natürlichen

Huminstoffen bei Übergang zu niedrigen pH-Werten kann zum einen mit der Abnahme der Polarität des Huminstoffs infolge der zunehmenden Protonierung der sauren funktionellen Gruppen erklärt werden. Zum anderen ist es denkbar, daß der Übergang von einer eher gestreckten in eine stärker geknäulte Konformation zu einer besseren Abschirmung des Sorptivs von der Lösungsphase bzw. zur Schaffung von neuen sorptionsaktiven Bereichen führt. Obwohl die Roth-Huminsäure einen vergleichbaren Gehalt an Carboxylgruppen und phenolischen OH-Gruppen besitzt wie die beiden aquatischen Huminstoffe (Abschnitt 4.1.1), wird ihr Sorptionsverhalten weniger stark durch Änderungen des pH-Wertes der Lösung beeinflusst. Die Huminsäure scheint selbst bei hohen pH-Werten, bei denen sie in einer gestreckten Konformation vorliegen sollte, genügend große hydrophobe Bereiche zu besitzen.

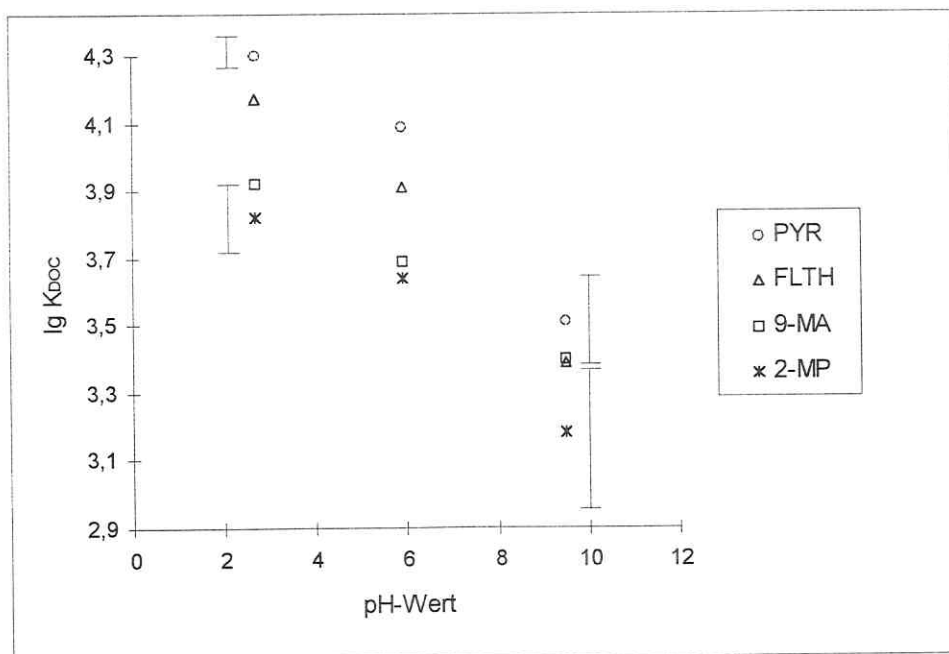


Abb. 4.15: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption von ausgewählten PAK an HO10-FA ($IS=0,004-0,005$ M), Beispielhaft wurde das Vertrauensintervall der lgK_{Doc} -Werte für Pyren und 2-Methylphenanthren bei $pH=2,7$ und $pH=9,5$ eingezeichnet.

In einer Reihe von Arbeiten wurden ebenfalls Untersuchungen zum Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption von hydrophoben Sorptiven durchgeführt (KUMKE ET AL. 1994, SCHLAUTMAN & MORGAN 1993, GAUTHIER ET AL. 1987, DE PAOLIS & KUKKONEN 1997). Die beobachteten Effekte sind allerdings komplex. Im Allgemeinen sinkt das Sorptionspotential der Huminstoffe mit steigendem pH-Wert, das Ausmaß des

pH-Effektes auf die Sorption scheint jedoch sowohl von den Eigenschaften des Huminstoffs als auch den Eigenschaften des Sorptivs und den in der Lösung vorliegenden Salzen abhängig zu sein.

b) Einfluß der Ionenstärke

Eine Veränderung der Ionenstärke in der Lösung beeinflusst einerseits den Aktivitätskoeffizienten des Sorptivs in der Lösung („Aussalzeffekt“) und kann andererseits eine Änderung der Konformation der Huminstoffe herbeiführen, so daß sich in Bezug auf die Sorption zwei Effekte überlagern. Die Auswirkung des Aussalzeffektes auf die Sorption eines hydrophoben Sorptivs an Huminstoffen kann auf Basis der SETSCHENOW-Konstante (K_s) des Sorptivs, wie folgt, abgeschätzt werden (SCHWARZENBACH ET AL. 1993):

$$\lg K_{oc}^s = \lg K_{oc} + a \cdot K_s \cdot c_s \quad (4.22)$$

Dabei stellen $\lg K_{oc}^s$ und $\lg K_{oc}$ die Sorptionskoeffizienten des Sorptivs in salzhaltiger bzw. salzfreier Lösung, c_s die Salzkonzentration in der Lösung und a den Anstieg der $\lg K_{doc}$ - $\lg S$ -Korrelation für die entsprechende Substanzklasse dar. K_s ist eine empirische Größe und wurde bereits 1889 von Setschenow eingeführt, um den Aussalzeffekt für hydrophobe Verbindungen zu quantifizieren. Die SETSCHENOW-Konstante ist abhängig von der Art des Salzes und wächst mit zunehmender Molekülgröße der organischen Verbindung. Die experimentell bestimmten K_s -Werte für die 2- bis 4-Ring-PAK in NaCl-Lösung liegen zwischen 0,21 l/mol für Naphthalin und 0,29 l/mol für Pyren (SCHWARZENBACH ET AL. 1993). Von LANDRUM ET AL. (1984) sowie OZRETICH ET AL. (1995) wurde für den Anstieg der $\lg K_{doc}$ - $\lg S$ -Korrelation für die Sorption von PAK und anderen hydrophoben Verbindungen an Aldrich-HA ein Wert von $\approx 0,7$ angegeben. Eine Abschätzung unter Verwendung von $a=0,7$ nach Gleichung (4.22) ergibt, daß bei Erhöhung der NaCl-Konzentration um 0,1 mol/l ein Anwachsen der $\lg K_{doc}$ -Werte der PAK (Naphthalin bis Pyren) um ca. 0,01-0,02 logarithmische Einheiten zu erwarten ist. Der Aussalzeffekt sollte somit für NaCl-Konzentrationen $\leq 0,1$ mol/l von geringer Bedeutung für die Sorption an gelösten Huminstoffen sein.

Für die Huminstoffkonformation können Salzkonzentrationen in diesem Bereich jedoch offenbar bereits drastische Auswirkungen besitzen. REN ET AL. (1996) beobachteten durch dynamische Lichtstreuung, daß der mittlere Molekülradius (R_z) einer Torf-Huminsäure auf die Hälfte absank, wenn der Lösung NaCl in einer Konzentration von 0,1 mol/l zugesetzt wurde.

Um den Einfluß der Ionenstärke in der Lösung auf die Sorption an Roth-HA und HO10-HA zu untersuchen, wurden bei konstantem pH-Wert (pH-Wert=7)

unterschiedliche Ionenstärken in den Huminsäurelösungen eingestellt. Die Ionenstärke resultierte aus den HCl- und NaOH-Zugaben zum Lösen bzw. Neutralisieren der Huminsäure sowie aus der Zugabe von NaCl. Auf den Zusatz von NaN_3 wurde in den Versuchsserien zum Ionenstärkeeinfluß verzichtet. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Lösungs-SPME (Versuch mit Roth-HA) bzw. durch Headspace-SPME (Versuch mit HO10-HA).

Für Roth-HA war kein signifikanter Einfluß der Ionenstärke auf die Sorptionskoeffizienten der untersuchten Sorptive nachweisbar. Gleiches gilt für die mäßig hydrophoben Sorptive im Fall der Hohlohsee-HA. Für die stärker hydrophoben, größeren PAK trat eine leichte aber signifikante Abnahme der Sorptionskoeffizienten um ca. 0,2 logarithmische Einheiten an der HO10-HA für die höchste Ionenstärke (0,1 mol/l NaCl) ein. Das heißt, die Ionenstärke übt einen negativen Einfluß auf die Sorptionseigenschaften der Huminsäure aus, der gegenüber dem geringen, die Sorption fördernden Aussalzeffekt überwiegt.

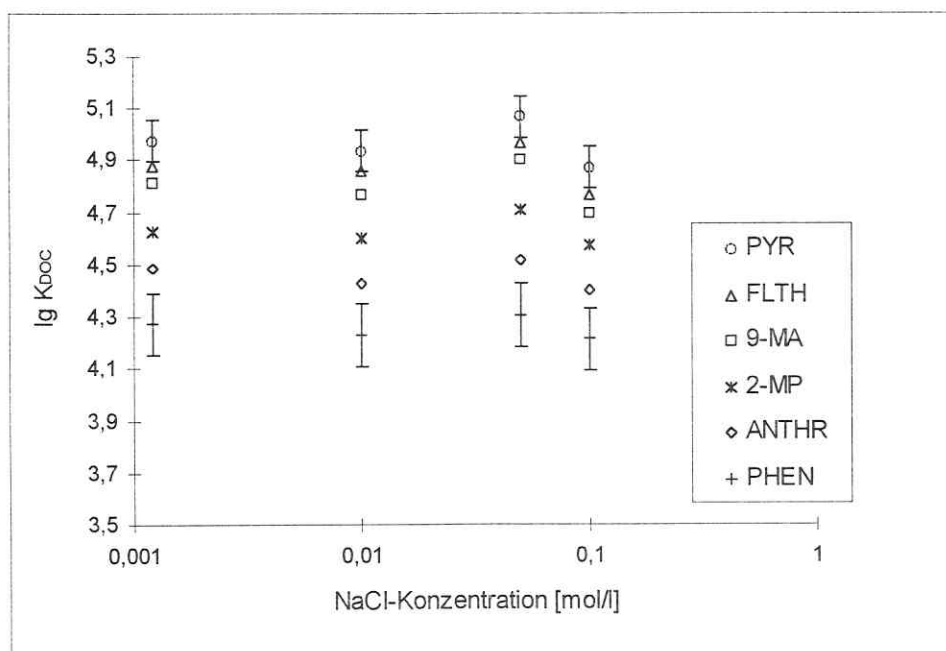


Abb. 4.16: Einfluß der Ionenstärke auf die Sorption von ausgewählten PAK an Roth-HA ($c_{\text{HS}}=200 \text{ mg/l}$; pH-Wert=7), Beispielhaft wurde das Vertrauensintervall der $\lg K_{\text{Doc}}$ -Werte für Phenanthren und Pyren eingezeichnet.

Die in der Literatur beschriebenen Salzeffekte können nicht einheitlich interpretiert werden. Teilweise wurde eine Erhöhung der K_{Doc} -Werte mit zunehmender NaCl-Konzentration in der Lösung gefunden, z.B. von GAUTHIER ET AL. (1986) für die

Sorption von Pyren an einer Boden-HA (0,0001-0,5 M NaCl) sowie von JOTA und HASSETT (1991) für ein PCB an Aldrich-HA (0,006-0,5 M NaCl). In anderen Untersuchungen wurde kein signifikanter Salzeffekt festgestellt, sowohl für die Sorption von Pyren an Aldrich-HA (KUMKE ET AL. 1994; 0,001-0,025 M NaCl) als auch für die Sorption von Naphthol an natürlichen Humin- und Fulvosäuren (CHEN und INSKEEP 1992; 0,001-0,5M). SCHLAUTMAN und MORGAN (1993) fanden eine Zunahme des K_{DOC} -Wertes für Anthracen an einer aquatischen Huminsäure, hingegen eine Abnahme der K_{DOC} -Werte für Pyren und Perylen. An der Fulvosäure gleichen Ursprungs sanken die K_{DOC} -Werte aller drei PAK mit zunehmendem Salzgehalt. Sie interpretieren dies mit einer Verkleinerung der hydrophoben Käfige im Huminstoffmolekül auf Grund der bei zunehmender Ionenstärke eintretenden „Elektrostriktion“ der Huminstoff-Moleküle (SCHLAUTMAN & MORGAN 1993).

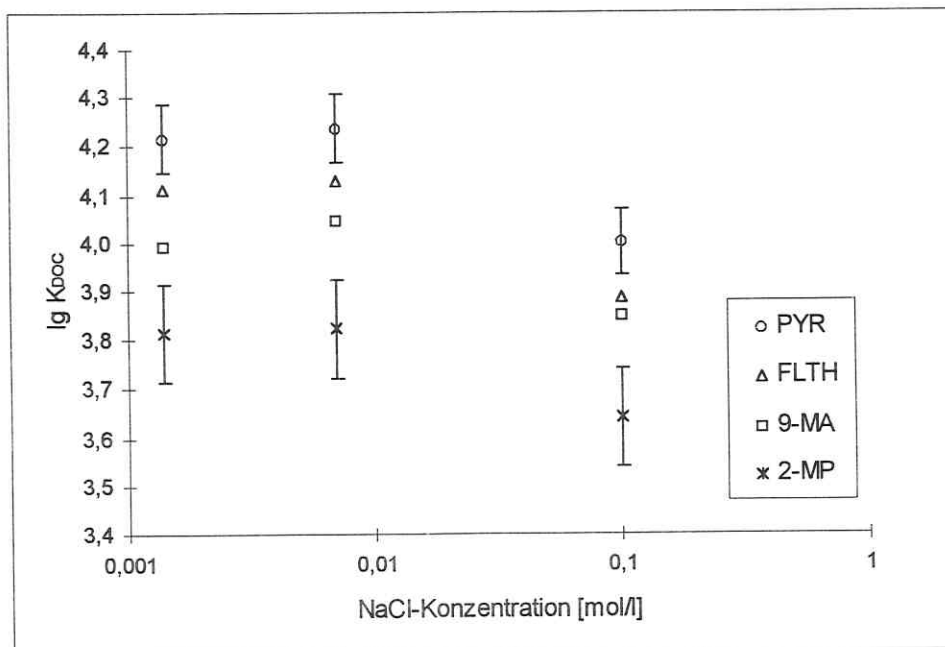


Abb. 4.17: Einfluß der Ionenstärke auf die Sorption ausgewählter PAK an HO10-HA ($C_{HS}=500\text{mg/l}$, pH-Wert=7), beispielhaft wurde das Vertrauensintervall der $\lg K_{DOC}$ -Werte für 2-Methylphenanthren und Pyren eingezeichnet

RAGLE ET AL. (1997) untersuchten die dynamische Löschung der Pyrenfluoreszenz durch Chloridionen in Anwesenheit von gelösten Huminsäuren. Sie fanden, daß gelöste Huminsäuren mit Zunahme der Ionenstärke in der Lösung einen verbesserten Schutz vor den in der Lösung vorliegenden Quenchern (Cl^-) boten. Als Erklärung dafür führen sie an, daß der Übergang der Huminstoffmoleküle in eine

stärker geknäulte Konformation bei zunehmender Ionenstärke zu einer Verengung der pseudomizellaren Bereiche und damit zu einer Verringerung der Stoßkontakte zwischen Sorbat und den in der Lösung vorliegenden dynamischen Quenchern führt. Das Ausmaß des Salzeffektes war für die untersuchten Huminsäuren sehr unterschiedlich. Nach RAGLE ET AL. (1997) ist die Fähigkeit zur Ausbildung einer geknäulten Konformation von den strukturellen Eigenschaften des Huminstoffs abhängig. Ungünstige Voraussetzungen für das Aufknäueln sind ein hoher Gehalt an ionisierbaren Gruppen, eine zu geringe Größe des Huminstoffmoleküls sowie eine hohe Aromatizität, die mit einer stärkeren Starrheit des Moleküls verbunden ist (RAGLE ET AL. 1997). Somit sind für verschiedene Huminstoffe keine einheitlichen Auswirkungen der Ionenstärke wie auch des pH-Wertes auf die Huminstoffkonformation zu erwarten. Roth-HA weist gegenüber den beiden natürlichen, aquatischen Huminstoffen einen deutlich höheren Gehalt an aromatischen Struktureinheiten auf, so daß ihre Fähigkeit zum Knäueln möglicherweise eingeschränkt ist. Diese Annahme stimmt mit dem Befund überein, daß der Salzeffekt für Roth-HA weniger stark ausgeprägt ist als für HO10-HA.

Eine mögliche Erklärung für das Absinken der Sorptionskoeffizienten mit der Erhöhung der Ionenstärke ist in der verschlechterten Zugänglichkeit der hydrophoben Bereiche bei Vorliegen einer stark geknäulten Konformation des Huminstoffs zu sehen. Diese Hypothese sollte anhand des Verhaltens von Verbindungen, die sich in ihrer Größe deutlich unterscheiden, dabei jedoch eine ähnliche Hydrophobie sowie Polarität besitzen, überprüft werden.

4.3.4 Untersuchungen zur Sorptionsgeschwindigkeit

Für das Verständnis von Prozessen, die durch Sorptionsphänomene beeinflusst werden, ist es nicht ausreichend, nur die Lage des Sorptionsgleichgewichtes zu kennen. Es muß gleichzeitig der Frage nachgegangen werden, wie schnell dieses Gleichgewicht bei Veränderung der Bedingungen erreicht wird. Für die Sorption an Böden und Sedimenten werden vor allem Diffusionsvorgänge innerhalb der organischen Matrix und im Nanoporenbereich als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. In der Literatur werden teilweise Gleichgewichtseinstellzeiten von ein bis zwei Tagen für die Sorption an Böden und Sedimenten angegeben (z.B. MEANS ET AL. 1980, KILE ET AL. 1995). Es gibt jedoch auch Beispiele für extrem langsame Sorptionsvorgänge, deren Gleichgewichtseinstellung Monate dauert (PIGNATELLO ET AL. 1996).

Die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes an gelösten Huminstoffen sollte wesentlich schneller verlaufen als an Böden und Sedimenten. In der Literatur werden unterschiedliche Aussagen zur Geschwindigkeit der Einstellung von

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

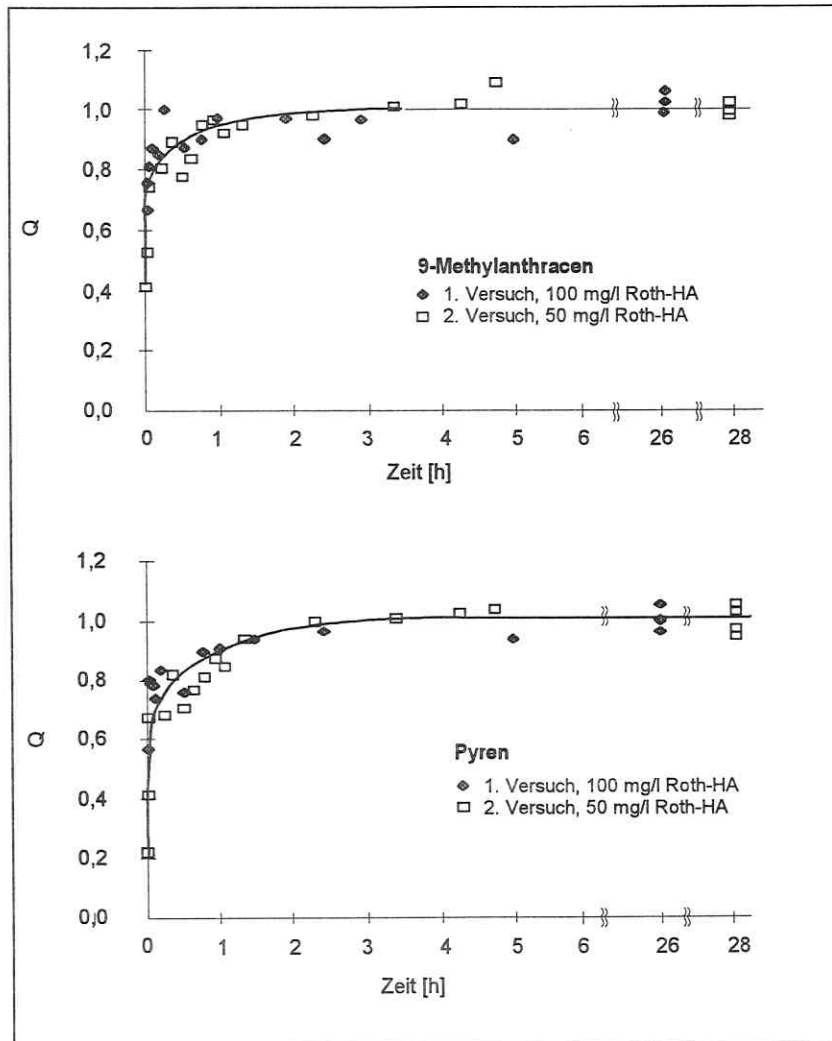


Abb. 4.18: Kinetik der Sorption von 9-Methylanthracen und Pyren an Roth-HA, Q.. Quotient aus c_H/c_D in Roth-HA-Lösung und c_H/c_D in Standardlösung

Für die zeitliche Verfolgung der Sorption an gelöster Huminsäure wurde eine mit Pyren (0,06 mg/l) und 9-Methylanthracen (0,12 mg/l) über 24 h äquilibrierte Roth-HA-Lösung ($c_{HS}=100$ mg/l; pH-Wert=7) mit wiederum 0,06 mg/l Pyren- d_{10} und

0,12 mg/l 9-Methylantracen- d_3 versetzt. Dieser Ansatz wurde in unterschiedlichen Zeitabständen für jeweils 30 s mit der SPME-Faser extrahiert¹⁾. Durch GC-MS-Analyse wurde das Verhältnis der freien Konzentrationen an undeuterierter und deuterierter Verbindung (c_H/c_D) bestimmt, das ein Maß für den Abstand vom Gleichgewicht darstellt. Unter gleichen Bedingungen wurde eine Standardlösung ohne Huminsäure hergestellt und analysiert.

Das Sorptionsgleichgewicht wurde als erreicht betrachtet, wenn c_H/c_D in der huminsäurehaltigen Lösung den für die Standardlösung bestimmten Wert für c_H/c_D erreicht hatte, d.h. die freie Konzentration der deuterierten Verbindung und die freie Konzentration der sich bereits im Sorptionsgleichgewicht befindenden undeuterten Verbindung gleich waren. Abb. 4.18 zeigt den zeitlichen Verlauf der Sorption von 9-Methylantracen an Roth-HA. Sowohl für Pyren als auch für 9-Methylantracen wurde zunächst eine sehr schnelle Sorptionsphase ($t \leq 1,5$ min) beobachtet, in der etwa 60% der Gleichgewichtsbelastungen erreicht wurden. Danach begann eine langsamere Sorptionsphase. Nach ca. 2 h trat keine weitere merkliche Abnahme der Konzentration des freien Pyrens mehr ein. Bei einem Wiederholungsexperiment unter Verwendung einer Huminsäure-Konzentration von 50 mg/l wurde ein ähnlicher zeitlicher Verlauf beobachtet. Da die Zugabe der deuterierten Verbindungen im SPME-Experiment in Form einer ethanolischen Stammlösung erfolgte²⁾, besteht die Gefahr, daß diese nicht sofort vollständig gelöst wurden, sondern Mikrokristalle bildeten. Die Auflösung der Mikrokristalle kann in diesem Fall den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sorption darstellen.

Gegen diese Hypothese spricht jedoch, daß bei ähnlicher Versuchsdurchführung für die Fulvosäure HO10-FA bei zwei verschiedenen pH-Werten (pH=2,5 und pH=11) sowohl für 9-MA als auch für Pyren mit Hilfe der SPME-Methode kaum ein langsamer Anteil der Sorption zu beobachten war (Abb. 4.19). Der Gleichgewichtszustand wird offensichtlich innerhalb von wenigen Minuten ($t_{\infty} < 5$ min) erreicht. In Abb. 4.19 ist beispielhaft der Verlauf der Sorption von Pyren- d_{10} an HO10-FA bei einem pH-Wert von 11 dargestellt.

¹⁾ Die Anwendung der SPME im dynamischen Bereich war in diesem Fall möglich, da lediglich das Konzentrationsverhältnis zwischen deuterierter und undeuterierter Verbindung bestimmt werden sollte. Zwischen beiden Verbindungen sollte kein Unterschied bezüglich der Kinetik der SPME bestehen.

²⁾ Dies ist notwendig, da die Zugabe einer wäßrigen Lösung der deuterierten Verbindungen unweigerlich eine Störung des Sorptionsgleichgewichtes der undeuterten Verbindung mit sich bringt.

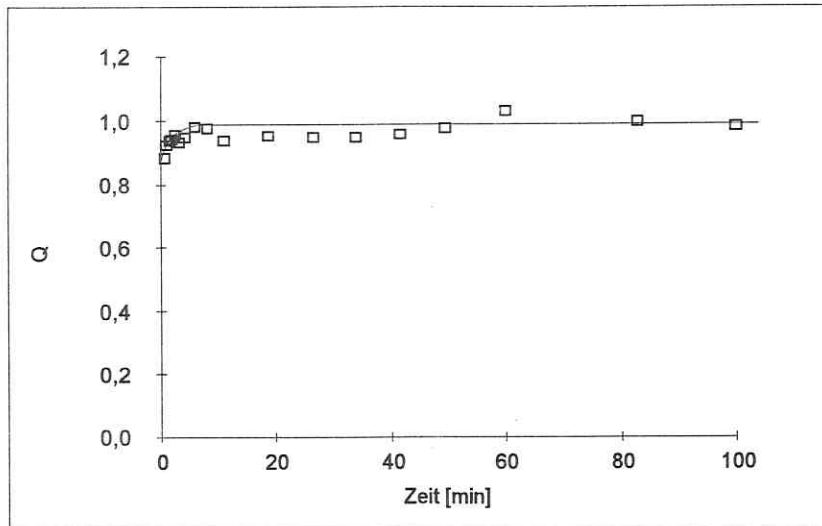


Abb. 4.19: Kinetik der Sorption von Pyren an HO10-FA ($c_{HS}=400$ mg/l; pH-Wert=11),
Q.. Quotient aus c_D/c_H in HO10-FA-Lösung und c_D/c_H in Standardlösung

Ein langsamer Anteil der Sorption von 9-Methylantracen an Roth-HA wurde auch in Untersuchungen mit Hilfe der Fluoreszenzlösch-Technik beobachtet (LEBELT 1997). Der Anteil des in einem offenbar langsamen Sorptionschritt sorbierten 9-MA betrug in diesen Versuchen zwischen 8 und 26% der insgesamt sorbierten Menge (LEBELT 1997).

