UFZ-UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

UFZ-Bericht

Nr. 37/2000 Dissertation

Anthropogene Huminstoffe als Sorbenzien und Reagenzien zur Immobilisierung von organischen Schadstoffen in Grundwässern

Gerd Ulrich Balcke

ISSN 0948-9452

Anthropogene Huminstoffe als Sorbenzien und Reagenzien zur Immobilisierung von organischen Schadstoffen in Grundwässern

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 Diplom-Chemiker **Gerd Ulrich Balcke,**
geboren am 17.12.1969 in Gardelegen

Angenommen aufgrund der Gutachten von:

Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke
Prof. Dr. Peter Grathwohl
Prof. Dr. Werner Engewald

Tag der Verleihung: 18. September 2000

Gerd Balcke

Anthropogene Huminstoffe als Sorbenzien und Reagenzien zur Immobilisierung von organischen Schadstoffen in Grundwässern

Universität Leipzig, Dissertation

147 Seiten, 41 Abbildungen, 36 Tabellen, 154 Literaturangaben

Referat:

In der vorliegenden Arbeit wurden Grundlagen für ein neues Verfahren zur Reinigung von mit hydrophoben organischen Verbindungen kontaminierten Grundwässern erforscht. Das Verfahren nutzt in flüssiger Form in einen Aquifer injizierte und dort niedergeschlagene Huminstoffe als permeable Sorptions- und Reaktionsbarriere im Untergrund. Anhand von Batch- und Säulenversuchen wird die prinzipielle Durchführbarkeit des Verfahrens dargestellt. Es wurden strukturelle Eigenschaften von Huminstoffen hinsichtlich ihres Sorptionsverhaltens gegenüber Oberflächen von Aquifermaterialien verglichen. Die Arbeit beinhaltet Untersuchungen zum Sorptionsmechanismus von hydrophoben Verbindungen an gelösten und partikulären Huminstoffen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1996 bis April 2000 am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke** und Herrn **Dr. habil. J. Pörschmann** angefertigt. Das Projekt wurde durch das Sächsische Hochschulsonderprogramm (HSP) gefördert.

Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke, Herrn Dr. habil. J. Pörschmann und Herrn Prof. Dr. W. Engewald danke ich im besonderen Maße für die Überlassung des Themas, die intensive Betreuung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhalt

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG 1

1.1. Verfahrensgrundlage 1

1.2. Aktuelle Grundwassersanierungskonzepte im Vergleich 2

1.3. Innovation des Verfahrens 3

1.4. Strukturierung der Arbeit 4

2. THEORETISCHER TEIL 6

2.1. Struktur, Gewinnung und Eigenschaften von Huminstoffen 6

2.2. Aquifere 9

2.2.1. Definition, Struktur und Textur 9

2.2.2. Stofftransport im porösen Medium 11

2.2.2.1. Hydraulische Parameter 11

2.2.2.2. Transport gelöster Schadstoffe 13

2.3. Mineraloberflächen als Sorbenzien 16

2.3.1. Einfluß der Größe der Mineraloberfläche auf die Sorption 16

2.3.2. Einfluß der Ladung von Mineraloberflächen auf die Sorption geladener Spezies 17

2.3.2.1. Der isomorphe Ersatz 17

2.3.2.2. Die Hydrolyse der Mineraloberflächen 17

2.3.2.3. Die Adsorption geladener Spezies aus der angrenzenden Lösung 20

2.4. Die Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen 21

2.4.1. Mechanistische Vorstellungen – Elektrostatische Anziehung, Oberflächenkomplexe und hydrophobe Sorption 21

2.4.1.1. pH-Abhängigkeit der Huminstoffsorption 21

2.4.1.2. Abhängigkeit der Huminstoffsorption von der Ionenstärke und der Anwesenheit polyvalenter Kationen 22

2.4.1.3. Elektrostatische Anziehung als Sorptionsmechanismus 24

2.4.1.4. Nichtcoulombsche Wechselwirkungen und strukturelle Einflüsse auf die Huminstoff-sorption 24

2.4.1.5. Konformation und Huminstoffsorption 25

2.4.1.6. Sorptionsisothermen und preferentielle Sorption 26

2.4.2. Desorptionshysteresen 28

2.5. Die Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an Huminstoffen 29

2.5.1. Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an Huminstoffen 29

2.5.2. Das Verteilungsmodell 29

2.5.3. Abweichungen vom Verteilungsmodell 31

2.5.3.1. Heterogenität der organischen Bodensubstanz 32

2.5.3.2. Diffusion und Desorptionshysteresen 33

2.5.3.3. HOC-Sorption an anorganischen Matrizes 35

2.5.3.4. Die Bildung von „Bound Residues" 37

2.5.4. Einfluß des Huminstoffzustands auf dessen Sorptionsvermögen 38

3. EXPERIMENTELLER TEIL 39

3.1. Sorption von Huminstoffen an modifizierten und nativen Oberflächen ausgewählter Aquifermaterialien 39

3.1.1. Ausgewählte Aquifermaterialien 39

3.1.1.1. Vorbehandlung 42

3.1.1.2. Charakterisierung 43

3.1.2. Verwendete Huminstoffe 46

3.1.3. Batch-Versuche 47

3.1.3.1. Einfluß der Imprägnierung auf die Sorption von Huminstoffen an silikatischen Oberflächen . 47

3.1.3.2. Einfluß des Feinstkornanteils auf die Sorption von Huminstoffen 47

3.1.3.3. pH-Abhängigkeit der Oberflächenimprägnierung und Auswirkungen auf die Huminstoffsorption 47

3.1.3.4. Mechanistische Untersuchungen zur Sorption von $Fe(OH)_3$ an einer Sandoberfläche 48

3.1.3.5. Flockulierung von Roth-Huminsäure mit verschiedenen Metallsalzniederschlägen 48

3.1.3.6. Sorption verschiedener Metallsalzniederschläge an einer Sandoberfläche 51

3.1.4. Säulenversuche 51

3.1.4.1. Versuchsapparatur und –aufbau 52

3.1.4.2. Eisenhydroxid-Beschichtungsprozeduren 53

3.1.4.3. Versuchsschema 53

3.1.4.4. Analytik 54

3.2. Einfluß der Huminstoffstruktur auf die Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen 54

3.2.1. Versuchsbeschreibung 54

3.2.2. Materialien 54

3.2.3. Methoden zur Charakterisierung der Huminstoffe 55

3.2.4. Eigenschaften der Huminstoffe 57

3.2.5. Methoden zur Charakterisierung der Sorption 59

3.2.6. Durchführung der Sorptionsexperimente 62

3.3. Versuche zur Stabilität von Fe(III)-Huminstoff-Coatings unter anaeroben Bedingungen 62

3.3.1. Versuchsbeschreibung 62

3.3.2. Materialien und Versuchsaufbau 63

3.3.3. Versuchsdurchführung 65

3.3.4. Analytik 65

3.4. Huminstoffe als Schadstoffsenke 68

3.4.1. Langzeitwechselwirkungen zwischen gelösten Huminstoffen und PAK 68

3.4.1.1. Chemikalien und Materialien 69

3.4.1.2. Durchführung des Experiments 71

3.4.2. Ein Vergleich des Sorptionsvermögens gelöster und partikulärer Huminstoffe 72

3.4.3. Schadstoffimmobilisierung im Säulenversuch 75

3.4.3.1. Auswahl der Schadstoffe 75

3.4.3.2. Versuchsdurchführung und Analytik 76

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION 78

4.1. Verfahrensentwicklung zur Huminstoffixierung unter Aquiferbedingungen 78

4.2. Sorption von Huminstoffen an modifizierten und nativen Oberflächen ausgewählter Aquifermaterialien 83

4.2.1. Batch-Experimente 84

4.2.1.1. Einfluß der Imprägnierung auf die Sorption von Huminstoffen an silikatischen Oberflächen . 85

4.2.1.2. Einfluß des Feinstkornanteils auf die Sorption von Huminstoffen 85

4.2.1.3. pH-Abhängigkeit der Oberflächenimprägnierung und Auswirkungen auf die Huminstoffsorption 87

4.2.1.4. Mechanistische Untersuchungen zur Sorption von $Fe(OH)_3$ an einer Sandoberfläche 89

4.2.1.5. Flockulierung von Roth-Huminsäure mit verschiedenen Metallsalzniederschlägen 90

4.2.1.6. Sorption verschiedener Metallsalzniederschläge an einer Sandoberfläche 91

4.2.2. Säulenexperimente 92

4.3. Einfluß der Huminstoffstruktur auf die Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen 97

4.4. Stabilität von Fe(III)-Huminstoff-Coatings unter anaeroben Bedingungen 102

4.4.1. Die Rolle von Phosphat bei der Speziierung von Eisen 103

4.4.2. Phosphatlimitierung 104

4.4.3. Einfluß anderer potentieller Elektronenakzeptoren 107

4.4.4. Mobilisierung sorbierter Huminstoffe bei der Reduktion von Eisen 108

4.5. Huminstoffe als Schadstoffsenke 109

4.5.1. Langzeitwechselwirkungen zwischen gelösten Huminstoffen und PAK 109

4.5.1.1. Sorption an der Glaswand 110
4.5.1.2. Verhalten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit 112
4.5.1.3. Verhalten in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration 116
4.5.2. Ein Vergleich des Sorptionsvermögens gelöster und partikulärer Huminstoffe 118
4.5.3. Schadstoffimmobilisierung im Säulenversuch 125
4.5.3.1. Vergleich von Retardationsfaktoren zwischen den einzelnen Huminstoff-beschichtungsverfahren 128
4.5.3.2. Vergleich zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Retardationsfaktor 130

5. ZUSAMMENFASSUNG 132

6. AUSBLICK 135

7. LITERATURVERZEICHNIS 137

ANHANG

A: Charakterisierung einer ROMONTA-Huminsäure,
Modellierung der Ionenspeziation Fe-Citrat/ $Fe(OH)_3$
B: Untersuchungen zur reduktiven Remobilisierung von Fe
C: Langzeitversuch zum Sorptionsverhalten von PAK an gelösten Huminsäuren

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AIF	**A**rbeitsgemeinschaft **i**ndustrieller **F**orschungsvereinigungen „Otto-von-Guericke“ e.V.
BET	**B**runauer-**E**mmett-**T**eller- Bestimmung der spezif. Oberfläche
BTX	**B**enzen-, **T**oluen-, **X**ylol-Fraktion eines Schadstoffgemisches
CKW	**C**hlor**k**ohlen**w**asserstoff
DOC	**D**issolved **O**rganic **C**arbon = gelöster organischer Kohlenstoff
EPS	**E**xtrazelluläre **P**olymere **S**trukturen
ESCA	**E**lektronen**s**pektroskopie zur **c**hemischen **A**nalyse
FQT	**F**luoreszenz**q**uench**t**echnik
GC/MS	**G**as**c**hromatographie/ **M**assen**s**pektrometrie
GPC	**G**el**p**ermeation**s**chromatographie
GWL	**G**rund**w**asser**l**eiter
HA	**H**umic **A**cid = Huminsäure
HOC	**H**ydrophobic **O**rganic **C**ompounds = hydrophobe org. Verbindung
HS	**H**umin**s**toff
IC	**I**onen**c**hromatographie
ICP-AES	**I**on **C**oupled **P**lasma – **A**tomic **E**mission **S**pectroscopy
IHSS	**I**nternational **H**umic **S**ubstance **S**ociety
IS	**I**onen**s**tärke
LC	**L**iquid **C**hromatographie = Flüssigchromatographie
LSC	**L**iquid **S**cintillation **C**ounting = Flüssigscintillationsmessung
MM	**M**ineralsalz**m**edium
M_w	massebezogenes gewichtetes Molmassenmittel
MWCO	**M**olecular **W**eight **C**ut-**O**ff = nomineller Größenausschluß bei UF-Membranen
Nd.	**N**ie**d**erschlag
NMR	**N**uclear **M**agnetic **R**esonance = Kernspinresonanz
NOM	**N**atural **O**rganic **M**atter – Natürliche Organische Substanz
NWE	**N**ormal**w**asserstoffelektrode
OC	**O**rganic **C**arbon = organischer Kohlenstoff
PAK	**P**olycyclischer **A**romatischer **K**ohlenwasserstoff
pH_{zpc}	**pH** of **Z**ero **P**oint **C**harge = pH ohne Oberflächenladung
PV	**P**oren**v**olumen
QSAR	**Q**uantitative **S**tructure-**A**ctivity **R**elationship = Struktur-Eigenschafts-Beziehung
RFA	**R**öntgen**f**luoreszenz**a**nalyse
SIM	**S**elected **I**on **M**onitoring
SOM	**S**orbed **O**rganic **M**atter = sorbierte organische Substanz
SPE	**S**olid **P**hase **E**xtraction = Festphasenextraktion
SPME	**S**olid **P**hase **M**icro **E**xtraction = Festphasenmikroextraktion
TC	**T**otal **C**arbon = Gesamtkohlenstoff
UF	**U**ltra**f**iltration
US	**U**ltra**s**chall
XAD	Adsorberharze auf Polyvinylbenzenbasis
XRD	**X**-**R**ay **D**iffraction = Röntgenbeugung

Variablen

Symbol	Bezeichnung	Einheit	
δ	spezifische Oberflächenladung	C/m^2	
Ψ	Oberflächenpotential	V	
ν_i	Aktivitätskoeffizient einer Verbindung i	1	
α	Dispersivität	cm	*
$\Theta_{(e)}$	Porosität, Index e: effektive Porosität	1	
ρ	Materialdichte	kg/m^3	
ρ^*	Dichte des porösen Mediums	kg/m^3	
β	Extinktionskoeffizient	cm^2/mol	
$\varepsilon_{(0)}$	Dielektrizitätskonstante einer verdünnten Lösung (Index 0: des Vakuums)	$C^2/J/m$	
μ	dynamische Viskosität	Pa·s	
$1/\kappa$	Debyesche Länge	nm	*
A	Senktrecht zum Fließvektor orientierte Fäche	m^2	*
$A^{St(HS)}$	Peakflächeneinheiten eines HOC nach Extraktion aus einem Standard und einer Huminstofflösung	-	
b	Parameter der maximalen Beladung der Langmuir-Isotherme	mg/kg	*
c	molare Konzentration	mol/L	
C	Permeabilität	cm^2	
D	Dispersionskoeffizient	cm^2/s	
D^*	Diffusionskoeffizient	cm^2/s	
F	Faraday-Konstante	C/mol	
$f_{OC/\,Mineral}$	Massenanteil an organischem Kohlenstoff /Mineral	1	
g	Erdbeschleunigung	m/s^2	
h	Höhendifferenz zwischen Zulauf und Beobachtungsort eines Aquifersegments	m	
I	Ionenstärke	mol/L	
I	Signalintensität	-	
$K_{(S,F,D)OC}$	Verteilungskoeffizient einer organischen Verbindung zwischen zwei Phasen, normiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff; Index S: in sorbierter, Index F: in flockulierter, Index D: in gelöster Form	L/kg	
$K_a^{(s)}$	Säuredissoziationskonstante (einer Oberflächengruppe: Index s)	$(mol/L)^z$	
K_d	Verteilungskoeffizient einer organischen Verbindung zwischen zwei Phasen	1	
k_f	Hydraulische Leitfähigkeit	cm/s	*
K_L	Affinitätsparameter der Langmuir-Isotherme	L/mg	*
$K_{Mineral}$	Verteilungskoeffizient einer organischen Verbindung zwischen zwei Phasen, normiert auf den Gehalt an Mineral	L/kg	
m	Masse	kg	
M_W	Massenbezogenes gewichtetes Molmassenmittel	g/mol	*
$n_{F(D)}$	Feundlich-Parameter der Adsorption: F, der Desorption: FD	1	
P	Wahrscheinlichkeit	-	
R	Retardationsfaktor	-	
Q	Volumenstrom	m^3/h	*
R	Regressionskoeffizient	-	
A_{BET}	spezifische Oberfläche	m^2/g	*
$s_{(rel)}$	Standardabweichung, Index rel: relative Standardabweichung	-	
S_i	Konzentration einer sorbierten Spezies im Sediment	mol/kg	
t	Student-t-Test-Parameter	-	
t	Zeit	s	
u	Abstandsgeschwindigkeit eines idealen Tracers	m/s	
u_F	Filtergeschwindigkeit	m/s	
u_i	Abstandsgeschwindigkeit einer Komponente i	m/s	
x	Abstand zwischen Zulauf und Beobachtungsort eines Aquifersegments	m	
x/m	Beladungsgrad nach Langmuir	mg/kg	*
z	Valenz eines Ions	-	

*gebräuchliche Maßeinheiten

1. Einleitung und Zielsetzung

Diese Arbeit wurde mit dem Ziel angefertigt, die Grundlagen für ein In-situ-Verfahren zur Reinigung von mit hydrophoben organischen Verbindungen (HOC, engl. hydrophobic organic compounds) kontaminierten Grundwässern zu entwickeln.

Da viele organische Verbindungen unter Bedingungen, wie sie häufig in kontaminierten Aquifers vorkommen (Mangel an Elektronenakzeptoren, Nährstofflimitierung, langsamer Stoffaustausch), auf biologischem Wege nicht, zu langsam oder nur unvollständig abgebaut werden, wandern sie mit dem Grundwasserstrom und breiten sich aus.

Anstelle eines biologischen Abbaus können HOC durch Sorption an und Reaktion mit der Aquifermatrix an ihrer Ausbreitung im Grundwasser gehindert werden.

Huminstoffe (HS) sind für ihr Sorptions- und Reaktionspotential gegenüber HOC bekannt. Aufbauend auf den Befunden von Karickhoff und Chiou werden in der Literatur vielfach lineare Beziehungen zwischen der Hydrophobie eines Schadstoffs (Octanol-Wasser-Koeffizient, reziproke Wasserlöslichkeit) und dem Ausmaß der Assoziation mit der sorbierten organischen Substanz (SOM, engl. sorbed organic matter) beschrieben [Karickhoff 1979], [Chiou 1979]. Als Triebkraft für diesen reversiblen Verteilungsprozeß wird die Unverträglichkeit der HOC mit Wasser verantwortlich gemacht.

Gebundene Reste (engl. bound residues) sind Ausdruck irreversibler Wechselwirkungen. Sie werden v.a. beim Kontakt von HS mit Aminen und Phenolen beobachtet, treten aber auch bei mikrobiologisch metabolisierten PAK auf [Kästner 1995], [Lenke 1999], [Bollag 1999]. HS spielen eine derzeit noch unzulänglich verstandene Rolle im Elektronentransport zwischen den Redoxpartnern in Redoxreaktionen.

1.1. Verfahrensgrundlage

Die vorliegende Arbeit hatte zum Anliegen, ein Verfahren zu entwickeln, das die hohe Sorptionsaffinität von HOC zur sorbierten organischen Substanz eines Aquifers methodisch ausnutzt. Das Verfahrensziel ist, eine größere Retardation gelöster HOC am Aquifermaterial durch Erhöhung des Gehalts an SOM zu erreichen. Hierfür sollen, nach einem Imprägnierungsschritt, gelöste anthropogene kohlestämmige Huminstoffe über Injektionsbrunnen in den Aquifer verbracht werden. Der Begriff anthropogen bedeutet hier, dass bei der industriellen Gewinung der zu verwendenden Huminstoffe auf deren Struktur hinsichtlich ihrer Sorptionseigenschaften Einfluß genommen wird.

Aufgrund der Tatsache, dass bei umweltrelevanten pH-Werten viele anorganische Aquifermaterialien als auch die HS negative Oberflächenladungen bzw. „bulk"-Ladungen tragen, macht sich eine Imprägnierung der Matrizes mit Niederschlägen mit positiver Oberflächenladung erforderlich. Ziel dieser Vorbehandlung ist es, die Vermittlerfunktion von Fe(II)/ Fe(III)- und Al(III)-Niederschlägen für die anschließende Huminstoffixierung auszunutzen.

1.2. Aktuelle Grundwassersanierungskonzepte im Vergleich

Kalkulationen zum Aufwand/Nutzen–Verhältnis eines Sanierungsverfahrens und Studien über maximal beobachtete Fahnenlängen bestimmter Schadstoffe in realen Schadensfällen prägten den Begriff „Natural Attenuation" (natürlicher Rückhalt) [Schiedek 1997]. Wird unter Ausnutzung natürlicher Gegebenheiten des Aquifers, jedoch ohne grobe Veränderungen, auf die Schadstoff-Retardation Einfluß genommen, spricht man von „Enhanced Natural Attenuation". Das angestrebte Verfahren gliedert sich unter diesem Oberbegriff ein.
Das Verfahren zählt zu den passiven in-situ Sanierungsstrategien. Letztere haben gegenüber den sogenannten Pump&Treat-Verfahren den Anspruch, weniger kostenintensiv und wartungsärmer zu sein.
Derzeit werden vier „in-situ"-Strategien verfolgt, um organische Schadstoffe aus Grundwässern zu entfernen:

1. durch Tensid-unterstützte Desorption,
2. durch Ausschluß vom Transport im Grundwasser,
3. durch chemische oder biologische Degradation (z.B. permeable Reaktionswände) und
4. durch Sorption und Flockulation.

Die Nutzung von Tensiden zur Desorption ist bei kontrollierbarer Größe des kontaminierten Areals eine wirkungsvolle Methode. Jedoch führt sie nicht zur vollständigen Schadstoffdesorption, was es schwierig gestaltet, den Endpunkt der Sanierungsaktivitäten festzulegen [VEGAS 1998], [Grathwohl 1994], [Luthy 1997].
Eine Isolierung der Kontamination kann durch impermeable Wände (passiv) oder durch hydraulische Kontrolle (aktiv) erreicht werden. Die Absicht ist hier lediglich, die weitere Ausbreitung der Kontamination zu verhindern. Impermeable Wände können durch Stahlspundwände, Bentonit- oder Zementmilch- sowie durch Montanwachsinjektionen aufgebaut werden [Grubb 1994 und Zitate darin], [Bilkenroth 1993]. Zahlreiche Untersuchungen an HOC haben gezeigt, dass Schadstoffe mikrobiell meist nur bis zu einer bestimmten Restkonzentration abgebaut werden, bzw. diese sich im Verlaufe von Jahren nur wenig verringert [Luthy 1994], [Smith 1997], [Fritsche 1998]. Die Bedingungen für mikrobiologischen Schadstoffabbau sind in Laborversuchen häufig optimiert. Viel ungünstiger sind hingegen die Bedingungen in realen Grundwasserleitern. Zum einen führen mittlere Temperaturen hiesiger Aquifers von 8 – 12 °C nur zu mäßiger biologischer Aktivität; häufig sind auch Nährstoffe und Elektronenakzeptoren nur limitiert verfügbar [Hatzinger 1995].

Permeable Wände gehören ebenfalls zu den passiven Sanierungsverfahren. Die Wände, oft gekoppelt als „Funnel and Gate" (Abbildung 1), sind aus körnigem, für Grundwasser durchlässigem Material aufgebaut.

Beispielhaft seien hier angeführt:

1. Die reduktive Dehalogenierung chlororganischer Verbindungen an Eisen(0)-Wänden ([Grubb 1994] und Zitate darin),
2. Nährstoff- und Bakterienanreicherungen an biologisch abbaubaren Polymerwänden zur Degradation organischer Kontaminanten ([Grubb 1994] und Zitate darin),
3. Einsatz von boden-, kohle- oder torfstämmigen Produkten zur Adsorption (vor allem Aktivkohle) und Dehalogenierung [Arctech 1998], [Yates III 1999].

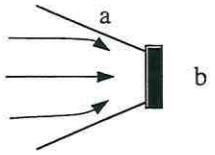


Abbildung 1 – Sogenanntes „Funnel and Gate"–Prinzip, Eingrenzen des Schadstoffflusses durch impermeable Wände (a) auf einen kleinen permeablen Behandlungsraum (b)

Reinigungsmöglichkeiten von Deponiesickerwässern durch huminstoffhaltige Sande wurden schon in den achtziger Jahren diskutiert [Weise 1989], [Sohr 1989].

1.3. Innovation des Verfahrens

Bei allen oben genannten Verfahren müssen die reaktiven oder sorptionsaktiven Wände durch Aushub von Boden in den Untergrund eingebracht werden. Bei weitläufigen und vor allem bei in großer Tiefe vorkommenden Kontaminationen werden wasserbauliche Maßnahmen sehr teuer.

Der Einsatz von Flüssiginjektionen, wie bei dem neuen Verfahren angestrebt, ist dagegen vergleichsweise kostengünstig. Wegen des unspezifischen Verteilungsmechanismus' sind immobilisierte HS im Vergleich zu den beschriebenen Verfahren unempfindlich gegen überwachsende Mikrofauna/-flora. Letzte ist sogar erwünscht, um ein Zusammenspiel zwischen Abbau und Sorption zu aktivieren.

Als wichtige Randbedingung sollten keine nachteiligen hydraulischen Veränderungen durch die HS-Injektion im Aquifer verursacht werden. Vor allem muß die Bildung von Gasbläschen vermieden werden, da sie die hydraulische Durchlässigkeit stark herabsetzen [Wiesner 1996], [Morrison 1996].

Das Imprägnieren von Aquifersanden mit kationischen Tensiden führt bei Säulenversuchen im Labormaßstab zur Retardation von HOC [Wagner 1994]. Da kationische Tenside aber oft eine bakterizide Wirkung haben, scheint ihre Anwendung in dicht besiedelten Gebieten wie in Deutschland fragwürdig. Demgegenüber gelten HS als nicht toxische Verbindungen mit ähnlich guten Sorptionseigenschaften.

Die Nutzung gelöster Huminstoffe zur Entfernung hydrophober Schadstoffe durch Flockung mit dreiwertigen Kationen wurde jüngst mehrfach beschrieben [Yates III 1999], [Gießl 1999], [Rebhuhn 1998].

Gelöste Huminstoffe in einem Aquifer niederzuschlagen und sie dann für Sorptionszwecke zu nutzen, wurde bereits durch die Rütgerswerke AG patentiert [Oeste 1995]. Anders als im zu entwickelnden Verfahren werden darin Huminsäurekonzentrate durch pH-Werterniedrigung bzw. gelöste Kationen (wie Ca^{2+}) in situ im Zwischenkornvolumen des Aquifers ausgefällt. Nach unserer Überzeugung wäre ein solcher Schritt unter realen Bedingungen mit erheblichen Risiken behaftet. Da das Einbringen von Mineralsäuren eine Mobilisierung toxischer Metallionen zur Folge haben könnte (z.B. Al^{3+}), und die Fällung von Ca-Huminaten aus hochsalinen Lösungen unter Ausnutzung des Zwischenkornvolumens zur Erhöhung des hydraulischen Widerstands führen kann, besteht die Gefahr, dass die HS-Barriere vom Schadstoffstrom umflossen wird.

Abschließend sei noch erwähnt, dass die löslichkeitserhöhende Wirkung gelöster Huminstoffe auch zur Mobilisierung von organischen Schadstoffen in Aquifers untersucht wurde [Johnson 1995], [Rebhuhn 1996], [Janzen 1996]. Die latente Gefahr des Schadstoffaustrags über desorbierte Huminstoffe wird im einzelnen noch im praktischen Teil dieser Arbeit diskutiert.

1.4. Strukturierung der Arbeit

Sowohl für den Theorie- als auch für den Praxisteil wurde folgender didaktischer Aufbau gewählt:

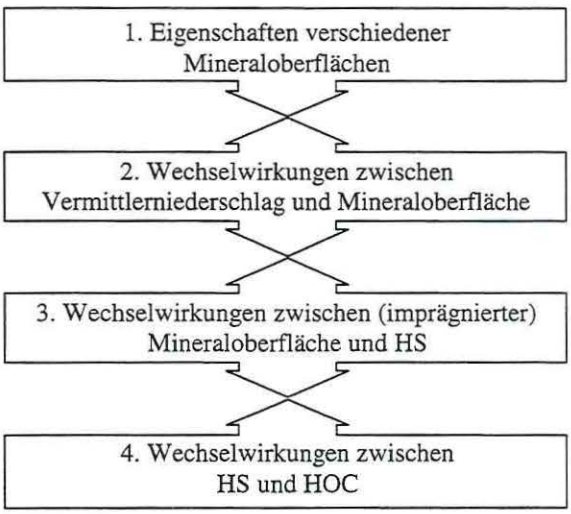


Abbildung 2 – Methodischer Aufbau der vorliegenden Arbeit

Ausgehend von der Mineraloberfläche wird im ersten Teil die Sorption von Huminstoffen an den Oberflächen von Aquifermaterialien beschrieben.

Unter Verwendung ausgesuchter Aquifermaterialien wird die Huminstoffsorption an unmodifizierten Oberflächen im Vergleich zur Sorption nach einem Imprägnierungsschritt betrachtet. Die Huminstoffsorption wird in Bezug zu Textureigenschaften des Aquifermaterials gesetzt.
Durch eine Regressionsanalyse zur Sorption von 11 Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft an einem Kaolinton wird aufgezeigt, welche Strukturelemente des Huminstoffs für die Sorption an und für die Desorption von Mineraloberflächen maßgeblich sind.
Die Rolle von zwei- und dreiwertigem Eisen als Huminstoffixierer im Zusammenhang mit präzipitatbildenden Anionen wird eingehend untersucht.
Schließlich wird ein Verfahren beschrieben, wie Huminstoffe unter Durchflußbedingungen (Säulenversuche) an Sandoberflächen fest fixiert werden können.

Der zweite Schwerpunkt befaßt sich mit der Sorption von HOC an gelösten und an Aquifermaterialien sorbierten Huminstoffen.

Unter sterilen, anoxischen Bedingungen werden in Langzeitversuchen mit zwei Huminsäuren unterschiedlicher Herkunft und sechs ^{14}C-markierten PAK (Polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoff) die Einflüsse der Kontaktzeit und Huminsäure-Konzentration auf die Bildung gebundener Reste (engl. bound residues) hin untersucht.
Von besonderem Interesse ist, ob ein Huminstoff im sorbierten Zustand einen Teil seiner Sorptionkapazität bezüglich hydrophober Verbindungen im Vergleich zum Sorptionspotential im gelösten Zustand einbüßt. Diese Frage wird mit Untersuchungen mittels SPME (engl. solid phase micro extraction) hinreichend beantwortet.
Für HOC unterschiedlicher Reaktivität und Hydrophobie wird das Durchbruchsverhalten an den unter Teil 1 mit Huminstoff beschichteten Sanden erforscht. Aus den Ergebnissen werden Retardationsfaktoren berechnet, mit theoretischen Überlegungen verglichen und für einen Praxisfall bewertet.

2. Theoretischer Teil

Das zu erarbeitende Reinigungsverfahren setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen:

1. der Adsorption des Huminstoffs an der Aquifermatrix und
2. der Retardation hydrophober organischer Schadstoffe am Huminstoff als Sorbens oder Reagens.

Beide Schritte müssen bei einer Anwendung in realen Aquiferen unter dynamischen Bedingungen durchgeführt werden. Aus diesem Grunde sind hydrogeologische Parameter gleichwohl von Interesse. Da letztere für den Chemiker vielleicht nicht vertraut sind, wird ein Überblick über den Aufbau von Aquifers gegeben. Es werden Parameter beschrieben, die den Schadstofftransport im Aquifer bestimmen.
Gemäß der in der Einleitung skizzierten Sanierungsidee soll der Aufbau des folgenden Kapitels darin bestehen, dass zuerst die beiden Matrizes HS und Aquifer diskutiert werden und danach der Imprägnierungsvorgang. Anschließend werden einzelne Mechanismen, die zur Schadstoffimmobilisierung an Huminstoffen und HS-Coatings führen, schrittweise erörtert.

2.1. Struktur, Gewinnung und Eigenschaften von Huminstoffen

Huminstoffe sind organische Makromoleküle mit brauner bis schwarzer Färbung. Sie bestehen aus heterogenen Bausteinen mit uneinheitlicher Verknüpfung.
Darüber hinaus stellen HS ein polydisperses Kontinuum von Makromolekülen dar. Gemessene Molekulargewichtsverteilungen der Aggregate reichen von einigen 100 bis über 100.000 Da, wobei in der neueren Literatur eher Werte <5000 Da angegeben werden [Chin 1994], [Schimpf 1997]. Prinzipiell führt die Messung kolligativer Eigenschaften zu kleineren Molmassen als die Anwendung traditioneller Methoden wie der Gelpermeationschromatographie (GPC) oder der sequentiellen Ultrafiltration. Auch die detaillierte Untersuchung von Sorptionseffekten von Huminstoffen an der Gelmatrix bei der GPC in den letzten Jahren führte zu einer Revidierung früherer zu hoher Angaben.

Als Produkte natürlicher Abbauprozesse reflektieren sie in ihrer strukturellen Zusammensetzung ihre Herkunft. Sie werden häufig als refraktär bezeichnet, da sie sich unter den Bedingungen ihrer Entstehung einem biologischem Abbau weitgehend widersetzen. Beim Verlassen ihres Herkunftsortes und beim Transport besitzen sie ebenfalls eine gewisse Stabilität, welche auf die Möglichkeiten zur Selbstassoziation der Moleküle, die Sorption an Tonmineralen und den Einschluß in Bodenpartikel zurückgeführt wird.

Als wesentliche Bausteine der Huminstoffe werden Phenole, Benzencarbonsäuren, Alkylaromaten, Fettsäuren, Alkane und Alkanole sowie mehr oder weniger veränderte Biomakromoleküle beschrieben. Nach derzeitigen Erkenntnissen bestehen Huminstoffe aus einem Netzwerk aromatischer Ringe, die durch flexiblere Kohlenstoffketten mit Alkohol-, Amid-, Amin-, Carboxyl-, Phenol- und Chinon-Gruppen verbunden sind [Davies 1998]. Ihr Oxidationsgrad ist höher als der ihrer natürlichen Vorläufer (z.B. Lignin) [Van Krevelen 1984].

Strukturvorschläge wie in Abbildung 3 resultieren aus der Interpretation von Pyrolysedaten vieler Huminstoffproben in Kombination mit QSAR-Raumgeometrie-Optimierungen [Schulten 1999]. Modelle wie dieses sollen die Existenz von Mikrohohlräumen belegen, die für die Bindung von HOC bzw. die Retardation der HOC-Diffusion innerhalb der organischen Substanz diskutiert werden (vergleiche Abschnitt 2.5.3.1).
Der Wert solcher Modelle bleibt aus mehreren Gründen eingeschränkt. Bei den üblichen thermoanalytischen Methoden (Curie-Punkt-Pyrolyse-GC/MS, Pyrolyse-Feldionisations-MS) sind in der Regel nur < 20% des eingesetzten Kohlenstoffs in Form von Strukturelementen sichtbar [Pörschmann 1998]. Darüber hinaus sind nicht alle Struktureinheiten abgesichert. Beispielsweise kann es sich bei dem Befund von PAK-Strukturen in Huminstoffen um einen Artefakt handeln (Kondensation unter Pyrolysebedingungen).

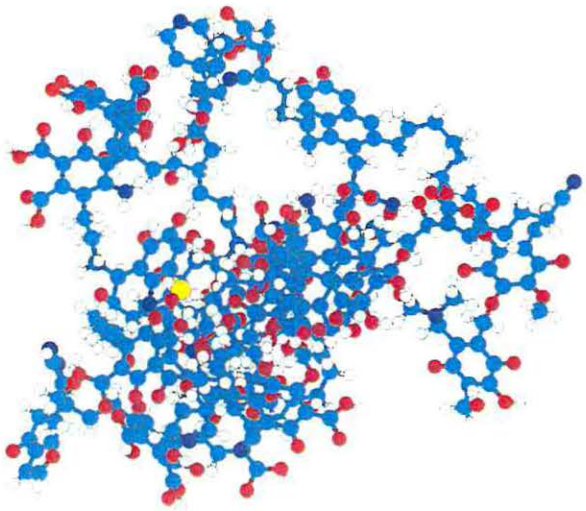


Abbildung 3 – Dreidimensionaler Strukturvorschlag für einen Huminstoff nach Schulten (755 Atome, C-blau, O-rot, N-dunkelblau, S-gelb), [Schulten 1999]

Huminstoffe werden operationell nach ihrer Löslichkeit in Huminsäuren, Fulvinsäuren und Humine untergliedert. Während Fulvinsäuren bei allen pH-Werten in Wasser löslich sind,

bleiben Huminsäuren bei kleinen pH-Werten ungelöst. Humine sind ein fester Bestandteil vieler organischer Bodenmatrizes und sind in Wasser bei keinem pH-Wert löslich.

Nach basischem Aufschluß bei Bodenhuminstoffen erfolgt die Gewinnung von Humin- und Fulvinsäuren traditionell an XAD-Harzen [Swift 1996]. Dabei wird jedoch nur ein Anteil des im Rohwasser befindlichen organischen Kohlenstoffs adsorbiert. Hydrophile Säuren und Kohlenhydrate passieren die Adsorberharze. Bei der Huminstoffgewinnung aus einem Flußwasser mit 5 mg/L DOC repräsentierten über XAD-Harze isolierte Humin- und Fulvinsäuren z.B. nur ca. 50% des DOC [Thurmann, E.M. 1985 zit. in Sigg 1996]. Eine alternative Möglichkeit, die die Zusammensetzung des DOC besser erfaßt, ist das Sammeln von Huminstoffen als DOM (engl. dissolved organic matter) mittels Nanofiltration und Umkehrosmose [Balcke 1996].

Die wichtigsten funktionellen Gruppen der Huminstoffe sind Carboxyl- und Hydroxylgruppen, die den Huminstoffen den Charakter von anionischen Polyelektrolyten verleihen, ihre Löslichkeit in Wasser bestimmen, als auch ihre Wirkung als Komplexbildner definieren.
Aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften (hohe Löslichkeit in Wasser durch Carboxylatgruppen, Existenz von hydrophoben Bereichen) bewirken gelöste HS eine Erhöhung der Löslichkeit von HOC gegenüber reinem Wasser. Während bei der Komplexierung von Kationen durch HS spezifisch das Kation aus einer polyionischen Lösung sorbiert wird, welches den größten Beitrag an freier Energie liefert, liegt einer hydrophoben Sorption von organischen Verbindungen keine spezifische Wechselwirkung zugrunde. Aus diesen Tatsachen erwachsen besondere praktische Konsequenzen. Im Falle der Kationensorption führt eine preferentielle Sorption zur raschen Erschöpfung des Sorptionspotentials. Die hydrophobe Sorption am HS ermöglicht hingegen die simultane Sorption mehrerer HOC. Das Ausmaß der Sorption wird dabei weniger durch die Struktur des HS bestimmt als durch die Aktivität der hydrophoben Verbindung im Wasser (Abschnitt 2.5).
Ein weiteres, noch unvollständig verstandenes Phänomän bleibt die Wirkung von Huminstoffen als „Elektronen-Shuttle". Mehrfach wurde beobachtet, dass Redoxreaktionen, die in Abwesenheit von Huminstoffen nicht ablaufen, in deren Gegenwart glatt ablaufen [Dunnivant 1992], [Bradley 1998]. Am Beispiel von Juglon (8-Hydroxy-1,4-naphthochinon) wird gezeigt, dass sich die Anwesenheit eines Chinon-/Hydrochinonsystems geschwindigkeitsbestimmend auf die reduktive Umsetzung von Nitroaromaten auswirkt [Schwarzenbach 1993], [Perlinger 1994].
HS wirken jedoch auch als Schutzgrupen. So verlangsamen sie in der Regel den biologischen Abbau von organischen Verbindungen, wahrscheinlich durch den Größenausschluß HS-assozierter HOC von intrazellularer Metabolisierung und dem Abfangen extrazellulärer Enzymsysteme.

2.2. Aquifere

2.2.1. Definition, Struktur und Textur

Der Volumenstrom Q [m^3/s] eines Wassers durch ein poröses Medium wird nach dem Gesetz von Darcy beschrieben:

$$Q = -k_f \frac{dh}{dx} A$$ **Gleichung 1**

A ist die Fläche des betrachteten Segments (m^2); dh/dx wird als hydraulischer Gradient (hydraulischer Potentialunterschied über den Abstand zwischen zwei Meßpunkten des Segments) und k_f als hydraulische Leitfähigkeit der bewegten Phase [m/s] bezeichnet. k_f wird gewöhnlich in der Dimension cm/s angegeben. Bei einem k_f-Wert von > 10^{-4} cm/s in einer Bodenschicht spricht man von einem Aquifer oder Grundwasserleiter (GWL). Liegt der k_f-Wert unter 10^{-6} cm/s, spricht man von Aquitarden [Freeze 1979].

In Abhängigkeit von ihrer Entstehungsgeschichte kann die Aquifermatrix aus Lockersedimenten (i.d.R. Sande und Kiese) oder aus verfestigtem Gesteinsmaterial (z.B. Sandstein) bestehen.

Die Lockersedimente können nach der Art ihrer Ablagerung unterschieden werden: z.B. in fluviatil = Fluß, äolisch = Wind. Fluviatile Lockersedimente, besonders jene pleistozäner Entstehung, sind häufig anisotrop. Das bedeutet, dass die Korngrößenverteilung im Aquifer, und damit seine hydraulische Leitfähigkeit, stark variiert. Aquifers aus verfestigtem Gesteinsmaterial unterliegen durch Auflast und/ oder Verkittung durch Präzipitate im Porenraum der Diagenese zu Sedimentiten.

Zur Übersicht sind in Tabelle 1 charakteristische Stoffeigenschaften einiger grundwasserrelevanter Matrizes angegeben.

Tabelle 1 – Charakteristische Eigenschaften ausgewählter Aquifermaterialien

	Porosität	**Hydraulische Leitfähigkeit**	**BET-Oberfläche**	**Größe der Einzelpartikel**
	[%]	[cm/s]	[m^2/g]	[mm]
Lockergesteine:				
Kies	25-40	10^{-1}-10^{2}		2-63
Sand	25-50	10^{-5}-10^{-1}	<0,1	0,063-2
Schlufffraktion	35-50	10^{-7}-10^{-3}	0,1-1	0,002-0,063
Tonfraktion	40-70	10^{-11}-10^{-7}	5-500	<0,002
Verfestigte Gesteine:				
Sandstein	<30	10^{-8}-10^{-4}		-
Dolomitischer Kalkstein	20-50	10^{-7}-10^{-4}		-
Lignitkohle	<1	10^{-4}-10^{-2}	500-800	-

Quellen [Freeze 1979], [Scheffer 1998], [Verstraete 1996]

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen Aquifers der gesättigten Zone, wenn das Wasser den gesamten Porenraum ausfüllt, und der ungesättigten Zone, wenn ein Teil des Porenraums noch mit Luft ausgefüllt ist.
Viele Aquifers der gesättigten Zone sind sauerstofffrei. Das liegt vor allem daran, dass der Sauerstoff des Sickerwassers im Zustrom mikrobiell durch die Veratmung organischer Bodenbestandteile umgesetzt wurde.
Der Anteil des Porenraums am Gesamtvolumen wird durch den Begriff der Porosität Θ beschrieben.

$$\Theta = \frac{PV}{PV + m_S / \rho_S}$$ **Gleichung 2**

wobei PV das Porenvolumen, m_S die Trockenmasse des Gesteins und σ_S die Dichte des Gesteins darstellen.

Die Struktur eines Aquifers wird durch die prozentuale Zusammensetzung seiner Gemengeteile beschrieben. Sie wird summarisch durch die Siebanalyse dargestellt und findet ihren Ausdruck in der Kornsummenkurve.
Strömungsverhalten und vor allem das Sorptionspotential eines Aquifers werden jedoch maßgeblich mit von einer zweiten Eigenschaft bestimmt, der Textur. Unter der Textur versteht man die Anordnung der Gemengeteile in einem Gestein. Sie wird durch eine Siebfraktionierung zerstört.
In der Regel sind die Gerüstmaterialien des Aquifers, gerade in Spalten und Klüften ihrer Oberfläche, mit einem Film von Feinstkornmaterial überzogen. Dabei handelt es sich vorwiegend um Tone, Carbonate, Metalloxide, organische Substanz, z.B. Huminstoffe oder Biofilme [Neu 1997].
Die Entstehung der Textur hängt in erster Linie mit der Entstehungsgeschichte des Aquifers selbst und seiner Verwitterung zusammen. Letztere führt zur Neubildung von Tonmineralen, Carbonaten, Oxiden und Hydroxiden auf der Oberfläche magmatischer oder metamorpher Gesteine. So können bei der Verwitterung eines Feldspats kaolinitische Tone, bei der eines Olivins Smectit und Goethit an der Oberfläche aufwachsen. Tonpartikel werden aber auch durch Transport auf Mineraloberflächen abgelagert. Viele dieser Verwitterungsprodukte unterscheiden sich von ihrem Ausgangsgestein dadurch, dass sie feinkörniger, schlechter kristallisiert, oxidiert und reicher an OH-Gruppen und Wasser sind [Scheffer 1998].
Auch Präzipitate der Porenlösung konstituieren die Oberfläche der Aquifermaterialien. Als Folge der Verwitterung, aber auch durch anthropogene Beeinflussung werden Fällungsgleichgewichte verschoben. Dabei können Oberflächenpräzipitationen auch biologisch mediiert sein. Beispielsweise ist die durch Reduktion von Sulfat zu beobachtende Fällung von Eisen- und Mangansulfiden eine typische Begleiterscheinung organischer Grundwasserkontamination. Kommt es zur Veratmung von organischer Materie, entsteht

CO_2, welches dann carbonatisch durch Kationen der Porenlösung oder der Mineraloberfläche gefällt wird.

2.2.2. Stofftransport im porösen Medium

2.2.2.1. Hydraulische Parameter

Das texturbedingte Strömungsverhalten einer Flüssigkeit in einem porösen Medium wird durch drei Parameter hinreichend beschrieben, dem k_f-Wert, der Dispersivität α und der effektiven Porosität Θ_{eff}. Sie sollen im folgenden hinsichtlich ihres Einflusses auf eine Verstopfung des Aquifers durch die Bildung von Präzipitaten nach einer In-situ-Injektion diskutiert werden.

Dabei wird nur auf flüssige, einphasige Strömungen im gesättigten Aquifer Bezug genommen. Auf Mehrphasensysteme, wie den Transport von Gasblasen oder feinster Partikel wird im Rahmen dieser Dissertation nicht eingegangen.

Der Proportionalitätsfaktor zwischen Volumenstrom Q und hydraulischem Gradienten dh/dl in Gleichung 1 setzt sich wie folgt zusammen:

$$k_f = \frac{C\rho g}{\eta}$$ **Gleichung 3**

In k_f fließen sowohl Stoffparameter des Aquifermaterials (C, Permeabilität (bestimmt z.B. durch Tortuosität, Partikeldurchmesser) [cm^2]), als auch der fluiden Phase (ρ - Dichte, η - dynamische Viskosität) ein sowie die Erdbeschleunigung g.

Der k_f-Wert sinkt stark mit zunehmender Salinität des Fluids. Dieser Effekt läßt sich, bei Kenntnis der Dispersivität eines Aquifers für die Vermischung zweier injizierter Lösungen in situ ausnutzen (siehe Kapitel 4.2).

Während der Volumenstrom der fluiden Phase ausschließlich durch k_f und den hydraulischen Gradienten bestimmt wird, befolgt der Masssenstom gelöster Grundwasserkonstituenten ein weiteres Gradientenstrom-Gesetz. Für einen nicht reaktiven, d.h. konservativen gelösten Tracer gilt:

$$-u\frac{\partial c_i}{\partial x} + D\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = \frac{\partial c_i}{\partial t}$$ **Gleichung 4**

Advektion Dispersion

wobei

u - die lineare Abstandsgeschwindigeit zwischen zwei Meßpunkten,
D - der hydrodynamische Dispersionskoeffizient,
c_i - die Konzentration der gelösten Spezies i,

t - die Zeit und
x - die longitudinale Transportweite sind.

Weiterhin gilt:

$$D = \alpha_x u + D^* \qquad \textbf{Gleichung 5}$$

wobei
α_x - die Dispersivität des Aquifermaterials und
D^* - den molekulare Diffusionskoeffizienten des Tracers im Wasser darstellen.

Bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten liefert die molekulare Diffusion einen sehr hohen Beitrag zur Dispersion ($D = D^*$). Bei hoher Flußrate wird die mechanische Vermischung, verursacht durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten in den Kanälen eines porösen Systems, zum dominierenden Prozeß ($D = \alpha_x u$).
Die Dispersivität eines porösen Mediums (und damit D) kann aus der Durchbruchskurve eines Inert-Tracers ermittelt werden (für Details siehe [Freeze 1979]).

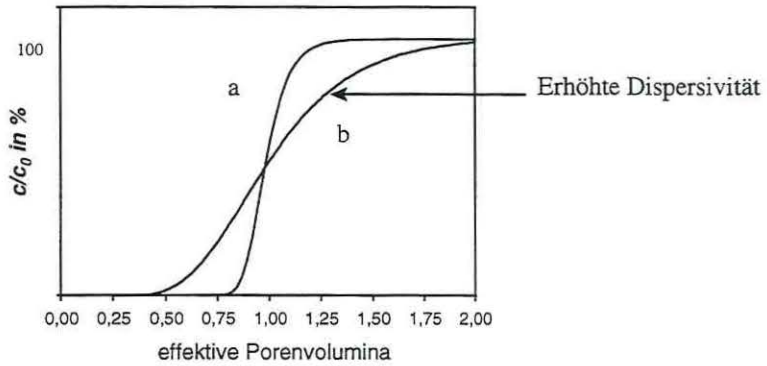


Abbildung 4 – Schematisches Diagramm zur Veranschaulichung des Einflusses molekularer Diffusion und mechanischer Dispersion auf die Verbreiterung der Druchbruchskurve eines idealen Tracers; (a) – Durchbruchskurve in einem System mit niedriger Dispersivität, (b) – Durchbruchskurve bei hoher Dispersivität

Für die Beschreibung der Bewegung einer den Porenraum ausfüllenden fluiden Phase ist weiterhin die Kenntnis der effektiven Porosität Θ_e notwendig. Sie beschreibt den unter den gegebenen Strömungsbedingungen aktiv am Phasentransport beteiligeten Porenraumanteil. Der nicht ausgetauschte Porenraumanteil (Haftwässer, im Gestein eingeschlossen, im Strömungsschatten stagnierend) ist von den Textur- und Oberflächeneigenschaften des Gesteins abhängig.
Die effektive Porosität ist als Verhältnis aus Filtergeschwindigkeit u_f und Abstandsgeschwindigkeit u nach Gleichung 6 definiert.

$$\Theta_e = \frac{u_f}{u} = \frac{Q \cdot t}{A \cdot x}$$ **Gleichung 6**

Die Filtergeschwindigkeit ist gekennzeichnet als Verhältnis aus Volumenstrom Q der fluiden Phase und der durchsetzten, senkrecht zum Fließvektor orientierten Fläche A. Die Abstandsgeschwindigkeit berechnet sich aus der Fließstrecke x vom Ort der Injektion eines idealen Tracers und dem Beobachtungsort und der für den Fließweg benötigten Zeit t. Die verstrichene Fließzeit wird aus dem Schwerpunkt der Durchbruchskurve des Tracers am Beobachtungsort ermittelt.

Um abzuschätzen, ob ein Aquifer sensitiv auf eine Verstopfung reagiert oder nicht, müssen k_f, α und Θ_{eff} im Zusammenhang betrachtet werden. Generell gilt, je kleiner der k_f-Wert, um so weniger durchlässig wird das System. Unter den Grundwasserleitern mit kleinem k_f-Wert sind jedoch jene mit großer Dispersivität und dabei kleiner effektiver Porosität besonders verstopfungsgefährdet. Bei letzteren beschränkt sich der Durchfluß auf wenige Makroporen. Werden diese durch Luftblasen oder Präzipitate blockiert, kann das Segment nur noch bei sehr großem Staudruck den gleichen Durchfluß aufrecht erhalten.

2.2.2.2. Transport gelöster Schadstoffe

Neben den hydraulischen Verhältnissen bestimmen physikalisch-chemische und biologische Parameter den Schadstofftransport im Grundwasser.
Wie unten noch ausführlich erläutert wird, spielt z.B. der Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC) im Aquifermaterial eine Schlüsselrolle für die Sorption von HOC. Auch hier ist eine Abhängigkeit von der Textur zu beachten. Werden die OC-Gehalte einzelner Siebfraktionen von Aquifersanden untersucht, stellt man einen steigenden OC-Gehalt mit sinkender Korngröße fest. Bei vielen Aquifersanden liegen die OC-Gehalte weit unter 1 Ma%. Dieser niedrige Wert ist aber vordergründig im Hinblick auf eine niedrige Mikroporosität der Sandkörner zu bewerten. Gerade die Oberflächen von Verwitterungsprodukten sind gegenüber Huminstoffen sehr sorptionsaktiv (vergeiche Abschnitt 2.3). Bezogen auf den Oberflächenfeinstkornanteil liegen die OC-Gehalte oft bei > 1 Ma% und können einen nennenswerten Beitrag zur Schadstoffsorption leisten [Holmen 1997].

Grundwasserleiter sind als riesiges Chromatographiesystem vorstellbar. Beispielsweise konnte bei einer Analyse des Grundwassers im Abstrom eines ehemaligen Teerwerks qualitativ folgende Übersicht erhalten werden:

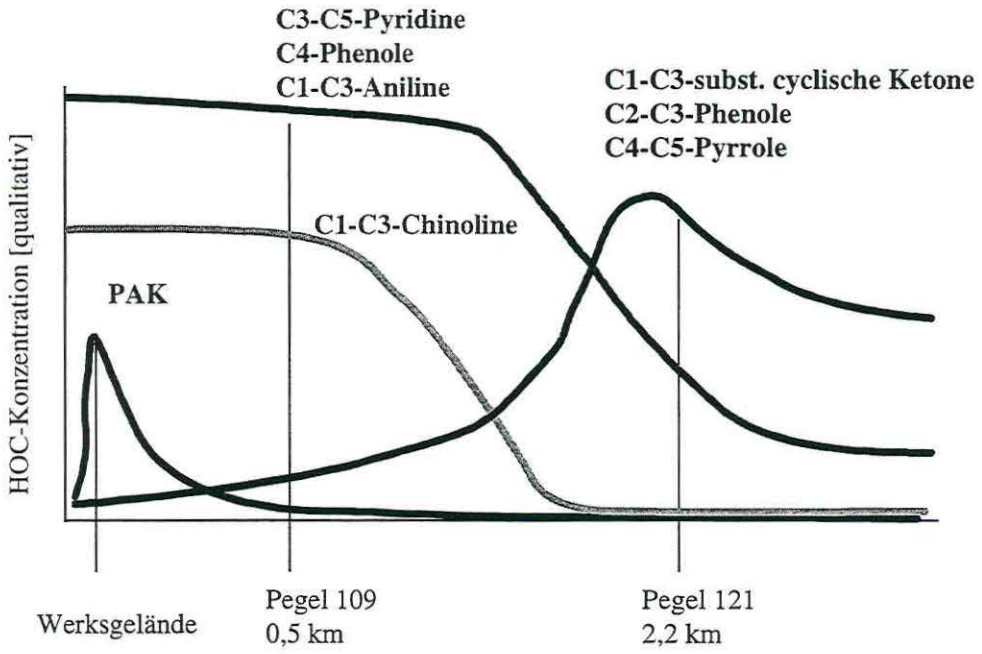


Abbildung 5 – Qualitative Darstellung von HOC-Konzentrationen im Abstrom eines ehemaligen Teerverarbeitungswerkes; Probenahme am 15.04.1998 aus dem GWL 5.2 nördlich von Rositz bei Altenburg (Thüringen)

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass sehr hydrophobe Schadstoffe weitgehend immobil am Kontaminationsort verbleiben. Mit zunehmender Polarität werden auch HOC mobiler, wie es am Beispiel C-substituierter Phenole ersichtlich ist.

Zu dem gleichen Ergebnis kommen Studien von Schiedeck und Rice [Schiedek 1997], [Rice 1995]. In ihnen wurde das Transportverhalten von mehreren Schadstoffgruppen (CKW, Phenole, BTX, PAK) in bis zu 107 Schadensfällen verglichen. Beide Studien kamen zu dem Schluß, dass Schadstoffe mit guter Wasserlöslichkeit, geringer Sorption und hoher Persistenz, wie aliphatische CKW, Transportweiten von mehreren Kilometern erreichen, während gut wasserlösliche Verbindungen mit guter biologischer Abbaubarkeit (Phenole, BTX) Transportweiten deutlich unter 1 km aufweisen. Persistente, sehr hydrophobe Verbindungen, wie PAK, zeigen nur eine geringe Mobilität (wenige 100 Meter).

Dennoch ist die Untersuchung und Verhinderung der Ausbreitung von HOC ein wichtiges Anliegen. Gerade in dicht besiedelten Ländern wie Deutschland sind auch kleine Distanzen zwischen Kontaminationsherd und der Grundwassernutzung üblich (Beispiel: Gaswerk in einer Stadt).

Durch die Einführung eines Sorptionsterms in Gleichung 6 läßt sich der Transport von HOC unter Grundwasserbedingungen modellieren [Sigg 1996], [Schwarzenbach 1993]. Dabei wird das Verteilungmodell (Abschnitt 2.5.2) zugrunde gelegt. Weiterhin werden folgende Annahmen gemacht: Biologischer Abbau findet nicht statt. Die Strömung wird als laminar

angenommen und nur eindimensional betrachtet. Es handle sich um eine gesättigte Zone des GWL.

$$-u\frac{\partial c_i}{\partial x} + D\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{\rho^*}{\Theta}\frac{\partial S_i}{\partial t} = \frac{\partial c_i}{\partial t}$$ **Gleichung 7**

Advektion Dispersion Sorption

wobei
S_i - die Konzentration der sorbierten Spezies im Sediment und
ρ^* - die Dichte des porösen Mediums sind.

Der Sorptionsterm in Gleichung 7 kann geschrieben werden als

$$\frac{\rho^*}{\Theta}\frac{\partial S_i}{\partial t} = \frac{\rho^*}{\Theta}\frac{\partial S_i}{\partial c_i}\frac{\partial c_i}{\partial t},$$ **Gleichung 8**

in der $\partial S_i / \partial c_i$ den Verteilungskoeffizienten K_d darstellt. Vernachlässigt man vereinfachend den Dispersionsterm, kann Gleichung 7 leicht in die Form einer „Retardationsgleichung" gebracht werden.

$$-\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{u}{\left(1+\frac{\rho}{\Theta}K_d\right)}$$ **Gleichung 9**

Der Ausdruck in der Klammer wird auch als Retardationsfaktor R bezeichnet.

$$R = 1+\frac{\rho^*}{\Theta}K_d = \frac{\bar{u}}{\bar{u}_{HOC}}$$ **Gleichung 10**

$\bar{u}$ und $\bar{u}_{HOC}$ bezeichnen die mittleren Abstandsgeschwindigkieten eines konsevativen Tracers und einer hydrophoben Verbindung.
Mit Hilfe von Gleichung 8 können Zeiten berechnet werden, die ein Schadstoff zur Bewältigung einer bestimmten Distanz benötigt. Dem Transportszenario für die in Tabelle 2 ausgewählten HOC lagen beispielhaft folgende Parameter zugrunde: $\rho^* = 1{,}695$ kg/L, $\Theta = 0{,}356$, x = 100 m. Die $\log K_{OC}$-Werte sind der Arbeit von Poole und Poole entnommen [Poole 1996].

Tabelle 2 – Transportzeiten für 100 m Fließstrecke für ausgewählte HOC in Abhängigkeit von der Grundwasserfließgeschwindigkeit und vom OC-Gehalt des Aquifermaterials

		u = 100 m/a			*u = 10 m/d*		
HOC	$\log K_{OC}$	0,005% OC	0,03% OC	0,25% OC	*0,005% OC*	*0,03% OC*	*0,25% OC*
Chloroform	1,65	1,0	1,1	1,5	*10*	*11*	*15*
Toluen	2,18	1,0	1,2	2,8	*10*	*12*	*28*
2,4-Dichlorphenol	2,75	1,1	1,8	7,7	*11*	*18*	*77*
Naphthalin	2,96	1,2	2,3	11,9	*12*	*23*	*119*
Phenanthren	4,28	5,5	28,2	227,8	*55*	*282*	*2278*
		Angabe in [a]			Angabe in [d]		

Es ist zu erkennen, dass nur die hydrophoberen Verbindungen durch eine Erhöhung des OC-Gehaltes stärker retardiert werden. Bei größeren Fließgeschwindigkeiten wird dieser Effekt noch deutlicher.

2.3. Mineraloberflächen als Sorbenzien

2.3.1. Einfluß der Größe der Mineraloberfläche auf die Sorption

Ein Grund dafür, warum Tone so hervorragende Sorptionseigenschaften haben, liegt in ihrer großen inneren Oberfläche. Die Oberfläche wird häufig als massenbezogener, spezifischer Wert als Ergebnis von BET-Isothermen angegeben.[1] BET-Werte sind allerdings an die Konvention gebunden, welches Adsorbatmolekül zur Messung verwendet wurde. Außer dem klassischen Sorptiv N_2 werden auch polare Verbindungen wie Ethylenglycol verwendet. Durch die hohe Affinität polarer Verbindungen zu hydrophilen Oberflächen werden solche Moleküle auch an Plätzen adsorbiert, die für N_2 unzugänglich bleiben, z.B. im Schichtzwischenraum aufweitbarer Tone. Auch eine erhebliche Diffusionslimitierung bei N_2 infolge der geringen Meßtemperaturen verhindert, dass die Gasmoleküle bis in den Mikroporenbereich vordringen [DeJonge 1996]. Demzufolge ist die mit polaren Verbindungen bestimmte innere Oberfläche erheblich größer als die mit N_2 bestimmte Oberfläche [Scheffer 1998].

Die Größe der spezifischen Oberfläche steigt mit sinkender Partikelgröße. Bei BET-N_2-Messungen werden für die Sandfraktion < 0,1 m^2/g, für die Schlufffraktion 0,1-1 m^2/g und für die Tonfraktion 5 – 500 m^2/g erhalten.

---

[1] Brunauer, Emmett, Teller-Isothermen gehen davon aus, dass die erste adsorbierte Schicht als Substrat für weitere Adsorbatmoleküle dienen kann. Aus dem Verlauf von Adsorbatmenge im Adsorptionsgleichgewicht über dem relativen Dampfdruck des Sorptivs kann das Volumen der ersten vollständigen molekularen Bedeckung der inneren Oberfläche errechnet werden [Atkins 1990].

Das bedeutet beispielsweise, dass die spezifische Oberfläche einer Feinsandfraktion (0,3 m^2/g), der mit 3 Massenprozent Illit (ca. 100 m^2/g) belegt ist, durch eben diesen Tonanteil dominiert wird, oder mit anderen Worten, dass die Sorptionsaktivität des Sandes fast vollständig durch seine Oberflächenbelegung mit Tonmineralen begründet ist.

2.3.2. Einfluß der Ladung von Mineraloberflächen auf die Sorption geladener Spezies

Die meisten Mineraloberflächen sind an der Grenzfläche zur wäßrigen Phase geladen. Dafür kommen drei Ursachen in Frage:

1. Der isomorphe Ersatz von verschiedenwertigen Kationen in den Tetraederzentren primärer Silikate,
2. die Hydrolyse der Mineraloberflächen und
3. die Adsorption geladener Spezies aus der angrenzenden Lösung.

2.3.2.1. Der isomorphe Ersatz

Der isomorphe Ersatz von verschiedenwertigen Kationen, z.B. Fe^{2+} oder Al^{3+} gegen Si^{4+}, in den Tetraederzentren primärer Silikate führt zu einer negativen Überschußladung, die auch als permanente Ladung bezeichnet wird, weil sie in der Kristallstruktur verankert und ihre Höhe nicht von äußeren Bedingungen abhängig ist. Permanente Ladung gibt es praktisch nur bei den Schichtsilikaten. Innerhalb eines Kristalls wird sie meist durch monovalente Zwischenschichtkationen ausgeglichen. Durch Verwitterung werden diese ausgewaschen, so dass der Kristall nach außen hin elektrische Ladungen trägt.
Je höher der isomorphe Ersatz in einem Schichtsilikat ist, um so stärker negativ ist dessen Oberfläche geladen. Allerdings kann aus einer quantitativen Analyse der konstituierenden Metalloxide (z.B. durch Röntgenfluoreszenz) allein nicht auf die Höhe des isomorphen Ersatzes geschlossen werden. Vierfach koordiniertes „Alumo" –Aluminium schafft z.B. eine negative Aufladung der Oberfläche (Basalflächen von Dreischichtmineralen), während sechsfach koordiniertes Aluminium an den Kanten eines Kaolinits einen positiven Beitrag leistet (Kapitel 2.3). Notwendig ist die Kombination von petrographischen Analysen (z.B. Rontgendifffraktometrie).

2.3.2.2. Die Hydrolyse der Mineraloberflächen

Werden Minerale mit Wasser in Kontakt gebracht, unterliegen die Gruppen des Kristallgitters an der Kontaktfläche zur wäßrigen Phase einer Hydrolyse. Die hydrolysierten

Oberflächengruppen ihrerseits sind einem pH-abhängigen Protonierungsgleichgewicht ausgesetzt[2]:

$$\mathbf{S\text{-}OH_2^+} \underset{+\,H^+}{\rightleftharpoons} \mathbf{S\text{-}OH} \overset{+\,OH^-}{\rightleftharpoons} \mathbf{S\text{-}O^- + H_2O} \qquad \textbf{Gleichung 11}$$

Mit S wird hier generell das Sorbens an seiner Oberfläche bezeichnet.
In Analogie zu gelösten Spezies lassen sich Aziditätskonstanten ermitteln [Stumm 1992]:

$$K_{a1}^{S} = \frac{\{SOH\}\cdot[H^+]}{\{SOH_2^+\}} mol/L \qquad \textbf{Gleichung 12}$$

$$K_{a2}^{S} = \frac{\{SO^-\}\cdot[H^+]}{\{SOH\}} mol/L \qquad \textbf{Gleichung 13}$$

wobei mit { } die Konzentrationen der Oberflächenspezies des Sorbens in mol/kg, mit [ ] die Konzentrationen des gelösten H^+ bezeichnet werden. Als Standardzustand wird ein Überschuß an einem inerten Elektrolyten (Arbeiten bei konstanter Ionenstärke, z.B. 0,1 M) gewählt. Da die Konzentration gelöster Spezies sehr klein gegenüber der Konzentration des inerten Backgroundelektrolyten ist, ist es zulässig, dabei deren Aktivitätskoeffizienten = 1 zu setzen.

Die mittlere Oberflächenladung σ (C/m^2) von Mineralen kann potentiometrisch aus Adsorptionsversuchen mit polykationischen oder polyanionischen Organika bestimmt sowie durch Säure-Base-Titrationen nach

$$\sigma = \frac{c_a - c_b + [OH^-] - [H^+]}{m} \cdot \frac{F}{A_{BET}} \qquad \textbf{Gleichung 14}$$

ermittelt werden. Hierbei stehen c_a und c_b für die Konzentration an Säure bzw. an Base, die pro Liter zugefügt werden, $[OH^-]$ und $[H^+]$ für die Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung, m für die Menge an Mineral in kg/L, F für die Faradaykonstante (96490 C/mol) und A_{BET} für die BET-Oberfläche in m^2/kg.
Für einen bestimmten pH-Wert ist $\sigma = 0$. Das gilt genau, wenn $\{SOH_2^+\} = \{SO^-\}$. Dieser Punkt wird in der angelsächsischen Literatur mit pH_{zpc} (= point of zero charge) bezeichnet.

