



UFZ-Bericht

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

Nr. 22/1998

2. Workshop

Huminstoffe

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

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

ISSN 0948-9452

2. Workshop
Huminstoffe

3. und 4. Dezember 1997

am

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

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

Archiv

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

J. Pörschmann (UFZ):

Ziele des Verbundprojektes „Huminstoffe“ im UFZ

I. Schwerpunktthema: Aktive Nutzung von Huminstoffen

A. Georgi (UFZ):

Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen 1

M. Remmler (UFZ):

Huminstoffe zur in-situ Reinigung von Grundwässern 9

G. Balcke (UFZ):

Sololyse von Huminstoffen zur Erhöhung ihres Reaktions- und Sorptionspotentials 12

II. Schwerpunktthema: Wechselwirkung Huminstoffe-Pesticide/Transport

I. Scheunert (GSF):

Pflanzengebundene Rückstände von Pestiziden und ihr Abbau im Boden 17

D. Klotz (GSF):

Migration von gelösten Huminstoffen in verschieden gekörnten Sedimenten 21

K. Mackenzie (UFZ):

Untersuchungen zum Sorptions- und Desorptionsverhalten von hydrophoben Verbindungen an partikulären Huminstoffen 25

K. Hustert (GSF):

Photochemischer Abbau von Pestiziden in Gegenwart von Humin- und Fulvinsäuren 32

D. Klotz (GSF):

Änderung der hydraulischen Eigenschaften eines Feinsandes beim Durchströmen mit huminstoffhaltigem Wasser 35

S. Geyer (UFZ):

Bestimmung der Quellen und Diagenese von Huminstoffen aus Grundwasser mittels Stickstoff- und Kohlenstoffisotopen 39

III. Schwerpunktthema: Analytik von Huminstoffen

A. Günzl (GSF):

NMR-Untersuchungen silylierter refraktärer organischer Säuren 42

G. Hanschmann (UFZ):

Modifizierung und Charakterisierung von kohlebürtigen Huminstoffen 43

A. Zsolnay (GSF):

Die Feststellung von DOM-Quellen mit Fluoreszenz-Spektrophotometrie 46

H. Kupsch (Univ. Leipzig):

Gelchromatographische Untersuchungen und Ionenfokussierende Elektrophorese an Huminstoffen 50

Ph. Schmidt-Kopplin (GSF):

Kapillarelektrophorese in der Huminstoffanalytik, Fakten und Artefakte 53

Vorwort

Huminstoffe sind ubiquitär in den beiden Umweltkompartimenten Boden und Wasser vertreten. Deren globale Bedeutung resultiert vornehmlich aus der Vermittlung von Wechselwirkungen mit Xenobiotika in diesen Medien. Daher wird die Huminstoff-Forschung im internationalen und nationalen Rahmen sehr intensiv betrieben. Die am Workshop teilnehmenden Vertreter von GSF und UFZ erbrachten in den letzten Jahren beachtliche Ergebnisse zur Aufklärung der komplexen Struktur und der Wirkungsweise natürlicher Huminstoffe. Dies wird u.a. durch zahlreiche Publikationen in renommierten Fachzeitschriften belegt.

Die seit vielen Jahren in der Huminstoff-Forschung etablierte GSF konzentriert ihr Augenmerk auf die Chemie der Humusfraktion, den Einbau und den Verbleib von Xenobiotika in Huminstoffen und ihren pflanzlichen Vorstufen sowie die Erforschung des Bodens. Im UFZ wird seit der Gründung im Jahre 1992 besonderes Gewicht auf die Erforschung des Sorptions- und Reaktionsverhalten von natürlichen und anthropogenen Huminstoffen gelegt. Letztere entstehen aus Monomeren zivilisatorischen Ursprungs und sind beispielsweise in Abwässern der Braunkohlenindustrie anzutreffen.

Seit reichlich einem Jahr wird zur Stimulierung der interdisziplinären Zusammenarbeit im UFZ das sektionsübergreifende Verbundprojekt „Huminstoffe“ schwerpunktmäßig bearbeitet. Neben der Federführung durch die Sektion Sanierungsforschung sind die Sektionen Hydrogeologie, Umweltmikrobiologie und Analytik sowie externe Partner, u.a. aus der mittelständischen Wirtschaft, beteiligt. Der Kerngedanke des Verbundprojektes Huminstoffe besteht darin, auf der Basis der bisher gewonnenen Erkenntnisse über Wirkungsweise und Struktur der Huminstoffe den Brückenschlag zu deren aktiver Nutzung als Schadstoffbarriere zu vollziehen. Die Untersuchung von Bindungszuständen zwischen Huminstoffen und Xenobiotika sowie Strukturuntersuchungen zu Huminstoffen sind als Mittel zum besseren Verständnis der sanierungsrelevanten Vorgänge zu betrachten. Die sog. „weiche“ in-situ Sanierung unterscheidet sich von herkömmlichen Varianten dadurch, daß Naturstoffe verwendet werden und keine aufwendigen pump-and-treat Maßnahmen notwendig sind.

Die im Rahmen des Workshops präsentierten Beiträge des UFZ reflektieren das sukzessive Verlassen der etablierten Huminstoff-Forschungsrichtungen und die Hinwendung zu deren aktiver Nutzung als reaktive Schadstoffbarriere. Wertvolle, befruchtende Hinweise und Anregungen zur Bearbeitung dieser innovativen, zeitgemäßen Forschungsrichtung wurden aus den im Rahmen des Workshops präsentierten GSF-Beiträgen entnommen. Im Verlauf des Workshops und während der Diskussion wurde der gemeinsame Wunsch zur Erstellung eines gemeinsamen Konzeptes für zukünftige Arbeiten formuliert.

Jürgen Pörschmann
im Februar 1998

Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen

A. Georgi und F.-D. Kopinke, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

1. Kurzfassung

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen Wechselwirkungen zwischen hydrophoben organischen Verbindungen (PAK, nichtkondensierte Arene, PCB, Alkane) und gelösten natürlichen und anthropogenen Huminstoffen. Zur Untersuchung von Sorptionsgleichgewichten an gelösten Huminstoffen (HS) wurde die Methode der Festphasenmikroextraktion in zwei Varianten, der Lösungs- und Headspace-Extraktion angewendet. Die Vorteile dieser Technik gegenüber bekannten Methoden bestehen darin, daß die Messung des labilen Sorptionsgleichgewichtes erfolgt, ohne dieses zu stören und die Methode auf beliebige Vielstoffgemische (z.B. auch nichtfluoreszierende Verbindungen) angewendet werden kann (KOPINKE ET AL. 1995, PÖRSCHMANN ET AL. 1997a und b, GEORGI 1998).

Anhand der experimentell bestimmten Sorptionskoeffizienten wurde die Gültigkeit des K_{OC} - K_{OW} -Konzeptes sowie eines modifizierten Flory-Huggins-Ansatzes zur quantitativen Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten an gelösten Huminstoffen überprüft.

Durch Korrelationen zwischen Sorptionskoeffizienten und strukturellen Parametern von HS unterschiedlicher Herkunft und Genese wurde der Frage nachgegangen, welche Huminstoffeigenschaften für das Sorptionspotential bestimmend sind. Dabei gelang es, das Sorptionspotential der HS gegenüber PAK mit Hilfe einer Zweiparameterkorrelation unter Berücksichtigung der Polarität und Aromatizität gut zu beschreiben.

Bei der Untersuchung der Sorptionskinetik an Roth-HA wurde ein zweiphasiger Verlauf, bestehend aus einem schnellen und einem langsamen Prozeß, beobachtet. Dieser Effekt wird dadurch erklärt, daß Sorptivmoleküle zunächst in einem schnellen Schritt in den äußeren sorptionsaktiven Bereichen der Huminsäure sorbiert werden und nur langsam in die inneren Bereiche des Huminsäuremoleküls bzw. -molekülverbandes wandern.

Mit Hilfe von Radiotracern durchgeführte Untersuchungen zur Desorption von PAK aus einer gelösten Huminsäure zeigten, daß PAK unter abiotischen und anaeroben Bedingungen innerhalb von Kontaktzeiten von bis zu einer Woche überwiegend reversibel an Huminstoffe gebunden werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2. 1. Einfluß des pH-Wertes auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes

Mit Hilfe der Headspace-SPME wurden die Sorptionskoeffizienten von PAK an der kommerziellen Huminsäure der Firma Roth (Roth-HA) sowie einer natürlichen aquatischen Huminsäure (Hohlohsee, Schwarzwald) bei verschiedenen pH-Werten bestimmt. Für die meisten der untersuchten PAK ohne Heteroatome wurde eine leicht fallende Tendenz der Sorptionskoeffizienten an Roth-HA mit ansteigendem pH-Wert festgestellt. Die Unterschiede in den ermittelten $\log K_{DOC}$ -Werten sind jedoch wenig signifikant. Abb. 1 zeigt den beobachteten Trend am Beispiel des Pyrens. In den Lösungen der Hohlohsee-Huminsäure konnte mit sinkendem pH-Wert eine deutliche Zunahme des Sorptionspotentials gegenüber PAK beobachtet werden. Das Verhalten der kommerziellen Huminsäure dagegen ist untypisch. Ihr Sorptionspotential wird weniger stark durch Änderungen des pH-Wertes der Lösung beeinflusst. Die Huminsäure scheint selbst bei hohen pH-Werten, bei denen sie in einer gestreckten Konformation und weitgehend deprotoniert vorliegen sollte, genügend große

hydrophobe Bereiche zu besitzen, um PAK zu binden. Das Ausmaß des pH-Effektes auf das Sorptionspotential der Huminstoffe scheint in komplexer Weise von den Eigenschaften des Huminstoffs abzuhängen.