Wird die mit Hilfe der SPME beobachtete langsame Phase des Sorptionsprozesses formal nach einem Zeitgesetz für eine Gleichgewichtsreaktion pseudo-erster Ordnung ($C_{HS} \gg C_{Sorption}$) ausgewertet, so erhält man eine Geschwindigkeitskonstante für die Sorption von 9-MA an Roth-HA bei einer Huminstoffkonzentration von 50 mg/l von $k'_{9-MA,1}=0,034$ min⁻¹ bzw. von $k'_{9-MA,2}=0,038$ min⁻¹ bei einer Huminstoffkonzentration von 100 mg/l. Die Werte für Pyren betragen $k'_{PYR,1}=0,026$ min⁻¹ (50 mg/l Roth-HA) bzw. $k'_{PYR,2}=0,025$ min⁻¹ (100 mg/l Roth-HA). Die Extrapolation auf $t=0$ ergibt, daß der langsam sorbierte Anteil im Fall des 9-MA für beide Versuche im Mittel $29 \pm 4\%$ der im Gleichgewicht erreichten Gesamtbeladung beträgt und im Fall des Pyrens im Mittel $34 \pm 3\%$. Der Befund, daß eine Erhöhung der Huminstoffkonzentration um den Faktor zwei die Geschwindigkeitskonstante nahezu nicht beeinflußt, weist darauf hin, daß die langsame Sorptionsphase durch einen Prozeß hervorgerufen wird, der unabhängig von der Huminstoffkonzentration verläuft.

Eine mögliche Interpretation der beobachteten zweiphasigen Sorption an der Huminsäure ist darin zu sehen, daß Sorptivmoleküle zunächst in einem schnellen Schritt in den äußeren sorptionsaktiven Bereichen der Huminsäure sorbiert werden

und nur langsam in die inneren Bereiche des Huminsäuremoleküls bzw. -molekülverbandes wandern. Das Nachrücken von Sorptivmolekülen aus der Lösung, bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes für alle beteiligten Bereiche sollte somit als langsamer Prozeß beobachtet werden. Huminsäuren besitzen im Allgemeinen größere mittlere Molmassen als Fulvosäuren, so daß verborgene sorptionsaktive Bereiche eher für Huminsäuren als für Fulvosäuren wahrscheinlich sind. Der Befund, daß ein signifikanter, langsamer Anteil des Sorptionsprozesses für die Huminsäure, nicht jedoch für die Fulvosäure beobachtet wird, wäre demnach mit der Hypothese vereinbar. Im Hinblick auf das mechanistische Verständnis des Sorptionsprozesses sollte das Phänomen des langsamen Anteils der Sorption eingehender betrachtet werden.

Für die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten mit Hilfe der SPME ist die Schlußfolgerung zu ziehen, daß bei der verwendeten experimentellen Vorgehensweise der Sorptionsprozeß innerhalb von ca. 2 h einen stationären Zustand erreicht.

4.3.5 Reversibilität der Wechselwirkungen von hydrophoben Sorptiven mit gelösten Huminstoffen

Zur Untersuchung der Reversibilität der Wechselwirkungen von PAK mit gelösten Huminstoffen wurden zwei verschiedene Experimente durchgeführt. Für ausgewählte PAK, die in ^{14}C -markierter Form zur Verfügung standen, wurden Ansätze mit gelöster Huminsäure (Roth-HA) hergestellt und über verschiedene Zeiten äquilibriert. Anschließend wurde eine Festphasenextraktion durchgeführt und die verbleibende Restaktivität in der wäßrigen, huminsäurehaltigen Phase bestimmt. Bei dieser sehr schonenden Methode wird der gesamte frei gelöste PAK-Anteil ständig durch das im Überschuß zugesetzte feste Extraktionsmittel aus der Lösung entfernt, was zur vollständigen Desorption von reversibel gebundenen PAK vom Huminstoff führen sollte. Dieser Desorptionsvorgang entspricht eher der durch eine Konzentrationsänderung des Sorptivs in der wäßrigen Phase hervorgerufenen Desorption von gelösten Huminstoffen unter natürlichen Bedingungen als eine Lösungsmittelextraktion, bei der Huminstoff und Lösungsmittel intensiv wechselwirken können. Auf Grund der direkten Messung des in der Huminsäurelösung verbleibenden, nichtextrahierbaren PAK-Anteils können mit Hilfe dieser Methode selbst geringe, möglicherweise irreversibel gebundene Anteile bestimmt werden.

Um mögliche langsam ablaufenden Reaktionen zwischen PAK und Huminstoffen gezielt zu beschleunigen, wurden in einem zweiten Experiment Huminstoff-Sorptiv-Ansätze mit jeweils 21 organischen Verbindungen einer thermischen Behandlung

(6h bei 90°C) unterworfen. Anschließend wurden die Ansätze mit einem organischen Lösungsmittel (Hexan) extrahiert und die Wiederfindung der Sorptive durch GC-MS-Analyse des Extrakts bestimmt. Geringe nicht extrahierbare Anteile eines Sorptivs (<10 %) können mit Hilfe dieser indirekten Methode nicht sicher bestimmt werden, da ihr Effekt auf die Wiederfindung im Rahmen des Fehlerbereichs der Methode liegt. Dafür bietet diese Methode jedoch den Vorteil, daß eine Reihe von Sorptiven gleichzeitig untersucht werden kann. Außerdem ermöglicht die GC-MS als stoffspezifische Analysenmethode im Vergleich zur Aktivitätsmessung eine bessere Kontrolle über möglicherweise ablaufende Metabolisierungsreaktionen der Sorptive in wäßriger Lösung.

Um die biotische und abiotische Metabolisierung der PAK zu vermeiden, wurde in beiden Versuchsreihen NaN_3 (200 mg/l) zugesetzt. Die Ansätze wurden mit N_2 gespült, fest verschlossen und dunkel aufbewahrt.

a) Festphasenextraktion (SPE) mit nachfolgender ^{14}C -Aktivitätsmessung

Tab. 4.15 zeigt den Anteil der eingesetzten Gesamtaktivität, der nach der Festphasenextraktion (1 h Schütteln) der Huminsäure- ^{14}C -PAK-Ansätze bzw. der wäßrigen Kontrollansätze ohne Huminsäure in der wäßrigen Phase verblieb, für verschiedene Standzeiten der Ansätze.

Tab. 4.15: Anteil der nicht extrahierbaren Aktivität an der Gesamtaktivität in den Huminsäure-PAK-Ansätzen (2 mg/l ^{14}C -PAK + 200 mg/l Roth-HA) und den Kontrollansätzen (2 mg/l ^{14}C -PAK) nach unterschiedlich langen Kontaktzeiten, $t_{\text{SPE}}=1 \text{ h}$

Kontaktzeit	Restaktivität in der HA-Lösung in % der Gesamtaktivität			Restaktivität im Blindansatz in % der Gesamtaktivität	
	1h	24h	7d	1h	7d
9-Methylantracen	0,43	0,93	1,57	0,80	0,42
Acenaphthylen	0,21	0,61	1,56	0,14	0,20
Naphthalin	0,25	0,39	0,20	0,61	0,45
Dihydroanthracen	1,26	1,68	1,43	0,04	0,27

Die Huminsäure- ^{14}C -PAK-Ansätze wiesen nach der Extraktion geringe Gehalte an Restaktivität (<2% der insgesamt eingesetzten Aktivität) auf. Gleichzeitig wurde auch in den rein wäßrigen Kontrollansätzen der ^{14}C -markierten Verbindungen nach der Extraktion ein geringer Blindwert an nicht extrahierbarer Aktivität ermittelt. Eine unvollständige Extraktion kann auf Grund des hohen Überschusses an Extraktionsmittel (2 g Bakerbond® auf 20 ml Lösung) ausgeschlossen werden. Außerdem wurde für die Kontrollansätze durch Wiederholung der Extraktion keine

signifikante Absenkung des nicht extrahierbaren Anteils erreicht. Die Einsatzprodukte wurden durch Umkristallisieren, Sublimation und Säulenchromatographie gereinigt. Unmittelbar vor ihrer Verwendung erfolgte eine GC-MS-Analyse, wobei für keine der verwendeten Verbindungen Verunreinigungen nachzuweisen waren. Die Anwesenheit von polaren ^{14}C -aktiven Verunreinigungen kann auf Grund der zu erwartenden schlechten GC-Gängigkeit jedoch nicht ausgeschlossen werden. Da die Aktivitätsmessung prinzipiell unspezifisch ist, müssen derart kleine Restaktivitäten kritisch bewertet werden.

Für 9-Methylantracen (9-MA), Acenaphthylen (ACY) und Naphthalin (NAPH) ist der nicht extrahierbare Anteil nach 1 h Kontaktzeit mit der Huminsäure nicht signifikant größer als der Blindwert der wässrigen Lösung. Im Fall des Dihydroanthracens (DHA) wurde hingegen bereits nach 1 h Kontaktzeit mit der Huminsäure ein deutlich höherer nichtextrahierbarer Anteil gefunden als in rein wässriger Lösung. Dieser Anteil blieb auch über längere Kontaktzeiten konstant. Für 9-MA und Acenaphthylen wurde hingegen eine deutliche Zunahme des nicht extrahierbaren Anteils mit der Kontaktzeit beobachtet.

Die nach der Extraktion in der Huminsäurelösung verbleibende ^{14}C -Aktivität kann zum einen durch eine Wechselwirkung der markierten Verbindung mit der gelösten Huminsäure erklärt werden. Zum anderen kann sie jedoch auch durch hydrophile, und damit durch ein unpolares Extraktionsmittel nicht entfernbare, Metabolite der PAK hervorgerufen werden. Um die Huminsäure-PAK-Komplexe von möglichen hydrophilen PAK-Metaboliten abzutrennen, wurden die extrahierten Lösungen einer Ultrafiltration unter Verwendung einer Membran mit einer nominellen Ausschlußgrenze von 1 kD unterworfen. Da die Huminsäuremoleküle erwartungsgemäß durch die Membran zurückgehalten wurden (vollständige Entfärbung der Lösung bei Passage der Membran), sollte die im Filtrat bestimmte Aktivität auf nicht an die Huminsäure gebundene Metabolite bzw. Verunreinigungen der PAK zurückzuführen sein, die aufgrund ihrer Polarität durch das RP-Material nicht extrahiert wurden. In Tab. 4.16 sind die Ergebnisse der Ultrafiltrationen der HA-PAK-Ansätze nach Extraktion für DHA, 9-MA und ACY dargestellt. Für Naphthalin wurde keine Ultrafiltration durchgeführt, da der nicht extrahierbare Anteil in der Huminsäurelösung mit dem Blindwert (Restaktivität nach Extraktion eines wässrigen Kontrollansatzes) vergleichbar war. Die Ultrafiltration erfolgte nach dreitägiger Äquilibration der Ansätze (2 mg/l Sorptiv; 200 mg/l Roth-HA) und Schütteln mit Bakerbond® über 24 h.

Tab. 4.16: Verhältnis zwischen Aktivität im Filtrat (a_{frei}) zur Aktivität im gesamten Huminsäure-PAK-Ansatz nach SPE (a_{ges}) sowie resultierender maximaler Anteil der an die Huminsäure gebundenen Aktivität ($a_{\text{gebunden,max}}$)

	a_{frei} in % von a_{ges}	$a_{\text{gebunden,max}}$ in % von a_{ges}
9-Methylantracen	63	37
Acenaphthylen	12	88
Dihydroanthracen	11	89

Im Fall des 9-MA wurden nach der Ultrafiltration 63% der nicht extrahierbaren Aktivität im Filtrat gefunden. Das heißt, es lagen höchstens 37% des 9-MA an die Huminsäure gebunden vor. Vermutlich unterliegt das 9-Methylantracen einer allmählichen Metabolisierung zu hydrophileren Produkten (ansteigender nicht extrahierbarer Anteil mit der Kontaktzeit), die teilweise an die Huminsäure gebunden werden.

Auch in den Ansätzen mit Acenaphthylen zeigte sich eine leichte Zunahme des nicht extrahierbaren Anteils mit der Kontaktzeit. Bei der Ultrafiltration wurden nur 12% der nicht extrahierbaren Aktivität im Filtrat wiedergefunden, d.h. 88% liegen an der Huminsäure gebunden vor. Eine Verlängerung der Extraktionszeit (7 d statt 1 d) bewirkte keine Absenkung der nichtextrahierbaren Aktivität. Diese Ergebnisse lassen auf eine langsame Reaktion schließen, die zu einer irreversiblen Bindung zwischen Acenaphthylen (oder einem Metaboliten des ACY) und der Huminsäure führt.

Tab. 4.17: Anteil der nicht extrahierbaren Aktivität an der Gesamtaktivität in % in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer

Extraktionsdauer	2 mg/l DHA in <u>200 mg/l</u> HA			2 mg/l DHA in <u>2000 mg/l</u> HA
	1 h Kontakt	24 h Kontakt	7 d Kontakt	24 h Kontakt
1 h	1,26	1,68	1,43	2,67
3 h	0,89	1,27	1,38	1,87
24 h	0,65	0,89	1,15	1,55
7 d	0,54	0,77	0,74	n.b. ¹⁾

¹⁾ nicht bestimmt

Für DHA lag der nach der Extraktion in der Huminsäurelösung verbleibende Anteil bereits nach kurzen Kontaktzeiten deutlich höher als der Blindwert der rein wässrigen Lösung. Die Ultrafiltration ergab, daß 89% des nicht extrahierbaren Anteils an der Huminsäure gebunden vorlagen. Wie Tab. 4.17 zeigt, konnte hier jedoch durch eine

Verlängerung der Extraktionsdauer der in der Huminsäurelösung verbleibende Anteil zunehmend gesenkt werden.

Aus den in Tab. 4.17 dargestellten Ergebnissen könnte man die These ableiten, daß der nicht extrahierbare Anteil auf eine sehr langsame Komponente der Desorption des Dihydroanthracens aus der Huminsäure zurückzuführen ist, die bereits nach kurzen Kontaktzeiten wirksam wird. Dann sollte aber für 9-Methylantracen ($\lg K_{OW,9-MA}=5,07$), das hydrophober ist als DHA ($\lg K_{OW,DHA}=4,25$) und damit zu einem stärkeren Anteil sorbiert vorliegen sollte, ein ähnlich großer nicht extrahierbarer Anteil gefunden werden. Das ist nicht der Fall (siehe Tab. 4.15). Die Erhöhung des Huminsäureangebots um den Faktor 10 (von 200 auf 2000 mg/l) brachte keine entsprechende Erhöhung des nicht extrahierbaren Anteils mit sich. Das heißt, es ist immer in etwa der gleiche Prozentsatz des eingesetzten DHA (besser der eingesetzten Aktivität) nicht extrahierbar, unabhängig vom Angebot an vermeintlich besonders sorptionsaktiven Plätzen. Dieses Ergebnis und die widersprüchlichen Befunde für 9-MA und DHA deuten daraufhin, daß das verwendete DHA eine Verunreinigung enthält, die zwar hydrophob genug ist, um aus Wasser durch Bakerbond® extrahiert zu werden, aber bessere Wechselwirkungen mit der Huminsäure eingehen kann als DHA und 9-MA.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die sich innerhalb kurzer Zeiten in wäßrigen Lösungen ausbildenden Wechselwirkungen zwischen den untersuchten PAK und der gelösten Huminsäure nahezu vollständig reversibel sind. Dies gilt selbst für die reaktiven PAK Acenaphthylen und 9-Methylantracen nach Kontaktzeiten zwischen Sorptiv und Huminsäure von 7 Tagen. Diese Befunde rechtfertigen die in der vorliegenden Arbeit angewendete Methodik, nur den in der wäßrigen Phase frei gelösten Anteil an Sorptiv (durch SPME) zu bestimmen, und die Differenz zur eingesetzten Sorptivmenge als reversibel sorbiert zu behandeln. Dennoch liefern die oben dargestellten Ergebnisse der Radiotraceruntersuchungen Hinweise darauf, daß in geringem aber signifikantem Umfang auch irreversible Wechselwirkungen zwischen PAK und Huminstoffen ablaufen. Eine biotische Komponente dieser Festlegungsreaktion kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da es Beispiele für eine mikrobielle Aktivität trotz Vergiftung mit NaN_3 gibt (KULOVAARA 1987). Die geringe Festlegungsrate des Naphthalins, das die am leichtesten zu metabolisierende Verbindung dieser Versuchsreihe darstellt, läßt diesen Weg jedoch eher unwahrscheinlich erscheinen.

Die scheinbar geringen Festlegungsraten werden auch dadurch aufgewertet, daß (aus experimentellen Gründen) hohe PAK-Konzentrationen (2 mg/l) und relativ kurze Kontaktzeiten (≤ 7 d) angewendet wurden. In einer weiteren Promotionsarbeit am Umweltforschungszentrum (LEBELT 1997) wird die Frage der irreversiblen

Wechselwirkung zwischen PAK und Huminstoffen detailliert untersucht.

b) Thermische Behandlung der Huminstoff-Sorptiv-Ansätze und nachfolgende Lösungsmittelextraktion

In Tab. 4.18 sind die für 21 verschiedene organische Verbindungen durch Extraktion mit n-Hexan erzielten relativen Wiederfindungen aus thermisch behandelten Ansätzen mit drei Huminsäuren verschiedener Herkunft (Roth-HA, SV-Sed-HA und HO10-HA, jeweils 200 mg/l) dargestellt. Die relative Wiederfindung drückt dabei das Verhältnis der aus dem Huminsäureansatz extrahierten Analytmenge zu der Menge aus, die unter gleichen Bedingungen aus einem wäßrigen (nicht thermisch behandelten) Kontrollansatz ohne Huminsäure extrahiert wurde. Desweiteren ist in Tab. 4.18 die relative Wiederfindung für einen ebenfalls thermisch behandelten wäßrigen Kontrollansatz ohne Huminstoffe enthalten.

Die große Mehrzahl der Analyten wurde vollständig wiedergefunden ($100 \pm 5\%$), dies gilt auch für reaktive PAKs wie Anthracen und Benz[a]anthracen. Deutliche Abweichungen in der relativen Wiederfindung zwischen den Huminsäure-Ansätzen und den wäßrigen Kontrollansätzen traten für die beiden Ester sowie Acenaphthylen und 9-Methylantracen auf.

Tab. 4.18: Relative Wiederfindung von organischen Verbindungen aus Huminsäureansätzen bzw. aus rein wäßriger Lösung nach thermischer Behandlung (6 h bei 90°C) bezogen auf die Wiederfindung aus einem rein wäßrigen Kontrollansatz ohne Erhitzen

Verbindung	$C_{\text{ges,m}}$ in $\mu\text{g/l}$	Relative Wiederfindung in % ¹⁾			
		Wasser	SV-Sed-HA	Roth-HA	HO10-HA
Naphthalin	104	100	109	97	88
2-Methylnaphthalin	30	103	104	103	93
Biphenyl	57	104	105	98	92
Diphenylmethan	25	96	103	100	91
Acenaphthylen	98	107	70	89	81
Acenaphthen	26	103	104	98	97
Dibenzofuran	25	99	103	100	94
Fluoren	27	105	109	106	108
trans-Stilben	25	108	101	100	98
Fluorennon	250	104	108	100	101
Phenanthren	25	101	104	93	95
Anthracen	27	98	105	105	98
4,4'-PCB	10	99	104	115	99

Fortführung von Tab. 4.18

Carbazol	796	82	121	99	94
2-Methyl-phenanthren	23	101	98	100	106
9-Methyl-anthracen	26	104	182	198	141
Fluoranthren	22	99	103	101	99
Pyren	25	99	100	101	99
Benz[a]anthracen	194 ²⁾	96	101	105	105
Undecansäure-methylester	21	99	93	107	58
Naphthylacetat	45	15	25	10	20

¹⁾ Die relative Standardabweichung betrug mit Ausnahme von Carbazol für alle Verbindungen im Mittel ca. 10%.

²⁾ 10,5 µg/l in den wäßrigen Lösungen ohne Huminsäuren

Die Bestimmung der Carbazolkonzentration im Extrakt erwies sich bei Wiederholungsversuchen als schlecht reproduzierbar. Die erzielte Wiederfindung weist jedoch nicht auf eine signifikante Abreaktion des Carbazols in den Huminsäure-Lösungen hin. Naphthylacetat hydrolysiert bereits in heißem Wasser (85% Umsatz). Undecansäuremethylester reagiert in Gegenwart der HO10-HA zu 45% ab. Acenaphthylen wird in den Huminsäure-Lösungen zu 70-90% wiedergefunden, seine wenn auch geringe Reaktivität ist vermutlich auf die aktivierte Doppelbindung zurückzuführen. Die relative Wiederfindung des 9-Methylanthracens ist überraschend in den Wasserproben ohne Huminsäurezusatz niedriger als in den Huminsäureansätzen. Ob die Lösung kalt oder heiß behandelt wurde, scheint dabei ohne Bedeutung zu sein (Wiederfindung in Wasser nach Erhitzen beträgt 104% der Wiederfindung aus Wasser ohne Erhitzen). Im Vergleich zur Ausgangskonzentration wurde es in den wäßrigen Lösungen zu ca. 60% abgereichert. Vermutlich enthält das verwendete Reinstwasser bereits ein Reagenz, das in der Lage ist, eine Konzentration von rund 10^{-11} mol/l 9-Methylanthracen zu derivatisieren oder dessen Derivatisierung zu katalysieren. Die Wiederfindung aus den Huminsäurelösungen ist deutlich höher als aus wäßriger Lösung. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das 9-Methylanthracen in Gegenwart von Huminsäuren überwiegend sorbiert vorliegt. In diesem Zustand ist es zumindest teilweise vor in der Lösung vorliegenden reaktiven Spezies geschützt. Hinzu kommt, daß die gelösten Huminsäuren einen Überschuß an Reduktionsmittel bilden. Die Abreaktion des 9-Methylanthracens war für das in dieser Versuchsserie eingesetzte Reinstwasser,

das über eine Reinstwasseranlage der Firma Seral gewonnen wurde, offenbar besonders ausgeprägt.¹⁾ In einem Wiederholungsversuch wurden aus einer Lösung des 9-MA in diesem Wasser nach einer Standzeit von 14 Tagen (dunkel, unter N₂, bei Raumtemperatur) 56% der Ausgangskonzentration wiedergefunden. Im Vergleich dazu konnten aus einer gleichbehandelten 9-MA-Lösung in Reinwasser einer Anlage der Fa. Millipore 82% des eingesetzten 9-MA extrahiert werden. Für alle weiteren Versuche wurde daraufhin das über die Anlage der Fa. Millipore gewonnene Reinwasser verwendet.

Anschließend an die thermische Behandlung sowie die Extraktion der Huminsäure-Ansätze wurde erneut ein Sorptiv-Cocktail zugesetzt und eine Bestimmung der Sorptionskoeffizienten der Sorptive durch Lösungs-SPME durchgeführt. Da kein signifikanter Unterschied zwischen den vor und nach der thermischen Behandlung bestimmten Sorptionskoeffizienten auftrat, erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß durch die thermische Behandlung der Huminsäuren deren Sorptionspotential nicht wesentlich verändert wird.

Aus den beiden Experimenten zur Reversibilität der Sorption kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß PAK nur eine geringe chemische Reaktivität gegenüber den untersuchten Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft aufweisen.

JOHNSEN (1987) berichtete, daß die Wiederfindung von verschiedenen 3- bis 5-Ring-PAK aus Lösungen natürlicher Huminstoffe mit zunehmender Kontaktzeit (bei 4°C, dunkel, unter Zusatz von NaN₃) drastisch abnahm. Nach 7 Tagen betrug die Wiederfindung je nach PAK ca. 80-95% der Ausgangskonzentration. Nach 70 Tagen war die Wiederfindung für Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, Benz[a]anthracen und Benzo[a]pyren auf Werte zwischen 30% und 60% sowie für Pyren und Fluoranthren auf ca. 80% abgesunken. JOHNSEN (1987) interpretiert dieses Ergebnis mit der Ausbildung von starken Bindungen zwischen PAK und Huminstoffen. Allerdings bleibt in der Untersuchung von JOHNSEN (1987) die Frage offen, ob der nicht extrahierbare PAK-Anteil tatsächlich an die Huminstoffe gebunden vorlag oder lediglich in metabolisierter und damit hydrophiler Form bei der Extraktion in der wäßrigen Lösung verblieb.

Wenn PAK tatsächlich über lange Kontaktzeiten irreversibel an Huminstoffe gebunden werden, so ist, wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dieser Prozeß durch eine Erhöhung der Temperatur nicht entscheidend zu beschleunigen. Dieser Befund kann bedeuten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion

¹⁾ 9-Hydroxy-9-methylantrhon konnte als ein in den wäßrigen Lösungen des 9-Methylanthracens auftretender Metabolit nachgewiesen werden.

zwischen PAK und Huminstoffen nicht mit einer großen positiven Aktivierungsenergie behaftet ist. Andererseits lässt sich das Ausbleiben der irreversiblen Bindung bei höheren Temperaturen im Hinblick auf die Ergebnisse von JOHNSON (1987) ebenso durch die Hypothese einer exothermen Gleichgewichtsreaktion erklären, deren Gleichgewicht folglich bei Erhöhung der Temperatur in Richtung Ausgangsprodukte verschoben wird. Die Beantwortung der Frage, ob PAK ohne vorherige biotische oder abiotische Metabolisierung (d.h. Einführung reaktiver funktioneller Gruppen) irreversible Wechselwirkungen mit Huminstoffen eingehen können, bedarf weiterer Untersuchungen.