---

[2] Vereinfachend wird häufig eine 1:1-Koordination zwischen S und OH angenommen, obwohl auch Verküpfungen anderer Stöchiometrie beschrieben wurden; statistisch hat dieser Ansatz aber seine Berechtigung [Schindler 1985] [Morel 1993].

Die Lage des pH_{zpc} wird durch die Eigenschaften des Kations (S) bestimmt, welches die OH-Gruppen trägt. Je höher geladen und je kleiner das Kation ist, desto stärker wird das O und desto schwächer wird das H gebunden, desto tiefer liegt der pH_{zpc}.
Kationen wie Fe^{3+} und Al^{3+} sind stark elektrophil. Sie gehen mit Elektronendonatoren wie OH^--Ionen eine koordinative Bindung ein und bewirken einen Elektronenmangel am Sauerstoff-Atom, der durch Bindung eines weiteren H^+ ausgeglichen wird. Für Lewis-Säuren hat die so entstandene $\equiv MOH_2^+$-Oberflächengruppe einen sauren Charakter. Die pH_{zpc}-Werte für Al(III)- bzw. Fe(III)-Oxide/Hydroxide liegen daher im basischen (zwischen pH 8,5 und 9,3) [Stumm 1992], [Morel 1993], [Spark 1997]. Anders ausgedrückt: Bei $pH_{Lösung} < pH_{zpc}$ liegt die Oberfläche überwiegend in protonierter Form vor, d.h. das Mineral ist an der Kontaktfläche zur wäßrigen Phase positiv geladen. Deshalb sind Fe(III)/ Al(III) in neutraler Lösung gute Sorbenzien für Anionen, z.B. für Huminstoffe.
Dazu im Gegensatz liegen Silanolgruppen silikatischer Oberflächen im Neutralbereich in deprotonierter, also in SiO^-- Form, vor. Illustriert wird dieser Sachverhalt durch eine Arbeit von Spark et al. [Spark 1997].

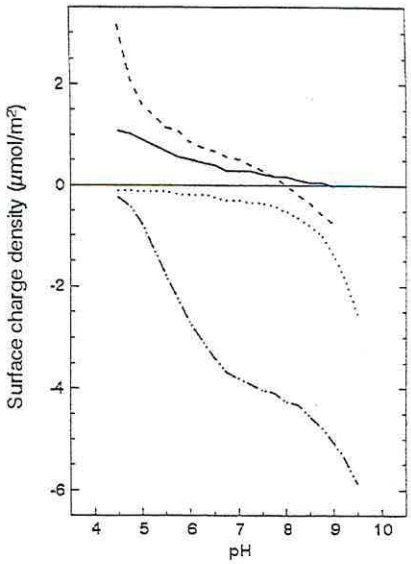


Abbildung 6 - Oberflächenladungsdichte verschiedener Modellmineralien, (—) Goethit, (---) α-Aluminiumoxid, (···) Siliziumdioxid und (—··—) Kaolinit in 0,1 M KNO_3 [Spark 1997]

Die Ermittlung der Oberflächenladung von Sulfiden und Carbonaten gestaltet sich schwieriger, da sich hier Auflösungs- und Fällungsgleichgewichte überlagern. Der pH_{zpc} von Carbonaten sinkt mit steigendem Partialdruck an CO_2 und mit sinkender Löslichkeit des Metallcarbonats. Messungen des elektrokinetischen Potentials von Thompson und Pownall konnten stellvertretend an Calcit zeigen, dass das Metallion potential- bzw. ladungsbestimmend ist [Thompson 1989]. Nach Stumm läßt sich bei einem Partialdruck an CO_2 von $10^{-3,5}$ atm für Calcit ($CaCO_3$) ein pH_{zpc} von 8,2, für Siderit ($FeCO_3$) von 7,4 abschätzen [Stumm 1992]. Daraus ist zu schließen, dass Oberflächen dieser Minerale aus neutraler Lösung relativ gut Huminstoffe adsorbieren sollten.

Über die Ladungen an sulfidischen Oberflächen ist wenig publiziert. In Stumms Monographie wird ein ähnliches Verhalten wie bei Carbonaten angenommen.

Bei Alumosilikaten, wie Feldspäten, Glimmern oder Tonen, ist die Oberflächenladung aus der Hydrolyse von Oberflächengruppen durch die permanente Ladung überprägt.
Die einzelnen Tonminerale unterscheiden sich im Verhältnis der beiden Ladungstypen: Kaolinite, als Vertreter der Zweischichtminerale, können bei geringem isomorphen Ersatz einen pH_{zpc} von 4 – 6 aufweisen [Scheffer 1998]. Dagegen wird die hohe negative Oberflächenladung der aufweitbaren Vermiculite und Smectite ausschließlich durch den isomorphen Ersatz bestimmt.
Bei den Illtiten ist der isomorphe Ersatz noch höher. Allerdings wird ein Großteil durch K^+ in den Zwischenschichten ausgeglichen. Die Folgen sind der Verlust der Quellfähigkeit und der Sachverhalt, dass nur noch die Ladung an den äußeren Schichtflächen nach außen wirksam wird. Sorptionsbestimmend ist jedoch nicht allein die Größe der Oberflächenladung, sondern die Ladungsdichte, häufig bezogen auf die BET-Oberfläche.

2.3.2.3. Die Adsorption geladener Spezies aus der angrenzenden Lösung

Die dritte Art, auf die eine Oberfläche eine Ladung erhalten kann, ist die Bildung von geladenen Oberflächenkomplexen durch Adsorption geladener Spezies aus der Lösung. In Tabelle 3 ist die Bildung solcher Oberflächenkomplexe schematisch skizziert [Stumm 1992]:

Tabelle 3 – Bildungsgleichgewichte von Oberflächenkomplexen

Adsorption von Metallionen:		
$S\text{-}OH + M^{z+}$	$\rightleftharpoons$	$S\text{-}OM^{(z-1)+} + H^+$
$2\ S\text{-}OH + M^{z+}$	$\rightleftharpoons$	$(S\text{-}O)_2M^{(z-2)+} + 2\ H^+$
$S\text{-}OH + M^{z+} + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$S\text{-}OMOH^{(z-2)+} + 2\ H^+$
Ligandenaustausch:		
$S\text{-}OH + L^-$	$\rightleftharpoons$	$S\text{-}L + OH^-$
$2\ S\text{-}OH + L^-$	$\rightleftharpoons$	$S_2\text{-}L^+ + 2\ OH^-$
Bildung ternärer Oberflächenkomplexe:		
$S\text{-}OH + L^- + M^{z+}$	$\rightleftharpoons$	$S\text{-}L\text{-}M^{z+} + OH^-$
$S\text{-}OH + L^- + M^{z+}$	$\rightleftharpoons$	$S\text{-}OM\text{-}L^{(z-2)+} + H^+$

Unter diesen Gleichgewichtsreaktionen ist der für die Sorption von Huminstoffen wichtige Mechanismus der Ligandenaustausch. Für polyanionische Liganden müßte man genauer schreiben:

$$\equiv Fe\text{-}OH_2^+ + L^{z-} \rightleftharpoons \equiv Fe\text{-}L^{(z-1)-} + H_2O \qquad \textbf{Gleichung 15}$$

Mit ≡Fe werden hier Eisen(III)-Oberflächen als Beispiel angegeben.

2.4. Die Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen

Läßt man einen Huminstoff bei neutralem pH-Wert über eine Quarzsandsäule laufen, erfolgt nur eine geringfügige Sorption. Ist dieser Quarzsand jedoch mit einem natürlichen Film von Tonmineralen bedeckt, oder wird künstlich auf der Oberfläche Eisen(III)-hydroxid ausgefällt, ist eine Retardation des Huminstoffs feststellbar [Totsche 1998], [Spark 1997].

2.4.1. Mechanistische Vorstellungen – Elektrostatische Anziehung, Oberflächenkomplexe und hydrophobe Sorption

Als ein möglicher Mechanismus für die Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen wird ein Ligandenaustausch (Carboxylatgruppen des Huminstoffs gegen Oberflächenhydroxylgruppen) allgemein akzeptiert [Murphy 1990], [Spark 1997], [Sposito 1984]. Parfitt et al. belegten spektroskopisch spezifische Wechselwirkungen via Ligandenaustausch zwischen Oberflächenhydroxylgruppen oder gebundenem Wasser und dem Sauerstoff von Carboxylgruppen eines Huminstoffs [Parfitt 1977].

2.4.1.1. pH-Abhängigkeit der Huminstoffsorption

Ähnlich wie bei einfachen Anionen wie Sulfat, Phosphat oder Salicylat wird bei Huminstoffen bei der Sorption an Aluminiumoxid, Goethit, Hämatit und Tonmineralien eine steigende Sorption mit sinkendem pH-Wert beobachtet [Davis 1976], [Murphy 1990], [Spark 1997], [Vermeer 1998a], [Kretzschmar 1997].

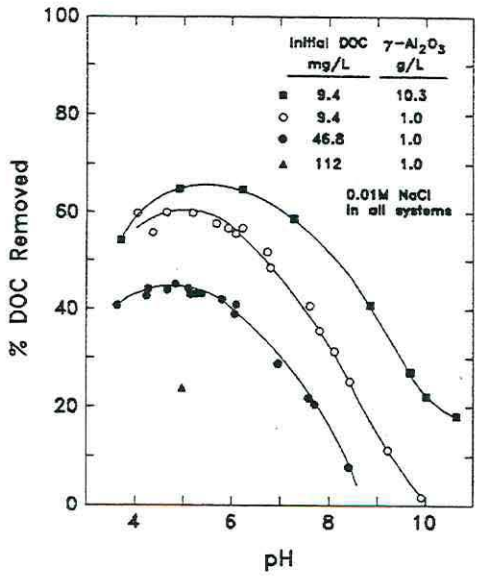


Abbildung 7 – Abhängigkeit der Huminstoffsorption an Al_2O_3 vom pH-Wert, nach [Davis 1984]

In Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an Huminstoff wird oft das Durchlaufen eines Adsorptionsmaximums bei niedrigem pH-Wert verzeichnet, z.B. in [Davis 1984], [Stumm 1992]. Für einfache Anionen wie Phosphat kann der ähnliche Verlauf der Adsorptionskurven für jeden pH-Wert durch den Säure-Base-Charakter der Oberflächenhydroxylgruppen, des Liganden in Lösung und desselben adsorbiert eindeutig bestimmt werden (vergleiche [Morel 1993]).
Beispielhaft läßt sich die sinkende Adsorption mit steigendem pH-Wert durch folgende Protonen konsumierende Reaktion des Anions einer zweibasigen Säure H_2X mit einer oxidischen Oberfläche erklären:

$$SOH + X^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons SX^{-} + H_2O$$ **Gleichung 16**

Der Grund für das Durchlaufen eines Maximums bei niedrigem pH-Wert kann entweder in der starken Verarmung an Liganden in der Lösung liegen, oder die Freisetzung von Protonen verschiebt das Gleichgewicht zurück auf die Seite der Edukte.

$$SOH_2^{+} + HX^{-} \rightleftharpoons SX^{-} + H^{+} + H_2O$$ **Gleichung 17**

Huminstoffe folgen diesem Trend in gleicher Weise. Da sie sich jedoch aus einem Kontinuum von organischen Säuren mit unterschiedlicher Acidität und Affinität zur Komplexbildung zusammensetzen, lassen sich Graphen wie
Abbildung 7 nur semi-empirisch ermitteln, indem konditionelle Komplexbildungskonstanten eingeführt werden.

2.4.1.2. Abhängigkeit der Huminstoffsorption von der Ionenstärke und der Anwesenheit polyvalenter Kationen

Wird bei konstantem pH-Wert die Ionenstärke des Backgroundelektrolyten erhöht, sinkt die Sorption, z.B. [Murphy 1994], [Vermeer 1998a], [Stumm 1992].
Die Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung führt für Sorptionsprozesse zu drei wichtigen Erkenntnissen:

1. Das Oberflächenpotential Ψ ist aus der (meßbaren) Oberflächenladung σ ableitbar und dieser bei kleinem Potential direkt proportional:

   $$\sigma = \varepsilon\varepsilon_0\kappa\Psi_0$$ **Gleichung 18**

2. Die Gleichung führt zur Berechnung der Debye-Länge ($1/\kappa$):

   $$\frac{1}{\kappa} = 0{,}301\sqrt{I}$$ (κ^{-1} in nm und I in M) **Gleichung 19**

Die Debye-Länge ist abhängig von der Ionenstärke der Lösung. Sie stellt ein Maß für die Abschirmung des Oberflächenpotentials dar.

3. Läßt sich für einen bestimmten Abstand vom Zentralion oder der planaren Oberfläche die Konzentration der Backgroundelektrolytionen berechnen. Dabei stellt sich heraus, dass sich gegensinnig geladene Ionen preferentiell in dichtem Abstand zur Oberfläche aufhalten, diese neutralisieren, oder gegebenenfalls deren Ladung überkompensieren [Israelachvili 1992], [Atkins 1990], [Morel 1993].

In diesen Gleichungen sind Ψ_0- das Potential der Oberfläche, ε und ε_0- die Dielektrizitätskonstanten der Lösung bzw. des Vakuums und I - die Ionenstärke.
Für die Sorption von Huminstoffen an geladenen Oberflächen läßt sich aus den Punkten 1.-3. folgendes ableiten:
Mit steigender Ionenstärke wird die Debye-Länge komprimiert. Besonders bei polyvalenten Kationen wird die Abstoßung gleichsinniger Ladungen benachbarter Carboxyl- und Hydroxylgruppen im Huminstoff verringert. Die Folge abnehmender elektrostatischer Abstoßung ist eine stärker geknäulte Konformation.
Handelt es sich um einen 1:1-Backgroundelektrolyten, werden gleichsinnige Ladungen stärker abgeschirmt als gegensinnige. Demzufolge ist die Sorption von Huminstoffen an negativ geladene Oberflächen im besonderen Maße von der Ionenstärke abhängig. Bei der Verwendung polyvalenter Gegenionen im Background wird das Oberflächenpotential schon durch kleine Konzentrationen drastisch herabgesetzt. Selbst in Gegenwart eines Überschusses an 1:1-Elektrolyt wird das Potential durch das polyvalente Gegenion bestimmt [Israelachvili 1992]. Darüber hinaus neigen Kationen wie Ca^{2+} zur chemischen Bindung an Mineraloberflächen und können so den Huminstoff mit der geladenen Oberfläche verbrücken (Abschnitt 2.3.2.3).
1994 stellten Murphy et al. eine deutliche Erhöhung der Huminstoffsorption an Hämatit und Kaolinit in Gegenwart von Ca^{2+}-Ionen fest [Murphy 1994]. Eine Größenausschluß-Chromatographie ergab, dass die Gegenwart von Ca^{2+} den Huminstoff kleiner und kompakter macht. Ähnlich wie Vermeer et al. [Vermeer 1998a] ziehen sie die Hypothese, dass ein geringerer Platzbedarf auf der Oberfläche zur verstärkten Sorption führt. Baham und Sposito registrieren eine Sorptionserhöhung durch Pb^{2+}. Sie argumentieren, dass zur Bindung anionischer Spezies an eine negativ geladene Oberfläche eine Kationenbrücke notwendig ist. Theng [Theng 1976] und Theng und Sharpnessel [Theng 1975] stellen für die Sorptionerhöhung durch Kationen an Montmorillonit eine Reihe auf:

$$Ba^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < La^{3+} < Al^{3+} < Ca^{2+} < Fe^{3+}$$

Mechanistisch ist die Bildung eines ternären Oberflächenkomplexes, wie in Abschnitt 2.3.2.3 geschildert, anzunehmen. Mit zunehmender Kompensierung von Ladungen wird eine hydrophobe Sorption jedoch ebenfalls wahrscheinlicher.

2.4.1.3. Elektrostatische Anziehung als Sorptionsmechanismus

Spark et al. vergleichen die Acidität von Huminstoff-Mineral-Komplexen mit der Acidität der Summe von freiem Huminstoff und Mineral [Spark 1997]. Für jedes der gewählten Modellsysteme (vergleiche Abbildung 6) wurde durch Base-Titration des Mineral–Huminstoff-Komplexes, des Minerals solo und des Huminstoffs solo vor der Sorption die Freisetzung von Protonen verfolgt. Für Goethit, Aluminiumoxid und Kaolinit ergab sich im pH-Bereich 5 - 9, dass aus dem Mineral– Huminstoff-Komplex deutlich weniger Protonen wieder freigesetzt wurden als bei den Titrationen des Minerals und des gelösten Huminstoffs zusammen. Zum gleichen Ergebnis führten die Untersuchungen von Davis. Er zog daraus den Schluß, dass, wenn es sich vorrangig um elektrostatische Attraktion handeln würde, diese Differenz sehr klein sein müßte [Davis 1982].

Sposito schlug folgenden einfachenen Mechanismus für einen Ligandenaustausch vor:

Mineral solo	$S\text{-}OH + H^+$	$\rightleftharpoons$	$S\text{-}OH_2^+$
Huminstoff solo	$Hu\text{-}COO^- + H^+$	$\rightleftharpoons$	$Hu\text{-}COOH$
Mineral-Huminstoff	$S\text{-}OH_2^+ - {}^-OOC\text{-}Hu + H^+$	$\rightleftharpoons$	$S\text{-}OH_2^+ + Hu\text{-}COOH$
	Ligandenaustausch und Bildung eines innersphärischen Komplexes:		
	$S\text{-}OH_2^+ - {}^-OOC\text{-}Hu$	$\rightleftharpoons$	$S\text{-}OOC\text{-}Hu + H_2O$

Bei pH-Werten > 9, im Falle des Siliziumdioxids über den gesamten Meßbereich (pH 5 – 11), finden Spark et al. keine Diffferenz in der Protonenfreisetzung mehr. Trotzdem kommt es in diesem Bereich noch zu einer signifikanten Huminstoffsorption. Auch in anderen Arbeiten wird bei hohen pH-Werten eine Huminstoffsorption festgestellt, die nicht mit einem Ligandenaustausch erklärt werden kann, z.B. in [Vermeer 1998a] an Hämatit bei pH 9 etwa 30% der maximal gefundenen Sorption, in [Kretzschmar 1997] an Kaolinit etwa 37 %.

2.4.1.4. Nichtcoulombsche Wechselwirkungen und strukturelle Einflüsse auf die Huminstoffsorption

Das Zusammenwirken von elektrostatischer Attraktion und dem Aufbau von Oberflächenkomplexen ist nicht allein in der Lage, die Sorption von Huminstoffen zu beschreiben. Die Neutralisation von Ladungen führt in jedem Falle zu einer Hydrophobierung des Huminstoffs und der Mineraloberfläche.

Sorbiert ein Polymermolekül an einer Oberfläche, verliert es Konformationsentropie. Der daraus resultierende Verlust an freier Gibbs-Energie muß daher durch andere Energiegewinne überkompensiert werden, soll der Prozeß freiwillig ablaufen.

Da Coulombkräfte in wäßrigen Lösungen eine größere Reichweite haben als van der Waals-Kräfte, wird deren Wirkung einfach überdeckt. Dispersionskräfte können bei hoher Dielektrizität konformationsbestimmend für Makromoleküle sein und damit die Sorption beeinflussen. Mit zunehmender Protonierung der oxidischen Mineraloberfläche und des Huminstoffs werden Wasserstoffbrückenbindungen wahrscheinlicher. Ebenso verhält es sich mit der hydrophoben Sorption (Kapitel 2.5).

Die Möglichkeit einer hydrophoben Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen wird nur von wenigen Forschern diskutiert.
Jardine et al. fanden einen kleinen endothermen Effekt bei der Adsorption von DOC an Böden und leiteten daraus ab, dass die wesentliche Triebkraft der Sorption eine Erhöhung der Entropie des Systems sei [Jardine 1989].
In der oben zitierten Arbeit von Spark et al. fällt auf, dass die Sorption des Huminstoffs an drei Mineralen bei pH > pH_{zpc} unabhängig vom pH-Wert ist. Murphy et al. unternahmen Sorptionstests mit mehreren IHSS-Huminsäuren an Hämatit und Kaolinit und fanden eine wachsende Huminstoffsorption mit steigendem Gehalt an aromatischem Kohlenstoff und sinkendem O/C-Elementarverhältnis im Huminstoff [Murphy 1992]. Für einen anderen Sorptionsmechanismus als eine Oberflächenkomplexierung spricht auch die sehr geringe pH-Wertabhängigkeit der Sorption einer aromatenreichen Torfhuminsäure an Hämatit im Vergleich mit dem für Huminsäuren typischen Absinken der Sorption mit steigendem pH-Wert, wie sie z.B. für Suwannee-River-Huminsäure festgestellt wurde [Murphy 1990]. Die Sorption bei unterschiedlicher Huminstoffkonzentration wurde an eine Langmuir-Isotherme angepaßt. Dabei beobachteten die Autoren ein Ansteigen der Affinität des Huminstoffs zur Mineraloberfläche mit sinkender Polarität des Huminstoffs.
Bestimmungen der freien Energie der Adsorption von Fettsäuren an γ-Al_2O_3 ergaben erst einen hydrophoben Beitrag ab einer Kettenlänge von C_8 [Ulrich 1988]. Überlegungen zur Sorption von Polymeren zeigen jedoch, dass die freie Adsorptionsenergie pro Segment mit zunehmender Molekülgröße stark abnimmt [Stumm 1992]. Wenn Polyelektrolyt und Adsorbent entgegengesetzte Ladungen tragen, kann die Anziehung elektrostatischer Natur sein. Haben die Ladungen aber das gleiche Vorzeichen, findet Adsorption nur statt, wenn die hydrophobe Wechselwirkung die elektrostatische Abstoßung überkompensiert [Lyklema 1985] oder eine Kationenbrücke entsteht.

2.4.1.5. Konformation und Huminstoffsorption

Die Sorption von Polyanionen, wie Huminstoffen, an positiv geladene Oberflächen führt zur Umkehrung des Vorzeichens der Oberflächenladung [Tipping 1981], [Kretzschmar 1997], [Spark 1997]. Wegen elektrostatischer Abstoßung zwischen bereits adsorbierten Molekülen und noch in der Lösung befindlichen Molekülen wird der Aufbau einer dicken

Adsorbatschicht verhindert. Vermeer et al. postulierten bei niedriger Ionenstärke und hohem pH-Wert eine flache Konformation adsorbierter Huminstoffsegmente. Bei hoher Ionenstärke und niedrigem pH-Wert sollte eine geknäulte Konformation der Segmente zu weniger Verknüpfungen mit der Oberfläche und damit zur einer größeren Schichtdicke der Adsorptionsschicht führen. Die Vermessung der Größe huminstoffbeschichteter Hämatitpartikel bei unterschiedlichem pH-Wert mittels dynamischer Lichtstreuung zeigte im Vergleich zur Abnahme der Adsorption mit steigendem pH-Wert jedoch nur eine verhältnismäßig kleine Zunahme [Vermeer 1998a]. Bei der Sorption von drei HOC an huminstoffbeschichteten Mineralen beobachten Murphy et al. eine geringere Sorption mit steigender Ionenstärke [Murphy 1994]. Sie leiten daraus ab, dass die Mineraloberfläche die interfaziale Konfiguration des Huminstoffs beeinflußt (vergleiche Abschnitt 2.5.4). Das ist jedoch die gleiche Tendenz, wie sie gelegentlich auch für das Sorptionsverhalten von gelösten Huminsäuren beobachtet wird [Schlautman 1993], [Georgi 1997]. Deshalb ist aus diesen Befunden noch keine Spezifik für oberflächengebundene Huminstoffe ableitbar.

2.4.1.6. Sorptionsisothermen und preferentielle Sorption

In Abschnitt 2.1 wurde der heterogene Charakter von Huminstoffen beschrieben. Es sei hier noch einmal angemerkt, dass es sich bei Huminstoffen nicht um ein einheitliches Sorptiv, sondern um ein Kontinuum polyvalenter, copolymerer Struktureinheiten unterschiedlicher Molekülgröße handelt. Deshalb sind theoretisch begründete Ansätze zur Beschreibung der Sorption von Huminstoffen, wie die Sorptionsisotherme nach Langmuir, nicht ohne weiteres anwendbar.

$$c_{sorbiert} = \frac{bK_L c_{frei}}{1 + K_L c_{frei}}$$

Gleichung 20

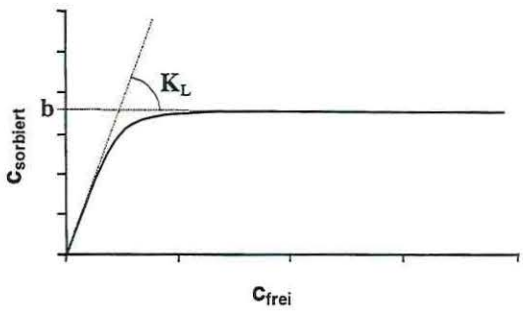


Abbildung 8 – Prinzipieller Verlauf einer Langmuir-Isotherme, b ist die maximale Bedeckung, K_L drückt die Affinität zur Oberfläche aus

Trotzdem wird häufig mit diesen oder mit empirischen Isothermen operiert, da sie strukturelle Informationen wenigstens tendenziell reflektieren.

Sorptionsisothermen von Huminstoffen und Tensiden an Minerloberflächen zeigen häufig eine hohe Affinität der Sorptive zur Oberfläche bei geringem Bedeckungsgrad, wobei die maximale Beladung relativ rasch erreicht wird. Bei Tensiden wird das Plateau der Isotherme der Bedeckung mit einer Monoschicht zugeschrieben [Hunter 1996], [Sun 1996]. Eine Monoschichtbelegung mit Huminstoffen bedeutet jedoch nicht unbedingt die Absättigung der Oberflächenhydroxylgruppen durch direkte Koordination mit Carboxylgruppen des Huminstoffs. Murphy fand bei der Sorption einer Torfhuminsäure an Kaolinit bei einer Ionenstärke (IS) von 0,005 M ein Sorptionsmaximum von 6,5 µmol C/m^2, bei IS = 0,1 M etwa 13 µmol C/m^2 [Murphy 1990]. Diese Resultate lassen ebenfalls vermuten, dass Huminstoffe im sorbierten Zustand bei niedriger Ionenstärke in gestreckter Formation flach auf der Oberfläche vorliegen, bei höherer Ionenstärke dagegen einen kleineren Platzbedarf auf der Mineraloberfläche haben.
Bei Huminstoffen ist das Maximumplateau streng genommen nur ein Pseudoplateau.

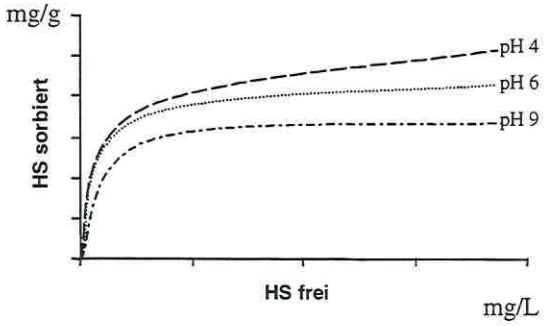


Abbildung 9 - Huminsäuresorption an Hämatit bei verschiedenen pH-Werten, schematisch nach [Vermeer 1998b]

Der Unterschied zwischen der Realität und dem echten Langmuir-Plateau wird unterschiedlich interpretiert. Murphy et al. vermuten eine Mehrschichtung durch hydrophobe Wechselwirkungen [Murphy 1990]. Stumm interpretiert den Anstieg mit der Umlagerung bereits sorbierter Segmente. Mehrere der bereits zitierten Forscher stellen bei kinetischen Untersuchungen einen raschen Anstieg der Sorption bis annähernd zum Maximalwert fest. Nach etwa 30 Minuten bis einer Stunde erfolgt nur noch ein schwächerer Anstieg der Sorption. Vermeer und Koopal konnten durch Mischung einer Fulvin- und einer Huminsäure und Vermessung der Sorption durch eine Kombination von UV- und Fluoreszenzspektroskopie überzeugend zeigen, dass Fulvinsäuren zwar schneller sorbiert werden, von höhermolekularen Huminstoffmolekülen aber binnen 30 Stunden vollständig ersetzt werden [Vermeer 1998b]. Damit folgen Huminstoffe in dieser Beziehung dem Trend ungeladener Makromoleküle. Preferentielle Sorption wird auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet [Jardine 1989], [Davis 1981], [Totsche 1998], [Baham 1994].
Der von Vermeer und Koopal gezeigte Austausch von Huminsäureeinheiten gegen Fulvinsäure gilt wegen des polydispersen Charakters für jeden gelösten Huminstoff, nur ist er

mit einfachen spektroskopischen Methoden nicht zugänglich. Dennoch ist dieser Mechanismus geeignet, das „Pseudoplateau" der Langmuir-Isothermen zu erklären (vergleiche Abbildung 9). Für ein bestimmtes Oberflächen-Volumen-Verhältnis nimmt die Fraktionierung der Sorptivmoleküle zu, je mehr höhermolekulares Material zugegen ist. Das ist besonders bei niedrigem pH-Wert der Fall.

2.4.2. Desorptionshysteresen

Der häufig gezogene Schluß aus Desorptionsuntersuchungen an oxidischen Oberflächen bei konstantem pH-Wert ist der, dass Huminstoffe, einmal sorbiert, nur sehr schwer wieder von der Oberfläche zu entfernen sind. Der Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsisothermen ist nicht identisch. Dieses Erscheinungsbild nennt man Desorptionshysterese.

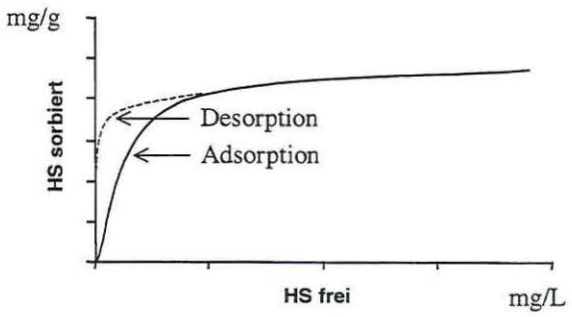


Abbildung 10 - Schematisch dargestellte Desoptionshysterese

Avena et al. unterscheiden zwei Desorptionsprozesse:

1. Desorption durch Änderung des pH-Wertes ohne Änderung der Huminstoffkonzentration und
2. Desorption durch Verdünnung des Überstands ohne Änderung des pH-Wertes [Avena 1998].

Ihre kinetischen Untersuchungen zeigen folgendes: Wird die Desorption durch eine pH-Werterhöhung hervorgerufen, ist die Desorption schnell und reversibel. Mit dem neuen pH-Wert steigt die elektrostatische Molekülabstoßung zwischen den Huminstoffmolekülen, die Anziehung (elektrostatisch und spezifisch) zwischen Oberfläche und Huminstoff sinkt. Als Folge ist die Oberfläche vorerst bis zur Einstellung des neuen Gleichgewichtes mit Huminstoffmolekülen übersättigt. Die Desorption durch Verdünnung bei konstantem pH-Wert ist so langsam, dass es praktisch nicht zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes kommt. Die Triebkraft zur Auflösung der Adsorptiosschicht ist hier lediglich die Verringerung der Huminstoffkonzentration im Überstand.

Gu et al. argumentieren, dass es bei der Wiederablösung eines Adsorbatsegments zum gleichzeitigen Bruch mehrerer Bindungsstellen kommen muß. Die Konsequenz daraus ist, dass nur Moleküle mit wenigen Bindungsstellen desorbiert werden [Gu 1995].

2.5. Die Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an Huminstoffen

Im Kapitel 2.4 wurden Mechanismen dargestellt, die zur Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen führen. Dem Gedanken des Sanierungskonzepts folgend soll nun beschrieben werden, wie Huminstoffe hydrophobe organische Schadstoffe zu binden vermögen. Dabei soll ferner differenziert werden, welchen Einfluß der Zustand des Huminstoffs, frei gelöst oder selbst sorbiert, auf das Bindeverhalten gegenüber HOC hat.

2.5.1. Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an Huminstoffen

Der Begriff „Sorption" hydrophober organischer Verbindungen an der organischen Matrix eines Bodens oder gelösten Huminstoffkolloiden umfaßt die Adsorption an einer zweidimensionalen Oberfläche und die Absorption in einer dreidimensionalen Matrix. Sowohl Adsorptions- als auch Absorptionsvorgänge können mit Isothermen beschrieben werden, sofern Gleichgewichtsverhätnisse erreicht werden. Für die Beschreibung nichtlinearer Sorptionsisothermen wird häufig die empirische Freundlich-Beziehung verwendet:

$$\frac{x}{m} = K_d c_e^{1/n}$$ **Gleichung 21**

wobei x/m die Menge an Sorbat pro Menge an Sorbens und c_e die Gleichgewichtskonzentration des untersuchten Stoffes in der Lösung darstellen. K_d kann als Maß für die Sorptionsstärke, n als Maß für die Heterogenität des Sorbens interpretiert werden. Der Spezialfall n = 1 liefert eine Gerade, d.h. die ‚Sorptionsintensität' ist über den gesamten Meßbereich konstant (Abschnitt 2.5.2). Die Theorie für den Fall einer linearen Sorptionsisotherme wird nur beschrieben, soweit sie für den praktischen Teil dieser Arbeit relevant ist. Nichtlineare Sorptionsisothermen ($n \neq 1$) werden dafür ausführlicher in Abschnitt 2.5.3 diskutiert.

2.5.2. Das Verteilungsmodell

Für HOC kann man in erster Näherung annehmen, dass ihre Verteilung zwischen Wasser und einer amorphen, quasihomogenen, gelartigen Huminstoffphase durch eine lineare Isotherme beschrieben wird. Dabei sollen nur schwache, unspezifische Wechselwirkungen (van der Waals-Kräfte) zwischen Sorbens und Sorbat auftreten [Kile 1989].

$$K_{OC} = \frac{c_{oc}}{c_w}$$ **Gleichung 22**

mit c_{oc}, der HOC-Konzentration in der organischen Phase, normiert auf deren Kohlenstoffgehalt OC, und c_w, der HOC-Konzentration in der wäßrigen Phase.
Die Haupttriebkraft für diesen Prozeß stellt die Erhöhung der Entropie des Systems durch die Auflösung der strukturierten Hydrathüllen um die gelösten, unpolaren Verbindungen dar [Voice 1983].
Die Freundlich-Isotherme vereinfacht sich zum linearen Ausdruck

$$\frac{x}{m} = K_d c_e$$ **Gleichung 23**

über den gesamten Meßbereich; es gibt keine Konkurrenzreaktionen zwischen Sorbatmolekülen und keine Desorptionshysteresen. Die Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption ist meist schnell.
Die hydrophobe Sorption ist direkt korreliert mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff des Bodens, Sediments oder des gelösten Huminstoffs.

$$K_{(D)OC} = K_d / f_{OC}$$ **Gleichung 24**

Für Böden und Sedimente ist die Angabe eines K_{OC}; für gelöste Huminstoffe die Angabe eines K_{DOC} (dissolved organic carbon) gebräuchlich. Dabei stellt f_{OC} den Massenbruch aus dem Gehalt an OC bezogen auf die Gesamtmasse dar.
Der Verteilungskoeffizient K_{OC} steht in Beziehung zu den Aktivitätskoeffizienten des HOC in wäßriger (γ_W) und in der organischen Phase (γ_{OM}).

$$K_{oc} \approx \frac{\gamma_W}{\gamma_{OM} \cdot f_{OC}}$$ **Gleichung 25**

mit γ_W und γ_{OM} als Aktivitätskoeffizienten des Analyten in den beiden Verteilungsphasen Wasser und Huminstoff (OM von organic matter). Als Standardzustand ($\gamma = 1$) wird die reine flüssige Phase des Analyten bei Temperatur und Druck des Systems definiert. Unter der Voraussetzung, dass die Huminstoffphase ein gutes Lösungsmittel für den Analyten ist, kann γ_{OM} annähernd 1 gesetzt werden. Danach wird der Wert von K_{oc} im wesentlichen von γ_W bestimmt. Da γ_W umgekehrt proportional zur Wasserlöslichkeit der hydrophoben Verbindung und direkt proportional zum Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ist, läßt sich der K_{oc}-Wert für einen bestimmten HOC an Huminstoffen abschätzen [Karickhoff 1979], [Schwarzenbach 1993], [Baker 1997], [McCarthy 1985], [Eadie 1990], [Ozretich 1995], [Rebhuhn 1996].

Eine ausführliche thermodynamische Beschreibung des Sorptionsgleichgewichtes auf Basis eines Verteilungsmodells wird in den Dissertationen von Püschel und Georgi gegeben und soll deshalb hier nicht diskutiert werden [Püschel 1996], [Georgi 1997].

Um die HOC-Sorption abzuschätzen, wurde weiterhin versucht, Eigenschaften des Sorptivmoleküls mit Datensätzen gemessener K_{OC}-Werte zu korrelieren [Brusseau 1993], [Poole 1996], [Baker 1997]. Danach trägt neben der Entropie als Haupttriebkraft zur Sorption bei, dass die organische Substanz besser als Wasser zur Ausbildung von π- und n-Elektronenwechselwirkungen mit dem Sorptiv geeignet ist. Ein größeres Molekülvolumen fördert die Sorption. Die Fähigkeit zur Ausbildung von Dipol-Wechselwirkungen und die Wasserstoffbindungsbasizität bewirken dagegen eine verstärkte Rückhaltung im Wasser. Die Wasserstoffbindungsacidität des Sorptivs hat keinen Einfluß auf die Sorption.
In den letzten Jahren gab es Bemühungen, K_{OC}-Werte substanzklassenübergreifend vorauszuberechnen [Baker 1997], [Sablic 1995], [Georgi 1997].
Korrelationen zwischen Strukturparametern des Huminstoffs und der Sorption sollten klären, welche Eigenschaften des Huminstoffs sorptionsfördernd sind. Hierbei wurde die Abhängigkeit von drei Parametern mehrfach erörtert, der Polarität [Xing 1994a], [Xing 1994b], [Rutherford 1992], [Chiou 1987], [Georgi 1997], der Aromatizität [Chin 1997], [Georgi 1997], [Gauthier 1987], [Tanaka 1997] und des Molekulargewichts [Chin 1997], [Raber 1996]. Übereinstimmend wurde geschlußfolgert, dass die Sorptionsfähigkeit mit abnehmender Polarität, zunehmender Aromatizität und wachsendem Molekulargewicht des gelösten Huminstoffs zunimmt.

2.5.3. Abweichungen vom Verteilungsmodell

Der Vorteil des Verteilungskonzepts gegenüber anderen Konzepten liegt vor allem in seiner Einfachheit, quantitative Voraussagen für die Sorption eines hydrophoben Schadstoffs zu treffen. Es wurden jedoch eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die mit dem Verteilungsmodell nicht kompatibel sind.
Die Konkurrenz unterschiedlicher Sorptivmoleküle um Sorptionsplätze, nicht lineare Sorptionsisothermen und zunehmende Desorptionshysteresen mit längerer Kontaktzeit wurden mit der Annahme einer limitierten Anzahl spezifischer Bindungsplätze erklärt.
Aus diesen Annahmen ist zu entnehmen, dass wahrscheinlich mehr als nur ein Mechanismus die Sorption hydrophober Verbindungen an Huminstoffen bestimmt. Da bis heute keine sicheren Methoden und Daten zur Verfügung stehen, die Einsicht in die molekulare Bindungsebene geben, können nur verschiedene Mechanismen so miteinander kombiniert werden, dass sie die oben genannten makroskopischen Beobachtungen möglichst widerspruchsfrei beschreiben.

Die Gesamtsorption wird derzeit als eine Kombination aus Absorption und Adsorption verstanden, wobei die Einstellung von echten Gleichgewichten durch langsame Transportschritte limitiert sein kann.

2.5.3.1. Heterogenität der organischen Bodensubstanz

Weber et al. führen nichtlineare Sorptionsisothermen auf die Heterogenität der organischen Bodensubstanz zurück. Sie entwickelten das „Distributed Reactivity Model" (DRM), dessen Grundlage die Separierung des linearen Terms von der Summe aller nichtlinearen Anteile ist [Weber 1992]:

$$q = w_{lin} K_{lin} c_w + \sum_i w_i K_i c_w^{n_i} \qquad \textbf{Gleichung 26}$$

Dabei sind q der gesamte Massenanteil an sorbierter Verbindung, w_x bezeichnet die Massenanteile der organischen Matrix mit bestimmten Sorptionseigenschaften (w_{lin} = lineare Isothermen, w_i = nichtlineare Isothermen), K_x die entsprechenden Verteilungskoeffizienten und n_i die zugehörigen Exponenten der Freundlich-Isothermen.

Dieser Ansatz wurde nachfolgend willkürlich auf zwei Bereiche der organischen Bodenmatrix unterschiedlicher Reaktivität beschränkt, einer weichen („rubbery") und einer harten („glassy") Domäne [Caroll 1994], [Young 1995], [Pignatello 1997], [Xing 1997], [LeBoeuf 1997], [McGinley 1993].

Harte, gegen Oxidation resistentere Anteile werden rein operationell von den weichen, leichter oxidierbaren Anteilen durch die Zersetzung in unterschiedlichen Temperaturbereichen unterschieden.

Die Motivation für diese Einteilung entstammt der Beobachtung, dass diagenetisch älterer Kohlenstoff eines Bodens oder Sediments stärkere Abweichungen vom Verteilungsmodell aufweist als jüngerer Kohlenstoff [Weber 1998], [Xing 1997], [Grathwohl 1998]. Xing und Pignatello haben eine zunehmende Konkurrenz zwischen chlorierten Benzenen um Sorptionsplätze in der Reihenfolge aquatische HS < Boden-HS < nicht extrahierter Boden < Humin festgestellt.

Mit zunehmender Alterung eines Huminstoffs nimmt sein Vernetzungsgrad zu und sein Gehalt an funktionellen Gruppen ab. Kerogen, beispielsweise, besitzt dreidimensionale Vernetzungen aromatischer Kerne mit Zwischenräumen von 30-40 nm [Weber 1998 und Zitate darin]. Der starre Charakter solcher Vernetzungen wird für eine bessere Sorption hydrophober Verbindungen durch van der Waals-Kräfte geltend gemacht.

Ansätze für eine duale Reaktivität nach Weber (Gleichung 26) oder Xing und Pignatello setzen eine begrenzte Anzahl spezifischer Bindungsplätze voraus. Eine mechanistische Vorstellung für so eine Limitierung bei der Sorption hydrophober Verbindungen fällt allerdings schwer, da nicht einzusehen ist, worin die Spezifität liegen soll, und warum die Ausbildung einer Sorbatschicht weitere hydrophobe Sorption verhindern soll. Die genannten

Forscher machen daher sogenannte „micro voids" für die Abweichung vom Verteilungsmechanismus verantwortlich. Hydrophobe Verbindungen sollen in winzigen Hohlräumen eingeschlossen sein. Die Diffusion durch die organische Materie wird durch sie verlangsamt.

Tatsächlich verfügen synthetische Polymere und organische Bodenbestandteile über eine große Mikroporosität [Xing 1997]. Weiche („rubbery") Anteile der organischen Matrix werden infolge ihrer höheren Funktionalität stärker hydratisiert. Werden ihre Mikroporen durch Wasser gefüllt, schwellen sie an und werden amorph. Harte („glassy") Anteile interagieren weniger bevorzugt mit Wassermolekülen. Aufgrund der Rigidität ihrer Struktur bleiben mehr oder weniger definierte Porenstrukturen eher erhalten. Die Sorption bei ersteren verläuft daher schnell, reversibel und ohne Konkurrenz zwischen Sorbatmolekülen [Georgi 1997], [Xing 1996], während für harte Polymere und Huminstoffanteile zusätzlich ein Lochfüllmechanismus postuliert wird [Xing 1997 und dort zitiert].

Murphy et al. untersuchten die HOC-Sorption in Bezug auf unterschiedliche pH- und Elektrolytregime [Murphy 1990], [Murphy 1994]. Wie bereits in Kapitel 2.4 zitiert, sorbierten sie Huminsäuren an Kaolinit und Hämatit. In einem zweiten Schritt sorbierten sie drei HOC an der Beschichtung. Dabei kommen sie zu folgenden wichtigen Ergebnissen:

1. Für eine gegebene Huminsäure, an verschiedenen Mineralen sorbiert, wird selbst bei gleichem f_{oc} des Sorbens eine unterschiedliche Sorptivität erzielt.
2. Die interfaciale Konfiguration der adsorbierten Huminstoffe wird durch das Trägermineral, den pH-Wert und den Elektrolythintergrund bestimmt. So wird z.B. bei der Verwendung von 0,005 M $NaClO_4$ als Ionenstärkepuffer eine signifikant höhere Schadstoffsorption festgestellt als bei 0,1 M $NaClO_4$. In Anwesenheit von Ca^{2+}-Ionen ist die Sorptivität hingegen unabhängig von der Ionenstärke (vergleiche Abschnitt 2.4.1.2).
3. Es gibt Konkurrenzeffekte zwischen Sorptivmolekülen. Hydrophobere Verbindungen verringern die Sorptivität weniger hydrophober Verbindungen.

Als mechanistische Erklärung ziehen sie eine hydrophobe Adsorption einem Verteilungsmechanismus vor. HOC-Moleküle gehen eine Oberflächenreaktion in Konkurrenz zu Wassermolekülen um spezifische Bindungsplätze ein. Niedrige Ionenstärken (bei Verwendung monovalenter Kationen), eine große Dichte von Oberflächengruppen auf dem Mineral und Komplexbildung mit polyvalenten Kationen legen hydrophobe Bereiche im Huminstoff bloß [Murphy 1994].

2.5.3.2. Diffusion und Desorptionshysteresen

Die Ergebnisse vieler Labor- und Felduntersuchungen zeigen, dass ein Teil der organischen Kontamination einer Desorption widersteht und/ oder die Desorption sehr langsam verläuft [Grathwohl 1998], [You 1996], [Brusseau 1991], [Kan 1997 und Zitate darin]. Es kommt zur Ausbildung typischer Desorptionshysteresen. Leider sind Desorptionshysteresen hydrophober

Schadstoffe an Böden nicht so gut verstanden wie die unter Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Hysteresen bei der Huminstoffsorption an Mineraloberflächen.

Die Desorption aus Böden und Sedimenten besteht gewöhnlich aus zwei Phasen, wobei der Hauptteil des Schadstoffs binnen weniger Tage desorbiert, während der Rest langsam über Monate oder Jahre freigesetzt wird [Grathwohl 1994], [Kan 1997], [Ball 1991].

Der Transfer eines Schadstoffs bei Sorptionsprozessen an Böden und Sedimenten kann prinzipiell durch drei Diffusionsprozesse verzögert werden:

1. Durch die Diffusion des Sorptivs durch die Grenzschicht zwischen Wasser und organischer Materie (Filmdiffusion),
2. durch Poren- oder Oberflächendiffusion zwischen aggregierten Mineralen und
3. durch Intrasorbentdiffusion, z.B. innerhalb der organischen Bodensubstanz.

Filmdiffusion ist, wie häufig festgestellt wurde, meist unbedeutend und wird hier nicht weiter diskutiert [Brusseau 1989 und Zitate darin].
Der Einschluß von sorbierten Molekülen im Porensystem anorganischer Bodenbestandteile wurde ebenfalls für langsame Desorption verantwortlich gemacht [Farrell 1994], [Werth 1997]. Nach der Ansicht mehrerer Forscher spielt dagegen die Diffusion innerhalb der organischen Materie eine entscheidende Rolle.

Huang und Weber zeigten bei der Sorption von Phenanthren an Böden und Sedimenten, die nur Huminstoffe enthielten, dass sich ein echtes thermodynamisches Sorptionsgleichgewicht innerhalb von zwei bis vier Wochen einstellt. Bei der Sorption an ‚härtere' organische Matrizes, wie Kerogen, waren mehr als drei Monate bis zur Einstellung des Gleichgewichts erforderlich [Huang 1997b].
Für die Sorption von chlorierten Benzenen an einem Moorboden beobachteten Xing und Pignatello steigende Affinitäten und sinkende Freundlich-Exponenten als Funktion der Zeit. Sie leiteten daraus ab, dass ein Lochfüllmechanismus wichtiger für die kinetisch limitierte langsame Sorption ist [Xing 1997].
Brusseau et al. beschrieben die Poren innerhalb der organischen Substanz als flexible Maschen in der Größenordnung der Sorptivmoleküle. In ihren kinetischen Studien zeigten sie, dass die Diffusion innerhalb der organischen Matrix mit zunehmender Größe (kritischem Moleküldurchmesser), nicht aber mit zunehmender Kettenlänge des Sorptivs gehemmt wird [Brusseau 1991]. Molekulare Diffusion in hydrophoben, mikroporösen Materialien, wie Zeolithen oder Kohlenstoffmolekularsieben, geschieht durch aktivierte Sprünge und wird durch sterische Anforderungen des Diffusanten bestimmt [Kärger 1992]. Brusseau et al. stellten für die Adsorption und Grathwohl et al. für die Desorption von Sorptiven in Böden

übereinstimmend fest, dass die Sorptions- bzw. Desorptionsraten mit steigender Hydrophobie des Sorptivs sinken [Grathwohl 1994].
Die Auflösung einer Teerphase in Wasser ergab Diffusionskoeffizienten für 2- und 3-Ring-PAK von 10^{-10} bis 10^{-12} cm^2/s in der Teerphase [Grathwohl 1994]. Mit wachsendem Anteil an mikrokristallinen Bereichen in der organischen Bodensubstanz und steigender Mikroporosität des Bodens sinkt der Diffusionskoeffizient weiter ab. Caroll et al. schätzen aus gemessenen Desorptionsraten von PCB aus Hudson-River-Sediment Diffusionskoeffizienten von 10^{-18} bis 10^{-21} cm^2/s in den Sedimenten ab [Caroll 1994].

Die Modelle der obengenannten Forscher sind teilweise in der Lage, Abweichungen vom Verteilungsmodell quantitativ zu beschreiben. Es liegen jedoch Befunde vor, die die angeführten Hypothesen zweifelhaft erscheinen lassen.
Van Riemsdijk et al. finden nichtlineare Sorptionsisothermen sowie eine Desorptionshysterese auch für die Sorption von Pentachlorbenzen an gelösten Huminsäuren. Sie postulieren, dass rigide Struktureinheiten, wie sie in sorbierter organischer Materie vorkommen, teilweise noch in gelösten Huminstoffen erhalten bleiben und schlagen deshalb einen Schadstoffeinschluß durch Konformationsänderung vor [vanRiemsdijk 1998].
Sun und Jaffe untersuchten die Sorption von Phenanthren an dianionischen Tensiden, die an Aluminiumoxid sorbiert waren. Dabei stellten sie bei linearen Isothermen steigende K_{OC}-Werte mit steigender Menge an eingesetztem Tensid fest. Sie konnten weiter zeigen, dass es bei Ausbildung von dichter gepackten Tensid-Doppelschichten zu einer 5 bis 7 mal höheren Phenanthrensorption kam als in Monoschichten [Sun 1996].
Hunter et al. [Hunter 1996] und Kan et al. [Kan 1997] finden ungeachtet linearer Sorptionsisothermen einen starken hysteretischen Effekt bei der Desorption eines PCB und von Naphthalin von einem unporösen Trägermaterial (TiO_2), das mit Dodecylbenzensulfonat beschichtet war. Ferner konnten sie in einem Langzeitexperiment von bis zu 6 Monaten Dauer mit mehreren Adsorptions-Desorptions-Zyklen sowohl für ein natürliches Sediment als auch für den nichtporösen Ersatzstoff eine mit Wasser nicht mehr desorbierbare Restfraktion nachweisen. Kan und Hunter geben keine mechanistische Erklärung für ihre Befunde an. Es wird jedoch deutlich, dass sich einfache Ersatzstoffe in wesentlichen Punkten ähnlich verhalten wie natürliche Böden und Sedimente. Wir schlußfolgern daraus, dass die SOM zugeschriebenen spezifischen Eigenschaften wie Mikroporosität sowie veränderliche und rigide Teilbereiche allein nicht ausreichen, um die Sorption hydrophober Verbindungen zu verstehen.

2.5.3.3. HOC-Sorption an anorganischen Matrizes

Die Sorption hydrophober organischer Verbindungen an mineralischen Matrizes wird dann signifikant, wenn die Umgebung nur einen niedrigen Gehalt an OC aufweist. Dieser Fall trifft

häufig für Grundwasserleiter zu. Anders als in Böden sind die OC-Gehalte in Grundwasseraquifersedimenten eher gering (vergleiche auch Abscnitt 2.2.2.2).

In der Tat wurden Sorptionsbeiträge der Mineraloberflächen bei einem $f_{oc} < 0{,}005$ [Rebhuhn 1992], bestimmt an Tonen, und einem $f_{oc} < 10^{-4}$ [Mader 1997], bestimmt an Fe_2O_3 und Al_2O_3 signifikant. Eine stoffübergreifende Vergleichbarkeit solcher Angaben wird aber nur dann sinnvoll, wenn die Verteilungskoeffizienten auf die Oberfläche normiert werden. Zwar sollte die Sorption an der organischen Substanz Oberflächen-unabhängig sein, setzt man das Verteilungsmodell voraus; die Sorption an der Mineralmatrix ist jedoch in starkem Maße abhängig von der spezifischen Oberfläche des Sorbens. Unter Verwendung von Angaben der BET-Oberflächen in den zitierten Arbeiten liefert eine Mineralsorption unter 0,05 mg OC/m^2 bzw. 0,01 mg OC/m^2 einen signifikanten Beitrag zur Gesamtsorption einer hydrophoben Verbindung.

Im Gegensatz zum oben beschriebenen Verteilungsphänomän „HOC-Huminstoff", handelt es sich hier um eine reine Adsorption. Es treten nicht nur Konkurrenzeffekte zwischen einzelnen HOC-Molekülen auf, sondern auch die Konkurrenz mit Wassermolekülen um bestimmte Bindungsplätze. Wie in Abschnitt 2.3 dargelegt, sind die Oberflächen von Mineralen im Kontakt zur wäßrige Phase mit Hydroxygruppen und anderen sauerstoffreichen Gruppen belegt. Diese Gruppen fixieren eine Schicht H_2O-Moleküle via van der Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Sorption von H_2O-Molekülen an geladenen Oberflächen ist gegenüber HOC stark favorisiert. Soll es zu einer Sorption von HOC-Molekülen kommen, müssen diese mehrere Moleküllagen „geordneter Strukturen" von H_2O-Molekülen durchdringen, ein Prozeß, der energetisch unvorteilhaft erscheint. Goss und Eisenreich sorbierten eine Reihe von HOC aus der Gasphase an mehreren Mineralen und variierten dabei die Luftfeuchtigkeit. Sie fanden einen exponentiellen Abfall der Sorptionskoeffizienten mit steigender Luftfeuchte. Verschiedene Mineraloberflächen zeigten unterscheidbare Sorptionskoeffizienten solange die Luftfeuchtigkeit gering gehalten wurde. Diese Differenzen sanken mit steigender Luftfeuchtigkeit und verschwanden bei einem Wert von 100% [Goss 1996]. Dieser Befund bedeutet, dass die Schicht adsorbierten Wassers stark genug ist, um den Einfluß der Mineraloberfläche auf die Sorption zu verhindern.

Eine sinkende Sorption bei Temperaturerhöhung deutet auf einen insgesamt exothermen Prozeß hin. Da die Auflösung von HOC in Wasser ein endothermer Prozeß ist, erscheint eine entropiegetriebene Sorption als wahrscheinlich [Schwarzenbach 1993].

Starke Wechselwirkungen zwischen HOC und geladenen Mineraloberflächen werden nicht beobachtet, solange keine spezifischen Reaktionen stattfinden. Anders als bei der HOC-Sorption an organischem Material ist die Sorption an Mineraloberflächen vollständig reversibel, solange keine Mikroporen die Desorption retardieren [Farrell 1994], [Werth 1997], [Wilken 1985].

Für eine Reihe von HOC (Tetrachlorethylen bis Pyren) zitieren Schwarzenbach für Quarz und Kaolinit und berechnen Mader et. al. für α-Fe_2O_3 und α-Al_2O_3 eine lineare Abhängikeit von

$\log K_{Mineral}$ vom Aktivitätskoeffizienten γ^{w}_{sat} der hydrophoben Verbindung bei dessen Sättigung in der wäßrigen Phase gemäß

$$\log K_{Mineral} = A \log \gamma^{w}_{sat} + B .$$ **Gleichung 27**

Die Natur dieser Gleichung impliziert, dass die Art des Minerals nur von untergeordneter Bedeutung sein sollte. Experimentelle Angaben hierzu sind widersprüchlich. Während Backhus et al. für Quarz, Kaolinit und Al_2O_3 die selbe Beziehung finden, stellen Mader et. al. Unterschiede in der Mineralsorption zwischen Al_2O_3 und Fe_2O_3 fest (Faktor 14). Literaturangaben für die nach Gleichung 27 berechnetetn $K_{Mineral}$-Werte liegen z.B. für Pyren zwischen 2·E-06 und 4,2·E-04 mL/cm^2.
Wie folgendes Beispiel unter Verwendung dieser Werte zeigt, ist die Mineralsorption unter Aquiferbedingungen durchaus nicht zu vernachlässigen:
Beispiel: Ein Aquifer enthalte 5 Ma% Kaolinit mit einer inneren Oberfläche von 12 m^2/g. Diese Oberfläche stelle annähernd die gesamte innere Oberfläche des Aquifermaterials dar. Ferner enthalte der Aquifer 0,1 Ma% OC. Sorption am Kaolinit und am OC verlaufen der Einfachheit halber voneinander unabhängig.
Der K_d-Wert für die Mineralsorption läßt sich nach Gleichung 28 abschätzen:

$$K_d = K_{Mineral} * f_{Mineral} * A_{BET}$$ **Gleichung 28**

Der Verteilungswert, verursacht durch die OC-Sorption, berechnet sich nach Gleichung 24:

$$K_d = K_{OC} * f_{OC}$$

Für die Sorption von Pyren am mineralischen Aquifermaterial ergibt sich $K_{Mineral} = 10$. Unter Annahme von $\log K_{OC} = 4{,}8$ nach Poole&Poole [Poole 1996] beträgt der K_{OC} ca. 63. Eine Sorption, verursacht durch die Gegenwart organischer Substanz, ist viel effizienter als die Mineralsorption. Minerale stellen jedoch die natürliche Matrix eines (OC-armen) GWL. Ihr Anteil an der Gesamtsorption kann auf jeden Fall dann nicht vernachlässigt werden, wenn eine große spezifische Oberfläche vorliegt (z.B. durch anhaftenden Feinstkornanteil am Gerüst).

2.5.3.4. Die Bildung von „Bound Residues"

Der Begriff „Bound Residues" (= gebundene Rückstände) ist eng mit der Reversibilität der Schadstoffbindung an den Huminstoff verbunden. Es stellt sich die Frage, wann ist ein Schadstoff irreversibel gebunden? Es hat sich dabei gezeigt, dass Chemiker, Toxikologen und Biologen die Bildung von Bound Residues unterschiedlich bewerten.

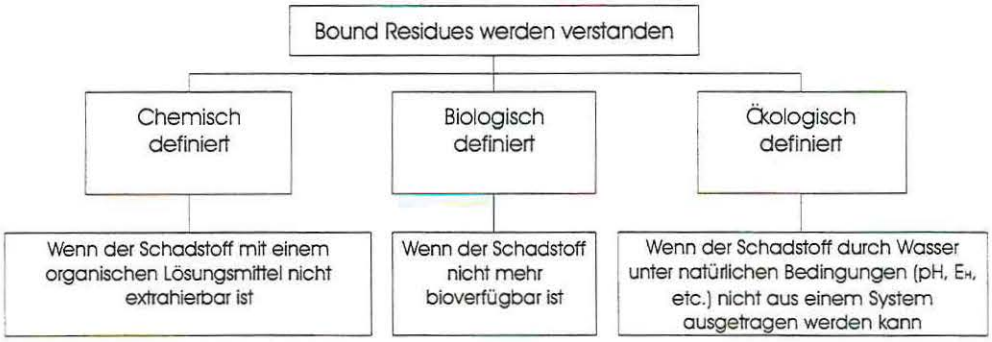


Abbildung 11 – Verschiedene Bewertung gebundener Reste

Da die kovalente Bindung eines organischen Schadstoffs mit dem Huminstoff nur in seltenen Fällen spektroskopisch nachweisbar ist, ist man gezwungen, den Anteil an gebundenen Rückständen durch Extraktionsmethoden zu bestimmen. Dabei ist die Wahl des Extraktionsmittels und der Extraktionsbedingungen willkürlich. Hatzinger und Alexander zeigten beispielsweise, dass „gealtertes" Phenanthren und ein Nitrophenol unter milden Flüssig-Flüssig-Extraktionsbedingungen kaum, wohl aber bei zehnstündiger, rigoroser Soxhlett-Extraktion freigesetzt werden [Hatzinger 1995].

Eine Konsequenz daraus könnte sein, dass die Festlegung von Schadstoffen unter Sanierungsgesichtspunkten besser durch erschöpfende Extraktion mit Wasser unter umweltnahen Bedingungen als mit organischen Lösungsmitteln nachgewiesen wird.

Eine Anzahl überzeugender Artikel beschreibt die Bildung von Bound Residues aus substituierten, ionisierbaren und polaren Verbindungen, wie chlorierter Triazine, Anilinen oder Phenolen durch kovalente Bindung oder Wasserstoffbrückenbindungen zur organischen Bodensubstanz ([Bhandari 1996], [Verstraete 1996], [Weber 1998] und Zitate darin). Auch bei unpolaren Verbindungen wie PAK werden Assoziationen mit SOM festgestellt [Kästner 1995], [Johnsen 1987].

Allerdings wurde in den meisten Studien die Gegenwart von Sauerstoff und Bakterien bewußt zugelassen. Da unter Grundwasserbedingungen beide Faktoren limitiert sein können, ist die Frage nach einer rein abiotischen Bildung von Bound Residues von besonderem Interesse (Kapitel 4.5.1).

2.5.4. Einfluß des Huminstoffzustands auf dessen Sorptionsvermögen

Aus der neueren Literatur sind eine Reihe von Arbeiten bekannt, die sich mit der aktiven Nutzung von Huminstoffen zur Entfernung von Schadstoffen aus Abwässern befassen [Laor 1997], [Yates III 1999], [Rebhuhn 1998].

Eine andere aktuelle Arbeitsrichtung ist die Flockung von gelösten, mit Sorbaten beladenen Huminstoffen mit dem Ziel, eine einfache analytische Trennung von gebundener und frei gelöster Sorptivfraktion herbeizuführen [Laor 1997], [Gießl 1999]. Bemerkenswert und für

die Zielstellung unserer Arbeit relevant sind Ergebnisse, die eine starke Abnahme des Sorptionspotentials von Huminstoffcoatings im Vergleich zu den gleichen Huminstoffen im gelösten Zustand beschreiben [Rav-Acha 1992] [Rebhuhn 1992], [Laor 1995], [Laor 1998], [Jones 1999]. So fanden z.B. LAOR et al. (1998), dass sich der Sorptionskoeffizient von Phenanthren an gelösten Huminsäuren ($\mathbf{K}_{DOC}$) um rund eine Größenordnung verringert, wenn die gleichen Huminsäuren auf der Oberfläche von Mineralen (z.B. Geothit, Hämatit, Montmorillonit) immobilisiert werden: $\mathbf{K}_{DOC} \cong 10\ \mathbf{K}_{SOC}$ (SOC = sorbed organic carbon). Als Ursachen dafür werden u.a. ein Verlust an Beweglichkeit der oberflächenfixierten Huminsäure, die offenbar zur Entfaltung hydrophober Wechselwirkungen eine wichtige Voraussetzung ist [Jones 1999], [Murphy 1994], sowie eine verringerte Verfügbarkeit sorptionsaktiver Domänen im sorbierten Zustand [Rebhuhn 1992], [Holmen 1997] diskutiert.
Diese Befunde hätten, wenn sie allgemeine Gültigkeit besäßen, nachteilige Auswirkungen für das Sorptionspotential einer Huminstoffbarriere. Deshalb wurden die Literaturbefunde in einer eigenen Versuchsreihe überprüft. Das Vorgehen ist im praktischen Teil dargestellt (Kapitel 3.4.2).

3. Experimenteller Teil

3.1. Sorption von Huminstoffen an modifizierten und nativen Oberflächen ausgewählter Aquifermaterialien

3.1.1. Ausgewählte Aquifermaterialien

Für die Sorptionsuntersuchungen in dieser Arbeit wurden eine Reihe von Sorbenzien ausgesucht, die die Oberflächen von Aquifermaterialien gut repräsentieren.

Kaolinton

Kaolin CF70, Caminauer Kaolinwerk GmbH; Der Ton entstammt der sächsischen Kaolinlagerstätte bei Caminau. Das Ausgangsgestein ist der Lausitzer Granodiorit. Die Gewinnung von Rohkaolin erfolgt durch selektiven Tagebau, anschließende Suspension in Wasser und Vorklassierung und darauffolgende Feinstschlämmung, Filtration und Trocknung.
Wie aus den Tabellen zur Charakterisierung der Proben ersichtlich (Tabelle 6 bis Tabelle 9), enhält der Kaolinton noch einen größeren Anteil Quarz. Dieser bewirkt einen für Kaolinite untypisch niedrigen pH_{zpc} und ein niedriges Al_2O_3/SiO_2-Verhältnis [Scheffer 1998]. Für die Verwendung des Kaolintons als Referenzsorbens für die Huminstoffsorption im Abschnitt 3.2 war hier besonders wichtig, die Art des Kohlenstoffs detaillierter zu untersuchen.
Zur Klärung wieviel OC der Ton enthält wurden einige unbehandelte Proben im O_2-Strom verbrannt. Die Bildung von CO_2 wurde in einem Temperaturprogramm mit niedriger Steigungsrate in einem Kohlenstoffanalysator verfolgt. Parallel wurden Proben zuvor bei 80 °C mit 37%iger HCl und mit Ultraschall behandelt, um den Carbonatanteil am

Gesamtkohlenstoff auszutreiben. Nach Abbildung 12 konnte bereits bei Zersetzungstemperaturen < 600 °C CO_2 gemessen werden. Dieser Befund deutet auf die Existenz von organischem Kohlenstoff hin. Die Säurebehandlung konnte nur 43% des Kohlenstoffs als CO_2 austreiben. Daher muß angenommen werden, dass der Ton noch einen geringen Anteil an organischer Substanz von etwa 0,05 Ma% enthält.