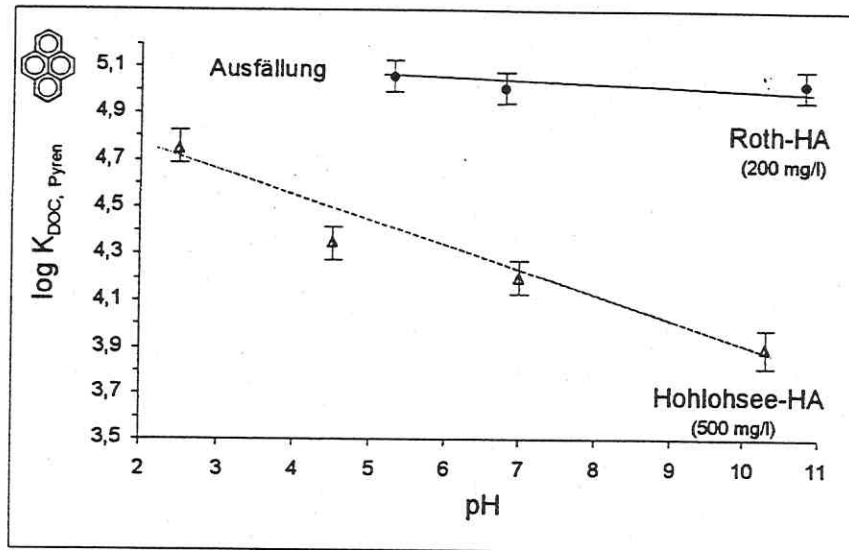


Abb. 1: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption von Pyren ($c_{Pyr}=30$ ppb) an HS unterschiedlicher Herkunft

2.2. Messung der Sorptionskinetik an gelösten Huminstoffen mit Hilfe der SPME

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

Mit Hilfe eines speziellen Meßregimes wurde mit der SPME der zeitliche Verlauf der Sorption von 9-Methylantracen (9-MA) und Pyren an Roth-HA und Hohlensee-Fulvosäure ermittelt. Sowohl für Pyren als auch für 9-Methylantracen wurde zunächst eine sehr schnelle Sorptionsphase ($t \leq 1,5$ min) an Roth-HA beobachtet, in der etwa 60% der Gleichgewichtsbeladung erreicht wurden (Abb. 2). Danach begann eine langsamere Sorptionsphase. Nach ca. 2 h trat keine weitere merkliche Abnahme der Konzentration des freien Pyrens bzw. 9-Methylantracens mehr ein. Bei einem Wiederholungsexperiment unter Verwendung einer Huminsäure-Konzentration von 50 mg/l wurde ein ähnlicher zeitlicher Verlauf beobachtet.

Für die Fulvosäure konnte unter vergleichbaren Bedingungen sowohl für 9-MA als auch für Pyren mit Hilfe der SPME-Methode kaum ein langsamer Anteil der Sorption beobachtet werden. Der Gleichgewichtszustand wird offensichtlich innerhalb von wenigen Minuten ($t_{\infty} < 5$ min) erreicht.

Wird die mit Hilfe der SPME beobachtete langsame Phase des Sorptionsprozesses an Roth-HA nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ($C_{HS} \gg C_{Sorption}$) ausgewertet, so erhält man eine Geschwindigkeitskonstante für die Sorption von 9-MA an Roth-HA bei einer Huminstoffkonzentration von 50 mg/l von $k'_{9-MA,1} = 2,04 \text{ h}^{-1}$ bzw. von $k'_{9-MA,2} = 2,28 \text{ h}^{-1}$ bei einer Huminstoffkonzentration von 100 mg/l. Die Werte für Pyren betragen $k'_{PYR,1} = 1,56 \text{ h}^{-1}$ (50 mg/l Roth-HA) bzw. $k'_{PYR,2} = 1,50 \text{ h}^{-1}$ (100 mg/l Roth-HA). Der Befund, daß eine

Erhöhung der Huminstoffkonzentration um den Faktor zwei die Geschwindigkeitskonstante nahezu nicht beeinflusst, ist überraschend.

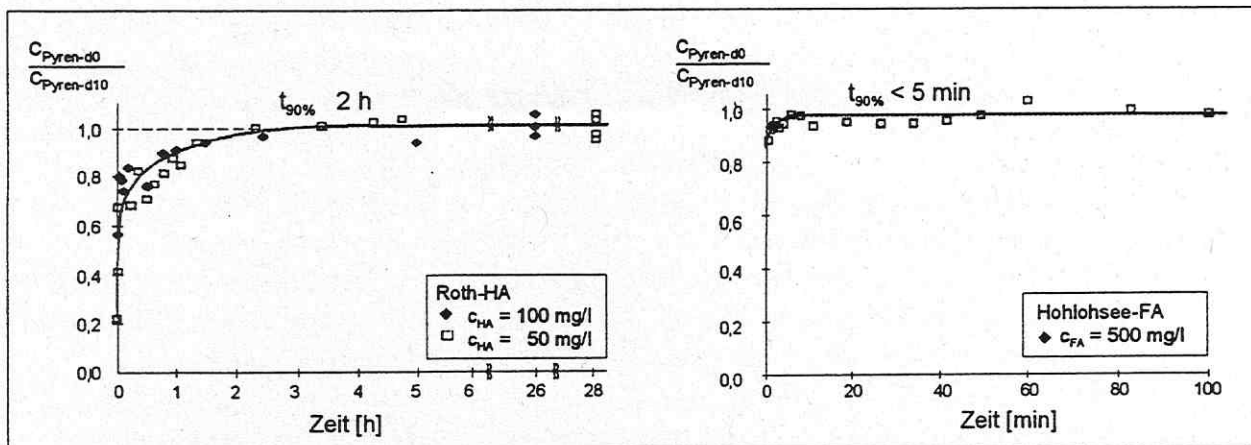
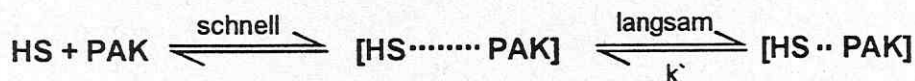


Abb. 2: Kinetik der Sorption an gelösten HS, dargestellt anhand der zeitlichen Änderung des Konzentrationsverhältnisses von frei gelöstem undeutertem und deuteriertem Pyren nach Zugabe von 60 ppb Pyren-d10 zu Huminstofflösungen, die über 24 h mit 60 ppb Pyren-d0 äquilibriert wurden, bestimmt durch Lösungs-SPME ($t_{\text{extr}}=30\text{s}$) und GC-MS

Das bedeutet, daß die langsame Sorptionsphase durch einen Prozeß hervorgerufen wird, der unabhängig von der Huminstoffkonzentration verläuft. Eine mögliche Interpretation der beobachteten zweiphasigen Sorption an der Huminsäure besteht darin, daß Sorptivmoleküle zunächst in einem schnellen Schritt in den äußeren sorptionsaktiven Bereichen der Huminsäure sorbiert werden und nur langsam in die inneren Bereiche des Huminsäuremoleküls bzw. -molekülverbandes wandern.



Das dadurch ebenfalls langsame "Nachrücken" von Sorptivmolekülen aus der Lösung wird experimentell beobachtet. Der tatsächlich geschwindigkeitsbestimmende Schritt verläuft jedoch intramolekular, d.h. die Geschwindigkeitskonstante ist unabhängig von der Huminsäurekonzentration.

2.3. Einfluß der Eigenschaften des Sorptivs auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes

Abb. 3 zeigt die K_{DOC} -Werte von Sorptiven verschiedener Verbindungsklassen an Roth-HA im Vergleich zu ihren Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW} -Werte). Die Sorptionskoeffizienten der Alkane und der nichtkondensierten Arene (Biphenyl, Diphenylmethan, Stilben, 4,4'-PCB) weichen deutlich von der für PAK erhaltenen $\log K_{\text{DOC}}$ - $\log K_{\text{OW}}$ -Korrelation ab. Danach wird ein PAK ca. 30-fach stärker an der Huminsäure sorbiert als ein Alkan mit gleichem K_{OW} -Wert. Dieser große Unterschied könnte als Hinweis auf spezifische Wechselwirkungen (z.B. Charge-Transfer-Komplexe) zwischen Huminsäure und PAK interpretiert werden. Um diese Frage zu beantworten, wurde das von KOPINKE ET AL. (1995) vorgeschlagene Konzept auf Basis der FLORY-HUGGINS-Theorie sowie der SCATCHARD-HILDEBRAND-Gleichung für reguläre Lösungen herangezogen. Dieses Konzept (das im folgenden als δ - K_{OW} -Konzept bezeichnet wird) erlaubt die Vorausberechnung des Sorptionskoeffizienten eines Sorptivs anhand seines K_{OW} -Werts, seines molaren Volumens $\bar{V}_m$ sowie der Löslichkeitsparameter δ von Sorptiv und Huminstoff, unter der Voraussetzung, daß zwischen Sorptiv und Huminstoff unspezifische zwischenmolekulare Wechselwirkungen vorliegen:

$$\log K_{\text{DOM}} = \log K_{\text{OW}} + \frac{\bar{V}_m}{2,3 \cdot R \cdot T} \left((\delta_m - \delta_{\text{Octanol}})^2 - (\delta_m - \delta_{\text{OM}})^2 \right) - \log \rho_{\text{OM}} \quad (1)$$

Wenn allein die unterschiedliche Befähigung von Alkanen und PAK zur Ausbildung unspezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen mit einem Huminstoff für das unterschiedliche Ausmaß ihrer Sorption verantwortlich ist, so sollte dieser Effekt durch das δ - K_{OW} -Konzept annähernd richtig vorausberechnet werden können.