4.3.6 Beziehungen zwischen dem Sorptionsverhalten und den strukturellen Eigenschaften von Huminstoffen

Für den Vergleich des Sorptionspotentials der Huminstoffe verschiedener Herkunft wurden Sorptionsuntersuchungen unter Verwendung identischer Milieubedingungen durchgeführt ($c_{DOM}=100$ mg/l; pH-Wert=7; 0,003 M NaN_3 ; 0,004 M NaCl). Als Maß für das Sorptionspotential der Huminstoffe gegenüber PAK wurde der Sorptionskoeffizient des Pyrens verwendet, da dieser auch an wenig sorptionsaktiven Huminstoffen mit einem geringen Fehler bestimmt und sowohl durch Headspace- als auch Lösungs-SPME verifiziert werden konnte. Der Vergleich der Sorptionskoeffizienten für Pyren an den Huminstoffen verschiedener Herkunft ergab die in Tab. 4.19 dargestellte Abstufung.

Der Sorptionskoeffizient für Pyren variiert an den verschiedenen Huminstoffen um bis zu eine Größenordnung. Ähnlich große Unterschiede innerhalb der Sorptionskoeffizienten für ein und dasselbe hydrophobe Sorptiv an gelösten Huminstoffen unterschiedlichen Ursprungs wurden auch in anderen Arbeiten berichtet (CHIOU ET AL. 1986 UND 1987, TANAKA ET AL. 1997, GAUTHIER ET AL. 1987, CHIN ET AL. 1997).

Die Fulvosäuren erwiesen sich generell als weniger sorptionsaktiv als die Huminsäuren gleicher Herkunft. Dieser Befund wurde bereits mehrfach in der Literatur berichtet (CHIOU ET AL. 1986, TANAKA ET AL. 1997, DE PAOLIS & KUKKONEN 1997). Übereinstimmend mit dem in der Literatur beschriebenen Trend (CARTER & SUFFET 1982, CHIOU ET AL. 1986, 1987, TANAKA ET AL. 1997) besitzen die Boden-Huminsäuren innerhalb der untersuchten natürlichen Huminsäuren ein stärkeres Sorptionspotential als die aquatische Huminsäure des Braunwassersees. Die größten Sorptionskoeffizienten wurden jedoch für die anthropogene Huminsäure aus dem Tiefenwasser der Schwelwasserdeponie und die kommerzielle Huminsäure ermittelt.

Tab. 4.19: Sorptionskoeffizienten für Pyren ($c_{\text{ges}}=33,6 \mu\text{g/l}$) an gelösten Huminstoffen verschiedener Herkunft ($c_{\text{DOM}}=100 \text{ mg/l}$)

Huminstoff	$\lg K_{\text{DOC}} \pm 2 \cdot s(\lg K_{\text{DOC}})$ für Pyren	Ursprung
SV-TW-HA	$5,02 \pm 0,07$	Schmelwasserdeponie
Roth-HA	$4,95 \pm 0,07$	kommerziell
SV-Sed-HA	$4,80 \pm 0,08$	Schmelwasserdeponie
H8-HA	$4,77 \pm 0,08$	Boden (Hochmoor)
H10-HA	$4,70 \pm 0,08$	Boden (A_h -Horizont)
H13-HA	$4,47 \pm 0,10$	Boden (B_v -Horizont)
SV-OW-HA	$4,41 \pm 0,11$	Schmelwasserdeponie
SV-TW-FA	$4,35 \pm 0,11$	Schmelwasserdeponie
SV-OW-FA	$4,23 \pm 0,13$	Schmelwasserdeponie
HO10-HA	$4,21 \pm 0,13$	Braunwassersee
HO10-FA	$4,01 \pm 0,18$	Braunwassersee

SV-Sed-FA wurde auf Grund ihres hohen Aschegehaltes nicht in die Untersuchungen einbezogen

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

Generell sind zwei Grenzfälle für den Zusammenhang zwischen einem Strukturparameter und dem Sorptionspotential eines Huminstoffs denkbar. Betrachtet man den Sorptionskoeffizienten eines Sorptivs (K_{DOC}) als eine Linearkombination der Affinitäten (A_i) verschiedener Strukturbausteine (i) gegenüber dem Sorptiv und den Anteilen (x_i) dieser Strukturbausteine am gesamten Molekülverband (Gleichung 4.23), so sollte die Erhöhung des Anteils eines für die Sorption relevanten Strukturbausteines zu einer proportionalen Erhöhung des K_{DOC} -Wertes führen ($K_{\text{DOC}} \propto x_i$), vorausgesetzt, die Variation in der Zusammensetzung beeinflusst nicht die Affinität der einzelnen Strukturbausteine gegenüber dem Sorptiv.

$$K_{\text{DOC}} = \sum_i x_i \cdot A_i \quad (4.23)$$

i.... aromatische, aliphatische, polare Struktureinheiten, usw.

Im zweiten Grenzfall führt die Veränderung der Größe eines Strukturparameters zu einer Änderung der Affinität zwischen Sorptiv und Huminstoff. In diesem Fall sollte auf Grund des logarithmischen Zusammenhangs zwischen der freien Enthalpie und der Gleichgewichtskonstante K_{DOC} ebenfalls ein logarithmischer Zusammenhang zwischen K_{DOC} und dem relevanten Strukturparameter resultieren ($\ln$ bzw. $\lg K_{\text{DOC}} \sim x_i$). Für derart komplexe Systeme wie Huminstoffe ist zu erwarten, daß der reale Fall eine Überlagerung beider Grenzfälle darstellt. Die Ergebnisse der linearen Regressionen für die Auswertung der Beziehungen zwischen den Sorptionskoeffizienten für Pyren und den Strukturparametern der Huminstoffe nach beiden Grenzfällen sind in Tab. 4.19 zusammengefaßt. Für eine Reihe der betrachteten Strukturparameter wurden signifikante Korrelationen zum Sorptionsverhalten der Huminstoffe erhalten, doch kann keiner der Parameter allein das Sorptionsverhalten hinlänglich beschreiben. Beide Herangehensweisen, die lineare Regression nach der Beziehung $K_{\text{DOC}}=f(x)$ bzw. nach $\lg K_{\text{DOC}}=f(x)$, liefern nur wenig verschiedene Werte für das Bestimmtheitsmaß (r^2) der Korrelationen.

Tab. 4.20: Ergebnisse der linearen Regressionen für die Beziehungen ($y=ax+b$ bzw. $\lg y=ax+b$) zwischen den Sorptionskoeffizienten für Pyren (y) und ausgewählten Strukturparametern der Huminstoffe (x); Werte in [] stellen die Anzahl der in die Korrelation einbezogenen HS dar

Strukturparameter ¹⁾	$y = a x + b$ r^2 ; F-Test	$\lg y = a x + b$ r^2 ; F-Test	Anstieg
H/O [11]	0,73; s ²⁾	0,72; s	positiv
O/C [11]	0,74; s	0,69; s	negativ
(N+S+O)/C [11]	0,75; s	0,64; s	negativ
f_{COOH} [9]	0,31; ns ³⁾	0,44; s	negativ
$f_{\text{COOH+Ph-OH}}$ [9]	0,28; ns	0,45; s	negativ
$\epsilon_{280\text{nm}}$ [11]	0,75; s	0,72; s	positiv
f_{Ar} [11]	0,54; s	0,48; s	positiv
f_{UpAl} [11]	0,13; ns	0,18; ns	positiv
$f_{\text{Ar}}/f_{\text{UpAl}}$ [11]	0,15; ns	0,11; ns	positiv

¹⁾ H/O, O/C, (N+S+O)/C: stoffmengenbezogene Elementverhältnisse; f_{COOH} und $f_{\text{COOH+Ph-OH}}$: Gehalte an Carboxylgruppen bzw. Summe der Gehalte an Carboxylgruppen und phenolischen OH-Gruppen in mval/g OM; $\epsilon_{280\text{nm}}$: spezifischer Extinktionskoeffizient in $\text{cm}^2/\text{mg DOC}$; f_{Ar} und f_{UpAl} : Anteile aromatischer bzw. stark abgeschirmter aliphatischer Protonen in % bestimmt durch ¹H-NMR

²⁾ Korrelation wird entsprechend des F-Tests ($P=0,95$) als signifikant eingeschätzt

³⁾ Korrelation wird entsprechend des F-Tests ($P=0,95$) als nicht signifikant eingeschätzt

Die Elementverhältnisse (H/O, O/C, (N+S+O)/C) sowie die durch Titration bestimmten Gehalte an Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen stellen Maßzahlen für die Polarität der Huminstoffe dar. Huminstoffe besitzen eine irreguläre Struktur

und es ist anzunehmen, daß die funktionellen Gruppen innerhalb der Huminstoffmoleküle nicht gleich verteilt vorliegen. Dichte und Verteilung der funktionellen Gruppen, die für die Fähigkeit zur Ausbildung hydrophober, sorptionsaktiver Bereiche entscheidend sein sollten, können jedoch durch Summenparameter nicht beschrieben werden.

Dennoch scheinen die stoffmengenbezogenen Elementverhältnisse Indikatoren für das Sorptionspotential der Huminstoffe darzustellen. In Abb. 4.20 wurde die Korrelation zwischen den $\lg K_{\text{DOC}}$ -Werten für Pyren und den H/O-Verhältnissen der untersuchten Huminstoffe dargestellt. Generell wird ein Sinken des Sorptionskoeffizienten für Pyren mit einer Zunahme des Gehaltes an funktionellen Gruppen in den Huminstoffen, ausgedrückt in steigenden O/C- bzw. (N+O+S)/C- und sinkenden H/O-Verhältnissen bzw. steigenden Gehalten an Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen, beobachtet.

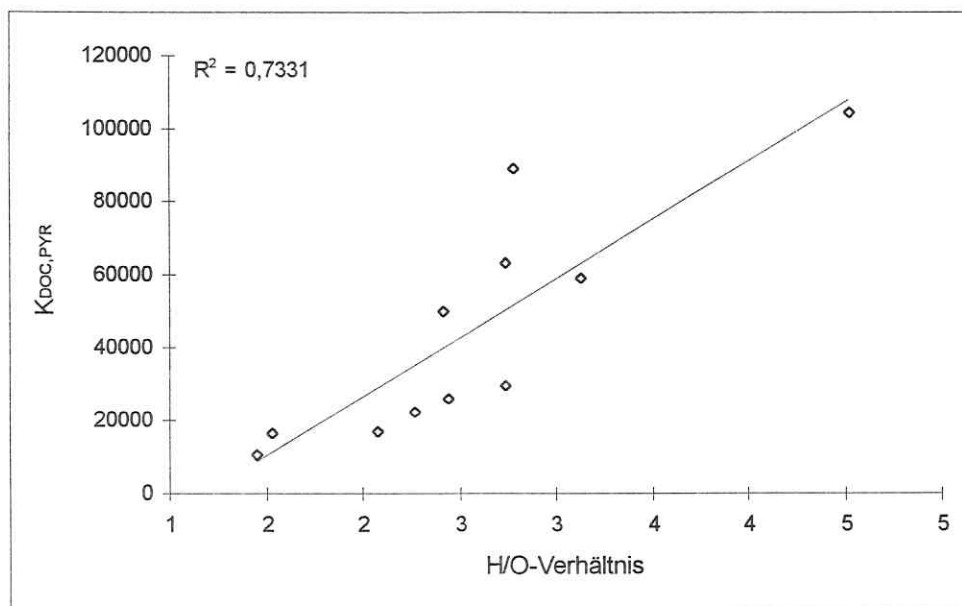


Abb. 4.20: Korrelation zwischen den stoffmengenbezogenen H/O-Verhältnissen der Huminstoffe und den Sorptionskoeffizienten für Pyren

Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen anderer Arbeiten überein, in denen ein deutlich negativer Einfluß der Polarität der organischen Substanz auf deren Sorptionspotential gegenüber hydrophoben Sorptiven beschrieben wurde. So fanden CHIOU ET AL. (1987) ebenfalls eine Zunahme der Sorptionskoeffizienten für

unterschiedliche Sorptive (z.B. PCB, DDT) mit einem zunehmenden O/C-Verhältnis der verschiedenen aus Gewässern und Böden isolierten Huminstoffe. Eine lineare Korrelation zwischen dem $\lg K_{\text{DOC}}$ -Wert für Benzo[a]pyren an verschiedenen Gewässer- und Sediment-Huminstoffen und deren (O+N)/C-Verhältnissen (negativer Anstieg) sowie H/O-Verhältnissen (positiver Anstieg) wurde von DE PAOLIS und KUKKONEN (1997) erhalten. GRATHWOHL (1990) verwendete das H/O-Verhältnis als Maß für die Verwitterung von organischem Material und fand eine Korrelation zwischen dem H/O-Verhältnis von Torf, Schiefer und Kohlen und deren Sorptionskoeffizienten für Trichlorethylen ($\lg K_{\text{OC}} = 1,52 \lg[\text{H/O}] + 1,54$).

Da der Anteil an H-Atomen in der Molekülstruktur der Huminstoffe durch einen hohen Anteil an aromatischen Einheiten gesenkt wird, sollte das H/O-Verhältnis auch durch die Aromatizität beeinflusst werden. Da jedoch für die in dieser Arbeit untersuchten Huminstoffe kein signifikanter Trend zwischen dem H/O-Verhältnis und den Maßzahlen für die Aromatizität der Huminstoffe (ϵ_{280} ; f_{Ar}) gefunden wurde ($r^2=0,29$), scheint das H/O-Verhältnis der Huminstoffe wesentlich stärker durch den Oxidationsgrad als durch die Aromatizität der Huminstoffe bestimmt zu sein.

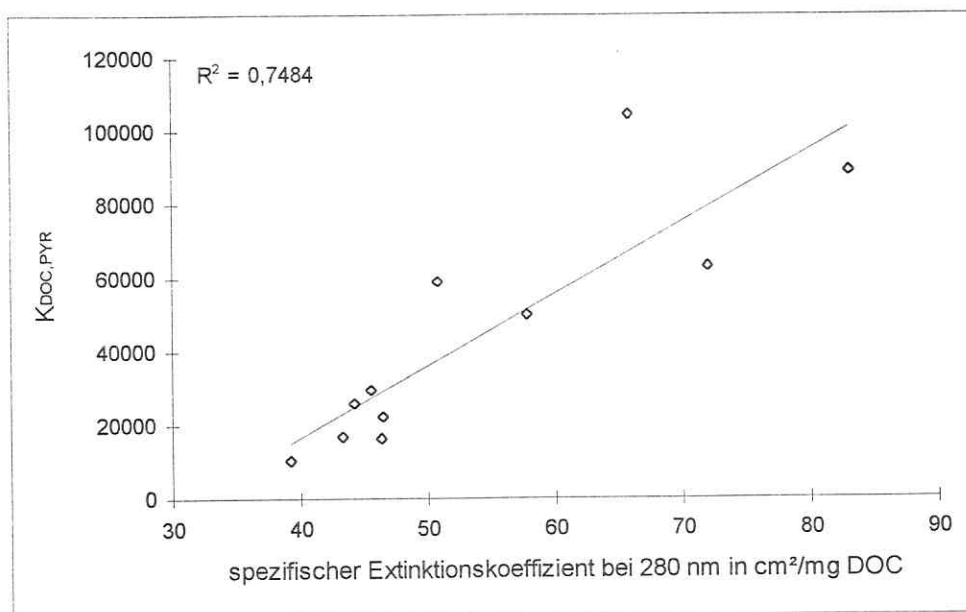


Abb. 4.21: Korrelation zwischen den spezifischen Extinktionskoeffizienten der Huminstoffe (ϵ_{280}) und den Sorptionskoeffizienten für Pyren

Eine signifikante Korrelation wurde auch zwischen dem spezifischen Extinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 280 nm und dem Sorptionsverhalten der Huminstoffe erhalten (Abb. 4.21). Der Anteil an aromatischen Protonen (f_{Ar}) korreliert ebenfalls, jedoch etwas schwächer, mit dem Sorptionsverhalten der Huminstoffe.

Derartige Korrelationen zwischen Parametern, die die Aromatizität von Huminstoffen widerspiegeln und ihrem Sorptionsverhalten gegenüber PAK wurden bereits mehrfach in der Literatur beschrieben (GAUTHIER ET AL. 1987, MCCARTHY ET AL. 1989, TANAKA ET AL. 1997, CHIN ET AL. 1997). CHIN ET AL. (1997) fanden außerdem am Beispiel von fünf aquatischen Humin- und Fulvosäuren eine Abnahme des $\lg K_{DOC}$ -Wertes für Pyren mit zunehmendem Gehalt an unpolaren aliphatischen Strukturen (bestimmt durch ^{13}C -NMR), die die Bedeutung der aromatischen Einheiten für die Sorption der PAK zu unterstützen scheint. Die in dieser Arbeit an 11 Humin- und Fulvosäuren ermittelten K_{DOC} -Werte für Pyren stehen hingegen in keiner statistisch signifikanten Beziehung zu den durch ^1H -NMR bestimmten Anteilen an stark abgeschirmten, d.h. unpolaren aliphatischen Protonen in den Huminstoffen (vgl. Tab. 4.20).

Die relativ schwachen Korrelationen zwischen dem Sorptionspotential der Huminstoffe und den einzelnen Strukturparametern deuten darauf hin, daß das Sorptionspotential der Huminstoffe durch ein Zusammenspiel von mehreren Huminstoffeigenschaften bestimmt wird. Aus diesem Grund wurde die Methode der multiplen linearen Regression angewendet. Das heißt, es wurden mehrere Strukturparameter als unabhängige Variablen zu den Sorptionskoeffizienten für Pyren in Beziehung gesetzt. Starke Korrelationen wurden unter Verwendung der Extinktionskoeffizienten bei 280 nm und der Maßzahlen für die Polarität der Huminstoffe erhalten, wobei die Verwendung des H/O-Verhältnisses die beste Korrelation ergab. Der Anstieg des Sorptionskoeffizienten für Pyren mit dem H/O-Verhältnis der Huminstoffe ist dabei ähnlich wie der von GRATHWOHL (1990) berichtete Anstieg des Sorptionskoeffizienten für Trichlorethylen mit dem H/O-Verhältnis der verschiedenen natürlichen Sorbentien (Torf, Schiefer und Kohlen; $\lg K_{OC} = 1,52 \lg[\text{H/O}] + 1,54$), wobei von GRATHWOHL (1990) festgestellt wurde, daß Fulvosäuren und Tanninsäure möglicherweise auf Grund eines geringeren Polymerisationsgrades bzw. einer geringeren Aromatizität von der empirischen $\lg K_{OC}$ - $\lg[\text{H/O}]$ -Korrelation abweichen.

$$\lg K_{DOC} = 1,75 \cdot \lg \varepsilon_{280} + 1,31 \cdot \lg [\text{H} / \text{O}] + 1,02 \quad (4.24)$$

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

$$\lg K_{DOC} = 2,02 \cdot \lg \varepsilon_{280} - 1,05 \cdot \lg [\text{O} / \text{C}] + 0,67 \quad (4.25)$$

$$r^2=0,86 \quad s(\lg K_{DOC, \text{berechnet}})=0,13$$

$$\lg K_{\text{DOC}} = 2,01 \cdot \lg \varepsilon_{280} - 1,26 \cdot \lg [(N + O + S) / C] + 0,69 \quad (4.26)$$

$$r^2 = 0,86 \quad s(\lg K_{\text{DOC, berechnet}}) = 0,14$$

In Abb. 4.22 wurden die anhand des H/O-Verhältnisses der verschiedenen Huminstoffe sowie ihres spezifischen Extinktionskoeffizienten bei 280 nm nach Gleichung 4.24 berechneten K_{DOC} -Werte für Pyren den experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt. Ein Bestimmtheitsmaß von $r^2=0,97$ für eine Korrelation, in die nur zwei Strukturparameter eingehen, kann als exzellent bezeichnet werden.

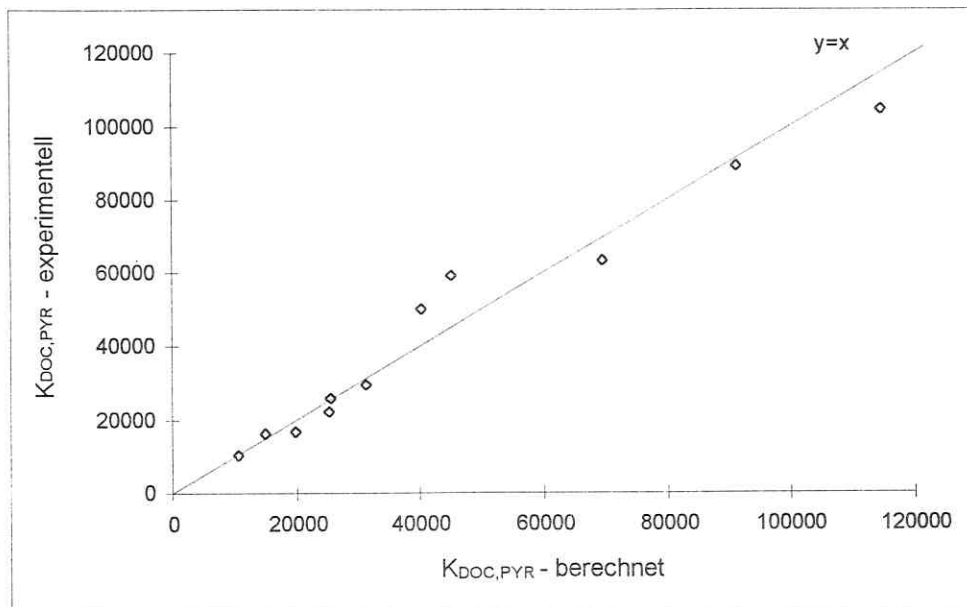


Abb. 4.22: Auftragung der experimentell bestimmten K_{DOC} -Werte für Pyren an Huminstoffen verschiedener Herkunft gegenüber den anhand der Korrelationsgleichung $\lg K_{\text{DOC}} = a_1 \lg \varepsilon_{280} + a_2 \lg [H/O] + b$ (Gleichung 4.24) berechneten Werten

Offenbar wird durch die Berücksichtigung von beiden Eigenschaften, der Aromatizität des Huminstoffs sowie seiner Polarität, das Sorptionspotential gegenüber PAK sehr gut widerspiegelt. Dabei scheint der Ursprung des Huminstoffs (kommerziell, anthropogen bzw. natürlich) von geringer Bedeutung zu sein.

CHIN ET AL. (1997) berichteten, daß die kommerzielle Aldrich-HA deutlich von den für aquatische Humin- und Fulvosäuren erhaltenen Korrelationen zwischen $\lg K_{\text{DOC,Pyren}}$ und verschiedenen Strukturparametern (Aromatizität, Molekulargewicht, Polarität) abweicht. Entsprechend der in der Arbeit von CHIN ET AL. (1997) dargestellten Korrelationen für die aquatischen Huminstoffe, $\lg K_{\text{DOC,Pyren}} = f(\text{Aromatizität in } \%)$ bzw.

$\lg K_{\text{DOC,Pyren}} = f(\text{Gehalt an O in } \%)$, besitzt sie ein deutlich stärkeres Sorptionspotential als entsprechend ihrer Aromatizität wie auch ihres Elementgehaltes an Sauerstoff zu erwarten wäre. Nach Ansicht der Autoren sind möglicherweise „andere molekulare Wechselwirkungen als die Hydrophobizität für das beträchtliche Potential der Aldrich-HA, Pyren zu sorbieren“ verantwortlich (CHIN ET AL. 1997). Durch Berücksichtigung beider Parameter, der Aromatizität und des elementaren Sauerstoffgehaltes als Maß für die Polarität der Huminstoffe, kann jedoch sowohl das Verhalten der aquatischen Huminstoffe als auch das der Aldrich-HA mit Hilfe einer einheitlichen Korrelation beschrieben werden, wie die lineare Regression nach der Beziehung $\lg K_{\text{DOC,Pyren}} = f(\text{Gehalt an O in } \%; \text{Aromatizität in } \%)$ unter Verwendung der in der Arbeit von CHIN ET AL. (1997) angegebenen Daten zeigte ($r^2=0,96$). Dieser Befund spricht gegen unterschiedliche Mechanismen der Sorption von PAK an den Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft.

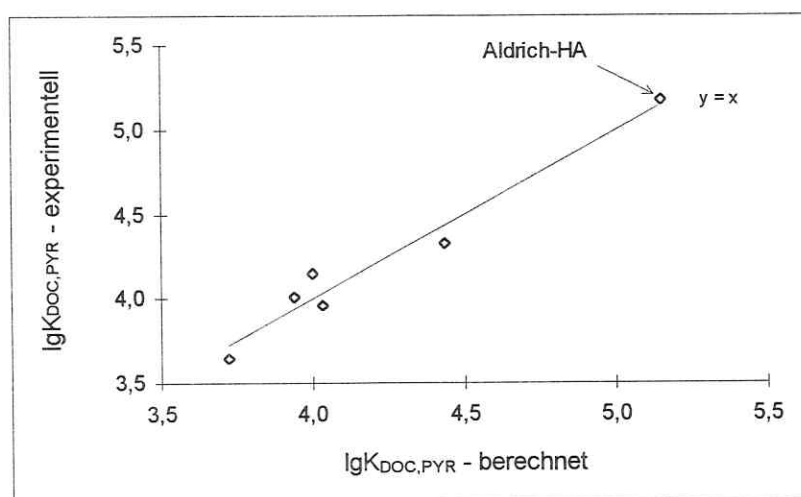


Abb. 4.23: Auftragung der durch Chin et al. (1997) angegebenen K_{DOC} -Werte für Pyren an aquatischen Huminstoffen sowie an Aldrich-HA gegenüber den anhand der Korrelationsgleichung $\lg K_{\text{DOC}} = 0,032 f_{\text{AR}} - 0,053 [\text{O}] + 5,17$ berechneten Werten

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

Induktionswechselwirkungen, die mit der Zunahme des Anteils an aromatischen Strukturen auf Grund deren stärkerer Polarisierbarkeit verbessert werden sollten.