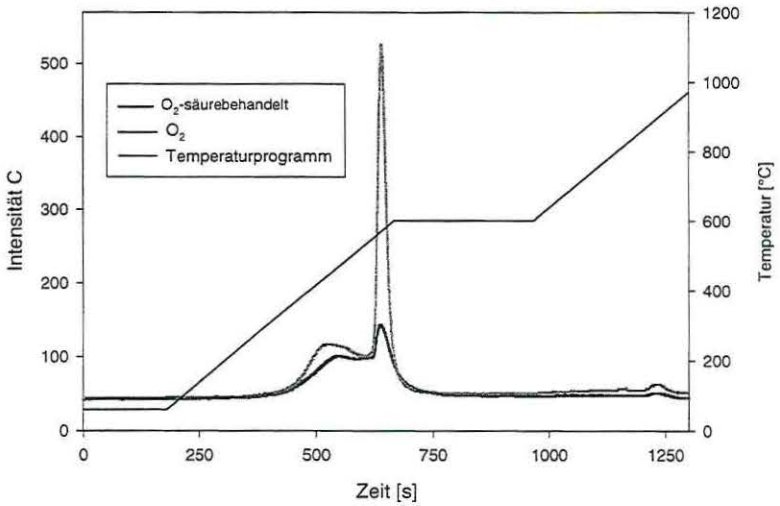


Abbildung 12 – Kohlenstoffbestimmung eines Kaolintons mittels Verbrennung im O_2-Strom nach und ohne Säurebehandlung

Tabelle 4 – Kohlenstoffgehalte zu Abbildung 12 (Fehler: Meßwert ±0,5%)

	Kohlenstoffgehalt [%]
	im O_2-Strom
ohne Säurebehandlung	0,098
mit Säurebehandlung	0,046

Sand II US

Kieswerk Ottendorf-Okrilla GmbH; Eine vorgewaschene und klassierte Fraktion „02a" eines sandig/ kiesigen Aquifers mit kleineren Tonlinsen aus dem Bautzner Teilblock der Lausitzer Masse stellt das Ausgangsmaterial dar.

Das Ausgangsmaterial wurde siebfraktioniert (Tabelle 5). Die Mittelsandfraktion 200-630 µm wurde für die Versuchszwecke gewählt. Obwohl der Sand rein optisch sauber klassiert wirkt, enthält er in den Klüften und Ritzen der Oberfläche noch einen geringen Feinstkornanteil. Dieser wurde durch eine intensive zehnmalige Wäsche kleinerer Kompartimente im Ultaschallbad (35 kHz) heruntergewaschen. Der Feinstkornanteil enthält neben Silizium hauptsächlich Fe, geringere Anteile an Al, Mg, K, Na, Ca und Ti.

Nach einem Prüfbericht des Werkes Ottendorf enthält der Sand außer Quarz geringe Mengen Kieselschiefer, Porphyr, Quarzit und Sandstein. Diese entziehen sich wegen ihres geringen

Anteils der Erfassung mittels Röntgendiffraktometrie und werden auch unter dem Mikroskop nur in sehr kleiner Anzahl ausgelesen (<5%). Der Sand besitzt glattgeschliffene Oberflächen mit wenigen Klüften und hat folglich eine sehr kleine spezifische Oberfläche (Tabelle 6). Aus diesem Grunde und wegen eines pH_{zpc} von etwa 2,1 sind seine Oberflächen im pH-Bereich > 2,1 bis 12 nur sehr schwach negativ geladen, wie durch Titration der Oberflächenladungen festgestellt werden konnte. Besonders aufschlußreich ist der Vergleich zwischen der die elementare Oberflächenzusammensetzung erfassenden ESCA (s.u.) und der querschnittserfassenden RFA (s.u.). Während die Querschnittsuntersuchung bei den Quarzsanden „Sand II roh, Sand II US und Merck-Quarzsand," immer das typische Si/O-Verhältnis von 0,5 liefert, sinkt dieser Quotient bei der Oberflächenanalyse in gleicher Reihenfolge von 0,5 über 0,4 auf 0,2. Mit anderen Worten, bei natürlichen Sanden sind silikatische Oberflächenstrukturen durch Oberflächenpräzipitate belegt, die die eigentliche Oberfläche und damit ihre Reaktivität bestimmen (vergleiche Tabellen 7 und 8).

Sand II roh

Dieser Sand ist von gleicher Herkunft wie Sand II US, nur handelt es sich hierbei um den unvorbehandelten, nicht klassierten Rohsand, so wie er aus dem Aquifer gebaggert wird. Seine Oberflächen sind belegt mit einem Film von rötlichen Eisen(III)-präzipitaten und Tonen, die bei der Siebfraktion 200-630 µm einen Massenanteil von 6% ausmachen. Seine relativ hohe BET-Oberfläche wird gerade durch diesen Feinstkornanteil bestimmt. Eine Titration der Oberflächenladungen liegt leider nicht vor. Der hohe Anteil von Al- und Fe-Gruppen auf der Oberfläche (Tabelle 8) läßt jedoch auf eine Verschiebung des pH_{zpc}-Wertes auf höhere pH-Werte als bei Sand II US vermuten.

Natronfeldspat

Der Albit wurde durch das Porzellanwerk Kahla GmbH bereitgestellt. Es wurde ebenfalls die Fraktion 200-630 µm ausgesiebt. Durch Röntgendiffraktometrie konnte neben Albit auch Orthoklas nachgewiesen werden. Die Oberflächen sind kantiger als beim Sand II. Auch der Feldspat weist bei pH >> 2 eine schwach negative Oberflächenladung auf.

Limonit

Der Limonit wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Schreiter, Institut für Geologie, Universität Leipzig, zur Verfügung gestellt. Er wurde aus einem Glaskopf gebrochen und gemahlen. Er soll als Ersatz für die in reiner Form schwer zugänglichen, gealterten Eisenoxyhydrate belüfteter Aquifers dienen.

Eisen(III)-oxyhydrate als wichtige Bestandteile des Limonits schaffen eine positiv geladene Oberfläche bei pH-Werten << 9. Je nach Anteil der Fe(III)-Minerale im Verbund mit anderen Mineralien variiert der pH_{zpc}. Als Gangmineral wurde Schwerspat nachgewiesen, welcher

eine negative Oberflächenladung erzeugt. Resultierend aus der Überlagerung der Oberflächenladungen des Goethits und des Baryts wurde ein pH_{zpc} = 6,6 nachgewiesen.

Kalksand

Kalkwerke Bad Kösen; Es handelt sich um einen mit Calcit belegten Quarz mit großer Oberfläche. Er wurde gewählt, um mit einer Probe Material eines kalkreichen Aquifers zu repräsentieren. Das Carbonatgleichgewicht diktiert hier den pH-Wert des Grundwassers und nimmt damit Einfluß auf die Sorption von Eisen und Huminstoffen. Der Feinstkornanteil der Siebfraktion 200-630 µm liegt hier bei 18,6 Ma%.

Bentonit

„Bentonit Seal 80 SFG", IBECO Bentonit-Technologie GmbH, Mannheim; Nachgewiesen werden konnte Montmorillonit als Tonmineral, daneben Calcit. Die BET-N_2-Oberfläche repräsentiert die wahre innere Oberfläche des Quelltons aus den in Abschnitt 2.3.1 genannten Gründen wahrscheinlich nicht richtig. Trotz seiner hohen $CaCO_3$-Anteile weist der Bentonit über den gesamten vermessenen pH-Bereich (pH 2-12) eine negative Oberflächenladung auf.

Merck-Quarzsand

Als Referenz wurde ein säuregewaschener, geglühter Quarzsand (Fa. Merck, Darmstadt), Fraktion 200-300 µm verwendet.

3.1.1.1. Vorbehandlung

Siebfraktionierung: Fraktionen: <63 µm, 63 - 200 µm, 200 - 630 µm, 630 µm - 1 mm und > 1mm, Trockensiebung

Tabelle 5 – Siebfraktionierung der Trägermaterialien, Masseanteile der Siebfraktionen in %

	<63 µm	63 - 200 µm	200 - 630 µm	630 µm - 1 mm	>1 mm
Kaolin CF70*	100	-	-	-	-
Bentonit Seal80 *	100	-	-	-	-
Kalksand	7,9	6	13,3	11,4	61,4
Limonit**	12,8	17,6	28,5	17,1	24
Natronfeldspat	3,4	39,6	56,4	0,6	-
Sand II	0,2	5,6	73,8	0,8	19,7
Sand II roh	0,6	3,9	44,1	17,2	33,3
Fluka-Quarzsand	-	-	100	-	-

* Bei den Tonproben ist eine Siebung hinfällig, da zusammenhaftende Partikel im Wasser zu sehr feinen Partikeln zerfallen.

** Das Ergebnis ist nur von geringem Wert, da willkürlich aus einem Gestein gebrochen wurde.

Die Tone wurden durch mehrmalige Suspension und Zentrifugation in 0,1 M $NaClO_4$ (Merck, Darmstadt) in Na-Form gebracht und anschließend bis zur Lagerung getrocknet.
Sand II US wurde wie beschrieben ultraschallbehandelt. Proben vom Limonit, Merck-Sand und Natronfeldspat wurden in entionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Proben des Kalksands und vom Sand II roh wurden benutzt, wie sie aus der Siebfraktionierung erhalten wurden.

3.1.1.2. Charakterisierung

Methoden zur Charakterisierung

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
SRS 3000, Siemens, wellenlängendispersiv, 60 kV Röhrenspannung (3kW), Rhodium-Anode, 1,25 µm Be-Fenster.
Probenvorbehandlung: Mahlen der Proben in einer Zirkondioxidmühle, Trocknen, Aufschluß mit $Li_2B_4O_7$ im Verhältnis 1:7 bei 1200 °C im Pt-Tiegel.
Die RFA erfaßt lediglich den Durchschnitt der Elemente bezogen auf das gemahlene Korn und nur Elemente ab einer Ordnungszahl > 8. Die Information über Elemente, die sich besonders auf der Oberfläche eines Korns befinden, geht durch den Mahleffekt verloren. Außerdem werden Elemente nicht erfaßt, die durch den Aufschluß verlorengehen, z.B. Schwefel. Als Ergebnis liefert die RFA die auf die Einwaage bezogene Verteilung der Oxide der Elemente und einen massebezogenen Glühverlust.

ICP-AES
Ion Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, Spectroflame, Spectro, A.I.,
Fe gemessen bei 259,94 nm, 0,05...20 mg/L, Ca gemessen bei 317,93 nm, 0,06...20 mg/L.

TC (engl. total carbon)
Meßinstrument: C-Mat 5500 (Ströhlein Instruments). Eine trockene Probe wird eingewogen und im O_2-Strom verbrannt. Über ein Temperaturprogramm wird bis auf 1000 °C aufgeheizt. Die vollständige Umsetzung des Kohlenstoffs der Probe wird durch katalytische Nachverbrennung (CuO, 1000 °C) erreicht und mit naher Infrarotspektroskopie (NIR) verfolgt.

BET-N_2
Die Messung spezifischer Oberflächen der Aquifermaterialien erfolgte an einem Gerät GEMINI-2360 (Micromeritics). Es wurde eine N_2-Adsorption nach DIN 66131 durchgeführt.

pH_{zpc}

Die Titration der Oberflächenladung wurde durch Herrn Dipl. Ing. C. Specht am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Die Wirkungsweise des Particle Charge Detectors (PCD02, Muetek, Titrator Mettler DL25) beruht auf folgendem Prinzip:

Für jeden pH-Wert, der gemessen werden soll, wird eine definierte Menge Kornmaterial eingewogen und in der Meßzelle (PTFE) suspendiert. Die Suspension wird durch einen Stempel, der sich auf und ab bewegt, während der Messung in Bewegung gehalten. Da die im Vergleich zur Lösung viel trägeren suspendierten Partikel diesem Auf- und Abwärtstrend nicht schnell genug folgen können, werden adsorbierte Ionen der elektrochemischen Doppelschicht ihrer Oberflächen ständig abgeschert. Als Folge bildet sich ein meßbares Potential aus. Die Potentialmessung erfolgt durch unten und oben an der Meßzelle angebrachte Elektroden. Im Verlaufe einer Messung wird polyanionisches Polyethylensulfonat-Natriumsalz oder das polykationische Ammoniumsalz Polydiallyldimethylammoniumchlorid zutritriert bis das abgreifbare Potential Null wird. An diesem Punkt werden alle Oberflächenladungen neutralisiert. Da die Mole der zugesetzten Polyelektrolyten sowie die Masse an suspendiertem Material bekannt sind, läßt sich die Oberflächenladung errechnen.

ESCA (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse)

Diese Methode erfaßt nur die äußersten 5 nm des Materials. Sie berücksichtigt deshalb besonders Elemente, die die Oberflächen der Sorbenzien konstituieren (Ordnungszahl > 1). Die gut getrockneten Proben werden in etwa 6,28 cm^2 große Mulden eines Edelstahltellers gepreßt und mit einem sauberen Stempel angedrückt. Der von der Röntgenquelle ausgesandte Strahl überstreicht einen Meßfleck von 4 x 6 mm. Damit wird der Elementgehalt dieses Flächenintegrals erfaßt und gemittelt. Diese Tatsache hat Bedeutung bei der Trockung huminstoffbeschichteter Proben. Da adsorbierte Huminstoffe beim Trocknen dehydratisiert werden und folglich schrumpfen, kann der wahre Wert für die Belegung der Oberfläche mit Huminstoffkohlenstoff nicht erfaßt werden. Das Ergebnis bleibt darum semiquantitativ.

Gerät: SAGE 100, SPECS, Berlin, Meßbedingungen: Bereich 0 – 800 eV, Anregung mit Mg 173 W, Schrittweite 0,3 eV, Mittlung von 3 Scans.

Zur Auswertung wurden folgende Orbitale genutzt: C (1s), O (1s), Na (KLL), Al (2s), Si (2p), Cl (2p), Fe (2p3/2). Die Meßbedingungen wurden hinsichtlich Genauigkeit und Auflösung zwischen den einzelnen Orbitalpeaks der Elemente optimiert.

Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrische Aufnahmen der Sorbenzien mittels Pulvermethode wurden im Labor von Herrn Prof. Schreiter, Institut für Geologie, Universität Leipzig an einem Siemens

D5000 durchgeführt. Die Nachweisempfindlichkeit zur Erfassung eines Minerals wird mit 5% Mineralbestand eingeschätzt.

Röntgendiffraktometrie, Ladungstitrationen und RFA haben den Nachteil, dass die Proben vor der Analyse aufgemahlen werden müssen. Dadurch gehen wichtige Informationenen über die Oberfläche der Sorbenzien verloren. Zum Mahlen diente eine ZrO_2-Schwingmühle.

Ergebnisse der Charakterisierung

Tabelle 6 – Charakterisierung der Trägermaterialien I

Kohlenstoffgehalt, pH_{zpc}, BET-N_2 -Oberfläche

	Fraktion	C-Gehalt	pH_{zpc} aus	BET-N_2
			Oberflächenladungstitration	
	[µm]	[%]	[µmol Ladung/ g]	[m^2/g]
Sand II US	200-630	0,0036	2,1	0,40
Sand II roh	200-630	0,009	-	4,61
Limonit	200-630	0,165	6,6	6,26
Kalksand*	200-630	10,81	-	7,17
Natronfeldspat	200-630	0,019	2,8	0,52
Kaolinit	<63	0,106	2,2	15,00
Merck-Quarzsand	200-300	0	1,9	0,20
Bentonit	<63	1,9	ca.2	12,20

*Die Ladungstitration des Kalksands führte zur Freisetzung von CO_2 und wurde deshalb abgebrochen. In der Literatur wird für Calcit ein pH_{zpc} von 8,2 angegeben [Stumm 1992].

Tabelle 7 – Charakterisierung der Trägermaterialien II

Elementarzusammensetzung nach Röntgenfluoreszenzanalyse (Angaben in Atom%)

	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Ba	S	C/H	O
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Sand II US	0,0	0,0	0,7	32,4	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	66,3
Sand II roh	0,1	0,0	1,3	31,2	0,5	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,6	66,1
Limonit	0,0	0,0	0,1	3,0	0,0	0,0	0,0	17,8	0,7	0,1	0,1	29,6	48,6
Kalksand	0,1	0,4	1,3	2,9	0,4	16,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	17,8	60,6
Na-Feldspat	1,9	0,0	7,7	22,7	5,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	61,6
Kaolinit	0,0	0,1	11,0	11,8	0,6	0,0	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	23,3	52,8
Merck-Quarzsand	0,0	0,0	0,4	32,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	66,4
Bentonit	1,2	0,8	3,8	9,6	0,1	2,4	0,1	0,8	0,0	0,0	0,0	33,9	47,2

Bei den Proben Kalksand, Limonit, Kaolinit und Bentonit traten signifikante Glühverluste auf. Zur Umrechnung von Ma% in Atom% wurde angenommen, dass es sich bei den Glühverlusten bei Kalksand ausschließlich um CO_2, bei allen anderen Proben ausschließlich um H_2O hantelte.

Tabelle 8 – Charakterisierung der Trägermaterialien III

Elementarzusammensetzung der Oberfläche nach ESCA (Angaben in Atom%)

	Siebfraktion	C	O	Al	Si	Fe	Na	Cl	K
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Sand II roh	200-630 µm	5,2	66,1	14	14,5	0,2	0	0	0
Sand II US	200-630 µm	4,8	64,4	6,2	24,4	0,1	0	0	0
Merck-Quarz	200-300 µm	3,9	63,7	0	32,3	0	0	0	0
Kaolinit	<63 µm	2,6	68,2	12,1	16	0	0,9	0	0,2

Tabelle 9 – Charakterisierung der Trägermaterialien IV

Identifizierter Mineralbestand nach Röntgendiffraktometrie

	identifizierter Mineralbestand
Sand II roh	Quarz
Sand II US	Quarz
Limonit	hauptsächlich Goethit, daneben Lepidocrocit, Baryt
Kalksand	Quarz, Calcit
Natronfeldspat	Albit, daneben Orthoklas
Kaolinit	Kaolinit, etwas Quarz
Bentonit	Montmorillonit, Calcit

3.1.2. Verwendete Huminstoffe

Die meisten Sorptionsuntersuchungen wurden mit der kommerziell erhältlichen kohlestämmigen Huminsäure der Firma Carl Roth GmbH durchgeführt. Ihre Charakterisierung findet sich unter Abschnitt 3.2.4.

In einigen Versuchsserien wurde auch ein Technikumsprodukt der Firma Romonta GmbH, Amsdorf, verwendet. Die Huminsäure mit dem Namen HAENKM1 wurde gewählt, weil sie die Eigenschaften des im Reinigungsverfahren im größeren Maßstab einzusetzenden Huminstoffs verkörpert. Einige wichtige Eigenschaften des Produkts sind im Anhang A dargestellt. Besonderes Charakteristikum dieser kohlestämmigen Huminsäure ist, dass sie größere Anteile an Wachsen enthält. Das ^{13}C-NMR-Spektrum besteht daher auch aus nur zwei Hauptsignalen für unsubstituierte aliphatische C-Atome (34,4%) und aromatische C-Atome (44,8%). Ein ungewöhnlich hoher Kohlenstoffgehalt steht für eine besonders unpolare Huminsäure.

3.1.3. Batch-Versuche

3.1.3.1. Einfluß der Imprägnierung auf die Sorption von Huminstoffen an silikatischen Oberflächen

In einer Serie von Versuchen wurden je 10 g Sand II US, Sand II roh, Natronfeldspat und Merck-Quarz einmal direkt mit 20 mL einer 200 mg/L Huminstofflösung versetzt und einmal erst nach einem Zwischenschritt, bei dem $Fe(OH)_3$ oder $Al(OH)_3$ auf die Oberflächen aufgebracht wurden. Als Huminstoffe wurden Roth-HA und die Romonta-HA verwendet, deren Lösungen 0,1 M NaCl enthielten.

Der Imprägnierungsschritt geschah durch Zugabe von 5 mL vortitrierter 0,1 M $FeCl_3$-Lösung (pH 2,5) bzw. $AlCl_3$-Lösung (pH 4,5) und je 10 mL 0,1 M NaCl-Lösung. Dann wurde mit wenig 0,1 M NaOH auf pH 6,4 titriert. Die Suspension wurde anschließend durch 24stündiges langsames Über-Kopf-Schütteln mit den Sanden ins Gleichgewicht gebracht. Durch vier Waschschritte mit 20 mL 0,1 M NaCl-Lösung (pH 6,4) und Dekantieren des Überstands wurde das Zwischenkornflockulat entfernt.

Die Huminstoffbeschichtung erfolgte ebenfalls bei pH 6,4 durch 24 h Über-Kopf-Schütteln. Der Überstand wurde gegen 20 mL 0,1 M NaCl ausgetauscht. Wieder wurde 24 h geschüttelt. Die Desorption wurde fünfmal wiederholt. Zum Schluß wurden die Proben bei 45 °C getrocknet und auf ihren Kohlenstoffgehalt hin analysiert.

3.1.3.2. Einfluß des Feinstkornanteils auf die Sorption von Huminstoffen

Jeweils 3 g Proben von Sand II roh, Kalksand und Limonit wurden mit 10 mL an Roth-HA-Lösung mit 0,1 M NaCl als Ionenstärkepuffer im Konzentrationsbereich 0 bis 200 mg/L für 24 h langsam über Kopf geschüttelt. Danach wurden die Proben bei 4500 U/min 10 Minuten zentrifugiert. Die TOC-Werte der Überstände vor und nach dem Versuch wurden aufgenommen und zur Berechnung des sorbierten Kohlenstoffs eingesetzt. Die pH-Werte für die Adsorption betrugen für Sand II roh: 6,0, für Kalksand: 8,3 und für Limonit: 6,4.

Der Feinstkornanteil der Sorbenzien wurde nach mehrmaligem Aufschlämmen, Dekantieren und nach anschließender Trocknung gravimetrisch ermittelt.

3.1.3.3. pH-Abhängigkeit der Oberflächenimprägnierung und Auswirkungen auf die Huminstoffsorption

Jeweils 20 g Sand II US wurden bei pH-Werten von 3 bis 11 mit $Fe(OH)_3$ belegt (30 mL 0,1 M $FeCl_3$-Lösung und 70 mL 0,1 M NaCl-Lösung, sonst wie oben). Anschließend wurde viermal mit 100 mL einer 0,1 M NaCl-Lösung gleichen pH-Wertes wie bei der Adsoption über Nacht geschüttelt. Danach wurde jede Probe bei pH 6,4 mit 100 mL 200 mg/L Roth-Huminsäure beschichtet (Bedingungen sonst wie oben). Nach drei Desorptionsschritten mit je 100 mL 0,1 M NaCl-Lösung wurden die Proben bei 45 °C getrocknet und auf Kohlenstoff

vermessen. Ein zweiter Teil der getrockneten Probe wurde mit 30 mL 37%iger HCl aufgeschlossen und der Aufschluß mit ICP-AES auf Eisen analysiert.

3.1.3.4. Mechanistische Untersuchungen zur Sorption von $Fe(OH)_3$ an einer Sandoberfläche

Für den Vergleich der prozentualen Oberflächenbelegung mit der absolut sorbierten Menge an $Fe(OH)_3$ wurden jeweils 10 mL einer 0,1 M $FeCl_3$ (wie in Abschnitt 3.1.3.5 beschrieben) und 10 mL 0,1 M NaCl durch Zutropfen von 0,1 M NaOH auf pH 6,4 gebracht und das Hydroxid in Gegenwart von 10 g Sand II US gefällt. Nach 24stündigem langsamen Über-Kopf-Schütteln wurde abdekantiert und in gleicher Weise neu beschichtet. Der Versuch wurde für einzelne Proben bis zu fünfmal wiederholt. Dann wurden alle Proben über einer G2-Fritte mit 500 mL Wasser gewaschen, wobei eine Trennung von Zwischenkornflockulat und fest anhaftendem $Fe(OH)_3$ erfolgte. Nach Trocknung der Proben bei 60 °C erfolgte mit einer Portion von 2 g ein Aufschluß mit 10 mL Königswasser, der mit ICP-AES auf Fe analysiert wurde. Ein anderer Teil der getrockneten Probe wurde mit der ESCA vermessen.

3.1.3.5. Flockulierung von Roth-Huminsäure mit verschiedenen Metallsalzniederschlägen

Versuchsbeschreibung

Je 0,5 mmol jedes Kations wurden bei pH Werten zwischen 5,1 und 6,7 gefällt. Nach Abzentrifugation der Niederschläge wurde der Überstand abdekantiert und in je 20 mL 200 mg/L Roth-Huminsäure bei pH 6,4 resuspendiert. Nach langsamem Über-Kopf-Schütteln über 24 h wurde abermals abzentrifugiert und der Überstand auf UV-Absorption bei 250 und 260 nm vermessen. Die UV-Absorptionswerte wurden auf die Huminstoffabsorption vor dem Versuch bezogen.

Chemikalien und Geräte:

O_2-freies Wasser: Durch das Abkochen von deionisiertem Wasser und Abkühlen in einer Anaerob-Box unter N_2/H_2-Atmosphäre wird das Wasser sauerstofffrei.

0.1 M Na_2S-Lösung: 7,81 g Na_2S (VEB Jenapharm, Laborchemie Aploda) und 5,85g NaCl (Merck) werden mit O_2-freiem Wasser auf etwa 950 mL gebracht, dann mit verd. HCl auf pH 6,7 titriert, auf 1 L gebracht und O_2-frei gelagert.

0.1 M $NaHCO_3$-Lösung: 8,41 g $NaHCO_3$ (Merck) und 5,85 g NaCl werden mit O_2-freiem Wasser auf ca. 750 mL gebracht, mit stark verdünnter HCl ohne Bläschenbildung bis auf pH 7,0 titriert und mit Wasser auf 1 L aufgefüllt.

0.5 M Phosphat-Pufferlösung: 34,498 g $NaH_2PO_4*H_2O$ (Merck) werden auf 250 mL mit O_2-freiem Wasser gebracht, dazu werden 58 mL 1 M NaOH getropft. Die Lösung wird mit O_2-freiem Wasser auf 500 mL aufgefüllt.

0.1 M $FeCl_2$-Lösung: 9,941 g $FeCl_2*4H_2O$ (Merck) und 2,93 g NaCl werden in ca. 150 mL O_2-freiem Wasser gelöst, mit stark verdünnter O_2-freier NaOH langsam auf pH 4,5 titriert.

Nach einer Nacht Stehens wird über einen Whatman 40-Filter filtriert und auf 500 mL aufgefüllt (Anaerobbox).

0,1 M $Ca(NO_3)_2$-Lösung: 23,615 g $Ca(NO_3)_2*4H_2O$ (VEB Jenapharm, Laborchemie Apolda) und 5,85 g NaCl werden in 1L Wasser gelöst.

0,1 M $FeCl_3$-Lösung: 27,03 g $FeCl_3*6H_2O$ (Riedel de Haen), 5,85 g NaCl in ca. 150 mL Wasser gelöst, dann langsam mit verdünnter NaOH auf pH 2,5 titriert und mit Wassser auf 1 L aufgefüllt

Roth-Huminstoff: 200 mg Roth-Huminsäure (gemahlen) (Roth) werden in 15 mL 0,1 M NaOH unter Rühren gelöst, 15 mL 0,1 M NaCl zugefügt, ca. 10 mL 0,1 M HCl zutitriert bis sich ein pH-Wert von 6,4 einstellt, dann mit O_2-freiem Wasser auf 1 L aufgefüllt. Nach 24 h wird der pH-Wert nachgestellt.

Reaktionsgefäße: Mischfällungen: 42 mL Glasröhrchen mit PTFE-beschichtetem Deckel, Sorption an Metallsalz-Niederschlägen: 24 mL Glasröhrchen mit PTFE-beschichtetem Deckel.

Sorption von Roth-Huminsäure an diversen Metallsalz-Niederschlägen

Versuchsmatrix:

Tabelle 10 - Versuchsmatrix zur Flockulation von Huminstoffen mit verschiedenen Metallsalzniederschlägen

Nieder-schlag	Hergestellt aus:		pH nach Fällung	O_2-freies Arbeiten	Bemerkung
FeS	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+15 mL 0,1 M Na_2S + 3 mL 0,1 M NaOH	6,2	ja	schwarzer Niederschlag
FeS	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+15 mL 0,1 M Na_2S + 3 mL 0,1 M NaOH	5,3	ja	schwarzer Niederschlag
FeS	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+15 mL 0,1 M Na_2S + 3 mL 0,1 M NaOH	5,1	ja	schwarzer Niederschlag
$Fe_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer	6,3	ja	weißer, voluminöser Nd.
$Fe_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer	6,3	ja	weißer, voluminöser Nd.
$Fe_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer	6,3	ja	weißer, voluminöser Nd.
$FeCO_3$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,1 M $NaHCO_3$	5,8	ja	wenig grüner Niederschlag
$FeCO_3$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,1 M $NaHCO_3$	6,1	ja	wenig grüner Niederschlag
$FeCO_3$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,1 M $NaHCO_3$	6,1	ja	wenig grüner Niederschlag
$Ca_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $Ca(NO_3)_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer	6,3	nein	weißer, voluminöser Nd.
$Ca_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $Ca(NO_3)_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer	6,3	nein	weißer, voluminöser Nd.
$Ca_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $Ca(NO_3)_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer	6,3	nein	weißer, voluminöser Nd.
$Fe(OH)_3$	5 mL 0,1 M $FeCl_3$	+10 mL 0,1 M NaCl + 5 mL 0,1 M NaOH	6,4	nein	brauner, voluminöser Nd.
$Fe(OH)_3$	5 mL 0,1 M $FeCl_3$	+10 mL 0,1 M NaCl + 5 mL 0,1 M NaOH	6,4	nein	brauner, voluminöser Nd.

Die Fällung von $FeCO_3$ gelang nicht in reiner Form. $FeCO_3$ ist weiß. Bei dem grünlichen Flockulat handelt es sich wahrscheinlich um mitgefälltes $Fe(OH)_2$.

Mischfällungen:

Um herauszufinden, ob das Mitfällen des Huminstoffs einen Einfluß auf die Stabilität des Flockulats bezüglich eines Leachings an Huminstoff hat, wurden folgende Fällungen durchgeführt. Die Effizienz der Huminstoffbindung wurde wieder durch UV-Vermessungen der Überstände nach Zentrifugation bewertet.

Tabelle 11 - Versuchsmatrix Mischfällungen

Nieder-schlag	Hergestellt aus:		pH nach Fällung	O_2-freies Arbeiten	Bemerkung
$Fe_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer, +20 mL Huminsäure	6,3	ja	bräunlicher, voluminöser Nd.
$Fe_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer, +20 mL Huminsäure	6,3	ja	bräunlicher, voluminöser Nd.
$Fe_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer, +20 mL Huminsäure	6,3	ja	bräunlicher, voluminöser Nd.
$FeCO_3$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,1 M $NaHCO_3$ +20 mL Huminsäure	6,3	ja	wenig grüner Niederschlag
$FeCO_3$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,1 M $NaHCO_3$ +20 mL Huminsäure	6,6	ja	wenig grüner Niederschlag
$FeCO_3$	5 mL 0,1 M $FeCl_2$	+10 mL 0,1 M $NaHCO_3$ +20 mL Huminsäure	6,7	ja	wenig grüner Niederschlag
$Ca_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $Ca(NO_3)_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer, +20 mL Huminsäure	6,3	nein	bräunlicher, voluminöser Nd.
$Ca_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $Ca(NO_3)_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer, +20 mL Huminsäure	6,3	nein	bräunlicher, voluminöser Nd.
$Ca_3(PO_4)_2$	5 mL 0,1 M $Ca(NO_3)_2$	+10 mL 0,5 M Phosphatpuffer, +20 mL Huminsäure	6,3	nein	bräunlicher, voluminöser Nd.

Desorption der Huminstoffe aus den Präzipitaten:

Nach Abzentrifugation der Niederschläge sowohl der Einzel- als auch der Mischfällungen wurde mit 35 mL 0,1 M NaCl, pH 6,4 versetzt und über Nacht geschüttelt. Nach erneutem Abzentrifugieren wurde dann wieder die UV-Absorption bestimmt.

3.1.3.6. Sorption verschiedener Metallsalzniederschläge an einer Sandoberfläche

Versuchsbeschreibung

Jeweils 0,5 mmol eines Metallsalzes wurden auf 10 g Sand II US bei pH-Werten von 6,2 bis 6,4 teilweise unter sauerstofffreien Bedingungen ausgefällt. Die Proben wurden 24 h langsam über Kopf geschüttelt. Anschließend wurde sechsmal mit O_2-freiem Wasser gewaschen (Anaerobbox). Die Proben wurden bei 60 °C getrocknet. Nach Königswasseraufschluß (10 mL/ 2 g Feststoff) wurde mittels ICP-AES auf das entsprechende Kation analysiert.
Es wurden die gleichen Chemikalien und Geräte wie im vorigen Abschnitt verwendet.

Versuchsmatrix

Tabelle 12 – Versuchsmatrix zur Sorption von Metallsalzniederschlägen an Sand II US

	Molarität [mol/L]	**[mL]**		**Molarität [mol/L]**	**[mL]**	**pH-Wert nach 12 h**	**Farbe des Niederschlags**
$Ca(NO_3)_2$	0,1	5	Phosphatpuffer	0,1	15	6,4	grau
$FeCl_2$	0,1	5	Phosphatpuffer	0,1	15	6,3	bläulich weiß
$FeCl_2$	0,1	5	$NaHCO_3$	0,1	15	6,2	grünlich
$FeCl_2$	0,1	5	Na_2S	0,1	15	6,3	schwarz
$FeCl_2$	0,1	5	$NaHCO_3$	0,1	15	6,2	grünlich

3.1.4. Säulenversuche

Jeweils 100 g Sand II US wurden auf verschiedene Weise im Durchflußversuch mit $Fe(OH)_3$ beschichtet. Dann wurde mit 0,02 M NaCl-Lösung die Stabilität des Eisen-Coatings überprüft. Im Anschluß wurde mit einer Huminstofflösung gespült, bis die Huminstoffkonzentration am Säulenausgang nachweislich die Eingangskonzentration erreicht hatte. Nach Untersuchung der Stabilität der Huminstoffbeschichtung durch erneutes Spülen mit 0,02 M NaCl-Lösung wurde die Säule mit einem HOC-Schadstoffcocktail belastet (Abschnitt 3.4.3).

3.1.4.1. Versuchsapparatur und –aufbau

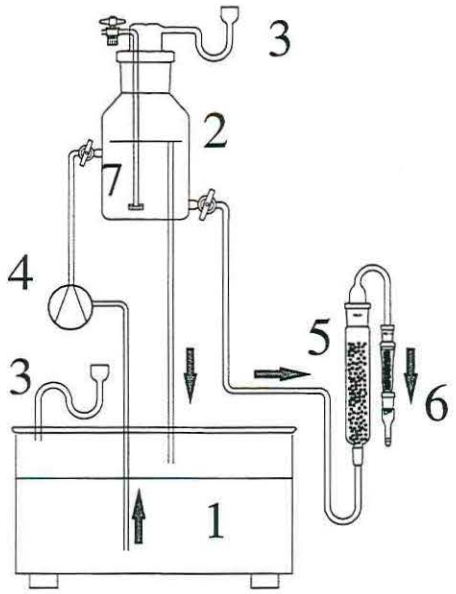


Abbildung 13 – Apparatur zur Immobilisierung von Huminstoffen[1]

1 - Vorratsgefäß
2 - Niveaugefäß
3 - Gärröhrchen
4 - Peristaltikpumpe
5 - Säulenpackung
6 - SPE-Kartusche
7 - Gasfritten zur Spülung mit Ar

Sieben Glassäulen von 2,3 cm Durchmesser und 20 cm Länge der Packung wurden mit Sand II US (Fraktion 200-630 µm) befüllt. Zur Minimierung von Hohlräumen wurde die Sandpackung in kleinen Portionen in die Wasser enthaltenden Säulen gebracht und mit einem dicken Glasstab gestopft. Jede Säule wurde im Durchfluß von unten nach oben betrieben, wobei peinlichst der Eintrag von Gasbläschen vermieden wurde. Der Säulenfluß wurde durch die Justierung der Höhe des Niveaugefäßes (2) erreicht. Zum Halten des Potentials zwischen Zu- und Ablauf ist das Niveaugefäß über einen Überlauf mit einem Vorratsgefäß (1) verbunden, während über eine Pumpe ständig Flüssigkeit nachgeliefert wird. Die Tropfgeschwindigkeit wurde auf etwa 50-100 mL/d eingestellt, um grundwassernahe Bedingungen zu simulieren.

Im Vorfeld wurden ein Porenvolumen von 0,21 mL/g, die Dichte des Sandes mit 2,632 kg/L und eine Porosität der Säulenfüllung von 0,356 ermittelt. Somit läßt sich die Fließgeschwindigkeit auch über den Austausch an Porenvolumina (PV) ausdrücken: 2...4 PV/d oder als lineare Geschwindigkeit mit 33,8...67,6 cm/d bzw. 123..246 m/a. Diese Fließgeschwindigkeit ist für einen Aquifer denkbar.

Aus den Durchbruchskurven (dargestellt in Abbildung 26) für einen idealen Tracer wurden die effektive Porosität mit 0,33 ± 0,01 berechnet sowie eine Dispersivität von 5 mm näherungsweise nach Freeze und Cherry bestimmt [Freeze 1979]. Da die effektive Porsität annähernd der Porosität entsprach, wurde im folgenden lediglich letztere verwendet. Die

[1] modifizierd nach Dr. D.Lazik, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Hydrogeologie

Dispersivität der Säulenpackungen ist, da eine Siebfraktion (200-630 µm) verwendet wurde, außerordentlich gering und mit Materialien realer Grundwasserleiter nicht vergleichbar.
Die Anlage ist so konzipiert, dass gegebenenfalls auch Versuche im anoxischen Milieu gefahren werden können. Dazu dienen gewöhnliche Gärröhrchen (3) zum Schutz vor Sauerstoffeintrag sowie diskontinuierliches Spülen der Lösungen mit Argon über eingelassene Gasfritten. Der Schutz der Säulenpackung vor Sauerstoffeintritt über den Ablauf kann durch mehrere lange Schlauchwindungen (Gradientenverkleinerung) und Durchleiten des Ablaufs durch eine Kartusche mit Eisenspänen erreicht werden.
Für die Versuche in Abschnitt 3.4.3 wurde an den Ablauf eine SPE-Kartusche (solid phase extraction) gesteckt. Die Anlage besteht fast ausschließlich aus Glas. Zuleitungsschläuche und Hähne bestehen aus PTFE. Das Totvolumen ist minimiert.

Alle Säulenversuche wurden bei 10 °C durchgeführt.

3.1.4.2. Eisenhydroxid-Beschichtungsprozeduren

Prozedur I: Eine 0,1 M $FeCl_2$-Lösung (siehe Abschnitt 3.1.3.5) wurde in das Zwischenkornvolumen des Sandes II US gebracht und zwecks Oxidation mehrere Wochen an der Luft stehengelassen. Anschließend wurde ein Porenvolumen mit frischer $FeCl_2$-Lösung ersetzt, und es wurde wiederum stehengelassen.

Prozedur II: Eine 0,1 M $FeCl_3$-Lösung (siehe Abschnitt 3.1.3.5) wurde viermal alternierend mit einer 1E-04 M NaOH-Lösung durch die Sandsäule durchgesetzt, bis der pH-Wert am Ausgang jeweils den Eingangs-pH-Wert erreicht hatte.

Prozedur III: Eine 0,1 M $FeCl_3$-Lösung (siehe Abschnitt 3.1.3.5) wurde viermal alternierend mit einer 0,5 M Natriumphosphat-Pufferlösung bei pH 6,5 durch die Sandsäule durchgesetzt.

3.1.4.3. Versuchsschema

Behandlungs-schritt	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
	Equilibrieren mit 200 mL 0,02 M NaCl-Lösung						
1.	Prozedur I	Prozedur II		Prozedur III		-	-
2.	Spülen mit 650 mL 0,02 M NaCl-Lösung bei pH 6,5						
3.	Durchstz von 500 mg/L Roth-Huminsäure mit 200 mg/L KNO_3 als konservativem Tracer (bei pH 6,4) bis zum vollständigen Durchbruch des Huminstoffs						-
4.	Spülen mit 300 mL Wasser und Verfolgen der Huminstoff- und Eisenkonzentrationen am Säulenausgang						-
5.	Sorption einer HOC-Lösung (siehe Abschnitt 3.4.3)						
6.	Trocknung der Säulenpackungen bei 45 °C, Bestimmung der C-Gehaltes der Sande						

3.1.4.4. Analytik

Die Bestimmung von Eisen in den Säulenausläufen erfolgte mit ICP-AES nach der in Abschnitt 3.1.1.2 beschriebenen Methode.

Die Konzentrationen der Roth-Huminsäure und von KNO_3 wurden bei 225 und 250 nm mittels UV-Spektroskopie (ACI, Unicam) bestimmt. Grundlage der Methode ist, dass KNO_3 bei 225 nm, aber nicht mehr bei 250 nm UV-Licht absorbiert. Da Roth-HA bei beiden Wellenlängen absorbiert, kann nach externer Kalibration der Einzellösungen der Anteil des KNO_3 an der Gesamtabsorption bei 225 nm ermittelt und damit seine Konzentration errechnet werden. Die Bestimmung der HOC wird in Abschnitt 3.4.3 beschrieben.

3.2. Einfluß der Huminstoffstruktur auf die Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen[1]

3.2.1. Versuchsbeschreibung

Ein gut charakterisierter Kaolinton diente als Trägermaterial zur Adsorption von 11 Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft. Zuerst erfolgte die Aufnahme von Adsorptionsisothermen (22 °C) an 1,00 g Kaolinit mit je 20 mL HS-Lösung im Konzentrationsbereich 5 bis 250 ppm für jeden Huminstoff bei pH 5,5 in 0,1 M NaCl-Lösung. Dabei wurde eine Zeit zur Gleichgewichtseinstellung von 18 h eingehalten (Über-Kopf-Schüttler). Anschließend wurde in gleicher Weise in Form von Vierfach-Replikaten im Bereich des Langmuirplateaus adsorbiert. Danach erfolgten acht Desorptionsschritte durch Austausch des Überstands nach Zentrifugation gegen 0,1 M NaCl-Lösung bei pH 5,5 unter sonst gleichen Bedingungen (20 mL, 18 h). Die Sorption des Huminstoffs wurde mit zwei Methoden verfolgt (UV-Absorption, TC-Messungen). Die Ergebnisse wurden hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom Molekülgewicht, der Aromatizität, der Polarität und anderer Eigenschaften der Huminstoffe verglichen und korreliert. Bei hoher Korrelation wurden sie einer Varianzanalyse (ANOVA) unterzogen.

3.2.2. Materialien

Kaolinton

Herkunft und Zusammensetzung des Kaolintons wurden bereits in Abschnitt 3.1.1 angegeben. Der Ton wurde mit 0,1 M $NaClO_4$-Lösung in die Na^+-Form gebracht, getrocknet und dann ohne weitere Vorbehandlung benutzt.

[1] Die experimentellen Daten dieses Abschnitts sind gleichzeitig Bestandteil der Dissertation von N.A. Kulikova, Lomonossov Universität Moskau, Institut für Bodenkunde

Huminstoffe

Die in diesem Abschnitt verwendeten Humin- und Fulvinsäuren sind mit Angaben zu ihrer Herkunft in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13 – Herkunft der verwendeten Huminstoffe

Bezeichnung	Herkunft	
HTO*	Torf	ACI-Biolar, Lettland
H8**	Torf	saures Hochmoor Kleiner Kranichsee, Erzgebirge
AGK*	Braunkohle	
Roth	Braunkohle	Fa. Carl Roth GmbH
HS*	Schwarzerde, A_0-Horizont, Wiese	
HST*	Schwarzerde, A_0-Horizont	
HBW*	Podsolboden	
HA1*	Podsolboden, A_0-Horizont, Nadelwald	
HO13***	Aquatische Huminsäure	Hohlohsee, Schwarzwald
FA1*	Podsolboden, A_0-Horizont, Nadelwald	
FA3*	Podsolboden, A_0-Horizont, Gartenerde	

Die gekennzeichneten Huminstoffe wurden extrahiert und freundlicherweise überlassen von:
* Dr. I. Perminova, Institut für Bodenkunde, Lomonossov Universität Moskau,
** Dr. H. Kupsch, Institut für Geophysik und Geologie, Universität Leipzig,
*** Referenzsubstanz im DFG-Schwerpunktprogramm ROSIG, Dr. G.Abbt-Braun, Universität Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut

Die Extraktion aller Bodenhuminstoffe erfolgte in Anlehnung an die von der IHSS (International Humic Substance Society) vorgeschlagene Prozedur [Swift 1996], [Orlov 1981]. Die einzige aquatische Humínsäure wurde wie im DFG-Bericht [DFG 1995] beschrieben isoliert.

3.2.3. Methoden zur Charakterisierung der Huminstoffe

Elementverhältnis

Es wurden luftfeuchte Proben verwendet. Zur Analyse auf C, H und N diente ein Elementaranalysator Carlo Erba Strumentazione-1106. Den Sauerstoffgehalt (genauer: O + S) bildet die Differenz zu 100%. Wasser- und Aschegehalte wurden gravimetrisch aus den Gewichtsverlusten bis 105 °C und 550 °C bestimmt. Die auf Wasser- und Aschegehalt korrigierten Elementverhältnisse sind in Tabelle 14 angegeben.

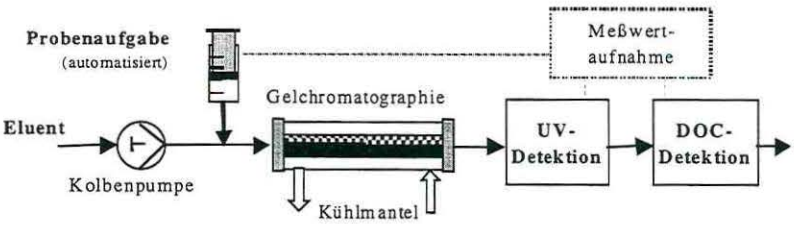
^{13}C-NMR

^{13}C-Lösungs-NMR-Spektren der Huminstoffe wurden in 0,1 M $NaOD/D_2O$ bei Konzentrationen von etwa 30 g/L gemesssen. Zur Messung diente ein Varian VXR-400 Spektrometer bei 100 MHz (inverse gate decoupling und 4 s Zeitverzögerung). Das Spektrum

ist ein Resultat von 12000-14000 Scans. Natriumtrimethylsilylpropylsulfonat wurde als interner Standard benutzt.

Um die erhaltenen Spektren zu quantifizieren, wurden folgende Bereiche definiert (in ppm): 5-50 - aliphatische H- und C-substituierte C-Atome (C_{Alk}), 50-108 - aliphatische O-substituierte C-Atome (C_{Alk-O}), 108-145 - aromatische H- und C-substituierte C-Atome ($C_{Ar-H,C}$), 145-165 - aromatische O-substituierte C-Atome (C_{Ar-O}), 165-187 - C-Atome von Carboxyl-, Amid- und Esterstrukturen ($C_{COO-H,R}$), 187-220 - C-Atome chinoider und von Ketogruppen ($C_{C=O}$), Einteilung nach N. Hertkorn in [Schnitt-Kopplin 1998].

Gelpermeationschromatographie (GPC)



Anlagenbedingungen (LC/DOC)	
Eluent	Phosphat-Puffer: 28 mmol/l; pH 6,6 (1,25 g/l $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ und 2,5 g/l KH_2PO_4)
Flußrate	1,0 ml/min (isokratisch)
Injektionsvolumen	2 ml (Chromatographie) und 0,2 ml (Säulenbypaß)
Bestimmungsgrenze	20 µg/l DOC (2 ml Injektionsvolumen)

Abbildung 14 – Gelpermeationschromatographie mit anschließender UV- und DOC-Analyse

Die Charakterisierung der gelösten Huminsäureproben erfolgte mit einem LC/DOC-Analysensystem (Abbildung 14), das bereits ausführlich beschrieben wurde [Huber 1996]. Prinzipiell beruht dieses Analysensystem auf der Kopplung eines Niederdruck-Gelchromatographen (BIAX, TSK HW 40S, Grom, Herrenberg) mit einer kontinuierlichen Detektion der UV-Absorption (LCD 503, GAT) und des DOC (Gräntzel, Karlsruhe).

Die gelchromatographische Fraktionierung des DOC erfolgt durch einen hybriden Trennmechanismus [Fuchs 1994]. Zum einen werden organische Stoffe nach der Molekülgröße fraktioniert, wobei das Elutionsverhalten durch Diffusionsvorgänge in den Gelporen bestimmt wird (Size-Exclusion). Zum anderen lassen sich adsorptive Wechselwirkungen zwischen den zu trennenden Substanzen und der Gelmatrix nicht vollständig unterdrücken. Bei dem LC/DOC-Verfahren wird das nominelle Molekulargewicht einiger Kalibriersubstanzen (Polydextrane (Polymer Standard Service, Mainz), Methanol) auf das Elutionsvolumen bezogen.

Die Proben wurden gekühlt über einen Autosampler (Bio 231, Abimed) aufgegeben. Bei Proben mit erwartungsgemäßen DOC-Konzentrationen über 8 mg/L wurde die Probe mit UV-bestrahltem, membranfiltriertem Reinstwasser (DOC < 10 µg/L) verdünnt.
Parallel dazu wurden der DOC-Gehalt und die UV-Absorption bei 254 nm der Proben ohne eine gelchromatographische Trennung gemesssen (Bypass). Der Bezug des chromatographierbaren Anteils auf die Bypassmessung gibt über die Qualität der Messung Auskunft.
Die GPC liefert eine Maßzahl, das massenbezogene gewichtete Molmassenmittel der Huminstoffe M_w (weight average molecular weight):

$$M_w = \frac{\sum I \cdot M_i^2}{\sum I \cdot M_i} \qquad \textbf{Gleichung 29}$$

M_i stellen die aus den Elutionsvolumina ermittelten Molmassen zur Meßzeit i dar und I die dazugehörigen Signalintensitäten. Die Zahlenwerte für M_W sind in bestimmtem Maße methoden- und gerätespezifisch. Sie erheben lediglich Anspruch auf Vergleichbarkeit untereinander, nicht auf die Richtigkeit des Absolutwertes.

Titration der Säurefunktionen

Etwa 10 mg vorgetrockneter Huminstoff wurden im Titrierautomaten (TitroLine Alpha, Schott) vorgelegt, in 4 mL 0,1 M carbonatfreier NaOH und 2 mL Wasser gelöst und in der Titrationszelle durch 5 mL 0,1 M HCl wieder gefällt. Dann wurde auf einen pH-Wert von 2,6 vortitriert. Die eigentliche Titration erfolgte in Intervallen von 0,006 mL mit 0,1 M NaOH bis zu einem pH-Wert von 11,0. Während der Titration wurde mit N_2 gespült. Für die Blindwerttitration wurde analog verfahren.
Die Berechnung dreier Regressoren für die Korrelationsanalyse geschah nach:

Massebezogener Gehalt titrierbarer Ladungen [mval H^+/ g HS]:	Differenzverbrauch Huminstoff – Blindwert im pH-Bereich 2,6 – 5,5
Massebezogene Carboxylacidiät [mval H^+/ g HS]:	Differenzverbrauch Huminstoff – Blindwert im pH-Bereich 2,6 – 7,5
Massebezogene Phenolacidität [mval H^+/ g HS]:	Differenzverbrauch Huminstoff – Blindwert im pH-Bereich 7,5 – 10,3

3.2.4. Eigenschaften der Huminstoffe

In Tabelle 14 sind ausgewählte, nach Abschnitt 3.2.3 bestimmte Regressoren für eine Korrelationsanalyse aufgelistet. Die ersten vier Spalten (TC, b, K, H) werden unter Abschnitt 3.2.5 ausführlich diskutiert.

Tabelle 14 – Regressoren für eine Huminstoffstruktur – Sorption Korrelation

	TC	b	K	H	H/C	O/C	MwPDX	C=O	COO	Ar-O	Ar	Al-O	Al	SUM Ar	Ar/(Ar+Ar-O)	Ar/Al	COOH (titr.)	Ph-OH (titr.)	COO- pH 5,5	total acid.
FA3	568	858	0,09	5,0	1,1	0,73	7560	3%	18%	13%	28%	13%	18%	41%	0,68	1,56	3,3	1,1	2,3	4,4
FA1	563	868	0,09	4,8	1,09	0,71	6860	4%	20%	12%	22%	12%	25%	34%	0,65	0,88	3,4	1,2	2,3	4,6
HS	1364	1505	0,30	16,7	0,86	0,51	12960	2%	15%	12%	43%	14%	14%	55%	0,78	3,02	3,3	0,2	1,9	3,5
HST	1391	1482	0,34	13,1	0,77	0,52	12760	2%	16%	14%	41%	13%	13%	55%	0,75	3,13	3,8	0,4	2,2	4,2
AGK	1283	1536	0,34	2,8	0,96	0,49	13360	1%	17%	12%	41%	8%	21%	53%	0,77	1,93	3,4	0,2	1,5	3,6
HBW	1395	2248	0,11	29,1	0,99	0,58	13270	1%	17%	12%	32%	19%	19%	45%	0,72	1,74	3,4	0,2	1,3	3,6
HA1	1553	2421	0,19	18,1	1,36	0,64	15630	4%	20%	9%	24%	14%	26%	33%	0,73	0,92	2,9	0,3	0,9	3,2
HTO	1649	2312	0,10	31,6	1,05	0,57	20000	3%	13%	13%	31%	24%	16%	44%	0,70	1,94	1,6	1,0	0,8	2,6
Roth	1314	1757	0,19	4,5	0,97	0,69	10990	2%	17%	18%	48%	13%	11%	66%	0,73	4,36	2,9	1,2	1,8	4,0
H013	1203	1105	0,21	13,3			11860	4%	13%	12%	27%	29%	17%	39%	0,69	1,59	2,9	1,4	1,7	4,2
H8	1768	1894	0,17	18,1	1,19	0,58	12210	2%	16%	18%	37%	13%	17%	55%	0,67	2,16	2,4	0,3	0,8	2,7

Beschreibung der Regressoren:

Tabelle 15 – Bedeutung der Regressoren in Tabelle 14

Regressor	Einheit	Beschreibung
H/C	[1]	H/C entsprechend dem atomaren Elementverhältnis, Maß für die Polarität des Huminstoffs
O/C	[1]	O/C entsprechend dem atomaren Elementverhältnis, Maß für die Polarität des Huminstoffs
M_wPDX	[g/mol]	Massebezogenes gewichtetes Molmassenmittel
C=O	%	Prozentualer Anteil an C=O-Kohlenstoff im Huminstoff
COO	%	Prozentualer Anteil an Ester-, Amid- und Carbonsäure-Kohlenstoff im Huminstoff
Ar-O	%	Prozentualer Anteil an sauerstoffunktionalisiertem aromatischem C
Ar	%	Prozentualer Anteil an aromatischem C mit C und H in Nachbarschaft
Al-O	%	Prozentualer Anteil an sauerstoffunktionalisiertem aliphatischem C
Al	%	Prozentualer Anteil an aliphatischem C mit C und H in Nachbarschaft
SUM Ar	%	Summe aller aromatischer C-Atome
Ar/(Ar + Ar-O)	[1]	Fraktion Aromaten mit H und C in Nachbarschaft durch Summe aller Resonanzen im aromatischen Bereich, Maß für den Einfluß polarer Aromaten (z.B. Ar-OR, Ar-OH)
Ar/Al	[1]	Verhältnis aromatischer zu aliphatischen C-Atomen, Klärung, ob aromatische Strukturen eine Sorption fördern
COOH (titr.)	[mval/g]	Massebezogene Carboxylacidiät, Rolle der Carboxylfunktionen bei der Sorption
PhOH (titr.)	[mval/g]	Massebezogene Phenolacidität, Rolle phenolischer Funktionen bei der Sorption
COO^- pH 5,5	[mval/g]	Massebezogene Mole an titrierbaren Ladungen beim Untersuchungs-pH-Wert 5,5
total acid.	[mval/g]	Massebezogene Gesamtacidität (= COOH + PhOH)

Es fällt auf, dass COO >> COOH (titr.) ist. Offenbar setzt sich der größte Teil des ^{13}C mit chemischen Verschiebungen zwischen 165 und 187 ppm aus Carbonsäureestern und –amiden zusammen. Carbonsäuren stellen den geringeren Anteil.

3.2.5. Methoden zur Charakterisierung der Sorption

Zur Quantifizierung der Sorption von Huminstoffen an Kaolinit kamen zwei Methoden zur Anwendung:

1. die UV-Absorption der Lösung bei 240 nm vor und nach der Sorption (UV-vis-Spectrophotometer UV4 (ACI Unicam); Quarzglasküvette) und
2. die Bestimmung von CO_2 durch Verbrennung des Kaolinits nach dem Experiment (siehe Abschnitt 3.1.1).

Die Benutzung der UV-Absorptionsspektroskopie zur Charakterisierung polydisperser Verbindungen muß kritisch diskutiert werden, da nicht ohne weiteres anzunehmen ist, dass alle Moleküle in einem Huminstoff gleiche Extinktionskoeffizienten besitzen.
Vermeer und Koopal [Vermeer 1998b] stellen bei ihren Sorptionsuntersuchungen fest, dass Fulvinsäuren über eine schnellere Sorptionskinetik verfügen als Huminsäuren, Huminsäuren aber allmählich einmal sorbierte Fulvinsäuresegmente ersetzen (vergleiche Abschnitt 2.4.1.6). Zur Nachweisführung setzen sie eine Kombination von UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie ein, mit der sie ein Humin-/ Fulvinsäuregemisches vermessen. Nach Kalibrierung der Einzelsubstanzen ist es möglich, ein vollständig bestimmtes Gleichungssystem aufzustellen, mit dem sich die Anteile an Humin- bzw. Fulvinsäure an der Gesamtabsoption bzw. –fluoreszenz in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bestimmen lassen. Obwohl die so berechneten Konzentrationen an Fulvin- und Huminsäure eindeutig eine preferentielle Sorption der Humisäureanteile belegen, bleibt die Summe der Absorbanzen $UV_{HA}+UV_{FA}$ zu jedem Zeitpunkt konstant. Daraus ist zu entnehmen, dass preferentielle Sorption möglich ist, die UV-Absorption jedoch insensitiv ist, diesen Effekt zu beschreiben. In der Dissertation von Georgi werden OC-normierte Extinktionskoeffizienten (β) verschiedener gelöster Huminstoffe angegeben. Zwischen einer aquatischen Fulvinsäure und einer aromatenreichen Huminsäure variiert der Extinktionskoeffizient bei 280 nm nur um den Faktor 2 [Georgi 1997]. Innerhalb einer Huminstofffraktion, z.B. einer Huminsäure, sollte diese Variation noch kleiner sein. Auf die von uns durchgeführten Experimente übertragen bedeutet das, dass selbst bei stark preferentieller Sorption von Huminstoffsegmenten (mit unterschiedlichem β) der Extinktionskoeffizient der überstehenden Lösung sich nicht merklich von derjenigen Lösung vor dem Versuch unterscheidet.

Ein weiterer Beleg für die Richtigkeit dieser Annahme ist, dass die Ergebnisse der TC-Messungen sehr gut mit den UV-Ergebnissen korrelieren. Da die TC-Werte Adsorption und alle Desorptionsschritte beinhalten, mußten zum Vergleich auch alle UV-Absorptionen der

Ad- und Desorptionsmessungen einbezogen werden. Der so berechnete theoretische OC-Gehalt betrug $OC_{UV} = 0{,}8 \cdot OC_{TC} \pm 6\%$. Nach Abschnitt 2.4.1.6 wäre bei Eintreten preferentieller Sorption größerer Moleküle mit höheren Extinktionskoeffizienten ein Verhältnis > 1 zu erwarten gewesen.
Das LC/DOC-Gerät, an dem die GPC durchgeführt wurde, ist mit einem Bypass ausgestattet. Dieser Bypass erlaubt die Messung des DOC und der UV-Absorption der nicht chromatographierten Gesamtprobe. Ein Vergleich der Bypass-Messungen für die UV-Absorption bei 254 nm mit den DOC-Werten konnte ebenfalls die Eignung von UV-Messungen für die richtige Beschreibung des Sorptionprozesses bestätigen. Da die Bypass-Proben ein integrales Ergebnis der gesamten Probe liefern, müssen die UV-Messungen nach der Adsoption den in der Lösung verbliebenen Kohlenstoffgehalt im gleichen Maße widerspiegeln wie die DOC-Bypassmessungen. Mit anderen Worten: Es muß gelten $\frac{UV_{nachher} * DOC_{vorher}}{UV_{vorher} * DOC_{nachher}} = 1$. Für Roth, AGK und FA1 wurde dieser Sachverhalt geprüft, indem die HS vor und nach der Sorption am Kaolonit vermessen wurden. Erhalten wurden folgende Werte für den Quotienten: 1,18; 1,10 und 1,08.

In den Versuchen wurde eine Adsorptionszeit von 18 h eingehalten. Unter der berechtigten Annahme, zu diesem Zeitpunkt annähernd einen Gleichgewichtszustand erreicht zu haben, wird davon ausgegangen, dass die Messung der UV-Absorption bei 240 nm ein geeignetes Mittel ist, um die Sorption von OC zu quantifizieren.

Die gleichen drei Proben wurden zusätzlich vor und nach der Adsorption chromatographiert. Die Größenausschlußchromatographie lieferte keine eindeutige Auskunft auf eine Fraktionierung der Huminstoffe während der Sorption. Roth-HA, der Huminstoff mit dem größten Aromatengehalt, zeigt eine deutlich ausgeprägte preferentielle Sorption der größeren Moleküle am Kaolinit, während die Sorption zwei weiterer HS keine signifikante Änderung des mittleren Molekulargewichts erbringt (Abbildung 15).

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der huminstoffbeschichteten Kaolinitproben geschah nach 8 Desorptionsschritten und erfolgte mit dem Kohlenstoffanalysator C-Mat 5500, wie oben beschrieben.

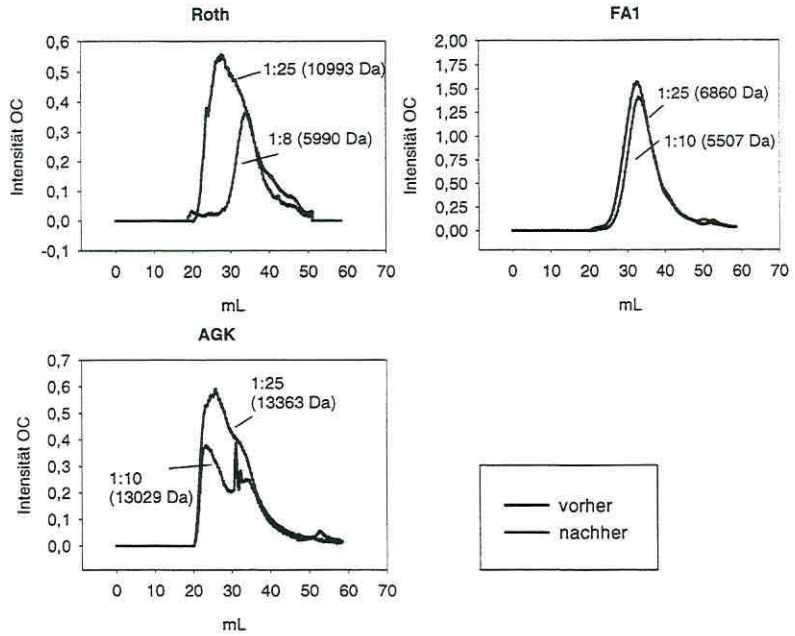


Abbildung 15 – Gelpermeationschromatogramme von 3 Huminstoffen vor und nach Adsorption an Kaolinit; zum Vergleich sind die Verdünnungen und die gewichteten Molmassenmittel in [Da] mit angegeben

Die beiden Meßmethoden liefern folgende Ergebnisse, die in die Korrelationsanalyse in Tabelle 14 eingehen:

TC	[mg/kg]	Prozentualer Anteil an Kohlenstoff im Kaolinit **nach dem Versuch**, abzüglich Blindwert - Dieser Wert beinhaltet den adsorbierten Kohlenstoff nach Adsorption und Desorptionsschritten und ist daher nicht direkt mit b vergleichbar!
b	[mg/kg]	Auf die Masse an Kaolinit bezogene maximal sorbierbare Masse an Huminstoff (gemäß Langmuir-Ansatz)
K	[L/kg]	K-Wert der Langmuir-Isotherme
H	[1]	Hysteresekoeffizient $H = \frac{n_F}{n_{FD}}$, Quotient aus dem Freundlichparameter der Adsorption und der Desorption, Maß für die Stärke der Hysterese*

* Die Freundlich-Isotherme wurde hier gewählt, weil man im Gegensatz zur bisher verwendeten Langmuir-Isotherme aus der linearisierten, d.h. logarithmierten Form aus den Anstiegen der Ad- und Desorptionsisothermen direkt auf das Ausmaß der Hysterese schließen kann.

Alle Untersuchungen wurden mit Vierfachreplikaten durchgeführt.

3.2.6. Durchführung der Sorptionsexperimente

Von jedem Huminstoff wurde eine 1 g/L (0,1 M NaCl als Ionenstärke-Puffer, pH 5,5) Stammlösung hergestellt, die dann für die Sorptionsexperimente verdünnt wurde. Zur Lösung der Huminstoffe wurde wie folgt verfahren: Pro Gramm Huminstoff wurden 75 mL 0,1 M NaOH gegeben, die Suspension wurde bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Nach 5 Minuten wurden 75 mL 0,1 M NaCl zugesetzt. Anschließend wurde mit 0,1 M HCl auf pH 5,5 tirtriert, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und der pH-Wert nachgestellt. Nach 24 h wurde der pH-Wert abermals nachgestellt und blieb im folgenden konstant.

Nach der Aufnahme von Kalibrierkurven und Sorptionsisothermen (pH-Wert 5,5) an je 1 g Kaolinit wurden 20 mL einer Lösung von je 200 mg/L pro Huminstoff an 1 g Kaolinit sorbiert (20 h Über-Kopf-Schüttler). Die Desorption erfolgte unter gleichen Bedingungen durch Austausch der Überstandes nach Zentrifugation (4500 U/min/ 10 min) gegen 0,1 M NaCl-Lösung bei pH 5,5.

Nach dem letzten Desorptionsschritt wurden die Proben bei 105 °C getrocknet, in einem Exsikkator mit Kieselgur trocken aufbewahrt und schließlich auf ihren Kohlenstoffgehalt hin vermessen.