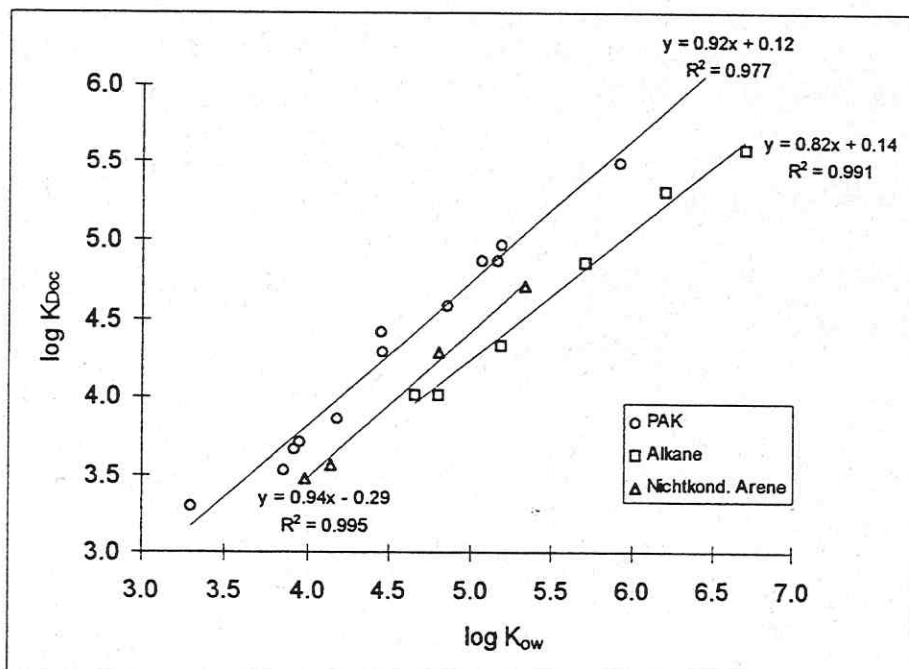


Abb. 3: $\log K_{\text{DOC}}$ - $\log K_{\text{OW}}$ -Korrelationen für die Sorption von Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen an Roth-HA

Spezifische Wechselwirkungen wie Charge-Transfer-Komplexe zwischen Sorptiv und organischer Substanz können hingegen mit Hilfe dieses Konzeptes nicht beschrieben werden. Auf der Basis der von uns gemessenen Sorptionskoeffizienten und von Literaturdaten (δ -Werte, molare Volumina) haben wir Werte für den Löslichkeitsparameter der verwendeten Huminsäure berechnet, gemäß:

$$\delta_{OM} = \delta_m + \sqrt{(\delta_m - \delta_{Octanol})^2 + \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot 2,3 (\log K_{OW} - \log K_{DOM} - \log p_{OM})} \quad (2)$$

Die Sorptionskoeffizienten der Alkane liefern für den Löslichkeitsparameter der Roth-HA einen mittleren Wert von $\delta_{OM} = 11,48 \pm 0,18 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Die Sorptionskoeffizienten der PAK liefern nach der gleichen Prozedur einen Mittelwert von $\delta_{OM} = 11,63 \pm 0,24 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Beide Mittelwerte sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch, d.h. für beide Stoffgruppen, Alkane und PAK, dominieren unspezifische Wechselwirkungen. Für den Fall, daß PAK in großem Umfang spezifische Wechselwirkungen mit Huminstoffen eingingen, würde der Huminstoff unpolarer (hydrophober) erscheinen und der entsprechende δ_{OM} -Wert wäre kleiner.

Abb. 4 zeigt, daß mit Hilfe des δ - K_{OW} -Konzeptes die Sorptionskoeffizienten von hydrophoben organischen Verbindungen ganz unterschiedlicher Stoffgruppen gut und mit einer einheitlichen, theoretisch begründeten Gleichung vorhergesagt werden können. Dies ist ein wesentlicher Fortschritt gegenüber den aus der Literatur bekannten empirischen K_{DOC} - K_{OW} -Korrelationen (vgl. Abb. 3).

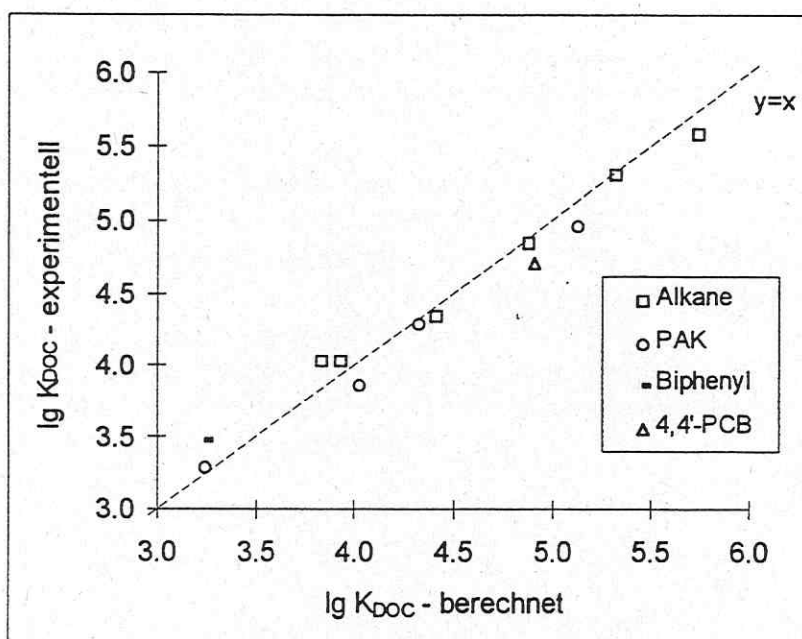


Abb. 4: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der nach dem δ - K_{OW} -Konzept (Gleichung 1) berechneten K_{DOC} -Werte an Roth-HA

Die Leistungsfähigkeit des δ - K_{OW} -Konzeptes ist darin zu sehen, daß beide Triebkräfte der hydrophoben Sorption - die Phobie zwischen Sorptiv und Wasser wie die Affinität zwischen Sorptiv und Sorbens - explizit berücksichtigt werden.

2.4. Korrelationen zwischen Huminstoffeigenschaften und Sorptionspotential

Für den Vergleich des Sorptionspotentials von Huminstoffen verschiedener Herkunft (natürliche aquatische und terrestrische HS, anthropogene und kommerzielle HS) gegenüber PAK wurden Sorptionskoeffizienten für Pyren unter identischen Milieubedingungen ($c_{DOM}=100 \text{ mg/l}$; $pH=7$; $0,003 \text{ M NaNO}_3$; $0,004 \text{ M NaCl}$) gemessen. Die ermittelten K_{DOC} -Werte für Pyren differieren um bis zu eine Größenordnung (Abb. 5). Ähnlich große Unterschiede innerhalb der Sorptionskoeffizienten für ein und dasselbe hydrophobe Sorptiv an gelösten Huminstoffen unterschiedlichen Ursprungs wurden auch in anderen Arbeiten berichtet (CHIOU

ET AL. 1986 UND 1987, GAUTHIER ET AL. 1987, TANAKA ET AL. 1997, CHIN ET AL. 1997). Die größten Sorptionskoeffizienten wurden für die anthropogene Huminsäure aus dem Tiefenwasser der Schwelwasserdeponie und die kommerzielle Huminsäure ermittelt.

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

Die beste Korrelation wurde für einen Zweiparameteransatz erhalten, der die spezifische Extinktion bei 280 nm und das Atomverhältnis H:O enthält:

$$\log K_{\text{DOC}} = 1,75 \cdot \log \varepsilon_{280} + 1,31 \cdot \log [\text{H}/\text{O}] + 1,02 \quad (3)$$

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

Ein Bestimmtheitsmaß von $r^2=0,97$ für eine Korrelation, in die nur zwei Strukturparameter eingehen, kann als exzellent bezeichnet werden. Offenbar wird durch die Berücksichtigung von beiden Eigenschaften, der Aromatizität des Huminstoffs sowie seiner Polarität, das Sorptionspotential gegenüber PAK sehr gut widerspiegelt. Dieser Befund spricht gegen unterschiedliche Mechanismen der Sorption von PAK an den Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft.

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

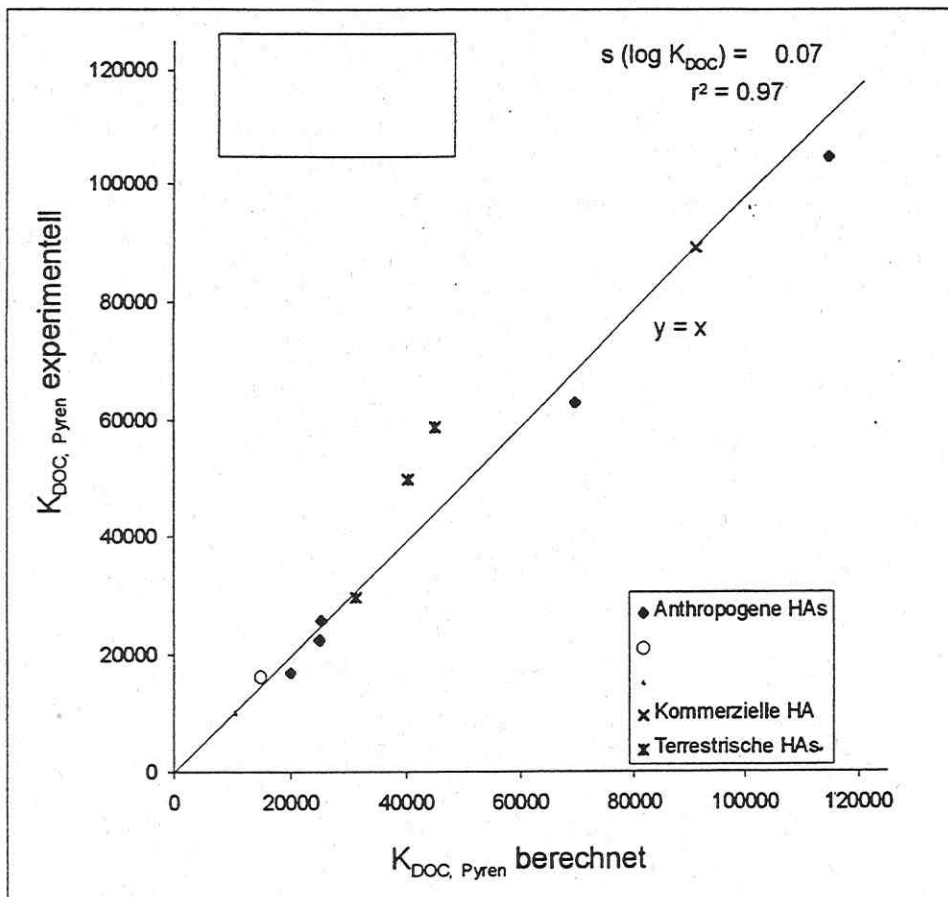


Abb. 5: Auftragung der experimentell bestimmten K_{DOC} -Werte für Pyren an Huminstoffen verschiedener Herkunft gegenüber den anhand der Korrelationsgleichung $\log K_{\text{DOC}} = 1,75 \cdot \log \epsilon_{280} + 1,31 \cdot \log [\text{H/O}] + 1,02$ berechneten Werten