Da in der Literatur jedoch zahlreiche Interkorrelationen verschiedener Huminstoffeigenschaften beschrieben wurden, werfen derartige empirische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen an einer Reihe verschiedener Huminstoffe immer die Frage auf, ob sich der scheinbar relevante Parameter möglicherweise nur parallel zu einem anderen, eigentlich bestimmenden Strukturparameter verhält. CHIN ET AL. (1997) fanden neben der Korrelation des Sorptionsverhaltens mit der Aromatizität ebenfalls eine positive Korrelation mit dem Molekulargewicht der Huminstoffe. In einer früheren Arbeit berichteten sie bereits von einer strengen Korrelation zwischen der Molekülgröße aquatischer Huminstoffe (bestimmt durch HPSEC) und deren Aromatengehalt (bestimmt durch ^{13}C -NMR) sowie dem Extinktionskoeffizienten bei 280 nm (CHIN ET AL. 1994). Auch in anderen Arbeiten wurde eine derartige Interkorrelation zwischen der Aromatizität von Huminstoffen bzw. Huminstoff-Fractionen und deren Molekülgröße gefunden (WANG ET AL. 1990, FRANCIOSO ET AL. 1996).

In weiterführenden Untersuchungen zur Frage nach den sorptionsrelevanten Strukturen und Eigenschaften von Huminstoffen sollen definierte wasserlösliche Modellpolymere (Polyacrylsäureester) eingesetzt werden, die es ermöglichen, tatsächlich verschiedene Moleküleigenschaften getrennt voneinander zu variieren.

4.3.7 Einfluß der chemischen Eigenschaften des Sorptivs auf die Sorption

Für ausgewählte Huminstoffe verschiedener Herkunft (Tab. 4.21) wurden Sorptionsuntersuchungen unter Verwendung eines Cocktails durchgeführt, der Vertreter der PAK (und deren Methylderivate), der heterocyclischen PAK, der nichtkondensierten mehrkernigen Arene sowie der PCB beinhaltet (PAK-Cocktail, Abschnitt 3.3.1). Dabei wurde für die wenig sorptionsaktiven Huminstoffe die Huminstoffkonzentration in der Lösung so gewählt, daß auch für Verbindungen mit einer geringen Hydrophobie eine mit Hilfe der SPME-Methode sicher erfaßbare Abnahme der frei gelösten Konzentration infolge der Sorption an den Huminstoff eintrat. Die Sorptivkonzentration in der Huminstofflösung richtete sich nach der Wasserlöslichkeit der Verbindung und der zu erwartenden Sorption (siehe Abschnitt 3.3.3.1). Die ermittelten Sorptionskoeffizienten sind in Tab. C/1 und C/2 (Anhang C) aufgeführt.

Für die Sorption der kondensierten polycyclischen Verbindungen ohne Heteroatome und deren Methylderivate wurden an allen untersuchten Huminstoffen lineare $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelationen mit einem Bestimmtheitsmaß von $r^2 > 0,9$ erhalten

(Abb. 4.24 und Tab. 4.21). Zwischen den Huminstoffen verschiedener Herkunft bestehen jedoch deutliche Unterschiede im Ausmaß der Sorption, wie bereits in Abschnitt 4.3.6 erörtert wurde.

Tab.4.21: Parameter der Korrelation $\lg K_{\text{DOC}} = a \cdot \lg K_{\text{OW}} + b$ für die Sorption von PAK ohne Heteroatome und deren Methylderivate an HS verschiedener Herkunft

Huminstoff	Anstieg a $\pm s(a)$	Ordinatenabschnitt b $\pm s(b)$	r²
Roth-HA	0,91 $\pm$ 0,05	0,16 $\pm$ 0,22	0,976
H8-HA	0,84 $\pm$ 0,04	0,37 $\pm$ 0,20	0,977
SV-Sed-HA	0,86 $\pm$ 0,08	0,26 $\pm$ 0,38	0,954
H10-HA	0,86 $\pm$ 0,09	0,19 $\pm$ 0,42	0,943
SV-OW-HA	0,87 $\pm$ 0,05	-0,12 $\pm$ 0,26	0,969
HO10-HA	0,79 $\pm$ 0,04	0,06 $\pm$ 0,20	0,973
HO10-FA	0,72 $\pm$ 0,09	-0,03 $\pm$ 0,43	0,934

Für die verschiedenen Huminstoffe variiert der Anstieg der $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelation für die Sorption der PAK nur wenig (0,72 - 0,91). Das heißt, eine Zunahme der Hydrophobie des Sorptivs führt an allen untersuchten Huminstoffen in etwa gleichem Maße zu einer stärkeren Sorption. Gleichzeitig ist eine (statistisch nicht signifikante) Tendenz zu einer Verringerung des Anstiegs a mit steigender Hydrophilie der Huminstoffe zu erkennen. Anschaulich interpretiert würde dies bedeuten, daß hydrophobe Huminstoffe eine zunehmende Hydrophobie des Sorptivs besser für eine Sorption nutzen können als hydrophile Huminstoffe, die über weniger oder kleinere hydrophobe Sorptionsbereiche verfügen.

Die Anstiege der $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelationen für die Huminstoffe verschiedener Herkunft stimmen eher mit dem durch MCCARTHY und JIMENEZ (1985) erhaltenen Anstieg ($a=1$) der $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelation für die Sorption von PAK an Aldrich-HA (Dialyse-Methode) überein, als mit dem von LÜERS und TEN HULSCHER (1996) für die Sorption von PAK an Porenwasserkolloiden mit Hilfe der Gas-Purging-Methode bestimmten Wert ($a=1,44$; siehe Abschnitt 2.1.2).

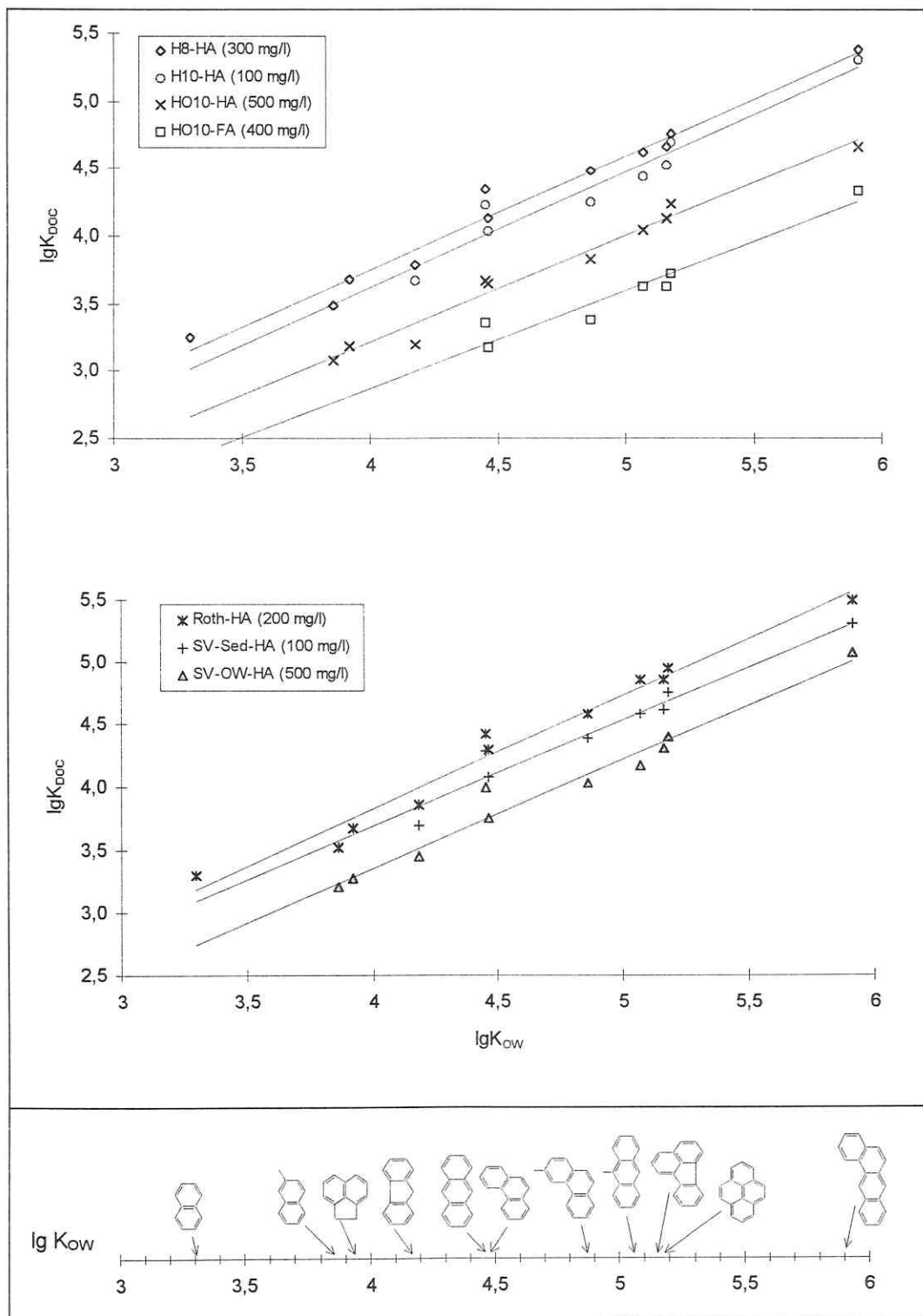


Abb. 4.24: $\lg K_{doc}$ - $\lg K_{ow}$ -Korrelationen für die Sorption der PAK ohne Heteroatome und deren Methyl derivative an HS verschiedener Herkunft

In Abschnitt 2.1.3 wurde anhand der thermodynamischen Beschreibung der Verteilung eines hydrophoben Sorptivs zwischen Wasser und der organischen Substanz eine Beziehung zwischen dem K_{OM} - und dem K_{OW} -Wert eines Sorptivs hergeleitet:

$$K_{OM, m} = \frac{\gamma_{m, \text{Octanol}} \cdot \bar{V}_{\text{Octanol}}}{\gamma_{m, OM} \cdot \bar{V}_m \cdot \rho_{OM}} \cdot K_{OW, m}$$

Aus dieser Beziehung läßt sich schlußfolgern, daß bei Vorliegen eines Verteilungsmechanismus der Anstieg der empirischen $\lg K_{DOC}$ - $\lg K_{OW}$ -Korrelation für PAK einerseits durch das Anwachsen des molaren Volumens der PAK mit dem K_{OW} -Wert und andererseits durch eine Änderung im Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der Sorptive in Octanol und der organischen Substanz innerhalb der Substanzklasse der PAK bestimmt werden kann ($\bar{V}_{\text{Octanol}}$ =konst. und ρ_{OM} =konst. für einen gegebenen Huminstoff).

Die Korrelation zwischen $\lg K_{OW}$ und $\lg \bar{V}_m$ ergibt für die 2- bis 4-Ring-PAK einen Anstieg von ca. 0,08. Somit sollte die $\lg K_{DOC}$ - $\lg K_{OW}$ -Korrelation für die Sorption von PAK an Huminstoffen einen Anstieg von ca. 0,9 besitzen, wenn angenommen wird, daß $\gamma_{m, \text{Octanol}} / \gamma_{m, OM}$ konstant ist. Dieser Wert liegt für alle untersuchten Huminstoffe im Vertrauensintervall des Anstiegs der experimentell bestimmten $\lg K_{DOC}$ - $\lg K_{OW}$ -Korrelationen. Das heißt, das Verhältnis $\gamma_{m, \text{Octanol}} / \gamma_{m, OM}$ ändert sich mit zunehmender Hydrophobie und Molekülgröße der PAK offenbar nur wenig. Demnach gibt es keinen Beweis dafür, daß infolge von sterischen Anforderungen der sorptionsaktiven Bereiche in den gelösten Huminstoffen eine signifikante Diskriminierung der größeren PAK (bis hin zu 4-Ring-PAK) eintritt. Einen Hinweis für eine solche Diskriminierung könnte man bestenfalls in dem etwas geringeren Anstieg der Korrelationsgeraden für die aquatische Fulvosäure ($a_{\text{HO10-FA}} = 0,72$; $s(a_{\text{HO10-FA}}) = 0,09$) sehen.

Der Ordinatenabschnitt der $\lg K_{DOC}$ - $\lg K_{OW}$ -Korrelationen für die Sorption von PAK an den Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft variiert zwischen 0,4 und -0,1. Der Ordinatenabschnitt ist in jedem Fall mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet, was darauf zurückzuführen ist, daß keine Sorptionskoeffizienten für Verbindungen im unteren K_{OW} -Bereich ($\lg K_{OW} < 3$) für die Korrelation zur Verfügung stehen. Wie von BAKER ET AL. (1997) gefordert wurde, sollten K_{OC} - K_{OW} -Korrelationen generell nur auf Verbindungen übertragen werden, deren K_{OW} -Wert in dem Bereich liegt, für den die Korrelation ermittelt wurde.

Anthracen ($\lg K_{OW} = 4,45$) besitzt im Vergleich zu Phenanthren ($\lg K_{OW} = 4,46$), das einen gleich großen K_{OW} -Wert besitzt, an den meisten der untersuchten Huminstoffe einen etwas höheren $\lg K_{DOC}$ -Wert (ca. 0,2 logarithmische Einheiten; Abb. 4.24). Eine stärkere Sorption von Anthracen gegenüber Phenanthren wurde auch in anderen

Arbeiten berichtet (für die Sorption an Aldrich-HA: GAUTHIER ET AL. 1986, KUMKE ET AL. 1994; für die Sorption an Roth-HA und zwei Sedimenten: PÜSCHEL 1996 sowie für die Sorption an Boden: POOLE & POOLE 1996). Beide Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer π -Elektronensysteme, so daß diese Befunde durch bevorzugte Wechselwirkungen der Anthracen-Struktur mit den aromatischen Zentren in Huminstoffen interpretiert werden könnten. Da von PÜSCHEL (1996) für die Sorption von Phenanthren und Anthracen an dem Mukopolysaccharid Chitin sowie in dieser Arbeit für die Verteilung der beiden PAK zwischen Polydimethylsiloxan und Wasser ($\lg K_{F, \text{ANTHR}} - \lg K_{F, \text{PHEN}} \cong 0,2$) ebenfalls eine Bevorzugung des Anthracens gegenüber Phenanthren in einer vergleichbaren Größenordnung gefunden wurde, und für beide Polymere π -Elektronen-Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen keine Rolle spielen sollten, erscheint diese Hypothese jedoch eher unwahrscheinlich.

Acenaphthylen wurde zunächst nicht in die Korrelation einbezogen, da für diese Verbindung Hinweise auf irreversible Wechselwirkungen mit Huminstoffen am Beispiel der SV-Sed-HA sowie der HO10-HA erhalten wurden (70 bzw. 80% relative Wiederfindung in den Huminstofflösungen gegenüber wäßriger Lösung nach hydrothormaler Behandlung, siehe Abschnitt 4.3.5). Die nach kurzen Kontaktzeiten (ca. 24 h) bestimmten K_{DOC} -Werte des Acenaphthylens an den untersuchten Huminstoffen verschiedener Herkunft sind jedoch nur wenig höher, als entsprechend der $\lg K_{\text{DOC}} - \lg K_{\text{OW}}$ -Korrelation für PAK zu erwarten ist (Tab. 4.22).

Tab. 4.22: Differenz zwischen dem entsprechend der $\lg K_{\text{DOC}} - \lg K_{\text{OW}}$ -Korrelation für PAK (siehe Tab. 4.21) zu erwartenden $\lg K_{\text{DOC}}$ -Wert und dem experimentell bestimmten Wert für die Sorption von Verbindungen mit Heteroatomen sowie Acenaphthylen an Huminstoffen verschiedener Herkunft

	Roth-HA	H8-HA	SV-Sed-HA	H10-HA	SV-OW-HA	HO10-HA	HO10-FA
$s(\lg K_{\text{DOC}, \text{PAK}})^{1)}$	0,11	0,10	0,11	0,12	0,10	0,09	0,11
ACY	-0,05	+0,16	+0,19	+0,24	+0,23	+0,05	n.s. ²⁾
CAZ	+0,08	+0,13	+0,14	+0,72	+0,42	+0,32	n.s.
FLUON	+0,30	+0,38	+0,42	+0,75	+0,66	+0,67	+0,76
DBF	-0,20	+0,04	-0,11	-0,06	-0,03	-0,20	n.s.
DBT	+0,05	+0,04	-0,02	-0,07	0,04	-0,05	-0,02

¹⁾ Standardabweichung zwischen experimentell bestimmten und berechneten Werten für die $\lg K_{\text{DOC}} - \lg K_{\text{OW}}$ -Korrelation für PAK.

²⁾ Für diese Verbindung konnte bei der eingesetzten Huminstoffkonzentration keine signifikante Abnahme der frei gelösten Sorptivkonzentration bestimmt werden.

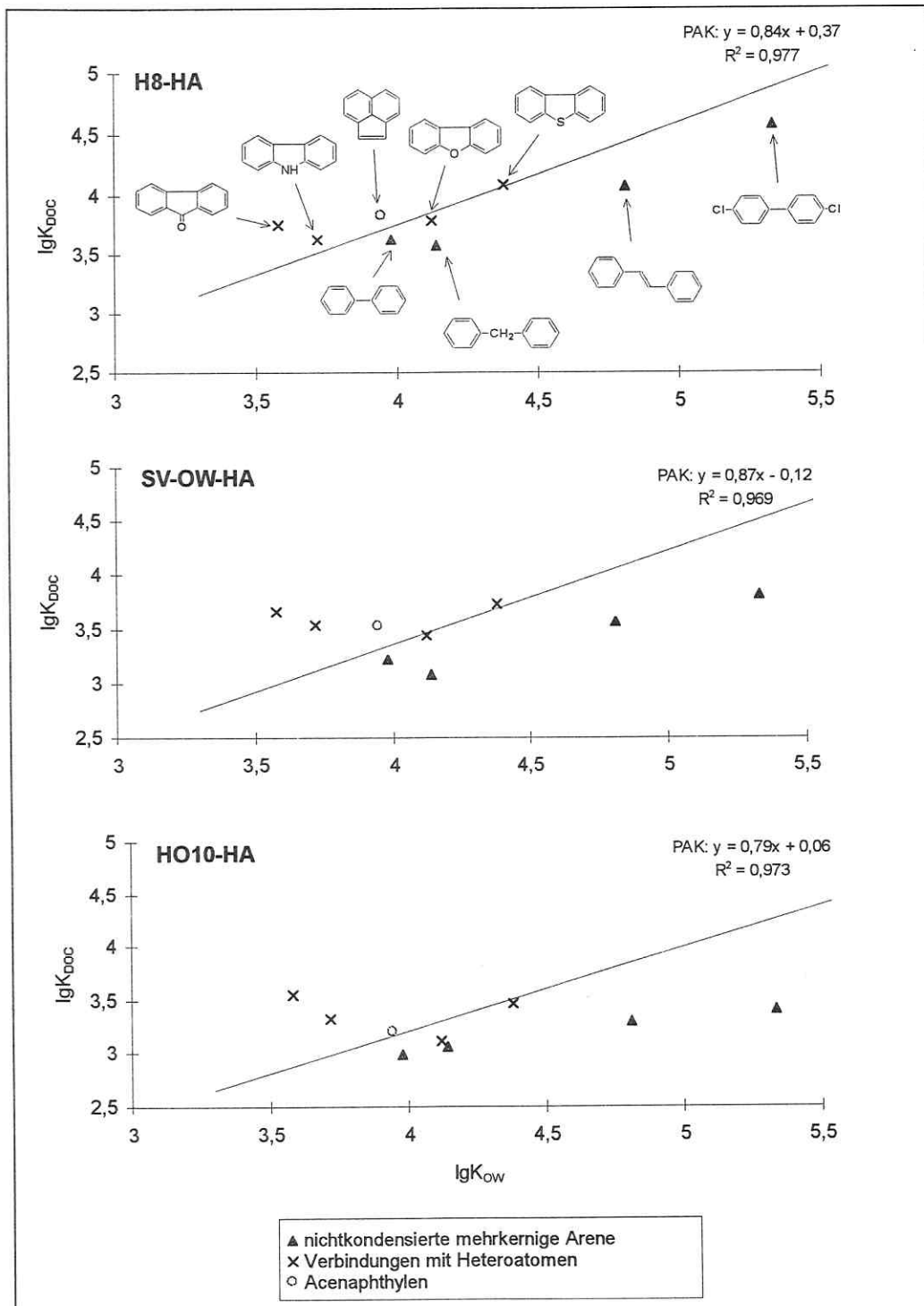


Abb. 4.25: Sorptionskoeffizienten von Sorptiven mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften an drei Huminsäuren verschiedener Herkunft, die eingezeichnete Gerade stellt die für die 2- bis 4-Ring-PAK ohne Heteroatome sowie deren Methyl-derivate erhaltene $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelation dar

Betrachtet man die K_{DOC} -Werte der benzoanellierten Heterocyclen, so ist festzustellen, daß Dibenzofuran und Dibenzothiophen sich hinsichtlich ihrer Sorptionseigenschaften weitgehend wie die analogen PAK ohne Heteroatome verhalten, während Carbazol an den weniger sorptionsaktiven Huminstoffen (H10-HA, SV-OW-HA, HO10-HA) deutlich höhere K_{DOC} -Werte besitzt, als entsprechend der Korrelation für PAK zu erwarten wäre (Tab. 4.22). Am Beispiel der drei Huminsäuren verschiedener Herkunft (Roth-HA, HO10-HA, SV-Sed-HA) wurde kein Hinweis auf eine irreversible Festlegung des Carbazols nach der hydrothermalen Behandlung innerhalb von kurzen Kontaktzeiten gefunden (Abschnitt 4.3.5). Carbazol sollte als sehr schwache Base bei einem pH-Wert von 7 in neutraler Form vorliegen (NIELSEN ET AL. 1997), so daß ionische Wechselwirkungen auszuschließen sind. NIELSEN ET AL. (1997) fanden in Sorptionsuntersuchungen an immobilisierter Aldrich-HA ein ähnliches Verhalten von Dibenzothiophen und Dibenzofuran im Vergleich zu PAK ($\lg K_{\text{DOC}} - \lg K_{\text{OW}} = 0,03$ bis $0,36$), für Carbazol hingegen eine in Relation zu dessen K_{OW} -Wert überraschend starke Sorption ($\lg K_{\text{DOC}} - \lg K_{\text{OW}} = 1,23$). Nach NIELSEN ET AL. (1997) läßt der K_{OW} -Wert des Carbazols im Vergleich zu den K_{OW} -Werten der unfunktionalisierten PAK darauf schließen, daß die Verteilung dieser Verbindung zwischen Wasser und Octanol nicht allein durch hydrophobe Wechselwirkungen sondern auch durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der NH-Gruppe des Carbazols und der OH-Gruppe des Octanols bestimmt wird. Offenbar sind die Wasserstoffbrückenbindungen des Carbazols mit den Sauerstoffatomen im Huminstoff stärker als die Wechselwirkungen mit der OH-Gruppe des Octanols (NIELSEN ET AL. 1997). Dieser Befund steht mit den LSER-Systemparametern für die Sorption an der bodenorganischen Substanz bzw. die Verteilung zwischen Octanol und Wasser im Einklang, die durch POOLE und POOLE (1996) anhand der K_{OC} - sowie K_{OW} -Werte von Sorptiven mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften erhalten wurden. Diese zeigen ebenfalls, daß die organische Substanz eine stärkere Wasserstoffbindungs-Acidität aufweist als Octanol (siehe Abschnitt 2.1.2.).

Eine analoge Erklärung sollte für die starke Sorption von Fluorenon an allen untersuchten Huminstoffen anzuwenden sein, da es als Carbonylverbindung einen H-Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen darstellt. Gleichzeitig sind für Fluorenon auch Charge-Transfer-Wechselwirkungen denkbar, da es ähnlich wie Chinon ein elektronenarmes aromatisches System besitzt. Hinweise auf eine irreversible Festlegung des Fluorenons an Huminstoffen liegen nicht vor (Abschnitt 4.3.5).

Die $\lg K_{\text{DOC}}$ -Werte der nichtkondensierten mehrkernigen Arene (Biphenyl, trans-Stilben und Diphenylmethan) sowie des PCB (4,4'-Dichlorbiphenyl) liegen für alle untersuchten Huminstoffe unterhalb der für PAK erhaltenen Korrelation. Am

deutlichsten wird dieser Effekt für die Sorption der stark hydrophoben Verbindungen (trans-Stilben, PCB) an den Huminsäuren mit einer vergleichsweise geringen Sorptionsaktivität (Tab. 4.23 und Abb. 4.25). Biphenyl, 4,4'-PCB, trans-Stilben und Diphenylmethan stellen im Gegensatz zu den kondensierten Aromaten keine planaren Moleküle dar. CHIN ET AL. (1997) verglichen den in ihrer Arbeit ermittelten K_{DOC} -Wert für die Sorption von Pyren an Aldrich-HA mit dem durch CHIOU ET AL. (1987) angegebenen K_{DOC} -Wert für das stärker hydrophobe DDT an der selben Huminsäure und fanden eine, im Vergleich zum Unterschied in den K_{OW} -Werten der Verbindungen, überraschend geringe Zunahme des K_{DOC} -Wertes für DDT gegenüber dem des Pyrens. Als mögliche Erklärungen führen die Autoren zwei Effekte an, eine sterische Hinderung für Wechselwirkungen des geräumigeren, „dreidimensionalen“ DDT-Moleküls mit den sorptionsaktiven Bereichen im Huminstoff und eine schlechtere Eignung des DDT für Wechselwirkungen mit den π -Elektronen der aromatischen Bereiche im Huminstoff.

Beide Argumente wären auch zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der in dieser Arbeit untersuchten nichtkondensierten mehrkernigen Arene gegenüber den PAK denkbar. Hinzuzufügen ist, daß die delokalisierten π -Elektronensysteme der kondensierten Aromaten eine stärkere Polarisierbarkeit der Moleküle hervorrufen sollten, als die isolierten Systeme der nichtkondensierten Arene.