3.3. Versuche zur Stabilität von Fe(III)-Huminstoff-Coatings unter anaeroben Bedingungen

3.3.1. Versuchsbeschreibung

Fünf Säulen mit Eisen-III-hydroxid- und Huminstoff-beschichtetem Sand wurden im Umlauf unter anaeroben Bedingungen von einem Mineralsalzmedium und einer gelösten C-Quelle durchströmt. Vier der fünf Säulen wurde als Inokulum ein Anaerob-Bakterienkonsortium beigegeben, während im Parallelversuch durch die Zugabe von 200 mg/L NaN_3 biologische Aktivität verhindert wurde. Bei zwei der vier Säulen wurde das Mineralsalzmedium mit einem 0,02 M Phosphatpuffer versetzt. Bei den anderen beiden Säulen fehlte Phosphat bis auf eine kleine, für den Biomasseaufbau nötige Konzentration. Da beim anaeroben Abbau mit Fe(III) als Elektronenakzeptor Protonen verbraucht werden,

$$CH_2O + 4\,Fe(OH)_3 + 4\,H^+ \longrightarrow 4\,FeOH^+ + CO_2 + 7\,H_2O \qquad \textbf{Gleichung 30}$$

mußte hier der pH-Wert manuell mit verdünnter HCl im Bereich zwischen 6,0 und 6,5 gehalten werden.

Im Verlauf von 19 Tagen wurden außer der chemischen Zusammensetzung der zirkulierenden Lösung auch biologische Parameter verfolgt. Anschließend wurden die Säulenpackungen unter Ausschluß von Sauerstoff sauer und basisch aufgeschlossen, der Eisen-, Phosphat- und OC-Gehalt bestimmt und mit den Startwerten verglichen. Ferner wurde eine Differenzierung von Fe(II) und Fe(III) vorgenommen.

3.3.2. Materialien und Versuchsaufbau

Für diesen Versuch wurden je 100 g Sand II US mit $Fe(OH)_3$ und Huminstoffen beschichtet. Die Beschichtungsprozedur ist in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16 – Beschichtungsprozedur von Sand II US mit Fe(III) und Roth-Huminsäure

1. 5mal Waschen mit 0,1 M NaCl, Abdekantieren
2. Sand + 12 mL 0,1 M $FeCl_3$ (pH 2,5) + 10 mL NaCl-Lösung, auf pH 6,4 titriert, 24 h langsam über Kopf geschüttelt, pH-Nachkontrolle
3. 4mal mit 200 ppm Roth-Huminsäure, pH 6,4 mit 0,1 M NaCl Background, 22 h langsam über Kopf geschüttelt, pH-Kontrolle
4. 3mal Nachwäsche mit 0,1 M NaCl, pH 6,4

Der so gewonnene huminstoffbeschichtete Sand wurde größtenteils in Glassäulen (Länge 20 cm, Durchmesser 2,3 cm) überführt. Vom Rest wurden Bestimmungen des Kohlenstoff- und Eisengehalts durchgeführt.

Die gefüllten Glassäulen wurden in ein Anaerob-Zelt gebracht. Alle Lösungen wurden mit Helium bis zur Nachweisgrenze der verwendeten sauerstoffselektiven Elektrode O_2-frei gespült.

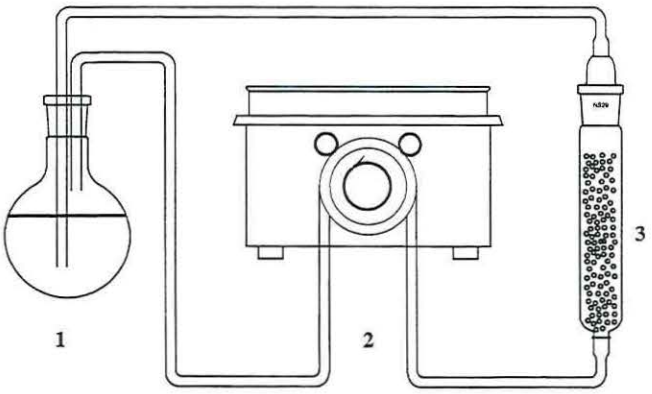


Abbildung 16 – Apparatur zur Reduktion von adsorbiertem Fe(III), 1 – Reservoir, 2 – Peristaltikpumpe, 3 - Sandsäule

Wie in der Versuchsapparatur in Abbildung 16 illustriert, wurden die fünf Säulen im Kreislauf, von oben nach unten durchströmt, betrieben. Als Vorratsgefäß diente ein Kolben mit etwa 350 mL Inhalt.

Vor dem Einsatz der Versuchslösungen wurden die Säulen mit O_2-freiem Wasser gespült, um das noch O_2-haltige Wasser im Zwischenkornvolumen zu entfernen. Dann wurde der Inhalt der Vorratsgefäße gegen folgende Lösungen ausgetauscht:

Säule 1	300 mL MM I + 15 mL Inokulum, + 300 µL Lactatlösung + 15 mL Phosphatpuffer
Säule 2	300 mL MM I + 15 mL Inokulum, + 300 µL Lactatlösung + 15 mL Phosphatpuffer
Säule 3	300 mL MM II + 15 mL Inokulum, + 300 µL Lactatlösung +15 mL Wasser
Säule 4	300 mL MM II + 15 mL Inokulum, + 300 µL Lactatlösung + 15 mL Wasser
Säule 5	300 mL MM III + 300 µL Lactatlösung +15 mL Phosphatpuffer

MM I, steht für Mineralsalzmedium 1:

In 1 L sind enthalten:

680,5 mg KH_2PO_4, 870,9 mg K_2HPO_4, 5,47 mg $CaCl_2*6H_2O$, 761,4 mg NH_4Cl, 71,2 mg $MgSO_4*7H_2O$, 0,44 mg $ZnSO_4*7H_2O$, 0,81 mg $MnSO_4*4H_2O$, 0,785 mg $CuSO_4*5H_2O$, 0,252 mg $Na_2MoO_4*2H_2O$ und 4,48 mg $FeSO_4*7H_2O$ sowie 5,84 g NaCl, um eine konstante Ionenstärke von in der Größenordnung von 0,1 M zu erhalten.

MM II

Wie MM I, jedoch wurden als einzige Phosphorquelle für die Mikroorganismen lediglich 35 mg KH_2PO_4 zugesetzt. Dieser Wert entspricht, mit einer zusätzlichen Sicherheit, der Redwood-Formel für die mittlere Biomassezusammensetzung (C_{106}:P_1), damit Phosphor, zumindest theoretisch, nicht zum nährstofflimitierenden Element wird.

MM III

wie MM I, zusätzlich 200 mg NaN_3, um mikrobielles Wachstum zu unterbinden

Inokulum

Aus 2 x 20 g gesiebter Bodenprobe (< 2 mm) vom ehemaligen Teerverarbeitungswerk Rositz, Pegel 109 (Pumpensumpf), wurden im Vorfeld die Mikroorganismen mit je 200 mL $Na_4P_2O_7$-Lösung durch Homogenisation und Ultraschallbehandlung abgelöst. Nach 15 min Absetzzeit wurde der Überstand hochtourig (15.000 x *g*, 20 min, 10°C) zentrifugiert, wobei die Biomasse in 2 Zentrifugenbechern gesammelt wurde. Die Pellets wurden in wenigen mL Mineralsalzmedium (MM I, ohne NaCl) aufgenommen, vereinigt und das Volumen auf 20 mL gebracht. In zwei 500 mL-Schliffkolben wurden je 150 mL MM, 1g Na-Lactat und 10 mL Inokulum gegeben. Anschließend wurde mit N_2 gespült und luftdicht verschlossen. Die Kolben wurden eine Woche bei Raumtemperatur im Dunkeln unter gelegentlichem Schütteln inkubiert. Danach wurde überimpft: 30 mL des Überstandes (sofern sich kein flockiger Niederschlag gebildet hat) wurden in ein Medium mit Lactat wie oben überführt und erneut eine Woche anaerob inkubiert. Die durch hochtourige Zentrifugation aus der anaeroben Anzucht geernteten Zellen wurden gewaschen und in 90 mL MM II aufgenommen.

Lactat-Lösung

Natriumlactat-Lösung, ca. 50%ig, Merck, Darmstadt.

Phosphatpuffer

0,5 M NaH_2PO_4/ Na_2HPO_4, pH 6,4

Zusätzlich zum Phosphat von MM I wurden die Vorratsgefäße mit dem Phosphatpuffer auf 35 mM P gebracht. Damit lag die Gesamtphosphatkonzentration um eine Größenordnung über der Gesamteisenkonzentration im System (vergleiche Abschnitt 4.4).

3.3.3. Versuchsdurchführung

Die Flußrate der Peristaltikpumpe wurde auf 10 mL/min eingestellt, was bei den Säulen einem Austausch von 30 bis 36 Porenvolumina pro Stunde entsprach. In bestimmten Zeitintervallen (vergleiche Anhang B) wurden 10 mL-Proben genommen. Diese wurden in verschlossenen PE-Röhrchen tiefgefroren. Kurz vor der Analyse wurden die Proben aufgetaut und in der Anaerob-Box durch 0,2 µm PTFE-Sterilfilter (Satorius) gedrückt.

3.3.4. Analytik

Nach Versuchsende wurden die Säulen mit O_2-freiem Wasser bis zur Konstanz der Leitfähigkeit gewaschen. Der mittlere Teil der Säulen wurde entnommen, bei 105 °C getrocknet und sein Gewicht ermittelt (ca. 30 bis 40 g). Mit ihm erfolgte ein basischer Aufschluß mit 30 mL 0,1 M NaOH. Der Aufschluß wurde sukzessive neutralisiert und auf 100 mL aufgefüllt. Im Versuch war dabei keine Fe-Ausfällung zu beobachten. Durch Zugabe von einem mL konzentrierter HCl wurde ein pH-Wert von 1,5 erreicht. Im unserem Versuch konnte nach etwa einer Stunde die Bildung brauner Flocken beobachtet werden.
Der untere Säulenteil wurde noch in der Anaerob-Box mit 30 mL 37%iger HCl eluiert und diese auf 100 mL mit O_2-freiem Wasser aufgefüllt. Nach Trocknung wurden auch die unteren Säulenteile gewogen.
Der pH-Wert der Säulen 3 und 4 wurde während des Versuchs mit 0,1 M HCl nachgestellt, sobald ein Wert von 6,4 überschritten wurde. Außer dem pH-Wert wurden verfolgt:

<u>Gehalt an gelöstem Sauerstoff</u>
O_2-selektive Elektrode, CellOx 325, WTW

<u>Redoxpotential</u>
Redox-Elektrode, SenTix ORP, WTW
Der Normierung auf die Normalwasserstoffelektrode (NWE) lagen folgende Bedingungen zugrunde:

$U_H=U_G+U_B$; U_H = Redoxspannung bezogen auf NWE; U_G = gemessene Spannung,

U_B= Spannung der Bezugselektrode (Ag/AgCl/3 M KCl) = 207 mV bei 25°C.

Die Abweichung der verwendeten Elektrode von Standardwerten der Bezugselektrode im Versuch waren kleiner als der Meßfehler und wurden in der Auswertung vernachlässigt.

Eisen

Alle erforderlichen Aufschlüsse von festem Eisen(III) erfolgten mit 37%iger HCl bei 10 Minuten Ultaschallbadbehandlung. Enthielt eine Probe potentiell Fe(II) in fester Form, wurde der Aufschluß durch mehrfache Elution mit O_2-freier 37%iger HCl in der Anaerob-Box durchgeführt.

Für die Differenzierung von Fe(II) von Fe(III) in Lösung wurden 100 mg 3-(2-Pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-4',4''disulfonsäuremononatriumsalz (Fluka: 82950) in einem Liter 0,2 M NaOAc/ HOAc-Puffer (pH4,6) gelöst. Dieser Ligand bildet mit Fe^{2+}-Ionen einen starken violetten, langzeitstabilen Komplex mit einem Absorptionsmaximum bei 562 nm.

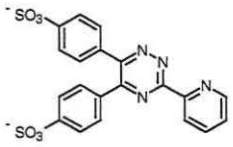


Abbildung 17

3-(2-Pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-4',4''disulfonat

Die Nachweisgrenze lag bei 0,5 mg/L Fe^{2+}. Probe und Triazin-Puffer-Lösung wurden vor der Analytik im Volumenverhltnis 1:4 gemischt.

Zur Bestimmung von Fe(III) wurde eine Parallelprobe zusätzlich mit 20 mg/mL Ascorbinsäure versetzt. Auf diese Weise wird binnen weniger Minuten alles Eisen reduziert, und man erhält den Gesamteisengehalt. Die Differenz beider Messungen ergibt den Gehalt an Fe(III).

Bei einer Reihe von Proben wurde Eisen mittels ICP-AES charakterisiert. Die Analysebedingungen wurden in Abschnitt 3.1.1.2 geschildert.

Lactat

Die Proben wurden über einen 0,2 µm Filter (PTFE, Satorius) sterilfiltriert. Lactat wurde ionenchromatographisch an einem Dionex DX100-Gerät bestimmt.

Säule: IonPac AS14 mit Vorsäule Ion Pac AG14, Eluent: 3,5 mM Na_2CO_3 / 1 mM $NaHCO_3$, Flußrate: 2,5 mL/min, Elution isokratisch, Detektion: elektrische Leitfähigkeit mit Suppressortechnik.

Die Analytik von Lactat in Gegenwart von Fe^{2+} ist insofern problematisch, da Fe^{2+} durch den O_2-haltigen Carbonatpuffer (Eluent) als $Fe(OH)_3$ gefällt wird. Vorversuche zeigten, dass durch die Fällung nicht nur Lactat, sondern auch Sulfat und Phosphat der Lösung entzogen wurden. Deshalb werden Fe^{2+}-Ionen durch Komplexbildung maskiert. Hierfür wurde wieder der Triazinpuffer benutzt. Eine weitere Komplikation ergab sich daraus, dass der Triazinpuffer nicht wie zuvor mit Acetat angesetzt werden konnte. Das Acetat des Puffers und

das Lactat der Probe waren durch die isokratische Elution nicht trennbar. Deshalb mußte das Acetat des Triazinpuffers (300 mg/L) für den Lactat-Nachweis unter sonst gleichen Bedingungen durch Citrat ersetzt werden. Citrat wird deutlich später eluiert als Lactat. Die Proben wurden gegebenenfalls verdünnt. Einem mL Probe wurden vor der Analyse 100 µL Triazinpuffer zugesetzt. In Vorversuchen ergab künstlich dosiertes Lactat auf diese Weise in An- und Abwesenheit von Fe^{2+} den gleichen Wert.

Phosphat und Sulfat

Beide Anionen wurden unter den gleichen Bedingungen vermessen wie Lactat.

Gesamtzellzahl

Nach dem Versuch wurden die Zellzahlen der Flüssigkeiten in den Vorratsgefäßen ermittelt. Die Bestimmung erfolgte durch mikroskopische Zählung (Axioskop, Zeiss). 2 mL Flüssigprobe wurden zur Homogenisation und zur Dispergierung von Zellagglomeraten mit Turrax und Ultraschall behandelt. Anschließend wurden die suspendierten Zellen mit DAPI (4,6-Diamidino-2-phenylindol, Serva) angefärbt und ein Aliquot (je nach Zelldichte 20 – 200 µL) über ein 0,2 µm Nukleopor-Polycarbonatfilter (Costar Europe, Ltd.) filtriert, auf dem die angefärbten, fluoreszierenden Zellen nach Einbettung in dem Antiausbleichmittel AFI (Citifluor, Chem Lab) unmittelbar ausgezählt wurden.

Biofilme

Die Existenz von Biofilmen wurde durch konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie nachgewiesen. (TCS 4D mit umgekehrtem Mikroskop und Objektiv PL APO 63x/1.2 W Corr., ∞/0.14-0.18/D, FAA=0.22 mm, Wasser-Immersionsobjektiv (Leica, Heidelberg). Argon-Krypton Laser, Polarisationsfilter (Anregung = 488 nm im grünen Kanal und 568 nm im roten Kanal).

Die Sedimentproben der Säulen wurden in eine Deckglaskammer überführt (Nunc, Roskilde, Denmark). In diesen Kammern wurden die Proben gefärbt und mikroskopiert. Die Nukleinsäuremarkierung erfolgte mit SYTO 9 (Molecular Probes, Eugene, Oregon, USA).

Proteingehalt

Die Proteinbestimmung geschah nach der Methode von Lowry [Lowry 1951]. Die Proteinbestimmung wird durch Huminstoffe gestört. Vorversuche ergaben einen Proteinblindwert von 1/3 der gelösten Huminstoffkonzentration im Bereich von 10 – 50 mg/L (Aldrich-HA).

Der Gehalt an gelösten Huminstoffen

Der Nachweis von Huminstoffen (vergleiche Abschnitt 4.4) wird durch eine Matrix, bestehend aus Lactat, Bakterien und extrazellulären polymeren Substanzen (EPS), sehr

erschwert. Eine Bestimmung über den organischen Gesamtkohlenstoff schließt sich in dieser Matrix als Huminstoffnachweis aus.

In einer Serie von Vorversuchen konnte eine Methode entwickelt werden, die auf Absorptionsmessungen im UV-Bereich bei 270 nm beruht. Diese Wellenlänge wurde gewählt, weil Azidionen im sterilen Parallelversuch bei 270 nm keine Absorption mehr zeigten. Durch Sterilfiltration der Probe über einen 0,2 µm PTFE-Filter (Satorius) wurden zunächst die Zellen abgetrennt. Da Lactat im betreffenden UV-Bereich keine Absorption zeigt, sind nach der Sterilfiltration nur noch die EPS in der Matrix von Bedeutung. Die Differenzierung erfolgt nun anhand der viel höheren Extinktionskoeffizienten der Huminstoffe, normiert auf den Gehalt an OC. Selbst bei gezielter Lyse einer Bakterienkultur (1*E08 Zellen/mL) durch eine fünfzehnminütige Ultraschallbehandlung mit einer 25 kHz Sonotrode war der Extinktionskoeffizient im Sterilfiltrat bei 270 nm nur halb so groß wie für Roth-Huminsäure. Folglich läßt sich durch einen Verdünnungsschritt der Beitrag der EPS zur Gesamtabsorption eliminieren, vorausgesetzt, dass:

1. die Konzentration an Huminstoff einen solchen Schritt zuläßt, und
2. die EPS-Konzentration einen maximalen Wert von ¾ der Huminsoffkonzentration nicht überschreitet, wenn man beide Isolate auf ihren Gehalt an OC normiert.

OC-Gehalt

Der DOC-Gehalt wurde an einem TOC-5050 Analyzer von Shimadzu bestimmt. Die OC-Bestimmung von festen Proben erfolgte an einem C-MAT 5500, Stöhlein Instruments.

3.4. Huminstoffe als Schadstoffsenke

3.4.1. Langzeitwechselwirkungen zwischen gelösten Huminstoffen und PAK

Sechs ^{14}C-markierte PAK wurden aus ethanolischer Lösung in braune Glasampullen, die 10 mL Wasser oder Huminsäurelösung mit HA-Konzentrationen zwischen 20 und 2000 mg/L enthielten, gespritzt. Um bakterielles Wachstum zu unterdrücken, enthielten die Lösungen zusätzlich 200 mg/L Natriumazid. Alle Lösungen wurden vor der Benutzung sterilfiltriert. Vor der Zugabe der PAK wurde gelöster Sauerstoff durch fünfminütiges Spülen der befüllten Ampullen mit Stickstoff aus den Lösungen ausgetrieben. Das Zuschmelzen erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Die Ampullen wurden im Dunkeln bei 10 °C gelagert. Nach 2, 10, 50 und 180 Tagen wurden sie erbrochen, und von einem Aliquot wurde die Radioaktivität vermessen (im folgenden mit „total" bezeichnet). Der Rest wurde zuerst mit 2 mL Toluen extrahiert, welches Phenanthren als internen Standard enthielt. Der Toluenextrakt wurde ebenfalls vermessen; dann wurde zweimal mit je 2 mL Hexan ausgeschüttelt, um 100% der extrahierbaren Radioaktivität aus der wäßrigen Phase zu entfernen. Vorversuche bestätigten, dass allein durch die Toluen-Extraktion > 99% der applizierten Radioaktivität aus Wasser entfernt werden konnten. Jedoch erschwerte insbesondere bei den Toluen-Extraktionen aus

HA-Lösung eine Emulsionsbildung eine saubere Phasentrennung, so dass sich zwei anschließene Extraktionsschritte mit Hexan erforderlich machten. Für beide Teile, den extrahierbaren und den nicht extrahierbaren Anteil, wurde die Radioaktivität durch Liquid Scintillation Counting (LSC) ermittelt. Zusätzlich wurde der extrahierbare Anteil mit GC/MS untersucht. Der nicht extrahierbare Anteil wurde im Folgeschritt durch eine 500 Dalton Ultrafiltrationsmembran (Amicon) gepreßt und die Radioaktivität des Filtrats vermessen.

3.4.1.1. Chemikalien und Materialien

Die verwendeten Huminsäuren Roth und H8 wurden bereits unter Abschnitt 3.2.4 eingehend charakterisiert. Die Zusammensetzung der PAK-Ausgangslösungen wurde durch GC/MS, wie in Tabelle 17 dargestellt, analysiert.[1]

Bei den Ampullen mit Wasser wurde eine Konzentration von maximal 2/3 der Wasserlöslichkeit eingesetzt. In Erwartung einer geringen prozentualen Bildung gebundener Reste mußte, wegen der niedrigen spezifischen Aktivitäten der PAK, die PAK-Konzentration in den Huminstoff enthaltenden Ampullen erhöht werden.
Für Huminstoffe, die die Löslichkeit von HOC heraufsetzen, ist es möglich, höhere PAK-Konzentrationen einzusetzen. Quantitativ kann dies ausgedrückt werden durch:

$$c_{frei} = \frac{c_{total}}{1 + c_{DOC} K_{DOC}}, \qquad \textbf{Gleichung 31}$$

Wobei c_{frei} und c_{total} die frei gelöste und die eingesetzte PAK-Konzentration darstellen. c_{DOC} und K_{DOC} sind jeweils die DOC-bezogene Huminstoff-Konzentration und der Verteilungskoeffizient für die gelöste Huminsäure.
Für die Berechnung der einzusetzenden Konzentrationen an PAK wurden die für Roth-HA bestimmten K_{DOC}-Werte auch für H8-HA angenommen.

Herstellung der Huminstofflösungen

Um mikrobielle Aktivität bei den Versuchen auszuschließen, wurden alle Vorbereitungsschritte an einer Sterilbank durchgeführt. Entionisiertes Wasser und NaOH-Lösung sowie das Laborglasmaterial wurden vor der Benutzung autoklaviert (130 °C).
1 g des Huminstoffs wurde in 30 mL 0,1 M NaOH gelöst und mit 0,1 M HCl auf etwa pH 7,0 titriert. Dieses Konzentrat wurde durch einen 0,2 µm Filter (Satorius, CA) gesaugt, anschließend mit 100 mg NaN_3 versetzt und auf 500 mL verdünnt. Der pH-Wert wurde auf 7,0 eingestellt. Nach 2 d wurde der pH-Wert nachgestellt. Mit dieser Lösung wurden alle Verdünnungen mit 200 ppm NaN_3 (pH 7) angesetzt.

---

[1] Alle ^{14}C-markierten PAK wurden durch Herrn Prof. F.-D. Kopinke, Umweltforschungszentrum Leipzig, synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Tabelle 17 – Spezifische Radioaktivität und Zusammensetzung der benutzten PAK-Lösungen [1)] mit Bezug auf Roth-Huminsäure, nach [Georgi 1997].

Verbindung (Abkürzung)	Wasserlös-lichkeit [ppm]	$\log K_{OOC}$ [1)]	spezifische Radioactivität [µCi/mg]	Zusammen-Setzung nach GC/MS	%	radioaktiv	*- Position ^{14}C-markiert
9-Me-Anthracen (MAN)	0,28	5,0	0,62	9-Me-Anthracen	99,2	+	
				Anthrachinon	0,8	-	
9-Me-Anthracen (gealtert) (MAA)	0,28	5,0	0,48	9-Me-Anthracen	90,8	+	
				Anthrachinon	6,1	-	
				9-Hydroxy-9-Me-Anthron	3,1	+	
Dihydroanthracen (DHA)	1 bis 4	4,5	0,63	9,10-Dihydroanthracen	99,5	+	
				1,4,9,10-Tetra-hydroanthracen	0,04	+	
				Anthracen	0,12	+	
				Anthrachinon	0,34	+	
Anthrachinon (AQ)	>4	4,3	0,63	Anthron	11,9	+	
				Anthrachinon	88,1	+	
Naphthalin (N)	22 bis 34	3,3 bis 3,4	0,65	Naphthalin	100	+	
Acenaphthylen (A)	3,47	3,7	2,04	Acenaphthylen	99,6	+	
				Acenaphthen	0,4	+	

Tabelle 18 – Eingesetzte Konzentrationen an PAK für Langzeitstudien

	9-Me-Anthracen	9-Me-Anthracen gealtert	Dihydro-anthracen	Anthra-chinon	Naphtalin	Acenaph-thylen
Wasser	232 ppb	203 ppb	494 ppb	484 ppb	2 ppm	2 ppm
Roth						
20 ppm	500 ppb	500 ppb	500 ppb	500 ppb	2 ppm	2 ppm
200 ppm	2 ppm	2.03 ppm	1.98 ppm	2.08 ppm	2 ppm	2 ppm
2000 ppm	2 ppm	2.03 ppm	1.98 ppm	2.08 ppm	2 ppm	2 ppm
H8						
20 ppm	500 ppb	500 ppb	500 ppb	500 ppb	2 ppm	2 ppm
200 ppm	2 ppm	2.03 ppm	1.98 ppm	2.08 ppm	2 ppm	2 ppm
2000 ppm	2 ppm	2.03 ppm	1.98 ppm	2.08 ppm	2 ppm	2 ppm

Herstellen der PAK-Lösungen

Die ethanolischen Lösungen der PAK wurden vor der Benutzung durch Säulenchromatographie über Al_2O_3 von polymeren und polaren Verunreinigungen, die sich in Folge einer strahlenchemischen Zersetzung gebildet haben können, gereinigt.

Die Ausgangskonzentrationen der ethanolischen PAK-Lösungen wurden so gewählt, dass die Volumenanteile an Ethanol nach dem Spiken in der wäßrigen Lösung unter 3% blieben.

Behandlung der Ampullen

Alle Ampullen (Supelco) wurden neu verwendet, mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 160 °C ausgeheizt.

3.4.1.2. Durchführung des Experiments

Für jede Messung wurde der Lösung ein bestimmtes Aliquot entnommen und in einem Scintillationsröhrchen auf 10 mL mit Ultima Gold™ LLT LSC-Cocktail (Packard BioScience Company) aufgefüllt. Alle gemessenen Werte für die Radioaktivität wurden dann auf 10 mL normiert, wobei die Blindwerte für die ^{14}C-freien Lösungen bzw. Lösungsmittel (Toluen, Wasser, 2000 ppm HA) einbezogen wurden.

Extraktionsprozedur

Zu den verbleibenden 9 mL der Lösung wurden 2 mL Toluen gegeben. Das Toluen enthielt 10 ppm Phenanthren als internen Standard. Nach 2-minütigem manuellen Ausschütteln wurden 0,5 mL der organischen Phase für die Scintillationsmessung, ein weiterer Teil für die GC/MS benutzt. Diesem wurde Na_2SO_4 zur Trocknung zugesetzt. Es folgten zwei weitere Extraktionen mit je 2 mL Hexan. Die organischen Phasen wurden verworfen.

Ultrafiltration

Nach dreimaliger Extraktion wurde die wäßrige Phase in einer Minizelle ultrafiltriert (Typ YC05, 500 Da, Druck 4,6 bar). Ein Vorlauf von etwa 0,3 mL wurde verworfen, ehe beprobt wurde.

Radioaktivitätsmessungen

Alle Messungen wurden an einem Flüssigszinitillationszähler 2550 TR/AB (Packard) durchgeführt. Ein innerer Filtereffekt für Konzentrationen bis 2000 ppm HS hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis der Radioaktivitätsmessungen. Deshalb wurde das 14C-UG Quench-Korrektur-Set (Packard) im „normal counting mode" für alle Messungen angewendet.

GC/MS-Messungen

HP-GCD 1800A mit HP 7673 Auto Sampler, Säule: Rtx-50, 30 m * 0,25 mm (Restek), He als Trägergas, splittless injection.

Jede Verbindung wurde im SIM (selected ion monitoring) quantifiziert. Im SCAN-Modus wurde nach Metaboliten gesucht. Die Quantifizierung geschah durch externe Kalibrierung der PAK mit Bezug auf den internen Standard Phenanthren. Metabolitenpeaks wurden quantifiziert, indem die Flächen des Bezugs- und des Metaboliten-Peaks im SCAN-Modus in Relation gesetzt und das Verhältnis anschließend durch Verwendung von Bibliotheksspektren (NBS) auf den Anteil des Target-Ions im SIM am Spektrum normiert wurde.

Der Standardfehler zwischen Wiederholungsmessungen wurde vor dem Experiment mit 7% ermittelt. Bei Verwendung verschiedener Matrizes, wie im Experiment, erreichte der Meßfehler die Größenordnung der „bound residue"-Bildung. Die Meßergebnisse können darum nur qualitative Informationen liefern.

3.4.2. Ein Vergleich des Sorptionsvermögens gelöster und partikulärer Huminstoffe

In diesem Versuch wurden die Sorptionskoeffizienten einer Reihe von HOC an gelöster, flockulierter und adsorbierter Roth-Huminsäure miteinander verglichen.

Alle Konzentrationsmessungen wurden mit der SPME-Methode (SPME = solid phase microextraction) im „Headspace Mode" durchgeführt (Fiber 7 µm Polydimethylsiloxan, PDMS, Supelco).

Die Bedingungen dabei waren folgende:

Versuch A:

Tabelle 19 – Versuchsmatrix zum Vergleich des Sorptionsvermögens eines Huminstoffs in gelöster und partikulärer Form

Probe	Beschreibung	Rühr-zeit	Probe-volumen	pH
Wasser	0,02 M NaCl, 200 mg/L NaN_3	18 h	250 mL	pH 4,5
Hämatit blanc	0,02 M NaCl, 200 mg/L NaN_3, 3 g Hämatit	18 h	250 mL	pH 4,5
Huminstoff + Hämatit	0,02 M NaCl, 200 mg/L NaN_3, 3 g Hämatit, 200 mg/L Roth-Huminsäure	18 h	250 mL	pH 4,5
Huminstoff gelöst	0,02 M NaCl, 200 mg/L NaN_3, 200 mg/L Roth-Huminsäure	18 h	250 mL	pH 4,5
Huminstoff flockuliert	0,02 M NaCl, 200 mg/L NaN_3, 200 mg/L Roth-Huminsäure, +1,5 mM $FeCl_3$ (15 mL 0,1 M Lösung), die auf pH 2,5 vortitriert wurde,	18 h	265 mL	pH 5,5
Huminstoff gelöst	0,02 M NaCl, 200 mg/L NaN_3, 200 mg/L Roth-Huminsäure	18 h	265 mL	pH 5,5
Flockulat blanc	0,02 M NaCl, 200 mg/L NaN_3, +1,5 mM $FeCl_3$-Lösung (15 mL 0,1 M), die auf pH 2,5 vortitriert wurde	18 h	265 mL	pH 5,5
Wasser	0,02 M NaCl, 200 mg/L NaN_3	18 h	265 mL	pH 5,5

Die pH-Werte wurden mit wenigen Tropfen 0,1 M NaOH eingestellt. Als Totalvolumen der verwendeten Glasgefäße (Erlenmeyerkolben mit Schraubverschuß und PTFE-beschichteten Septa) wurden 325 mL ermittelt. Die Rührgeschwindigkeit der PTFE-beschichteten Rührmagneten betrug 350 U/min bei konstant 30 °C. Vor dem Spritzen des Schadstoffcocktails wurde bei den Hämatit- und Flockulatproben 12 h lang equilibriert, um der Huminstoffsorption ausreichend Zeit zu geben.
Die Synthese von Hämatit (Fe_2O_3) erfolgte nach einer Literaturvorschrift von Schwertmann [Schwertmann 1991]: 0,1 mol $Fe(ClO_4)_3$ wurden in 500 ml siedendes Wasser (!) gegeben und 7 d bei 98°C gehalten. Danach wurde der Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 200°C getrocknet. Eine XRD-Analyse des Produktes ergab neben Hämatit noch kleine Anteile an amorphen Strukturen. Dieser Syntheseweg wurde deshalb gewählt, da bekannt ist, dass besonders feinkristalliner Hämatit resultiert.

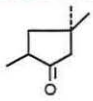
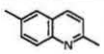
Die pH-Bedingungen von 4,5 bei Anwesenheit von Hämatit führten zur vollständigen Entfernung des DOC. Für eine Flockulierung erschien dieser pH-Wert weniger optimal, da eine zu große Aufladung der Flockulatpartikel zu ihrer gegenseitigen Abstoßung und damit

nicht zur gewünschten Koagulation führt. Darum wurde hier ein pH-Wert von 5,5 gewählt. Auch hier konnten >98% des DOC entfernt werden.

Der OC-Gehalt der 200 mg/L Roth-Huminsäure wurde zu 80 mg/L ± 3% bestimmt.

Gespritzt wurden 250 µL eines acetonischen Standards (10 mg/L je Komponente), so dass mit je 0,1 mg/L Konzentration pro Komponente die Gesamtkonzentration aller Analyten die Wasserlöslichkeit der geringstlöslichen Verbindung nicht überschreitet. Nach dem Spiken wurden die Lösungen zur Homogenisierung 5 Minuten in ein Ultraschallbad (25 kHz) gestellt. Die applizierten Schadstoffe waren folgende:

Tabelle 20 – Daten zu den Komponenten des ROSITZ-Cocktails

Analyt	Struktur	Summen-formel	$\log K_{OW}$	Wasser-löslichkeit	pK_S	Siedepunkt	Henrykoeffizient bei 25 °C	MS identification peak	MS qualifier peak
				[mg/L]		°C	[kPa*m³/mol]	m/z	m/z
Tetrahydro-thiophen		C_4H_8S	1,36-1,79	5.000-10.000	-	119	40,0*	60	88
2,4,4-Trimethyl-cyclo-pentanon		$C_8H_{14}O$	1,86-1,96	4.000	-		3,0*	83	126
2,5-Dimethyl-pyridin		C_7H_9N	1,8	66.000-270.000	6,43+	157	0,8*	107	106
2,6-Dimethyl-phenol		$C_8H_{10}O$	2,36	6.000	10,58	203	0,34**	122	107
Naphthalin		$C_{10}H_8$	3,35	22,0-34,4	-		0,0489**	128	102
2,6-Dimethyl-chinolin		$C_{11}H_{11}N$	3,1	100-150	5,46+	266/267	0,05**	157	156
Acenaphthylen		$C_{12}H_8$	4,07	3,93	-	265	-	152	151
Phenanthren		$C_{14}H_{10}$	4,46	1,0-1,6	-	340	3,98 E-03**	178	152

*berechnet, **experimentell, +pK_s der korrespondierenden protonierten Form
Quellen: [Beauman 1996], [Dean 1992], [Leo 1997], [Lide 1981]

Die in Tabelle 20 aufgelisteten HOC kommen im Grundwasser des Teerverarbeitungswerkes Rositz vor (vergleiche Abschnitt 3.4.3).
Die Analyse erfolgte mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS):
Hewlett-Packard GCD 1800A, Säule, Restek Rtx-50, 0,25 mm * 30 m, constant flow (1 mL/min), splitless injection, selected ion monitoting (SIM).
Aus der Dissertation von Georgi geht hervor, dass bei der SPME aus huminstoffhaltigen Lösungen die SPME-Faser nach 18 h im Gleichgewicht mit dem frei gelöst vorliegenden Anteil aller Sorptive steht [Georgi 1997].

Versuch B:

In einer zweiten Versuchsserie wurden die Sorptionskoeffizienten für einen Cocktail aus 9 aromatischen Verbindungen von Naphthalin bis Pyren an Huminsäure (Fa. Roth) in unterschiedlichen Phasen gemessen: 60-80 mL Lösung, 0,02 M NaCl, 200 mg/ L NaN_3, pH = 5,5, $c_{0,HOC}$ = 20-60 ppb pro Komponente, c_{HS} = 200 mg/ L, SPME-Analyse mit 7 µm PDMS-Faser.
Die Flockulation der HA erfolgte durch Zugabe von 4 mL $Fe(NO_3)_3$-Lösung (1,77 g/L) zu 66 mL HS-Lösung (200 mg/L, pH = 5,5, $\rightarrow c_{Fe(NO3)3}$ = 100 mg/L) der gleichen Lösung, die bereits zur Bestimmung des K_{DOC} diente. Der pH-Wert der Lösung wurde von 2,3 nach der Zugabe auf 5,5 eingestellt. Dabei trat spontan Flockenbildung auf.

Durch Zugabe von Hämatit ($c_{Hämatit}$ = 10 g/L) zu einer HS-Lösung (c_{HS} = 200 mg/L) wurden große Teile der gelösten Huminsäure sorbiert. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 4,5 und Sedimentieren des Niederschlags über Nacht wies der klare Überstand noch einen DOC-Restgehalt von 20 mg/L auf. Das entspricht einem Immobilisierungsgrad von 80% und einem OC-Gehalt des Hämatit-Huminstoff-Niederschlags von ca. 0,8 Ma%. Die Zeit, die die Lösungen oder Suspensionen bis zum Beginn der SPME-Analyse gerührt oder geschüttelt wurden, betrug in allen Fällen mindestens 16 h (über Nacht). Alle Bestimmungen wurden mindestens dreifach durchgeführt.
Die Analyse erfolgte hier mittels GC-FID (Dani 86.10, Injektortemperatur 310 °C, maximale Ofentemperatur 250 °C, He 1 mL/min, Säule: Optima-1 (0,25 µm · 25 m · 0,25 mm, Macherey & Nagel).

3.4.3. Schadstoffimmobilisierung im Säulenversuch

3.4.3.1. Auswahl der Schadstoffe

Der Wahl der HOC, die in den Säulenversuchen und auch in Abschnitt 3.4.2 verwendet wurden, lag eine durchgeführte Felduntersuchung am ehemaligen Teerverarbeitungswerk

Rositz zugrunde. Eine Reihe der im Toluenextrakt nachweisbaren HOC wurde in identischer oder ähnlicher Form als synthetische Verbindung nachbestellt. Die Annahme, im Abstrom eines Teersees PAK nachzuweisen, konnte nicht bestätigt werden. Trotzdem wurden drei PAK zusätzlich in den Cocktail eingemischt, der für die Laborversuche verwendet wurde (vergleiche auch Tabelle 20).

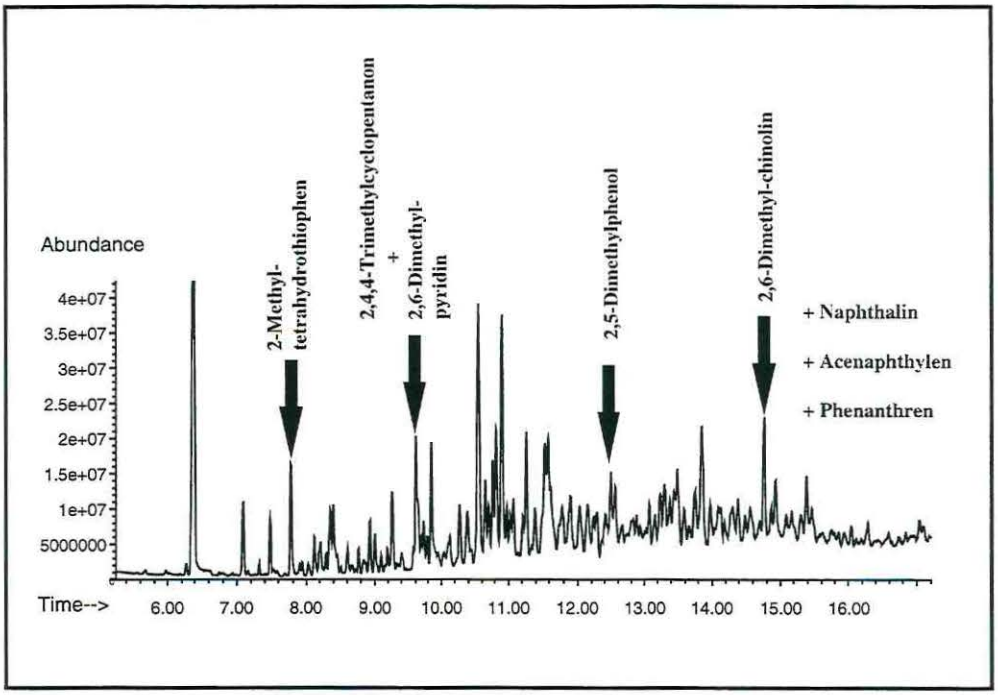


Abbildung 18 – GC-MS Untersuchung vom Pegel 109 unterhalb des ehemaligen Teerverarbeitungswerkes Rositz

3.4.3.2. Versuchsdurchführung und Analytik

Die nach Abschnitt 3.1.4 behandelten Säulen wurden bei pH 6,4 von einem wäßrigen Cocktail mit 0,1 ppm jeder der eben dargestellten Komponenten durchflossen (Apparatur Abbildung 13). Zur Unterdrückung biologischer Aktivität wurden dem Zulauf 200 mg/L NaN_3 zugesetzt. Das „Spiken" erfolgte durch eine acetonische Lösung mit 100 ppm je Komponente.

Die durchgebrochenen Schadstoffe wurden diskontinuierlich am Ausgang durch SPE-Kartuschen aufgefangen. Jede solcher SPE-Kartuschen bestand aus 200 mg SDB-2 (Bakerbond) und 200 mg Octacedyl (Bakerbond 15-30 µm Prep LC Packing). Die Sorptionskapazität dieser Füllung gegenüber den verwendeten HOC wurde im Vorfeld untersucht. Ihre Konditionierung erfolgte mit 5 mL Dichlormethan, 5 mL Methanol und 5 mL Wasser.

Die Elution der Kartuschen geschah in zwei Schritten. Zuerst wurden 5 mL Dichlormethan verwendet, dem deuteriertes Naphthalin als interner Standard beigefügt war. Dann wurde mit weiteren 3 mL reinem Dichlormethan eluiert. Das Eluat wurde auf 10 mL aufgefüllt und mit einer Spatelspitze Na_2SO_4 versetzt.

Nach dem Durchlauf von mindestens 2800 mL und höchstens 4300 mL HOC-Lösung wurden die Säulen mit je 100 mL entionisiertem Wasser gespült und bei 60 °C getrocknet. Eine anschließende Kohlenstoffvermessung erfolgte am C-Mat 5500. Der Beitrag, den die HOC zum gesamten immobilisierten Kohlenstoff auf den Sanden liefern, war dabei vernachlässigbar klein.

Die Quantifizierung der HOC erfolgte im SIM-Modus mit GC/MS in bereits beschriebener Weise.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Verfahrensentwicklung zur Huminstoffixierung unter Aquiferbedingungen

Verfahrensidee:

Da Huminstoffe an negativ geladenen Mineraloberflächen nur schlecht sorbieren, ist die Grundidee des Verfahrens, durch einen Imprägnierungsschritt das negative Oberflächenpotential vorhandener Mineraloberflächen im Vorzeichen umzukehren. Dieser Imprägnierungsschritt kann entweder durch Oxidation reduzierter Metallsalze der Mineraloberflächen oder durch Ausfällung von Metallsalzen der Porenlösung bewerkstelligt werden. Führt der Aquifer nicht genügend gelöste Ionen, die diese Niederschläge bilden können, werden sie extern eingespült. In einem zweiten Schritt wird eine Huminstofflösung an den modifizierten Oberflächen des Aquifers sorbiert. Die Huminstoffe sorbieren in der Folge hydrophobe Verbindungen, Schwermetalle oder andere Schadstoffe und retardieren deren Transport im Grundwasser (permeable Barriere).

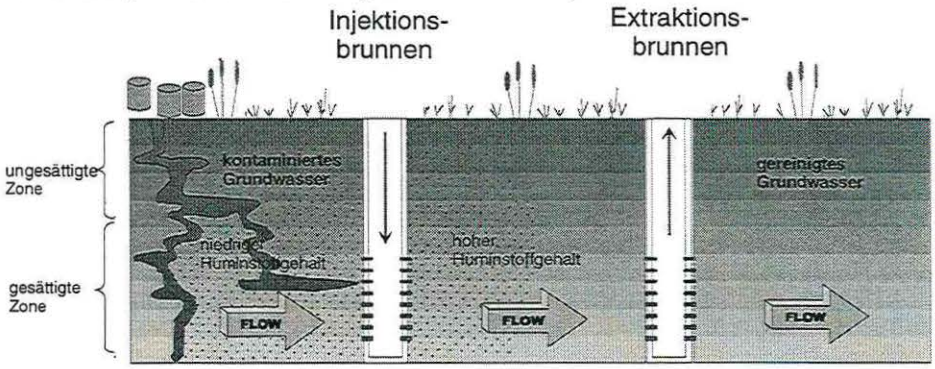


Abbildung 19 – Aufbau einer permeablen Barriere aus immobilisierten Huminstoffen zur Reinigung von kontaminiertem Grundwasser

Da dieses Verfahren, wie auch viele andere Sanierungsstrategien, abhängig von den örtlichen Gegebenheiten am Behandlungsort ist (pH, Mineralzusammensetzung, etc.), wird kein Universalkonzept vorgelegt. Es werden an verschiedene Grundwasserbedingungen angepaßte Sanierungsstrategien vorgeschlagen (Abschnitt 4.1). Dabei spielt das Redoxpotential besonders im Hinblick auf die Speziierung von Eisen eine Schlüsselrolle.

Ferner wird die Sorptivität von Huminstoffen an häufig vorkommenden Aquifermaterialien untersucht und mit (durch verschiedene Metallsalzniederschläge) imprägnierten Proben verglichen (Abschnitt 4.2).

Einem potentiellen Anwender des neuen Verfahrens soll damit die Möglichkeit gegeben werden, nach einer petrographischen und einer Grundwasseranalyse zu entscheiden, welche Sanierungsstrategie vor Ort eingeschlagen werden sollte.

Im Rahmen eines AIF-finanzierten Forschungsauftrags kam es zu einer Zusammenarbeit mit dem Unternehmen ROMONTA GmbH, Amsdorf. Dieser Industriepartner bekam die Aufgabe, kohlestämmige Huminstoffe, vorerst im Technikumsmaßstab, zu gewinnen. Im Abschnitt 2.5.2 wurde festgestellt, dass eine Erhöhung des OC-Gehaltes im Aquifermaterial zu einer stärkeren Retardation von HOC führt. Um sich einen Überblick zu verschaffen, welche Struktureigenschaften eines Huminstoffs zu einer hohen OC-Fixierung führen, und um dem Unternehmen ROMONTA die Möglichkeit zu geben, das Gewinnungsverfahren diesbezüglich zu optimieren, wurde die Sorptivität von 11 Huminstoffen an einem Referenzmineral in Bezug zur Struktur des Huminstoffs gesetzt (Abschnitt 4.3).
Für die Imprägnierung der Aquifermaterialien eignen sich, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, gerade $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ sehr gut, denn sie erfüllen die Funktion eines Vermittlers zwischen negativ geladener Mineraloberfläche und negativ geladenem Huminstoff. Beide Niederschläge haben jedoch Nachteile. $Fe(OH)_3$ ist nicht in jedem Fall redoxstabil. Damit muß die Stabilität der Barriere bei unterschiedlichen Redoxverhältnissen untersucht werden (Abschnitt 4.4).
Al-Ionen sind, zumindest potentiell, toxisch, z.B. [Walker 1996], [Marquardt 1997]. Im sauren Milieu wird eine Fisch- und Phytotoxizität nachgewiesen. Bei pH-Werten < 5 findet eine zunehmende Auflösung von Al-Oxiden und eine Zerstörung von Tonmineralen statt [Scheffer 1998]. Jedoch sind diese Befunde im Hinblick auf Grundwässer differenziert zu betrachten. Gegenüber mono- und divalenten Kationen sorbieren Al-Ionen bevorzugt an Mineraloberflächen. Ihre Komplexe mit anorganischen und organischen Anionen weisen sehr hohe Stabilitätskonstanten auf [Lide 1995]. Ferner ist die Toxizität, besonders bei Huminstoffkomplexen, stark verringert [Scheffer 1998].

Kapitel 4.5 befaßt sich mit den Wechselwirkungen zwischen HOC und Huminstoffen. In Abschnitt 4.5.1 wird die Entstehung abiotisch gebildeter gebundener Rückstände von PAK mit Huminstoffen im Langzeitversuch untersucht. Dabei wird die Struktur der PAK mit dem Bindungsverhalten in Beziehung gesetzt. In Abschnitt 4.5.2 wird der Frage nachgegangen, ob Huminstoffe im sorbierten Zustand einen Teil ihres Sorptionsvermögens für hydrophobe Schadstoffe einbüßen. Schließlich wird eine HOC-Immobilisierung im Säulenversuch beschrieben (Abschnitt 4.5.3).

Wie unter Abschnitt 1.3 geschildert, gibt es bereits einen Ansatz, Huminstoffe durch nachgeschaltete Mineralsäurespülung im Aquifer auszufällen. Da dieses Verfahren nicht

praktikabel erscheint, sind Alternativen gefragt, die imstande sind, den Vermittlerniederschlag auf schonende, den pH-Wert und das Strömungsverhalten nicht verändernde Weise im Aquifer zu erzeugen. Die Vorzugsvariante ist dabei eindeutig in der Nutzung bereits vorhandener Mineraloberflächen zu sehen, da hier die Gefahr einer Verstopfung und Veränderung des Fließweges des Grundwassers geringer ist als bei der Präzipitation extern eingespülter Salze.

Wie oben bemerkt, diktieren die Redoxverhältnisse die Vorgehensweise. Darum werden mehrere Ansätze vorgeschlagen:

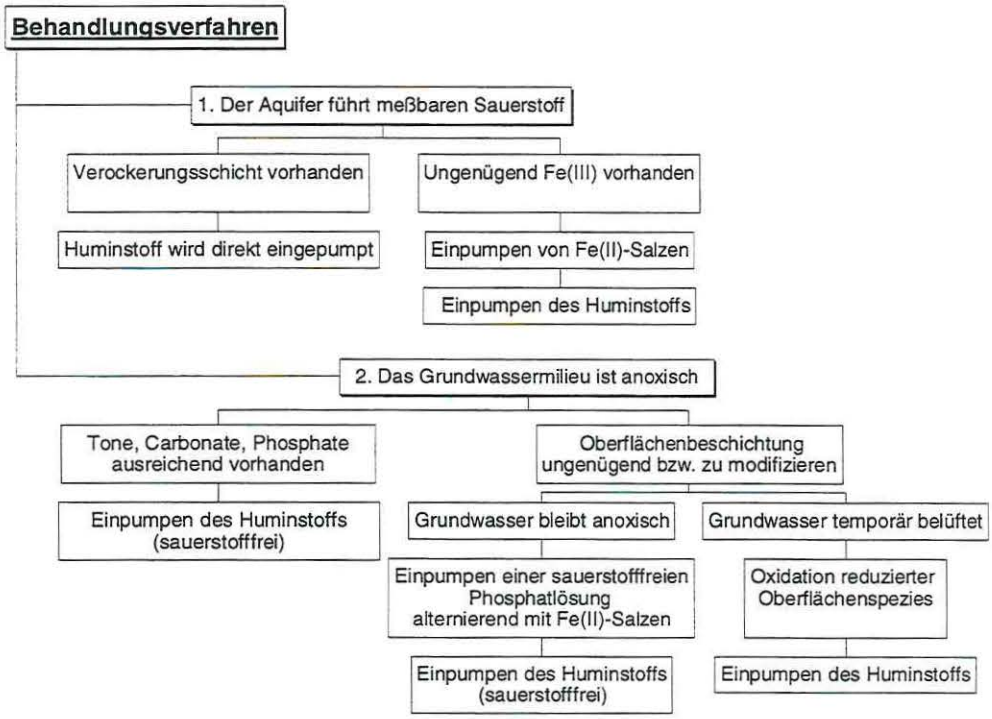


Abbildung 20 – Unterschiedliche Verfahrenswege zum Aufbau der Huminstoffbarriere

1. *Der Aquifer führt meßbaren Sauerstoff.*

   Das bedeutet, Fe(III) wird nicht reduziert. So nicht schon eine Verockerungsschicht existiert, kann diese durch Einbringen von Eisen(II)-salzlösungen generiert werden (Patent [Oeste 1994], Nr.1). Dieser Fall ist im Abstrom organischer Kontaminationen im Grundwasser nicht zu erwarten und wird darum in dieser Arbeit nicht behandelt.

2. *Das Grundwassermilieu ist anoxisch.*

   Hier wird ferner in zwei Ansätze untergliedert:

2a. *Auf das externe Einbringen eines Vermittlerkations wird verzichtet; der Huminstoff wird einfach in den Aquifer eingepumpt.*

Diese Möglichkeit besteht bei Aquifers mit großer innerer Oberfläche, d.h. großem Feinstkornanteil (Abschnitt 4.2.1.2). Sie wurde im Rahmen der Dissertation noch nicht untersucht, da diese Untersuchungen nur in-situ oder an unveränderten Bohrkernen sinnvoll erscheinen. Sie sind jedoch geplant (Kapitel 6).

2b. *Um den Huminstoff zu fixieren, ist eine Vorbehandlung nötig.*

Damit das Verfahren mit möglichst geringen Eingriffen in die Chemie des Aquifers auskommt und kostengünstig bleibt, sollte auf Ionen zurückgegriffen werden, die bereits im Aquifer vorhanden sind (Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}).

Hier sind wiederum zwei Vorgehensweisen möglich: Entweder der Aquifer wird über die ganze Injektionsperiode anoxisch gehalten, oder er wird temporär belüftet.

Im ersten Fall wird eine auf den Grundwasser-pH-Wert eingestellte anoxische Phosphatlösung in den Aquifer gepumpt. Phosphat- aber auch Carbonat- und Hydroxidniederschläge der polyvalenten Kationen der Porenlösung (Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}) sind die Folge. Selbige sollen die Vermittlerfunktion im anoxischen Milieu übernehmen. Bei zu kleinen Konzentrationen dieser Ionen besteht die Möglichkeit, sie zusätzlich zu dosieren.

Im zweiten Fall ist eine kurzzeitige Belüftung des Aquifers notwendig. Da ein Anheben des Redoxpotentials eine Versauerung des Grundwassers zur Folge haben kann (im besonderen bei schlecht gepufferten Wässern und durch Sulfidoxidation), sollte hier eine sauerstoffhaltige Phosphatlösung eingepumpt werden.

Die letzte Verfahrensvariante zielt auf die Oxidation reduzierter Metallsalzpräzipitate auf den Mineraloberflächen des Aquifers ab. Dieser Schritt ist dann nötig, wenn festgestellt wird, dass der Huminstoff von Metallsalzen im reduzierten Zustand nur ungenügend sorbiert wird. Da die Sorption an $Fe(OH)_3$, wie beschrieben, gut gelingt, ist zu untersuchen, ob bei der zu erwartenden erneuten Reduktion des Fe(III) im Milieu des kontaminierten Aquifers der Huminstoff auch wieder remobilisiert wird (Abschnitt 4.4).

Die praktische Umsetzung eines externen Eintrags an Fe(II)-, Fe(III)- und Al(III)-salzen birgt ein Problem in sich. Die genannten Ionen sind nur bei niedrigen pH-Werten löslich. Eine Pufferung würde unweigerlich zur sofortigen Präzipitation der entsprechenden Hydroxide führen.

Da Grundwasserleiter als Pfropfenströmer mit nur geringer Rückvermischung zu betrachten sind (vergleiche Abschnitt 2.2), ist ein Vermischen zweier Grundwasserströme nur schwer möglich. Prinzipiell sind drei Möglichkeiten denkbar, gezielt eine Reaktion zwischen zwei Lösungen in situ hervorzurufen. Die erste Möglichkeit besteht im Einsatz von konservativen, also nicht oder wenig retardierenden und an der Aquifermatrix stark retardierenden Reaktanden. Die Folge ist ein Überholvorgang, bei dem es zur Reaktion kommt. Die zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung zweier Lösungen mit unterschiedlicher Viskosität.

Bei hinreichend großer Dispersivität des Aquifersegments überholt hier die Lösung mit geringerer Viskosität die vorausgeschickte mit höherer Viskosität. Schließlich kann ein Dichteunterschied zwischen beiden Lösungen ausgenutzt werden. Hochsaline Lösungen haben das Bestreben zur Sohle des Aquifers zu wandern. Wird die Lösung mit höherer Salinität über derjenigen mit geringerer Dichte appliziert, sollte eine vertikale Vermischung resultieren.
An kurzen, gestörten Bodensäulen, wie sie in den Versuchen verwendet wurden, ist keine der beschriebenen Möglichkeiten experimentell repräsentativ überprüfbar. Die in dieser Arbeit gewählte Methode zur in-situ-Ausfällung war die alternierende Zugabe einer verdünnten Lösung des Metallkations, welche auf einen pH-Wert vortitriert wurde, der das Metallion gerade noch in Lösung zu halten vermag, und einer Phosphatpufferlösung oder einer verdünnten NaOH-Lösung. Trotz der niedrigen Dispersivität der Modellpackungen ist so eine Mischung im Kontaktbereich beider Lösungen möglich (vergleiche Abschnitt 3.1.4).

Eine noch unerforschte Alternative hierfür wäre, das Kation mit einem biologisch leicht abbaubaren Liganden zu maskieren.

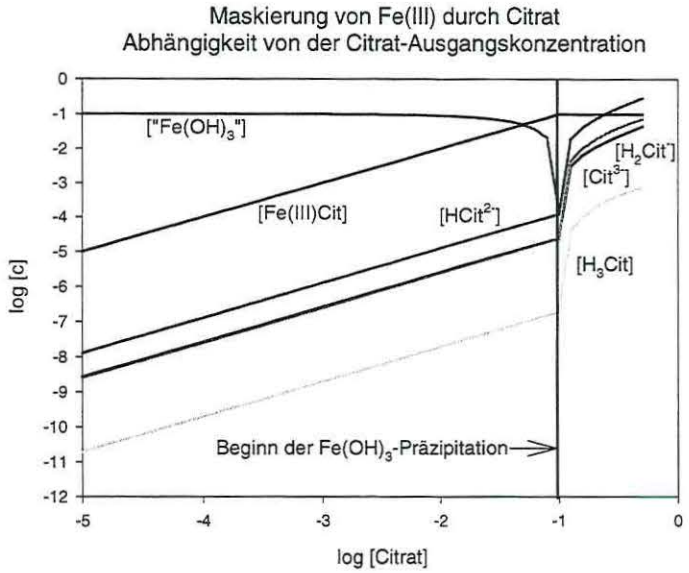


Abbildung 21 – Computersimulation des Lösungsverhaltens von $Fe(OH)_3$ in Abhängigkeit von der Citratkonzentration – Eine Möglichkeit, in situ Fe(II)-Oberflächenpräzipitate auf Aquifermaterialien zu erzeugen.

Wie in Vorversuchen bestätigt werden konnte, lassen sich 0,1 M Fe(III) durch Maskierung mit 0,5 M Citrat bei pH 5 einige Zeit in Lösung halten. Da bei anaerobem Abbau des

Liganden der pH-Wert steigt, sollte eine Fällung aus dem Komplex heraus erfolgreich sein. Dieser Sachverhalt wurde mit dem Ionenspeziationsprogramm HYDRAQL [Papelis 1988] simuliert (Abbildung 21). Unter O_2-Mangelbedingungen, wie im Aquifer, kann Fe(III) gleichzeitig als Elektronenakzeptor fungieren. Als Endprodukt wären hier schwerlösliche Fe(II)-Verbindungen wie $FeCO_3$ zu erwarten, die wie noch gezeigt wird, die Rolle als Vermittlerniederschlag ähnlich gut erfüllen wie $Fe(OH)_3$.

4.2. Sorption von Huminstoffen an modifizierten und nativen Oberflächen ausgewählter Aquifermaterialien

Die Versuche dieses Abschnitts hatten die Optimierung der Oberflächenmodifizierung zum Ziel. Die Arbeitshypothese bestand darin, einen engen Zusammenhang zwischen der Menge an abgeschiedenen Vermittlerionen und maximal immobilisierbarer Huminstoffmenge nachzuweisen. Vergleichend sollten imprägnierte und nicht vorbehandelte Mineraloberflächen bezüglich der Sorptionskapazität für Huminstoffe betrachtet werden.

Die Durchführung von Batch-Schüttelversuchen zur Belegung natürlicher Oberflächen mit Vermittlerionniederschlägen und Huminstoffen ist mit prinzipiellen Problemen behaftet. Dies führte letztlich zu der Entscheidung, anstelle der Batch-Versuche Säulen im Durchflußverfahren einzusetzen (Abschnitt 4.2.2). Vor- und Nachteile beider Verfahren sollen nun im einzelnen diskutiert werden. Anschließend werden jene Batch-Versuche vorgestellt, deren Ergebnisse auch für In-situ-Bedingungen eine gewisse Gültigkeit besitzen.

Vor- und Nachteile von Batch- und Säulenversuchen

Die meisten Aquifers sind in ihrer Struktur inhomogen. Fällt die Entscheidung für das Arbeiten an einem gestörten System (mit gepackten Säulen), macht sich eine Klassierung des Materials erforderlich, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Bei der Wahl der Referenzsorbenzien für Sorptionsversuche wird dabei jedoch die Textur des Sorbens verändert.

Bei Batch-Schüttelversuchen wird das Sorptiv in einem Gefäß bis zur Gleichgewichtseinstellung mit dem Sorbens geschüttelt. Solche Experimente sind wenig zeitintensiv und einfach zu reproduzieren. Deshalb werden sie für homogene Sorbenzien, wie z.B. Referenztone, häufig durchgeführt. Bei Einsatz von natürlichem Aquifermaterial werden auf diese Weise jedoch durch Abrieb die an den Oberflächen anhaftenden Feinstpartikel dispergiert. Es entstehen frische Oberflächen, die im Aquifer vielleicht gar nicht für Sorptionsprozesse zur Verfügung stehen. Die Folge ist eine Überschätzung der Sorptionskapazität, die tatsächlich im Aquifer beobachtet wird. Bei Beschichtungsversuchen mit Metallhydroxiden (Abschnitt 3.1.3) ist dieser Feinstkornanteil nicht mehr von

Hydroxidflockulaten zu trennen. In diesem Fall sind Batch-Versuche nicht geeignet, In-situ-Verhältnisse richtig zu beschreiben.

Säulenversuche dagegen sind zeitaufwendig. Soll es zur Einstellung von Sorptionsgleichgewichten kommen, sind sehr niedrige Durchflußraten nötig. Zu hohe Flußraten führen zur Suffusion feiner Oberflächenpartikel. Ganz besonders beim Arbeiten mit Pumpen oder bei Verwendung von Druck muß sorgfältig für den Ausschluß von Luftbläschen gesorgt werden, da diese die ganze Säulenpackung auseinanderdrücken können und eine Veränderung des effektiven Porenvolumens bewirken. Die Existenz bevorzugter Fließwege, gerade bei schlecht gepackten Säulen, und zu hoch angesetzte Flußraten führen im Säulenversuch zu einer Unterschätzung des Sorptionsvermögens [Brusseau 1991].

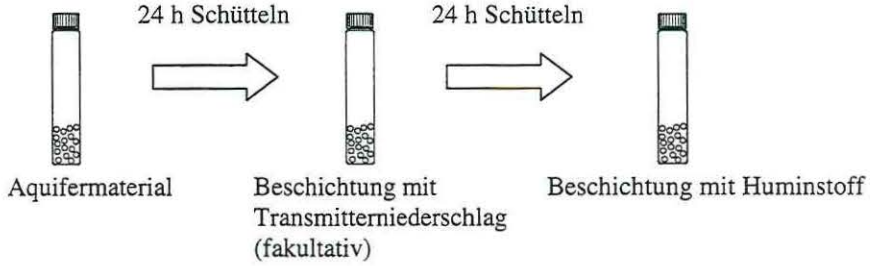
Der beste experimentelle Weg im Labormaßstab, das Sorptionsvermögen eines Aquifersegments zu beschreiben, ist das Arbeiten mit gestochenen Bohrkernen. Solche störungsfrei aus dem Aquifer entnommenen Kerne können noch am Entnahmeort verschlossen und unter Schutzgas anoxisch ins Labor gebracht werden. Der Säulenversuch kann dann ebenfalls unter Ausschluß von Luftsauerstoff, wie in Abbildung 13 dargestellt, durchgeführt werden.

4.2.1. Batch-Experimente

Materialien ohne natürliche Oberflächenbelegung (Merck-Sand, Sand II-US, Na-Feldspat) wurden mit einem Überschuß an Vermittlerflockulat beschichtet. Überschüssiges Zwischenkornflockulat wurde abdekantiert. Danach erfolgte die Huminstoffbeschichtung.

Materialien mit signifikantem Feinstkornanteil (Limonit, Sand II roh, Kalksand, Kaolinit) wurden direkt mit Huminstoff beschichtet, wobei die durch das Schütteln abgelöste Feinstkornstfraktion nach Zentrifugation dem Grobkorn zugeschlagen wurde. Dieser Ansatz erscheint gerechtfertigt, da im Feinstkornanteil Metalloxide und Tone, die Huminstoffe gut sorbieren, akkumuliert sind. In einem Säulenversuch mit langsamer Strömungsgeschwindigkeit sollte das Feinstkorn nicht mobilisiert werden. Es gehört daher mit zum Grobkorn dazu.

Prinzipieller Ablauf der Huminstoffbeschichtung



4.2.1.1. Einfluß der Imprägnierung auf die Sorption von Huminstoffen an silikatischen Oberflächen

In einer Serie von Versuchen wurden die Materialien Sand II US, Sand II roh, Natronfeldspat und Merck-Quarz einmal direkt mit einer Huminstofflösung versetzt und einmal erst nach einem Zwischenschritt, bei dem $Fe(OH)_3$ oder $Al(OH)_3$ auf die Oberflächen aufgebracht wurden. Für die Huminsäuren der Firmen ROTH und ROMONTA wurde dabei der Einfluß des Vermittlerions bezüglich der Sorption an organischem Kohlenstoff untersucht.