Da in der Literatur jedoch zahlreiche Interkorrelationen verschiedener Huminstoffeigenschaften beschrieben wurden (CHIN ET AL. 1994, WANG ET AL. 1990), werfen derartige empirische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen an einer Reihe verschiedener Huminstoffe immer die Frage auf, ob sich der scheinbar relevante Parameter möglicherweise nur parallel zu einem anderen, eigentlich bestimmenden Strukturparameter verhält. An diesem Punkt werden die Grenzen des Ansatzes, mit komplexen Huminstoffen zu arbeiten, offensichtlich. Deshalb verfolgen wir in unseren weiteren Arbeiten ein auf definierten Modellpolymeren basierendes Konzept.

2.5. Reaktionen zwischen PAK und gelösten Huminstoffen

Die Bildung von gebundenen Resten aus Xenobiotika an Huminstoffen ist ein bekanntes Phänomen. Mit wenigen Ausnahmen sind als Ausgangsverbindungen solche mit reaktiven Gruppen verwendet worden oder es sind experimentelle Bedingungen angewandt worden, die eine Metabolitenbildung zulassen. Über die Möglichkeit einer direkten, irreversiblen Wechselwirkung zwischen (unfunktionalisierten) PAK und gelösten Huminstoffen liegen nach wie vor keine gesicherten Erkenntnisse vor (PÜSCHEL 1996, JOHNSEN 1987).

Mit Hilfe von Radiotracerexperimenten wurden Untersuchungen zur Bildung von gebundenen Resten von PAK an einer gelösten Huminsäure (Roth-HA) durchgeführt. Als Radiotracer standen folgende PAK zur Verfügung: M- ^{14}C -9-Methylantracen, 9- ^{14}C -9,10-Dihydroanthracen und 11- ^{14}C -Acenaphthylen. Ansätze der ^{14}C -PAK und der Huminsäure ($c_{\text{PAK}} = 2 \text{ mg/l}$; $c_{\text{HS}} = 200 \text{ mg/l}$; pH-Wert=7) wurden unter Zusatz von NaN_3 und Ausschluß von

Sauerstoff und Licht über einen Zeitraum von 7 Tagen aufbewahrt. Anschließend wurde durch Festphasenextraktion mit einem C18-RP-Material der gesamte reversibel gebundene Anteil der PAK aus den Ansätzen entfernt. Die nach Abtrennung des festen Extraktionsmittels in der Huminsäurelösung verbliebene Aktivität betrug für alle Verbindungen weniger als 2% der eingesetzten Aktivität. Um zwischen polaren Metaboliten und an der Huminsäure gebundenen Resten zu unterscheiden, wurden die extrahierten Lösungen einer Ultrafiltration unterworfen (1kDa). Die Aktivität im Filtrat, die durch gebundene Reste hervorgerufen wurde, betrug für Naphthalin weniger als 0,1% und für Acenaphthylen, Dihydroanthracen und 9-Methylantracen lediglich 1,2; 1,0 bzw. 0,7% der eingesetzten Aktivität. Das heißt, es gibt keinen Hinweis dafür, daß PAK unter anaeroben und sterilen Bedingungen innerhalb relativ kurzer Kontaktzeiten (bis zu 7 Tage) signifikante Anteile von gebundenen Resten an gelösten Huminstoffen bilden.

3. Literatur

- CHIN, Y.-P.; AIKEN, G.-R.; DANIELSEN, K.M. 1997: *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1630
- CHIN, Y.-P.; AIKEN, G.; O'LOUGHLIN, E. 1994: *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1853
- CHIOU, C.T.; KILE, D.E.; BRINTON, T.I.; MALCOLM, R.L.; LEENHEER, J.A. 1987: *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1231
- CHIOU, C.T.; MALCOLM, R.C.; BRINTON, T.I.; KILE, D.E. 1986: *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502
- GAUTHIER, T.D.; SEITZ, W.R.; GRANT, C.L. 1987: *Environ. Sci. Technol.*, 21, 243
- GEORGI, A. 1998: Dissertation, Universität Leipzig
- HASSETT, J.P.; MILICIC, E. 1985: *Environ. Sci. Technol.*, 19, 638
- JOHNSON, S. 1987: *Sci. Tot. Environ.*, 67, 269
- KOPINKE, F.-D.; PÖRSCHMANN, J.; STOTTMEISTER, U. 1995: *Environ. Sci. Technol.*, 29, 941
- PÖRSCHMANN, J.; ZHANG, Z.; KOPINKE, F.-D.; PAWLISZYN, J. 1997a: *Anal. Chem.*, 69, 597
- PÖRSCHMANN, J.; KOPINKE, F.-D.; PAWLISZYN, J. 1997b: *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3629
- PÜSCHEL, R. 1996: Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg
- SCHLAUTMAN, M.A.; MORGAN, J.J. 1993: *Environ. Sci. Technol.*, 27, 961
- TANAKA, S.; OBA, K.; FUKUSHIMA, M.; NAKAYASU, K.; HASEBE, K. 1997: *Anal. Chim. Acta*, 337, 351
- WANG, Z.-D.; PANT, B.C.; LANGFORD, C.H. 1990: *Anal. Chim. Acta*, 232, 43

Huminstoffe zur in-situ-Reinigung von Grundwässern

M. Remmler, F.-D. Kopinke, J. Pörschmann

Umweltforschungszentrum Leipzig/Halle, Sektion Sanierungsforschung

Der Eintrag von Schadstoffen, beispielsweise chlorierten Kohlenwasserstoffen, Phenolen, ein- und mehrkernigen Aromaten, Pestiziden etc. aber auch von Schwermetallen aus Altlasten in das Grundwasser stellt eine latente Bedrohung der Trinkwasserressourcen dar, die Sanierungsmaßnahmen dringend erfordert. Eine besondere Herausforderung sind chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe und wenig reaktive hydrophobe Verbindungen wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die sich einem biologischen Abbau weitgehend entziehen und mit dem derzeit zur Sanierung von Grundwässern verfügbaren Methodenspektrum nur schwer zu entfernen sind.

Huminstoffe sind durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften als zeitweilige oder endgültige Schadstoffsink in der ungesättigten Bodenzone und in Aquifers interessant. Sie sind nicht toxische, kostengünstige Produkte mit einer hohen Sorptionsaktivität sowie der Möglichkeit der Schadstoffbeseitigung durch irreversiblen Einbau (chemisch bzw biologisch) in das Huminstoffmolekül ("reaktive Barriere").

Das Problem besteht im Aufbau von huminstoffhaltigen Schichten (sorptive bzw. reaktive Barriere) in den Grundwasserleitern, die den Anforderungen einer funktionierenden Schadstoffsink, wie Permeabilität, schnelle Sorptionskinetik, Stabilität und Reaktivität gerecht werden. Eine bisher nicht in der Literatur beschriebene Möglichkeit, solche Schichten zu erzeugen, ist die gezielte Immobilisierung von Huminstoffen an aktivierten mineralischen Matrices unter Verwendung von mehrwertigen Kationen (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} und andere). Die Verfahrensidee ist einfach. Die mineralischen Matrices werden je nach Art der verwendeten Salzlösungen (Chloride oder Sulfate) und Vorbehandlung entweder durch Austausch, Hydrolyse oder Abscheidung von Oxidhydraten aktiviert. Durch diese Vorbehandlung werden auf den mineralischen Oberflächen zusätzliche reaktive Zentren gebildet, an denen Huminstoffe besser adsorbiert werden, als an unbehandelten Matrices.

Eigene Versuche haben gezeigt, daß dadurch auf Tonminerale bis zu 4 Ma.-% handelsübliche Huminsäure nahezu auslaugsicher bei $\text{pH} \leq 7$ aufgebracht werden können.