Tab. 4.23: Differenz zwischen dem entsprechend der $\lg K_{OC}$ - $\lg K_{OW}$ -Korrelation für PAK (siehe Tab. 4.21) zu erwartenden $\lg K_{DOC}$ -Wert und dem experimentell bestimmten Wert für die Sorption von nichtkondensierten mehrkernigen Arenen an Huminstoffen verschiedener Herkunft

	Roth-HA	H8-HA	SV-Sed-HA	H10-HA	SV-OW-HA	HO10-HA	HO10-FA
$s(\lg K_{DOC,PAK})^{1)}$	0,11	0,10	0,11	0,12	0,10	0,09	0,11
BP	-0,32	-0,08	n.s. ²⁾	n.s.	-0,13	-0,22	n.s.
DPM	-0,38	-0,27	n.s.	n.s.	-0,41	-0,27	n.s.
STILB	-0,27	-0,34	-0,63	-0,41	-0,50	-0,55	n.s.
4,4'-PCB	-0,33	-0,28	-0,51	-0,47	-0,70	-0,86	-0,53

¹⁾ Standardabweichung zwischen experimentell bestimmten und berechneten Werten für die $\lg K_{DOC}$ - $\lg K_{OW}$ -Korrelation für PAK

²⁾ Für diese Verbindung wurde bei der eingesetzten Huminstoffkonzentration keine signifikante Abnahme der frei gelösten Sorptivkonzentration erhalten.

Mit zunehmender Polarisierbarkeit der beteiligten Moleküle wird die Stärke von Dispersions- wie auch Induktionswechselwirkungen erhöht, so daß auch eine unterschiedliche Befähigung der PAK und der nichtkondensierten mehrkernigen Arene zu unspezifischen Wechselwirkungen mit Huminstoffen als Erklärung für

deren unterschiedliches Sorptionsverhalten in Frage kommt. Die Bedeutung von Induktionswechselwirkungen sollte mit zunehmender Polarität des Sorbens wachsen, so daß die Wechselwirkungen der weniger polarisierbaren Moleküle mit den stark funktionalisierten Huminstoffen besonders ungünstig sein sollten. Die experimentell bestimmten Sorptionskoeffizienten an den Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft weisen diesen Trend auf. Die $\lg K_{\text{DOC}}$ -Werte des 4,4'-PCB weichen an den wenig sorptionsaktiven, polarerer Huminstoffen stärker von der $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelation für PAK ab (Tab. 4.23 und Abb. 4.25). Am Beispiel der Roth-HA wurden in die Sorptionsuntersuchungen neben aromatischen Verbindungen auch Alkane einbezogen. Obwohl die Alkane wertvolle Modellsorptive darstellen, da sie ausschließlich zu unspezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen befähigt sind und gleichzeitig stark unpolare Verbindungen darstellen, wurde die Sorption von Alkanen an gelösten Huminstoffen bisher kaum untersucht. Vermutlich ist dies auf die experimentellen Probleme zurückzuführen, die mit der starken Flüchtigkeit von Alkanen in wäßriger Lösung (z.B. $K_{\text{Henry, n-C}_{11}} \approx 2 \cdot 10^3 \text{ kPa/m}^3 \cdot \text{mol}$, MACKAY und SHIU 1981) verbunden sind. Die Bestimmung der K_{DOC} -Werte der n-Alkane von Heptan bis Undecan sowie von iso-Octan wurde mit Hilfe der Lösungs-SPME unter Verwendung eines Lösungsvolumens von 1 l unter Ausschluß von Gasphasenvolumen durchgeführt. Die relative Standardabweichung der Konzentrationsbestimmung beträgt für die Alkane im Durchschnitt 17% (n=5). Dieser Wert beinhaltet neben den Variabilitäten der Probenpräparation, der SPME sowie der GC-Analyse auch den Fehler, der durch eine geringe Abreicherung der Lösungsphase infolge des Auftretens von kleinen Gasbläschen in den Lösungen hervorgerufen wurde. Da die Alkane durch die verwendete Huminsäure stark sorbiert werden, ist die Auswirkung dieses Fehlers auf die K_{DOC} -Werte jedoch gering (siehe Abschnitt 4.2.3).

Abb. 4.26 zeigt die K_{DOC} -Werte aller untersuchten Sorptive an Roth-HA im Vergleich zu deren K_{OW} -Werten. Die Sorptionskoeffizienten der Alkane weichen noch deutlicher von der für PAK erhaltenen $\lg K_{\text{DOC}}\text{-}\lg K_{\text{OW}}$ -Korrelation ab als die der nichtkondensierten mehrkernigen Arene. Entsprechend der für Alkane bzw. PAK erhaltenen Korrelationen wird ein Vertreter der PAK ca. 30-fach stärker sorbiert als ein Alkan mit gleichem K_{OW} -Wert. PAK besitzen auf Grund ihrer delokalisierten π -Elektronensysteme eine deutlich stärkere Polarisierbarkeit als Alkane. Dies kommt beispielsweise in den Löslichkeitsparametern der Verbindungen, die ein Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle eines Stoffes darstellen, zum Ausdruck ($\delta_{\text{n-C}_{10}}=7,8$; $\delta_{\text{NAPH}}=9,9$; siehe Tab. 4.24).

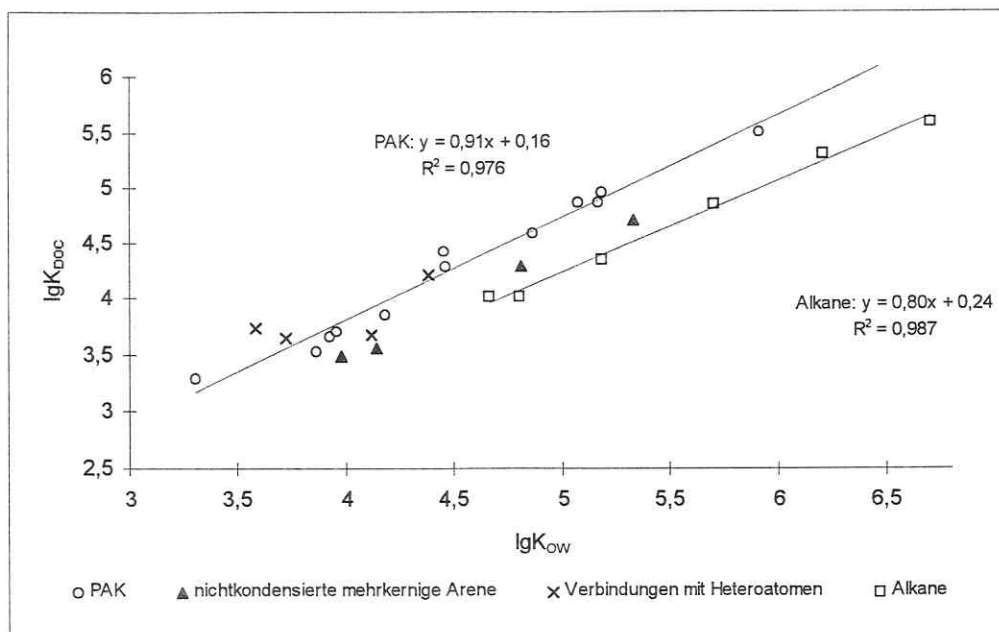


Abb. 4.26: Sorptionskoeffizienten ($\lg K_{\text{Doc}}$) an Roth-HA für verschiedene Substanzklassen in Korrelation zu den $\lg K_{\text{OW}}$ -Werten der Verbindungen

Darüberhinaus sind PAK zur Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen mit elektronenarmen aromatischen Strukturen im Huminstoff befähigt. Um der Frage nachzugehen, ob derartige spezifische Wechselwirkungen zwischen PAK und Huminstoffen deren bevorzugte Sorption bewirken, wurde das von KOPINKE ET AL. (1995A) vorgeschlagene Konzept auf Basis der FLORY-HUGGINS-Theorie sowie der SCATCHARD-HILDEBRAND-Gleichung für reguläre Lösungen (Abschnitt 2.1.3) herangezogen. Dieses Konzept (das im folgenden als δ - K_{OW} -Konzept bezeichnet wird) erlaubt die Vorausberechnung des Sorptionskoeffizienten eines Sorptivs anhand seines K_{OW} -Werts, seines molaren Volumens sowie der Löslichkeitsparameter von Sorptiv und Huminstoff, unter der Voraussetzung, daß zwischen Sorptiv und Huminstoff unspezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen vorliegen. Wenn allein die unterschiedliche Befähigung von Alkanen und PAK zur Ausbildung unspezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen mit einem Huminstoff für das unterschiedliche Ausmaß ihrer Sorption verantwortlich ist, so sollte dieser Effekt durch das δ - K_{OW} -Konzept annähernd richtig vorausberechnet werden können. Spezifische Wechselwirkungen wie Charge-Transfer-Komplexe zwischen Sorptiv und organischer Substanz können hingegen mit Hilfe dieses Konzeptes nicht beschrieben werden.

Voraussetzung für die Anwendung des δ -K_{OW}-Konzeptes ist, daß der δ -Wert des Huminstoffs bekannt ist. Dieser kann anhand des Sorptionsverhaltens von Verbindungen, für die das Konzept uneingeschränkt gültig ist, berechnet werden. Alkane besitzen keine Voraussetzungen für andere als unspezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen und sie können somit als Referenzsubstanzen zur Bestimmung des Löslichkeitsparameters der Roth-HA herangezogen werden.

Tab. 4.24: Physikalisch-chemische Parameter der verwendeten Sorptive

	δ_m (cal/cm ³) ^{1/2}	$\bar{V}_m$ in cm ³ /mol	lgK _{OW} ¹⁾	lgK _{boc} experim.
Naphthalin	9,9 ²⁾	126	3,30	3,29
Biphenyl	8,3 ²⁾	177 ³⁾	3,98	3,48
Fluoren	9,7 ²⁾	153	4,18	3,86
Phenanthren	9,8 ²⁾	159	4,46	4,29
Pyren	10,2 ⁴⁾	179	5,18	4,96
4,4'-PCB	9,1 ⁵⁾	189 ⁶⁾	5,33	4,71
n-Heptan	7,4 ²⁾	148	4,66	4,02
iso-Octan	6,9 ²⁾	165	4,8	4,02
n-Octan	7,6 ²⁾	164	5,18	4,34
n-Nonan	7,7 ⁷⁾	179	5,7	4,85
n-Decan	7,8 ⁷⁾	195	6,2	5,30
n-Undecan	7,8 ⁷⁾	211	6,7	5,58

¹⁾ Zitationen siehe Abschnitt 3.3.1

²⁾ BARTON (1975)

³⁾ pro weiterem Cl-Atom erhöht sich $\bar{V}_m$ um 15 cm³/mol in der Reihe: Mono-, Di-, Trichlorbiphenyl (SPURLOCK & BIGGAR 1994), entsprechend wurde verwendet $\bar{V}$ (Biphenyl) = $\bar{V}$ (Dichlorbiphenyl) - 15 cm³/mol

⁴⁾ berechnet aus ΔH_v nach Gleichung 2.17

⁵⁾ interpoliert entsprechend der Werte für Biphenyl, Mono-, Di-, Tri-, Tetrachlorbiphenyl in BARTON (1975)

⁶⁾ nach SPURLOCK und BIGGAR (1994) gilt $\bar{V}$ (2,2'-PCB) = $\bar{V}$ (2,4'-PCB) = 189 cm³/mol, dieser Wert wurde für $\bar{V}$ (4,4'-PCB) verwendet

⁷⁾ interpoliert entsprechend der Werte für die homologe Reihe der n-Alkane in BARTON (1975)

In Tab. 4.24 wurden ausgewählte Alkane, PAK sowie mehrkernige Verbindungen zusammengestellt, für die Sorptionskoeffizienten an Roth-HA bestimmt wurden und deren physikalisch-chemische Parameter aus der Literatur ermittelt bzw. berechnet

werden konnten. Das molare Volumen der Alkane wurde aus dem Quotienten von Molekulargewicht und Dichte bei 25°C berechnet. Die molaren Volumina ($\bar{V}_m$) der PAK wurden aus der Arbeit von SPURLOCK und BIGGAR (1994) entnommen, in der die Autoren eine kalibrierte LEBAS-Methode zur Berechnung von $\bar{V}_m$ für feste Verbindungen verwendeten.

Anhand der in Tab. 4.24 aufgeführten physikalisch-chemischen Konstanten der Alkane und deren experimentell bestimmten K_{DOC} -Werten an Roth-HA wurde δ_{OM} wie folgt berechnet:

$$\delta_{OM} = \delta_m + \sqrt{(\delta_m - \delta_{Octanol})^2 + \frac{R \cdot T}{\bar{V}_m} \cdot 2,3 (\lg K_{OW} - \lg K_{DOM} - \lg \rho_{OM})} \quad (4.27)$$

Dabei wurde für die Dichte der organischen Substanz ein Wert von 1,2 g/cm³ verwendet. K_{DOC} wurde auf Basis von $f_{OC}=0,55$ in K_{DOM} umgerechnet. Der Löslichkeitsparameter für n-Octanol ($\delta_{Octanol}$) beträgt 10,3 (cal/cm³)^{1/2} (KOPINKE ET AL. 1995A).

Die Sorptionskoeffizienten der n-Alkane (Heptan bis Undecan) sowie des iso-Octans liefern für den Löslichkeitsparameter der Roth-HA einen mittleren Wert von 11,48 (cal/cm³)^{1/2} mit einer Streubreite von $\pm 0,18$ Einheiten. Dieser Mittelwert für δ_{OM} wurde im folgenden verwendet, um anhand der Gleichungen 4.28 und 4.29 die K_{DOC} -Werte der Sorptive, einschließlich PAK, an Roth-HA vorzuberechnen.

$$\lg K_{DOM} = \lg K_{OW} + \frac{\bar{V}_m}{2,3 \cdot R \cdot T} \left((\delta_m - \delta_{Octanol})^2 - (\delta_m - \delta_{OM})^2 \right) - \lg \rho_{OM} \quad (4.28)$$

$$\lg K_{DOC} = \lg K_{DOM} - \lg f_{OC} \quad (4.29)$$

Wie Tab. 4.25 und Abb. 4.27 zeigen, sind die experimentell bestimmten K_{DOC} -Werte der untersuchten PAK in keinem Fall signifikant höher als die entsprechend des δ - K_{OW} -Konzeptes berechneten Werte. Das δ - K_{OW} -Konzept berücksichtigt zur Berechnung des Sorptionskoeffizienten den K_{OW} -Wert des Sorptivs und die Affinität zwischen Sorptiv und Huminstoff im Vergleich zur Affinität zwischen Sorptiv und n-Octanol. Entsprechend der dem δ - K_{OW} -Konzept zugrundeliegenden SCATCHARD-HILDEBRAND-Theorie wird die Affinität zwischen Sorptiv und Huminstoff/ bzw. Octanol anhand der Differenzen in den Löslichkeitsparametern der einzelnen Komponenten berechnet. Eine starke Affinität zwischen Sorptiv und Sorbens resultiert, wenn in den reinen Phasen von Sorptiv und Sorbens ähnlich starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen vorliegen (ähnliche kohäsive Energiedichten - geringe Differenz der δ -Werte von Sorptiv und Sorbens). Die Befähigung zu spezifischen Wechselwirkungen kann durch den δ -Wert nicht vorhergesagt werden, da er die

zwischenmolekularen Wechselwirkungen innerhalb eines Stoffes beschreibt, in dem die für spezifische Wechselwirkungen notwendige komplementäre Struktur fehlt. Wenn das Sorptionsverhalten der PAK durch Anwendung eines derartigen Konzepts hinlänglich beschrieben werden kann, so spricht dies gegen das Vorliegen von spezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. von Charge-Transfer-Komplexen zwischen PAK und Huminstoffen.

Tab. 4.25: Experimentell bestimmte K_{DOC} -Werte der Sorptive an Roth-HA, sowie entsprechend der Gleichungen 4.28 und 4.29 berechnete K_{DOC} -Werte unter Verwendung von $\delta_{OM}=11,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

Sorptiv	$\lg K_{DOC\pm 2s}$ experim.	$\lg K_{DOC}$ berechnet	Sorptiv	$\lg K_{DOC\pm 2s}$ experim.	$\lg K_{DOC}$ berechnet
n-C7	$4,02 \pm 0,22$	3,94	NAPH	$3,29 \pm 0,37$	3,25
iso-C8	$4,02 \pm 0,25$	3,84	BP	$3,48 \pm 0,26$	3,44
n-C8	$4,34 \pm 0,13$	4,42	FLUO	$3,86 \pm 0,14$	4,03
n-C9	$4,85 \pm 0,15$	4,89	PHEN	$4,29 \pm 0,09$	4,32
n-C10	$5,30 \pm 0,15$	5,33	PYR	$4,96 \pm 0,07$	5,13
n-C11	$5,58 \pm 0,28$	5,75	4,4'-PCB	$4,71 \pm 0,08$	4,91

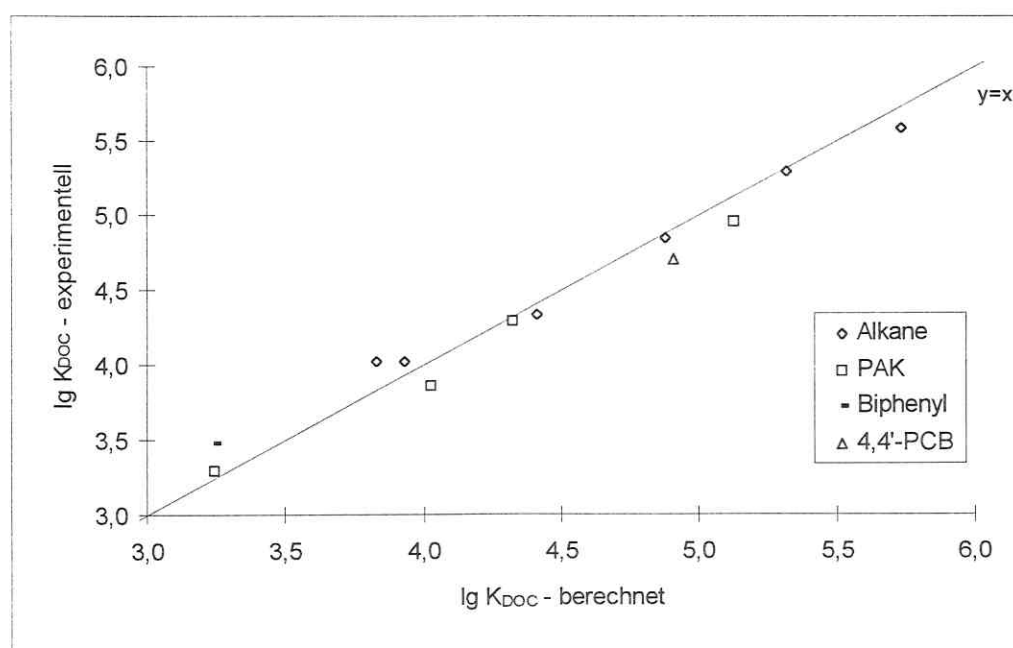


Abb. 4.27: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der mit Hilfe des δ - K_{OW} -Konzepts berechneten K_{DOC} -Werte der verschiedenen Sorptive

Da δ_{OM} einen Stoffparameter des Huminstoffs darstellt, sollte ein konstanter Wert für δ_{OM} erhalten werden, unabhängig davon, welches Sorptiv zu seiner Berechnung verwendet wurde. Auf Basis der Sorptionskoeffizienten der PAK und Alkane wird für den δ_{OM} -Wert der Roth-HA ein mittlerer Wert von $11,6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ mit einer Streubreite von $\pm 0,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ erhalten (Tab. 4.26).

Tab. 4.26: Löslichkeitsparameter der Roth-HA, berechnet anhand der Sorptionskoeffizienten verschiedener Sorptive nach Gleichung 4.27

Sorptiv	δ_{OM} in $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	Sorptiv	δ_{OM} in $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
NAPH	11,32	n-C7	11,38
BP	11,41	iso-C8	11,30
FLUO	11,86	n-C8	11,56
PHEN	11,56	n-C9	11,51
PYR	11,91	n-C10	11,50
4,4'-PCB*	11,76	n-C11	11,61
Mittelwert: $11,6 \pm 0,5$			

Berücksichtigt man, daß die $\lg K_{OW}$ -Werte der Sorptive eine Unsicherheit von ca. $\pm 0,2$ logarithmischen Einheiten, die verwendeten molaren Volumina der Sorptive eine Unsicherheit von ca. $\pm 10\%$ (SPURLOCK und BIGGAR 1994) und die experimentell bestimmten $\lg K_{DOC}$ -Werte eine Standardabweichung zwischen 0,03 und 0,2 logarithmischen Einheiten besitzen, so ist diese Streubreite durchaus zu erwarten. Literaturwerte für synthetische Polymere streuen gewöhnlich in einem Bereich von ± 1 Einheit (KOPINKE ET AL. 1995A). Allerdings wird eine leichte Zunahme des δ_{OM} -Wertes mit zunehmendem δ_m -Wert des Sorptivs beobachtet. Dieser Effekt wurde ebenfalls von CHIOU und KILE (1994) beschrieben und weist auf die Grenzen der Anwendbarkeit des Modells einer regulären Lösung auf die Sorption an der organischen Substanz hin.

Der in dieser Arbeit anhand der Sorptionskoeffizienten von PAK und Alkanen bestimmte δ_{OM} -Wert für Roth-HA ($\delta_{OM}=11,6\pm 0,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) stimmt sehr gut mit dem durch PÜSCHEL (1996) angegebenen δ_{OM} -Wert für Roth-HA in partikulärer Form überein ($\delta_{OM}=11,5\pm 0,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$). Dieser wurde anhand der experimentell bestimmten Sorptionskoeffizienten von 3- bis 5-Ring-PAK an ausgefällter Roth-HA unter Verwendung des von CHIOU ET AL. (1983) entwickelten Löslichkeitsparameterkonzeptes (Gleichung 2.19) berechnet (PÜSCHEL 1996).

Im folgenden soll weiterhin geprüft werden, ob für das unterschiedliche Sorptionsverhalten von 4,4'-PCB und PAK, das vor allem an den wenig sorptionsaktiven Huminstoffen deutlich wurde und auf Basis des K_{OC} - K_{OW} -Konzepts nicht erklärt werden konnte, mit Hilfe des δ - K_{OW} -Konzeptes konsistente Ergebnisse erhalten werden.

Tab. 4.27: Vergleich der anhand der K_{DOC} -Werte verschiedener Sorptive berechneten δ_{OM} -Werte in $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ für Huminstoffe unterschiedlicher Polarität

Verbindung	H8-HA	SV- Sed-HA	H10-HA	SV-OW-HA	HO10-HA	HO10-FA
Fluoren	11,94	12,13	12,20	12,55	13,03	n.s.
Phenanthren	11,85	11,95	12,08	12,54	12,82	13,33
Pyren	12,25	12,27	12,41	12,86	13,18	13,68
4,4'-PCB	11,91	12,20	12,26	12,77	13,22	13,27
Mittelwert	11,99	12,14	12,24	12,68	13,06	13,43
± Standard-abweichung	±0,18	±0,14	±0,14	±0,16	±0,18	±0,23

In Tab. 4.27 sind die für die verschiedenen Huminstoffe erhaltenen Werte für δ_{OM} zusammengefaßt. Selbst für die wenig sorptionsaktiven Huminstoffe liegt der anhand des 4,4'-PCB berechnete δ_{OM} -Wert im gleichen Bereich wie die anhand der PAK ermittelten Werte. Würde man den am Beispiel der drei PAK ermittelten δ_{OM} -Wert für HO10-HA zur Berechnung des Sorptionskoeffizienten des 4,4'-PCB nach den Gleichungen 4.27 und 4.28 verwenden, so würde ein $\lg K_{DOC}$ -Wert von 3,58 ermittelt. Der experimentell bestimmte Wert beträgt $\lg K_{DOC}=3,41\pm0,15$. Auf Basis der $\lg K_{DOC}$ - $\lg K_{OW}$ -Korrelation für PAK würde hingegen ein um fast eine Größenordnung zu hoher K_{DOC} -Wert ($\lg K_{DOC}=4,27$) berechnet.

Wendet man die dem δ - K_{OW} -Konzept zugrundeliegende SCATCHARD-HILDEBRAND-Theorie zur Erklärung des unterschiedlichen Sorptionsverhaltens von PAK, PCB und Alkanen an, so bedeutet dies: Unpolare und darüberhinaus gleichzeitig wenig polarisierbare Verbindungen können ihre Hydrophobie nicht in eine vergleichbar starke Sorption umsetzen wie PAK, da ihre unspezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit der relativ polaren organischen Substanz ungünstiger sind als die der stärker polarisierbaren PAK. Noch deutlicher sollte der Einfluß der Affinität zwischen Sorptiv und Huminstoff bei einem Vergleich der Sorptionskoeffizienten von PAK und Alkanen an den wenig sorptionsaktiven, stärker funktionalisierten Huminstoffen (z.B. HO10-HA und HO10-FA) nachweisbar sein. Diese Versuche konnten jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr abgeschlossen werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand das Sorptionsverhalten von gelösten Huminstoffen gegenüber nichtionischen organischen Verbindungen. Die Bearbeitung dieses Themas umfaßte die Optimierung einer Methode zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen, Untersuchungen zum Mechanismus der Sorption von hydrophoben Sorptiven an Huminstoffen sowie dem Einfluß der chemischen Eigenschaften des Sorptivs und der strukturellen Eigenschaften des Huminstoffs auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes.

Die sich innerhalb kurzer Kontaktzeiten ausbildenden Wechselwirkungen zwischen PAK und Huminstoffen können als weitgehend reversibel betrachtet werden. An über einen Zeitraum von bis zu einer Woche mit radioaktiv markierten PAK äquilibrierten Ansätzen einer gelösten Modellhuminsäure (Roth-HA) wurden mit Hilfe der Festphasenextraktion Desorptionsuntersuchungen durchgeführt. Diese zeigen, daß PAK nur eine geringe chemische Reaktivität gegenüber Huminstoffen besitzen. Nach einer hydrothermalen Behandlung äquilibrierter Modellansätze von drei Huminsäuren verschiedener Herkunft wurde für die Mehrzahl der unfunktionalisierten sowie heterocyclischen PAK keine Festlegung an den Huminstoffen beobachtet. Für Acenaphthylen, das eine isolierte, reaktive Doppelbindung besitzt, liegen allerdings Hinweise auf die Ausbildung von irreversiblen Wechselwirkungen vor.