Tabelle 21 – Einfluß eines Imprägnierungsschrittes auf die Sorption von Huminstoffen an silikatischen Oberflächen (Angaben in Ma% OC)

		Roth-HS	Roth-HS		Romonta-HS	
	vor der Behandlung	ohne Imprägnierung	mit $Fe(OH)_3$	mit $Al(OH)_3$	mit $Fe(OH)_3$	mit $Al(OH)_3$
Sand II US	0,004	0,005	0,019	0,011	0,019	0,012
Sand II roh	0,009	0,005	0,036	0,028	0,045	0,036
Merck-Quarz	nicht nachweisbar	0,001	0,010	0,013	-	-
Na-Feldspat	0,019	0,016	0,031	-	-	-

Die in Tabelle 21 gezeigten Daten stellen die maximal von der Silikatoberfläche aufnehmbare Menge an OC dar. Da die spezifischen Oberflächen der Proben sehr klein sind (vergleiche Tabelle 6), waren auch nach einem Imprägnierungsschritt keine hohen OC-Gehalte zu erwarten. Trotzdem ist eine signifikante Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes nach Imprägnierung der Oberflächen mit $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ zu verzeichnen (Dreifachansätze, relativer Fehler <6%). Ohne Imprägnierung tritt keine signifikante Huminstoffsorption ein. Selbst im Falle einer reinen Quarzoberfläche (Merck-Quarz) sind die Vermittlerniederschläge in der Lage, eine geringe Menge Huminstoff zu binden. Eisen(III)-hydroxid scheint etwas wirkungsvoller für die Imprägnierung zu sein als Aluminiumhydroxid. Zwischen den beiden Huminstoffen besteht kein signifikanter Unterschied in ihrer Sorption. Sand II roh, dem ein geringer natürlicher Feinstkornanteil anhaftet, wurde zu Vergleichszwecken mit in diese Untersuchungen einbezogen. Hier wird die OC-Sorption unterschätzt, da ein Teil des Feinstkornanteils, der das Fe/Al-Flockulat binden kann, beim Abdekantieren der Überstände mit entfernt wurde. Besonders bei direkter HA-Beschichtung ohne Vorbehandlung wird deutlich, dass von der Oberfläche abgelöste Partikel zu einer Verschlechterung der OC-Sorption führen (vergleiche folgender Abschnitt).

Insgesamt muß konstatiert werden, dass die Erhöhung des OC-Gehaltes bei Materialien ohne nennenswerten Feinstkornanteil für eine Sanierungsanwendung zu niedrig ist.

4.2.1.2. Einfluß des Feinstkornanteils auf die Sorption von Huminstoffen

Wie am Beginn dieses Abschnitts bemerkt, konnten Aquifermaterialien mit anhaftendem Feinstkorn in Batch-Versuchen nur direkt mit Huminäure beschichtet werden.

Die Materialien Sand II roh, Kalksand, Limonit und Kaolinit wurden unter annähernd gleichen Bedingungen mit Roth-Huminsäure beschichtet (Abschnitt 3.1.3.2).

Die Arbeitshypothese für dieses Experiment war, dass das Ausmaß der Beladung weniger von der chemischen Zusammensetzung des anhaftenden Feinstkorns abhängt, sondern dass es vielmehr auf dessen Quantität ankommt. Das Zutreffen dieser Annahme hätte besondere praktische Konsequenzen, da ein Ingenieurbüro, das mit der Sanierung beauftragt ist, aus der einfach durchzuführenden Bestimmung des Feinstkornanteils einer Bohrprobe auf die Menge an Huminstoff schließen könnte, die zur vollständigen Belegung des Aquifermaterials nötig wäre.

Um die maximale Belegung der Aquifermaterialien mit HS zu ermitteln, wurden Adsorptionsisothermen bei 22 °C aufgenommen. Die Ergebnisse von zwei Wiederholungsbestimmungen sind in Abbildung 22 dargestellt.

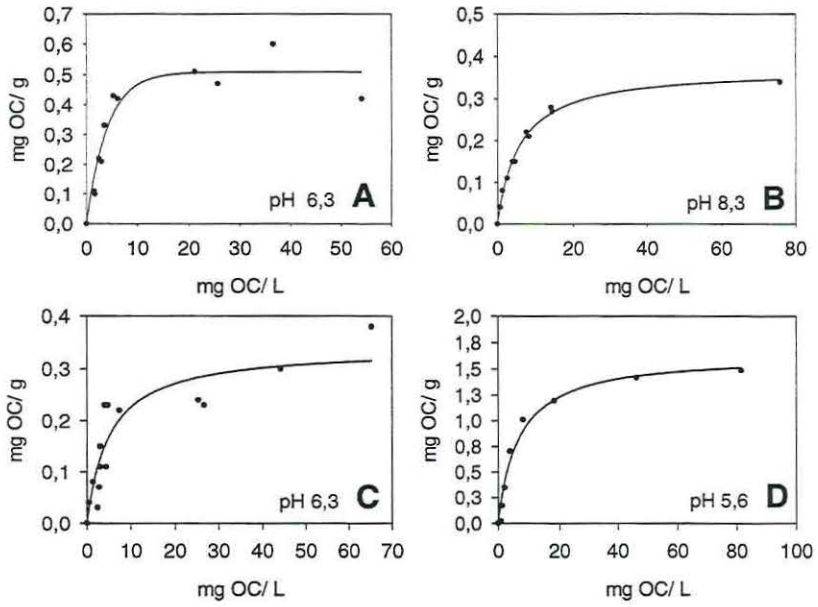


Abbildung 22 – Adsorptionsisothermen der Belegung von A – Sand II roh, B – Kalksand, C – Limonit, D – Kaolinit mit Roth-Huminsäure

Durch Umformung der Isothermen nach Langmuir (Gleichung 20) zu $\frac{c_{sorbiert}}{c_{frei}} = (b - c_{sorbiert})K_L$ und Auftragen von $\frac{c_{sorbiert}}{c_{frei}}$ über $c_{sorbiert}$ wurde die maximale Belegung b ermittelt. Als nächstes wurden die Gewichtsanteile des Feinstkorns am Gesamtkorn einbezogen.

Die Daten für Kaolinit sind dem Abschnitt 4.3 entnommen. Tabelle 22 zeigt einerseits die Gewichtsanteile des Feinstkorns am Gesamtkorn und andererseits die Adsorption von OC, normiert auf ein Gramm und einen Quadratmeter des Feinstkorns.

Tabelle 22 – Pro Gramm und pro Quadratmeter normierte Oberflächenbelegung von vier Aquifermaterialien mit Feinstkornanteil

	Gewichts-anteile Feinstkorn am Gesamtkorn	maximale Oberflächen-belegung	bei 1g Feinstkorn sind das	Oberfläche Feinstkorn	bei 1 m^2 Feinstkorn sind das
	Ma%	[mg OC/g]	[mg OC]	[m^2/g]	[mg OC]
Sand II roh	6,2	0,6	9,8	74,4	0,13
Kalksand	18,6	0,4	1,9	38,6	0,05
Limonit	1,6	0,4	24,4	391,3	0,06
Kaolinit	100	1,6	1,6	15,0	0,10

Tabelle 22 ist zu entnehmen, dass bei Normierung des Feinstkornanteils auf ein Gramm sich die maximale Belegung der vier Sorbenzien um mehr als den Faktor 15 unterscheidet, angeführt vom Limonit (FeOOH) bis hin zum Kaolinit, der auf einer Grammbasis relativ schlecht sorbiert. Normiert man dagegen, unter zwei Voraussetzungen, auf die Oberfläche, nämlich A) der Richtigkeit der BET-Werte (Tabelle 6) und B) der Annahme, dass der Feinstkornanteil rund 100 % der spezifischen Oberfläche stellt, zeigt sich, dass es zwischen den Sorptionswerten kaum Unterschiede gibt, d.h. es gilt mg OC/ m^2 Feinstkorn ≈ konstant.
Für die vier untersuchten Materialien läßt sich die eingangs aufgestellte Arbeitshypothese bestätigen, wonach hauptsächlich die innere Oberfläche eines Sediments seine Eigenschaften bezüglich der Huminstoffsorption bestimmt. Das Ergebnis deutet auf eine unspezifische Natur der Huminstoffsorption (z.B. hydrophobe Sorption) hin. Für eine Verallgemeinerung des Ergebnisses müßte allerdings ein breiteres Spektrum möglicher Aquiferoberflächen vermessen werden (z.B. FeS).
Sehr unterschiedliche spezifische Oberflächen des Feinstkornmanteils der untersuchten Materialien belegen hingegen, dass eine gravimetrische Ermittlung des Feinstkornanteils nicht die alleinige Grundlage zur Abschätzung liefern kann, ob der HS direkt in den Aquifer verbracht werden kann oder, ob sich eine Imprägnierung erforderlich macht. Hierfür ist die genaue Kenntnis der BET-Oberfläche erforderlich.
Abschließend kann festgehalten werden, dass alle vier Sorbenzien mit Feinstkornanteil den Huminstoff auch ohne zusätzliche Imprägnierung gut sorbierten.

4.2.1.3. pH-Abhängigkeit der Oberflächenimprägnierung und Auswirkungen auf die Huminstoffsorption

Wie aus Sorptionsversuchen an Hämatit und Gibbsit bekannt ist, sinkt die Sorption von Huminstoffen mit steigendem pH-Wert. Als eine Ursache wurde in Abschnitt 2.3.2 die zunehmende Deprotonierung der Mineraloberfläche diskutiert.

Ein mit Eisenoxihydraten beschichtetes Silikat sollte sich ähnlich wie Hämatit verhalten; nur ist die Sorption des Eisens seinerseits pH-abhängig. Einerseits nimmt bei sehr kleinen pH-Werten die Löslichkeit zu. Andererseits setzt ab pH 7 eine Deprotonierung der Oberflächengruppen von $Fe(OH)_3$ ein. Ab einem pH-Wert > 9 verhindert zunehmend elektrostatische Abstoßung gegenüber der Silikatoberfläche die Sorption von $Fe(OH)_3$.
Bei Zutreffen dieser Annahmen sollte sich ein Adsorptionsoptimum bei mittleren, grundwasserrelevanten pH-Werten (pH 6-8) herausstellen. Auf der gleichen Basis kann dann auch angenommen werden, dass eine Mehrsorption an Eisenhydroxid auch zu einer erhöhten Sorption an OC führt.
Die Sorption von $Fe(OH)_3$ an der Oberfläche von Sand II US ist bei verschiedenen pH-Werten in Abbildung 23 veranschaulicht. Die Sorption vom 200 mg/L Roth-HA wurde in allen Fällen bei pH 6,3 durchgeführt, die Sorption von $Fe(OH)_3$ als Vermittlerniederschlag dagegen im pH-Bereich 3 – 11. Als Träger diente Sand II US.

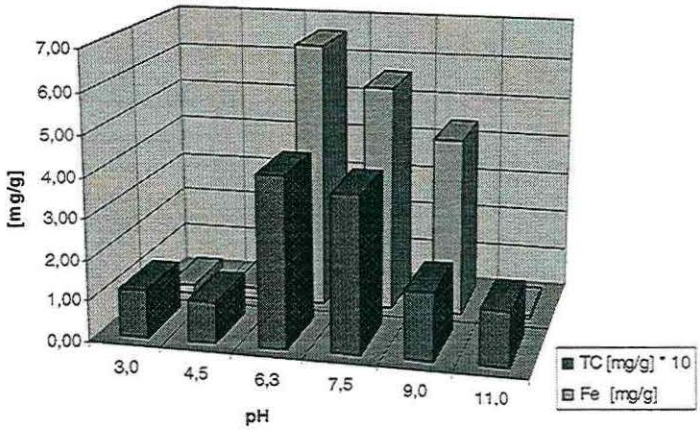


Abbildung 23 – Abhängigkeit der Huminstoffsorption vom pH-Wert bei der Imprägnierung eines Sandes mit $Fe(OH)_3$

Das Experiment kann die Überlegung bestätigen: Bei höherer Eisenbelegung wird auch mehr Huminstoff sorbiert. Die Eisenhydroxidbelegung ist pH-abhängig und hat ihr Maximum zwischen pH 6 und pH 7. Im Sauren sinkt die Fe-Sorption wegen der zunehmenden Löslichkeit des $Fe(OH)_3$, im Basischen (pH > pH_{zpc}, vergleiche Abschnitt 2.3.2) werden Carboxylatgruppen des Huminstoffs zunehmend elektrostatisch abgestoßen. Wie bereits im Theorieteil diskutiert wurde, trägt bei pH-Werten > pH_{zpc} vermutlich eine hydrophobe Sorption zu den gemessenen OC-Werten bei.

4.2.1.4. Mechanistische Untersuchungen zur Sorption von $Fe(OH)_3$ an einer Sandoberfläche

Vorangehend wurde gezeigt, dass eine erhöhte Eisensorption auch zu einer erhöhten Huminstoffsorption führt. Im folgenden soll die Frage behandelt werden, ob eine intensivere Eisenbehandlung am eben gefundenen Sorptionsmaximum durch eine mehrfache Adsorption zu einer erhöhten Festlegung von Eisen(III) führt.

Hierfür wurde der Versuchssand Sand II US ein- bis fünfmal mit einer frischen Eisenhydroxidsuspension belegt, wobei im Zwischenschritt nur aufgewirbeltes Flockulat abdekantiert wurde. Nach dem letzten Behandlungsschritt wurden die Proben über einer groben Fritte intensiv mit Wasser gewaschen, so dass das Zwischenkornflockulat entfernt werden konnte, ohne dass die beschichteten Sandkörner aneinander rieben. Nach Trocknung der imprägnierten Sande wurden die Proben einerseits aufgeschlossen und auf die adsorbierte Menge an Eisen analysiert. Andererseits wurde das Festmaterial auf die Verteilung der Elemente an der Oberfläche hin untersucht (Abbildung 24).

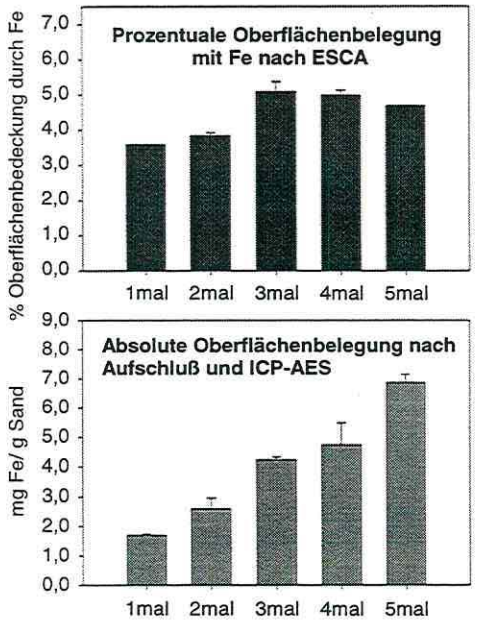


Abbildung 24 – Vergleich zwischen der Oberflächenbelegung in Atom% und der Konzentration an Fe auf einer Sandoberfläche in Abhängigkeit von der Anzahl an Belegungsschritten

Trotz der verringerten Aussagekraft der ESCA durch die notwendige Trocknung ist ein eindeutiges Ergebnis zu verzeichnen:

Mit zunehmendem Beschichtungsschritt steigt die absolut sorbierte Menge an Eisen auf der Oberfläche des Sandes, während der Platzbedarf des $Fe(OH)_3$ (oder besser $FeOOH$/ Fe_2O_3 nach der Trocknung) auf der Oberfläche konstant bleibt. Es könnte daraus geschlußfolgert werden, dass die Anzahl der Adsorptionsplätze auf der Sandoberfläche limitiert ist, sich dort bei der Mehrfachbeschichtung aber mehrere Flockulatschichten übereinander aufbauen.

Wie Abbildung 25 zeigt, hat man sich die Sorption nicht als Anbindung an gleichwertige Plätze auf der Sandoberfläche vorzustellen, vielmehr besteht letztere aus planen, spiegelglatt geschliffenen Flächen und dazwischen laufenden Furchen. In diesen wird das Hydroxid bevorzugt sorbiert, da es hier besser vor Abrieb geschützt ist und sich dort noch Tone befinden können, die durch eine Ultraschallbehandlung nicht entfernt wurden.

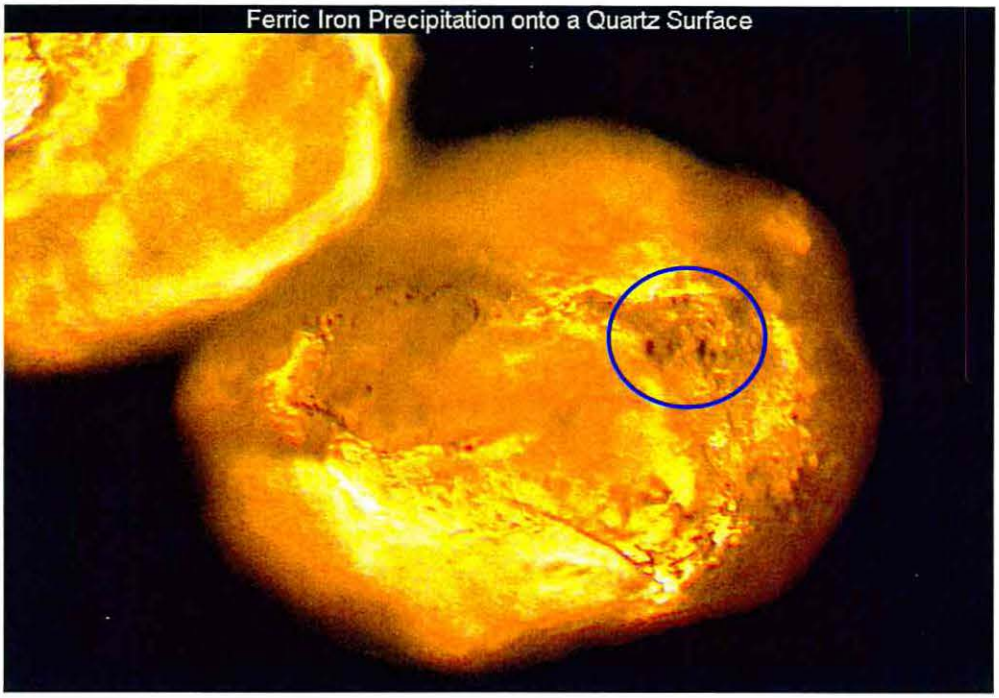


Abbildung 25 -

Lichtmikroskopische Aufnahme eines $Fe(OH)_3$-beschichteten Quarzsandkorns

4.2.1.5. Flockulierung von Roth-Huminsäure mit verschiedenen Metallsalzniederschlägen

Über die Sorptions- und Oberflächeneigenschaften von Niederschlägen der Porenlösung, die die Oberflächen von Aquiferen konstituieren, liegen nur wenige Erkenntnisse vor (vergleiche Abschnitt 2.3). Deshalb wurden verschiedene Metallsalze, teilweise unter anoxischen Bedingungen, gefällt und ein Referenzhuminstoff (Firma Carl Roth GmbH) an letzteren sorbiert (Abschnitt 3.1.3.5). Die Huminstoffsorption wurde durch UV-Absorptionsmessungen der Überstände nach Zentrifugation verfolgt. Bei den Versuchen zur Huminstoffällung wurde zwischen Mischfällungen (Der Huminstoff wurde vor der Fällung der Fällungsanionenlösung zugesetzt.) und der Oberflächensorption des Huminstoffs am bereits gefällten Metallsalz unterschieden. Im Anschluß an die Adsorption/ Flockulation wurde durch Austausch des

Überstands gegen eine 0,1 M NaCl-Lösung und erneute Resuspension der Niederschläge die Stabilität der Flockulate gegen eine Desorption geprüft.

Tabelle 23 – Adsorption: Entfernung von 4 mg Roth-Huminsäure aus der Lösung durch je 0,5 mmol eines Kations in Form verschiedener Niederschläge (links)

Tabelle 24 – Desorption des Huminstoffs aus verschiedenen Flockulaten durch einmaligen Austausch des Überstands nach der Adsorption gegen 0,1 M NaCl-Lösung (rechts)

	%HS entfernt
$Ca_3(PO_4)_2$	87,8
$Ca_3(PO_4)_2$-Misch	90,2
$FeCO_3$	24,2
$FeCO_3$-Misch	76,1
$Fe_3(PO_4)_2$	96,9
$Fe_3(PO_4)_2$-Misch	95,2
$Fe(OH)_3$	99,8
FeS	4,5

	% HS desorbiert
$FeCO_3$	81,7
$FeCO_3$-Misch	7,0
$Fe_3(PO_4)_2$	3,0
$Fe_3(PO_4)_2$-Misch	5,5
$Fe(OH)_3$	0,6

Wie aus Tabelle 23 zu sehen ist, führen nicht alle Fällungen zur Entfernung des Huminstoffs. Phostphatpräzipitate von Fe(II) und des Calciums erreichen annähernd die Effizienz der Entfernung von Huminstoffen durch Eisen(III)-hydroxid. Sulfidische Oberflächen sorbieren Huminstoffe offenbar nicht gut. Dieser Befund ist von Bedeutung für bereits existierende Kontaminationen, da dort Oberflächen mit FeS belegt sein können.

Die Anwesenheit des Huminstoffs während der Fällung (Mischfällungen) führte nur im Falle des $FeCO_3$ zu einer signifikant besseren Entfernung des Huminstoffs aus der Lösung. Hier ist ebenfalls deutlich zu erkennen, dass der Huminstoff nur an der Oberfläche des Niederschlags sorbiert ist, bzw. bedingt durch die relativ gute Löslichkeit des $FeCO_3/Fe(OH)_2$ als Komplex in Lösung geht. Alle anderen Huminstoff-Prazipitate zeigten sich gegenüber der Desorption stabil. (Tabelle 24).

4.2.1.6. Sorption verschiedener Metallsalzniederschläge an einer Sandoberfläche

Die Präzipitation verschiedener Metallsalze auf einer gereinigten Sandoberfläche (Sand II US) sollte zeigen, welche Metallsalze auf rein chemischem Wege in der Lage sind, sich mit der Sandoberfläche zu verbinden.

Die Affinität von $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ zu silikatischen Oberflächen wurde bereits beschrieben und daher an dieser Stelle nicht untersucht.

Durch Fällung von 0,5 mmol des betreffenden Kations (Tabelle 25) in Gegenwart von 10 g Sand II US und nach sechs Desorptionsschritten (Abschnitt 3.1.3.6) ergaben saure Aufschlüsse des Festmaterials diese Werte (Doppelbestimmungen):

Tabelle 25 - Sorption verschiedener Metallsalzniederschläge an einer Sandoberfläche

	Ca sorbiert		Fe sorbiert	
	%	[mg Ca/g Sand]	%	[mg Fe/ g Sand]
$Ca_3(PO_4)_2$	5,4	0,1		
$Fe_3(PO_4)_2$			58,3	1,6
$FeCO_3$			91,6	2,6
FeS			44,5	1,2

Der Versuch beinhaltet sowohl Adsorption bei einer Ausgangskonzentration des Kations, die größer ist als die Sorptionskapazität des Sandes, als auch Desorption. Er sollte zeigen, inwieweit Niederschläge, die teilweise nur im anoxischen Milieu extistent sind, an der Sandmatrix haften.
Eisen(II)-carbonat haftet unter den gegebenen Bedingugen sehr gut, Eisen(II)-phosphat gut, Eisensulfid mäßig und Calciumphosphat kaum an der Sandoberfläche.

Die Kombination aus dem Flockulatversuch (voriger Abschnitt) und diesem zeigt:
$FeCO_3$ sorbiert zwar gut an der Mineraloberfläche, hat aber nur beschränkte und darüber hinaus reversible Neigungen, den HS zu sorbieren. $Ca_3(PO_4)_2$ scheidet als Vermittler ebenfalls aus, da es zwar gute Flockulierungseigenschaften, aber keine Haftung am Sand besitzt. FeS wäre der ideale Vermittler im Falle einer Kontamination. Da oft im Abstrom organisch kontaminierter Grundwässer Fe(III)- und Sulfat-reduzierende Bedingungen vorherrschen, würde sich eine künstliche Imprägnierung des Aquifermaterials erübrigen. Tabelle 23 zeigt jedoch ein unzureichendes Bindungsvermögen von FeS gegenüber HS an.
Einen akzeptablen Kompromiß zu $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ unter anoxischen Bedingungen stellt $Fe_3(PO_4)_2$ dar. Eine Sorption von 58% des eingesetzten Fe(II) kann allerdings nicht als zufriedenstellend bewertet werden. Wie noch in Abschnitt 4.4 gezeigt wird, hängt die Stabilität des Eisen(II)-phosphat-Coatings gegen Desorption offenbar davon ab, ob die Fällung biologisch mediiert wird oder, wie hier, schnell und rein chemisch erfolgt.

4.2.2. Säulenexperimente

Es wurde bereits darauf verwiesen, dass Grundwasserströme nur wenig mischbar sind, was eine Anwendung von Verfahren zum Huminstoff-Coating, wie sie in den Batch-Versuchen ausprobiert wurden, unmöglich macht. Speziell aus den Ergebnissen der Abschnitte 4.2.1.1

und 4.2.1.2 muß geschlußfolgert werden, dass die Erhöhung des OC-Gehaltes der Aquifersande wegen zu niedriger spezifischer Oberflächen quantitativ zu niedrig bleibt, um eine deutliche HOC-Retardation zu bewirken. Um diese dennoch zu erreichen, ist man gezwungen, das Zwischenkornvolumen im Aquifer mit für eine OC-Fixierung auszunutzen, auch wenn dies die Gefahr einer verringerten Durchlässigkeit des GWL in sich birgt.
Um zu beweisen, dass diese Idee prinzipiell umsetzbar ist, wurde vorerst mit einem Sytem niedriger Dispersivität und hoher effektiver Porsität gearbeitet (Abschnitt 3.1.4).
Wie in Abschnitt 3.1.4.2 detailliert beschrieben, wurden drei verschiedene In-situ-Verfahren zur Fixierung von $Fe(OH)_3$ erarbeitet und auf ihre Effizienz hin geprüft, Roth-Huminsäure zu immobilisieren.
Im ersten Verfahren wird eine in eine Sandsäule eingespülte Fe(II)-salzlösung belüftet. Im zweiten Verfahren werden alternierend Fe(III)-salzlösungen und eine stark verdünnte NaOH-Lösung in die Säule gespült. Die Dispersivität der Säulenpackung ist hinlänglich, dass auch schon bei kurzen Säulenlängen (nur ca. 20 cm) im Kontaktbereich zwischen aufeinanderfolgenden Lösungen eine dispersionsbedingete Ausfällung von $Fe(OH)_3$ erreicht wird. Da die Dispersivität des gewählten Modellsands kleiner ist als bei nativen Aquifersanden, müssen die Lösungen mehrfach alternierend eingespült werden.
Im dritten Verfahren wird anstelle von NaOH-Lösung mit einem Phosphatpuffer gearbeitet, was zusätzlich den Vorteil einer gewissen pH-Pufferung im Kontaktbereich der aufeinanderfolgenden Lösungen hat.

Tabelle 26 – Eisengehalt der Säulenpackungen nach dem Versuch

Säule	Vorbehandlung	Fe [mg/g Sand]
SI	Fe(II)-Oxidation, Huminstoff	0,2
SII	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch OH^--Ionen, Huminstoff	0,7
SIII	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch OH^--Ionen, Huminstoff	0,7
SIV	Fällung von $Fe(OH)_3$ mit Unterstützung durch Phosphat, Huminstoff	2,2
SV	Fällung von $Fe(OH)_3$ mit Unterstützung durch Phosphat, Huminstoff	1,2
SVI	nur Huminstoff	0
SVII	keine Vorbehandlung	0

*Werte abzüglich Blindwert (SVII), Doppelbestimmungen saurer Aufschlüsse mit ICP-AES, mittlerer Fehler 4% des Meßwerts

Nach Beendigung des Versuchs wurde Säulenmaterial sauer aufgeschlossen und auf gelöstes Eisen hin untersucht. Die Eisengehalte der homogenisierten Proben erreichten nur beim Verfahren III unter Zuhilfenahme eines Phosphatpuffers die Eisengehalte, die in Batch-Versuchen (Abschnitt 4.2.1) erzielt wurden. Visuell nahmen die Säulen SII – SV eine gleichmäßig rotbraune Färbung an.
Bei allen drei Verfahren wurde im Anschluß an die Beschichtungsprozedur mit 30 Porenvolumina Wasser, welches zur Pufferung der Ionenstärke 0,02 M NaCl enthielt, gespült.

Nach anfänglichem Austrag einiger Flocken konnte im Ablauf kein Eisen nachgewiesen werden.
Als Folgeschritt wurde eine Roth-Huminsäure-Lösung durchgesetzt, der zur Quantifizierung der Retardation ein konservativer Tracer (KNO_3) zugesetzt wurde. Das Durchbruchsverhalten des Tracers und des Huminstoffs ist für vier der sechs untersuchten Säulen in Abbildung 26 illustriert.
Es ist zu erkennen, dass der konservative Tracer in allen Säulen (mit einer Ausnahme) das gleiche Durchbruchsverhalten zeigt. So liegen die Werte für die Porenvolumina des 50%igen Durchbruchs ($D_{50\%}$)[1] im Mittel bei 0,99 $\pm$ 0,06 (P=0,95). Daraus kann geschlossen werden, dass die Vorbehandlung mit Eisenhydroxidflockulaten am Modellsand nicht zu einer Verringerung der Porosität führt und dass die Säulenpackungen im Vergleich das gleiche Fließverhalten zeigen. Die Ausnahme bildet Säule 4 mit 0,75 Porenvolumina (PV). Hier scheint es einen bevorzugten Fließweg in der Säule zu geben. Letzterer kann durch den Eintrag eines Luftbläschens entstanden sein.
Die Durchbruchskurven des Huminstoffs geben über folgende Dinge Aufschluß:
Die Säulen S1 (Fe(II)-Oxidation und S6 (ohne Vorbehandlung) zeigen fast die gleiche, sehr geringe Huminsäureretardation ($D_{50\%}$ 1,20 PV bzw. 1,12 PV).
Die nach Verfahren II vorbehandelten Säulen S2 und S3 zeigen einen deutlich verzögerten Durchbruch des Huminstoffs gegenüber KNO_3 ($D_{50\%}$ 3,6 bzw. 4,25 PV). Auch die mit Phosphat vorbehandelte Säule 5 läßt auf einen hohen Grad an OC-Fixierung schließen ($D_{50\%}$ 5,2 PV). Säule 4 bildet auch hier die Ausnahme ($D_{50\%}$ 1,72 PV).

Die nach Verfahren I vorbehandelte Säule zeigte gegenüber einer Säule ohne Eisen-Vorbehandlung (S6) keine erhöhte Retardation des Huminstoffs, was mit dem niedrigen Immobilisierungsgrad an Eisen einhergeht (Tabelle 26). Da nur maximal zwei Porenvolumina an Fe(II)-Lösung oxidiert wurden und einen Oberflächenbelag bilden konnten, ist dieses verfahrenstechnisch schlechte Ergebnis erklärlich.
Im Realfall eines Grundwassers können sich hingegen über lange Zeiträume große Mengen an Fe(II)-Ionen, z.B. in Form von FeS, auf den Oberflächen der Aquifermaterialien festsetzen, die für eine Oxidation zur Verfügung stehen. Darum kann Verfahren I im Sanierungsfall trotz dieses Ergebnisses aussichtsreich sein. Dieser Sachverhalt ist aber nur in situ oder an nativen Bohrkernen zu überprüfen.
Auf der rechten Seite in Abbildung 26 ist das Desorptionsverhalten der mit Huminstoff beschichteten Säulen dargestellt. Beim Spülen mit einer 0,02 M Kochsalzlösung zeigt sich, dass einmal sorbierte Huminstoffe fast vollständig in den Säulen verbleiben.

---

[1] Der Wert $D_{50\%}$ dient als Näherung für der Schwerpunkt der Durchbruchskurve. Diese Vereinfachung hat für Systeme mit geringer Dispersivität Gültigkeit.

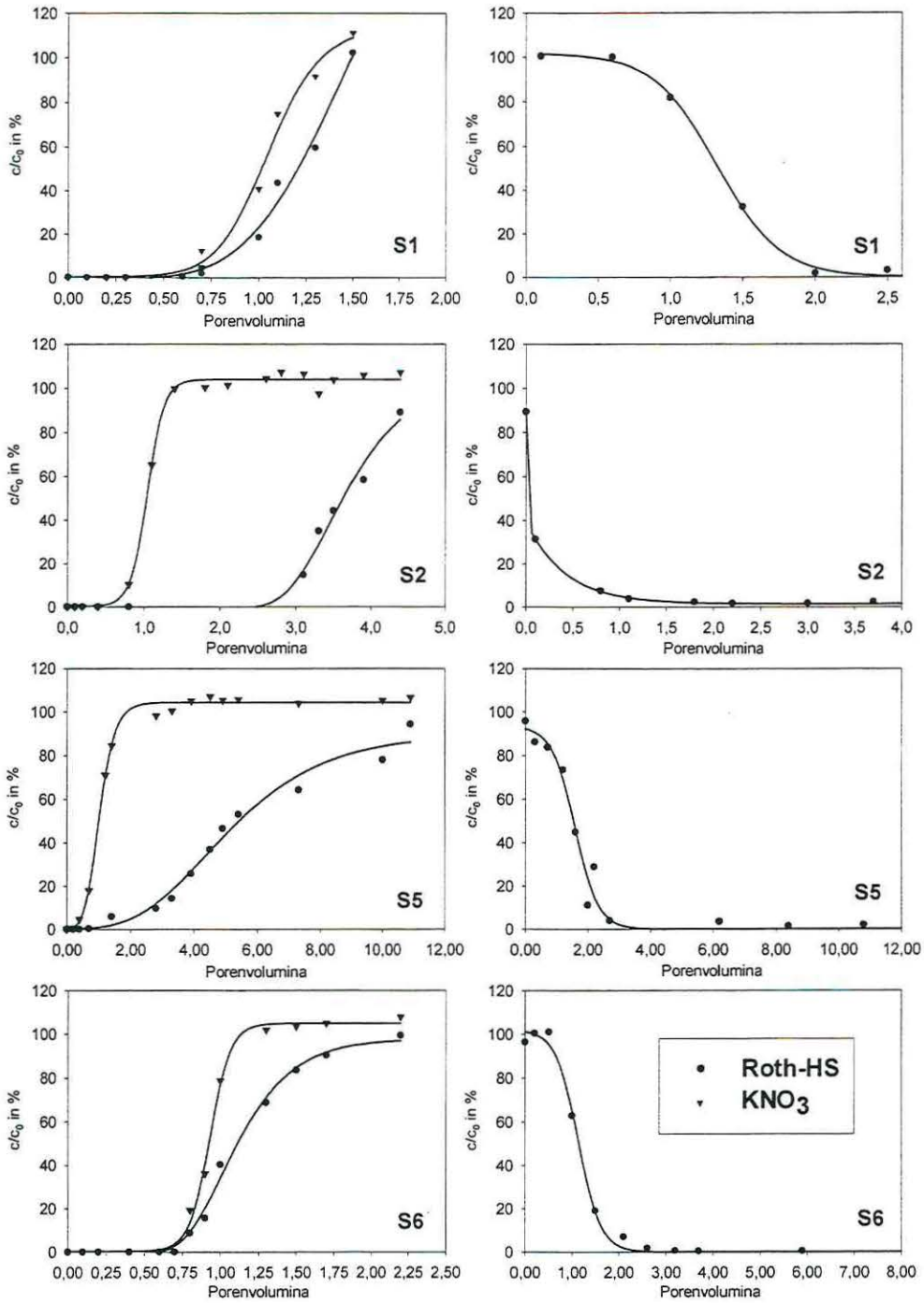


Abbildung 26 – Durchbruchskurven (links) von 500 mg/L Roth-HA und 200 mg/L KNO_3 und Desorptionsverhalten (rechts) bei anschließendem Spülen vorbehandelter Säulen mit 0,02 M NaCl-Lösung

Bei vier der sechs Säulen sinkt die Huminstoffkonzentration im Ablauf im Mittel bei 1,44 ± 0,40 PV (P=0,95) auf 50% der ursprünglich eingesetzten Konzentration ab. Dieser Wert ist nicht wesentlich höher als der $D_{50\%}$-Wert für den Durchbruch des Inert-Tracers, was belegt, dass es sich hier faßt ausschließlich um nicht sorbierten Huminstoff aus dem Porenraum handelt.

Bei der Huminstoffadsorption an den behandelten Säulen wurde stichprobenartig auf desorbiertes Eisen analysiert. Der höchste Wert, der überhaupt gemessen werden konnte, betrug 2 mg/L Fe. Hieraus ist abzuleiten, dass einer Desorption von einmal fixiertem Eisen durch Komplexierung mit Huminstoffen keine Bedeutung innewohnt.

Die nach den Verfahren I – III vorbehandelten Säulen, der Parallelversuch mit direkter Huminstoffbeschichtung ohne Imprägnierung und eine weitere Säule ohne jegliche Fe- oder Huminstoffbeschichtung wurden im Durchfluß einem HOC-Cocktail ausgesetzt, um eine Schadstoffimmobilisierung in Abhängigkeit von den beschriebenen Vorbehandlungen zu studieren (Abschnitt 4.5.3). Nach Beendigung dieser Versuche wurden die Säulenpackungen auf ihren Gehalt an OC untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27 – OC-Gehalt von sieben Sandsäulen mit und ohne Vorbehandlung

Säule	Vorbehandlung	OC in Ma%
SI	Fe(II)-Oxidation, Huminstoff	0,006
SII	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch OH^- Ionen, Huminstoff	0,026
SIII	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch OH^- Ionen, Huminstoff	0,024
SIV	Fällung von $Fe(OH)_3$ mit Unterstützung durch Phosphat, Huminstoff	0,035
SV	Fällung von $Fe(OH)_3$ mit Unterstützung durch Phosphat, Huminstoff	0,022
SVI	nur Huminstoff	0,006
SVII	keine Vorbehandlung	0,005

*Vierfachbestimmungen, mittlerer Fehler 8% des Meßwerts

Demnach kann durch das Verfahren III (Phosphatbehandlung) die beste Ausbeute in der OC-Fixierung erreicht werden. Der höchste OC-Gehalt wurde mit 0,35 mg/g in Säule 4 gemessen. Dies ist eben jene Säule, deren Tracer- und HS-Durchbruch schneller verlief als bei den anderen Säulen (siehe oben). Sehr wahrscheinlich ist, dass die Existenz bevorzugter Fließwege hier zu einer höheren Rückvermischung der Reaktanden $Fe(OH)_2^+$ und Phosphat-Puffer führte als bei den anderen Säulen.

Ein Vergleich der Huminstoff-Durchbruchskurven mit dem OC-Gehalt der Säulen nach dem Versuch wiederspiegelt tendenziell die gemessenen OC-Werte.

Die für die durchgeführten Säulenversuche zur OC-Fixierung gemessenen Kohlenstoffgehalte der Sande sind quantitativ noch sehr niedrig. Sie unterscheiden sich im wesentlichen nicht von den unter Abschnitt 4.2.1.1 im Batch-Verfahren ermittelten OC-Gehalten. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse sollte jedoch bedacht werden, dass für die Säulenversuche Bedingungen gewählt wurden, die im Vergleich mit einem realen sandigen Aquifer ungleich

ungünstiger auf eine OC-Fixierung wirkten. Mit dem ultraschallgewaschenen Sand II US wurde gewissermaßen ein „worst case scenario" provoziert. Dieser Sand wurde wegen der unter Abschnitt 4.2 diskutierten auftretenden Probleme mit realen Aquifermaterialien als Referenz gewählt. Trotz Fehlens des sorptionsaktiven Feinstkornanteils (spezifische Oberfläche nur 0,40 m^2/g) konnten maximal 350 mg OC/ kg fixiert werden. Beim Arbeiten in realen Aquiferen, deren Materialien viel größere spezifische Oberflächen und Dispersivitäten haben, ist ein deutlich höherer OC-Gehalt nach der Verfahrensanwendung zu erwarten.

4.3. Einfluß der Huminstoffstruktur auf die Sorption von Huminstoffen an Mineraloberflächen

In Abschnitt 2.5.2 wurde festgestellt, dass der K_d-Wert des Huminstoffs proportional mit seinem OC-Gehalt ansteigt. Aus diesem Grunde ist es für die Effizienz des Verfahrens wichtig, eine permeable Barriere mit möglichst großem Gehalt an organischem Kohlenstoff aufzubauen.
In diesem Zusammenhang stellten sich folgende Fragen:
Welche Eigenschaften muß der Huminstoff mitbringen, damit eine hohe Beladung der ggf. vorbehandelten Mineraloberflächen erreicht wird? Sollte er einen möglichst großen Gehalt an Carboxylatanionen aufweisen, da mehr Ladungen mehr Bindungsstellen bedeuten können? Oder sollte er möglichst aromatenreich und hydrophob sein?
Bei den meisten in Abschnitt 2.4 vorgestellten Studien wurde die Struktur des Huminstoffs nicht mit in die Betrachtungen einbezogen. In wenigen Untersuchungen, wie bei [Murphy 1990] und [Vermeer 1998b], werden Humin- und Fulvinsäuren zum Vergleich eingesetzt. Murphy et al. finden durch den Vergleich eines Moor- und eines aquatischen Huminstoffs, weiter unterschieden in ihre Humin- und Fulvinsäurefraktionen, eine positive Korrelation zwischen der Menge an sorbiertem Huminstoff und seiner Aromatizität (bestimmt durch ^{13}C-NMR) bzw. steigender Hydrophobie, ausgedrückt über das O/C-Elementverhältnis.

Inwieweit die Affinität des Huminstoffs, an einer geladenen Oberfläche zu sorbieren, mit seiner Struktur in Verbindung zu bringen ist, wurde bisher nicht systematisch untersucht.
Aus diesem Grunde wurden 11 Humin- und Fulvinsäuren unterschiedlicher Herkunft an einem Referenzträgermaterial unter exakt gleichen Bedingungen sorbiert. Dazu diente ein gut charakterisierter Kaolinton. Eine Eingangskonzentration von 200 mg/L Huminstoff erwies sich nach Aufnahme von Adsorptionsisothermen für alle Huminstoffe als geeignet, um eine vollständige Belegung des Kaolinits zu gewährleisten. Jeder Sorptionsschritt erfolgte mit 4 Replikaten. Die Abweichung zwischen diesen betrug im Mittel < 2%. Der Adsorption folgten 8 Desorptionsschritte unter analogen Bedingungen. Die Adsorption und Desorption,

ausgedrückt über den immobilisierten OC, wurden in ihrer Affinität, Kapazität und Hystereseausbildung mit verschiedenen Struktureigenschaften des Huminstoffs korreliert. Die Ergebnisse einer umfangreichen Regressionsanalyse sind in Tabelle 28 dargestellt.

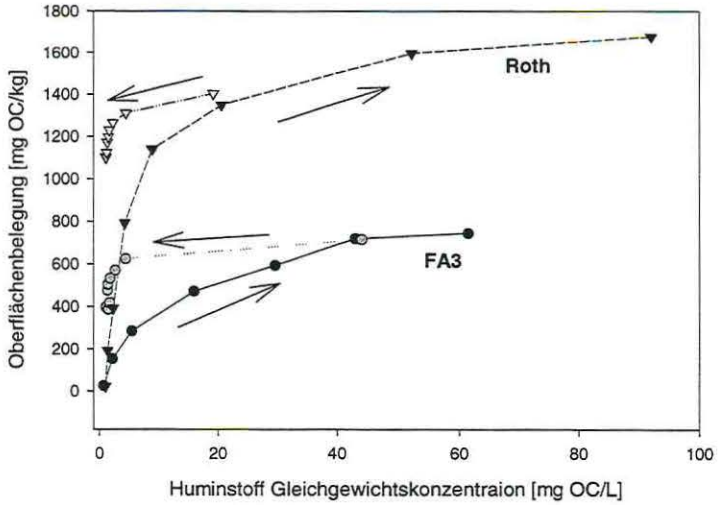


Abbildung 27 – Darstellung der Adsorptions-/ Desorptionshysteresen bei der Sorption von Huminstoffen an Kaolinit am Beispiel von Roth-HS und FA3-FS

Tabelle 28 – Einfache lineare Regressionsanalyse zwischen Sorptions- und Stoffeigenschaften von 11 Huminstoffen bei der Sorption an Kaolinit, Darstellung der Korrelationskoeffizienten

	TC	b	K	H	H/C	O/C	MwPDX	C=O	COOH	Ar-O	Ar	Al-O	Al	SUM Ar	Ar/(Ar+Ar-O)	Ar/Al	COOH (titr.)	Ph-OH (titr.)	COO- pH 5,5	total acid.
TC	1,00																			
b	0,83	1,00																		
K	0,32	-0,04	1,00																	
H	**0,64**	**0,73**	-0,27	1,00																
H/C	0,05	0,30	-0,54	0,10	1,00															
O/C	-0,62	-0,34	**-0,74**	-0,34	0,49	1,00														
MwPDX	**0,81**	**0,82**	0,17	**0,74**	0,05	-0,58	1,00													
C=O	-0,29	-0,23	-0,45	-0,06	0,61	0,68	-0,15	1,00												
COOH	-0,44	-0,09	-0,23	-0,42	0,50	0,59	-0,49	0,14	1,00											
Ar-O	0,22	-0,02	-0,01	-0,15	-0,22	0,09	-0,17	-0,27	-0,24	1,00										
Ar	0,39	0,13	**0,63**	-0,16	-0,67	-0,49	0,12	-0,70	-0,31	0,62	1,00									
Al-O	0,20	0,13	-0,28	0,56	0,04	-0,04	0,38	0,39	-0,68	-0,17	-0,35	1,00								
Al	-0,27	0,01	-0,28	-0,08	0,67	0,23	-0,11	0,34	0,65	-0,66	-0,76	-0,19	1,00							
SUM Ar	0,38	0,10	0,51	-0,17	-0,61	-0,38	0,06	-0,65	-0,32	0,76	0,98	-0,33	-0,79	1,00						
Ar/(Ar+Ar-O)	0,40	0,30	**0,79**	0,04	-0,54	**-0,72**	0,41	-0,64	-0,19	-0,16	0,66	-0,23	-0,33	0,51	1,00					
Ar/Al	0,29	0,07	0,44	-0,14	-0,64	-0,21	0,05	-0,43	-0,34	0,68	0,92	-0,17	-0,88	0,93	0,49	1,00				
COOH (titr.)	-0,50	-0,49	0,40	-0,52	-0,43	-0,05	-0,61	-0,29	0,47	-0,23	0,12	-0,48	0,11	0,04	0,30	0,04	1,00			
Ph-OH (titr.)	-0,54	-0,51	-0,49	-0,30	0,09	**0,77**	-0,35	0,65	-0,14	0,13	-0,34	0,44	-0,11	-0,25	-0,61	-0,04	-0,26	1,00		
COO- pH 5,5	**-0,83**	**-0,85**	0,09	**-0,67**	-0,51	0,34	**-0,78**	0,08	0,23	-0,02	0,05	-0,25	-0,16	0,03	-0,06	0,17	0,70	0,40	1,00	
total acid.	**-0,84**	**-0,81**	0,01	**-0,69**	-0,34	0,46	**-0,80**	0,21	0,32	-0,12	-0,13	-0,12	0,02	-0,14	-0,17	0,01	0,72	0,48	0,92	1,00

Die Bedeutungen der Regressoren und ihre Bestimmung sind in Abschnitt 3.2 beschrieben. Bei großen Korrelationskoeffizienten wurden die Daten unter Zuhilfenahme des Programms SigmaStat 2.03 einer Varianzanalyse unterzogen. Die unten angegebenen Werte für t (Student t-Test-Parameter) und P (Irrtumswahrscheinlichkeit) beziehen sich auf eine Nullanstiegshypothese und ein Konfidenzintervall von 95%. In allen Fällen war die lineare Regression das Modell mit der geringsten Irrtumswahrscheinlichkeit.
Die Auswahl der Regressoren erfolgte mit der Absicht, die Sorption in Abhängigkeit von der Aromatizität, der Polarität, dem mittleren Molekülgewicht und der Ladung des Huminstoffs zu untersuchen.
Es sei an dieser Stelle grundlegend darauf hingewiesen, dass die Eingangswerte für die Korrelation keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit erheben (z.B. Molekülgewicht); vielmehr wurde darauf geachtet, dass alle Parameter unter gleichen Bedingungen (z.B. Vermessung der 11 Huminstoffe an einem NMR-Gerät) aufgenommen wurden, um eine maximale Vergleichbarkeit zu sichern.

Ergebnisse:
Da sich die Heterogenität der Huminstoffe mit keinem der benutzten Analyseverfahren (siehe Abschnitt 3.2) vollständig beschreiben läßt, waren sehr enge Korrelationen nicht zu erwarten. Wohl aber läßt Tabelle 28 einige interessante statistische Zusammenhänge erkennen.

Adsorption:
Die adsorbierbare Menge an OC, ausgedrückt über den Meßwert „TC" und den Wert „b" für die maximale Huminstoffsorption bei der Langmuir-Isotherme, steigt mit größerem mittleren Molekulargewicht des Huminsstoffs (R_{TC} = 0,81 mit t = 4,14, P = 0,003, R_b = 0,82 mit t = 4,25, P = 0,002). Erwartungsgemäß wird bei der Bindung eines größeren Moleküls mehr OC festgelegt als bei der eines kleinen Moleküls.
Anders als in der zitierten Arbeit von Murphy kann keine Korrelation zwischen der Aromatizität bzw. der Hydrophobie und der maximal adsorbierbaren Menge an OC gefunden werden.
Dagegen wird ein Zusammenhang zwischen der Polarität des Huminstoffs, ausgedrückt über sein O/C-Verhältnis, den Anteil unsubstituierter Aromaten und seiner Sorptionsaffinität ($K_{Langmuir}$) festgestellt ($R_{O/C}$ = -0,74 mit t = -3,11, P = 0,014, R_{Ar} = 0,63 mit t = 2,41, P = 0,039, $R_{Ar/SUM/(Ar+ArO)}$ = 0,79 mit t = 3,88, P = 0,004). Diese Befunde deuten auf einen starken Anteil hydrophober Sorption parallel zum bisher beschriebenen Ligandenaustausch hin.
Der naturbelassene Kaolinit enthielt 0,046 Ma% OC. Bezogen auf die relativ große Oberfläche des Tons (15 m^2/g), ist dieser Gehalt sehr gering. Es ist darum wenig wahrscheinlich, dass er für die festgestellte hydrophobe Sorption verantwortlich ist. Das wird ebenfalls deutlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass der absolute Kohlenstoffgehalt auf der Oberfläche des unbehandelten Kaolinits nur 2,6 Atom% beträgt (vergleiche Tabelle 8).

Von diesen 2,6% Kohlenstoff ist der größere Teil wahrscheinlich auch noch carbonatischer Natur.
Die hydrophobe Sorption spielt aber lediglich für die Affinität eine Rolle. Sie trägt nicht zu einer Erhöhung der maximalen Beladung bei, denn Sorptionsmaximum und Affinität sind nicht miteinander korreliert.

Die bei pH 5,5 noch nicht protonierten negativ geladenen funktionellen Gruppen korrellieren negativ (R_{TC} = -0,83 mit t = -4,14, P = 0,003, R_b = -0,85 mit t = -4,80, P < 0,001) mit der adsorbierbaren Menge an OC. Das ist überraschend, bedeutet dieses Ergebnis doch, dass gerade Huminstoffe mit wenig funktionellen Gruppen viel OC immobilisieren können.
Aus Tabelle 28 kann entnommen werden, dass das mittlere Molekulargewicht und der massenbezogene Gehalt an Carboxylgruppen der Huminstoffe untereinander korreliert sind (R = -0,80). Es ist daher anzunehmen, dass es sich hier nur um eine scheinbare Abhängigkeit handelt. Der Zusammenhang zwischen Ladung (Funktionalität) der Huminstoffe und der maximalen Belegung der Tonoberflächen wird durch diese Querempfindlichkeit überdeckt. Dies würde auch das negative Vorzeichen der Korrelationskoeffizienten erklären.
Erklärbar würde dieser Trend aber auch, wenn man annimmt, dass ein Makromolekül mit einer größeren Anzahl funktioneller Gruppen (i.S. von Liganden) die Kaolinitoberfläche eher absättigt als ein Makromolekül vergleichbarer Größe mit weniger funktionellen Gruppen.

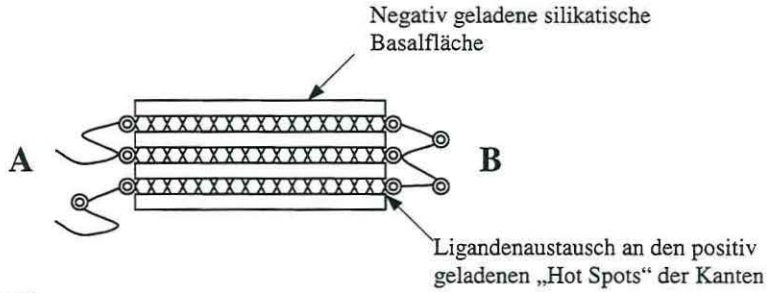


Abbildung 28

Vergleich der Sorption zweier Huminstoffe mit gleichem M_w an Kaolonit:

Fall A - eine niedrige molare Ladung führt zu einer hohen Oberflächenbedeckung, Fall B - eine hohe molare Ladung führt zu einer gestreckten Formation weniger Moleküle; aufgrund ihrer hohen Ladung stoßen diese weitere Moleküle ab.

Dabei muß kritisch betrachtet werden, dass der Regressor „COO^- pH5,5" massenbezogen und nicht auf einer molaren Basis eingesetzt wurde. Eine Umrechnung mit Bezug auf das gewichtete Molmassenmittel „MwPDX" erscheint kaum sinnvoll, da die zu breite Molmassenverteilung der Huminstoffe eine zu große Unsicherheit verursacht.

Die Ergebnisse der Sorptionstests zeigen, dass Podsol- und Moorbodenhuminsäuren das größte Sorptionsvermögen, gefolgt von Braunkohle und Schwarzerdehuminstoffen, haben. Dieser Trend ist teilweise nicht unerwartet.

Die Hauptbotschaft, die jedoch mitgenommen werden soll, ist, dass bei einem Pool von Huminstoffen im Anstrom eines Boden- oder Sedimentsegments um so mehr OC immobilisiert wird, je größer der Huminstoff ist und je geringer sein Gehalt an negativen Ladungen ist. Dieser Sachverhalt läßt sich auch durch eine lineare Zwei-Parameter-Korrelation quantifizieren.
Die Regressionsgleichung lautet: $b = 1715 + (0.06 * M_W PDX) - (529 * COO^-)$ mit $R = 0{,}92$. Jedoch geht dieser engere Zusammenhang auf Kosten der statistischen Sicherheit bei der Berechnung der Regressionsparameter ($t_{Mw} = 1{,}50$, $P_{Mw} = 0{,}171$, $t_{COO^-} = -2{,}10$, $P_{COO^-} = 0{,}069$. Auf eine statistische Absicherung dieses Ergebnisses durch eine Erhöhung der Freiheitsgrade, also Verwendung einer größeren Anzahl an Huminstoffen, wurde verzichtet.

Desorption

Ein Vergleich einmal sorbierter Huminstoffe hinsichtlich ihres Desorptionsverhaltens liefert zwei diskussionswürdige Korrelationen.
Offenbar werden Huminstoffe mit großem Molekülgewicht gegenüber solchen kleinerer mittlerer Molmassen auch schwerer wieder desorbiert ($R_{MwPDX} = 0{,}74$ mit $t = 3{,}29$, $P = 0{,}009$). Unerwartet ist dagegen die negative Korrelation zwischen dem Ausmaß der Hysterese (Hysteresekoeffizient H) und der Anzahl an negativen Ladungen im Huminstoff ($R = -0{,}67$, $t = -2{,}71$, $P = 0{,}024$). Dieser Befund würde bedeuten, dass ein Huminstoff mit sinkender Anzahl an Ladungen schwerer desorbierbar wird. Er würde damit klar im Gegensatz zur Publikation von Gu et al. stehen, der argumentiert, dass eine größere Anzahl von Verbrückungen via Ligandenaustausch zu einer festeren Bindung führt [Gu 1995].
Dieses Ergebnis muß sehr vorsichtig interpretiert werden.

1. Nimmt es auf die Masse an Sorbat bezug, nicht auf Mole. Eine Umrechnung ist aus genannten Gründen nicht sinnvoll.
2. Ist der statistische Zusammenhang nicht sehr eng.
3. Ist wahrscheinlich, dass, da Ladungen und Molekülgewicht untereinander korreliert sind, die Abhängigkeit nicht kausal ist.

Die Betrachtung der Varianz im Sorptionsmaximum [mg C/ kg Kaolinit] zwischen der hydrophilsten Fulvinsäure und der hydrophobsten Huminsäure liefert nur einen Faktor von 3. Die Herkunft eines Huminstoffs zum Einsatz im hier angestrebten Sanierungsfall erscheint darum weniger bedeutungsvoll zu sein.

4.4. Stabilität von Fe(III)-Huminstoff-Coatings unter anaeroben Bedingungen

Die unter Abschnitt 4.1 vorgeschlagene Möglichkeit, den Aquifer vorübergehend zu belüften, dadurch temporär Fe(III) zu erzeugen, welches die Huminstoffe sorbiert, wirft folgende Fragestellung auf:

Führt die unter anaeroben Bedingungen mikrobiologisch induzierte Reduktion von sorbiertem $Fe(OH)_3$ zur Entfernung der Eisen-Oberflächenimprägnierung, und werden einmal sorbierte Huminstoffe dabei remobilisiert?

Die dem Versuch zugrunde liegende Hypothese war, dass es bei der Reduktion von Fe(III) nur dann zur einer Mobilisierung des Eisens kommen kann, wenn die anionische Matrix der Porenlösung keine Präzipitate mit den Ionen der Mineraloberfläche bildet. Beispielsweise kann es bei Anwesenheit von Phosphaten zu einer Umfällung von FeOOH einer Aquiferoberfläche zu $Fe_3(PO_4)_2$ kommen, die das Eisen vor einer Remobilisierung bewahrt. Fraglich ist hierbei das Remobilisierungsverhalten des Huminstoffs.

Wie unter Abschnitt 3.3 detailliert beschrieben, wurden zur Prüfung dieser Hypothese fünf Eisen(III)-hydroxid- und Huminstoff-beschichtete Sandsäulen im Durchflußverfahren unter Fe(III)-reduzierende Bedingungen gebracht. Bei zwei Säulen geschah dies in Gegenwart eines Überschusses an Phosphat. Bei zwei weiteren Säulen wurde nur soviel Phosphat zugesetzt wie für eine 100%ige Umsetzung der C-Quelle in Biomasse nötig ist. Als C-Quelle diente Lactat.

Ergebnisse:

Sowohl bei An- als auch bei Abwesenheit von Phosphat kommt es durch biologische Aktivität zum raschen Absinken des Redoxpotentials und der Lactatkonzentration. Lactat wird bis auf eine kleine residuale Konzentration umgesetzt. Das Redoxpotential fällt auf Werte, die auch im Grundwasser des ehemaligen Teerverarbeitungswerkes Rositz gemessen wurden. Die Redoxverhältnisse erscheinen darum realistisch.

Wie in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt, kann die Bildung von Fe(II) in Lösung nur bei Abwesenheit von Phosphat nachgewiesen werden. Allerdings beträgt auch hier die freigesetzte Menge an Fe(II) bezogen auf die insgesamt vorhandene Menge an Eisen weniger als 3%. Die Ursachen hierfür liegen vermutlich in der Bindung des gebildeten Fe(II) als $FeCO_3$. Die Veratmung des Lactats setzt auf jeden Fall CO_2 frei. Da die Säulen im Kreislaufbetrieb gefahren wurden, konnte das beim Untersuchungs-pH-Wert hauptsächlich als HCO_3^- vorliegende CO_2 nicht abgeführt werden. Die Folge war sicherlich die Präzipitation von $FeCO_3$. Unter der Annahme, dass es sich bei dem nach dem Versuch noch auf der Mineraloberfläche befindlichen Fe(II) ausschließlich um $FeCO_3$ handelte, kann abgeschätzt werden, dass nur ¼ des Lactat-Kohlenstoffs vollständig zu CO_2 umgesetzt wurde (Abbildung 30 und Abbildung 31 unten). Erst nach vollständiger Präzipitation des gelösten Carbonats geht Fe(II) in Lösung.

Im Sterilversuch (Säule 5) wird kein Eisen reduziert und folglich auch nicht mobilisiert.
Es wurden einige Salze des Mineralsalzmediums in Form von Sulfaten eingesetzt. Wie auch aus Abbildung 29 und Abbildung 30 ersichtlich, kommt es zu einem schnellen Sulfatabbau. Interessanterweise erfolgt letzterer schon vor bzw. parallel zur Eisen(III)-atmung. Ein Grund hierfür liegt sicherlich in der leichteren Bioverfügbarkeit des zirkulierenden Sulfats gegenüber dem immobilen Fe(III).

4.4.1. Die Rolle von Phosphat bei der Speziierung von Eisen

Was geschieht nun mit dem Eisen, wenn es nicht mobil wird? Die Fe(II)/Fe(III)-Zusammensetzung der Säulenfüllungen vor und nach dem Experiment ist in Abbildung 31 illustriert. Offenbar hat die Anwesenheit von Phosphat einen positiven Effekt auf die Reduzierbarkeit unlöslicher Fe(III)-Verbindungen, d.h. in den Säulen 1 und 2 liegt nach dem Versuch fast alles Eisen als Fe(II) vor, während in den Säulen 3 und 4 nur wenig Fe(III) reduziert wurde (Abbildung 31). Ein Vergleich der molaren Verhältnisse zwischen Fe(III), Fe(II) und Phosphor in der Säulen 1 und 2 nach dem Versuch ergibt ein Verhältnis von 1:20:19. Damit wird Phosphat, gemessen an den stöchiometrischen Verhältnissen von $Fe_3(PO_4)_2$, überproportional an den Oberflächen sorbiert. Die molaren Verhältnisse sprechen für $FePO_4$, obwohl der größte Teil des Eisens als Fe(II) vorliegt. Vorstellbar wäre, dass $FePO_4$ die Vorläuferverbindung ist, aus der das Fe(III) reduziert wird.
Die Verfügbarkeit von Fe(III) für eine mikrobielle Reduktion wurde von Lovley und Phillips untersucht [Lovley 1986]. Unter ähnlichen Bedingungen wie in diesem Experiment wird phosphatgesättigtes, amporphes Eisen(III)-hydroxid vollständig reduziert, während Fe(III) mit steigender Kristallinität sich einer Reduktion widersetzt.
Phosphat bildet in Lösung mit Fe(II) und Fe(III) sehr starke Komplexe mit Bildungskonstanten von logK = 22,5 ...23,9 [Morel 1993]. Bilden sich letztere durch Adsorption von Phosphat an der Oberfläche des amorphen oder schon teilweise kristallinen Coatings, entsteht eine völlig neue Situation. Aus einer Eisen(III)-hydroxidoberfläche wird eine Eisen(III)-phosphatbeschichtung. Eisen(III) in Form von Phosphaten mag leichter reduzierbar sein als $Fe(OH)_3$ / FeOOH. Einmal reduziert, fällt sofort das extrem schwerlösliche $Fe_3(PO_4)_2$ aus ($\log K_L$=-36). Da die Eisenbeschichtungen keine dicken Schichten bilden, wird alles Fe(III) durchreduziert bis der Elektronendonator verbraucht ist. Fe(II) wird damit dem System entzogen, ohne in Lösung zu gehen.
Roden und Urrutia entfernen gelöstes Fe(II) aus dem System durch Austausch des flüssigen Überstands und können so eine verbesserte Reduktion kristalliner Eisen(III)-oxide nachweisen [Roden 1999].
Sigg und Stumm beschreiben in ihrem Buch die ligandenunterstützte Auflösung von Al_2O_3 [Sigg 1996]. Wie nicht anders zu erwarten, steigt die Auflösungsrate mit der Stabilität des

Komplexes. Dabei hat Phosphat eine inhibierende Wirkung auf die Auflösung, da es selbst schwerlösliche Salze mit den Oberflächenionen bildet. Außer Phosphat können in der Natur andere Anionen diese Funktion übernehmen, z.B. Carbonat oder Sulfid.

4.4.2. Phosphatlimitierung

Ein Vergleich der Zellzahlen und Proteingehalte in den Vorratsgefäßen nach dem Versuch reflektiert hingegen eine deutlich geringere biologische Aktivität in den Säulen 3 und 4 gegenüber den phosphathaltigen Säulen 1 und 2. Unbekannt bleibt jedoch die Anzahl der Zellen, die am Säulenmaterial haften (Da nur eine begrenzte Menge an Säulenmaterial zur Verfügung stand, wurde den sauren und basischen Aufschlüssen der Vorzug gegeben, s.u.).

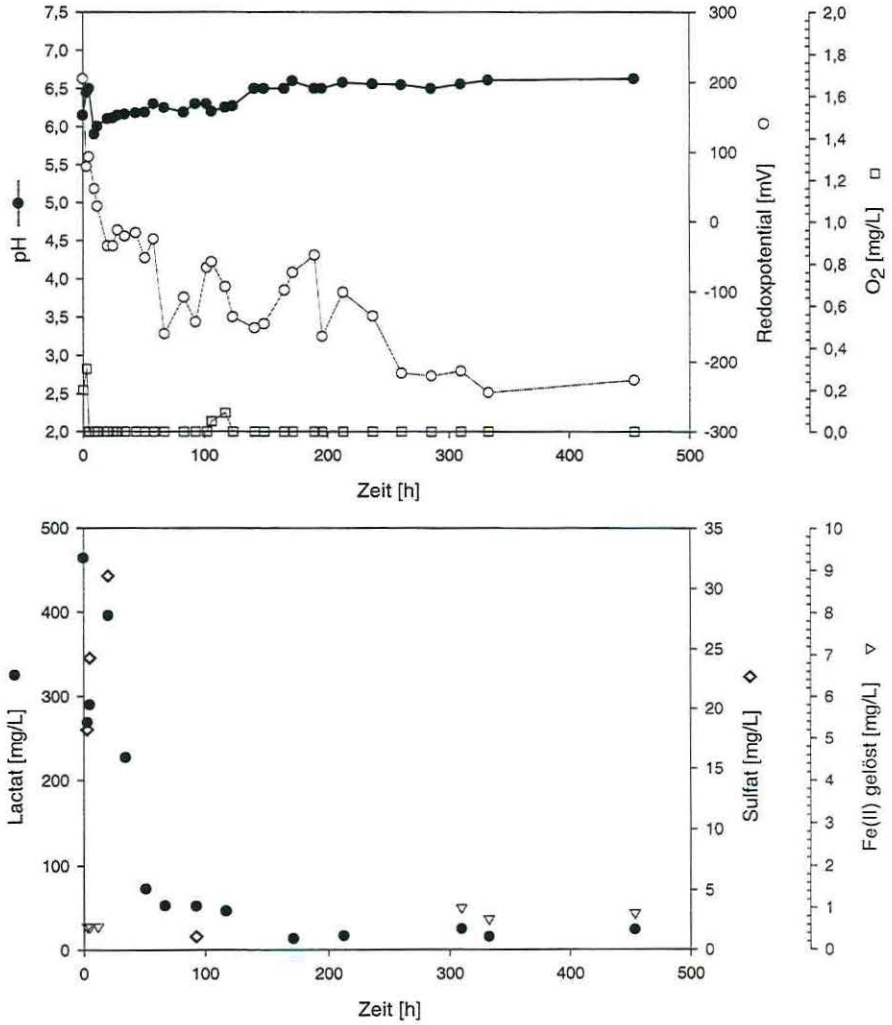


Abbildung 29 – Anaerober Lactat-Abbau in Gegenwart von Phosphat (Säule I)

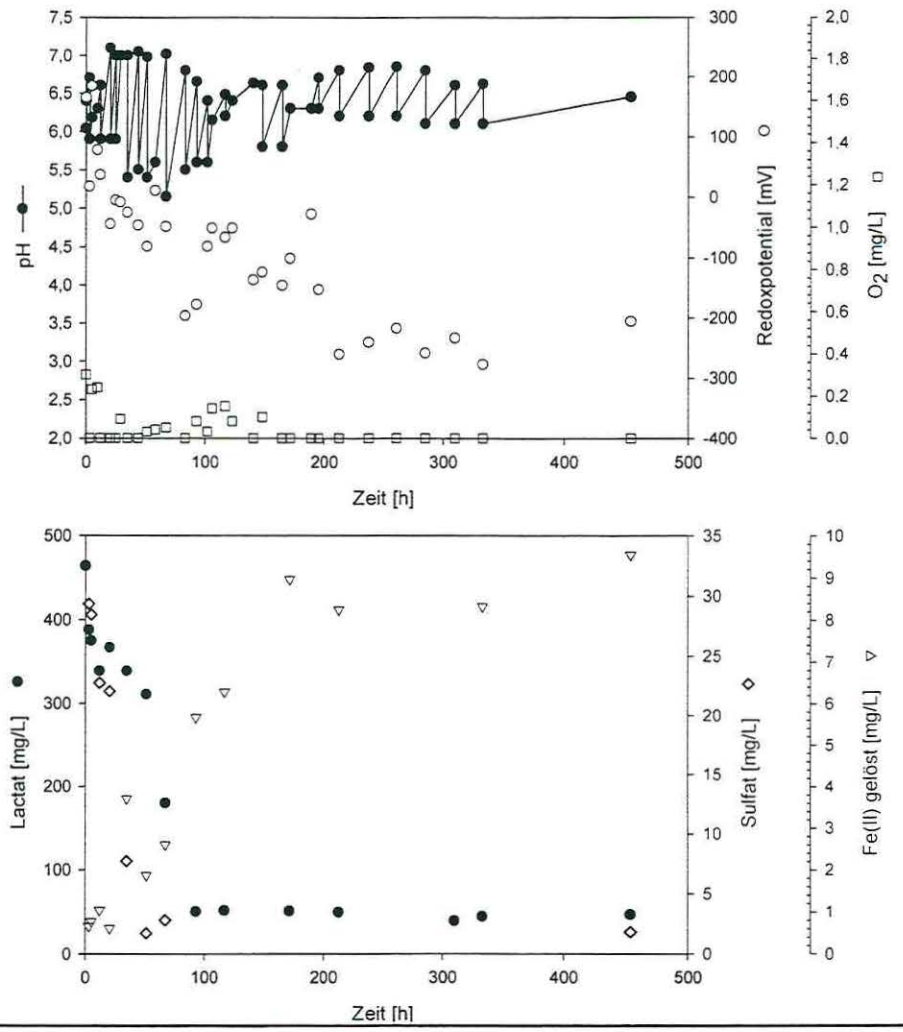


Abbildung 30 – Anaerober Lactat-Abbau in Abwesenheit von Phosphat (Säule IV) –

Die verbundenen Punkte sollen das ständige, manuelle Nachstellen des pH-Wertes verdeutlichen; Meßdaten siehe Anhang B.