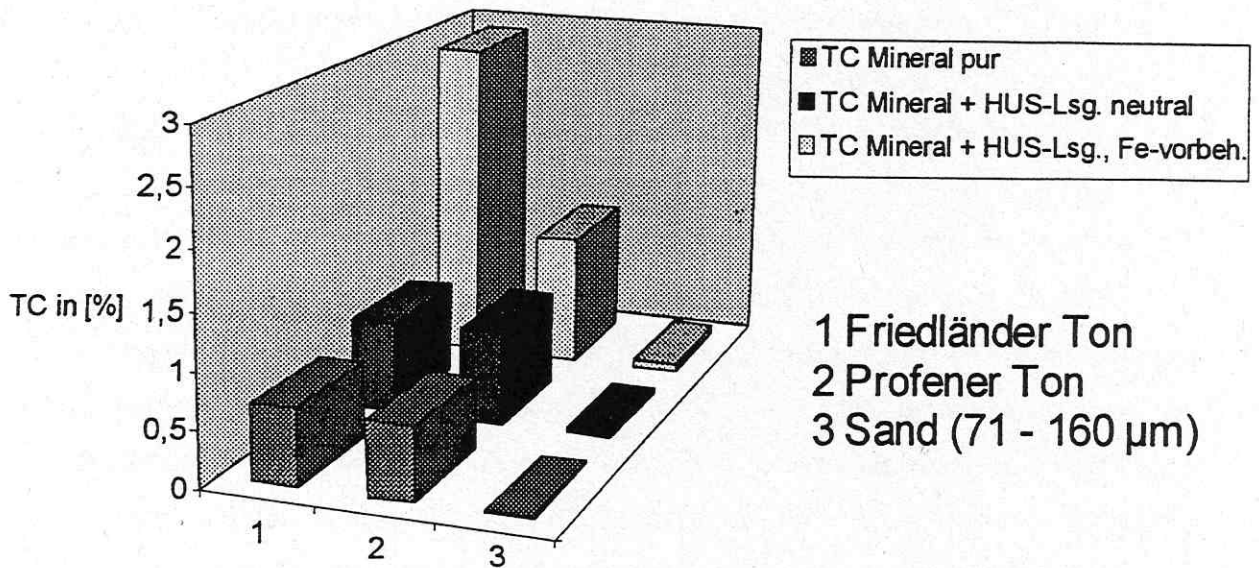


Abb. 1: Kohlenstoffgehalte ausgewählter Ton- und Sandfraktionen

Inwieweit allerdings derartig hohe Beladungen sinnvoll sind, ist fraglich, denn für eine gut funktionierende

Sorptionssperre ist nicht nur der organisch gebundene Kohlenstoff entscheidend, sondern auch die Permeabilität. Dünne, stark sorptionsaktive bzw. reaktive organische Überzüge, die das Fließverhalten des Grundwassers wenig oder gar nicht beeinträchtigen sind notwendig. Metallsalz- und Huminstofflösungen könnten über Brunnen, die ohnehin im Rahmen von Erkundungsmaßnahmen angelegt werden müssen, eingebracht werden. Kosten für Aushub oder sonstige bauliche Veränderungen würden entfallen.

Weitere Vorteile der Anwendung von permeablen organischen Schichten als sorptive bzw. reaktive Barrieren liegen in einer durch pH-Wechsel steuerbaren Remobilisierung der beladenen Huminstoffe zu Regenerationszwecken oder nach Abschluß der Sanierungsmaßnahme. So konnte in Vorversuchen gezeigt werden, daß sich die Komplexe aus Huminstoffen und kationenaktivierten mineralischen Matrices im alkalischen Milieu nahezu vollständig zerstören lassen. Dadurch besteht die Möglichkeit, die schadstoffbelasteten Huminstoffe über Brunnensysteme wieder kostengünstig aus dem Untergrund zu entfernen und einer weiteren Nachbehandlung zuzuführen.

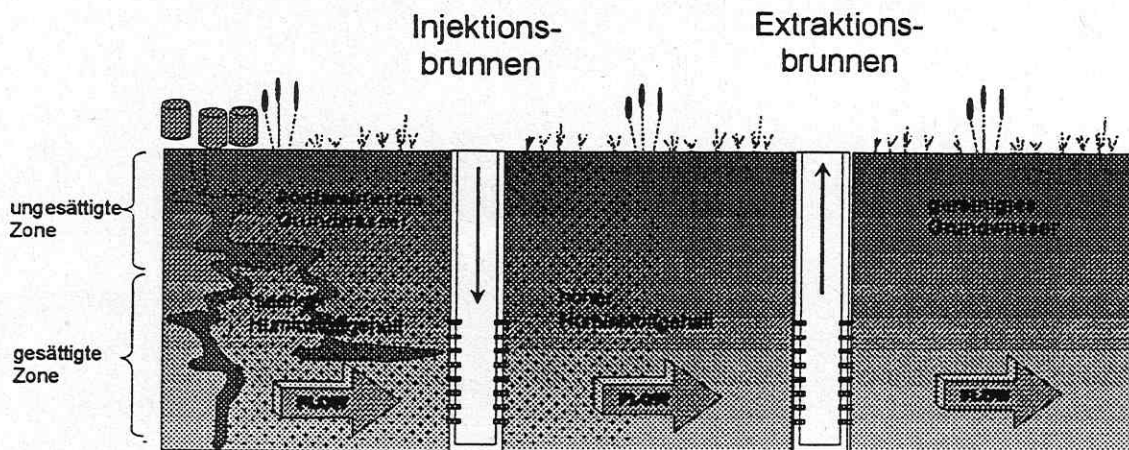


Abb. 2: Modell einer Huminstoffbarriere im Aquifer

Für eine erfolgreichen Bearbeitung dieser Problematik sind in einer ersten Phase Grundlagenuntersuchungen notwendig:

1. Studien zur Immobilisierung von Huminstoffen an mineralischen Matrices unterschiedlicher Struktur, Porosität und Heterogenität,
2. Untersuchungen zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Bindung von Schadstoffen an matrixfixierte Huminsäuren.
3. Suche nach geeigneten Methoden zur Modifizierung von Huminstoffen.

In anwendungsorientierten Studien (Phase 2), die auf Versuche im Technikumsmaßstab zielen, sollen alle entscheidenden Parameter, wie Langzeitstabilität, Permeabilität, Sorptions- und Reaktionskinetik unter in-situ-Bedingungen getestet werden. Hierbei ist der erste Forschungsschwerpunkt auf die Erarbeitung von Verfahrensparametern gerichtet, die es gestatten, Huminstoffe auslaugsicher und unter Berücksichtigung von hydrogeologischen Rahmenbedingungen auf unterschiedliche Matrices zu fixieren. Die Ergebnisse der Technikumsversuche sollen dann verallgemeinert und zur Auslegung einer Feldanlage genutzt werden.

Sonolyse von Huminstoffen zur Erhöhung ihres Reaktions- und Sorptionspotentials

Gerd Balcke, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Eine kohlestämmige Huminsäure (Fa. Roth) wurde zwecks Erhöhung des Reaktionsvermögens mit Ultraschall behandelt. Das Einsatzgebiet der modifizierten Huminstoffe soll - nach Einbringung und Immobilisierung in einem Aquifer - die Nutzung als in-situ-Schadstoffbarriere sein. Den modifizierten Huminstoffen wurde ein Schadstoffcocktail organischer Verbindungen zugesetzt, die einen weiten Hydrophobie- und Polaritätsbereich abdecken. Die n-Hexan-Extrahierbarkeit der individuellen Schadstoffe aus den mit Ultraschall behandelten Proben wurde mit der Extrahierbarkeit aus unbehandelter Huminsäure verglichen. Die Extraktion mit Hexan reflektiert die Summe aus reversibel gebundenem und freiem Schadstoffanteil, berücksichtigt jedoch keine irreversibel am Huminstoff gebundenen Reste. Die Quantifizierung erfolgte mittels GC/MS unter Verwendung von isotopomerer Standards.

Die Ultraschallbehandlung wurde unter folgenden Bedingungen vorgenommen:

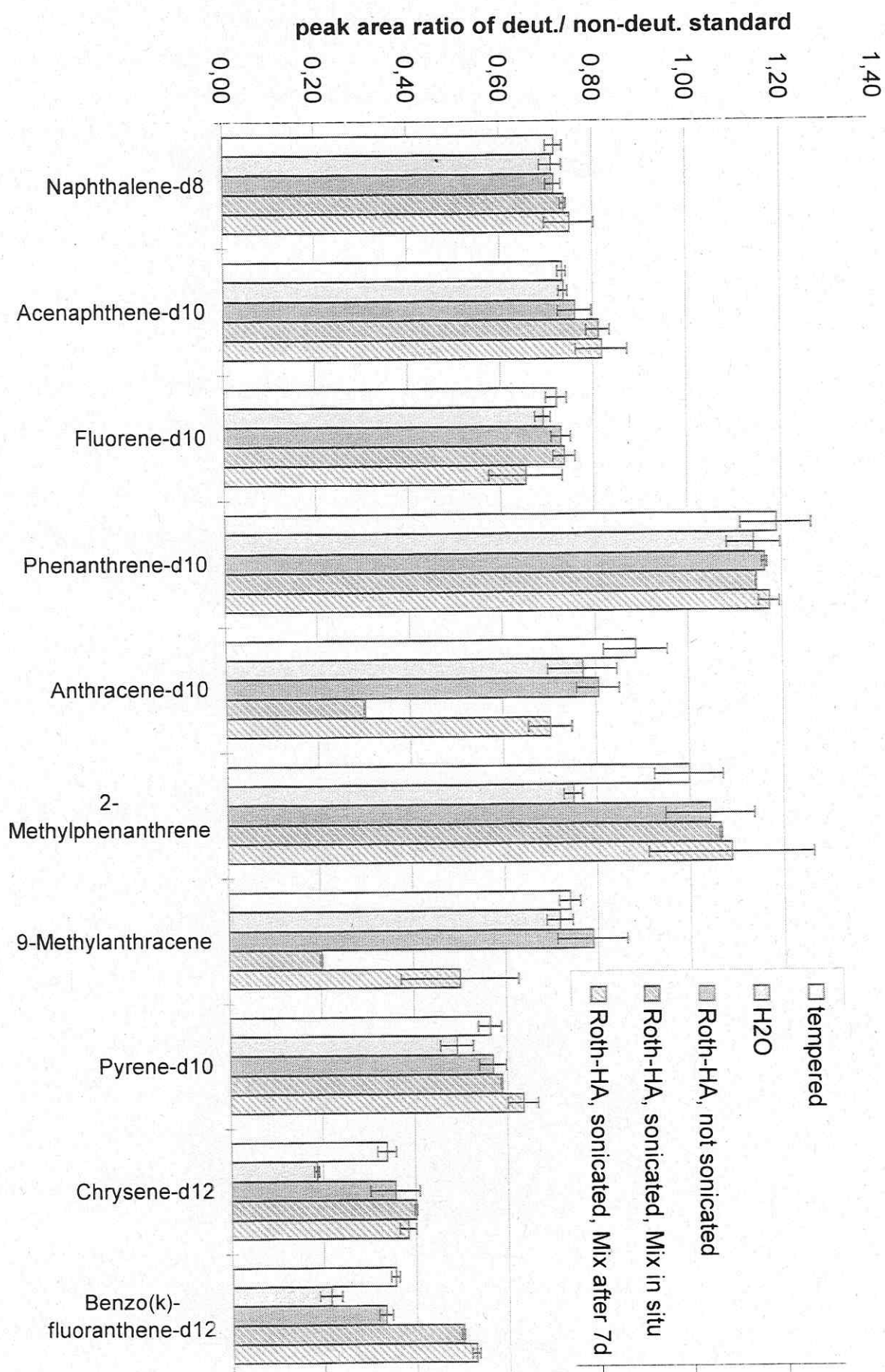
Planschwinger: 100 W, 850 kHz, 200 W, 353 kHz, Sonotrodenschwinger: 100 W, 24 kHz, 200 ppm Roth-HS, pH 7, 300 ml, 2 h beschallt.