Es konnte gezeigt werden, daß die Methode der Festphasenmikroextraktion (SPME) sowohl im Headspace- als auch im Lösungs-Extraktionsmodus geeignet ist, um in Gegenwart gelöster Huminstoffe die Verteilung eines Sorptivs zwischen frei gelöstem und sorbiertem Zustand zu quantifizieren. Die Vorteile der Methode bestehen darin, daß mit einem geringen Arbeitsaufwand gleichzeitig für eine große Anzahl von Verbindungen Sorptionskoeffizienten bestimmt werden können. Die Methode ist für ein relativ breites Spektrum an hydrophoben Sorptiven anwendbar, wobei die Lösungs-SPME im Gegensatz zur Headspace-Variante ebenfalls für schwerflüchtige Analyten geeignet ist. Die Headspace-SPME bietet den Vorteil, daß sie auch für Proben mit extremen pH-Werten sowie Lösungen mit stark hydrophoben makromolekularen Inhaltstoffen eingesetzt werden kann.

Es stand somit eine einfache Methode zur Verfügung, um für eine Reihe von Modellsorptiven, die 2- bis 4-Ring-PAK und deren Methylderivate, sowie Vertreter der heterocyclischen PAK, PCB, Diarylalkane und Alkane beinhaltete, Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen zu bestimmen.

In verschiedenen Versuchen wurde zunächst der Einfluß der Huminstoff- und Sorptivkonzentration sowie der Milieubedingungen auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes für PAK untersucht. Am Beispiel des Phenanthrens wurde die

Sorptionsisotherme an einer gelösten Huminsäure (Roth-HA) bis zur maximal erreichbaren Beladung ausgedehnt, wobei ein streng linearer Verlauf beobachtet wurde. Die Konzentration der gelösten Huminstoffe besitzt offenbar ebenfalls keinen drastischen Einfluß auf deren Sorptionspotential. Im Konzentrationsbereich von 10 mg/l bis 2 g/l wurde für die Sorption von Pyren an der kommerziellen Huminsäure ein nahezu konstanter Sorptionskoeffizient erhalten. Versuche bei verschiedenen Konzentrationen aquatischer Huminstoffe natürlicher und anthropogener Herkunft ergaben ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den Sorptionskoeffizienten der PAK. Diese Ergebnisse liefern keinen Hinweis auf eine begrenzte Anzahl von bevorzugten Sorptionsplätzen und sind mit einem Verteilungsmodell vereinbar.

Ein Absinken des pH-Wertes bewirkte für alle untersuchten Huminstoffe eine Zunahme der Sorptionskoeffizienten von unfunktionalisierten PAK. Dies ist durch die Abnahme der Polarität des Huminstoffs infolge der zunehmenden Protonierung der funktionellen Gruppen zu erklären, wobei ein zusätzlicher sorptionsfördernder Effekt durch das Vorliegen einer stärker geknäulten Huminstoffkonformation bei saurem pH-Wert denkbar ist. Für den relativ engen pH-Bereich natürlicher Systeme ist der Einfluß dieses Parameters auf die Sorption unfunktionalisierter Verbindungen jedoch von untergeordneter Bedeutung. Die Erhöhung der Ionenstärke (NaCl) in der Lösung führte im Fall einer aquatischen Huminsäure zu einem Absinken der Sorptionskoeffizienten der PAK, während die Sorption an einer kommerziellen Huminsäure durch diesen Parameter nicht signifikant beeinflusst wurde. Die Wirkung von pH-Wert und Ionenstärke auf das Sorptionspotential eines Huminstoffes wird offenbar durch dessen strukturelle Eigenschaften bestimmt.

Die untersuchten Huminstoffe unterschiedlicher Herkunft, die eine natürliche aquatische Humin- und Fulvosäure, verschiedene aus Böden extrahierte Huminsäuren, anthropogene Humin- und Fulvosäuren aus dem Wasser und dem Sediment einer Schwelwasserdeponie sowie eine kommerzielle Huminsäure umfaßten, wiesen deutliche Unterschiede in ihrem Sorptionspotential auf. Der Sorptionskoeffizient für ein gegebenes Sorptiv variierte um bis zu eine Größenordnung innerhalb der verschiedenen Huminstoffe. Die anthropogenen Huminstoffe aus dem Tiefenwasser der Schwelwasserdeponie besitzen dabei ein wesentlich stärkeres Sorptionspotential als aquatische Huminstoffe natürlichen Ursprungs.

Durch die Gegenüberstellung von Sorptionseigenschaften und Strukturparametern der Huminstoffe unterschiedlichen Ursprungs sollte der Frage nachgegangen werden, welche Strukturbereiche bzw. Eigenschaften der Huminstoffe für deren Sorptionsverhalten verantwortlich sind. Die strukturelle Charakterisierung der Huminstoffe erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse, der Säure-Base-Titration sowie der UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Daneben wurde die matrixunterstützte Laser-

desorptions-Massenspektroskopie auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen untersucht. Diese Methode erwies sich jedoch insgesamt als wenig aussagekräftig für Huminstoffe.

Für Pyren, das als Modellsorptiv für PAK ausgewählt wurde, konnten Korrelationen zwischen den Sorptionskoeffizienten und den Maßzahlen für die Polarität der Huminstoffe (Gehalt an sauren funktionellen Gruppen, O/C-, (O+N+S)/C- bzw. H/O-Elementverhältnis) sowie deren Aromatizität (spezifischer Extinktionskoeffizient bei 280 nm; Anteil an aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum) erhalten werden. Dabei wird die Sorption von Pyren durch eine geringe Polarität und eine hohe Aromatizität des Huminstoffs gefördert. Während die Gegenüberstellung der Sorptionskoeffizienten für Pyren und der einzelnen Strukturparameter der Huminstoffe nur mäßige Korrelationen ergibt, wird bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Aromatizität sowie der Polarität innerhalb einer multiplen Korrelation das Sorptionspotential der Huminstoffe überraschend gut beschrieben. Für die Sorptionskoeffizienten von Pyren an den Huminstoffen natürlicher und anthropogener Herkunft sowie der kommerziellen Huminsäure wurde eine starke Korrelation mit den Extinktionskoeffizienten bei 280 nm und den H/O-Verhältnissen der Huminstoffe erhalten. Dieses Ergebnis spricht zum einen für einen ähnlichen Mechanismus der Sorption von PAK an Huminstoffen ungeachtet deren unterschiedlicher Herkunft. Gleichzeitig liefert es einen Hinweis dafür, daß die für die Sorption von PAK verantwortlichen Bereiche in Huminstoffen durch aromatische Strukturen gebildet werden und das Sorptionspotential eines Huminstoffs durch deren Anteil sowie Substitutionsgrad bestimmt wird.

Um der Frage nachzugehen, ob zwischen PAK und den aromatischen Strukturen in Huminstoffen spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen vorliegen, wurde überprüft, ob die Sorptionskoeffizienten für PAK an einer Huminsäure mit hoher Aromatizität (Roth-HA) hinlänglich mit Hilfe eines Löslichkeitsparameterkonzeptes beschrieben werden können. Als Referenzsorptive zur Bestimmung des Löslichkeitsparameters der Huminsäure wurden die Sorptionskoeffizienten von n-Alkanen verwendet, da diese ausschließlich zu unspezifischen Wechselwirkungen befähigt sind. Die Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten Sorptionskoeffizienten der PAK und den anhand des Löslichkeitsparameterkonzeptes berechneten Werten zeigt, daß die Affinität zwischen PAK und Huminstoffen auf der Basis unspezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen erklärt werden kann und spricht gegen einen signifikanten Beitrag von spezifischen Wechselwirkungen, wie Charge-Transfer-Wechselwirkungen, zur Sorption von PAK an Huminstoffen.

Innerhalb der Substanzklasse der PAK wurden an allen untersuchten Huminstoffen Korrelationen zwischen den Sorptionskoeffizienten der Verbindungen und ihren K_{ow} -

Werten gefunden. Carbazol und Fluorenol weisen an den meisten Huminstoffen höhere Sorptionskoeffizienten auf als Vertreter der unfunktionalisierten PAK mit gleicher Hydrophobie. Für diese Verbindungen liegen möglicherweise spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, mit den Huminstoffen vor.

Für die nichtkondensierten mehrkernigen Verbindungen trans-Stilben und 4,4'-PCB wurden vor allem an den wenig sorptionsaktiven Huminstoffen deutlich geringere Sorptionskoeffizienten ermittelt, als die $K_{\text{DOC}}\text{-}K_{\text{OW}}$ -Korrelation für PAK erwarten ließ. Je polarer der Huminstoff ist, um so schlechter gelingt es offenbar, Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen innerhalb einer $K_{\text{DOC}}\text{-}K_{\text{OW}}$ -Korrelation zu vereinigen, selbst wenn es sich dabei um Verbindungen handelt, für die keine spezifischen Wechselwirkungen zu erwarten sind (PAK, Arylalkane, PCB). Für die stark funktionalisierten aquatischen Huminstoffe natürlichen Ursprungs erscheinen substanzklassenübergreifende $K_{\text{OC}}\text{-}K_{\text{OW}}$ -Korrelationen, wie sie beispielsweise für die Beschreibung der Sorption an Boden vorgeschlagen wurden, nicht sinnvoll.

Im Gegensatz dazu liefern Vertreter der PAK und 4,4'-PCB selbst für die wenig sorptionsaktiven, stärker polaren Huminstoffe bei Anwendung eines Löslichkeitsparameterkonzeptes annähernd gleiche Werte für den Löslichkeitsparameter des Huminstoffs, das heißt ihr Sorptionsverhalten kann mit Hilfe dieses Konzeptes hinlänglich beschrieben werden. Die Anwendbarkeit dieses im Gegensatz zu den rein empirischen $K_{\text{OC}}\text{-}K_{\text{OW}}$ -Korrelationen stärker thermodynamisch fundierten Konzeptes zur Vorausberechnung der Sorptionskoeffizienten von Sorptiven, die unspezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen mit Huminstoffen eingehen, sollte anhand von weiteren Modellverbindungen mit unterschiedlicher Befähigung zu zwischenmolekularen Wechselwirkungen (z.B. Alkane, hochchlorierte Pestizide, PAK) überprüft werden.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F.H. **1996**: Isolierung und Charakterisierung von Bezugssubstanzen, Protokoll zum Herbsttreffen des DFG-Schwerpunktes „Refraktäre Organische Säuren in Gewässern“
- ABBT-BRAUN, G.; SCHMIEDEL, U.; FRIMMEL, F.H. **1990**: Elementaranalytische Untersuchungen isolierter Fulvinsäuren unterschiedlichen Ursprungs, *Vom Wasser*, 75, 59-73
- AIKEN, G.R.; MALCOLM, R.L. **1987**: Molecular Weight of Aquatic Fulvic Acids by Vapor Pressure Osmometry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2177-2184
- ALEXANDER, M.A. **1995**: How Toxic are Toxic Chemicals in Soil, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2713-2717
- ARTHUR, C.L.; PAWLISZYN, J. **1990**: Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers, *Anal. Chem.*, 62, 2145-2148
- ASTER, B.; BURBA, P.; BROEKAERT, J.A.C. **1996**: Analytical Fractionation of Aquatic Humic Substances and their Metal Species by means of Multistage Ultrafiltration, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 722-728
- BAKER, J.R.; MIHELIC, J.R.; LUEHRS, D.C.; HICKEY, J.P. **1997**: Evaluation of Estimation Methods for Organic Carbon normalized Sorption Coefficients, *Water Environment Res.*, 69, 136-145
- BARTELT, R.J. **1997**: Calibration of a Commercial Solid-Phase Microextraction Device for Measuring Headspace Concentration of Organic Volatiles, *Anal. Chem.*, 69, 364-372
- BARTON, A.F.M. **1975**: Solubility Parameters, *Chem. Rev.*, 75, 732-753
- BEAUMAN, J.A.; HOWARD, P.H. **1995**: Physprop. Database, Syracuse Research Corporation, Syracuse
- BEAVIS, R.C. **1992**: Matrix-Assisted Ultraviolet Laser Desorption: Evolution and Principles, *Org. Mass Spectrom.*, 27, 653-659
- BECKET, R. **1989**: Analysis of Humic Substances Using Flow Field Flow Fractionation, in (eds. Suffet, I.H.; MacCarthy, P.): *Aquatic Humic Substances; Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, ACS Symposium Series 219, Am. Chem. Soc., Washington D.C.
- BICKE, C.; METZGER, J.O. **1993**: Matrixunterstützte Laserdesorptions-Massenspektrometrie von Ligninen, *GIT Fachz. Lab.* 42, 77-83
- BRACEWELL, J. M.; HAIDER, K.; LARTER, S. R.; SCHULTEN, H.-R. **1989**: Thermal Degradation Relevant to Structural Studies of Humic Substances, in (eds. Hayes, M.H.B.; MacCarthy, P.; Malcolm, R.L.; Swift, R.S.): *Humic Substances II*, John Wiley & sons, Chichester
- BRANNON, J.M.; PENNINGTON, J.C.; DAVIS, W.M.; HAYES, C. **1995**: Fluoranthene K_{DOC} in Sediment Pore Waters, *Chemosphere*, 30, 419-428
- BROWN, C.E.; KOVACCI, P.; WELCH, K.J.; CODY, R.B.; HEIN, R.E.; KINSINGER, J.A. **1988**: Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectra of Poly(phenylene Sulfide), Polyaniline, Poly(vinyl)phenol, Polystyrene and Related Oligomers: Evidence for Carbon Clusters and Feasibility of Physical Dimension Measurement, *J. Polym. Sci. A.*, 26, 131-142

- BRUSSEAU, M.L. **1993**: Using QSAR to Evaluate Phenomenological Models for Sorption of Organic Compounds by Soil, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1835-1846
- BUFFLE, J.; LEPPARD, G.G. **1995**: Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures on Analytical Results, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2176-2184
- BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B.Y. **1995**: On-line Fractionation and Characterization of Aquatic Humic Substances by means of Sequential Stage Ultrafiltration, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351, 74-82
- CARTER, C.W.; SUFFET, I.H. **1982**: Binding of DDT to Dissolved Humic Materials, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 735-740
- CHAI, M.; PAWLISZYN, J. **1995**: Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 693-701
- CHALLINOR, J. M. **1991**: Structure Determination of Alkyd Resins by Simultaneous Pyrolysis Methylation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 18, 233-244
- CHEN, S.; INSKEEP, W.P.; WILLIAMS, S.A.; CALLIS, P.R. **1992**: Complexation of 1-Naphthol by Humic and Fulvic Acids, *Soil Sci. Am.*, 56, 67-73
- CHEN, Z.; XING, B.; MCGILL, W.B.; DUDAS, M.J. **1996**: α -Naphthol Sorption as regulated by Structure and Composition of Organic Substances in Soils and Sediments, *Can. J. Soil Sci.*, 76, 513-522
- CHIN, Y.-P.; AIKEN, G.-R.; DANIELSEN, K.M. **1997**: Binding of Pyrene to Aquatic and Commercial Humic Substances: The Role of Molecular Weight and Aromaticity, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1630-1635
- CHIN, Y.-P.; AIKEN, G.; O'LOUGHLIN, E. **1994**: Molecular Weight, Polydispersity and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1853-1858
- CHIN, Y.-P.; GSCHWEND, P.M. **1991**: The Abundance, Distribution, and Configuration of Porewater Organic Colloids in Recent Sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1309-1317
- CHIN, Y.-P.; GSCHWEND, P.M. **1992**: Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Marine Porewater Organic Colloids, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1621-1626
- CHIN, Y.-P.; WEBER, W.J. **1989**: Estimating the Effects of Dispersed Organic Polymers on the Sorption of Contaminants by Natural Solids. 1. A Predictive Thermodynamic Humic Substance-Organic Solute Interaction Model, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 978-984
- CHIOU, C.T.; KILE, D.E. **1994**: Effects of Polar and Nonpolar Groups on the Solubility of Organic Compounds in Soil Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1139-1144
- CHIOU, C.T.; KILE, D.E.; BRINTON, T.I.; MALCOLM, R.L.; LEENHEER, J.A. **1987**: A Comparison of Water Solubility Enhancement of Organic Solutes by Aquatic Humic Materials and Commercial Humic Acids, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1231-1234
- CHIOU, C.T.; MALCOLM, R.C.; BRINTON, T.I.; KILE, D.E. **1986**: Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502-508

- CHIOU, C.T.; PORTER, P.E.; SCHMEDDING, D.W. **1983**: Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 227-231
- CHOUDHRY, G.G. **1983**: Humic Substances, Structural, Photophysical, Photochemical and Free Radical Aspects and Interactions with Environmental Chemicals, Gordon and Breach Science Publishers, New York
- CHOUDHURY, T.K.; GERHARDT, K.O.; MAWHINNEY, T.P. **1996**: Solid-Phase Microextraction of Nitrogen- and Phosphorus-Containing Pesticides from Water and Gas Chromatographic Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3259-3265
- COOK, R.L.; LANGFORD, C.H. **1996**: A Modified Cross-Polarization Magic Angle Spinning ^{13}C -NMR Procedure for the Study of Humic Materials, *Environ. Sci. Technol.*, 68, 3979-3986
- DANIELSEN, K.M.; CHIN, Y.-P.; BUTERBAUGH, J.S.; GUSTAFSON, T.L.; TRAINA, S.J. **1995**: Solubility Enhancement and Fluorescence Quenching of Pyrene by Humic Substances: The Influence of Dissolved Oxygen on Quenching Process, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2162-2165
- DE LEEUW, J. W.; BAAS, M. **1993**: The Behaviour of Esters in the Presence of Tetramethylammonium Salts at elevated Temperature; Flash Pyrolysis or Flash Chemolysis?, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 26, 175-184
- DE LEEUW, J.W.; HATCHER, P.G. **1992**: Letter to the Editors Responding to (Schulten, H.R.; Plage, B.; Schnitzer, M.): A Chemical Structure for Humic Substances, *Naturwissenschaften*, 79, 330-331
- DE PAOLIS, F.; KUKKONEN, J. **1997**: Binding of Organic Pollutants to Humic and Fulvic Acids: Influence of pH and the Structure of Humic Material, *Chemosphere*, 34, 1693-1704
- DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; EVERAERT, M. **1997**: Solid-Phase Microextraction of Volatile Organic Compounds; Estimation of the Sorption Equilibrium from the Kovats Index, Effect of Salinity and Humic Acids and the Study of the Kinetics by the Development of an „Agitated/ Static Layer“ Model, *J. Chromatogr.*, 761, 305-217
- DEY, M.; CASTORO, J.A.; WILKINS, C.L. **1995**: Determination of Molecular Weight Distributions of Polymers by MALDI-FTMS, *Anal. Chem.*, 67, 1575-1579
- DFG **1995**: Protokoll zum Herbsttreffen des DFG-Schwerpunktes „Refraktäre Organische Säuren in Gewässern“
- DI TORO, D.M.; ZARBA, C.S.; HANSEN, D.J.; BERRY, W.J.; SWARTZ, R.C.; COWAN, C.E.; PAVLOU, S.P.; ALLEN, H.E.; THOMAS, N.E.; PAQUIN, P.R. **1991**: Technical Basis for Establishing Sediment Quality Criteria for Nonionic Organic Chemicals using Equilibrium Partitioning, *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 1541-1583
- DOERFFEL, K. **1996**: Statistik in der Analytischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- EADIE, B.J.; MOREHEAD, N.R.; LANDRUM, P.F. **1990**: Three-Phase Partitioning of Hydrophobic Organic Compounds in Great Lakes Waters, *Chemosphere*, 20, 161-178
- ENGBRETSON, R.E.; VON WANDRUSZKA, R. **1994**: Microorganization in Dissolved Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1934-1941
- ENGBRETSON, R.R.; AMOS, T.; VON WANDRUSZKA, R. **1996**: Quantitative Approach to Humic Acid Associations, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 990-997

- FAVRETTO, D.; SERAGLIA, R.; TRALDI, P.; CURCURUTO, O.; HAMDAN, M. **1994**: Electrospray vs. Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization. 1. Some Examples in the Protein Field, *Org. Mass Spectrom.*, 29, 526-532
- FRANCIOSO, O.; SANCHEZ-CORTES, S.; TUGNOLI, V.; CIAVATTA, C.; SITTI, L.; GESSA, C. **1996**: Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance (^1H , ^{13}C , and ^{31}P) Spectroscopy in the Study of Fractions of Peat Humic Acids, *Appl. Spectroscopy*, 50, 1165-1174
- FRIMMEL, F.H.; CHRISTMAN, R.F. **1988**: Humic Substances and their Role in the Environment, John Wiley & sons, Chichester
- FUKUSHIMA, M.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H.; ITO, S. **1996**: Acid-Base Characterization of Molecular Weight Fractionated Humic Acid, *Talanta*, 43, 383-390
- GAUTHIER, T.D.; SEITZ, W.R.; GRANT, C.L. **1987**: Effects of Structural and Compositional Variations of Dissolved Humic Materials on Pyren K_{oc} Values, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 243-248
- GAUTHIER, T.D.; SHANE, E.C.; GUERIN, W.F.; SEITZ, W.R.; GRANT, C.L. **1986**: Fluorescence Quenching Method for Determining Equilibrium Constants for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Binding to Dissolved Humic Materials, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1162-1166
- GHOSH, K.; SCHNITZER, M. **1980**: Macromolecular Structure of Humic Substances, *Soil. Sci.*, 129, 266-276
- GRASSI, M.; GATTI, G. **1995**: Nuclear Magnetic Resonance Methods in Environmental Chemistry, *Ann. di Chimica*, 85, 487-502
- GRATHWOHL, P. **1990**: Influence of Organic Matter from Soils and Sediments from Various Origins on the Sorption of some Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: Implications on K_{oc} -correlations, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1687-1693
- GUETZLOFF, T.F.; RICE, J.A. **1994**: Does Humic Acid form a Micelle?, *Sci. Tot. Environ.*, 152, 31-35
- Güsten, H. **1991**: Modelling n-Octanol/Water Partition Coefficients by Molecular Topology: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Alkyl Derivatives, *Chemosphere*, 23, 199-213
- HANSCH, C.; QUINLAN, J.E.; LAWRENCE, G.L. **1968**: The Linear Free Energy Relationship between Partition Coefficients and the Aqueous Solubility of Organic Liquids, *J. Org. Chem.*, 33, 347-350
- HARVEY, D.J.; RUDD, P.M.; BATEMAN, R.H.; BORDOLI, R.S.; HOWES, K.; VICKERS, R.G. **1994**: Examination of Complex Oligosaccharides by Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry on Time-of-flight and Magnetic Sector Instruments, *Org. Mass Spectrom.*, 29, 753-765
- HASSE, K. **1995**: Sorption von Huminstoffen und niedermolekularen organischen Verbindungen an Kohle; Diplomarbeit; Technische Fachhochschule Berlin
- HASSETT, J.P.; MILICIC, E. **1985**: Determination of Equilibrium and Rate Constants for Binding of a Polychlorinated Biphenyl Congener by Dissolved Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 638-643
- HATCHER, P.G.; CLIFFORD, D.J. **1994**: Flash Pyrolysis and In Situ Methylation of Humic Acids from Soil, *Org. Geochem.*, 21, 1081-1092
- HAYASE, K.; TSUBOTA, H. **1983**: Sedimentary Humic Acid and Fulvic Acid as Surface Active Substances, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 47, 947-952

- HE, Y.; YEDILER, A.; SUN, T.; KETTRUP, A. **1995**: Adsorption of Fluoranthene on Soil and Lava: Effects of the Organic Carbon Contents of Adsorbents and Temperature, *Chemosphere*, 30, 141-150
- HILDEBRAND, J.H.; SCOTT, R.L. **1962**: Regular Solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs
- HUNCHAK-KARIOUK; K., SCHWEITZER, L.; SUFFET, I.H. **1997**: Partitioning of 2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl by the Dissolved Organic Matter in Oxic and Anoxic Porewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 639-645
- IHSS **1981**: Outline of Extraction Procedures. Distributed to the Members of International Humic Substances Society
- JOHNSEN, S. **1987**: Interactions between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Natural Aquatic Humic Substances. Contact Time Relationship, *Sci. Tot. Environ.*, 67, 269-278
- JOTA, M.A.; HASSETT, J.P. **1991**: Effects of Binding of a PCB Congener by Dissolved Humic Substances, *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 483-491
- KARICKHOFF, S.W. **1984**: Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems, *J. Hydraulic Engineering*, 110, 707-734
- KARICKHOFF, S.W.; BROWN, D.S.; SCOTT, T.A. **1979**: Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 241-248
- KENWORTHY, I.; ASHTON, P. **1994**: Matrix Assisted Laser-Desorption Mass Spectrometry of Aquatic Humic, Fulvic and XAD-4 Acids, *IHSS Newsletter*, 11, 5-7
- KILE, D.E.; CHIOU, C.T. **1989**: Water-Solubility Enhancement of Nonionic Organic Contaminants, in (eds. Suffet, I.H.; MacCarthy, P.): *Aquatic Humic Substances; Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, ACS Symposium Series 219, American Chemical Society, Washington D.C.
- KILE, D.E.; CHIOU, C.T.; ZHOU, H.; XU, H.L.; XU, O. **1995**: Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matters, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 1401-1406
- KINSEL, G.R.; PRESTON, L.M.; RUSSELL, D.H. **1994**: Fragmentation of Vitamin B₁₂ During 337nm Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, *Biol. Mass Spectrom.*, 23, 205-211
- KOPINKE, F.-D. **1996**: Bericht über den Förderzeitraum 5/1995-5/1996 zum Teilprojekt: „Untersuchungen über Sorption und chemische Reaktion von organischen Verbindungen an refraktären organischen Säuren natürlicher und anthropogener Herkunft“ innerhalb des DFG-Schwerpunktes „Refraktäre Organische Säuren in Gewässern“
- KOPINKE, F.-D. **1997**: Bericht über den Förderzeitraum 5/1996-5/1997 zum Teilprojekt: „Untersuchungen über Sorption und chemische Reaktion von organischen Verbindungen an refraktären organischen Säuren natürlicher und anthropogener Herkunft“ innerhalb des DFG-Schwerpunktes „Refraktäre Organische Säuren in Gewässern“
- KOPINKE, F.-D.; PÖRSCHMANN, J.; STOTTMEISTER, U. **1995A**: Sorption of Organic Pollutants on Anthropogenic Humic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 941-950
- KOPINKE, F.-D.; PÖRSCHMANN, J.; REMMLER, M. **1995B**: Sorption Behavior of Anthropogenic Humic Matter, *Naturwissenschaften*, 82, 28-30