Tabelle 29 – Gesamtzellzahlen und Proteingehalte der Lösungen in den Vorratsgefäßen nach dem Versuch

	Gesamtzellzahl [pro mL]	Proteingehalt [µg/mL]
Säule I	4E+08	222
Säule II	4E+08	208
Säule III	3E+07	31
Säule IV	1E+08	52
Säule V	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar

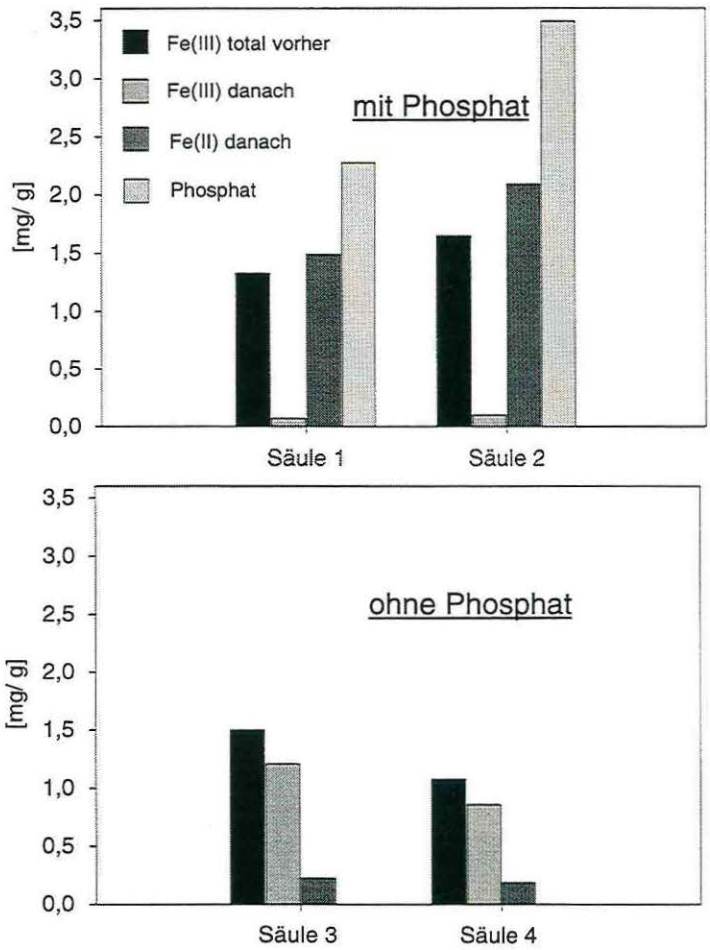


Abbildung 31 – Fe(II)/ Fe(III)-Zusammensetzung der Säulenpackungen vor und nach dem Versuch, oben zwei Replikate in Gegenwart von Phosphat, unten zwei Replikate in Abwesenheit von Phosphat

Mittels konfokaler Laser Scanning Mikroskopie wurde eine extrem heterogene Besiedelung festgestellt. Einen signifikanten Unterschied in der Besiedelungsdichte zwischen phosphathaltigen Säulen und solchen ohne Phosphat wurde nicht erkannt. Darum ist die Aussagekraft der in Tabelle 29 aufgelisteten Werte beschränkt.

Geringere Zellzahlen gehen wahrscheinlich auf eine Phosphatlimitierung zurück, denn es ist anzunehmen, dass das Phosphat des Mineralsalzmediums an den beschichteten Sandoberflächen sorbiert und dadurch weniger verfügbar wird. Mit der Ionenchromatographie war gelöstes Phosphat hier nicht nachzuweisen.

Eine eindeutige Erklärung für die Reduktionsstabilität des Fe(III)-Coatings bei Phosphatmangel kann nicht gegeben werden. Aus mikrobiologischer Sicht muß geschlußfolgert werden, dass eine Phosphatlimitierung für eine geringere Fe(III)-Reduktion verantwortlich ist. Jedoch spricht dagegen, dass Lactat bei Phosphatan- und -abwesenheit gleichermaßen abgebaut wird. Da nicht mit einer Reinkultur von Fe(III)-Reduzierern, sondern mit einem Konsortium gearbeitet wurde, kommen bei den gemessenen Redoxpotentialen auch andere Elektronenakzeptoren in Betracht (z.B. Sulfatatmung, Gärung). Wie Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen, findet eine schnelle Veratmung des Sulfats statt. Ob diese für den Lactatabbau verantwortlich sein kann, wird unten diskutiert. Gegen Gärprozesse spricht, dass mit der Ionenchromatographie keine Stoffwechselprodukte von Gärern nachweisbar waren.

Nach Sigg und Stumm findet die durch Mikroorganismen katalysierte Reduktion von Eisen(III)hydroxid unter den gegebenen Bedingungen bei E_h-Werten < 80 mV statt [Sigg 1996]. Aus thermodynamischer Sicht dürfte Fe(III) bei den gemessenen Redoxpotentialen in den Säulen 3 und 4 nicht stabil sein, da das Redoxpotential niedriger lag. Anders bei Säule 5; da hier biologische Aktivität durch die Gabe von Azid unterbunden wurde, kam es nicht zur Reduktion von Fe(III).
Die begrenzte Reduktion des Fe(III)-Oberflächenpräzipitats der Säulen 3 und 4 war nicht durch einen Mangel an Elektronendonatoren begründet. Das analoge Absinken des Redoxpotentials und der Lactatkonzentration in den Säulen 1-4 belegen dieses.

4.4.3. Einfluß anderer potentieller Elektronenakzeptoren

Um die Stabilität des Fe(III) in den Säulen 3 und 4 gegen eine Reduktion zu erklären, muß der Einfluß anderer potentieller Elektronenakzeptoren diskutiert werden.
Zur Abschätzung, ob die Sulfatatmung allein für den Lactatabbau verantwortlich sein kann, mußte eine Elektronenbilanz aufgestellt werden. Hierfür mußten die absolut vorhandenen Mole der potentiellen Redoxpartner betrachtet werden.

Tabelle 30 – Umsatz an der Redoxreaktion beteiliger Spezies

(Die dargestellten Werte ergeben sich aus den tatsächlich reduzierten bzw. oxidierten Molen der Spezies mit Berücksichtigung des durch die Probenahme entfernten Volumens.)

	Fe reduziert	Sulfat reduziert	Lactat oxidiert
	[mmol]	[mmol]	[mmol]
Säule I	2,0	0,10	1,39
Säule II	3,3	0,10	1,36
Säule III	0,4	0,10	1,21
Säule IV	0,3	0,10	1,32
Annahme:		Vollständige Reduktion des zugesetzten Sulfats	Oxidation vollständig, keine Konzentrationsabnahme durch Sorption von Lactat am Sandcoating

Unter der Annahme einer vollständigen Oxidation werden, gemäß Gleichung 30, pro Mol Lactat 12 mol Fe(III) reduziert. Analog sind es bei Sulfat nur 1,5 mol. Aus Tabelle 30 ist ersichtlich, dass, selbst bei stark anabolischer Umsetzung von Lactat, Sulfat nicht alleiniges Oxidationsmittel sein kann. Eine vollständige Elektronenbilanz ist selbst bei diesem einfachen System nicht möglich, da nicht differenziert werden konnte, wieviel Lactat zu CO_2, in Biomasse umgewandelt (also unvollständig oxidiert) und sorbiert wurde. Unter Ausschluß von residualem Sauerstoff in der Anaerob-Box muß angenommen werden, dass der größte Teil des Lactats nicht vollständig oxidiert und in Biomasse umgewandelt wurde. Der Nachweis einer großen Anzahl lokaler Biofilmkolonien auf den Säulen 1-4 belegt dieses ebenfalls (s.o.).

Wäre noch residualer Sauerstoff in der Anaerob-Box vorhanden gewesen, wäre dieser bevorzugt in allen Säulen veratmet worden, d.h. Fe(III) wäre in allen Säulen unberührt geblieben.

Huminstoffe kommen ebenfalls als Elektronenakzeptoren in Betracht. Die Wirkung von Huminstoffen als Elektronenakzeptor wurde kürzlich von Bradley et al. beschrieben [Bradley 1998]. Es gilt jedoch, wie im Falle von Sauerstoff, dass die Huminstoffe in den Säulen 1 bis 4 hätten gleichermaßen Elektronen aufnehmen müssen, da alle Säulen mit etwa der gleichen Menge an OC beladen waren.

4.4.4. Mobilisierung sorbierter Huminstoffe bei der Reduktion von Eisen

Die Analytik der Huminstoffe beschränkte sich auf einen Vergleich der Menge an sorbiertem organischen Kohlenstoff vor und nach dem Versuch.

Zwar wurde im Vorfeld eine analytische Methode entwickelt, wie man die Konzentration von Huminstoffen in Gegenwart von Bakterien, Lactat und extrazellulären Polysacchariden (EPS) ermitteln kann. Das unter Abschnitt 3.3 entwickelte Analyseverfahren basiert auf den höheren Extinktionskoeffizienten des Huminstoffs gegenüber EPS bei der UV-Absorption. Bei genügender Konzentration an Huminstoff kann der Beitrag der EPS zur Gesamtabsorption durch einen Verdünnungsschritt eliminiert werden.

Jedoch war diese Bedingung im Versuch nicht erfüllt, da die insgesamt auf den Sandoberflächen sorbierte Menge an HS sehr niedrig bleibt (vergleiche Tabelle 31).

Tabelle 31 – Gehalt an organischem Kohlenstoff auf den Sandsäulen vor und nach dem Versuch

	TOC vorher	TOC nachher	TOC nachher
Behandlung		saurer Aufschluß	basischer Aufschluß
Nachweis	via C-Mat	via DOC	via DOC
	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
Säule I	0,116	0,038	0,102
Säule II	0,106	0,034	0,072
Säule III	0,095	0,056	0,073
Säule IV	0,093	0,057	

Es gibt starke Hinweise darauf, dass Huminstoffe bei der Reduktion von Eisen in Gegenwart von Phosphat nicht remobilisiert werden.
Es wurde im Versuch beispielsweise beobachtet, dass die vormals orangefarbenen Säulen 1 und 2 mit fortschreitender Reduktion eine dunkelbraune Farbe annahmen. Da $Fe_3(PO_4)_2$ hellblau bis weiß ist, die Sande also nicht färbt, liegt die Vermutung nahe, dass die Verfärbung durch den Huminstoff verursacht wurde.
Nach dem Versuch wurden die Säulen sauer und basisch aufgeschlossen. Ein saurer Aufschluß erscheint für Huminstoffe unter der Annahme der Mobilisierung von Eisen als Vermittlerion sinnvoll. Allerdings wurden bei der TOC-Messung des Aufschlusses die im sauren ausfallenden Huminstoffflocken als Suspension in des Nachweisgerät eingespült.
Besonders für den basischen Aufschluß läßt sich ein nur wenig geringerer OC-Gehalt feststellen als vor dem Versuch. Durch den Einsatz konfokaler Laser Scanning Mikroskopie wurde allerdings auch das Vorhandensein von Biofilmen auf den Sandoberflächen nachgewiesen (siehe oben). Sowohl die neutralisierten Aufschlüsse als auch deren Sterilfiltrat zeigten die für Huminstoffe typische UV-Lichtabsorption im UV-Bereich von 200 bis 300 nm. Beim Ansäuern des basischen Aufschlusses auf pH 1,5 bildete sich nach einiger Zeit ein braunes Flockulat, welches sich bei erneuter Gabe von NaOH rücklöste. Eine Präzipitation bei pH < 2 ist für EPS untypisch, charakteristisch hingegen für Huminsäuren.

4.5. Huminstoffe als Schadstoffsenke

4.5.1. Langzeitwechselwirkungen zwischen gelösten Huminstoffen und PAK

Die Bildung irreversibel gebundener Reste (bound residues) von HOC mit Huminstoffen ist ein lange untersuchtes Phänomän (siehe Abschnitt 2.5.3.4). Allerdings wurden die meisten Experimente mit Edukten durchgeführt, die reaktive Gruppen tragen, bzw. die Bedingungen wurden so gewählt, dass eine biochemische Metabolisierung zugelassen wurde. Über direkte, irreversible Wechselwirkungen zwischen (nicht funktionalisierten) PAK und gelösten Huminstoffen liegen nur wenige gesicherte Erkenntnisse vor [Püschel 1996], [Johnsen 1987].

In den von uns durchgeführten Experimenten wurden zwei Huminstofflösungen unter sterilen und anoxischen Bedingungen mit einer Reihe von ^{14}C-markierten PAK und teilweise auch deren Metaboliten in braune Glasampullen für bis zu 180 Tage eingeschlossen. Der Einfluß der Reaktionszeit und Huminstoffkonzentration wurde im Hinblick auf die Bildung von bound residues zwischen Huminstoff und PAK studiert.
Als Radiotracer wurden 1-^{14}C-Naphthalin, 9-^{14}C-9,10-Dihydroanthracen, 11-^{14}C-Acenaphthylen, 9-^{14}C-Anthrachinon, M-^{14}C-9-Methylanthracen sowie ein „gealtertes" M-^{14}C-9-Methylanthracen eingesetzt (vergleiche Tabelle 17). Diese PAK repräsentieren unterschiedliche Typen chemischer Reaktivität: Methylanthracen besitzt ein hochreaktives aromatisches π-Elektronensystem, Acenaphthylen eine elektronenreiche olefinische

Doppelbindung. Dihydroanthracen besitzt nur isolierte benzolische π-Elektronensysteme sowie aktivierte C-H-Bindungen in Benzylposition. Es sollte deshalb für Radikalreaktionen, nicht aber für Charge-Transfer-Wechselwirkungen geeignet sein. Naphthalin zählt zu den wenig reaktionsfreudigen PAK. Die durch Autoxidation in ethanolischer Lösung „gealterte" Methylanthracen-Probe enthält zusätzlich zum aromatischen Grundkörper verschiedene funktionelle Gruppen (Carbonyl- und Hydroxylgruppen), wie sie auch für mikrobiologisch erzeugte Metabolite charakteristisch sind. Anthrachinon enthält chinoide Gruppierungen, die nukleophil angegriffen werden können.
Inwieweit diese funktionalisierten PAK zu abiotischen chemischen Reaktionen mit gelösten Huminsäuren befähigt sind, ist ebenfalls bisher nicht eindeutig zu beantworten.

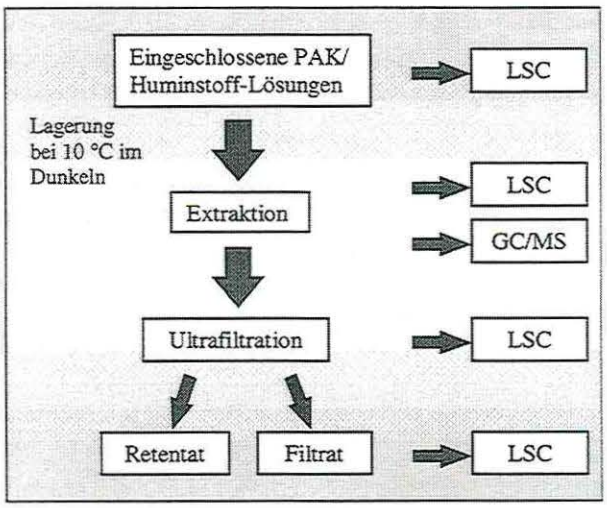


Abbildung 32 – Versuchsschema abiotische Langzeitwechselwirkungen PAK-Huminstoff

Im Versuchsregime (Abbildung 32) wurden die Radioaktivitäten der wäßrigen Lösungen vor und nach erschöpfender Extraktion sowie der organischen Extrakte vermessen. Eine anschließende Ultrafiltration über eine MWCO 500 Da Membran ergab in Vorversuchen eine mehr als 95%ige Rückhaltung des DOC von Roth-Huminsäure. Unter der Annahme, dass die Extraktion hydrophober Verbindungen mit Toluen und Hexan vollständig verläuft, interpretieren wir jenen Teil der Radioaktivität, der nach der Extraktion die UF-Membran passiert, als polare Metabolite der PAK. Wird die Radioaktivität dagegen am Filter zurückgehalten, ist eine Assoziation mit dem Huminstoff anzunehmen (bound residues).

4.5.1.1. Sorption an der Glaswand

Ein die Interpretation der folgenden Ergebnisse erschwerendes Phänomen war die Sorption einiger PAK an der Glaswand der Ampulle. Um die Wiederfindung der PAK zu bestimmen, wurde eine Radioaktivitätsbilanz aufgestellt. Danach muß die Summe der Radioaktivitäten von „extract" und „non-extractable part" gleich der Radioaktivität „total" vor dem

Extraktionsschritt sein (für Erklärung der Indizes siehe Abschnitt 3.4.1) . Überraschend traten in einigen Fällen Verluste gemäß $total < \sum extract + n.e.$ ein. Eine Reihe zusätzlicher Experimente befand eine schnelle Sorption an den Glaswänden der Ampullen und Reagenzgläser, in die die Lösungen nach der Ampullenöffnung überführt wurden. Da der Extraktionsschritt in den selben Reagenzgläsern durchgeführt wurde, fand der am Reagenzglas sorbierte Anteil nur beim Extrakt Berücksichtigung, beim Wert für „total" jedoch nicht. In der Folge wurde die in Lösung befindliche Aktivität aus den Meßwerten für „extract" + „non-extractable part" berechnet.

Wir deuten das Verschwinden an Aktivität in der Lösung als Folge einer Polymerisation einiger PAK-Moleküle, die zu einer Löslichkeitserniedrigung und dem Niederschlag des Polymerisats an den Glaswänden führt. Gestützt wird diese Vermutung dadurch, daß bei Aceton-Extrakten des Glasmaterials, bei denen eine vergleichsweise hohe ^{14}C-Aktivität gefunden wurde, sich keine GC-gängigen Verbindungen nachweisen ließen.
Gemäß Gleichung 32 läßt sich die prozentuale Wiederfindung der Aktivität abschätzen, indem auf die applizierte Gesamtaktivität bezogen wird. Letztere kann aus dem Produkt der spezifischen Aktifität des Feststoffs, der PAK-Konzentration und dem Volumen der Lösung in der Ampulle errechnet werden.

$$\%\ \text{Wiederfindung} = \frac{n.e. + extract + water\ \text{desorbate} + \text{acetone desorbate}}{\text{Gesamtaktivität}} \cdot 100\% \qquad \textbf{Gleichung 32}$$

Durch zweimalige Spülung der geleerten Ampullen mit Wasser und einmalige Spülung mit Aceton wurden zwei Desorptionsschritte eingeführt, die zum Ziel hatten, an der Ampullenwand anhaftende Aktivität in die Bilanz einzubeziehen.
In Tabelle 32 sind die Wiederfindung der ^{14}C-Aktivität sowie der Anteil der wiedergefundenen Aktivität, der sich in Lösung befindet, für die untersuchten PAK dargestellt.

Verbindung	% Wiederfindung	±Vertrauensintervall (P = 0,95, N =14) in %	% in Lösung	±Vertrauensintervall (P = 0,95, N =14) in %
9-Me-Anthracen (gealtert)	93,1	5,3	97,2	1,3
9-Me-Anthracen	94,4	3,8	93,5	2,4
Dihydroanthracen	88,6	3,6	93,7	3,2
Anthrachinon	83,5	4,6	86,4	8,0
Naphthalin	100,1	1,6	97,6	3,6
Acenaphthylen	100,2	3,6	99,2	0,4

Tabelle 32 – Mittlere Wiederfindung der Radioaktivität am letzten Meßtag (180 d), Grundlage 14 Werte pro PAK

Die Daten zeigen, dass die Gesamtaktivität relativ stabil wiedergefunden wird, wenngleich nicht für jeden PAK 100% wiedergefunden werden. Die Ursache hierfür ist einereits in der Angabe der spezifischen Aktivität der Feststoffe zu suchen, die mit einem Fehler in der gleichen Größenordnung wie in Tabelle 32 behaftet ist. Für Anthrachinon kann nicht ausgeschlossen werden, dass selbst Aceton nicht in der Lage ist, das polymere Sorbat vollständig aufzunehmen.

Die beiden rechten Spalten in Tabelle 32 bewerten das Ausmaß der Verluste an Aktivität infolge Niederschlags an der Ampullenwand. Es fällt wiederum auf, dass Anthrachinon, den größten Fehler liefert, während eine Verringerung der Löslichkeit bei allen anderen PAK nur durch wenige Ausreißer zu einer Vergößerung des Vertrauensintervalls führt (vergleiche Anhang C).

Abbildung 33 legt beispielaft die Ursache für dieses Verhalten zutage. Es ist offensichtlich, dass schon kleine HA-Konzentrationen eine Oligomerisierung des Anthrachinons verhindern. Während sich in Wasser mit der Zeit Teile der Radioaktivität aus der Lösung abscheiden, bleibt die Wiederfindung der Radioaktivität aus Huminsäurelösungen konstant bei etwa 100%. Dieser Effekt war für andere PAK, wie Acenaphthylen, nicht zu beobachten.

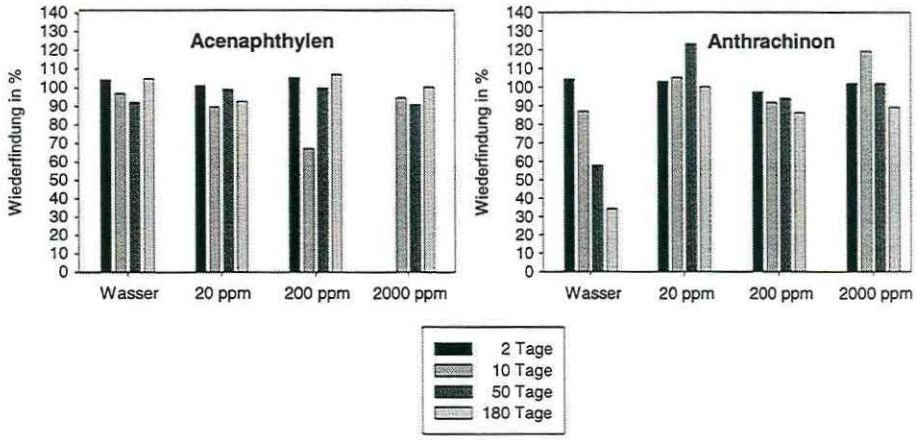


Abbildung 33 – Wiederfindung von 2 PAK aus Wasser und Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an H8-Moorbodenhuminsäure

4.5.1.2. Verhalten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

Die in den folgenden Graphen dargestellte Sandardabweichung wurde in folgender Weise ermittelt:

1. Mittlung jedes Paars von Replikaten (7 Paare) $\bar{x}_j = \sum_1^i x_i$ **Gleichung 33**

2. Normalisierung auf 1 durch die Bildung des relativen Fehlers jedes Einzelwertes i = 1...14 $y_i = \frac{x_i - \bar{x}_j}{\bar{x}_j}$ **Gleichung 34**

3. Mittlung aller normalisierten Einzelwerte und Bildung der Standardabweichung $s_i = \sqrt{\sum_1^i (y_i - \mu)^2 / (N-1)}$ **Gleichung 35**

4. Division durch $\sqrt{2}$ (eine Wiederholungsmessung) ergibt die Standardabweichung jedes Mittelwertes $s_j = \frac{s_i}{\sqrt{2}}$ **Gleichung 36**

Der Anteil an bound residues wurde errechnet nach:

$$bound\ residues = \frac{non\text{-}extractable\ \text{part} - ultrafiltrate}{extract + non - extractable\ \text{part}} \cdot 100\%$$ **Gleichung 37**

In Abbildung 34 oben sind die Extrahierbarkeiten der PAK (genauer ihrer Radioaktivität) aus einer Lösung von 200 mg/L an H8-Huminsäure graphisch in Abhängigkeit von der Kontaktzeit dargestellt. Abbildung 34 unten zeigt die Bildung von bound residues über der Kontaktzeit.

Nicht funktionalisierte, wenig reaktive PAK wie Naphthalin und Dihydroanthracen (nicht gezeigt) zeigten über den gesamten Versuchszeitraum von 180 Tagen fast keine Abnahme der Extrahierbarkeit, weder in Wasser, noch in den beiden Huminsäuren. Darum erschienen auch weitere Untersuchungen des kleinen, nicht extrahierbaren Anteils nicht sinnvoll. Es wird deutlich, dass diese Gruppe von PAK nicht in der Lage ist, auf direktem Wege mit Huminstoffen zu reagieren. Darüber hinaus reicht das Oxidationspotential der Huminstoffe offenbar nicht aus, um diese Verbindungen in reaktivere Metabolite zu überführen.

Die reaktiveren PAK Acenaphthylen und Methylanthracen bildeten auf rein chemischem Wege mit Huminstoffen gebundene Rückstände. Deren Entstehung scheint ein langsamer Prozeß zu sein. Ob die Festlegung dieser Verbindungen über die Zwischenstufe der Metabolisierung verläuft, kann nach unserer Methode a priori nicht ausgeschlossen werden. Die Intermediate könnten beispielsweise derart reaktiv sein, dass ihre Konzentration infolge einer schnellen Abreaktion mit der Huminsäure sehr gering gehalten wird.

Anders als bei Acenaphthylen und Methylanthracen bildet Anthrachinon sehr schnell einen hohen Anteil gebundener Reste (je nach PAK-Konzentration bis zu 9% nach 2 d). Er steigt jedoch mit längerer Kontaktzeit und Erhöhung der Huminstoffkonzentration nicht weiter an.

Das heißt, offensichtlich ist bereits nach kurzer Reaktionszeit (<2 d) das Angebot eines der Reaktionspartner erschöpft. Dieser Befund deutet darauf hin, dass der Vorläufer der gebundenen Reste eine Verbindung ist, die nur in geringen Konzentrationen im Ansatz vorliegt (z.B. eine nicht durch GC-MS detektierbare Verunreinigung des Anthrachinons).
Die Probe des Autoxidats von Methylanthracen ist ebenfalls ein Indiz für diese Interpretation, denn hier wird eine Überlagerung der zwei für Methylanthracen und Anthrachinon beschriebenen Effekte beobachtet. Es läuft zunächst eine schnelle Abreaktion von schon vorliegenden funktionalisierten Verbindungen ab, wie sie auch für den Anthrachinonansatz beobachtet wurde. Hinzu kommt die vom Methylanthracen bekannte langsame Reaktion mit der Huminsäure.

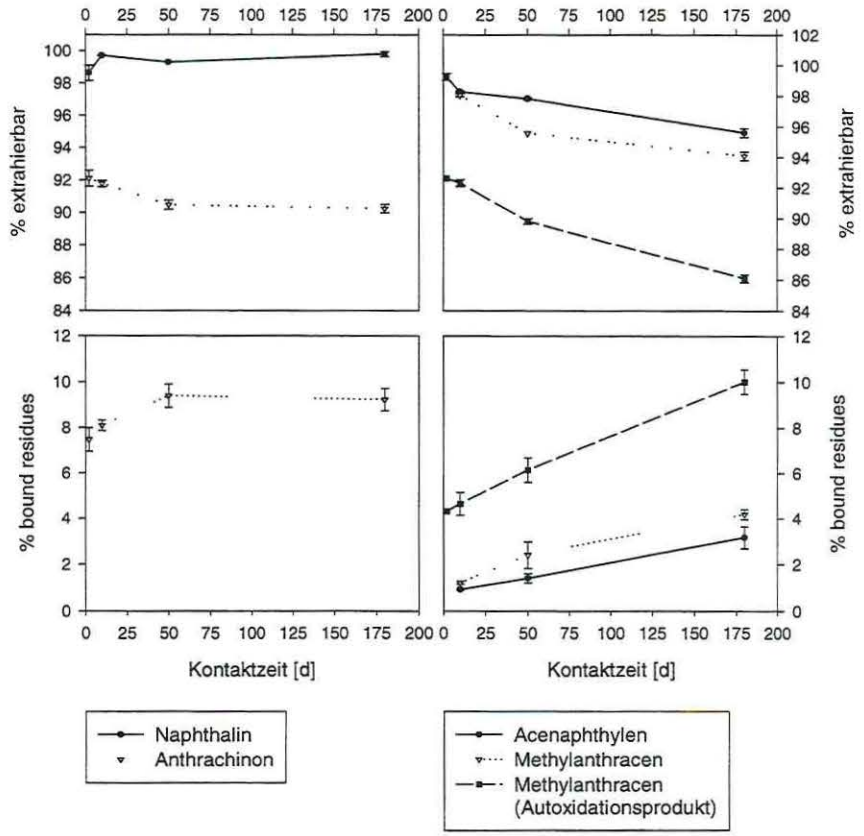


Abbildung 34 –Bildung von bound residues in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

oben: Prozentuale Extrahierbarkeit von 2 mg/L PAK aus 200 mg/L H8 Huminsäurelösung

unten: Bildung von bound residues unter gleichen Bedingungen

Während durch die Extrahierbarkeit lediglich das Verschwinden des PAK nachgewiesen wird, erbringt Abbildung 34 unten den Nachweis, dass Teile der PAK oder Metaboliten fest mit dem Huminstoff assoziiert sind. Rein visuell entsteht ein fast spiegelbildlicher Eindruck zwischen Abbildung 34 oben und unten. Mit anderen Worten, der größte Teil (aber nicht der ganze nicht extrahierbare Anteil) der oben nicht erfaßten Radioaktivität befindet sich in starker Assoziation mit dem Huminstoff.
Bei dem Anteil der Radioaktivität, der die Ultrafiltationsmembran auch nach erschöpfender Lösungsmitelextraktion passiert, muß es sich um sehr polare Verbindungen handeln. Die Vorstellung, welche möglichen Metaboliten dieses Verhalten zeigen sollten, fällt allerdings schwer. Dieser Anteil bleibt auch nach 180 Tagen gering und korreliert bei keinem der PAK mit dem gebildeten Anteil an gebundenen Resten (z.B. Acenaphthylen, Tag 180: bei 2000 ppm H8-HS 7,4% gebundene Reste und 1% polare Metabolite, im Vergleich zu 20 ppm H8-HS 1,7% gebundene Reste und 1,7% Metabolite).
Eine Untersuchung der organischen Extrakte mit GC-MS konnte keine weiteren Metabolite zusätzlich zu anfangs injizierten Verbindungen detektieren. Die Zusammensetzung der Extrakte aus den HA-haltigen Lösungen gegenüber den Standards vor dem Versuch änderte sich signifikant nur für Anthrachinon (vorher 12% Anthron und 88% Anthrachinon, zum letzten Meßtag (180 d) im Mittel 23,4% Anthron und 76,6% Anthrachinon). Dieser Befund muß vorsichtig interpretiert werden, denn er würde bedeuten, dass Anthrachinon im Vergleich zum chemisch ähnlichen Anthron bevorzugt sorbiert wird. Unterstützt wird dieses Ergebnis jedoch durch die Vermessung des Extrakts der Proben ohne Huminstoffe (vorher mit „Wasser" bezeichnet). Hier finden sich 55% Anthron gegenüber 45% Anthrachinon. Bei der Diskussion der PAK-Sorption am Glasmaterial wurde bereits geschlußfolgert, dass Anthrachinon oligomerisiert. Eine oligomere Verbindung eines PAK würde im Vergleich zum Monomer deutlich besser sorbiert werden.

Aufgrund der gewählten experimentellen Vorgehensweise sind zumindest die mikrobielle Metabolisierung und eine Oxidation durch gelösten Sauerstoff als sehr unwahrscheinlich zu betrachten. Die erhaltenen Ergebnisse liefern zudem keinen Hinweis darauf, dass der Zwischenschritt einer Metabolisierung der einzige Weg zur Festlegung von PAK an Huminstoffen ist. So wird für keinen der PAK eine Korrelation zwischen polaren Metaboliten und dem Anteil an gebildeteten gebundenen Resten beobachtet. Daher wird die Interpretation, dass hochreaktive PAK direkt mit Huminstoffen reagieren können, favorisiert.

Die Ergebnisse von Johnsen konnten nicht bestätigt werden [Johnsen 1987]. Johnsen belegt in einem ähnlichen Versuch (NaN_3, 70 d, Dunkelheit, nicht sterile Bedingungen, kein Ausschluß von Sauerstoff) das Verschwinden von 3- bis 5-Ring PAK in Gegenwart von NOM (engl. natural organic matter). Nach 70 Tagen findet er für PAK wie Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, Benz[a]anthracen und Benzo[a]pyren nur noch 30 – 60% wieder. Für

Pyren und Fluoranthen ist die Wiederfindung auf etwa 80% abgesunken. Er kommt zu dem Schluß, dass die Wiederfindung asymptotisch auf einen PAK-spezifischen Wert absinkt. Johnsen interpretiert seine Resultate mit einer starken Assoziation der PAK mit der organischen Substanz, ohne jedoch einen direkten Beweis dafür zu erbringen. Die hier gewählte Methode eines Ultafiltrationsschritts nach erschöpfender Extraktion tritt diesen Beweis an.

Nach unseren Ergebnissen ist der Anteil gebundener Reste weit geringer (im vergleichbaren Versuchszeitraum maximal 10%). Die Bildung der bound residues reaktiver PAK strebt mit der Zeit keinem speziellen Wert zu, sondern nimmt auch nach 180 Tagen weiter zu. Wenig reaktive PAK zeigen im Gegensatz zu Johnsens Arbeit keine Wechselwirkungen mit Huminstoffen (Vergleich Naphthalin/ Pyren, Dihydroanthracen/ Fluoren). Die Unterschiede sind schwer zu interpretieren. In dieser Arbeit wurden ausschließlich vorgereinigte Huminsäuren verwendet, während Johnsen mit NOM und in Anwesenheit von Sauerstoff arbeitete. Möglicherweise beinhalteten Johnsens Proben anorganische Sorbenzien, die eine Adsorption oder Umsetzung der PAK bewirkten.

4.5.1.3. Verhalten in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration

Hohe K_{DOC}-Werte, bestimmt z.B. durch SPME (siehe Abschnitt 4.5.2), deuten auf starke Assoziationen zwischen Huminstoffen und PAK-Molekülen hin. Betrachtet man das Gleichgewicht $HS + PAK \rightleftharpoons HS^{\cdots}PAK$ als schnellen Precursor-Schritt für die langsame Bildung von bound residues und nimmt ferner an, dass eine limitierte Anzahl an Bindungsplätzen im Huminstoff dessen Reaktivität begründet, sollte eine Erhöhung des Huminstoffangebots bei hinreichend hoher Kontaktzeit eine proportionale Erhöhung des Anteils an gebundenen Resten zur Folge haben.

Bei den gerade beschriebenen Untersuchungen wurde deshalb die Konzentration zweier Huminstoffe unterschiedlicher Herkunft im Bereich von 20 bis 2000 ppm variiert.

Legt man z.B. für Acenaphthylen einen $\log K_{DOC}$-Wert an H8-Huminsäure von 3,84 und einen Kohlenstoffgehalt von 50 Ma% zugrunde, sollte sich der Anteil der sorbierten Fraktion bei einer Erhöhung der Huminsäurekonzentration von 20 auf 200 und 2000 ppm nach dem Verteilungsmodell (Abschnitt 2.5.2) im Verhältnis 1:6:13,5 erhöhen. Dies bestätigen die experimentellen Befunde jedoch nicht. Selbst nach sechmonatiger Kontaktzeit führte eine Verzehnfachung des Huminstoffangebots nur etwa zu einer Verdopplung des festgelegten Anteils. Dies spricht gegen eine Limitierung spezifischer Bindungsplätze im Huminstoff und intramolekulare Diffusion des sorbierten PAK als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zur Bildung gebundener Reste.

Auch führt ein ein höherer Beladungsgrad an sorbiertem PAK nicht zu einer signifikant stärkeren Bildung von bound residues.

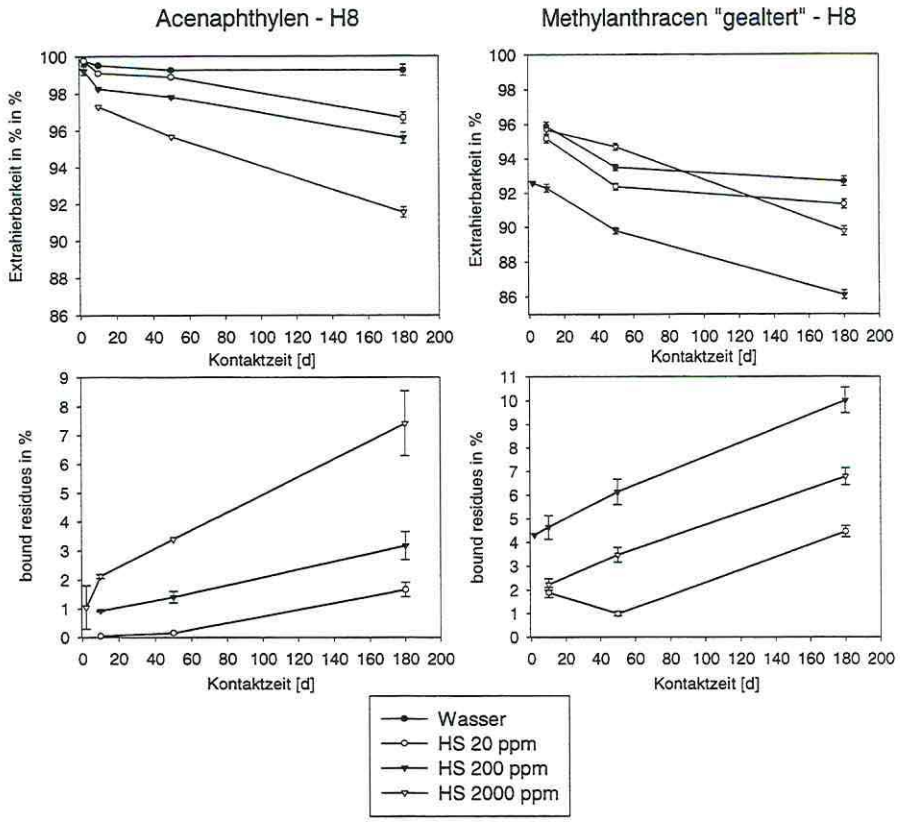


Abbildung 35 - Bildung gebundener Reste von PAK mit Huminsäuren in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration

Für Methylanthracen und Anthrachinon fällt auf, dass sich bei 2000 ppm systematisch weniger gebundene Reste bilden als bei 200 ppm Huminstoff. Offensichtlich muß man verschiedene, sich überlagernde Wirkungen der Huminsäuren in Betracht ziehen. Zum einen können sie als Reaktionspartner wirken, zum anderen üben sie auch die Funktion einer Schutzgruppe für sorbierte Verbindungen aus. Je nach Konzentration der Huminsäure und Reaktivität des Sorbats kann einer dieser Effekte in den Vordergrund treten. Diese Ergebnisse bestätigen ebenfalls qualitative Voruntersuchungen von Georgi [Georgi 1997]. Sie wurden parallel veröffentlicht in [Kopinke 1999].

Die Ergebnisse sprechen gegen eine Limitierung reaktiver Zentren im Huminstoff.
Alle Beobachtungen stimmen qualitativ für die kohlestämmige Roth-Huminsäure und die H8-Moorbodenhuminsäure überein.

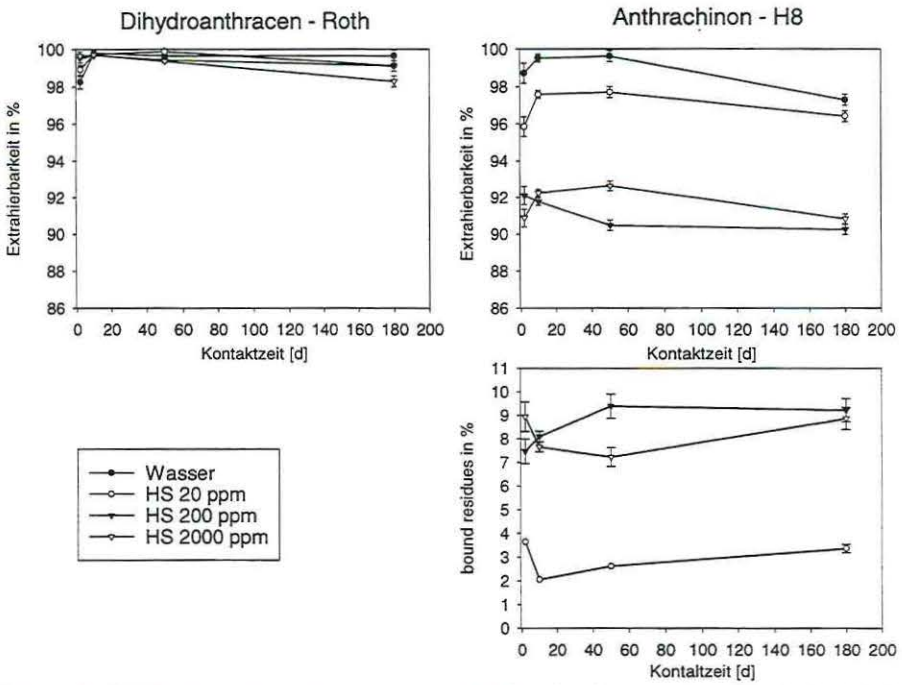


Abbildung 36 – Bildung gebundener Reste von PAK mit Huminsäuren in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration

4.5.2. Ein Vergleich des Sorptionsvermögens gelöster und partikulärer Huminstoffe

Für die Barrierewirkung ist von Bedeutung, ob Huminstoffe in sorbiertem oder in flockuliertem Zustand die gleiche Soprtionswirkung behalten, die für den gelösten Zustand nachweisbar ist. Andere Arbeitsgruppen kamen teilweise zu dem Ergebnis, dass eine Sorption des Huminstoffs sich nachteilig auf das Sorptionsvermögen gegenüber HOC auswirkt (vergleiche Abschnitt 2.5.4).

Eine geeignete Methode zur Untersuchung von Sorptionsgleichgewichten zwischen HOC und Huminstoffen ist die SPME (solid phase micro extraction) im Head Space Modus [Pawliszyn 1999]. Diese Methode kam zur Anwendung, um den Einfluß des Sorptionszustandes einer Huminsäure auf die Sorption einer Reihe von HOC zu studieren.

In zwei Versuchsserien wurden für gleiche Mengen Roth-Huminsäure in frei gelöster (D), flockulierter (F) und an einer Metalloxidoberfläche sorbierter (S) Form K_{OC}-Werte ermittelt und verglichen. Das Verfahren ist in Abbildung 37 illustriert.

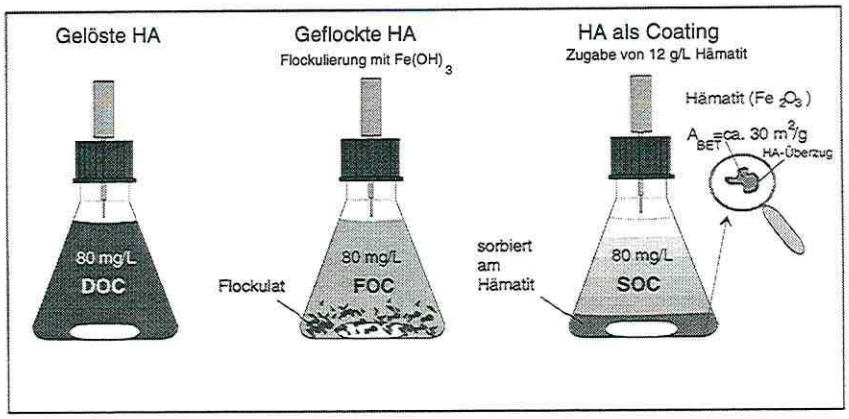


Abbildung 37 – Vergleich der Sorptionskoeffizienten K_{DOC}, K_{FOC} und K_{SOC} für 200 mg/L Roth-Huminsäure mittels Head-Space-SPME

Die Grundlage dieses Verfahrens ist die Analyten-Sorption einer polymerfilmbeschichteten Faser, in diesem Fall aus dem Gasraum über einer Flüssigkeit. Gemäß der Sorptionsaffinität und ihrem Henrykoeffizienten (bei einer bestimmten Temperatur, einem pH-Wert und einer Ionenstärke) akkumulieren die Analyten an der Faser und werden anschließend im Injektorraum eines Gaschromatographen wieder desorbiert. Da das Gesamtvolumen des sorptionsaktiven Polymerfilms sehr klein ist (<< 1 µL), wird das geschlossene System selbst an Analyten mit hoher Sorptionsaffinität kaum abgereichert. Daraus erwachsen zwei Vorteile: 1. Bestehende Sorptionsgleichgewichte werden de facto nicht gestört, und 2. eine Mehrfachmessung der selben Probe ist möglich. Die Kontaktzeit wurde so gesetzt, dass sich der Analyt mit allen Sorptionspartnern (z.B. Huminstoff) im Gleichgewichtszustand befindet [Georgi 1997]. Bei Existenz von starken Sorptionswechselwirkungen in der wäßrigen Phase kann so eine Abnahme der Analytenkonzentration im Gasraum im Vergleich zu einem Standard verzeichnet werden.
Das Verfahren im Head Space Modus war von mehrfachem Nutzen. Hauptsächlich wird die Faser vor makromolekularen Substanzen (wie Huminstoffen) geschützt, zweitens läßt dieses Verfahren Veränderungen der Matrix zu, ohne dass die Faser davon beeinflußt wird.

Versuch A:

Um eine hohe statistische Sicherheit zu erreichen, wurde jedes Versuchsregime (Tabelle 19) mit fünf SPME-Fasern gemessen, wobei jede der fünf Fasern an vier aufeinanderfolgenden Tagen wiederholt in die gleiche Head Space-Phase gebracht wurde.
Die vier Wiederholungsmessungen jeder Faser wurden gemittelt. Bei einer Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert >20% wurden diese Meßwerte als Ausreißer qualifiziert und verworfen. Aus den verbleibenden Werten wurde entsprechend Gleichung 38 der K_{OC}-Wert berechnet:

$$K_{(S,F,D)OC} = \left(\frac{\overline{A^{St}}}{\overline{A^{HS}}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c_{OC}}$$ **Gleichung 38**

$\overline{A^{St}}$ und $\overline{A^{HS}}$ sind die gemittelten Peakflächen der Analysen des Standards ohne und mit zugesetztem Huminstoff, c_{OC} stellt den gemessenen Gehalt an organischem Kohlenstoff des Huminstoffs dar. Mit K_{SOC}, K_{FOC}, K_{DOC} werden weiterhin die Verteilungswerte für die hydrophobe Verbindung an mit Huminstoff belegtem Hämatit (Index S), durch $Fe(OH)_3$ flockuliertem Huminstoff (Index F) und an den gelösten Huminstoff gebunden (Index D) eingeführt. Die auf diese Weise ermittelten K_{OC}-Werte wurden über alle fünf SPME-Fasern gemittelt ($\overline{K_{OC}}$).

Unter der Annahme, dass der Fehlerbeitrag, verursacht durch die Konzentrationsbestimmung von c_{OC}, vernachlässigbar klein gegenüber den Fehlern, verursacht durch die SPME-Messungen ist, wurde Gleichung 38 zur Ermittlung der Standardabweichungen der K_{OC}-Werte der einzelnen Fasern partiell nur nach $\overline{A^{St}}$ und $\overline{A^{HS}}$ abgeleitet. Die Ableitung, bezogen auf den Mittelwert der vier Messungen, ist in Gleichung 39 angegeben:

$$s_{rel}(K_{OC}) = \left[1 + \frac{1}{c_{DOC} K_{OC}} \right] \cdot \sqrt{s_{rel}\left(\overline{A^{St}}\right)^2 + s_{rel}\left(\overline{A^{HS}}\right)^2}$$ **Gleichung 39**

Gleichung 39 kann durch Umformung und Einsetzen von Gleichung 38 auch anders ausgedrückt werden. Aus dieser Formulierung ist ersichtlich, dass der Fehler bei der Berechnung der K_{OC}-Werte bei nur kleiner Abreicherung eines Analyten in der Gasphase gegenüber dem wäßrigen Standard sehr groß wird:

$$s_{rel}(K_{OC}) = \left[\frac{\overline{A^{St}}}{\overline{A^{St}} - \overline{A^{HS}}} \right] \cdot \sqrt{\left(s_{rel}\left(\overline{A^{St}}\right)\right)^2 + s_{rel}\left(\overline{A^{HS}}\right)^2}$$ **Gleichung 40**

Die Terme $s_{rel}\left(\overline{A^{St}}\right)$ und $s_{rel}\left(\overline{A^{HS}}\right)$ stellen dabei die relativen Standardabweichungen der Mittelwerte für $\overline{A^{St}}$ und $\overline{A^{HS}}$ dar. Diese können aus der mittleren relativen Standardabweichung der Einzelwerte bei der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der SPME und der Anzahl der Wiederholungsmessungen berechnet werden.

$$s_{rel}\left(\overline{m}\right) = \frac{s_{rel}}{\sqrt{n}}$$ **Gleichung 41**

Durch Einsetzen von Gleichung 40 in Gleichung 41 und durch Anwendung der Gaußschen Fehlerforpflanzungsgesetze können die absoluten Standardabweichungen der K_{OC}-Werte bestimmt mit den einzelnen Fasern in logarithmischer Form erhalten werden:

$$s(\log K_{OC}) = \frac{1}{\ln 10} s_{rel}(K_{OC})$$ **Gleichung 42**

Zur Ermittlung des Fehlers über alle fünf Meßserien kann die gemittelte Kovarianz ($\bar{s}^2$) berechnet werden.

$$\bar{s}(\log \overline{K_{OC}})^2 = \frac{1}{n-J}\sum_i (n_i - 1)\cdot s_i^2 \qquad \textbf{Gleichung 43}$$

Weiterhin stellen n die Summe aller Stichproben n_i und J die Anzahl der Meßserien (Fasern) dar. Die so berechneten Werte für $\overline{K_{OC}}$ und $\bar{s}$ der Sorption mehrerer Analyten sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33 – Mittlere K_{OC}- und $K_{Mineral}$-Werte sowie Vergleichsstandardabweichungen für einige Analyten aus je 4 Wiederholungsmessungen mit fünf Fasern

	Tetrahydro-thiophen		2,4,4-Trimethyl-cyclopentanon		Naphthalin		Acenaphthylen		Phenanthren	
HA	$\log \overline{K_{OC}}$	$\bar{s}$	$\log \overline{K_{OC}}$	$\bar{s}$	$\log \overline{K_{OC}}$	$\bar{s}$	$\log \overline{K_{OC}}$	$\bar{s}$	$\log \overline{K_{OC}}$	$\bar{s}$
an Fe_2O_3 sorbiert (pH 4,5)	3,78	0,22	3,46	0,40	3,56	0,43	4,21	0,26	4,78	0,07
frei gelöst (pH 4,5)	3,82	0,20	3,68	0,27	3,37	0,57	4,23	0,15	4,64	0,06
flockuliert (pH 5,5)	3,76	0,22	3,66	0,24	3,45	0,30	4,18	0,18	4,68	0,05
frei gelöst (pH 5,5)	3,97	0,17	3,97	0,20	3,57	0,32	3,88	0,10	4,49	0,07
	$\log \overline{K_{MIn}}$	$\bar{s}$	$\log \overline{K_{Min}}$	$\bar{s}$	$\log \overline{K_{Min}}$	$\bar{s}$	$\log \overline{K_{Min}}$	$\bar{s}$	$\log \overline{K_{Min}}$	$\bar{s}$
Fe_2O_3 blank	Rkn. mit Matrix		0,98	0,71	keine Sorption		Rkn. mit Matrix		0,78	1,06
$Fe(OH)_3$-Flockulat blank	2,22	1,08	2,12	1,07	keine Sorption		Rkn. mit Matrix		1,99	0,78

Unter den PAK steigen, entsprechend ihrem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten, die K_{OC}-Werte vom Naphthalin zum Phenanthren hin an (vergleiche Tabelle 20). Der am stärksten hydrophobe PAK des Cocktails, Phenanthren, zeigte erwartungsgemäß auch die stärksten Wechselwirkungen mit dem Huminstoff. Der Heterocyclus und das substituierte Cyclopentanon zeigen als weniger hydrophobe Verbindungen noch immer eine starke Assoziation mit dem Huminstoff, welche spezifische Wechselwirkungen zur Ursache haben dürfte.

Die Sorption der Analyten an der Mineraloberfläche bzw. am Hydroxidniederschlag ist im Vergleich zum Huminstoff vernachlässigbar klein. Für zwei reaktive Analyten, Tetrahydrothiophen und Acenaphthylen wurde eine Reaktion mit der Mineralmatrix beobachtet. Diese geht im Falle des besonders reaktiven Acenaphthylens sehr schnell bis zu einer residualen Konzentration. Bei Anwesenheit von Huminstoffen wurden die Analyten vor einer chemischen Umsetzung geschützt und der Abbau-Effekt konnte nicht beobachtet werden! Ein ähnliches Verhalten wurde bereits im Abschnitt 4.5.1 beschrieben.

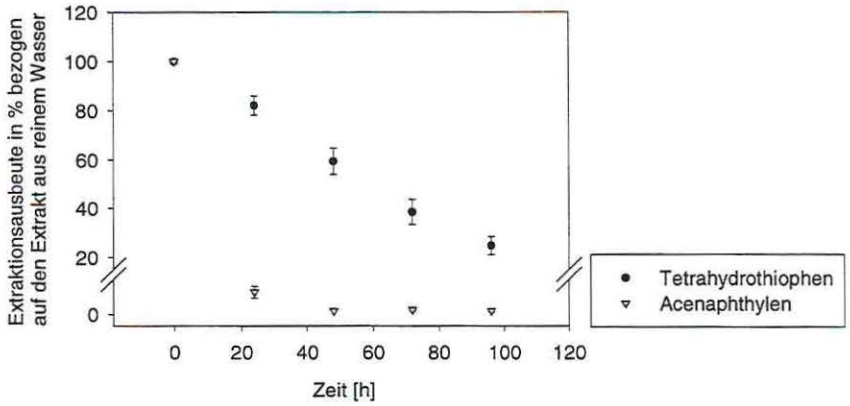


Abbildung 38 – Abreaktion nullter Ordnung zweier Analyten an einer reinen Hämatitoberfläche

Die Sorptionskoeffizienten für Phenanthren an der Huminsäure liegen in der erwarteten Größenordnung (zum Vergleich K_{DOM} = $12 \cdot 10^3$ bei pH = 5,6 nach GEORGI 1998). Die wesentliche Aussage dieser Versuchsreihe besteht darin, dass die Sorptionsaffinität des Huminstoffs praktisch unabhängig ist von der Phase, in der er vorliegt: $K_{DOM} \approx K_{SOM} \approx K_{FOM}$. Mit steigender Hydrophobie ist sogar der Trend $K_{DOC} < K_{FOC}$, K_{SOC} feststellbar.

Versuch B:

Da die von uns erhaltenen Ergebnisse z.T. in deutlichem Gegensatz zu Literaturbefunden stehen, wurde ein weiterer Cocktail bestehend aus neun HOC untersucht. Die Versuchsbedingungen wurden nur geringfügig zum eben beschrieben Versuch modifiziert (Abschnitt 3.4.2).
Zunächst wurde wieder der Sorptionskoeffizient an gelöster Huminsäure (Fa. Roth) bestimmt. Danach wurde die Huminsäure in demselben Ansatz durch Zugabe von $Fe(NO_3)_3$ ausgeflockt und nach 16 h die HOC-Konzentration erneut gemessen. Der Unterschied zum Vorgehen in Versuch A besteht darin, dass das Sorptiv dort keine Gelegenheit hat, mit gelöster Huminsäure in Wechselwirkung zu treten, sondern ausschließlich mit bereits geflockter Huminsäure in Kontakt kommt. In einem vierten Ansatz wurden PAK mit der gleichen Huminsäure 16 h geschüttelt, nachdem diese vorher auf Hämatit immobilisiert worden war.

Der ‚Blindwert' für die Sorption von Pyren an Eisenhydroxid-Flocken ist erwartungsgemäß gering (ca. 10 ± 10% Abnahme der Pyrenkonzentration bei $c_{Fe(NO3)3}$ = 250 mg/L). Dieser geringe Effekt entspricht formal einem Sorptionskoeffizienten K_d von ca. 500 ± 500.

Nach Zugabe des HOC-Cocktails und Schütteln der Suspension über Nacht ergab die SPME-Analyse eine Abreicherung des frei gelösten Pyrens um 97,6 ± 0,5% (gegenüber der Konzentration in einer wässrigen Referenzlösung ohne Sorbenzien). Unter gleichen Bedingungen tritt mit Hämatit ohne HS nur eine Abreicherung des Pyrens um 17 ± 5% ein (Blindwert). Das entspricht einem Sorptionskoeffizienten des Pyrens an unbeschichtetem Hämatit von $K_d \approx 20$.

Da im Versuch B wegen einer niedrigeren Hämatitkonzentration (nur 10 mg/L) nur eine 80%ige DOC-Entfernung gelang, fand der residuale DOC bei der Berechnung der Sorptionskoeffizienten für einen PAK an dem HS-Coating in Gleichung 44 Berücksichtigung:

$$K_{SOC} = \frac{1}{c_{SOC}} \cdot \left[\left(\frac{A^{St}}{A^{HS}} - 1 \right) - \left(K'_{DOC} c_{OC} + K'_{Hämatit} c_{OC} \right) \right] \qquad \textbf{Gleichung 44}$$

Die Sorptionskoeffizienten K'_{DOC} und $K'_{Hämatit}$ sind deshalb extra gekennzeichnet, weil sie, genau genommen, die Sorptionseigenschaften von Hämatit und gelöster Huminsäure *nach* dem Coating beschreiben. Diese Werte sind nicht direkt zugänglich. Deshalb wurden die entsprechenden Werte der Ausgangsmaterialien verwendet, was vermutlich zu einer Überbewertung der Sorptionswirkung beider Sorbenzien führt. Der mögliche Fehler für $\log K_{SOC}$ ist jedoch so gering (< 0,1), dass auf eine weitere Verfeinerung der Auswertung verzichtet wurde.

Tabelle 34 – Vergleich der K_{DOC}, K_{FOC} und K_{SOC}-Werte an 200 mg/L Roth-Huminsäure für neun weitere aromatische Verbindungen

PAK	log K_{ow}	logK_{DOC}	logK_{FOC} mit Fe^{3+} flockulierte HS als Sorbens	logK_{SOC}
Naphthalin	3,30	3,48	3,61	<3,3
Biphenyl	3,98	3,86	3,80	3,99
Diphenylmethan	4,14	3,91	3,86	3,92
Acenaphthen	3,92	4,00	4,02	3,99
Fluoren	4,18	4,15	4,11	4,15
Phenanthren	4,46	5,02	5,00	5,09
Fluoranthen	5,16	5,29	5,45	5,55
Pyren	5,18	5,39	5,62	5,70

Eine Erhöhung des pH-Wertes der Lösung von 4,5 auf 6,7 führte zu keiner sichtbaren Remobilisierung der Huminsäure und zu keiner signifikanten Veränderung der HOC-Konzentrationen in Lösung (± 10%). Das bedeutet, dass das Sorptionspotential der immobilisierten Huminsäure gegenüber den untersuchten HOC nur in geringem Maße vom pH-Wert der Wasserphase abhängig ist und das Coating auch bei für Grundwasser typischen pH-Werten um den Neutralbereich stabil bleibt.

Wesentlich ist für uns die Schlußfolgerung, dass das Huminstoff-Coating auf Hämatit kein geringeres, sondern sogar ein etwas höheres Sorptionspotential aufweist als gelöste Huminsäure. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Huminstoff-Bindungsformen sind allerdings gering, so dass eine weitergehende Interpretation eine zusätzliche Absicherung dieser Unterschiede erforderlich machen würde. Offenbar ist die Ausbildung hydrophober, sorptionsaktiver Bereiche im Huminstoffmolekül *keine* sterisch so anspruchsvolle Aufgabe, dass sie in HA-Flocken oder –Coatings nicht zu lösen wäre.

Diskussion:

Unter den in der Literatur angegebenen nicht invasiven, das Verteilungsgleichgewicht zwischen HOC und HS nicht störenden Bestimmungsmethoden für Sorptionskoeffizienten ([Kopinke 1999], [Laor 1995] und Zitate darin) wird neben der SPME die Fluoreszenzquenchtechnik (FQT) häufig benutzt. Diese wurde von einigen Forschern zum Vergleich K_{DOC} – K_{SOC} angewendet (vergleiche Abschnitt 2.5.4), mit konträrem Ergebnis zu unseren Studien. Darum sollen an dieser Stelle Vor- und Nachteile beider Methoden kurz diskutiert werden, um unser Ergebnis zu bewerten.

Die Grundlage der FQT ist die Auslöschung von Emissionslicht von Fluorophoren bei Wechselwirkung mit gelösten Polymeren. Die FQT bestimmt als rein optische Methode die Konzentration eines Analyten, wogegen die SPME Verteilungsgleichgewichte mißt, die durch die Aktivität des Analyten in den einzelnen Phasen bestimmt werden. Es werden einerseits also konzentrationsspezifische K-Werte, andererseits aktivitätsspezifische K-Werte erhalten.

In den vorliegenden Versuchen wurde darauf geachtet, dass der Aktivitätskoeffizient der Analyten in allen Lösungen annähernd gleich bleibt. Damit ist eine direkte Vergleichbarkeit zwischen flockulierter, adsorbierter und frei gelöster Huminstoffprobe gewährleistet.

Die Anwendung der FQT auf gelöste Huminstoffe kann hingegen mit Komplikationen behaftet sein (Korrektur des inneren Filtereffekts, Quenchung durch andere gelöste Stoffe, z.B. O_2, Annahme einer 100%igen Quencheffektivität, Destruktion des Analyten durch UV-Licht) [Tiller 1997], [Kumke 1994]. In der unlängst von Doll et al. veröffentlichten Arbeit lagen mit FQT bestimmte K_{DOC}-Werte von Phenanthren an den selben Huminsäuren systematisch um etwa eine Größenordnung über den mit SPME bestimmten Werten [Doll 1999]. Ein Grund für die Überschätzung des K_{DOC} durch die FQT mag darin liegen, dass Huminstoffkompartimente, die sich nicht in unmittelbarer Nachbarschaft des HOC befinden, noch immer in der Lage sind, emittiertes Licht der Fluorophore zu quenchen. Ein weiterer Nachteil der FQT besteht in der Beschränkung auf die Untersuchung gelöster Analyten. Sollen an Partikel oder Flocken sorbierte Fluorophore vermessen werden, macht sich eine Zentrifugation erforderlich, damit der nicht gebundene Anteil im Überstand gemessen werden kann. Während für den Analyten in Wasser oder in gelöster HA eine Direktmessung möglich ist, ist man zum Vergleich mit K_{SOC} und K_{FOC} genötigt, eine indirekte Analyse einzuführen (einschließlich aller Probleme mit der Quench-Korrektur). Die SPME hingegen mißt das

Verteilungsgewicht unkorriegiert und zwar nicht über die Konzentration, sondern über die Aktivitäten der PAK in den einzelnen Phasen. Die Aktivität eines hydrophoben Moleküls wird nur durch die unmittelbare Nachbarschaft von HS-Derivaten bestimmt.
Eine weitere Möglichkeit, die unterschiedlichen Befunde zu erklären, wäre ein Vergleich der Belegungsgrade des Hämatits mit Huminstoff in unseren Experimenten mit z.B. der Arbeit von Laor et al. [Laor 1998]. Unter der Annahme eines gleichmäßigen Oberflächenüberzugs und gleicher BET-Oberflächen in beiden Versuchen sollte der Belegungsgrad auch ein Maß für die Schichtdicke der Belegung sein. Bei besonders dicken Huminstoffschichten wird der Einfluß der geladenen Mineraloberfläche schwächer, und der Huminstoff liegt in einem Übergangszustand zu seiner gelösten Form vor. Hingegen stehen sehr dünne Belegungen in ihrer Konformation sicher noch stark unter dem elektrostatischen Einfluß der Mineraloberfläche und könnten daher niedrigere Sorptionsaffinitäten aufweisen. Wäre letzteres in Laors Versuchen der Fall, würde das den Fakt $K_{DOC} > K_{SOC}$ erklären. Eine graphische Ermittlung des Belegungsgrades in Laors Arbeit ergab einen Wert von ca. 15 mg OC/g Hämatit. Damit liegt dort sogar eine höhrere Belegung als in unseren Experimenten vor (6,7 bis 8 mg OC/g Hämatit). Dieser Umstand entkräftet obige Überlegung.