Beispielhaft sollen die Ergebnisse für die Behandlung bei 850 kHz angeführt werden. Im folgenden sind die Quotienten der GC/MS-Peakflächen deuterierter zu undeutertem Standard für ausgewählte PAK aufgetragen.

Für alle PAK ist eine Verringerung der Extrahierbarkeit nach der Sonolyse bei 100 Watt und 850 kHz zu verzeichnen. Die Verringerung der Extrahierbarkeit (ausgedrückt über eine kleinere Säule in Abb. 1) ist um so stärker, je reaktiver der PAK ist. Dieses Ergebnis korreliert mit einer Maßzahl, die häufig als Reaktivitätsindex für thermische Reaktionen bzw. Reaktionen mit radikalischen Intermediaten verwendet wird, dem structure to count ratio (SCR) (Herndon 1982). So ist z.B. eine deutliche Verringerung der Extrahierbarkeit des Anthracens (mit einer sehr hohen SCR von 4,000) nach der Sonolyse zu verzeichnen; diese bleibt beim Phenanthren (SCR 2,600) aber aus. Ein Vergleich der letzten drei Säulen in der Abbildung zeigt an, daß sehr reaktive PAK durch Sonolyse vorübergehend so gebunden werden können, daß sie nicht mehr mit Hexan extrahierbar sind. Wird der Schadstoffcocktail erst eine Woche nach der Beschallung zugegeben, ist die Extrahierbarkeit aller Schadstoffe der Extrahierbarkeit aus nicht behandelter Huminsäure äquivalent. Die Aktivierung der Huminstoffe ist somit unter Verwendung von Ultraschall nur über kürzere Zeiträume möglich; ein Befund, der sich auf die Anwendung der modifizierten Huminstoffe als langzeitstabile Reaktionsbarriere ungünstig auswirkt. Wahrscheinlich koordiniert sich der Huminstoff wieder selbst zu einem thermodynamisch stabilen System.

Daten für eine UV- oder Thermobehandlung sind nicht Gegenstand dieser Präsentation.

Input of Sonochemical Treatment of Roth-Humic Acid on the Binding Behavior of PAH



Da mit den GS/MS-Analysen lediglich das „Verschwinden“ der PAK festgestellt werden konnte, wurden ^{14}C -Untersuchungen durchgeführt, um zu ermitteln, ob der Anteil an PAK, der mit Hexan nicht mehr extrahierbar ist, auch wirklich huminstoffgebunden ist.

In Analogie zu den oben beschriebenen Experimenten wurde „in situ“ nach der Beschallung der PAK zugesetzt, nur in ^{14}C -markierter Form. Es wurde 7 Tage bei 10°C gerührt und anschließend mit Hexan extrahiert. Die ^{14}C -Aktivität der Probe vor der Extraktion, des Extraktionsrückstandes und des Hexan-Extrakts durch Scintillationsmessung wurden festgehalten.

Es kamen ^{14}C -Acenaphthylen, -9-Me-Anthracen, -Dihydroanthracen und -Anthracen zur Anwendung.

Mit 0,1 ppm (und 0,02 ppm für Anthracen) wurde eine Konzentration gewählt, die ausreichend unter der Löslichkeitsgrenze in Wasser liegt. Da Huminstoffe bekanntlich die Löslichkeit von Schadstoffen heraufsetzen, wurde auch mit 2 ppm gearbeitet.

Es wurde die den Huminstoff enthaltende wäßrige Phase nach der Hexan-Extraktion durch eine Amicon 500 Dalton Ultrafiltrationsmembran filtriert. Den Versuchen liegt folgender Gedanke zugrunde: Sollten sich durch die Beschallung Anteile der gespikten PAK an den Huminstoff binden, werden diese vom Filter durch Größenausschuß zurückgehalten.

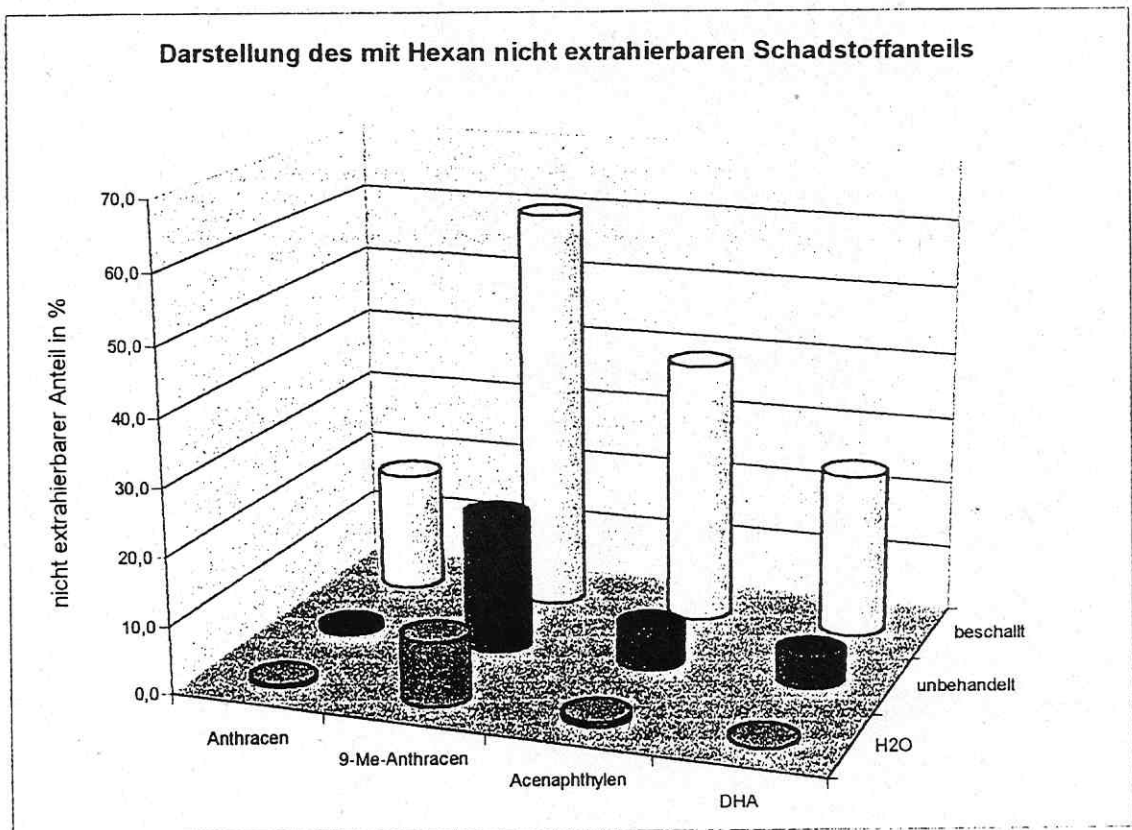


Abbildung 2 Vergleich der Extrahierbarkeit von vier ^{14}C -markierten PAK vor und unmittelbar nach der Sonolyse bei 850 kHz und 100 W

		in %		
		nicht extrahierbar	extrahierbar	von UF-Membran zurückgehalten
H ₂ O	Anthracen	0,4	99,6	
	9-Me-Anthracen	9,4	90,6	
	Acenaphthylen	0,7	99,3	
	DHA	0,0	100,0	
unbehandelt	Anthracen	0,5	99,5	
	9-Me-Anthracen	20,1	79,9	5,6
	Acenaphthylen	5,8	94,2	1,3
	DHA	4,4	95,6	3,1
beschallt	Anthracen	18,1	81,9	2,62
	9-Me-Anthracen	60,2	39,8	20,9
	Acenaphthylen	39,2	60,8	7,1
	DHA	24,4	75,6	4,8