- KRÜGER, A. **1995**: Eigenschaften und Dynamik von umweltrelevanten Metallen in Böden und Fließgewässern unter dem Einfluß von Huminstoffen, Dissertation, Universität Leipzig
- KRÜGER, R.P. **1995**: MALDI-TOF-MS synthetischer Polymere, GIT Fachz. Labor, 3/95, 189-194
- KUKKONEN, J.; MCCARTHY, J.F.; OIKARI, A. **1990**: Effects of XAD-8 Fractions of Dissolved Organic Carbon on the Sorption and Bioavailability of Organic Micropollutants, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19, 551-557
- KUKKONEN, J.; PELLINEN, J. **1994**: Binding of Organic Xenobiotics to Dissolved Organic Macromolecules: Comparison of Analytical Methods, Sci. Tot. Environ., 152, 19-29
- KULOVAARA, M.; KRONBERG, L.; PENSAR, G. **1987**: Recoveries of some Chlorphenolics and Resin Acids from Humic Water, Sci. Tot. Environ., 62, 291-296
- KUMKE, M.U. **1994**: Spektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Huminstoffen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- KUMKE, M.U.; LÖHMANNSRÖBEN, H.-G.; ROCH, T. **1994**: Fluorescence Quenching of Polycyclic Aromatic Compounds by Humic Acid, Analyst, 119, 997-1001
- KUWATSUKA, S.; WATANABE, A.; ITOH, K.; ARAI, S. **1992**: Comparison of Two Methods of Preparation of Humic and Fulvic Acids, IHSS Method and Nagoya Method, Soil Sci. Plant. Nutr., 38, 23-30
- LANDRUM, P.F.; NIHART, S.R.; EADIE, B.J.; GARDNER, W.S. **1984**: Reverse-Phase Separation Method for Determining Pollutant Binding to Aldrich Humic Acid and Dissolved Organic Carbon of Natural Waters, Environ. Sci. Technol., 18, 187-192
- LANGENFELD, J.J.; HAWTHORNE, S.B.; MILLER, D.J. **1996**: Quantitative Analysis of Fuel-Related Hydrocarbons in Surface Water and Wastewater Samples by Solid-Phase Microextraction, Anal. Chem., 68, 144-155
- LEBELT, I. **1997**: Dissertationsarbeit zum Thema: Wechselwirkungen zwischen PAK und Huminstoffen (voraussichtlicher Termin der Einreichung: Dezember 1997), Universität Leipzig
- LEBOEUF, E.J.; WEBER, W.J. JR. **1997**: A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 8. Sorbent Organic Domains: Discovery of a Humic Acid Glass Transition and an Argument for a Polymer-Based Model, Environ. Sci. Technol., 31, 1697-1702
- LEENHEER, J.A. **1981**: Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters, Environ. Sci. Technol., 15, 578-587
- LEO, D.A. **1996**: MedChem96 database, Daylight Chemical Information Systems, Irvine
- LIAO, P.-C.; ALLISON, J. **1995**: Ionization Processes in Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry: Matrix-dependent Formation of $[M+H]^+$ vs. $[M+Na]^+$ Ions of Small Peptides and Some Mechanistic Comments, J. Mass Spectrom., 30, 408-423
- LIDE, D.R. **1986**: CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton

- LINEMAN, D.N.; SOMAYAJULA, K.V.; SHARKEY, A.G.; HERCULES, D.M. **1989**: High Mass Carbon Clusters from Aromatic Hydrocarbons Observed by Laser Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem.*, 93, 5025
- LOUCH, M.; MOTLAGH, S.; PAWLISZYN, J. **1992**: Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers, *Environ. Sci. Technol.*, 64, 1187-1199
- LÜERS, F.; TEN HULSCHER, TH. E. M. **1996**: Temperature Effect on the Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons between Natural Organic Carbon and Water, *Chemosphere*, 4, 643-657
- MACKAY, D.; SHIU, W.Y. **1981**: A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10, 1175-1199
- MALCOLM, R.L.; MACCARTHY, P. **1986**: Limitations in the Use of Commercial Humic Acids in Water and Soil Research, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 904-911
- MALCOLM, R.L. **1990**: The Uniqueness of Humic Substances in each of Soil, Stream and Marine Sediments, *Anal. Chim. Acta*, 232, 19-30
- MANGOLD, K.-H.; KOEDING, K.; LORENZ, H.; SCHUSTER, H. **1973**: *Abwasserreinigung in der chemischen und artverwandten Industrie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig
- MARTIN, F.; DEL RIO, J. C.; GONZALEZ-VILA, F. J.; VERDEJO, T. **1995**: Pyrolysis Derivatization of Humic Substances 1. Pyrolysis of Soil Humic Acids in the Presence of Tetramethylammonium Hydroxide, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 31, 75-83
- MARTIN, F.; GONZALEZ-VILA, F. J.; DEL RIO, J. C.; VERDEJO, T. **1994**: Pyrolysis Derivatization of Humic Substances 1. Pyrolysis of Fulvic Acids in the Presence of Tetramethylammonium Hydroxide, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 28, 71-80
- MAXIN, C.R.; KÖGEL-KNABNER, I. **1995**: Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) to Water-Soluble Soil Organic Matter, *Europ. J. Soil Sci.*, 46, 193-204
- MCCARTHY, J.F.; JIMENEZ, B.D. **1985**: Interactions between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dissolved Humic Material: Binding and Dissociation, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1072-1076
- MCCARTHY, J.F.; ROBERSON, L.E.; BURRUS, L. **1989**: Association of Benzo(a)pyrene with Dissolved Organic Matter: Prediction of K_{DOM} from Structural and Chemical Properties of the Organic Matter, *Chemosphere*, 19, 1911-1920
- MCGINLEY, P.M.; WEBER, W.J.; KATZ, L.E. **1993**: A Distributed Reactivity Model of Sorption by Soil and Sediments. 2. Multicomponent System and Competitive Effects, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1524-1531
- MEANS, J.C.; WOOD, S.G. **1980**: Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soil, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 1524-1528
- Miller, M.M.; Wasik, S.P.; Huang, G.-L.; Shiu, W.-Y.; Mackay, D. **1985**: Relationships between Octanol-Water Partition Coefficient and Aqueous Solubility, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 522-528
- NELSON, T.M.; JURIS, P.C. **1994**: Prediction of Aqueous Solubility of Organic Compounds, *J. Chem. Inform. Comp. Sci.*, 34, 601-609
- NIELSEN, T.; SIIGUR, K.; HELWEG, C.; JORGENSEN, O.; HANSEN, P.E.; KIRSO, U. **1997**: Sorption of Polycyclic Aromatic Compounds to Humic Acids as studied by High-Performance Liquid Chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1102-1108

- NILSSON, T.; PELUSIO, F.; MONTANARELLA, L.; LARSEN, B.; FACCHETTI, S.; MADSEN, J.O. **1995**: An Evaluation of Solid-Phase Microextraction for Analysis of Volatile Organic Compounds in Drinking Water, *J. High Resol. Chromatogr.*, 18, 617-625
- NOVOTNY, F.J.; RICE, J.A.; WEIL, D.A. **1995**: Characterization of Fulvic Acid by Laser-Desorption Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2464-2466
- OZRETICH, R.J.; SMITH, L.M.; ROBERTS, F.A. **1995**: Reversed-Phase Separation of Estuarine Interstitial Water Fractions and the Consequences of C18 Retention of Organic Matter, *Environ. Toxicol. Chem.*, 14, 1261-1272
- PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. **1996**: Macromolecular Changes of Humic Substances induced by Interaction with Organic Acids, *Europ. J. Soil Sci.*, 47, 319-328
- PIGNATELLO, J.J.; XING, B. **1996**: Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1-11
- POMONA COLLEGE **1984** Log P and Parameter Database. Seaver Chemistry Laboratory, Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Claremont, CA, Technical Database Services Inc., New York
- POOLE, S.K.; POOLE, C.F. **1996**: Model for the Sorption of Organic Compounds by Soil from Water, *Anal. Comm.*, 33, 417-419
- PÖRSCHMANN, J.; KOPINKE, F.-D.; REMMLER, M.; MACKENZIE, K.; GEYER, W.; MOTHES, S. **1996**: Hyphenated Techniques for Characterizing Coal Wastewaters and Associated Sediments, *J. Chromatogr. A*, 750, 287-301
- PÖRSCHMANN, J.; ZHANG, Z.; KOPINKE, F.-D.; PAWLISZYN, J. **1997**: Solid Phase Microextraction for Determining the Distribution of Chemicals in Aqueous Matrices, *Anal. Chem.*, 69, 597-600
- POTTER, D.W.; PAWLISZYN, J. **1994**: Rapid Determination of Polyaromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Water Using Solid-Phase Microextraction and GC/MS, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 298-305
- PRESTON, C.M. **1996**: Applications of NMR to Soil Organic Matter Analysis: History and Prospects, *Soil Sci.*, 16, 114-166
- PUCHALSKI, M.M.; MORRA, M.J.; VON WANDRUZSKA, R. **1992**: Fluorescence Quenching of Synthetic Organic Compounds by Humic Materials, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1787-1792
- PÜSCHEL, R. **1996**: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Gewässern: Untersuchungen zum Sorptionsverhalten und zur abiotischen Oxidation, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg
- RABER, B. **1996**: Verteilungsverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Desorption aus Böden unter dem Einfluß von gelöster organischer Substanz unterschiedlicher Herkunft, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum
- RAGLE, C.S.; ENGEBRETSON, R.R.; VON WANDRUZSKA, R. **1997**: The Sequestration of Hydrophobic Micropollutants by Dissolved Humic Acids, *Soil Sci.*, 162, 106-114
- REBHUN, M.; DE SMEDT, F.; RWETABULA, J. **1996**: Dissolved Humic Substances for Remediation of Sites Contaminated by Organic Pollutants. Binding-Desorption Model Predictions, *Water Res.*, 30, 2027-2038

- REN, S.Z.; TOMBACZ, E.; RICE, J.A. **1996**: Dynamic Light Scattering from Power-Law Polydisperse Fractals: Application of Dynamic Scaling to Humic Acid, *Phys. Rev. E*, 53, 2980-2983
- RICE, J.A.; WEIL, D.A. **1994**: Absolute Molecular-Weight Distribution of Fulvic Acid, in (eds. Senesi, N. and Miano, T.M.): *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Elsevier Science
- RUTHERFORD, D.W.; CHIOU, C.T.; KILE, D.E. **1992**: Influence of Soil Organic Matter Composition on the Partition of Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 336-340
- SABLJIC, A.; GÜSTEN, H.; VERHAAR, H.; HERMENS, J. **1995**: QSAR Modelling of Soil Sorption. Improvements and Systematics of log K_{oc} vs. log K_{ow} Correlations, *Chemosphere*, 31, 4489-4514
- SAIZ-JIMENEZ, C. **1994A**: Analytical Pyrolysis of Humic Substances: Pitfalls, Limitations and Possible Solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1773-1779
- SAIZ-JIMENEZ, C. **1994B**: Pyrolysis/Methylation of Soil Fulvic Acids: Benzenecarboxylic Acids Revisited; *Environ. Sci. Technol.*, 28, 197-200
- SAIZ-JIMENEZ, C. **1996**: The Chemical Structure of Humic Substances: Recent Advances, in (ed. Piccolo, A.): *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, Elsevier Science, Amsterdam
- SAIZ-JIMENEZ, C.; ORTEGA-CALVO, J.J.; HERMOSIN, B. **1994**: Conventional Pyrolysis: A Biased Technique for Providing Structural Information on Humic Substances? *Naturwissenschaften*, 81, 28-29
- SCHIMPF, M.E.; PETTEYS, M.P. **1997**: Characterization of Humic Materials by Flow Field-Flow Fractionation, *Colloids and Surfaces*, 120, 87-100
- SCHLAUTMAN, M.A.; MORGAN, J.J. **1993**: Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 961-969
- SCHNITZER, M.; KHAN, S.V. **1972**: *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, New York
- SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H.-R. **1992**: The Analysis of Soil Organic Matter by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 1811-1817
- SCHULTEN, H.-R. **1993**: Analytical Pyrolysis of Humic Substances and Soils: Geochemical, Agricultural and Ecological Consequences, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 25, 97-122
- SCHULTEN, H.-R.; PLAGE, B.; SCHNITZER, M. **1991**: A Chemical Structure for Humic Substances, *Naturwissenschaften*, 78, 311-312
- SCHULTEN, H.-R.; SCHNITZER, M. **1997**: Chemical Model Structures for Soil Organic Matter and Soils, *Soil Sci.*, 162, 115-130
- SCHÜÜRMAN, G. **1997**: A Software System for Automatic Chemical Property Estimation from Molecular Structure, in (eds. Chen, F.; Schüürmann, G.): *QSAR in Environmental Sciences* SETAC Press, Pensacola, im Druck
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. **1993**: *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & sons, New York
- SCHWARZENBACH, R.P.; WESTALL, J. **1981**: Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface to Groundwater, *Laboratory Sorption Studies*, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1360-1367

- SENESE, N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. **1989**: Spectroscopic and Compositional Comparative Characterization of I.H.S.S. Reference and Standard Fulvic and Humic Acids of Different Origin, *Sci. Tot. Environ.*, 81/82, 143-156
- SONNENBERG, L.B.; JOHNSON, J.D.; CHRISTMAN, R.F. **1989**: Chemical Degradation of Humic Substances for Structural Characterization, in (eds. Suffet, I.H.; MacCarthy, P.): *Aquatic Humic Substances; Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, ACS Symposium Series 219, American Chemical Society, Washington D.C.
- SPURLOCK, F.C.; BIGGAR, J.W. **1994**: Thermodynamics of Organic Chemical Partition in Soils. 1. Development of a General Partition Model and Application to Linear Isotherms, *Environ. Sci. Technol.*, 28; 989-995
- STEVENSON, F.J. **1982**: *Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & sons, New York
- TANAKA, S.; OBA, K.; FUKUSHIMA, M.; NAKAYASU, K.; HASEBE, K. **1997**: Water Solubility Enhancement of Pyrene in the Presence of Humic Substances, *Anal. Chim. Acta*, 337, 351-357
- TILLER, C.L.; JONES, K.D. **1997**: Effects of Dissolved Oxygen and Light Exposure on Determination of K_{OC} Values for PAHs Using Fluorescence Quenching, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 424-429
- U.S. EPA **1989**: Risk Reduction Engineering Laboratory (RREL)-Treatability Database. Data file epamain.dbf, Cincinnati
- VOICE, TH. C.; WEBER, W.J. JR. **1983**: Sorption of Hydrophobic Compounds by Sediments, Soils and Suspended Solids-1. Theory and Background, *Water Res.*, 22, 457-464
- WANG, Z.-D.; PANT, B.C.; LANGFORD, C.H. **1990**: Spectroscopic and Structural Characterization of a Laurentian Fulvic Acid: Notes on the Origin of the Color, *Anal. Chim. Acta*, 232, 43-49
- WEBER, W.J.; MCGINLEY, P.M.; KATZ, L.E. **1992**: A Distributed Reactivity Model of Sorption by Soil and Sediments. 1. Conceptual Basis and Equilibrium Assessments, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1955-1962
- WERSHAW, R.L. **1989**: Application of a Membran Model to the Sorptive Interactions of Humic Substances, *Environmental Health Perspectives*, 83, 191-203
- WIENHOLD, K.; HANSCHMANN, G. **1991**: Humin- und Fulvosäureisolierung aus natürlichen Wässern mittels Ckachrom 4, *Chem. Tech.*, 43, 232-233
- WIEßNER, A.; KUSCHK, P.; WEIßBRODT, E.; STOTTMEISTER, U.; PÖRSCHMANN, J.; KOPINKE, F.-D. **1993**: Charakterisierung des Wassers und des Sedimentes einer Schmelzwasserdeponie, *Wasser Abwasser Praxis*, 6, 375-379
- WILSON, M.A. **1981**: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to the Study of the Structure of Soil Organic Matter, *J. Soil Sci.*, 32, 167-186
- WOODBURN, K.B.; LEE, L.S.; RAO, S.C.; DELFINO, J.J. **1989**: Comparison of Sorption Energetics for Hydrophobic Organic Chemicals by Synthetic and Natural Sorbents from Methanol/ Water Solvent Mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 407-413
- XING, B.; MCGILL, W.B.; DUDAS, M.J. **1994A**: Cross-Correlation of Polarity Curves to Predict Partition Coefficients of Nonionic Organic Contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1929-1933

- XING, B.; MCGILL, W.B.; DUDAS, M.J. **1994B**: Sorption of α -Naphthol onto Organic Sorbents varying in Polarity and Aromaticity, *Chemosphere*, 28, 145-153
- XING, B.; PIGNATELLO, J.J. **1997**: Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 792-799
- YALKOWSKI, S.H.; DANNENFELSER, R.-M. **1990**: AQUASOL dATABASE of Aqueous Solubility, 5th edition, University of Arizona, Tucson
- YOUNG, T.M.; WEBER, W.J. **1995**: A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 3. Effects of Diagenetic Processes on Sorption Energetics, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 92-97
- ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. **1993**: Headspace Solid Phase Microextraction, *Anal. Chem.*, 65, 1843-1852
- ZIECHMANN, W. **1980**: Huminstoffe, Verlag Chemie, Weinheim

ANHANG A: Daten zur strukturellen Charakterisierung der Huminstoffe

Tab. A/1: Elementgehalte, bestimmt durch Kohlenstoffanalyse bzw. Elementaranalyse (H,N,S), Aschegehalte sowie berechnete Gehalte an Sauerstoff
(O in % = $100\% - \sum C, H, N, S, \text{Asche in \%}$) für die trockenen Proben in Ma%

	C	H	N	S	O	Asche
HO10-HA ¹⁾	52,4	3,49	1,17	0,77	36,4	5,7
HO10-FA ¹⁾	54,1	3,75	0,85	0,69	41,2	0
H8-HA	57,9	5,80	2,21	0,29	29,0	4,8
H10-HA	48,0	4,88	4,10	0,84	32,2	9,9
H13-HA	51,2	5,89	5,94	0,40	34,4	2,1
Roth-HA	55,1	4,78	1,34	2,42	27,2	9,2
SV-OW-HA ¹⁾	52,3	4,01	2,46	9,3	26,3	5,6
SV-OW-FA ¹⁾	50,2	4,34	1,90	9,57	33,5	0,5
SV-TW-HA	60,3	4,82	2,12	10,79	16,7	5,2
SV-TW-FA	48,5	4,51	1,38	10,65	31,7	3,3
SV-Sed-HA	55,2	4,44	2,42	9,01	25,4	3,5
SV-Sed-FA	29,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	29,7

¹⁾ Daten wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. F.H. Frimmel und Dr. G. Abbt-Braun (Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe) innerhalb des ROSIG-Verbundprojektes zur Verfügung gestellt

ANHANG B: Daten zum Einfluß der Milieubedingungen auf die Sorption an gelösten Huminstoffen

Tab. B/1: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption an Roth-HA ($c_{HS}=200$ mg/l)

pH-Wert	lgK _{DOC}			2 · s(lgK _{DOC})		
	pH 5,6	pH 7	pH 11	pH 5,6	pH 7	pH 11
NAPH	3,29	3,33	3,28	0,37	0,34	0,38
2-MN	3,65	3,59	3,70	0,20	0,21	0,18
DPM	3,65	3,56	3,62	0,19	0,23	0,21
ACE	3,73	3,61	3,64	0,17	0,21	0,20
ACY	3,71	3,69	3,61	0,18	0,18	0,21
FLUO	3,88	3,84	3,83	0,14	0,15	0,15
STILB	4,33	4,32	4,27	0,09	0,09	0,09
PHEN	4,30	4,29	4,25	0,09	0,09	0,09
9-MA	4,97	4,88	4,84	0,07	0,07	0,07
FLTH	4,93	4,85	4,82	0,07	0,07	0,07
PYR	5,03	4,93	4,95	0,07	0,07	0,07

Tab. B/2: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption an HO10-HA ($c_{HS}=500$ mg/l)

pH-Wert	lgK _{DOC}				2 · s(lgK _{DOC})			
	pH 2,5	pH 4,5	pH 7 ¹⁾	pH 10,3	pH 2,5	pH 4,5	pH 7	pH 10,3
FLUON	3,41	3,32	3,56	n.s.	0,15	0,18	0,13	
DBT	3,70	3,35	3,47	n.s.	0,11	0,17	0,14	
PHEN	3,84	3,58	3,65	3,15	0,10	0,12	0,11	0,23
ANTHR	3,94	3,67	3,66	3,44	0,09	0,11	0,11	0,15
4,4'-PCB	3,85	3,50	3,41	3,52	0,09	0,14	0,15	0,13
2-MP	4,22	3,97	3,82	3,45	0,07	0,09	0,10	0,15
9-MA	4,52	4,16	4,05	3,82	0,07	0,08	0,08	0,10
FLTH	4,59	4,26	4,13	3,75	0,07	0,07	0,08	0,10
PYR	4,72	4,35	4,24	3,87	0,06	0,07	0,07	0,09

¹⁾ Daten stammen aus der Versuchsreihe zum Einfluß der Ionenstärke auf die Sorption an HO10-HA

Tab. B/3: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption an HO10-FA ($c_{HS} = 500 \text{ mg/l}$)

pH-Wert	lgK _{DOC}			2 · s(lgK _{DOC})		
	pH 2,7	pH 5,9	pH 9,5	pH 2,7	pH 5,9	pH 9,5
FLUON	3,31	3,30	3,12	0,18	0,18	0,24
DBT	3,31	3,21	n.s.	0,18	0,21	
PHEN	3,46	3,45	3,01	0,14	0,15	0,30
ANTHR	3,56	3,47	3,03	0,13	0,14	0,28
4,4'-PCB	3,33	3,38	3,11	0,17	0,16	0,25
2-MP	3,82	3,64	3,18	0,10	0,12	0,22
9-MA	3,92	3,69	3,40	0,09	0,11	0,16
FLTH	4,17	3,91	3,39	0,08	0,09	0,16
PYR	4,30	4,09	3,51	0,07	0,08	0,13

Tab. B/4: Einfluß der Ionenstärke auf die Sorption an Roth-HA ($c_{HS} = 200 \text{ mg/l}$),
Sorptionskoeffizienten bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen sowie Mittelwert für
2 · s(lgK_{DOC})

NaCl-Konzentration	lgK _{DOC}				2 · s(lgK _{DOC})
	0,0012 mM	0,01 mM	0,05 mM	0,1 mM	Mittelwert
2-MN	3,44	3,25	3,25	3,64	0,37
BP	3,47	3,35	3,40	3,68	0,32
DPM	3,27	3,46	3,41	3,59	0,35
ACE	3,82	3,84	3,71	3,71	0,20
ACY	3,65	3,55	3,62	3,81	0,24
DBF	3,78	3,65	3,74	3,74	0,21
FLUO	3,73	3,80	3,95	3,62	0,20
STILB	4,18	4,27	4,23	4,17	0,12
FLUON	3,62	3,30	3,74	3,33	0,31
DBT	4,18	4,15	4,22	4,13	0,12
PHEN	4,27	4,23	4,31	4,22	0,12
ANTH	4,49	4,43	4,52	4,40	0,10
4,4'-PCB	4,76	4,75	4,78	4,83	0,09
2-MP	4,63	4,60	4,71	4,58	0,09
9-MA	4,82	4,77	4,90	4,70	0,09
FLTH	4,88	4,86	4,97	4,77	0,08
PYR	4,97	4,94	5,07	4,87	0,08

Tab. B/5: Einfluß der Ionenstärke auf die Sorption an HO10-HA ($c_{HS} = 500 \text{ mg/l}$),
Sorptionskoeffizienten bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen sowie Mittelwert für
 $2 \cdot s(\lg K_{DOC})$

NaCl-Konzentration	$\lg K_{DOC}$			$2 \cdot s(\lg K_{DOC})$
	0,0015 M	0,007 M	0,1 M	Mittelwert
FLUON	3,22	3,56	3,41	0,20
PHEN	3,56	3,65	3,48	0,13
ANTHR	3,62	3,66	3,56	0,12
4,4'-PCB	3,32	3,41	3,36	0,15
CAZ	3,43	3,32	3,11	0,15
DBT	3,38	3,47	3,37	0,16
2-MP	3,82	3,82	3,64	0,10
9-MA	3,99	4,05	3,85	0,08
FLTH	4,11	4,13	3,89	0,08
PYR	4,22	4,24	4,00	0,07

ANHANG C: Daten zum Einfluß der chemischen Eigenschaften des Sorptivs auf die Sorption

Tab. C/1: Sorptionskoeffizienten der Modellsorptive an gelösten Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft

Sorptiv	lgK _{ow}	lgK _{DOC} ±2s(lgK _{DOC})			
		H8-HA	H10-HA	HO10-HA ²⁾	HO10-FA
NAPH	3,30	3,25 ± 0,29	n.s. ¹⁾	n.s.	n.s.
2-MN	3,86	3,48 ± 0,19	n.s.	3,08 ± 0,26	n.s.
BP	3,98	3,63 ± 0,15	n.s.	2,99 ± 0,31	n.s.
DPM	4,14	3,57 ± 0,17	n.s.	3,06 ± 0,27	n.s.
ACY	3,94	3,84 ± 0,12	3,82 ± 0,24	3,22 ± 0,20	3,21 ± 0,25
ACE	3,92	3,68 ± 0,14	n.s.	3,19 ± 0,22	n.s.
DBF	4,12	3,79 ± 0,13	3,67 ± 0,32	3,11 ± 0,25	n.s.
FLUO	4,18	3,79 ± 0,13	3,67 ± 0,32	3,20 ± 0,21	n.s.
STILB	4,81	4,07 ± 0,09	3,92 ± 0,21	3,31 ± 0,18	n.s.
FLUON	3,58	3,75 ± 0,13	4,01 ± 0,18	3,56 ± 0,13	3,31 ± 0,21
DBT	4,38	4,09 ± 0,09	3,89 ± 0,21	3,47 ± 0,14	3,11 ± 0,30
PHEN	4,46	4,13 ± 0,09	4,03 ± 0,17	3,65 ± 0,11	3,18 ± 0,26
ANTHR	4,45	4,34 ± 0,08	4,22 ± 0,13	3,66 ± 0,11	3,36 ± 0,19
4,4'- PCB	5,33	4,57 ± 0,07	4,30 ± 0,12	3,41 ± 0,15	3,27 ± 0,22
CAZ	3,72	3,63 ± 0,15	4,11 ± 0,15	3,32 ± 0,17	n.s.
2-MP	4,86	4,49 ± 0,07	4,25 ± 0,13	3,82 ± 0,10	3,37 ± 0,19
9-MA	5,07	4,62 ± 0,07	4,44 ± 0,10	4,05 ± 0,08	3,63 ± 0,13
FLTH	5,16	4,67 ± 0,07	4,52 ± 0,10	4,13 ± 0,08	3,62 ± 0,13
PYR	5,18	4,76 ± 0,07	4,70 ± 0,08	4,24 ± 0,07	3,73 ± 0,12
BA	5,91	5,38 ± 0,06	5,31 ± 0,07	4,66 ± 0,07	4,33 ± 0,07

1) Für diese Verbindung wurde bei der eingesetzten Huminstoffkonzentration keine signifikante Abnahme der Konzentration des frei gelösten Sorptivs erhalten.