4.5.3. Schadstoffimmobilisierung im Säulenversuch

Im letzten Abschitt des Kapitels soll der Nachweis erbracht werden, dass die in Abschnitt 4.2.2 aufgebaute Huminstoffbarriere auch wirklich in der Lage ist, HOC zu retardieren.
Zu diesem Zweck wurden 100 ppb je Komponente des ROSITZ-Cocktails aus acetonischer Lösung (Tabelle 20) gemeinsam mit 200 mg/L NaN_3 zur Unterbindung biologischer Aktivität in Wasser gelöst und durch das Vorratsgefäß in Abbildung 13 über die Säulen gegeben. Die Fließgeschwindigkeit wurde wieder auf den Bereich von 2 bis 4 PV/d eingestellt. Dieser sehr langsame Durchsatz sollte, so weit wie möglich, die Einstellung von Sorptionsgleichgewichten bewirken. Die durchgebrochenen Analyten wurden am Säulenende mit SPE-Kartuschen diskontinuierlich aufgefangen. Die Kartuschen wurden mit Dichlormethan und deuteriertem Naphthalin als internem Standard extrahiert und über SIM-GC/MS ausgewertet. Um Sorptionsprozesse der HOC an anderen Stellen als an den Säulenpackungen weitestgehend zu minimieren, wurden die jeweiligen Werte am Säulenausgang auf aktuelle Parallelproben aus dem Vorratsgefäß bezogen, die über einen Bypass entnommen und auf die gleiche Weise behandelt wurden. In Abbildung 39 und Abbildung 40 ist das Durchbruchsverhalten von fünf der acht Komponenten des verwendeten Schadstoffcocktails aufgetragen.

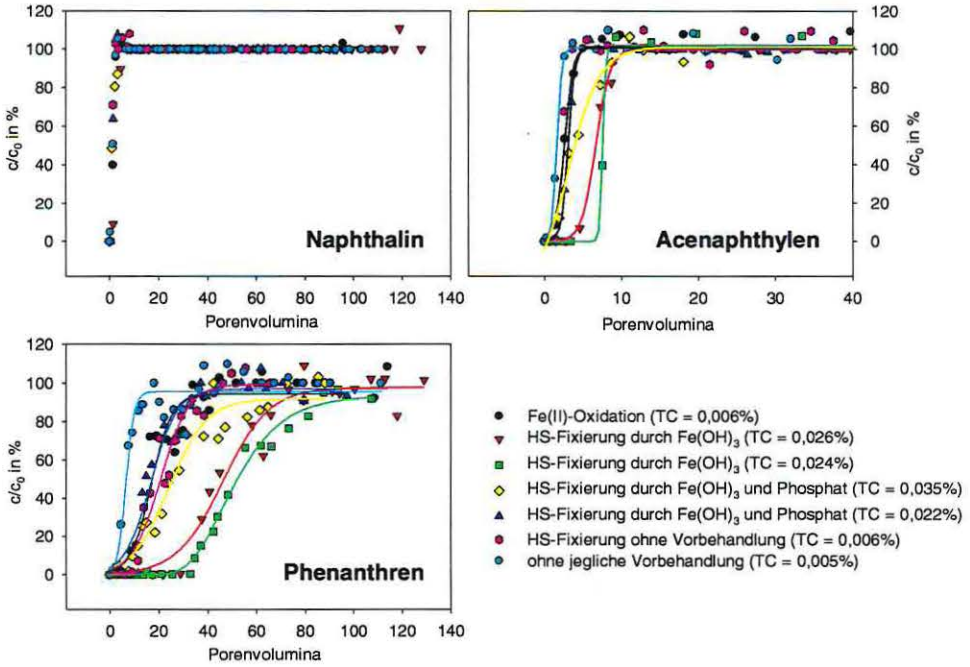


Abbildung 39 – Durchbruchsverhalten von drei HOC mit unterschiedlichen K_{OW}-Werten an einem Sand, der nach verschiedenen Verfahren mit einem Huminstoff beschichtet wurde

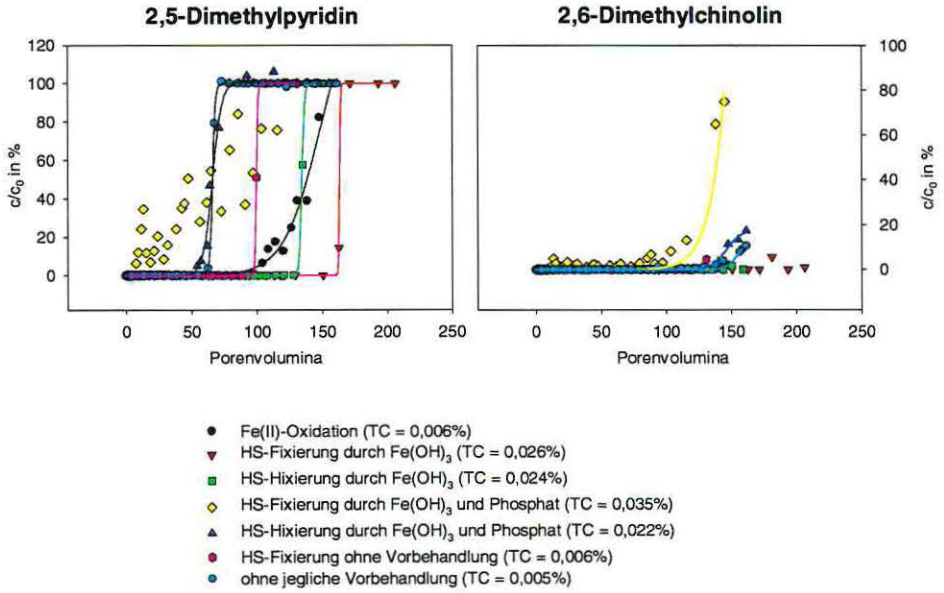


Abbildung 40 - Durchbruchsverhalten zweier hydrophober Stickstoffbasen an einem Sand, der nach verschiedenen Verfahren mit einem Huminstoff beschichtet wurde

In den Abbildungen wird mit c/c_0 die Durchbruchskonzentration der Analyten, bezogen auf die aktuelle Konzentration im Vorratsgefäß, über den ausgetauschten Porenvolumina an durch die Säulen durchgesetzter Lösung dargestellt. Der pH-Wert betrug während des gesamten Versuchs 6,5.

Wie zu erwarten, konnte für nicht reaktive HOC eine zunehmende Retardation an der Säule mit zunehmender Hydrophobie der Verbindung beobachtet werden. Nach Gleichung 10 in Abschnitt 2.2.2.2 kann der Retardationsfaktor R als Maß für die Schadstoffretardation berechnet werden. Da im Versuch die Fließgeschwindigkeiten annähernd konstant gehalten wurden, kann anstelle der linearen Fließgeschwindigkeiten $\bar{u}$ und $\bar{u}_i$ mit den ausgetauschten Porenvolumina für den 50%igen Durchbruch des Inert-Tracers $\overline{PV}^{50}_{Tracer}$ und der hydrophoben Verbindung $\overline{PV}^{50}_{HOC}$ gerechnet werden. Somit ergibt sich:

$$R_{HOC} = \frac{\overline{PV}^{50}_{HOC}}{\overline{PV}^{50}_{Tracer}} \qquad \textbf{Gleichung 45}$$

Die Einführung von R_{HOC} wird erforderlich, um die einzelnen Durchbrüche durch den Bezug auf den Inert-Tracer zu normieren. Die Retardationsfaktoren R für fünf von acht Analyten an den Sandsäulen mit unterschiedlicher Vorbehandlung sind in Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 35 - Retardationsfaktoren (R_{exp}) für fünf HOC im Vergleich zwischen Sandsäulen mit einem Huminstoff-Coating und ohne Vorbehandlung - Für eine detaillierte Beschreibung der Vorbehandlung siehe Abschnitt 3.1.4.2

Säule	Verfahren	Naphthalin	Acenaphthylen	Phenanthren	2,5-Dimethyl-pyridin	2,6-Dimethyl-chinolin
SI	Fe(II)-Oxidation	1,6	2,6	20	130	>189
SII	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch OH^-	2,9	6,7	43	152	>189
SIII	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch OH^-	n.d.	7,6	47	123	>189
SIV	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch Phosphat	2,0	4,0	35	ca.100	189,0
SV	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch Phosphat	1,7	3,1	18	75	>189
SVI	HS-Fixierung ohne Vorbehandlung	1,6	2,4	19	106	>189
SVII	ohne Vorbehandlung	1,6	1,7	6,6	67	>189

2,4,4-Trimethylcyclopentanon, 2,6-Dimethylphenol (beide nicht dargestellt) und Naphthalin zeigten keine signifikante Retardation gegenüber der Fließgeschwindigkeit des Inert-Tracers KNO_3. Für Tetrahydrothiophen konnten keine reproduzierbaren Werte erhalten werden. Diese Substanz erwies sich schon in Abschnitt 4.5.2 als reaktiv in bezug auf $Fe(OH)_3$-Niederschläge. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Acenaphthylen konnte maximal um den Faktor 8, die von Phenanthren maximal um den Faktor 47 gegenüber dem Inert-Tracer

verringert werden. 2,5-Dimethylpyridin wurde um den Faktor 152 retardiert. 2,6-Dimethylchinolin war bei Abbruch des Versuchs noch nicht bei allen Säulen durchgebrochen.

Bewertung der Ergebnisse:

Für HOC, die keine spezifischen Reaktionen an Mineraloberflächen eingehen, kann man alternativ wieder das Verteilungskonzept zugrunde legen. Nach Gleichung 24 und Gleichung 10 lassen sich die Retardationsfaktoren auch aus den K_{OC}-Werten ableiten. Als $\log K_{FOC}$-Werte wurden die unter Abschnitt 4.5.2 ermittleten Angaben für Naphthalin (3,45), für Acenaphthylen (4,18) und für Phenanthren (4,68), für die Porosität 0,356, für die Dichte des durchströmten Mediums (1,695 kg/L) und Tabelle 31 für den Gehalt an OC in den Säulen verwendet.

Tabelle 36 – Retardationsfaktoren (R_{ber}) für drei HOC berechnet aus den K_{OC}-Werten der Verbindungen und dem OC-Gehalt der Sande im Vergleich zwischen Sandsäulen mit einem Huminstoff-Coating und ohne Vorbehandlung

Säule	Verfahren	Naphthalin	Acenaphthylen	Phenanthren
SI	Fe(II)-Oxidation	1,8	5,3	14,7
SII	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch OH^-	4,5	19,7	60,3
SIII	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch OH^-	4,2	18,3	55,7
SIV	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch Phosphat	5,7	26,2	80,8
SV	Fällung von $Fe(OH)_3$ durch Phosphat	4,0	16,9	51,1
SVI	HS-Fixierung ohne Vorbehandlung	1,8	5,3	14,7
SVII	ohne Vorbehandlung	1,7	4,6	12,4

Die Ergebnisse für R_{exp} und R_{ber} werden auf zweierlei Weise miteinander verglichen.

4.5.3.1. Vergleich von Retardationsfaktoren zwischen den einzelnen Huminstoff-beschichtungsverfahren:

Am Beispiel von Phenanthren, einer Verbindung, deren Retardation ausschließlich auf hydrophobe Wechselwirkungen zurückgeht, werden folgende Beobachtungen beschrieben:

Die Verbindung zeigte an einem Ultaschall-gereinigten Quarzsand nur geringe Retardation ($R_{exp} \approx 7$). Wurden die Sandsäulen direkt mit Huminsäure beschichtet, gleichwohl bei der nicht gelungenen Vorbehandlung des Sandes durch den Versuch einer Fe(II)-Oxidation, stieg R_{exp} auf etwa 19. Diese Erhöhung ist beachtlich, da hier keine signifikante Erhöhung des Kohlenstoffgehalts gegenüber der unbehandelten Probe nachgewiesen werden konnte. Wurde $Fe(OH)_3$ in situ durch NaOH-Lösung (Verfahren II) oder Phosphatpuffer (Verfahren III) in

den Säulen gefällt, konnte der Kohlenstoffgehalt der Sande auf Werte zwischen 0,022% und 0,035% gebracht werden (vergleiche Tabelle 27). Nach dem Verteilungskonzept sollte eine Erhöhung des OC-Gehalts eine deutliche Phenanthrenretardation bewirken (Tabelle 36). Tatsächlich wurde diese aber nur für die nach Verfahren II vorbehandelten Säulen beobachtet. Bei einer Vorbehandlung mit Phosphat wurde, trotz des höchsten OC-Gehalts (Säule IV, TC = 0,035%) ein schneller Durchbruch verzeichnet. Im Parallelversuch (Säule V, TC = 0,022%) konnte gar keine Erhöhung der HOC-Retardierung gegenüber Säulen ohne Vorbehandlung festgestellt werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt liegen noch keine weiteren Bestätigungen dieser Ergebnisse vor. Es ist jedoch zu vermuten, dass nicht nur die Menge, sondern auch die Art, wie der OC im Aquifer gebunden ist, den Verteilungswert K_d des HOC zwischen fester und flüssiger Phase bestimmt (Kapitel 6).

Für 2,5-Dimethylpyridin sind die beschriebenen Beobachtungen noch ausgeprägter.
Allerdings können hydrophobe Wechselwirkungen hier einen frühen Durchbruch, bei gleichzeitigem hohen OC-Gehalt, nicht allein erklären, denn der K_{OW} ($\log K_{OW}$ = 1,8) ist deutlich kleiner als der von Phenanthren (log K_{OW} = 4,46). Die Stickstoffbasen 2,5-Dimethylpyridin (pK_a = 6,43[1]) und 2,6-Dimethylchinolin (pK_a = 5,46[1]) sind zu spezifischen Wechselwikungen mit der Mineralmatrix befähigt [Laird 1999], [Chorover 1999]. Die protonierte Form ist in der Lage, via Protonenaustausch an silikatische Strukturen zu binden. Im pH-Arbeitsbereich um 6,4 liegen beide Basen zu einem substanziellen Anteil in protonierter Form vor. Sie sollten deshalb ebenso von negativ geladenen Silikatoberflächen retardiert werden (R_{exp} = 67 für die nicht vorbehandelte Quarzsandsäule VII) wie auch mit Huminstoffen spezifisch wechselwirken. Darüber hinaus kann die deprotonierte Form durch einen Ligandenaustausch an $Fe(OH)_3$-Oberflächen binden. So beträgt die Komplexbildungskonstante für Fe(III)-Komplexe mit dem chemisch ähnlichen 8-Chinolinol logK = 22,23 [Dean 1992]. Unter der Annahme ähnlich starker Wechselwirkungen bei Oberflächenkomplexen mit adsorbiertem Fe(III) wird die erhöhte Retardation nach jedweder Fe(III)-Vorbehandlung verständlich. Wieder zeigt sich bei einem Vergleich zwischen den Säulen II/III und Säulen IV/V, dass bei vergleichbarem OC-Gehalt der Sande die Säulen mit einer Phosphatvorbehandlung einen früheren HOC-Durchbruch zeigen als nach einer Fällung mir NaOH-Lösung. Die Phosphat-behandelten Säulen verlieren sogar, trotz höherer Fe- und OC-Gehalte (Tabelle 26, Tabelle 27) ihre verstärkt retardierende Wirkung. Ähnliches läßt sich auch für Dimethylchinolin voraussagen, denn die Säule mit der schlechtesten Retardation ist wiederum eine Säule mit Phosphatvorbehandlung ($D_{50\%}$ nach 189 PV). Da nach dem Durchsatz von 120 Porenvolumina in sechs der sieben Säulen noch immer kein Durchbruch zu verzeichnen war, wurde das Experiment hier abgebrochen.

---

[1] pK_a der protonierten Form RNH^+

Eine mechanistische Begründung für eine verringerte Sorption in Gegenwart von Phosphat mag darin liegen, dass schwerlösliche Komplexe des Phosphats mit $Fe(OH)_3$/ FeOOH-Oberflächengruppen eine Bildung von Komplexen mit anderen Liganden blockieren. Für HOC, die jedoch nicht zu spezifischen Wechselwirkungen mit der Säulenmatrix befähigt sind, kann dieser Mechanismus nicht als Erklärung dienen.

4.5.3.2. Vergleich zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Retardationsfaktor

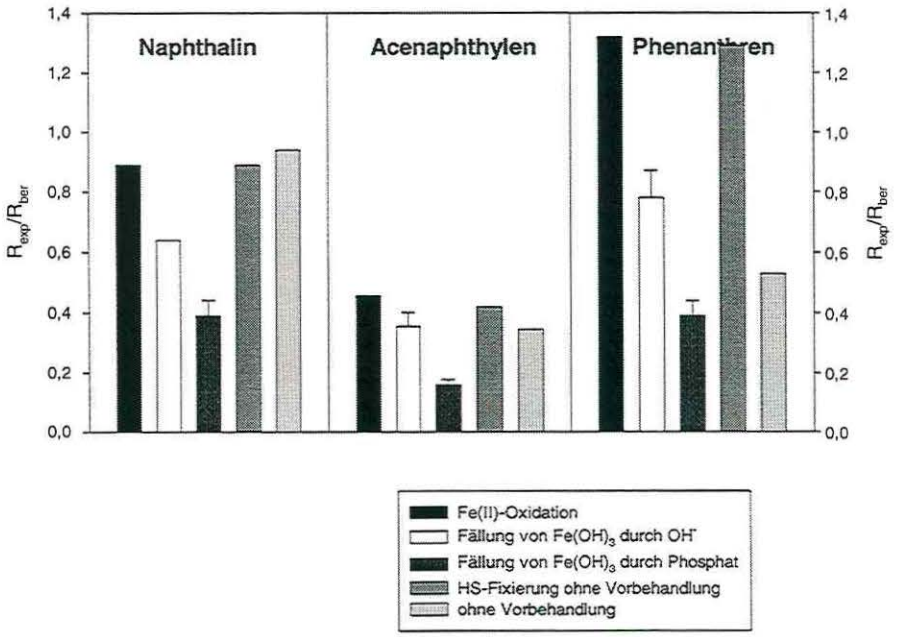


Abbildung 41 - Vergleich zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Retardationsfaktor bei verschiedenen Vorbehandlungsverfahren zur Huminstoffbeschichtung von Sand II US

Abbildung 41 setzt die in Tabelle 35 ermittelten, experimentell bestimmten Retardationsfaktoren in Relation zu den aus den K_{OC}-Werten und OC-Gehalten berechneten Retardationsfaktoren (Tabelle 36).

Für die Messungen an Säulen mit niedrigem OC-Gehalt (ohne Vorbehandlung, HS direkt beschichtet, Fe(II)-Oxidation) ergeben sich für R_{exp}/R_{ber} im Rahmen der experimentellen Bedingungen Werte von etwa 1 für jene HOC, die nicht zu spezifischen Wechselwirkungen mit der Mineralmatrix befähigt sind (Naphthalin, Phenanthren). Acenaphthylen, welches an Mineraloberflächen reagiert, liefert dagegen $R_{exp}/R_{ber} \ll 1$. Bei hohem OC-Gehalt liegen alle Quotienten R_{exp}/R_{ber} deutlich unter 1. Besonders deutlich ist diese Diskrepanz für die Säulen mit $Fe(OH)_3$/ Phosphat - Vorbehandlung. $R_{exp} < R_{ber}$ belegt, dass eine Sorption an Mineraloberflächen gegenüber einer hydrophoben Sorption am Säulen-OC nur eine

untergeordnete Rolle spielt, da sich eine Mineralsorption nur in positiver Weise auf R_{exp} niederschlagen kann. Aus $R_{exp} < R_{ber}$ muß geschlossen werden, dass die durch Säulenversuche ermittelten K_{OC}-Werte kleiner sind als die durch Batch-Experimente ermittelten K_{OC}-Werte. Die naheliegende Vermutung, dass Sorptionsgleichgewichte zwischen HOC und Huminstoff nicht eingestellt sind, trifft nicht zu. Entscheidend für eine vollständige Sorption der HOC ist die Kontaktzeit zwischen Säulenmaterial und mobiler Phase, die noch nahezu c_0 enthält. Bei einer mittleren Fließgeschwindigkeit von 2 – 4 Porenvolumina pro Tag und der beschriebenen Dimensionierung der Säulen ist diese ausreichend groß, um eine hydrophobe Verbindung vollständig aus der mobilen Phase abzureichern (vergleiche Abbildung 39). Eine Diffusion innerhalb der organischen Substanz sollte ebenfalls nicht limitierend auf die Sorptionsstärke wirken, da die Huminstoff-Beschichtung des unporösen Sandes nur äußerlich erfolgte.

Zu annähernd identischem Ergebnis kommen Holmen und Gschwend bei der Durchführung von Säulenexperimenten mit drei naturbelassenen Sanden [Holmen 1997]. Die gemessenen Säulen-K_d-Werte waren dort 2 bis 20 mal geringer als die aus $K_{OC}*f_{OC}$ berechneten K_d-Werte (f_{OC} 0,05 – 0,1%). Dabei agieren sie mit berechneten K_{OC}-Werten. Sie befinden ebenfalls, dass Säulen mit höherem f_{OC} nicht proportional höhere Retardationsfaktoren aufweisen. Holmen und Gschwend interpretieren diese Tatsache mit einer nur teilweisen Verfügbarkeit des OC in der Säule. Sie argumentieren, dass in Goethit diagenetisch eingeschlossener OC für eine HOC-Sorption nicht mehr zur Verfügung steht. Bei Batch-Bestimmungen werden die Goethitummantellungen teilweise zerrissen. Um diese Hypothese zu stützen, bestimmten sie K_{OC}-Werte an den selben Sanden zum Vergleich im Batch-Verfahren. Es konnten deutlich höhere K_{OC}-Werte bestimmt werden. Jedoch betrugen auch diese nur zwischen 70 und 80% der berechneten Werte der verwendeten $\log K_{OC}$-$\log K_{OW}$-Beziehung. In diesen Versuchen wurde mit frischen Fällungen gearbeitet. Trotzdem wurden vergleichbare Resultate erzielt.

Unaufgeklärt bleibt die Rolle adsorbierten Phosphats nach einer HS-Immobilisierung für eine deutliche Verringerung der K_{OC}-Werte im Vergleich zu Huminstoffflockulaten mit gleichem oder niedrigerem OC-Gehalt, die nur durch Hydroxid gefällt wurden (vergleiche Abschnitt 3.1.4.2). Sollte sich dieses Versuchsergebnis in weiteren Messungen bestätigen, muß die Wirkung anderer Anionen, die schwer lösliche Oberflächenkomplexe mit $Fe(OH)_3$ bilden können, bezüglich einer HOC-Sorption an Huminstoff-haltigen Flockulaten untersucht werden.

Auch andere Forscher kamen zu dem Ergebnis, dass der mineralische Träger den Verteilungswert der HOC-Sorption am sorbierten HS beeinflußt. Murphy et al. finden z.B. in Batch-Versuchen mit drei HOC (darunter Anthracen) bei gleichem f_{OC} an Hämatit eine etwa doppelt so hohe Sorption wie an Kaolinit [Murphy 1990].

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Grundlagen für ein In-situ-Verfahren zur Reinigung HOC-kontaminierter Grundwässer geschaffen. Das Prinzip des Verfahrens besteht in der Nutzung starker Assoziationen von hydrophoben Verbindungen zu Huminstoffen in sorbierter Form. Des weiteren wird eine retardierende Wirkung sauer reagierender Mineraloberflächen gegenüber heterocyclischen N-Basen ausgenutzt.

Die meisten silikatischen Oberflächen sind in neutraler wäßriger Lösung negativ geladen. Da als ein Mechanismus der Huminstoffsorption an Mineralen ein Ligandenaustausch verantwortlich gemacht wird, macht sich zum Aufbau einer In-situ-Huminstoffbarriere in Form eines permeablen, reaktiven Raumes im Untergrund eine Imprägnierung der Mineraloberflächen des Aquifers erforderlich. Diese kann durch mehrere Fe(II)- als auch Fe(III) oder Al-Salze geschehen, da diese als Lewis-Säuren an den Kontaktflächen ihrer schwer löslichen Präzipitate zum Wasser bei pH 6-7 positive Oberflächenladungen aufweisen und Humat-Anionen und Silikate miteinander verbrücken.

Um eine Imprägnierung zu erreichen, können entweder die reduzierten Oberflächen des kontaminierten Aquifers aufoxidiert werden (Die Oberflächen solcher Aquifers bestehen oft zu einem wesentlichen Anteil aus Fe(II)- und Mn(II)-Carbonaten und Sulfiden, welche nach der Oxidation als besonders sorptionsaktive frische Fe(III)- bzw Mn(III/IV)-Hydroxide vorliegen.), oder der Vermittlerniederschlag zwischen Mineraloberfläche und HS wird extern eingebracht (z.B. $Fe(OH)_3$). In einem zweiten Schritt werden kohlestämmige Huminstoffe, die bereits im Technikumsmaßstab für diesen Zweck produziert werden, an den imprägnierten Sanden immobilisiert. Ein so erzeugter reaktiver/sorptionsaktiver Bereich im Aquifer führt zu einer starken Retardation von HOC gegenüber dem Grundwasserstrom. Da Fe(III) unter den reduzierenden Bedingungen in einem kontaminierten Aquifer nicht stabil ist, wird als Endprodukt eine milieustabile, unlösliche Fe(II)-Humat Barriere angestrebt. Durch das Verfahren wird eine Erhöhung der Aufenthaltszeit von Schadstoffen im behandelten Bereich des Aquifers erreicht. Dieser Effekt sollte einen positiven Einfluß auf eine biologische Umsetzung bzw. irreversible Festlegung der Verbindung nehmen.

Vergleichende Untersuchungen zum Sorptionsverhalten imprägnierter Sande zeigten eine signifikante Erhöhung der Huminstoffsorption gegenüber unbehandelten Sanden. Unter oxischen Bedingungen wurden die besten Ergebnisse mit $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ als Oberflächenbeschichtung erzielt. Unter für einen kontaminierten Aquifer typischen Oberflächenverbindungen sorbieren äquimolare Mengen $Fe_3(PO_4)_2$ und $Ca_3(PO_4)_2$ eine kohlestämmige Huminsäure mit annähernd gleicher Effizienz wie $Fe(OH)_3$. $FeCO_3$ sorbiert die HA nur zu 25% bezogen auf $Fe(OH)_3$ und bindet darüber hinaus die HA nur reversibel. Mit FeS konnten nur < 5% der HA entfernt werden. Die Sorption der selben Salze an einem Quarzsand führte nur im Falle der Fe(II)-salze zu einer Belegung der Oberflächen. Schwer

lösliche Ca-Salze haben offenbar zu schwache verbrückende Eigenschaften, um eine stabile Verbindung mit Silikatoberflächen einzugehen. Aus der Kombination beider Sorptionsexperimente kristallisierte sich $Fe_3(PO_4)_2$ als optimaler Vermittlerniederschlag heraus, der einerseits Huminstoffe zu fixieren in der Lage ist, und andererseits an Sandoberflächen irreversibel haftet. Bei einer Oxidation entsteht aus ihm $Fe(OH)_3$, welches ebenfalls Huminstoffe bindet.

Die Huminstoffsorption an imprägnierten Sandoberflächen steigt mit dem Beladungsgrad des Sandes mit Vermittlerniederschlag. Letzterer ist seinerseits abhängig vom pH-Wert. Bei pH-Werten, die größer als der isoelektrische Punkt (pH_{zpc}) des Vermittlerniederschlags sind, verhindert eine elektrostatische Abstoßung die Sorption. Bei $pH < pH_{zpc}$ steigt die sorbierte Menge an Vermittlerniederschlag mit sinkendem pH-Wert bis eine zunehmende Auflösung des Salzes diesen Prozess überlagert. Für $Fe(OH)_3$ resultiert ein Maximum in der Oberflächenbelegung bei pH-Werten zwischen 6 und 8.

Für die Höhe des Belegungsgrades mit Vermittlerniederschlägen wurde für Limonit, Kaolinit, Kalksand und einen Sand mit oxidierter Oberfläche gezeigt, dass die spezifische Oberfläche des anhaftenden Feinstkorns maßgeblich für die HS-Sorption ist und nicht dessen chemische Konstitution. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass ein Aquifer, dessen Material einen signifikanten Feinstkornanteil besitzt, nicht mit einem Vermittlerniederschlag imprägniert werden muß.
Ein Vergleich zur Belegung eines Sandes mit $Fe(OH)_3$ zwischen einer oberflächenspezifischen Methode (ESCA) und einer Absolutmethode (ICP-AES) zeigte einen Anstieg der absoluten Oberflächenbelegung im Kontrast zu konstantem Platzbedarf des Vermittlerniederschlags bei mehrfach wiederholter Beschichtung. Sandoberflächen werden nicht vollständig mit $Fe(OH)_3$ ummantelt. Bindungsstellen für $Fe(OH)_3$ auf der Oberfläche sind limitiert.

In einer umfangreichen Korrelationsanalyse wurde das Sorptionsverhalten von 11 Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft an einem Referenzton in Beziehung zu ihrer Struktur gesetzt. Hintergrund dieser Analyse war herauszufinden, welche Struktureigenschaften von Huminstoffen eine Fixierung von organischem Kohlenstoff (OC) an Mineraloberflächen begünstigen. Es stellte sich heraus, dass nicht eine besonders hohe Anzahl von Carboxylatgruppen im Huminstoff für eine höhere OC-Fixierung erforderlich ist (Ligandenaustausch). Vielmehr ist ein hohes Molekulargewicht des Huminstoffs vonnöten, um eine hohe OC-Fixierung am Mineral zu erwirken. Die maximale Belegung mit OC korreliert, im Kontrast zu Literaturbefunden, nicht mit der Polarität und dem Aromatengehalt der Huminsäuren. Jedoch bestimmen diese Regressoren die Affinität zur Mineraloberfläche. Für die 11 Huminstoffe wurde eine unterschiedlich starke Adsorptions-Desorptions-Hysterese

gefunden. Das Ausmaß der Hysterese korreliert wiederum mit steigendem Molekulargewicht des einmal adsorbierten Huminstoffs. Die erzielten Maximalbelegungen variierten zwischen Humin- und Fulvinsäureisolaten unterschiedlichster Herkunft insgesamt nur um einen Faktor 3.

Untersuchungen der Stabilität einer $Fe(OH)_3$-Huminstoffbeschichtung eines Sandes gegen Mobilisierung unter Fe(III)-reduzierenden Bedingungen zeigten eine Abhängigkeit gegenüber Phosphat. Bei mikrobiologisch mediierter Reduktion von Fe(III) wird bei Anwesenheit von Phosphat bei pH 6,5 kein Fe mobilisiert. Sehr wahrscheinlich gehen dabei auch adsorbierte Huminstoffe nicht wieder in Lösung. Es wird postuliert, dass andere im Grundwasser vorkommende Anionen die gleiche inhibierende Wirkung auf eine reduktive Rücklösung von Fe haben, wenn sie mit Fe(II)-Ionen schwer lösliche Präzipitate bilden. Bei Abwesenheit von Phosphat gehen Fe(II)-Ionen des Coatings in Lösung. Der Effekt ist allerdings geringer als erwartet. Eine Remobilisierung des Huminstoffs wurde dabei nicht beobachtet. Eine signifikante Mobilisierung von adsorbierten Huminstoffen durch die Reduktion von Fe(III) in Gegenwart von Phosphat konnte nicht festgestellt werden.

Zur Untersuchung der Bildung gebundener Reste zwischen PAK und Huminstoffen auf rein chemischem, abiotischem Wege wurden Langzeitversuche durchgeführt. Unter sterilen Bedingungen und unter Ausschluß von Sauerstoff wurden dazu sechs ^{14}C-markierte PAK unterschiedlicher Reaktivität in Ampullen eingeschlossen und nach unterschiedlichen Kontaktzeiten (bis zu 6 Monaten) analysiert. Wenig reaktive PAK, wie Naphthalin oder Dihydroanthracen, gehen unter diesen Bedingungen keine irreversiblen Bindungen mit Huminstoffen ein. Reaktive PAK wie 9-Methylanthracen und Acenaphthylen bilden in sehr langsamer Reaktion auf rein chemischem Wege gebundene Reste in Höhe von bis zu 10% ihrer Ausgangskonzentration. Die Bildung gebundener Reste wird nicht durch eine limitierte Anzahl reaktiver Bindungsplätze im Huminstoff bestimmt. Bei Sorptionsprozessen haben Huminstoffe eine ambivalente Wirkung. Neben ihrer Funktion als Reaktionspartner üben sie eine Schutzfunktion aus, die PAK vor Oligomerisierung und Sorption an Mineraloberflächen bewahrt.

Ein Vergleich der Sorption gelöster und partikulärer Huminstoffe erbrachte, entgegen Literaturbefunden, den Beleg, dass Huminstoffe im flockulierten oder sorbierten Zustand ihr Sorptionsvermögen gegenüber hydrophoben Verbindungen gegenüber gelösten Huminstoffen uneingeschränkt behalten. Dieses Ergebnis ist für einen Anwendungsfall in situ von besonderer Bedeutung, da demnach das Sorptionsvermögen des Huminstoffs vollständig erhalten bleibt.

Schließlich wurden mit einem Ultraschall-gewaschenen Modellsand Säulenversuche zur In-situ-Immobilisierung von HOC durchgeführt. Der Aufbau einer Huminstoffbarriere geschah durch Fällung von $Fe(OH)_3$ auf den Oberflächen des Sandes unter teilweiser Ausnutzung des Zwischenkornvolumens. Auf diese Weise konnten maximal 350 mg OC/ kg Sand stabil immobilisiert werden, ohne das das Fließverhalten der Lösungen in den Säulen verändert wurde. Durch Anwendung unterschiedlicher Verfahren zum Aufbau der Barriere konnten im besten Fall eine Retardierung der Ausbreitung folgender Schadstoffe gegenüber dem Grundwasserstrom erreicht werden: Naphthalin: um Faktor 3, Acenaphthylen: um Faktor 8, Phenanthren um Faktor 47, 2,5-Dimethylpyridin um Faktor 152 und 2,6-Dimethylchinolin um Faktor > 189. Diese Werte gelten für ein „worst case scenario", da eine gewaschene Sandfraktion ohne sorptionsaktiven Feinstkornanteil benutzt wurde. Im Realfall sind deutlich höhere Retardationsfaktoren zu erwarten.

Die durch Säulenversuche bestimmten Retardationsfaktoren sind deutlich kleiner als nach den Ergebnissen von Batch-Versuchen zu erwarten wäre. Anscheinend ist im Säulenverfahren der enthaltende OC nur partiell verfügbar. Gestützt wird diese These durch die Beobachtung, dass die Verfügbarkeit des OC von der Art der Immobilisierung beeinflußt wird. So führten durch eine Eisen(III)/Phosphatbehandlung immobilisierte Huminstoffe zu deutlich schlechterer Retardation von HOC als durch Eisen(III)/ Hydroxid festgelegte Huminstoffe, obwohl die OC-Gehalte der Säulen vergleichbar hoch waren.

6. Ausblick

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode ist nicht in der Lage, hydrophile und mäßig hydrophobe Schadstoffe in einem Grundwasserfluß zu retardieren. Gerade diese Verbinungen machen im Falle einer Kontamination aber das Gros des mobilen OC aus. Da sehr hydrophobe Verbindungen i.A. mikrobiologisch schwerer angeifbar sind, erscheint eine Kombination aus „Huminstoffbarriere" und „biologischer Behandlung" sehr erstrebenswert.

Die erreichten OC-Gehalte in den Versuchen sind nicht zufriedenstellend. Sie gehen auf eine zu geringe $Fe(OH)_3$-Präzipitation im Zwischenkornvolumen des verwendeten Sandes zurück. Da als Modell eine gewaschene Siebfraktion eines Mittelsandes mit geringer Dispersivität gewählt wurde, sind für einen realen Aquifersand mit hoherer Dispersivität auch höhere Belegungsgrade zu erwarten.

Eine Variante, Fe(II)-Humat-präzipitate aus einer einzigen Lösung auszufällen, bestünde in der Maskierung von Fe(III) durch Citrat. Im Zuge einer sukzessiven Citrat-Konzentrationsabnahme wird das Löslichkeitsprodukt von $Fe(OH)_3$ unterschritten. Fe(III) dient gleichzeitig als Elektronenakzeptor. Bei Anwesenheit von Präzipitat-bildenden Anionen entstehen in beliebiger Menge Fe(II)-salze, die Huminstoffe in situ sorbieren.

Anhand von weiteren Anionen wie CO_3^{2-} oder S^{2-} sollte überprüft werden, ob das für Phosphat erhaltene Ergebnis verallgemeineriungsfähig ist, insbesondere, ob die Bildung von

Oberflächenkomplexen von HCO_3^- mit $Fe(OH)_3$ eine Reduktion des Eisens auf der Mineraloberfläche ebenso fördert wie im Falle des Phosphats (Abschnitt 4.4).
In Kapitel 4.5.3 konnte anhand von sieben Säulen gezeigt werden, dass die Retardation von HOC von der Art abhängt, in welcher der HS sorbiert vorliegt. In weiteren Versuchen an mehreren Matrizes (verschiedene Sande und Fe(II,III)-Präzipitate) sollte die Rolle aufgeklärt werden, die die Form des OC-Immobilisats für die HOC-Retardierung spielt. Dabei sollte das hydraulische Verhalten der Säulen während des gesamten Versuchs hinsichtlich k_f-Wert, Dispersivität und effektiver Porsität kontrolliert werden.

7. Literaturverzeichnis

Arctech Inc. (1998): Humasorb™: Multi Purpose Adsorber for Simultaneous Cleanup of Toxic Organics, Heavy Metals and Radionnuclides, Arctech, Inc., Chantilly, VA, Product Informations

Atkins, P.W. (1990): Physikalische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim

Avena, M.J., Koopal, L.K. (1998): Desorption of Humic Acids from an Iron Oxide Surface, *Environmental Sicence and Technology,* **32**, 2572-2577

Baham, J., Sposito, G. (1994): Adsorption of Dissolved Organic Carbon Extracted from Sewage Sludge on Montmorillonite and Kaolinite in the Presence of Metal Ions, *Journal of Environmental Quality,* **23**, 147-153

Baker, J.R., Mihelcic, J.R., Luehrs, D.C., Hickey, J.P. (1997): Evaluation of Estimation Methods for Organic Carbon Normalized Sorption Coefficients, *Water Environment Research,* **69**, 136-145

Balcke, G.U. (1996): Studies Concerning the Transport Mechanism of Dissolved Organic Matter Across Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Using Two Selected Organic Ions, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, Institut für Analytische Chemie

Ball, W.P., Roberts, P.V. (1991): Long-term Sorption of Halogenated Organic Chemicals by Aquifer Material. 2. Intraparticle Diffusion, *Environmental Science and Technology,* **25**, 1237-1249

Beauman, J.A., Howard, P.H. (1996): Physprop Database, Syracuse, NY, USA, Syracuse Research Corporation

Bhandari, A., Noval, J.T., Berry, D.F. (1996): Binding of 4-Monochlorphenol to Soil, *Environmental Science and Technology,* **30**(7), 2305-2311

Bilkenroth, K.-D., et al. (1993): Verfahren zur Abdichtung von flüssigkeitsdurchlässigen Bodenschichten oder Klüften und Spalten unter oder neben Kontaminationsherden, Patent DE4216473C2

Bollag, J.-M. (1999): Effect of Humic Constituents on the Transformation of Chlorinated Phenols and Anilines in the Presence of Oxidoreductive Enzymes or Birnessite, *Environmental Science & Technology,* **33**(12), 2028-2034

Bradley, P.M., Chapelle, F.R., Lovley, D.R. (1998): Humic Acids as Electron Acceptors for Anaerobic Microbial Oxidation of Vinyl Chloride and Dichlorethene, *Applied Environmental Microbiology,* **64**(8), 3102-3105

Brusseau, M.L., Roa, P.S.C. (1989): The Influence of Sorbate-Organic Matter Interactions on Sorption Nonequilibrium, Chemosphere, **18**(9-10), 1691-1706

Brusseau, M.L., Jessup, R.E, Suresh, P., Rao, C. (1991): Nonequilibrium Sorption of Organic Chemicals: Elucidation of Rate-Limiting Processes, *Envrironmental Science and Technology,* **25**, 134-142

Brusseau, M.L. (1993): Using QSAR to Evaluate Phenomenological Models for Sorption of Organic Compounds by Soil, *Environmental Toxicology and Chemistry,* **12**, 1835-1846

Caroll, K.M., Harkness, M.R., Bracco, A.A., Balcarcel, R.R. (1994): Application of a Permeant Polymer Diffusional Model to the Desorption of Polychlorinated Biphenyls from Hudson River Sediments, *Environmental Science and Technology,* **28**, 253-258

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, *Environmental Science and Technology,* **31**, 1630-1635

Chin, Y.-P., Aiken, G., O'Loughlin, E. (1994): Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances, *Environmental Science and Technology,* **28**, 1853-1858

Chiou, C.T., et al (1979): A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds, *Science,* **206**, 831-832

Chiou, C.T., Kile, D.E., Brinton, T.I., Malcolm, R.L., Leenheer, J.A. (1987): Comparison of Water Solubility Enhancement of Organic Solutes by Aquatic Humic Materials and Commercial Humic Acids, *Environmental Science and Technology,* **21**, 1231-1234

Chorover, J., Amistadi, M.K., Burgos, W.D., Hatcher, P.G. (1999): Quinoline Sorption on Kaolinite-Humic Acid Complexes, *Soil Sci. Soc. Am.J.,* **63**(4), 850-865

Davies, G., Ghabbour, E.A. (1998): Humic Substances, Structures, Properties, and Uses, The Royal Chemicale Society, Cambridge

Davis, J.A., Leckie, J.O. (1976): *Environmental Science and Technology,* **12**, 1309-1313, zit. in [Morel 1993]

Davis, J.A., Gloor, R. (1981): Adsorption of Dissolved Organics in Lake Water by Aluminum Oxide: Effect of Molecular Weight, *Environmental Science and Technology,* **15**, 1223-1229

Davis, J.A. (1982): Adsorption of Natural Dissolved Organic Matter at the Oxide/ Water Interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **46**, 2381-2393

Davis, J.A. (1984): Complexation of Trace Metals by Adsorbed Natural Organic Matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **48**, 679-691

Dean, J.A. (1992): Lange's Handbook of Chemistry, 14. Edition, McGraw-Hill Inc.

DeJonge, H., Mittelmeijer-Hazeleger, M.C. (1996): Adsorption of CO_2 and N_2 on Soil Organic Matter: Nature of Porosity, Surface Area, and Diffusion Mechanism, *Environmental Science and Technology,* **30**, 408-413

DFG (1995): Protokoll zum Herbsttreffen des DFG-Schwerpunktes "Refraktäre Organische Säuren in Gewässern"

Doll, T.E., Frimmel, F.H., Kumke, M.U., Ohlenbusch, G. (1999): Interaction between Natural Organic Matter (NOM) and Polycyclic Aromatic Compounds (PAC) - Comparison of Fluorescence Quenching and Solid Phase Micro Extraction (SPME), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry,* **264**, 313-319

Dunnivant, F.M., Schwarzenbach, R., Macalady, D.L. (1992): Reduction of Substituted Nitrobenzenes in Aqueous Solutions Containing NOM, *Environmental Science and Technology,* **26**, 2133-2145

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

Farrell, J., Reinhard, M. (1994): Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments, and Soil under Unsaturated Conditions: 2. Kinetics, *Environmental Science and Technology,* **28**(1), 63-72

Freeze, R.A., Cherry, J.A. (1979): Groundwater, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.

Fritsche, W. (1998): Umweltmikrobiologie, Gustav Fischer Verlag, Jena

Fuchs, F., Heidt, A. (1994): Application of Hydrophilic Interaction Chromatography (HIC) in Water Analysis, *Acta Hydrochimica & Hydrobiologica,* **22**(3), 121-129

Gauthier, T.D., Seitz, W.R., Grant, C.L. (1987): Effects of Structural and Compositional Variations of Dissolved Humic Materials on Pyrene Koc Values, *Environmentel Science and Technology,* **21**, 1162-1166

Georgi, A. (1997): Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen, Dissertation, Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie

Gießl, H. (1999): DOM-Flocculation: A Suitable Approach for Separating Free and DOM-Bound Herbicides?, *Enviromental Science & Pollut. Research,* **6**(2), 77-82

Goss, K.-U., Eisenreich, S.J. (1996): Adsorption of VOCs from the Gas Phase to Different Minerals and a Mineral Mixture, *Environmental Science and Technology,* **30**, 2135-2142

Grathwohl, P., Pyka, W., Merkel, P. (1994): Desorption of Organic Pollutants (PAHs) from Contaminated Aquifer Material, in Stauffer D.: Transport and Reactive Processes in Aquifers, Balkema, Rotterdam

Grathwohl, P. (1998): Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/ Desorption and Dissolution Kinetics, Kluwer Academic Publishers, Boston

Grubb, D.G., Sitar, N. (1994): Evaluation of In-Situ Cleanup of DNAPL Conaminant Sites, Ada, OK, EPA-Report/600/R-94/120

Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F. (1995): Adsoption and Desorption of Different Organic Matter Fractions on Iron Oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **59**, 219-229

Hatzinger, P.B., Alexander, M. (1995): Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability, *Environmental Science and Technology,* **29**, 537-545

Holmen, B.A., Gschwend, P.M. (1997): Estimating Sorption Rates of Hydrophobic Organic Compounds in Iron Oxide- and Clay-Coated Aquifer Sands, *Environmental Science and Technology,* **31**, 105-113

Huang, W., Weber, W.J.Jr. (1997b): A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments: 11. Rate of Diffusion within Organic Matter Domains, *Environmental Science and Technology,* **32***(22),3549-3555*

Huber, S.A., Frimmel, F. H. (1996): Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC/OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe, *Vom Wasser,* **86**, 277-292

Hunter, M.A., et al. (1996): Development of a Surrogate Sediment To Study the Mechanisms Responsible for Adsorption/ Desorption Hysteresis, *Environmental Science and Technology,* **30**, 2278-2285

Israelachvili, J.N. (1992): Intermolecular and Surface Forces, Academic Press Inc., San Diego

Janzen, R.A., Xing, B., et al. (1996): Compost Extract Enhances Desorption of alpha-Naphthol and Naphthalene from Pristine and Contaminated Soils, *Soil. Biol. Biochem.,* **8**, 1089-1098

Jardine, P.H., Weber, N.L., McCarthy, J.F. (1989): Mechanisms of Organic Carbon Adsorption on Soil, *Journal of the American Soil Science Society,* **53**, 1378-1385

Johnson, W.P., Amy, G.L. (1995): Faciliated Transport and Enhanced Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Natural Organic Matter in Aquifer Sediments, *Environmental Science and Technology,* **29**, 807-814

Johnsen, S. (1987): Interactions Between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Natural Humic Substances - Contact Time Relationship, *The Science of the Total Environment,* **67**, 269-278

Jones, K.D., Tiller, C.L. (1999): Effect of Solution Chemistry on the Extent of Binding of Phenanthrene by a Soil Humic Acid: A Comparison of Dissolved and Clay Bound Humic, *Envirnonmental Science and Technology,* **33**, 580-587

Kan, A.T., et al. (1997): Irreversible Adsorption of Naphthalene and Tetrachlorbiphenyl to Lula and Surrogate Sediments, *Environmental Science and Technology,* **31**(8), 2176-2185

Kärger, J., Ruthven, D.M. (1992): Diffusion in Zeolithes and other Microporous Materials, John Wiley & Sons, Inc., New York

Karickhoff, S.W., et al. (1979): Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments, *Water Research,* **13**, 241-248

Kästner, M., Lotter, S., Heerenklage, J., et al. (1995): Fate of 14C-Labelled Anthracene and Hexadecane in Compost-Manured Soil, *Applied Microbiology and Biotechnology,* **43**, 1128-1135

Kile, D.E., Chiou, C.T. (1989): Water-Solubility Enhancement of Nonionic Organic Cantaminants, in Suffet, I.H., MacCarthy (ed.), P.: Aquatic Humic Substances; Influence on Fate and Treatment of Pollutants, American Chemical Society, Washington, D.C., ACS Symposium Series 219

Kopinke, F.-D., Pörschmann, J., Georgi, A. (1999): Application of SPME to Study Sorption Phenomena on Dissolved Humic Organic Matter, in Pawliszyn J.: Applications of Solid Phase Microextraction, The Royal Chemical Society, Cambridge, UK

Kretzschmar, R., Hesterberg, D., Sticher, H. (1997): Effects of Adsorbed Humic Acis on Surface Charge and Flocculation of Kaolinite, *Journal of the American Soil Science Society,* **61**, 101-108

Kumke, M.U., Löhmannsröben, H.-G., Roch, T. (1994): Fluorescence Quenching of Polcyclic Aromatic Compounds by Humic Acid, *Analyst,* **119**, 997-1001

Laird, D.A., Fleming, P.D. (1999): Mechanisms for Adsorption of Organic Bases on Hydrated Smectite Surfaces, *Environmental Toxicology and Chemistry,* **18**(8), 1668-1672

Laor, Y. (1995): Sorption of Phenanthrene to Dissolved and Mineral Associated Humic Acids and Its Effect on Phenanthrene Bioavailability, Dissertation, New Brunswick, Rutgers State University of New Jersey

Laor, Y., Rebhuhn, M. (1997): Complexation-Flocculation: A New Method to Determine Binding Coefficients of Organic Contaminants to Dissolved Humic Substances, *Environmental Science and Technology,* **31**, 3558-3564

Laor, Y., Farmer, W.J., Aochi, Y., Strom, P.F., (1998): Phenanthrene Binding and Sorption to Dissolved and Mineral-Associated Humic Acid, *Water Research,* **32**(6), 1923-1931

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, *Environmental Science and Technology,* **31**(6), 1687-1702

Lenke, H., Achtnich, C., Bollag, J.-M., et al. (1999): Covalent Binding of Reduced Metabolites of [15N3]TNT to Soil Organic Matter during a Bioremediation Process Analyzed by 15N-NMR Spectroscopy, *Environmental Science & Technology,* **33**(24), 4448-4456

Leo, D.A. (1997): MedChem97_2 Database, Irvine, CA, USA, Daylight Chemical Information Systems

Lide, D.R. (1981): Journal of Physical and Chemical Reference Data, American Cemical Society

Lide, D.R., Frederikse, H.P.R. (1995): CRC Handbook of Chemistry and Physiscs, 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo

Lovley, D.R., Philips, E.J.P. (1986): Availability of Ferric Iron for Microbial Reduction in Bottom Sediments of the Freshwater Tidal Potomac River, *Applied Environmental Microbiology,* **52**(4), 751-751

Lowry, O.H., Rosenbrough, N.J., Farr, A.L., Randall, R.J. (1951): Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent, *Journal for Biology and Chemistry.*, **193**, 265-275

Luthy, R.G., Dzombak, D.A., Peters, C.A., et al. (1994): *Environmental Science and Technology,* **28**, 266A-277A

Luthy, R.G., et al. (1997): Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents, *Environmental Science and Technaology,* **31**(12), 3341-3347

Lyklema, J. (1985): How Polymers Adsorb and Affect Colloid Stability, Flocculation, Sedimentation, and Consolidation, *Proceedings of the Engineering Foundation Conference*, Sea Island, Georgia, , United Engineering Trustees, Inc.

Mader, B.T., Goss, K.-U., Eisenreich, S.J. (1997): Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals to Mineral Surfaces, *Environmantal Science and Technology,* **31**, 1079-1086

Marquardt, H., Schäfer, S.G. (1997): Lehrbuch der Toxikologie, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim

McCarthy, J.F., Jimenez, B.D. (1985): Interactions between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dissolved Humic Material: Binding and Dissociation, *Environmental Science and Technology,* **19**, 1072-1076

McGinley, P.M., Katz, L.E., Weber, W.J.Jr. (1993): A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soil and Sediments. 2. Multicomponent Systems and Competitive Effects, *Environmental Science and Technology,* **27**, 1524-1531

Morel, F.M.M., Hering, J.G. (1993): Principles and Applications of Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, N.Y.

Morrison, S.J., Spangler, R.R., Morris, S.A. (1996): Subsurface Injection of Dissolved Ferric Chloride to Form a Chemical Barrier: Laboratory Investigations, *Ground Water,* **34**(1), 75-83

Murphy, E.M., et al. (1990): Influence of Mineral-Bound Humic Substances on the Sorption of Hydrophobic Organic Compounds, *Environmental Science and Technology,* **24**, 1507-1516

Murphy, E.M., et al. (1992): The Sorption of Humic Acids to Mineral Surfaces and Their Role in Contaminant Binding, *The Science of the Total Environment,* **117/ 118**, 413-423

Murphy, E.M., et al. (1994): Interactions of Hydrophobic Organic Compounds with Humic-Bound Substances, *Environmental Science and Technology,* **28**(7), 1291-1299

Neu, T.R., Lawrence, J.R. (1997): Development and Structure of Microbial Biofilms in River Water Studied by Confocal Laser Microscopy, *FEMS Microbiology Ecology,* **24**, 11-25

Oeste, F.D., et al. (1994): Verockerungsbarriere und Verfahren zu ihrer Herstellung, Patent: DE 4242682 A1

Oeste, F.D., Kempfert, J. (1995): Huminstoffbarriere und Verfahren zu ihrer Herstellung, Patent: DE 4443828 A1

Orlov, D.S., Grishina, L.A. (1981): Handbook of Humus Chemistry, Moscow State University , in Russisch, Moskau

Ozretich, R.J., Smith, L.M., Roberts, F.A. (1995): Reversed-Phase Separation of Estuarine Interstitial Water Fractions and the Consequenses of C18 Retention of Organic Matter, *Environmental Toxicology and Chemistry,* **14**, 1261-1272

Papelis, C., Hayes, K.F., Leckie, J.O. (1988): HYDRAQL: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface-Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/ Solution Interface, Stanford University, Dep. of Civil Engineering, Technical Report #306

Parfitt, R. L., Fraser, A.R., Farmer, V.C. (1977): Adsorption on Hydrous Oxides: III. Fulvic and Humic Acid on Goethite, Gibbsite, and Imogolite, *Journal of Soil Science,* **28**, 289-296

Pawliszyn, J. (1999): Applications of Solid Phase Microextraction, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK

Perlinger, J. A. (1994): Dissertation, Zürich, ETH, Swiss Ferderal Institute of Technology

Pignatello, J.J., Xing, B. (1997): Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter, *Environmental Science and Technology,* **31**, 792-799

Poole, S.K., Poole, C.F. (1996): Model for the Sorption of Organic Compounds by Soil from Water, *Analytical Communications,* **33**, 417-419

Pörschmann, J., Kopinke, F.-D., Balcke, G.U., Mothes, S. (1998): Pyrolysis Pattern of Anthropogenic and Natural Humic Organic Matter, *Journal of Microcolumn Separations,* **10(5)**, 401-411

Püschel, R. (1996): Polycyclische aromtische Kohlenwasserstoffe in Gewässern: Untersuchungen zum Sorptionsverhalten und zur abiotischen Oxidation, Dissertation, Hamburg, Technische Universität Hamburg-Harburg

Raber, B. (1996): Verteilungsverhalten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Desorption aus Böden unter dem Einfluß von gelöster organischer Substanz unterschiedlicher Herkunft, Dissertation, Bochum, Ruhr-Universität

Rav-Acha, C., Rebhuhn, M. (1992): Binding of Organic Solutes to Dissolved Humic Substances and Its Effect on Adsoption and Transport in the Aquatic Environment, *Water Research,* **26**, 1645-1654

Rebhuhn, M., Kalabo, R., Grossman, L., Manka, J., Rav-Acha, C. (1992): Sorption of Organics on Clay and Synthetic Humic-Clay Complexes Simulating Aquifer Processes, *Water Research,* **26**(1), 79-84

Rebhuhn, M., de Smedt, F., Rwetabula, J. (1996): Dissolved Humic Substances for Remediation of Sites Contaminated by Organic Pollutants; Binding-Desorption Model Predictions, *Water Research,* **30**, 2027-2038

Rebhuhn, M., Meir, S., Laor, Y. (1998): Using Dissolved Humic Acid To Remove Hydrophobic Contaminants from Water by Complexation-Flocculation Process, *Environmental Science and Technology,* **32**, 981-986

Rice, D.W., et. al. (1995): California Leaking Underground Fuel Tank (LUFT) Historical Case Analysis, Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Environmaental Protection Department/ Environmental Restoration Division, Report Number: UCRL-AR-122207

Roden, E.E., Urrutia, M.M. (1999): Ferrous Iron Removal Promotes Microbial Reduction of Crystalline Iron (III) Oxides, *Environmental Science and Technology,* **33**, 847-853

Rutherford, D.W., Chiou, C.T., Kile, D.E. (1992): Influence of Soil Organic Matter Composition on the Partition of Organic Compounds, *Environmental Science and Technology,* **26**, 336-340

Sablic, A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J. (1995): QSAR Modelling of Soil Sorption. Improvements on the Partitioning of Organic Compounds, *Environmental Science and Technology,* **31**, 4489-4514

Scheffer, N.N., Schachtschabel, P. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

Schiedek, T. (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/ Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Tübingen, Eberhard-Karls-Universtität Tübingen, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Technischer Bericht Nr: LAG/97

Schimpf, M.E., Petteys, M.P. (1997): Charcterization of Humic Materials by Flow Field-Flow Fractionation, *Colloids and Surfaces,* **120**, 87-100

Schindler, P.W. (1985): Grenzflächenchemie oxidischer Mineralien, *Österreichische Chemiezeitschrift,* **86**, 141-146

Schlautman, M.A., Morgan, J.J. (1993): Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of PAH by Dissolved Humic Material, *Environmental Science and Technology,* **27**, 961-969

Schulten, H.-R. (1999): Interactions of Dissolved Organic Matter with Xenobiotic Compunds: Molecular Modeling in Water, *Environmental Toxicology and Chemistry,* **18**, 1643-1655

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (1993): Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York

Schwertmann, U., Cornell, R.M. (1991): Iron Oxides in the Laboratory, VCH, Weinheim

Sigg, L., Stumm, W. (1996): Aquatische Chemie, B.G.Teubner, Stuttgart

Smith, J.R., Egbe, M.E., Lyman, W.J. (1997): Bioremediation of Polychlorinated Biphenyls and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs), American Society of Agronomy/ Soil Science Society of America

Sohr, J., et al. (1989): Reinigungsmöglichkeiten von Deponiesickerwasser durch huminstoffhaltige Sande, *Zeitschrift für die gesamte Hydrogeologie (DDR),* **35**, 209-210

Spark, K.M., Wells, J.D., Johnson, B.B. (1997): Characteristics of the Sorption of Humic Acid by Soil Minerals, *Australian Journal of Soil Research,* **35**, 103-112

Sposito, G. (1984): The Surface Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York

Stumm, W. (1992): Chemistry of the Solid-Water Interface, John Wiley & Sons, Inc., N.Y.

Sun, S., Jaffe, P.R. (1996): Sorption of Phenanthrene from Water onto Alumina Coated with Dianionic Surfactants, *Environmental Science and Technology,* **30**, 2906-2913

Swift, R.S. (1996): Organic Matter Characterization (chap 35). pp., in Sparks D.L.: Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods, Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 1018-1020

Tanaka, S., Oba, K., Fukushima, M., Nakayasu, K., Hasebe, K. (1997): Water Solubility Enhancement of Pyrene in the Presence of Humic Substances, *Analytica Chimica Acta,* **337**, 351-357

Theng, B.K.G., Sharpnessel, H.W. (1975): The Adsorption of 14C-labeled humic acid by montmorillonite, Proceedings of the International Clay Society, Mexico City, 643-653

Theng, B.K.G. (1976): Interactions Between Montmorillonite and Fulvic Acid, *Geoderma,* **15**, 243-251

Thompson, D.W., Pownall, P.G. (1989): Surface Electrical Properties of Calcite, *Journal of the Colloidal Interface,* **131**(1), 74-82

Tiller, C.L., Jones, K.D. (1997): Effects of Dissolved Oxygen and Light Exposure on Determination of Koc Values for PAHs Using Fluorescence Quenching, *Environmental Science and Technology,* **31**, 424-429

Tipping, E. (1981): The Adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **45**, 191-199

Totsche, K.U., Weigand, H. (1998): Flow and Reactivity on Dissolved Organic Matter Transport in Soil Columns, *Journal of the American Soils Science Society,* **62**(5), 1268-1274

Ulrich, H.-J., Stumm, W., Cosovic, B. (1988): Adsorption of Aliphatic Fatty Acids on Aquatic Interfaces, Comparison Between Two Model Surfaces: The Mercury Electrode and the Al_2O_3-Colloids, *Environmental Science and Technology,* **22**, 37-41

Van Krevelen, D.W. (1984): Organic Geochemistry - Old and New, *Organic Geochemistry,* **6**, 1-10

vanRiemsdijk, W.H., Schlebaum, W., Badora, A., Schraa, G. (1998): Interactions between a Hydrophobic Organic Chemical and Natural Organic Matter: Equilibrium and Kinetic Studies, *Environmental Science and Technology,* **32**, 2273-2277

VEGAS (1998): Statuskolloquium'98, Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Proceedings

Vermeer, A.W.P., vanRiemsdijk, W.H., Koopal, L.K. (1998a): Adsorption of Humic Acid to Mineral Particles: 1. Specific and Electrostatic Interactions, *Langmuir,* **14**, 2810-2819

Vermeer, A.W.P., Koopal, L.K. (1998b): Adsorption of Humic Acids to Mineral Particles: 2. Polydispersity Effects with Polyelectrolyte Adsorption, *Langmuir,* **14**, 4210-4216

Verstraete, W., Devliegher, W. (1996): Formation of Non-Bioavailable Organic Residues in Soil: Perspectives for Site Remediation, *Biodegradation,* **7**, 471-485

Voice, T.C., Weber, W.J. Jr. (1983): Sorption of Hydrophobic Compounds by Sediments, Soils, and Suspended Soils -1. Theory and Background, *Water Research,* **22**, 457-464

Wagner, J., Chen, H., Brownawell, B.J., Westall, J.C. (1994): Use of Cationic Surfactants To Modify Soil Surfaces to Promote Sorption and Retard Migration of Hydrophobic Organic Compounds, *Envirnonmental Science and Technology,* **28**, 231-237

Walker, C.H., et. al. (1996): Principles of Ecotoxicology, Taylor & Francis Ltd.