Tabelle 1 - Meßdaten aus Doppelbestimmungen mit ¹⁴C-markierten PAK

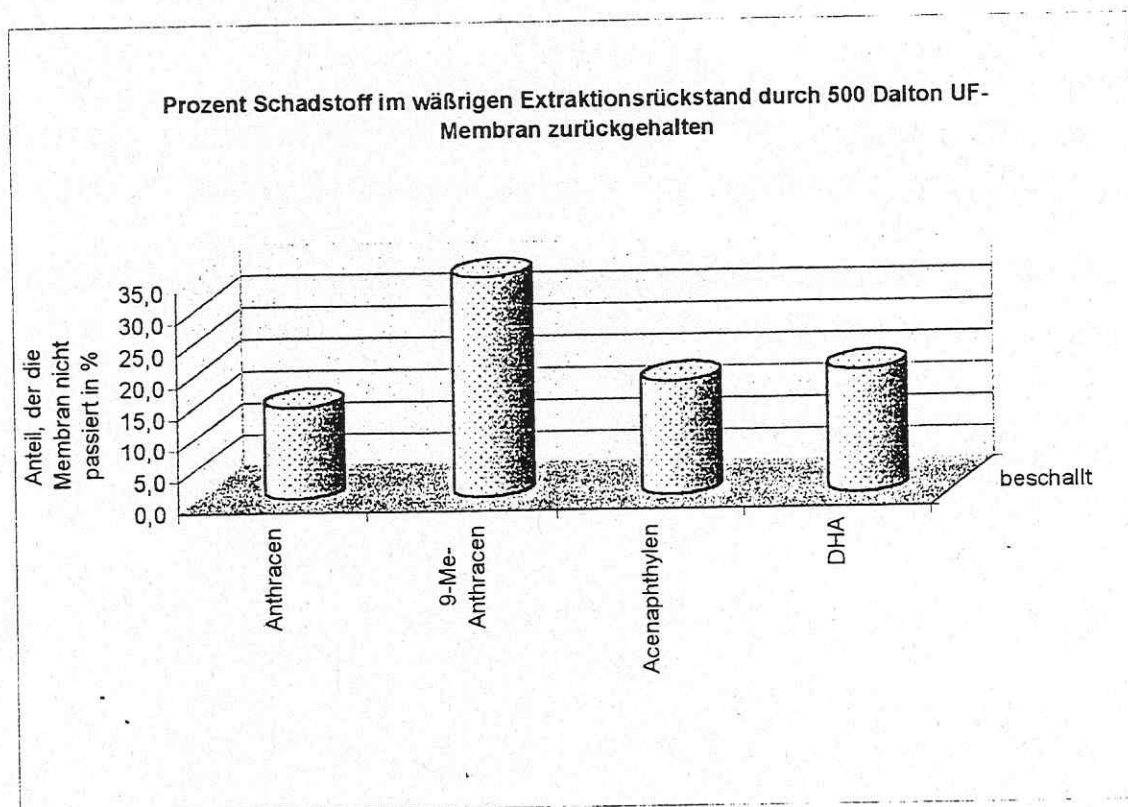


Abbildung 3 - Untersuchung des nicht extrahierbaren Anteils auf polare Metaboliten mittels Ultrafiltration - Die Prozentangaben beziehen sich auf 100 % des mit Hexan nicht extrahierbaren Anteils

Abbildung 2 zeigt die Hexan-Extrahierbarkeit des ^{14}C vor und nach der Beschallung. Es wird deutlich, wie unterschiedlich sich die Verbindungen verhalten. Aus Wasser sind alle PAK mit Ausnahme von 9-Me-Anthracen wieder gut extrahierbar. Auch aus unbehandelten Huminsäure-Proben ist nach einer Woche annähernd alles wieder extrahierbar. Ausnahme wieder die Verbindung 9-Me-Anthracen. Für alle vier PAK ist eine deutliche Anhebung des nicht extrahierbaren Anteils nach Sonolyse zu verzeichnen.

Die Ergebnisse der Ultrafiltration des wäßrigen DOM-Extraktionsrückstandes zeigen, daß ein signifikanter Anteil aller PAK schon nach einer Woche so mit der Huminstoffmatrix assoziiert ist, daß sie weder mit einem organischen Lösungsmittel extrahierbar, noch durch Größenausschuß von der Huminstoffmatrix zu trennen sind. Zwar sind das bezogen auf den eingesetzten PAK nur wenige Prozent (vergleiche Tabelle 1), nach Ergebnissen von Hatzinger und Alexander (Hatzinger 1995) sollte der Anteil jedoch noch größer werden.

Bei dem mehrheitlichen Anteil an PAK, der zwar nicht extrahierbar ist, aber die UF-Membran passiert, wird angenommen, daß es sich um polare PAK-Metabolite oder um den PAK selbst handelt, der erst durch den Ultrafiltrationsprozeß freigesetzt wird.

In einem Vorversuch wurde auch mit Konzentrationen von 2, ppm Acenaphylen und 1,91 ppm Dihydroanthracen gearbeitet. Der nicht extrahierbare Anteil nach Beschallung lag hier bei 59 bzw. 18 %.

Literatur:

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

Herndon, W.C. (1982) „Thermal Reactivities of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Alkyl Derivatives“, Tetrahedron 38 (10): 1389-1396

Pflanzengebundene Rückstände von Pestiziden und ihr Abbau im Boden

I. Scheunert¹⁾, P. Schröder²⁾, S. von Wirén-Lehr¹⁾ und S. Reuter¹⁾

1) GSF-Institut für Bodenökologie

2) GSF-Institut für Biochemische Pflanzenpathologie;
jetzige Institution: Wissenschaftlich-Technische Abteilung (WT)

85764 Neuherberg

Einleitung

Lignin und andere pflanzliche Zellwandbestandteile gehören zu den wichtigsten Vorläufern der Huminstoffe im Boden. Viele Pestizide, die auf Pflanzen ausgebracht werden, bzw. ihre in Pflanzen entstehenden primären Metabolite bilden mit Zellwandbestandteilen sog. "nicht-extrahierbare Rückstände", die mit den Methoden der normalen Pflanzenschutzmittel-Analytik nicht detektierbar sind und somit ein unbekanntes Belastungspotential für Pflanzen und pflanzliche Nahrungsmittel darstellen. Durch Bestandesabfälle gelangen diese Rückstände auch in den Boden. Die Erforschung des Typs und der chemischen Stabilität der Bindung, die Möglichkeiten einer Freisetzung des gebundenen Pestizidrückstands im Boden und seines völligen Abbaus (Mineralisierung) durch Boden-Mikroorganismen sind deshalb von großer Bedeutung für die toxikologische und ökotoxikologische Bewertung von Pflanzenschutzmitteln. In diesem Beitrag sollen am Beispiel der Herbizide Isoproturon und Glyphosat die Art der Bindung in den Pflanzen und die Mineralisierung des gebundenen Rückstands im Boden dargestellt werden.

Art der Bindungen und der gebundenen Rückstände

Das Phenylharnstoff-Herbizid **Isoproturon** wird in Pflanzen zu mehreren extrahierbaren Metaboliten umgewandelt (Haas, 1997); daneben entstehen nicht-extrahierbare Rückstände. Nach Behandlung pflanzlicher Zellkulturen (Methode: Ebing et al., 1984) mit ¹⁴C-Isoproturon und Fraktionierung der Zellwandsubstanzen (Methode: Langebartels und Harms, 1985) konnte festgestellt werden, daß ¹⁴C hauptsächlich in den Lignin- und Hemicellulose-Fractionen gebunden wird (Bohnenkämper et al., 1994). Da aus der Literatur eine starke Tendenz aromatischer Amine zur Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände mit pflanzlichen Inhaltsstoffen bekannt ist (Viswanathan et al., 1978; Freitag et al., 1984), geht man davon aus, daß der gebundene Rückstand des Isoproturons im wesentlichen aus den Metaboliten 4-Isopropylanilin und/oder 2-OH-4-Isopropylanilin besteht. Für das Modell-Anilin 3,4-Dichloranilin konnten drei distinkte Bindungstypen an Lignin nachgewiesen und aufgeklärt werden, davon waren aber nur zwei stabil (Lange, 1995). Durch Copolymerisation von 3,4-Dichloranilin mit Coniferylalkohol wurden Polymere mit einem Molekulargewicht von 9900 erhalten (Hoque et al., 1998).

Das Herbizid **Glyphosat** wird durch Soja-Zellkulturen zu dem Metaboliten AMPA (N-Methylaminophosphonsäure) umgewandelt, der als nicht-extrahierbarer Rückstand in den Stärke-, Protein- und Pektinfraktionen der Pflanzenzellen gebunden wird (Komoßa et al., 1992).

Mineralisierung der gebundenen Rückstände im Boden

Die mit Hilfe von pflanzlichen Zellkulturen hergestellten pflanzengebundenen Rückstände von ¹⁴C-Isoproturon wurden in einer geschlossenen belüfteten Laborapparatur mit vier Ackerböden, die von Standorten mit unterschiedlicher landwirtschaftlicher Bewirtschaftung

entnommen worden waren, 67 Tage lang inkubiert. Durch Auffangen und Messen des entstehenden $^{14}\text{CO}_2$ durch Szintillationszählung wurde die Mineralisierung des gebundenen Rückstands quantifiziert (Lehr et al., 1996). Zum Vergleich wurde auch freies ^{14}C -Isoproturon sowie in Weizenpflanzen aufgenommene Rückstände von ^{14}C -Isoproturon (Gesamtrückstände, Summe von extrahierbarem und gebundenem ^{14}C) untersucht (Abb. 1).