2) Bis auf den lgK_{DOC}-Wert für BA wurden die im Versuch zum Einfluß der Ionenstärke erhaltenen Werte verwendet. Der lgK_{DOC}-Wert für BA wurde innerhalb einer Versuchsreihe unter Verwendung der Lösungs-SPME bei einer Huminstoffkonzentration von 100 mg/l bestimmt.

Tab. C/2: Sorptionskoeffizienten der Modellsorptive an gelösten Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft

Sorptiv	lgK _{ow}	lgK _{Doc} ± 2s(lgK _{Doc})		
		Roth-HA	SV-Sed-HA	SV-OW-HA
NAPH	3,3	3,29 ± 0,37	n.s. ¹⁾	3,11 ± 0,23
2-MN	3,86	3,52 ± 0,24	n.s.	3,21 ± 0,20
BP	3,98	3,48 ± 0,26	n.s.	3,21 ± 0,20
DPM	4,14	3,56 ± 0,22	n.s.	3,08 ± 0,25
ACY	3,94	3,71 ± 0,18	3,84 ± 0,23	3,54 ± 0,12
ACE	3,92	3,67 ± 0,19	n.s.	3,28 ± 0,18
DBF	4,12	3,73 ± 0,17	3,70 ± 0,30	3,44 ± 0,14
FLUO	4,18	3,86 ± 0,14	3,69 ± 0,30	3,46 ± 0,14
STILB	4,81	4,29 ± 0,09	3,77 ± 0,27	3,57 ± 0,12
FLUON	3,58	3,74 ± 0,17	3,76 ± 0,27	3,65 ± 0,11
DBT	4,38	4,21 ± 0,10	4,00 ± 0,18	3,74 ± 0,10
PHEN	4,46	4,29 ± 0,09	4,08 ± 0,16	3,76 ± 0,10
ANTHR	4,45	4,42 ± 0,08	4,28 ± 0,12	3,99 ± 0,08
4,4'-PCB	5,33	4,71 ± 0,07	4,33 ± 0,12	3,81 ± 0,09
CAZ	3,72	3,64 ± 0,20	3,60 ± 0,36	3,53 ± 0,13
2-MP	4,86	4,59 ± 0,08	4,39 ± 0,11	4,03 ± 0,08
9-MA	5,07	4,86 ± 0,07	4,58 ± 0,09	4,17 ± 0,08
FLTH	5,16	4,86 ± 0,07	4,62 ± 0,09	4,30 ± 0,07
PYR	5,18	4,96 ± 0,07	4,75 ± 0,08	4,40 ± 0,07
BA	5,91	5,49 ± 0,06	5,31 ± 0,07	5,08 ± 0,06
n-C7	4,66	4,02 ± 0,22		
iso-C8	4,8	4,02 ± 0,25		
n-C8	5,18	4,34 ± 0,13		
n-C9	5,7	4,85 ± 0,15		
n-C10	6,2	5,30 ± 0,15		
n-C11	6,7	5,58 ± 0,28		

¹⁾ Für diese Verbindung wurde bei der eingesetzten Huminstoffkonzentration keine signifikante Abnahme der Konzentration des frei gelösten Sorptivs erhalten.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AED	Atomemissionsdetektion
CPMAS	cross-polarization magic angle spinning
D	Dalton
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DOM	gelöste organische Substanz (dissolved organic matter)
FA	Fulvosäure (fulvic acid)
FFF	field flow fractionation
FFFF	flow field flow fractionation
FID	Flammenionisationsdetektor
FQT	Fluoreszenzlöschungsmethode
FTIR	Fourier-Transform-Spektroskopie im infraroten Bereich
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HA	Huminsäure (humic acid)
HCB	Hexachlorbenzol
HPSEC	high pressure size exclusion chromatography
HS	Huminstoffe (humic substances)
ID	Innendurchmesser
IHSS	International Humic Substances Society
IS	Ionenstärke
LSER	linear solvation energy relationships
MALDI-TOF-MS	matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry
MG	Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
MWC	molecular weight cutoff
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
OC	organischer Kohlenstoff
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle

PDMS	Polydimethylsiloxan
PTFE	Polytetrafluorethylen
Py	Pyrolyse
ROSIG	Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Refraktäre Organische Säuren in Gewässern“
RP	reversed phase
SIM	selected ion monitoring
Skt	Skalenteile
SPME	solid-phase microextraction
SPy	simultane Pyrolyse/Methylierung
SV	Schwelvollert
TDLI	threshold desorbing laser intensity
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
UF	Ultrafiltration
UFZ	Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
XAD	Markenname für Amberlite®-Harze

Variablen

χ	Flory-Parameter
χ^s	entropische Komponente des Flory-Parameter
χ^h	enthalpische Komponente des Flory-Parameters
δ_x	Löslichkeitsparameter der Substanz x
ϵ_{280}	spezifischer Extinktionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 280 nm
$\Phi_{x,y}$	Volumenanteil der Substanz x in der Phase y
$\gamma_{x,y}$	Aktivitätskoeffizient der Substanz x in der Phase y
μ^*	chemisches Potential der reinen flüssigen Phase einer Substanz
ρ_x	Dichte der Substanz x
$\mu_{x,y}$	chemisches Potential der Substanz x in der Phase y
A	Peakfläche
$a_{x,y}$	Aktivität der Substanz x in der Phase y
C_{DOC}	Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff
C_{frei}	Konzentration des frei gelösten Anteils des Sorptivs in Wasser
C_{ges}	Gesamtkonzentration des Sorptivs in Wasser
C_{sorb}	Konzentration des sorbierten Anteils des Sorptivs in Wasser
$C_{x,y}$	Konzentration der Substanz x in der Phase y
D_x	Diffusionskoeffizient der Substanz x
f_{oc}	Gehalt an organischem Kohlenstoff
ΔH_V	molare Verdampfungsenthalpie
K_{DOC}	Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen der gelösten organischen Substanz und der Lösungsphase, bezogen auf den DOC-Gehalt
K_{DOM}	Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen der gelösten organischen Substanz und der Lösungsphase, bezogen auf den Gehalt an gelöster organischer Substanz
K_F	Verteilungskoeffizient eines Analyten zwischen dem Polymerfilm der SPME-Faser und einer wässrigen Lösung
K_{OC}	Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen der partikulären organischen Substanz und der Lösungsphase, bezogen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff
K_{OM}	Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen der partikulären organischen Substanz und der Lösungsphase, bezogen auf den Gehalt an organischer Substanz
K_{OW}	Verteilungskoeffizient einer Substanz im System n-Octanol/Wasser

m	Masse
$\overline{m}$	Mittelwert
$\dot{n}$	Stoffmengenfluß
R	universelle Gaskonstante
$r^2; R^2$	Bestimmtheitsmaß
$\overline{V}_x$	molares Volumen der Substanz x
s	empirische Standardabweichung
s_{rel}	relative empirische Standardabweichung
$s_{rel}(SPME)$	relative empirische Standardabweichung der Einzelwerte bei der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der SPME
$s_{rel}(x)$	relative empirische Standardabweichung der Größe x
S_x	Wasserlöslichkeit der Substanz x
T	Temperatur in K
V	Volumen
$x_{x,y}$	Molenbruch der Substanz x in der Phase y

Danksagung

Hiermit bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Insbesondere bei Frau B. Dommsch für die Durchführung der Säure-Base-Titrationen und die Hilfestellung in praktischen Belangen.
- bei Herrn Dr. M. Remmler, Frau Dr. K. Mackenzie und Herrn Dr. U. Roland für zahlreiche Tips und interessante Diskussionen sowie die Durchsicht dieser Arbeit.
- bei Herrn Dr. G. Hanschmann (UFZ) und Herrn Dr. U. Findeisen (Universität Leipzig) für die Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen.
- bei Frau D. Sonntag, Sektion Analytik des UFZ, für die Durchführung der Elementaranalysen.
- bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Gewährung des Promotionsstipendiums.

Lebenslauf

Name: Anett Georgi
Geburtsdatum: 26. Mai 1971
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)
Familienstand: ledig

Schul Ausbildung

9 / 1977 - 6 / 1985 Allgemeinbildende Oberschule Karl-Marx-Stadt
9 / 1985 - 6 / 1989 Erweiterte Oberschule Karl-Marx-Stadt / Abitur

Studium

9 / 1989 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Leipzig
7 / 1991 Diplom-Vorprüfung
10 / 1993 Diplom-Hauptprüfung
11 / 1993 - 7 / 1994 Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema:
Enantiomerentrennung von Naturstoffen mit Hilfe der
HPLC und Kapillarzonen elektrophorese (CZE)
unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Werner
9 / 1994 - 9 / 1997 Anfertigung der vorliegenden Dissertation

A. Georgi

Leipzig, den 29. September 1997

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse
zur Dissertation

Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig
eingereicht von

Diplom-Chemikerin **Anett Georgi**

im September 1997

Angefertigt am Institut für Analytische Chemie der Universität Leipzig
und am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Einleitung und Problemstellung

Sorptionsprozesse an Huminstoffen beeinflussen maßgeblich den Transport und das Verhalten von Xenobiotika in der Umwelt. Während die Sorption an den partikulären Huminstoffen in Böden oder Sedimenten eine Rückhaltung des Schadstoffs am Kontaminationsort bewirkt, führt die Sorption an gelösten Huminstoffen in Poren-, Grund- und Oberflächenwässern zu einer erhöhten scheinbaren Wasserlöslichkeit und damit zu einer verstärkten Ausbreitung von hydrophoben Schadstoffen. Sowohl die Sorption an Böden und Sedimenten als auch an gelösten Huminstoffen kann mit einer Reduzierung der Bioverfügbarkeit und der Toxizität von Schadstoffen verbunden sein.

Kenntnisse über die Verteilungsprozesse zwischen den verschiedenen Kompartimenten besitzen deshalb für die Abschätzung des Verhaltens von Schadstoffen in der Umwelt wie auch für die Ausarbeitung von Sanierungsstrategien eine große Bedeutung. Während für die partikuläre organische Substanz in Böden und Sedimenten eine Reihe von Modellen zur Vorausberechnung von Sorptionskoeffizienten organischer Verbindungen vorgeschlagen wurden und sich in der Diskussion befinden, ist diese Aufgabe für die gelöste organische Substanz bisher nur in wenigen Arbeiten aufgegriffen worden.

Zum einen ist die Frage nach der mechanistischen Basis der Sorption an gelösten Huminstoffen noch unzureichend geklärt. Die Vorstellungen reichen von einer

Verteilung des Sorptivs zwischen Wasser und mizellartigen Strukturen innerhalb der gelösten Huminstoffe bis hin zu spezifischen Wechselwirkungen des Sorptivs mit definierten Sorptionsplätzen des Huminstoffs. Zum anderen sind als Ausgangspunkt wie auch als Überprüfungskriterium für jedes Modell experimentell bestimmte Sorptionskoeffizienten für eine möglichst große Zahl von Verbindungen unerlässlich. Die Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen stellt jedoch eine anspruchsvolle analytische Aufgabe dar, und die bisher verwendeten Methoden werden hinsichtlich ihrer Richtigkeit teilweise immer noch kontrovers diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit sollte das Sorptionsverhalten gelöster Huminstoffe gegenüber hydrophoben organischen Verbindungen näher charakterisiert werden. Die Bearbeitung dieses Themas umfaßte die Erarbeitung und Optimierung einer Methode zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten Huminstoffen auf Basis der Festphasenmikroextraktion (SPME), Untersuchungen zum Mechanismus der Sorption von hydrophoben Sorptiven an Huminstoffen sowie zum Einfluß der chemischen Eigenschaften des Sorptivs und der strukturellen Eigenschaften des Huminstoffs auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes.

Neben natürlichen Huminstoffen aquatischer und terrestrischer Herkunft sowie einer kommerziellen Huminsäure wurden die anthropogenen Huminstoffe der Braunkohleschmelwasserdeponie Schwelvollert (Sachsen-Anhalt) in die Untersuchungen einbezogen.

Die Auswahl der Modellsorptive erfolgte einerseits im Hinblick auf ihre ökotoxikologische Bedeutung wie auch in bezug auf die Klärung mechanistischer Fragestellungen. Zu den untersuchten Verbindungen gehören Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und deren Methylderivate sowie der benzoannelierten Heterozyklen, der polychlorierten Biphenyle (PCB), der Diarylalkane und der Alkane.

Ergebnisse und Diskussion

1. Bestimmung der Sorptionskoeffizienten von hydrophoben Verbindungen an gelösten Huminstoffen

Es konnte erstmals gezeigt werden, daß die Methode der Festphasenmikroextraktion (SPME) sowohl im Headspace- als auch im Lösungs-Extraktionsmodus geeignet ist, um in Gegenwart gelöster Huminstoffe die Verteilung eines Sorptivs zwischen frei gelöstem und sorbiertem Zustand zu quantifizieren. Die Vorteile der Methode bestehen darin, daß mit einem geringen Arbeitsaufwand gleichzeitig für eine große Anzahl von Verbindungen Sorptionskoeffizienten

bestimmt werden können. Die Methode ist für ein relativ breites Spektrum an hydrophoben Sorptiven anwendbar, wobei die Lösungs-SPME im Gegensatz zur Headspace-Variante ebenfalls für schwerflüchtige Analyten geeignet ist. Die Headspace-SPME bietet den Vorteil, daß sie auch für Proben mit extremen pH-Werten sowie für Lösungen mit stark hydrophoben makromolekularen Inhaltstoffen eingesetzt werden kann.

2. Einfluß der Konzentrationen von Sorptiv und Huminstoff sowie der Milieubedingungen auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes

Am Beispiel des Phenanthrens wurde die Sorptionsisotherme an einer gelösten kommerziellen Huminsäure bis zur maximal erreichbaren Beladung ausgedehnt, bei der die frei gelöste Sorptivkonzentration nahezu den Wert der Wasserlöslichkeit des Phenanthrens erreicht hatte. Ausgehend von einer Phenanthrenbeladung der Huminsäure von 0,006 Ma% bis zur maximalen Beladung von 1,1 Ma% wurde eine lineare Sorptionsisotherme beobachtet. Die Konzentration der gelösten Huminstoffe besitzt offenbar keinen drastischen Einfluß auf deren Sorptionspotential. Im Konzentrationsbereich von 10 mg/l bis 2 g/l wurde für die Sorption von Pyren an der kommerziellen Huminsäure ein nahezu konstanter Sorptionskoeffizient erhalten. Versuche bei verschiedenen Konzentrationen aquatischer Huminstoffe natürlicher und anthropogener Herkunft ergaben ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den Sorptionskoeffizienten der PAK. Diese Ergebnisse liefern keinen Hinweis auf eine begrenzte Anzahl von bevorzugten Sorptionsplätzen für PAK und sind mit einem Verteilungsmodell vereinbar.

Ein Absinken des pH-Wertes bewirkte für alle untersuchten Huminstoffe eine Erhöhung der Sorptionskoeffizienten von unfunktionalisierten PAK. Dies ist durch die Abnahme der Polarität der Huminstoffe infolge der zunehmenden Protonierung der phenolischen OH-Gruppen und der Carboxylgruppen zu erklären, wobei ein zusätzlicher sorptionsfördernder Effekt durch das Vorliegen einer stärker geknäulten Huminstoffkonformation bei saurem pH-Wert denkbar ist. Für den relativ engen pH-Bereich natürlicher Systeme ist der Einfluß dieses Parameters auf die Sorption unfunktionalisierter Verbindungen jedoch von untergeordneter Bedeutung. Die Erhöhung der Ionenstärke (NaCl-Zusatz) in der Lösung führte im Fall einer aquatischen Huminsäure zu einem Absinken der Sorptionskoeffizienten der PAK, während die Sorption an einer kommerziellen Huminsäure durch diesen Parameter nicht signifikant beeinflusst wurde. Die Wirkung von pH-Wert und Ionenstärke auf das Sorptionspotential der Huminstoffe ist nicht einheitlich. Sie wird offenbar durch deren strukturelle Eigenschaften bestimmt.

3. Einfluß der strukturellen Eigenschaften der Huminstoffe auf deren Sorptionspotential

Die untersuchten Huminstoffe unterschiedlicher Herkunft, die eine natürliche aquatische Humin- sowie Fulvosäure, verschiedene aus Böden extrahierte Huminsäuren, anthropogene Humin- und Fulvosäuren aus dem Wasser und dem Sediment der Schwelwasserdeponie sowie eine kommerzielle Huminsäure umfaßten, wiesen deutliche Unterschiede in ihrem Sorptionspotential gegenüber hydrophoben Sorptiven auf. Die anthropogenen Huminstoffe aus dem Tiefenwasser der Schwelwasserdeponie besitzen dabei ein wesentlich stärkeres Sorptionspotential als aquatische Huminstoffe natürlichen Ursprungs.

Durch die Gegenüberstellung von Sorptionseigenschaften und Strukturparametern der Huminstoffe unterschiedlichen Ursprungs wurde der Frage nachgegangen, welche Strukturbereiche bzw. Eigenschaften der Huminstoffe für deren Sorptionsverhalten verantwortlich sind. Die strukturelle Charakterisierung der Huminstoffe erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse, der Säure-Base-Titration sowie der UV- und ^1H -NMR-Spektroskopie. Daneben wurde die matrixunterstützte Laser-desorptions-Massenspektroskopie auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen untersucht. Diese Methode erwies sich jedoch insgesamt als wenig aussagekräftig für Huminstoffe.

Für Pyren, das als Modellsorptiv für PAK ausgewählt wurde, konnten Korrelationen zwischen den Sorptionskoeffizienten und den Maßzahlen für die Polarität der Huminstoffe (Gehalt an sauren funktionellen Gruppen, O/C- , $(\text{O+N+S})/\text{C-}$ bzw. H/O- Elementverhältnis) sowie deren Aromatizität (spezifischer Extinktionskoeffizient bei 280 nm; relative Signalintensität für aromatische Protonen im ^1H -NMR Spektrum) erhalten werden. Dabei wird die Sorption von Pyren durch eine geringe Polarität und eine hohe Aromatizität des Huminstoffs gefördert. Während die Gegenüberstellung der Sorptionskoeffizienten für Pyren und der einzelnen Strukturparameter der Huminstoffe nur mäßige Korrelationen ergibt, wird bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Aromatizität und der Polarität innerhalb einer multiplen Korrelation das Sorptionspotential der Huminstoffe überraschend gut beschrieben. Für die Sorptionskoeffizienten von Pyren an den Huminstoffen natürlicher und anthropogener Herkunft sowie der kommerziellen Huminsäure wurde eine starke Korrelation mit den Extinktionskoeffizienten bei 280 nm und den H/O- Verhältnissen der Huminstoffe erhalten ($r^2=0,97$; $n=11$). Dieses Ergebnis spricht zum einen für einen ähnlichen Mechanismus der Sorption von PAK an Huminstoffen - ungeachtet deren unterschiedlicher Herkunft. Zum anderen liefert es einen Hinweis dafür, daß die für die Sorption von PAK verantwortlichen Bereiche in Huminstoffen durch

aromatische Strukturen gebildet werden und das Sorptionspotential eines Huminstoffs durch deren Anteil sowie Substitutionsgrad bestimmt wird.

4. Einfluß der chemischen Eigenschaften des Sorptivs auf die Sorption

Um der Frage nachzugehen, ob zwischen PAK und den aromatischen Strukturen in Huminstoffen spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen vorliegen, wurde überprüft, ob die Sorptionskoeffizienten für PAK an einer Huminsäure mit hoher Aromatizität hinlänglich mit Hilfe eines Löslichkeitsparameterkonzeptes beschrieben werden können. Das auf der Flory-Huggins-Theorie sowie der Scatchard-Hildebrand-Gleichung für reguläre Lösungen beruhende Konzept erlaubt die Vorausberechnung der Sorptionskoeffizienten beliebiger Sorptive anhand der Löslichkeitsparameter von Sorptiv und Huminstoff sowie des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und des molaren Volumens des Sorptivs unter der Voraussetzung, daß unspezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen Sorptiv und Huminstoff vorliegen. Als Referenzsorptive zur Bestimmung des Löslichkeitsparameters der Huminsäure wurden n-Alkane verwendet, da diese ausschließlich zu unspezifischen Wechselwirkungen befähigt sind. Die Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten Sorptionskoeffizienten der PAK und den anhand des Löslichkeitsparameterkonzeptes berechneten Werten zeigt, daß die Affinität zwischen PAK und Huminstoffen auf der Basis unspezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen erklärt werden kann und spricht gegen einen signifikanten Beitrag von spezifischen Wechselwirkungen (wie Charge-Transfer-Wechselwirkungen) zur Sorption von PAK an Huminstoffen.

Innerhalb der Substanzklasse der PAK wurden an allen untersuchten Huminstoffen Korrelationen zwischen den Sorptionskoeffizienten (K_{DOC}) der Verbindungen und ihren Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) gefunden. Carbazol und Fluorenol weisen an den meisten Huminstoffen höhere Sorptionskoeffizienten auf als Vertreter der unfunktionalisierten PAK mit gleicher Hydrophobie. Für diese Verbindungen liegen möglicherweise spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, mit den Huminstoffen vor.

Für die nichtkondensierten mehrkernigen Arene, trans-Stilben und 4,4'-Dichlorbiphenyl (4,4'-PCB), wurden vor allem an den wenig sorptionsaktiven Huminstoffen deutlich geringere Sorptionskoeffizienten ermittelt, als die K_{DOC} - K_{OW} -Korrelation für PAK erwarten ließ. Je polarer der Huminstoff ist, um so schlechter gelingt es offenbar, Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen innerhalb einer K_{DOC} - K_{OW} -Korrelation zu vereinigen, selbst wenn es sich dabei um Verbindungen handelt, für die keine spezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit den Huminstoffen zu erwarten sind. Für die stark funktionalisierten aquatischen

Huminstoffe natürlichen Ursprungs erscheinen substanzklassenübergreifende Korrelationen zwischen den Sorptionskoeffizienten und den K_{OW} -Werten der Sorptive, wie sie beispielsweise für die Beschreibung der Sorption an Boden vorgeschlagen wurden, nicht sinnvoll.

Im Gegensatz dazu liefern Vertreter der PAK und 4,4'-PCB selbst im Fall der wenig sorptionsaktiven, stärker polaren Huminstoffe bei Anwendung des Löslichkeitsparameterkonzeptes annähernd gleiche Werte für den Löslichkeitsparameter des Huminstoffs. Das heißt, das Sorptionsverhalten der Verbindungen kann mit Hilfe dieses Konzeptes zur Vorausberechnung von Sorptionskoeffizienten, das im Gegensatz zu den rein empirischen K_{DOC} - K_{OW} -Korrelationen thermodynamisch fundiert ist, gut beschrieben werden. Als Erklärung für den Erfolg des modifizierten Flory-Huggins-Konzeptes ist anzusehen, daß beide Triebkräfte der hydrophoben Sorption - die Phobie zwischen Sorptiv und Wasser wie die Affinität zwischen Sorptiv und Sorbens - explizit berücksichtigt werden.

5. Reversibilität der Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Sorptiven und gelösten Huminstoffen

An Ansätzen einer gelösten Modellhuminsäure mit radioaktiv markierten PAK wurden nach Kontaktzeiten von bis zu einer Woche mit Hilfe der Festphasenextraktion Desorptionsuntersuchungen durchgeführt. Diese zeigen, daß die sich innerhalb kurzer Zeiträume unter abiotischen und anaeroben Bedingungen ausbildenden Wechselwirkungen zwischen PAK und Huminstoffen als weitgehend reversibel betrachtet werden können. Demnach besitzen PAK nur eine geringe chemische Reaktivität gegenüber Huminstoffen.

Nach einer hydrothermalen Behandlung äquilibrierter Modellansätze von drei Huminsäuren verschiedener Herkunft wurde für die Mehrzahl der unfunktionalisierten sowie heterozyklischen PAK keine Festlegung an den Huminstoffen beobachtet. Für Acenaphthylen, das eine isolierte, reaktive Doppelbindung besitzt, liegen allerdings Hinweise auf die Ausbildung von irreversiblen Wechselwirkungen vor.

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Sanierungsforschung
Permoserstraße 15
D-04318 Leipzig
Telefon 0341/235-2220
Telefax 0341/235-2492