Weber, W.J.J., McGinley, P.M., Katz, L.E. (1992): A Distributed Reactivity Model of Sorption by Soils and Sediments, 1. Conceptual Basis and Equilibrium Assessments, *Environmental Science and Technology,* **26**, 1955-1962

Weber, W.J.J., Huang, W., Yu, H. (1998): Hysteresis in the Sorption and Desorption of Hydrophobic Organic Contaminants by Soils and Sediments; 2. Effects of Soil Organic Matter Heterogenity, *Journal of Contaminant Hydrology,* **31**, 149-165

Weise, G., et al. (1989): Einsatzmöglichkeiten huminstoffhaltiger Sande aus dem Braunkohlendeckgebirge für die Reinigung von Abwasser, *Zeitschrift für angewandte Geologie,* **35**, 179-183

Werth, C.J., Reinhard, M. (1997): Effects of Temperature on Trichloroethylene Desorption from Silica Gel and Natural Sediments. 2. Kinetics, *Environmental Science and Technology,* **31**, 697-703

Wiesner, M.R., Grant, M.C., Hutchins, S.R. (1996): Reduced Permeability in Groundwater Remediation Systems: Role of Mobilized Colloids and Injected Chemicals, *Environmental Science and Technology,* **30**, 3184-3191

Wilken, R.-D., Wirth, H. (1985): The Adsorption of Hexachlorobenzene on Naturally Occuring Adsorbents in Water, *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, Lyon, International Agency for Research on Cancer

Xing, B., McGill, W.B., Dudas, M.J. (1994a): Cross-Correlation of Polarity Curves to Predict Partition Coeficients of Nonionic Organic Contaminants, *Environnmental Science and Technology,* **28**, 1929-1933

Xing, B., McGill, W.B., Dudas, M.J. (1994b): Sorption of alpha-Naphthol onto Organic Sorbents varying in Polarity and Aromaticity, *Chemosphere,* **28**, 145-153

Xing, B., Pignatello, J.J. (1996): *Environmental Science and Technology,* **30**, 2431-2440

Xing, B., Pignatello, J.J. (1997): Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter, *Environmental Science and Technology,* **31**, 792-799

Yates III, L.M., von Wandruszka, R. (1999): Decontamination of Polluted Water by Treatment with a Crude Humic Acid Blend, *Environmental Science and Technology,* **33**, 2076-2080

You, C. N., Liu, J.C. (1996): Desorptive Behavior of Chlorophenols in Contaminated Soils, *Water Science and Technology,* **33**, 263-270

Young, T.M., Weber, W.J.Jr. (1995): A Distributed Reactivity Model of Sorption by Soils and Sediments, 3. Effects of Diagenetic Processes on Sorption Energetics *Environmental Science and Technology,* **29**, 92-97

Anhang A - I

Charakterisierung der Romonta-Huminsäure HAENKM1

Charakteristikum	Wert	Bemerkung
Massebezogene Carboxylacidiät:	1,92 mval/g	Differenzverbrauch Huminstoff – Blindwert im pH-Bereich 3,0 – 7,5
Massebezogene Phenolacidität:	0,87 mval/g	Differenzverbrauch Huminstoff – Blindwert im pH-Bereich 7,5 – 9,5
Element-verhältnis	67% C : 4,68% H : 0,56% N : 3,0% S : 24,2 % O	auf Asche- und Wassergehalt korrigiert (Ma%)
Aschegehalt	1,2%	
Wasergehalt	2,5%	
E 280	44,2 cm^2/ mg DOC	UV-Absorption bei 280 nm
^{13}C-NMR	34,4% C- oder H-substituierte aliphatische C-Atome 18,1% N-und O-substituierte aliphatische C-Atome 44,8% aromatische C-Atome, 2,6% Carboxyl- und Ester-C-Atome 0,05% Ketonische C-Atome	Es gelten die gleichen Bereiche chemischer Verschiebungen wie unter Abschnitt 3.2.3

Anhang A – 2

HYDRAQL-Programm zur Modellierung des Lösungsverhaltens von $Fe(OH)_3$ in Abhängigkeit von der Citrat-Konzentration

```
 Ab welcher citrat conc. fällt Fe(III)?
 dto
0.5 1 0 25.00 1.000E-05 1 100  /XMU  KEYMU ACTCOR TEMP EPS NCASES ITMAX
     1  1  1  1  1  1          /IHYDRA IINPUT ICHARG IPDIST IPCENT IALLPC
 2    0   0   0   80000            /KEY IADS MODEL IDIFOP LIMADS
 0    0   0   0     0  0  0  0      /C11 C21 C31 AREA1 C12 C22 C32 AREA2
 117 0 0 0 0 0 0 0 20310  0 13600 13605 13620 0 13610 0 0 0 0 0  /
 5 5 0.1 /
 117 0.3 6 0.1 /
 50       -5.000     0.000E-0       /  DATA FOR COMPONENTS      H+           /
 6        -3.000     1.000E-1       /                           FeIII        /
 117      -7.000     5.000E-1       /                           Citrat       /
 0           0.000      0.000       /
 3 /
 50      5 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  /
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0/
 4 /
 20310 5 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0/
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0/
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0/
```

Anhang B - I

Unersuchungen zur Mobilisierung von Fe durch Reduktion in Gegenwart von Phosphat

	Säule 1							Säule 2						
Zeit	pH	O2	Eh korr	Lactat	Phosphat	Sulfat	Fe(II)	pH	O2	Eh korr	Lactat	Phosphat	Sulfat	Fe(II)
[h]		mg/L	mV	[mg/l]	[g/l]	[mg/l]	[mg/l]		mg/L	mV	[mg/l]	[g/l]	[mg/l]	[mg/l]
0,00	6,15	0,2	205					6,16	0,18	152				
3,00	6,45	0,3	79	269	1,79	18,2	0,56	6,5	0	84	322	2,08		0,57
5,00	6,5	0	93	290	4,25	24,2	0,55	6,51	0	112	364	5,57	27,0	
9,67	5,9	0	47					6	0	56				
12,00	6	0	22				0,56	6	0	19	358	5,42		
20,50	6,1	0	-35	396	6,54	31,0		6,1	0	-40	318	5,19	5,0	
25,00	6,11	0	-35					6,01	0	-38				
29,00	6,15	0	-12					6,13	0	-8				
35,00	6,16	0	-21	227	6,31	-		6,13	0	-28	208	5,45	-	
44,00	6,18	0	-16					6,19	0	-18				
51,50	6,19	0	-52	73,1	4,63	-		6,2	0	-56	100	5,29	-	
58,50	6,3	0	-25					6,2	0	-23				
67,50	6,25	0	-160	52,9	6,03	-		6,23	0,04	-155	52,2	4,87	-	
83,50	6,19	0	-108					6,15	0	-103				
93,00	6,3	0	-143	52,4	5,91	1,1		6,2	0	-146	59,1	4,74	-	
102,00	6,3	0	-66					6,2	0	-71				
106,00	6,2	0,05	-58					6,2	0,08	-64				
117,00	6,25	0,09	-93	46,4	5,51			6,18	0,17	-85	51,8	4,62		
123,00	6,27	0	-136					6,2	0	-134				
140,50	6,5	0	-152					6,5	0	-157				
148,00	6,5	0	-146					6,5	0	-147				
164,50	6,5	0	-98					6,5	0	-123				
171,00	6,6	0	-73	13,3	5,78	-		6,5	0	-107	22,3	5,32	1,6	
189,00	6,5	0	-48					6,4	0	-44			-	
195,25	6,5	0	-164					6,5	0	-133				
212,70	6,58	0	-101	17	5,77	-		6,54	0	-153				
237,37	6,56	0	-135					6,5	0	-157				
260,70	6,55	0	-216					6,57	0	-213				
285,20	6,5	0	-220					6,6	0	-228				
309,70	6,56	0	-213	24,8	5,84	-	1,00	6,53	0	-236	2,28	4,75	-	
332,70	6,61	0	-244	15,6	5,41		0,73	6,58	0	-216	17,3	5,22	-	0,84
453,70	6,63	0	-226	24	6,23		0,87	6,7	0	-209	15	4,81	-	

Anhang B – II

Unersuchungen zur Mobilisierung von Fe durch Reduktion in Abwesenheit von Phosphat

	Säule 3							Säule 4						
Zeit	pH	O2	Eh korr	Lactat	Phosphat	Sulfat	Fe(II)	pH	O2	Eh korr	Lactat	Phosphat	Sulfat	Fe(II)
[h]		mg/L	mV	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		mg/L	mV	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
0,00	5,97	0,23	211					6,04	0,3	165				
0,01	6,4							6,4						
3,00	6,63	0,21	85	279	1,8	22,6	0,62	6,7	0	18	388	4,1	29,3	0,66
3,01	5,9							5,9						
5,00	6,2	0,00	150	337		25,6	0,89	6,18	0,23	184	375		28,4	0,77
9,67	6,3	0,24	78					6,3	0,24	78				
12,00	6,6	0	39	331		14,1	1,41	6,6	0	37	339		22,7	1,04
12,01	5,9							5,9						
20,50	7	0	-42	341		22,7		7,1	0	-44	367		22,0	0,61
20,51	5,9							5,9						
25,00	6,88	0	-7					7	0	-5				
25,01	5,9							5,9						
29,00	7	0	-11					7	0,09	-8				
35,00	7,05	0	-38	311		8,5	2,41	7	0	-25	339		7,7	3,70
35,01	5,4							5,4						
44,00	7,07	0	-53					7,05	0	-46				
44,01	5,5							5,5						
51,50	6,9	0,05	-104	273		-	12,07	6,98	0,03	-81	311		1,7	1,86
51,51	5,4							5,4						
58,50	5,7	0,03	-3					5,6	0,04	11				
67,50	7,05	0,06	-65	118		7,7		7,02	0,05	-48	180		2,8	2,60
67,51	5,15							5,15						
83,50	6,75	0	-173					6,8	0	-197				
83,51	5,5							5,5						
93,00	6,6	0,02	-168	51,8		-	6,19	6,65	0,08	-178	50,3		-	5,66
93,01	5,6							5,6						
102,00	6,3	0,02	-91					6,4	0,03	-81				
102,01	5,6							5,6						
106,00	6,14	0,11	-69					6,15	0,14	-51				
117,00	6,42	0,08	-59	47,7		-	9,73	6,48	0,15	-66	51,7		-	6,27
117,01	6,2							6,2						
123,00	6,42	0,02	-83					6,4	0,08	-51				
140,50	6,57	0	-137					6,63	0	-137				
148,00	6,5	0	-151					6,6	0,1	-124				
148,01	5,8							5,8						
164,50	6,6	0	-153					6,6	0	-146				
164,51	5,8							5,8						
171,00	6,3	0	-113	50,5		-	9,51	6,3	0	-101	51,1		-	8,96
189,00	6,4	0	-58					6,3	0	-28				
195,25	6,6	0	-176					6,7	0	-153				
195,26	6,3							6,3						
212,70	6,8	0	-281	39		-	6,24	6,8	0	-261	49,6		-	8,23
212,71	6,2							6,2						
237,37	6,76	0	-254					6,84	0	-241				
237,38	6,2							6,2						
260,70	6,81	0	-238					6,85	0	-218				
260,71	6,2							6,2						
285,20	6,7	0	-261					6,8	0	-259				
285,21	6,1							6,1						
309,70	6,58	0	-245	34,4		-	6,87	6,6	0	-234	39,4		-	6,52
309,71	6,1							6,1						
332,70	6,68	0	-256	43,3		-	8,50	6,62	0	-278	44,5		-	8,32
332,71	6,1							6,1						
453,70	6,55	0	-197	42,3		-	9,30	6,45	0	-206	46,7		1,8	9,54

DAY 1			Radioactivity, DPM per 10 mL			ANHANG C-1			
PAH	Meaning	Name	Extract	Not extr.	Ultraf.	Total dissolved	Recovery, %	Extractability, %	Bound residues,%
methylanthracene (old)	water	MA(A)A1	1578	145		1722	79,7	91,6	
	water	MA(A)B1	1746	152	43	1898	87,8	92,0	
	Roth 20 ppm	MA(A)C1	4450	280	154	4730	88,9	94,1	2,7
	Roth 20 ppm	MA(A)D1	4536	300	243	4836	90,8	93,8	1,2
	Roth 200 ppm	MA(A)E1	14878	1463	515	16341	75,6	91,0	5,8
	Roth 200 ppm	MA(A)F1	18033	1551	513	19584	90,6	92,1	5,3
	Roth 2000 ppm	MA(A)G1	17758	725	504	18483	85,5	96,1	1,2
	Roth 2000 ppm	MA(A)H1	19667	658	556	20326	94,0	96,8	0,5
	H8 20 ppm	MA(A)I1		271	127				
	H8 20 ppm	MA(A)J1		296	139				
	H8 200 ppm	MA(A)K1		1502	557				
	H8 200 ppm	MA(A)L1	18040	1442	602	19481	90,1	92,6	4,3
	H8 2000 ppm	MA(A)M1	15172	1058	342	16230	75,1	93,5	4,4
	H8 2000 ppm	MA(A)N1		989	405				
methylanthracene (new)	water	MA(N)A1	3441	168		3609	113,5	95,3	
	water	MA(N)B1		102					
	Roth 20 ppm	MA(N)C1		130	64				
	Roth 20 ppm	MA(N)D1		136	106				
	Roth 200 ppm	MA(N)E1	27380	422	179	27802	101,4	98,5	0,9
	Roth 200 ppm	MA(N)F1	21958	422	156	22381	81,6	98,1	1,2
	Roth 2000 ppm	MA(N)G1	27799	261	308	28060	102,4	99,1	-0,2
	Roth 2000 ppm	MA(N)H1	27500	293	296	27793	101,4	98,9	0,0
	H8 20 ppm	MA(N)I1		111	70				
	H8 20 ppm	MA(N)J1	6593	120	73	6714	98,0	98,2	0,7
	H8 200 ppm	MA(N)K1		550	180				
	H8 200 ppm	MA(N)L1		572	300				
	H8 2000 ppm	MA(N)M1		496	109				
	H8 2000 ppm	MA(N)N1		446	112				
dihydroanthracene	water	ANA1	2356	61		2417	35,0	97,5	
	water	ANB1	6648	63		6710	97,1	99,1	
	Roth 20 ppm	ANC1	6619	73	2	6692	95,7	98,9	1,1
	Roth 20 ppm	AND1	7054	76	20	7131	101,9	98,9	0,8
	Roth 200 ppm	ANE1	24252	134	37	24387	88,0	99,4	0,4
	Roth 200 ppm	ANF1	28973	127		29100	105,0	99,6	0,4
	Roth 2000 ppm	ANG1		107	17				
	Roth 2000 ppm	ANH1	29425	104	14	29529	106,6	99,6	0,3
	H8 20 ppm	ANI1	7469	310	11	7779	111,2	96,0	3,8
	H8 20 ppm	ANJ1		70	76				
	H8 200 ppm	ANK1	24696	127	31	24823	89,6	99,5	0,4
	H8 200 ppm	ANL1		130	30				
	H8 2000 ppm	ANM1		151	5				
	H8 2000 ppm	ANN1	27056	1283	100	28339	102,3	95,5	4,2
anthraquinone	water	ATA1	6882	78		6960	102,7	98,9	
	water	ATB1	7086	104		7190	106,1	98,6	
	Roth 20 ppm	ATC1	6606	253	11	6859	97,9	96,3	3,5
	Roth 20 ppm	ATD1	5848	272	7	6120	87,4	95,6	4,3
	Roth 200 ppm	ATE1	28801	2003	22	30804	105,7	93,5	6,4
	Roth 200 ppm	ATF1	26097	1910	28	28007	96,1	93,2	6,7
	Roth 2000 ppm	ATG1	24087	1614	179	25701	88,2	93,7	5,6
	Roth 2000 ppm	ATH1		1491	53				
	H8 20 ppm	ATI1	6674	196	52	6870	98,1	97,1	2,1
	H8 20 ppm	ATJ1	7182	413	17	7595	108,4	94,6	5,2
	H8 200 ppm	ATK1	25974	1997	181	27971	96,0	92,9	6,5
	H8 200 ppm	ATL1	26414	2499	58	28913	99,2	91,4	8,4
	H8 2000 ppm	ATM1	26536	2884	45	29419	101,0	90,2	9,7
	H8 2000 ppm	ATN1	27482	2530	61	30011	103,0	91,6	8,2
acenaphthylene	water	AA1	87927	181		88108	97,1	99,8	
	water	AB1	100916	222		101138	111,5	99,8	
	Roth 20 ppm	AC1	89593	196		89788	99,0	99,8	
	Roth 20 ppm	AD1	95709	154	465	95863	105,7	99,8	-0,3
	Roth 200 ppm	AI1	92553	223		92776	102,3	99,8	
	Roth 200 ppm	AL1	92258	240	348	92498	102,0	99,7	-0,1
	Roth 2000 ppm	AM1	94845	168		95012	104,7	99,8	
	Roth 2000 ppm	AO1	94675	1032		95707	105,5	98,9	
	H8 20 ppm	AJ1	87724	213		87937	96,9	99,8	
	H8 20 ppm	AK1	95478	186	409	95664	105,5	99,8	-0,2
	H8 200 ppm	AE1	96167	678		96845	106,8	99,3	
	H8 200 ppm	AF1	93701	771		94472	104,1	99,2	
	H8 2000 ppm	AG1	14489	613	341	15102	16,6	95,9	1,8
	H8 2000 ppm	AH1	13485	379	339	13864	15,3	97,3	0,3
naphthalene	water	NA1	29992	86		30078	104,1	99,7	
	water	NB1	29022	90		29112	100,8	99,7	
	Roth 20 ppm	NC1	30514	112		30626	106,0	99,6	
	Roth 20 ppm	ND4	25381	113	364	25494	88,3	99,6	-1,0
	Roth 200 ppm	NI1	30695	134	375	30829	106,7	99,6	-0,8
	Roth 200 ppm	NL1	29517	329	108	29846	103,3	98,9	0,7
	Roth 2000 ppm	NM1	30833	1019		31852	110,3	96,8	
	Roth 2000 ppm	NO1	29497	159		29656	102,7	99,5	
	H8 20 ppm	NJ1	31886	97	104	31983	110,7	99,7	0,0
	H8 20 ppm	NK1	31384	340		31723	109,8	98,9	
	H8 200 ppm	NE1	31293	148		31441	108,9	99,5	
	H8 200 ppm	NF1	30108	696		30804	106,7	97,7	
	H8 2000 ppm	NG1	21117	113		21230	73,5	99,5	
	H8 2000 ppm	NH1	24226	119	106	24345	84,3	99,5	0,1

DAY 2			Radioactivity, DPM per 10 mL			ANHANG C-2 -			
PAH	Meaning	Name	Extract	Not extr.	Ultraf.	Total dissolved	Recovery, %	Extractability, %	Bound residues,%
methylanthracene (old)	water	MA(A)A2	1855,8	76,7	142,3	1932,5	89,4	96,0	
	water	MA(A)B2	1845	82	115	1927	89,2	95,7	
	Roth 20 ppm	MA(A)C2	4261	237	288	4497	84,5	94,7	-1,13
	Roth 20 ppm	MA(A)D2	4515	207	121	4722	88,7	95,6	1,84
	Roth 200 ppm	MA(A)E2	17015	1515	438	18531	85,7	91,8	5,81
	Roth 200 ppm	MA(A)F2	18000	1623	529	19623	90,8	91,7	5,57
	Roth 2000 ppm	MA(A)G2	19035	654	669	19689	91,1	96,7	-0,07
	Roth 2000 ppm	MA(A)H2	19550	624	735	20174	93,3	96,9	-0,55
	H8 20 ppm	MA(A)I2	4781	236	158	5017	94,2	95,3	1,55
	H8 20 ppm	MA(A)J2	5025	260	141	5285	99,3	95,1	2,25
	H8 200 ppm	MA(A)K2	18088	1441	646	19529	90,4	92,6	4,07
	H8 200 ppm	MA(A)L2	19168	1673	587	20842	96,4	92,0	5,21
	H8 2000 ppm	MA(A)M2	24291	931	469	25222	116,7	96,3	1,83
	H8 2000 ppm	MA(A)N2	17274	900	419	18174	84,1	95,0	2,65
methylanthracene (new)	water	MA(N)A2	3409	17	257	3426	107,7	99,5	
	water	MA(N)B2	3425	30	55	3455	108,7	99,1	
	Roth 20 ppm	MA(N)C2	6092	51	65	6143	89,6	99,2	-0,23
	Roth 20 ppm	MA(N)D2	6361	74	62	6435	93,9	98,8	0,19
	Roth 200 ppm	MA(N)E2	26492	385	153	26876	98,0	98,6	0,86
	Roth 200 ppm	MA(N)F2	26178	359	460	26537	96,8	98,6	-0,38
	Roth 2000 ppm	MA(N)G2	27781	275	319	28055	102,4	99,0	-0,16
	Roth 2000 ppm	MA(N)H2	25776	231	245	26007	94,9	99,1	-0,05
	H8 20 ppm	MA(N)I2	7189	72	64	7261	106,0	99,0	0,11
	H8 20 ppm	MA(N)J2	7594	78	73	7672	112,0	99,0	0,06
	H8 200 ppm	MA(N)K2	25200	541	221	25742	93,9	97,9	1,24
	H8 200 ppm	MA(N)L2	26407	487	171	26894	98,1	98,2	1,18
	H8 2000 ppm	MA(N)M2	19187	448	145	19635	71,6	97,7	1,54
	H8 2000 ppm	MA(N)N2	21961	465	171	22426	81,8	97,9	1,31
dihydroanthracene	water	ANA2	7406	17	9	7423	107,4	99,8	0,11
	water	ANB2	7579	12	83	7591	109,8	99,8	
	Roth 20 ppm	ANC2	7647	17	35	7664	109,6	99,8	
	Roth 20 ppm	AND2	7595	22	14	7617	108,9	99,7	0,10
	Roth 200 ppm	ANE2	26262	70	65	26332	95,1	99,7	0,02
	Roth 200 ppm	ANF2	25348	89	18	25437	91,8	99,7	0,28
	Roth 2000 ppm	ANG2	30930	82	33	31012	111,9	99,7	0,16
	Roth 2000 ppm	ANH2	29907	92	13	29999	108,3	99,7	0,26
	H8 20 ppm	ANI2	6756	11	15	6767	96,7	99,8	-0,06
	H8 20 ppm	ANJ2	7632	16	1	7648	109,3	99,8	0,19
	H8 200 ppm	ANK2	23458	89	6	23547	85,0	99,6	0,35
	H8 200 ppm	ANL2	29901	95	1	29995	108,3	99,7	0,31
	H8 2000 ppm	ANM2	29634	129	16	29763	107,4	99,6	0,38
	H8 2000 ppm	ANN2	25982	107	9	26089	94,2	99,6	0,38
anthraquinone	water	ATA2	6157	24	23	6181	91,2	99,6	
	water	ATB2	5609	32	32	5641	83,2	99,4	
	Roth 20 ppm	ATC2	5924	180	6	6104	87,2	97,1	2,86
	Roth 20 ppm	ATD2	5818	178	19	5995	85,6	97,0	2,66
	Roth 200 ppm	ATE2	28449	1981	212	30431	104,4	93,5	5,81
	Roth 200 ppm	ATF2	30502	1901	85	32402	111,2	94,1	5,60
	Roth 2000 ppm	ATG2	28898	1414	31	30311	104,0	95,3	4,56
	Roth 2000 ppm	ATH2		1426	21	1426			
	H8 20 ppm	ATI2	7048	181		7229	103,2	97,5	
	H8 20 ppm	ATJ2	7344	177	22	7521	107,4	97,7	2,06
	H8 200 ppm	ATK2	24464	2074	28	26538	91,1	92,2	7,71
	H8 200 ppm	ATL2	24767	2337	43	27104	93,0	91,4	8,46
	H8 2000 ppm	ATM2	34329	2732	35	37061	127,2	92,6	7,28
	H8 2000 ppm	ATN2	29835	2644	29	32479	111,5	91,9	8,05
acenaphthylene	water	AA2	88927	391		89319	98,5	99,6	
	water	AB2	86185	431		86615	95,5	99,5	
	Roth 20 ppm	AC2	85415	613	494	86028	94,8	99,3	0,14
	Roth 20 ppm	AD2	82901	638	895	83539	92,1	99,2	-0,31
	Roth 200 ppm	AI2	82236	1379	621	83615	92,2	98,4	0,91
	Roth 200 ppm	AL2	84919	1465	608	86384	95,2	98,3	0,99
	Roth 2000 ppm	AM2	84692	2224	1027	86916	95,8	97,4	1,38
	Roth 2000 ppm	AO2	81402	2270	1021	83673	92,2	97,3	1,49
	H8 20 ppm	AJ2	80817	816	734	81632	90,0	99,0	0,10
	H8 20 ppm	AK2	80653	659	706	81312	89,6	99,2	-0,06
	H8 200 ppm	AE2	69409	1131	506	70539	77,8	98,4	0,89
	H8 200 ppm	AF2	50559	961	454	51519	56,8	98,1	0,98
	H8 2000 ppm	AG2	82351	2231	485	84582	93,2	97,4	2,06
	H8 2000 ppm	AH2	84766	2436	522	87202	96,1	97,2	2,20
naphthalene	water	NA2	27067	97		27164	94,1	99,6	
	water	NB2	26994	108		27102	93,8	99,6	
	Roth 20 ppm	NC2	25507	156	96	25663	88,9	99,4	0,23
	Roth 20 ppm	ND2	27060	114	57	27174	94,1	99,6	0,21
	Roth 200 ppm	NI2	26271	121	87	26392	91,4	99,5	0,13
	Roth 200 ppm	NL2	26688	115	48	26803	92,8	99,6	0,25
	Roth 2000 ppm	NM2	25919	136	77	26055	90,2	99,5	0,23
	Roth 2000 ppm	NO2	26304	143	51	26446	91,6	99,5	0,35
	H8 20 ppm	NJ2	26895	109	46	27004	93,5	99,6	0,23
	H8 20 ppm	NK2	26659	127	93	26786	92,7	99,5	0,13
	H8 200 ppm	NE2	34347	108	91	34454	119,3	99,7	0,05
	H8 200 ppm	NF2	44710	116	97	44827	155,2	99,7	0,04
	H8 2000 ppm	NG2	30562	158	90	30719	106,4	99,5	0,22
	H8 2000 ppm	NH2							

DAY 3			Radioactivity, DPM per 10 mL			ANHANG C-3			
PAH	Meaning	Name	Extract	Not extr.	Ultraf.	Total dissolved	Recovery, %	Extractability, %	Bound residues,%
methylanthracene (old)	water	MA(A)A3	2145	147	138	2292	106,1	93,6	
	water	MA(A)B3	1887	134	138	2020	93,5	93,4	
	Roth 20 ppm	MA(A)C3	4930	392	215	5322	100,0	92,6	3,3
	Roth 20 ppm	MA(A)D3	5004	406	209	5410	101,6	92,5	3,6
	Roth 200 ppm	MA(A)E3	20194	2092	956	22286	103,1	90,6	5,1
	Roth 200 ppm	MA(A)F3	21076	2154	1310	23230	107,5	90,7	3,6
	Roth 2000 ppm	MA(A)G3	20152	712	741	20864	96,5	96,6	-0,1
	Roth 2000 ppm	MA(A)H3	19966	603	622	20568	95,2	97,1	-0,1
	H8 20 ppm	MA(A)I3	5195	392	435	5587	104,9	93,0	-0,8
	H8 20 ppm	MA(A)J3	4729	425	374	5155	96,8	91,7	1,0
	H8 200 ppm	MA(A)K3	19372	2205	853	21577	99,8	89,8	6,3
	H8 200 ppm	MA(A)L3	20654	2347	966	23002	106,4	89,8	6,0
	H8 2000 ppm	MA(A)M3	22937	1292	318	24229	112,1	94,7	4,0
	H8 2000 ppm	MA(A)N3	22192	1237	550	23429	108,4	94,7	2,9
methylanthracene (new)	water	MA(N)A3	3053	52	61	3105	97,6	98,3	
	water	MA(N)B3	646		13	646			
	Roth 20 ppm	MA(N)C3	6234	127	136	6361	92,8	98,0	-0,1
	Roth 20 ppm	MA(N)D3	5580	130	143	5709	83,3	97,7	-0,2
	Roth 200 ppm	MA(N)E3	25001	667	309	25668	93,6	97,4	1,4
	Roth 200 ppm	MA(N)F3	26915	534	275	27450	100,1	98,1	0,9
	Roth 2000 ppm	MA(N)G3	26615	416	355	27032	98,6	98,5	0,2
	Roth 2000 ppm	MA(N)H3	25880	475	409	26355	96,1	98,2	0,2
	H8 20 ppm	MA(N)I3	7343	116	81	7458	108,8	98,5	0,5
	H8 20 ppm	MA(N)J3	7826	186	40	8012	116,9	97,7	1,8
	H8 200 ppm	MA(N)K3	25887	1202	549	27089	98,8	95,6	2,4
	H8 200 ppm	MA(N)L3							
	H8 2000 ppm	MA(N)M3							
	H8 2000 ppm	MA(N)N3	26407	933	738	27340	99,7	96,6	0,7
dihydroanthracene	water	ANA3	7433	29	8	7462	108,0	99,6	0,3
	water	ANB3	7716	22	4	7738	111,9	99,7	0,2
	Roth 20 ppm	ANC3	7622	9	17	7631	109,1	99,9	-0,1
	Roth 20 ppm	AND3	7646						
	Roth 200 ppm	ANE3	26339	191	11	26530	95,8	99,3	0,7
	Roth 200 ppm	ANF3	31389	123	8	31512	113,8	99,6	0,4
	Roth 2000 ppm	ANG3	29082	225	27	29307	105,8	99,2	0,7
	Roth 2000 ppm	ANH3	29003	141	6	29144	105,2	99,5	0,5
	H8 20 ppm	ANI3	7337						
	H8 20 ppm	ANJ3	5744						
	H8 200 ppm	ANK3	33503	162	24	33665	121,5	99,5	0,4
	H8 200 ppm	ANL3	21891	77	4	21968	79,3	99,7	0,3
	H8 2000 ppm	ANM3	31552	269	25	31821	114,9	99,2	0,8
	H8 2000 ppm	ANN3	45213	270	13	45483	164,2	99,4	0,6
anthraquinone	water	ATA3	3797	6	33	3803	56,1	99,8	
	water	ATB3	4025	24	42	4050	59,7	99,4	
	Roth 20 ppm	ATC3	6458	241		6700	95,7	96,4	3,6
	Roth 20 ppm	ATD3	5455	193		5648	80,7	96,6	3,4
	Roth 200 ppm	ATE3	27777	2200	36	29978	102,9	92,7	7,2
	Roth 200 ppm	ATF3	31172	1862	49	33035	113,4	94,4	5,5
	Roth 2000 ppm	ATG3	29195	1284	1	30479	104,6	95,8	4,2
	Roth 2000 ppm	ATH3	29943	1185	18	31128	106,8	96,2	3,8
	H8 20 ppm	ATI3	7544	205	1	7748	110,6	97,4	2,6
	H8 20 ppm	ATJ3	9322	186		9508	135,8	98,0	2,0
	H8 200 ppm	ATK3	24893	2626	31	27519	94,5	90,5	9,4
	H8 200 ppm	ATL3	24719	2601	45	27319	93,8	90,5	9,4
	H8 2000 ppm	ATM3	27474	2066	27	29540	101,4	93,0	6,9
	H8 2000 ppm	ATN3	27598	2315	54	29912	102,7	92,3	7,6
acenaphthylene	water	AA3	87474	483	7837	87958	97,0	99,5	
	water	AB3	78966	704	5976	79670	87,8	99,1	
	Roth 20 ppm	AC3	85378	902	193	86280	95,1	99,0	0,8
	Roth 20 ppm	AD3	88674	951	165	89625	98,8	98,9	0,9
	Roth 200 ppm	AI3	83957	2393	705	86350	95,2	97,2	2,0
	Roth 200 ppm	AL3	88822	2454	908	91276	100,6	97,3	1,7
	Roth 2000 ppm	AM3	87875	5092	1038	92967	102,5	94,5	4,4
	Roth 2000 ppm	AO3	91923	4961	1668	96884	106,8	94,9	3,4
	H8 20 ppm	AJ3	85740	937	851	86677	95,5	98,9	0,1
	H8 20 ppm	AK3	91985	1042	836	93027	102,5	98,9	0,2
	H8 200 ppm	AE3	90001	1889	541	91890	101,3	97,9	1,5
	H8 200 ppm	AF3	87543	2059	843	89602	98,8	97,7	1,4
	H8 2000 ppm	AG3	79023	3566	781	82589	91,0	95,7	3,4
	H8 2000 ppm	AH3	73860		717	73860			
naphthalene	water	NA3	28395	114	1731	28508	98,7	99,6	
	water	NB3	26375	99	96	26474	91,7	99,6	0,0
	Roth 20 ppm	NC3	25425	113	93	25538	88,4	99,6	0,1
	Roth 20 ppm								
	Roth 200 ppm	NI3	39736	321	91	40057	138,7	99,2	0,6
	Roth 200 ppm	NL3	25847	126	101	25973	89,9	99,5	0,1
	Roth 2000 ppm	NM3	27244	96	84	27341	94,7	99,6	0,0
	Roth 2000 ppm	NO3	28442	240	43	28682	99,3	99,2	0,7
	H8 20 ppm	NJ3	25771	122	135	25893	89,7	99,5	0,0
	H8 20 ppm	NK3	8959	99	88	9058	31,4	98,9	0,1
	H8 200 ppm	NE3		125	80				
	H8 200 ppm	NF3	16249	116	89	16365	56,7	99,3	0,2
	H8 2000 ppm	NG3	27409	97	82	27506	95,2	99,6	0,1
	H8 2000 ppm	NH3	39597	251	104	39848	138,0	99,4	0,4

DAY 4			Radioactivity, DPM per 10 mL					ANHANG C-4			
PAH	Meaning	Name	Extract	Non-extr.	Ultraf.	Water / per 4 mL	Acetone/ per 2 mL	Total dissolved	% dissolved	Extractability, %	Bound residues,%
methylanthracene (old)	water	MA(A)A4	1914	154	91	2	72	2068	96,6	92,6	
	water	MA(A)B4	2054	160	116	34	58	2215	96,0	92,8	
	Roth 20 ppm	MA(A)C4	4675	497	172	28	53	5172	98,5	90,4	6,3
	Roth 20 ppm	MA(A)D4	4740	469	230	179	38	5209	96,0	91,0	4,6
	Roth 200 ppm	MA(A)E4	18098	2637	782	103	30	20735	99,4	87,3	8,9
	Roth 200 ppm	MA(A)F4	24962	2955	1064	220	632	27917	97,0	89,4	6,8
	Roth 2000 ppm	MA(A)G4	17435	1048	704	286	-3	18483	98,5	94,3	1,9
	Roth 2000 ppm	MA(A)H4	17315	1030	474	192	-7	18345	99,0	94,4	3,0
	H8 20 ppm	MA(A)I4	4853	463	627	205	11	5316	96,1	91,3	
	H8 20 ppm	MA(A)J4	4722	447	217	95	540	5170	89,1	91,3	4,4
	H8 200 ppm	MA(A)K4	17321	2946	728	81	182	20267	98,7	85,5	10,9
	H8 200 ppm	MA(A)L4	19082	2923	927	305	45	22005	98,4	86,7	
	H8 2000 ppm	MA(A)M4	17643	1963	664	171	-15	19606	99,1	90,0	6,6
	H8 2000 ppm	MA(A)N4	16860	1976	670	251	-11	18836	98,7	89,5	6,9
methylanthracene (new)	water	MA(N)A4	3510	52	111	58	30	3562	97,6	98,5	
	water	MA(N)B4	3001	45	63	42	422	3045	86,8	98,5	
	Roth 20 ppm	MA(N)C4	4608	109	56		1569				
	Roth 20 ppm	MA(N)D4	9563	164		48	211				
	Roth 200 ppm	MA(N)E4	22992	1045	338	204	1247	24037	94,3	95,7	2,9
	Roth 200 ppm	MA(N)F4	22821	968	606	2541	879	23789	87,4	95,9	1,5
	Roth 2000 ppm	MA(N)G4	23918	796	598	284	13	24714	98,8	96,8	0,8
	Roth 2000 ppm	MA(N)H4	23796	863	333	338	5	24659	98,6	96,5	2,1
	H8 20 ppm	MA(N)I4	4805	244	98		417				
	H8 20 ppm	MA(N)J4	4638	420		76	806				
	H8 200 ppm	MA(N)K4	23525	1483	495	494	2002	25008	90,9	94,1	4,0
	H8 200 ppm	MA(N)L4	23944	1495	372	266	2944	25439	88,8	94,1	4,4
	H8 2000 ppm	MA(N)M4	23468	2213	532	413	16	25681	98,4	91,4	6,5
	H8 2000 ppm	MA(N)N4	23747			679	6				
dihydroanthracene	water	ANA4									
	water	ANB4	7514	26	212	29	-15	7540	99,8	99,7	
	Roth 20 ppm	ANC4	7587	44	21		13				
	Roth 20 ppm	AND4	6829	61	27	44	372	6891	94,3	99,1	0,5
	Roth 200 ppm	ANE4	24265	202	93	198	3165	24467	87,9	99,2	0,4
	Roth 200 ppm	ANF4	23943	230	40	150	421	24173	97,7	99,1	0,8
	Roth 2000 ppm	ANG4	26322	534	53	264	24	26856	98,9	98,0	1,8
	Roth 2000 ppm	ANH4	26323	390	59	248	859	26713	96,0	98,5	1,2
	H8 20 ppm	ANI4	5147	216	37	433	203	5363	89,4	96,0	
	H8 20 ppm	ANJ4	6843	198	28	182	-10	7041	97,6	97,2	2,4
	H8 200 ppm	ANK4	24996	200	27	2527	225	25196	90,2	99,2	0,7
	H8 200 ppm	ANL4	24766	198	42	6888	721	24964	76,6	99,2	0,6
	H8 2000 ppm	ANM4	25564	575	57	552	-13	26140	98,0	97,8	2,0
	H8 2000 ppm	ANN4	25092	641	99	446	-16	25733	98,4	97,5	2,1
anthraquinone	water	ATA4									
	water	ATB4	2263	63	32	2258	1484	2326	38,3	97,3	
	Roth 20 ppm	ATC4									
	Roth 20 ppm	ATD4	4230	239	39	1388	174	4470	74,1	94,6	4,5
	Roth 200 ppm	ATE4	30248	1902	213	3460	1617	32150	86,4	94,1	5,3
	Roth 200 ppm	ATF4	26205	1929	179	252	1329	28134	94,7	93,1	6,2
	Roth 2000 ppm	ATG4	25363	1315	212	415	129	26678	98,0	95,1	4,1
	Roth 2000 ppm	ATH4	25620	1344	206	456	-7	26964	98,4	95,0	4,2
	H8 20 ppm	ATI4	6872	223	46	466	18	7094	93,6	96,9	
	H8 20 ppm	ATJ4	6680	280	45	427	267	6960	90,9	96,0	3,4
	H8 200 ppm	ATK4	23487	2529	148	789	3217	26017	86,7	90,3	9,2
	H8 200 ppm	ATL4	22031	2386	116	1506	4097	24417	81,3	90,2	9,3
	H8 2000 ppm	ATM4	23707	2239	70	586	-14	25946	97,8	91,4	8,4
	H8 2000 ppm	ATN4	23623	2538	83	576	210	26161	97,1	90,3	9,4
acenaphthylene	water	AA4	94724	673	491	2179	68	95396	97,7	99,3	0,2
	water	AB4	94049	744	595	350	10	94793	99,6	99,2	0,2
	Roth 20 ppm	AC4	92545	1738	843	223	-12	94284	99,8	98,2	0,9
	Roth 20 ppm	AD4	87843	1694	1164	275	21	89537	99,7	98,1	0,6
	Roth 200 ppm	AI4	86628	4270	1109	481	-13	90898	99,5	95,3	3,5
	Roth 200 ppm	AL4	81481	5208	1421	265	-14	86689	99,7	94,0	4,4
	Roth 2000 ppm	AM4	77596	5270	2491	753	-7	82866	99,1	93,6	3,4
	Roth 2000 ppm	AO4	75500	5223	1898	525	-16	80724	99,4	93,5	4,1
	H8 20 ppm	AJ4	71098	2050	1320	448	1907	73149	96,9	97,2	1,0
	H8 20 ppm	AK4	91501	3663	1439	506	-22	95164	99,5	96,2	2,3
	H8 200 ppm	AE4	91231	4220	1475	558	22	95451	99,4	95,6	2,9
	H8 200 ppm	AF4	94601	4332	899	510	-36	98933	99,5	95,6	3,5
	H8 2000 ppm	AG4	81294	8077	1002	461	-14	89371	99,5	91,0	7,9
	H8 2000 ppm	AH4	85322	7302	906	605	-15	92624	99,4	92,1	6,9
naphthalene	water	NA4	28145	26	169	15	-4	28171	99,9	99,9	-0,5
	water	NB4	28496	30	51	28	-7	28526	99,9	99,9	-0,1
	Roth 20 ppm	NC4	165	55	82	89	-15	220	71,2	75,2	
	Roth 20 ppm	ND4	29285	40	23	26	-17	29325	99,9	99,9	0,1
	Roth 200 ppm	NI4	27433	192	68	932	-18	27625	96,7	99,3	0,4
	Roth 200 ppm	NL4	28079	63	51	29	-20	28142	99,9	99,8	0,0
	Roth 2000 ppm	NM4	27296	297	21	28	-18	27594	99,9	98,9	1,0
	Roth 2000 ppm	NO4	28057	86	33	73	-24	28144	99,7	99,7	0,2
	H8 20 ppm	NJ4	29034	49	3	65	-18	29083	99,8	99,8	0,2
	H8 20 ppm	NK4	3433	37	71	9	-16	3470	99,8	98,9	-1,0
	H8 200 ppm	NE4	28337	58	28	69	-19	28395	99,8	99,8	0,1
	H8 200 ppm	NF4	30921	58	25	58	-14	30979	99,8	99,8	0,1
	H8 2000 ppm	NG4	30030	83	21	53	-19	30113	99,8	99,7	0,2
	H8 2000 ppm	NH4	28920	91	17	88	-22	29011	99,7	99,7	0,3

Anhang C-5

PAH	Meaning	Name	by radioactivity	by GC/MS			
			Extractability of radioactivity, %	Extractability of radioactive cpds., %	composition of extracts		
					%MA	%anthraquinone	%MeOHAT
methylanthracene (old)	water	maaa4	92,6				
	water	maab4	92,8	98,3	91,5	3,6	5,0
	Roth 20 ppm	maac4	90,4	98,4	91,8	4,0	4,2
	Roth 20 ppm	maad4	91,0	108,2	92,3	3,5	4,2
	Roth 200 ppm	maae4	87,3	98,7	88,5	5,5	6,0
	Roth 200 ppm	maaf4	89,4	103,5	88,6	5,6	5,8
	Roth 2000 ppm	maag4	94,3	94,7	87,8	5,8	6,3
	Roth 2000 ppm	maah4	94,4	101,0	87,6	5,8	6,6
	H8 20 ppm	maai4	91,3	111,1	91,1	4,3	4,7
	H8 20 ppm	maaj4	91,3	112,4	91,6	4,2	4,2
	H8 200 ppm	maak4	85,5	94,3	89,2	5,4	5,4
	H8 200 ppm	maal4	86,7	105,8	89,2	5,4	5,4
	H8 2000 ppm	maam4	90,0	94,9	85,6	6,5	7,9
	H8 2000 ppm	maan4	89,5	85,9	86,5	5,8	7,7
methylanthracene (new)	water	mana4	98,5	110,0	100,0		
	water	manb4	98,5	101,0	100,0		
	Roth 200 ppm	mane4	95,7	90,4	100,0		
	Roth 200 ppm	manf4	95,9	98,9	99,6	0,4	
	Roth 2000 ppm	mang4	96,8	98,3	99,1	0,9	
	Roth 2000 ppm	manh4	96,5	91,5	98,8	1,2	
	H8 200 ppm	mank4	94,1	98,8	99,3	0,7	
	H8 200 ppm	manl4	94,1	92,4	99,4	0,6	
	H8 2000 ppm	manm4	91,4	82,4	98,2	1,8	
	H8 2000 ppm	mann4			98,9	1,1	
					%DHA		
dihydroanthracene	water	ana4					
	water	anb4	99,7	118,3	100,0		
	Roth 20 ppm	and4	99,1	106,7	100,0		
	Roth 200 ppm	ane4	99,2	103,4	100,0		
	Roth 200 ppm	anf4	99,1	94,0	100,0		
	Roth 2000 ppm	ang4	98,0	88,7	100,0		
	Roth 2000 ppm	anh4	98,5	88,1	100,0		
	H8 20 ppm	anj4	97,2	101,5	100,0		
	H8 200 ppm	ank4	99,2	112,4	100,0		
	H8 200 ppm	anl4	99,2	121,2	100,0		
	H8 2000 ppm	anm4	97,8	95,4	100,0		
	H8 2000 ppm	ann4	97,5	97,1	100,0		
					%anthrone	%anthraquinone	
anthraquinone	water	ata4					
	water	atb4	97,3	108,9	55,0	45,0	
	Roth 20 ppm	atd4	94,6	70,8	24,8	75,2	
	Roth 200 ppm	ate4	94,1	92,6	18,1	81,9	
	Roth 200 ppm	atf4	93,1	71,7	24,2	75,8	
	Roth 2000 ppm	atg4	95,1	65,6	19,7	80,3	
	Roth 2000 ppm	ath4	95,0	66,1	20,3	79,7	
	H8 20 ppm	ati4	96,9	84,8	25,8	74,2	
	H8 20 ppm	atj4	96,0	80,0	26,9	73,1	
	H8 200 ppm	atk4	90,3	96,3	33,3	66,7	
	H8 200 ppm	atl4	90,2	90,3	28,6	71,4	
	H8 2000 ppm	atm4	91,4	97,4	19,0	81,0	
	H8 2000 ppm	atn4	90,3	89,1	21,7	78,3	
					%acenaphthylene	%acenaphthene	
acenaphthylene	water	aa4	99,3	120,9	99,5	0,5	
	water	ab4	99,2	120,6	99,5	0,5	
	Roth 20 ppm	ac4	98,2	114,6	99,5	0,5	
	Roth 20 ppm	ad4	98,1	110,9	99,6	0,4	
	Roth 200 ppm	ai4	95,3	95,9	99,5	0,5	
	Roth 200 ppm	al4	94,0	73,3	99,6	0,4	
	Roth 2000 ppm	am4	93,6	65,5	99,6	0,4	
	Roth 2000 ppm	ao4	93,5	77,4	99,5	0,5	
	H8 20 ppm	aj4	97,2	91,1	99,5	0,5	
	H8 20 ppm	ak4	96,2	122,9	99,5	0,5	
	H8 200 ppm	ae4	95,6	119,8	99,5	0,5	
	H8 200 ppm	af4	95,6	118,0	99,5	0,5	
	H8 2000 ppm	ah4	92,1	75,4	99,6	0,4	
					%naph		
naphthalene	water	na4	99,9	224,4	100,0		
	water	nb4	99,9	169,8	100,0		
	Roth 20 ppm	nd4	99,9	119,1	100,0		
	Roth 200 ppm	ni4	99,3	116,6	100,0		
	Roth 200 ppm	nl4	99,8	137,3	100,0		
	Roth 2000 ppm	nm4	98,9	144,9	100,0		
	Roth 2000 ppm	no4	99,7	128,0	100,0		
	H8 20 ppm	nj4	99,8	122,8	100,0		
	H8 200 ppm	ne4	99,8	103,2	100,0		
	H8 200 ppm	nf4	99,8	102,6	100,0		
	H8 2000 ppm	ng4	99,7	157,2	100,0		

Langzeitversuch mit PAK

Vergleich der Extrahierbarkeiten für Meßtag 4 nach LSC- und GC/MS

Zusammensetzung des extrahierbaren Anteils nach GC/MS

Danksagung

Für ihre Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit möchte ich mich im einzelnen bedanken bei:
dem **Arbeitskreis von Herrn Dr. Lazik**, Sektion Hydrogeologie im UFZ für wertvolle Anregungen bei der Durchführung der Säulenexperimente und die Messung von BET-Oberflächen, Dichten und Partikelgrößen verschiedener Aquifermaterialien, bei **Herrn Dipl. Ing. C. Specht,** Universität Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, für die Titration von Oberflächenladungen, bei Herrn **Dipl. Ing. S. Hesse**, Universität Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, für GPC-Messungen an verschiedenen Huminstoffen, bei Herrn Dr. **J. Meinhardt**, Institut für Oberflächenmodifizierung, Leipzig, für ESCA-Messungen an Sanden und Tonen, bei Herrn **Prof. P. Schreiter**, Universität Leipzig, Institut für Geologie, für durchgeführte XRD-Messungen, bei **Herrn Dr. N. Hertkorn**, Gesellschaft für Strahlenforschung, München, für die Vermessung von ^{13}C-NMR-Spektren von Huminstoffen, bei **Frau Dr. I. Perminowa**, Lomonossow Universität, Moskau, Institut für Bodenkunde und **Herrn Dr. H. Kupsch**, Universität Leipzig, Institut für Geophysik und Geologie, für die freundliche Bereitstellung verschiedener Huminstoff-Präparate, beim **Arbeitskreis von Herrn Dr. Riis**, Sektion Umweltmikrobiologie am UFZ, für die gemeinsame Planung und Durchführung des Experiments in Abschnitt 4.4, bei **Herrn Dipl. Geol. B. Eccarius**, Sektion Hydrogeologie am UFZ, für die Unterstützung bei der Beprobung des Grundwassers am ehemaligen Teerverarbeitungswerk Rositz bei Altenburg, den **Mitarbeitern der Sektion Analytik** am UFZ für die Durchführung von RFA, ICP-AES, ICP-MS, LSC und Ionenchromatographieanalysen, für die Hilfe bei der Interpretation von Massenspektren und die Unterstützung bei der Entwicklung eigener Analysemethoden, **Herrn Dr. T. Neu**, Sektion Gewässerforschung am UFZ, für die Untersuchungen von Mineraloberflächen mit konfokaler Laser-Scanning-Mikroskpie, **Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. F.-D. Kopinke**, Sektion Sanierungsforschung am UFZ, für die Durchführung von Säure-Base-Titrationen an Huminstoffen und die Unterstützung bei mehreren Versuchen zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten, bei **Frau K. Ethner** für die Durchführung vieler DOC-Analysen, den **Herren G. Militzsch** und **A. Borbonus** für ihre Geduld und ihr Fachgeschick beim Bau und der Optimierung der Versuchsapparaturen.

Meine besondere Wertschätzung möchte ich gegenüber den Frauen **M. Hoyer, Ing. U. Bachmann, I. Götze** und **Dipl. Ing. S. Woszidlo** für die Durchführung vieler Experimente und Messungen und für eine gute Zusammenarbeit ausdrücken. Ich danke **Frau Dr. N. Kulikowa**, Lomonossow Universität, Moskau, Institut für Bodenkunde. Sie war, damals noch als Praktikant, für sechs Monate zu Gast. Aus dieser Zusammenarbeit entstammen die Ergebnisse der Kapitel 4.3 und 4.5.1. **Herrn Dr. G. Hanschmann** danke ich für gute Kooperation.

Zum Schluß möchte ich mich vor allem bei meinen Betreuern **Herrn Dr. J. Pörschmann** und **Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke** für wertvolle Diskussionen und Anregungen bedanken.

Meine Finanzierung wurde abgesichert durch das sächsische Hochschulsonderprogramm (HSP). Die Stelle meiner engsten Mitarbeiterin Frau Dipl. Ing. S. Woszidlo wird durch einen gemeinsamen Forschungsauftrag des BMBF an das Unternehmen Romonta GmbH, Amsdorf, und das UFZ gefördert. Frau N. Kulikova wurde während ihres Praktikumsaufenthaltes durch ein Stipendium des sächsischen Förderprogramms „Leonardo“ unterstützt. Auch hierfür sei herzlicher Dank ausgedrückt.

Lebenslauf

Name:	Gerd Ulrich Balcke
Geburtsdatum:	17.12.1969
Geburtsort:	Gardelegen
Familienstand:	ledig

Schulausbildung / beruflicher Werdegang

9 / 1976 - 6 / 1986	Allgemeinbildende Oberschule Magdeburg
9 / 1986 - 6 / 1989	Fachausbildung für Wasserbautechnik mit Abitur in Kleinmachnow
12 / 1990 - 5 / 1991	Pflegerische Hilfskraft in einem Pflegeheim in Magdeburg
10 / 1996 - 11 / 1996	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Analytische Chemie der TU Dresden
1 / 2000 -	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Sektion Sanierungsforschung am Umweltforschungszentrum Leipzig

Wehrdienst

11 / 1989 - 4 / 1990	Grundwehrdienst
5 / 1990 - 11 / 1990	Wechsel in den zivilen Wehrersatzdienst

Studium

10 / 1991	Beginn des Chemiestudiums an der TU Dresden
7 / 1993	Diplom-Vorprüfung
10 / 1994 - 8 / 1995	Vertiefung Hydrochemie
8 / 1995	Diplom-Hauptprüfung
9 / 1995 - 9 / 1996	Studium der Geochemie an der School of Earth and Atmospheric Sciences, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga., USA, dort Anfertigung einer Diplomarbeit zum Thema: „Studies Concerning the Transport Mechanism of Dissolved Organic Matter Across Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Using Two Selected Organic Ions“ unter Betreuung durch Herrn Dr. E.M. Perdue
12 / 1996 - 3 / 2000	Anfertigung der vorliegenden Dissertation, Studium der Hydrogeologie und Mineralogie an der Universität Leipzig

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse

zur Dissertation

Anthropogene Huminstoffe als Sorbenzien und Reagenzien zur Immobilisierung von organischen Schadstoffen in Grundwässern

der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig

eingereicht von

Diplom-Chemiker **Gerd Ulrich Balcke**

im April 2000

Angefertigt am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung

---

Einleitung und Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit wurden Grundlagen für ein In-situ-Verfahren zur Reinigung von Grundwässern, die mit organischen Schadstoffen kontaminiert sind, erarbeitet. Das Prinzip des Verfahrens besteht in der Nutzung von Wechselwirkungen organischer Verbindungen mit Huminstoffen, die auf aktivierten Aquifermaterialoberflächen[1] immobilisiert wurden. Neben dieser Sorptionswirkung der Huminstoffe, basierend auf einem Verteilungsmechanismus (sog. „Partitioning"), wurde die Adsorptionswirkung unter Grundwasserbedingungen acid wirkender Mineraloberflächen gegenüber heterozyklischen Stickstoffbasen zur Schadstoff-Retardation ausgenutzt.

Sorptionsprozesse an Huminstoffen beeinflussen nachhaltig den Transport und das Umweltverhalten (Bioverfügbarkeit, Abbauverhalten etc.) von Xenobiotika in Böden und Grundwasserleitern. Während die Sorption an gelösten Huminstoffen eine Erhöhung der Löslichkeit bzw. Mobilität hydrophober organischer Schadstoffe bewirkt, führt deren Sorption an partikulären und immobilisierten Huminstoffen zu einer Retardation gegenüber dem Stoffstrom der fluiden Phase.

Unter der Annahme, dass die Sorption hydrophober Verbindungen ausschließlich einem Verteilungmechanismus zwischen organischer Huminstoffphase und wäßriger Phase gehorcht, läßt sich eine lineare Abhängigkeit des Ausmaßes der Sorption vom Gehalt eines Boden- oder Aquifersegments an organischem Kohlenstoff (OC) nachweisen. Viele

[1] aquifer – engl. grundwasserleitend

Aquifermaterialien, vor allem Sande und Kiese, weisen jedoch nur niedrige OC-Gehalte auf (i.d.R. << 0,1%). Um eine verbesserte Schadstoffretardation zu erreichen, ist daher eine Erhöhung des OC-Gehalts notwendig. Dies soll im beschriebenen Verfahren durch Präzipitation von Huminstoffen in situ erreicht werden. Der innovative Gedanke gegenüber bekannten Verfahren liegt darin, dass natürliche, nicht toxische Huminstoffe in gelöster Form in einen Aquifer appliziert werden. Ein kostenintensiver Bodenaushub wird dadurch vermieden. Gelingt es, den OC-Gehalt des durchströmten porösen Materials zu erhöhen, ohne dass der Aquifer dabei verstopft, wird ein besonders sorptionsaktiver und reaktiver Raum im Untergrund geschaffen, der Xenobiotika eines weiten Polaritätsbereichs an ihrer Ausbreitung hindert. Neben einer Verlängerung der Aufenthaltszeit durch Sorption am Huminstoff werden Humifikationsprozesse unter Bildung irreversibel gebundener Reste (sog. bound residues) stimuliert.

Aufbau der Barriere

Zur Präparation der Sorptions- und Reaktionsbarriere ist eine Aktivierung der vorwiegend silikatischen Aquiferoberflächen nötig. Diese Notwendigkeit ergibt sich aus der Tatsache, dass diese Oberflächen bei umweltrelevanten pH-Werten (pH = 4..7,5) eine negative Ladung besitzen. Analoges gilt für den Polyelektrolyten Huminstoff, der neben hydrophoben aliphatischen und aromatischen Strukturbestandteilen über eine Vielzahl von funktionellen Gruppen (Carboxyl- und phenolische Hydroxylgruppen) verfügt. Deshalb besteht die grundlegende Idee der in der Arbeit verfolgten Vorgehensweise darin, Eisen(II)- als auch Eisen(III)- oder Aluminium-Salze als „Vermittler" zu nutzen. Da Präzipitate dieser Lewis-Säuren an der Phasengrenzfläche Präzipitat/Wasser bei diesen pH-Werten positive Oberflächenladungen aufweisen und damit potentiell in der Lage sind, Humat-Anionen mit silikatischen Oberflächen zu „verbrücken", werden Abstoßungseffekte umgangen.

Im Rahmen der Arbeit werden zwei Arbeitsrichtungen zur Imprägnierung von Aquifermaterialien vorgeschlagen: Die Oxidation der unter sauerstofffreien (anoxischen) Grundwasserbedingungen in reduzierter Form vorliegenden Eisen(II)- und Mangan(II)-Spezies als auch der externe Eintrag von Eisen- und Aluminiumsalzen, die infolge von Verdünnung und pH-Werterhöhung als Hydroxide auf der Mineraloberfläche präzipitieren. Nach erfolgter Aktivierung werden kohlestämmige Huminstoffe, die bei der Montanwachsproduktion eines Industriepartners anfallen, in gelöster Form in den Aquifer injiziert sowie auslaugsicher und langzeitstabil sorbiert. Vorzugsweise wird eine Eisen(II)-Humat-Barriere angestrebt, die unter den reduzierenden Grundwasserbedingungen stabil ist.

Neben dem Aufbau der Sorptions- und Reaktionsbarriere sowie deren Testung bezüglich des Rückhaltevermögens eines ausgewählten Schadstoffcocktails (bestehend vorwiegend aus kohlestämmigen Schadstoffen eines breiten Hydrophobie- und Polaritätsintervalls) stand die Langzeitstabilität der Barriere unter Eisen(III)-reduzierenden Bedingungen im Mittelpunkt des Interesses.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind in die zwei Untersuchungsschwerpunkte der Arbeit untergliedert:

1. **Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen und Mineraloberflächen und**
2. **Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Verbindungen und Huminstoffen.**

zu 1.

Eine Aktivierung von natürlichen Sandoberflächen mit Vermittlerniederschlägen Lewis-saurer Kationen ergab im Vergleich zu unvorbehandelten Matrizes eine signifikante Erhöhung der Huminstoffsorption im Labormaßstab. $Fe(OH)_3$- und $Al(OH)_3$-Präzipitate erwiesen sich als ausgezeichnete Vermittler im oxischen Milieu. Unter für einen kontaminierten Aquifer typischen Bedingungen sorbieren äquimolare Mengen $Fe_3(PO_4)_2$ und $Ca_3(PO_4)_2$ eine kohlestämmige Huminsäure (HA) mit annähernd gleicher Effizienz wie $Fe(OH)_3$. $FeCO_3$ sorbiert die HA nur zu 25% mit Bezug auf $Fe(OH)_3$ und bindet darüber hinaus die gewählte Huminsäure nur reversibel. Mit FeS konnten nur < 5% der HA aus der gelösten Form entfernt werden. Dieser Befund ist von besonderer Bedeutung, da Eisen(II)-Schwefel-Verbindungen oft auf den Oberflächen von Aquifermaterialien am Kontaminationsort nachgewiesen werden. Die Sorption der selben Salze an einem Quarzsand führte nur im Falle der Eisen(II)-Salze zu einer Belegung der Oberflächen. Schwer lösliche Calcium-Salze haben offenbar zu schwache verbrückende Eigenschaften, um eine stabile Verbindung mit Silikatoberflächen einzugehen. Aus den Ergebnissen der Sorptionsexperimente „HA an Vermittlerflockulat" und „Vermittlerion an Mineraloberfläche" kristallisierte sich $Fe_3(PO_4)_2$ als optimaler Vermittlerniederschlag heraus, der unter anaeroben Bedingungen einerseits Huminstoffe zu fixieren vermag, und andererseits an Sandoberflächen irreversibel gebunden ist. $Fe_3(PO_4)_2$ hat den weiteren Vorteil, dass bei einer Oxidation schwer lösliches $Fe(OH)_3$ entsteht, welches ebenfalls Huminstoffe bindet.

Die Huminstoffsorption an imprägnierten Sandoberflächen steigt linear mit dem Beladungsgrad der Sande an Vermittlerniederschlag. Der Belegungsgrad ist seinerseits abhängig vom pH-Wert. Die beiden gegenläufigen Prozesse, die ein pH-Optimum

determinieren, sind (i) die elektrostatische Abstoßung bei pH-Werten, die höher sind als der isoelektrische Punkt (pH_{zpc}) des Vermittlerniederschlags sowie (ii) die Auflösung der Transmitterschicht bei sinkendem pH-Wert. Das Optimum für $Fe(OH)_3$ liegt bei pH-Werten zwischen 6 und 8.
Bezüglich des Belegungsgrades mit Vermittlerniederschlägen wurde anhand der Materialien Limonit, Kaolinit, Kalksand und für einen Sand mit oxidierter Oberfläche gezeigt, dass die spezifische Oberfläche des anhaftenden Feinstkorns maßgeblich für die Huminstoffsorption ist und nicht dessen chemische Konstitution. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass ein Aquifer mit signifikantem Feinstkornanteil nicht mit einem Vermittlerniederschlag imprägniert werden muß.

ESCA[1]-Analysen der mit Eisen(III)-Hydroxid imprägnierten Sandoberflächen deuten auf eine inhomogene Transmitterschicht. Wie durch ICP-MS Messungen belegt, steigt bei mehrfacher Präzipitation (fünffach) des Hydroxides die Menge des präzipitierten Eisen konstant an. Demgegenüber zeigt die „oberflächenselektive" ESCA-Methode einen nahezu konstanten Platzbedarf an präzipitierten Eisen, d.h. die aktiven Bindungsstellen auf der Aquiferoberfläche sind limitiert und durch wiederholte Belegungen nicht signifikant zu steigern.

Für die Sorption von elf Huminstoffen unterschiedlicher Genese an einem Kaolin-Ton wurden Huminstoff-Struktureigenschaften mit Sorptionsparametern korreliert. Es ergab sich, dass ein hohes Molekulargewicht des Huminstoffs die Imprägnierung begünstigt. Demgegenüber ist die Anzahl von Carboxylgruppen im Huminstoffmolekül, d.h. die Wechselwirkung Huminstoff-Tonmatrix über einen Ligandenaustausch nur von untergeordneter Bedeutung. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Polarität eines Huminstoffs und dem maximalen Belegungsgrad des Tons mit Huminstoff gefunden werden. Hingegen wurde gezeigt, dass weniger polare Huminstoffe eine höhere Affinität zur Mineraloberfläche besitzen. Dieser Befund verdeutlicht, dass hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Mineraloberfläche und dem polymeren Huminstoff einen weiteren Sorptionsmechanismus neben einem Ligandenaustausch darstellen. Da für den Anwendungsfall ein maximaler OC-Eintrag maßgeblich ist, sollte eine möglichst hochpolymere Huminstofffraktion eingesetzt werden.
Für die elf verwendeten Huminstoffe wurde ebenfalls eine unterschiedlich starke Adsorptions-Desorptions-Hysterese festgestellt. Das Ausmaß der Hysterese korreliert wiederum mit steigendem Molekulargewicht des adsorbierten Huminstoffs. Die erzielten

[1] Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse

Maximalbelegungen, bezogen auf den Gehalt des belegten Tons an organischem Kohlenstoff nach Einstellung eines Sorptionsgleichgewichts, variierten zwischen allen Humin- und Fulvinsäureisolaten unterschiedlichster Herkunft jedoch insgesamt nur um einen Faktor 3.

Untersuchungen der Stabilität einer $Fe(OH)_3$-Huminstoffbeschichtung eines Sandes gegen Remobilisierung unter Eisen(III)-reduzierenden Bedingungen zeigten eine Abhängigkeit der Stabilität des Coatings gegenüber Phosphat. Bei mikrobiologisch mediierter Reduktion von Eisen(III) wird in Anwesenheit von Phosphat bei pH 6,5 kein Fe mobilisiert. Da auch adsorbierte Huminstoffe unter diesen Bedingungen nicht wieder in Lösung gehen, wird postuliert, dass andere im Grundwasser vorkommende Anionen die gleiche inhibierende Wirkung auf eine reduktive Rücklösung von Fe haben, wenn sie mit Eisen(II)-Ionen schwer lösliche Präzipitate bilden. Bei Abwesenheit von Phosphat im simulierten Grundwasserleiter gehen Eisen(II)-Ionen des Coatings in Lösung. Eine signifikante Remobilisierung des Huminstoffs wurde auch dabei nicht beobachtet.

zu 2.

Zur Untersuchung der Bildung gebundener Reste zwischen polycyclischen Aromaten (PAK) und Huminstoffen auf abiotischem Wege wurden Langzeitversuche im Batch-Verfahren durchgeführt. Unter sterilen Bedingungen und unter Ausschluß von Sauerstoff wurden dazu sechs ^{14}C-markierte PAK unterschiedlicher Reaktivität in Ampullen eingeschlossen und nach unterschiedlichen Kontaktzeiten (bis zu 6 Monaten) analysiert. Wenig reaktive PAK, wie Naphthalin oder Dihydroanthracen, gehen unter diesen Bedingungen keine irreversiblen Bindungen mit Huminstoffen ein. Reaktive PAK wie 9-Methylanthracen und Acenaphthylen bilden in sehr langsamer Reaktion auf rein chemischem Wege gebundene Reste in Höhe von bis zu 10% ihrer Ausgangskonzentration. Die Bildung gebundener Reste wird nicht durch eine limitierte Anzahl reaktiver Bindungsplätze im Huminstoff bestimmt. Bei Sorptionsprozessen haben Huminstoffe eine ambivalente Wirkung. Neben ihrer Funktion als Reaktionspartner üben sie eine Schutzfunktion aus, die PAK vor Oligomerisierung und Sorption an Mineraloberflächen bewahrt. Da die Bildung gebundener Reste von PAK mit Huminstoffen unter nicht sterilen Bedingungen in der Literatur jedoch beobachtet wurde, wird postuliert, dass eine mikrobiologisch unterstütze Metabolisierung nicht funktionalisierter PAK eine notwendige Bedingung für deren Bildung darstellt.

In der einschlägigen Fachliteratur findet man unterschiedliche Auffassungen über das Sorptionsvermögen von Huminstoffen in Abhängigkeit von deren Zustandsform. Mehrere Autoren behaupten, dass ein immobilisierter Huminstoff im Vergleich zum gelösten in signifikantem Maße an Sorptionskapazität einbüßt. Dies würde die Effizienz des vorgeschlagenen Immobilisierungsverfahrens beeinträchtigen.
Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, dass Huminstoffe im gelösten, sorbierten und flockulierten Zustand ein nahezu identisches Sorptionspotential aufweisen. Die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten wurde durch Festphasen-Mikroextraktion sowohl in konventioneller als auch in der Headspace-Variante vorgenommen. Die widersprüchlichen Literaturdaten sind nach unserer Auffassung weitgehend auf Diskriminierungseffekte der angewandten Flockulationsmethode zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten zurückzuführen.

Schließlich wurden mit einem ultraschallgewaschenen, klassierten Sand Säulenversuche zur In-situ-Immobilisierung von hydrophoben Verbindungen durchgeführt. Dieser Modellsand wurde gewählt, um reproduzierbare Bedingungen hinsichtlich der Homogenität des Säulenmaterials zu gewährleisten. Bezüglich der Dispersivität und des Sorptionsvermögens wird durch diesen Sand das Verhalten natürlicher Aquifermaterialien unterschätzt. Die Huminstoffbarriere wurde durch Fällung von $Fe(OH)_3$ auf den Oberflächen des Sandes unter teilweiser Ausnutzung des Zwischenkornvolumens aufgebaut. Auf diese Weise konnten maximal 350 mg OC/ kg Sand stabil immobilisiert werden, ohne dass das Fließverhalten der Lösungen in den Säulen verändert wurde. Durch Anwendung unterschiedlicher Verfahren zum Aufbau der Barriere konnte im besten Fall eine Retardierung der Ausbreitung folgender Schadstoffe gegenüber dem Grundwasserstrom erreicht werden: Naphthalin: um Faktor 3, Acenaphthylen: um Faktor 8, Phenanthren um Faktor 47, 2,5-Dimethylpyridin um Faktor 152 und 2,6-Dimethylchinolin um Faktor > 189. Diese Werte gelten für ein „worst case scenario", da eine gewaschene Sandfraktion ohne sorptionsaktiven Feinstkornanteil benutzt wurde. Im Realfall sind deutlich höhere Retardationsfaktoren zu erwarten.
Die durch Säulenversuche bestimmten Retardationsfaktoren sind deutlich kleiner als nach den Ergebnissen von Batch-Versuchen zu erwarten wäre. Anscheinend ist im Säulenverfahren der enthaltene OC nur partiell verfügbar. Gestützt wird diese These durch die Beobachtung, dass die Verfügbarkeit des OC von der Art der Immobilisierung beeinflußt wird. So führten durch eine Eisen(III)/Phosphatbehandlung immobilisierte Huminstoffe zu deutlich schlechterer

Retardation von hydrophoben Verbindungen als durch Eisen(III)/Hydroxid festgelegte Huminstoffe, obwohl die OC-Gehalte der Säulen vergleichbar hoch waren.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Funktionstüchtigkeit eines neuen In-situ-Verfahrens zur Retardation von hydrophoben Verbindungen im Aquifer nachgewiesen. Die derzeitig erreichten OC-Gehalte der Sande nach der Vorbehandlung wären für einen Sanierungsfall jedoch noch zu gering. Einer starken Erhöhung der OC-Gehalte durch Huminstoffsorption sind jedoch hydraulische Grenzen gesetzt. So führen Aquifermaterialien mit höherer Dispersivität als bei der verwendeten Säulenpackung zu besserer Rückvermischung zweier aufeinanderfolgender injizierter Lösungen; sie reagieren aber auch empfindlicher auf Verstopfungen, ausgedrückt über eine Verringerung der hydraulischen Leitfähigkeit. Künftige Untersuchungen sollten daher hydrogeologische Untersuchungen mehr in den Vordergrund stellen.

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