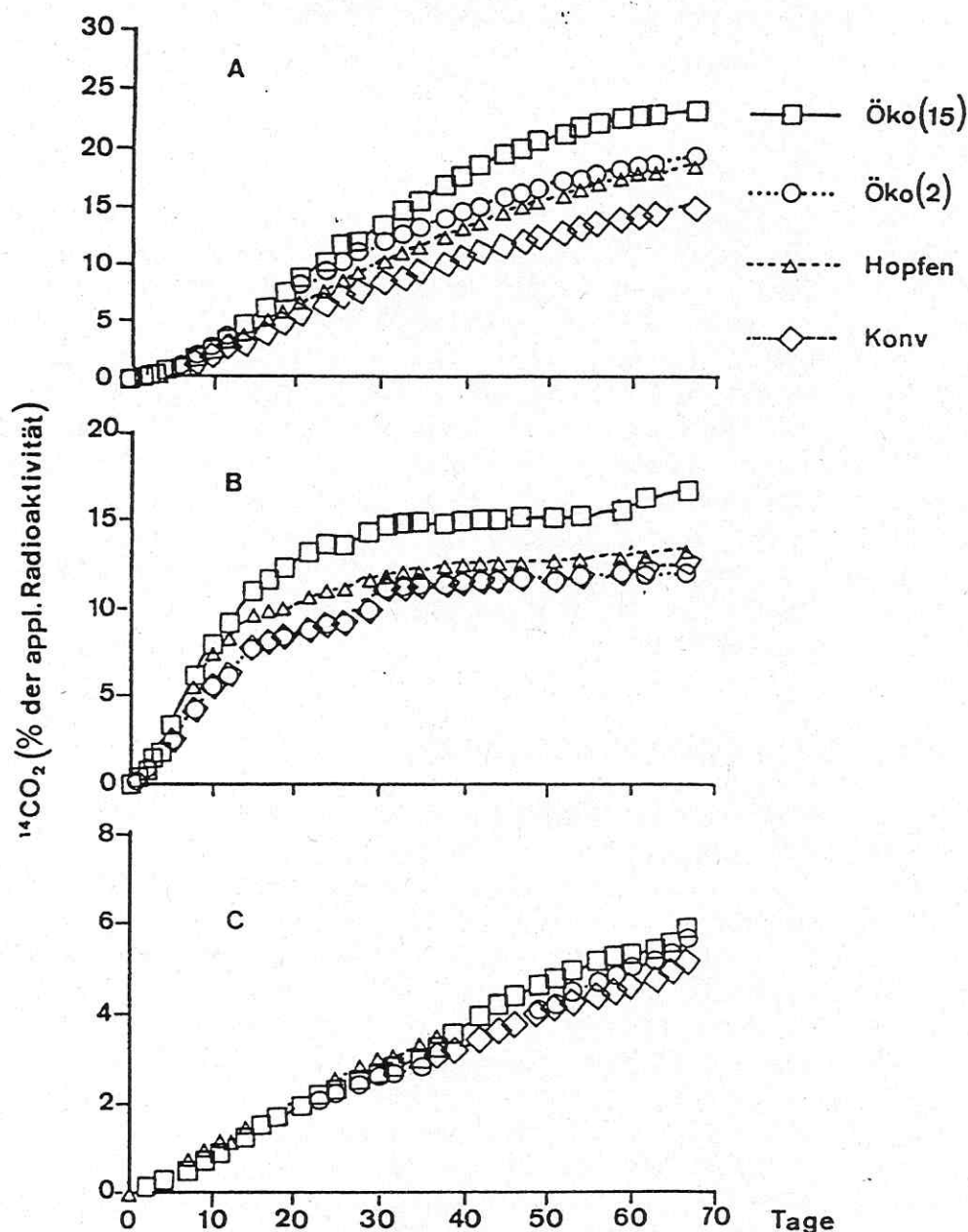


Abbildung 1: Kumulative $^{14}\text{CO}_2$ -Abgabe aus ^{14}C -ringmarkiertem, A freiem Isoproturon, B in Weizenpflanzen aufgenommenem Isoproturon, C nicht-extrahierbarem Isoproturon, in Bodenproben aus vier unterschiedlichen Bewirtschaftungssystemen während 67 Tagen im geschlossenen Laborsystem. Öko(15), Boden von einem Ackerstandort nach 15 Jahren ökologischer Bewirtschaftung (ohne Pflanzenschutzmittel und Mineraldünger); Öko(2), Boden von einem Ackerstandort nach 2 Jahren ökologischer Bewirtschaftung; Hopfen, Boden von einer ehemaligen Hopfenplantage; Konv, Boden von einem Ackerstandort mit konventioneller Bewirtschaftung (mit Pflanzenschutzmitteln und Mineraldünger) (von Wirén-Lehr, 1997)

Die Abbildung zeigt, daß die Biomineralisierung in den Böden unterschiedlich ist. Im Fall des freien Isoproturons konnte für drei der vier Böden eine positive Korrelation des Abbaus mit der mikrobiellen Biomasse festgestellt werden (Lehr et al., 1996). Die Mineralisierung der in Weizenpflanzen aufgenommenen Rückstände war deutlich niedriger als die des freien Isoproturons, und die der nicht-extrahierbaren zellwandgebundenen Rückstände war noch

niedriger. Zum Vergleich wurde auch die Mineralisierung eines Oligomeren und von Polymeren von ^{14}C -Isopropylanilin mit Brenzcatechin als Modelle für nicht-extrahierbare Rückstände des Herbizids im Boden gemessen (Reuter, 1998). Der Abbau dieser Substanzen war noch niedriger als der der zellwandgebundenen Rückstände (1,5-3,5% gegenüber 4,5% nach 55 Tagen).

Für freies ^{14}C -Glyphosat und seine zellwand-assoziierten Rückstände aus Soja-Zellkulturen wurden analoge Mineralisierungsversuche durchgeführt (Abb. 2; von Wirén-Lehr et al., 1997). Der Abbau des freien Glyphosats war deutlich schneller als der des freien Isoproturons. Er war ebenfalls positiv mit der mikrobiellen Biomasse von drei Böden korreliert. Der Abbau der pflanzenassoziierten ^{14}C -Rückstände war, im Gegensatz zu den Befunden bei Isoproturon, nicht niedriger als der des freien Glyphosats; er war jedoch nicht mit der mikrobiellen Biomasse korreliert (von Wirén-Lehr et al., 1997).

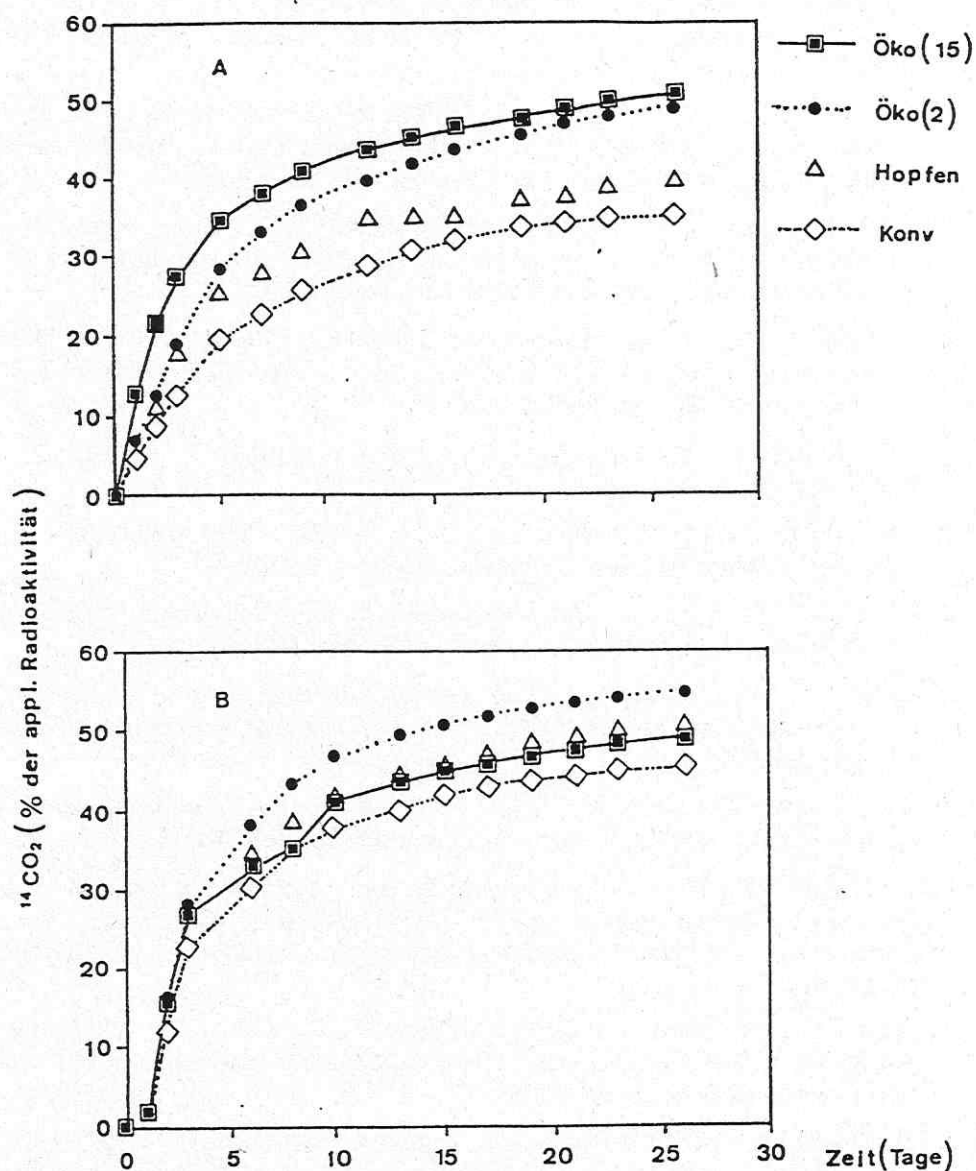


Abbildung 2: Kumulative $^{14}\text{CO}_2$ -Abgabe aus ^{14}C -markiertem, A freiem Glyphosat, B nicht-extrahierbarem pflanzenassoziiertem Glyphosat in Bodenproben aus vier unterschiedlichen Bewirtschaftungssystemen während 26 Tagen im geschlossenen Laborsystem. Öko(15), Boden von einem Ackerstandort nach 15 Jahren ökologischer Bewirtschaftung (ohne Pflanzenschutzmittel und Mineraldünger); Öko(2), Boden von einem Ackerstandort nach 2 Jahren ökologischer Bewirtschaftung; Hopfen, Boden von einer ehemaligen Hopfenplantage; Konv, Boden von einem Ackerstandort mit konventioneller Bewirtschaftung (mit Pflanzenschutzmitteln und Mineraldünger) (von Wirén-Lehr et al., 1997).

Schlußfolgerungen und zukünftige Arbeiten

Gebundene Rückstände der Herbizide Isoproturon und Glyphosat in Bestandesabfällen können von den Mikroorganismen des Bodens mineralisiert werden. Die Abbaumechanismen sind jedoch noch unbekannt. Die chemische Identität der Rückstände, Bindungstypen und Abbauewege müssen weiter aufgeklärt werden. Ferner soll nach einer Korrelation der Mineralisierung mit biologischen Bodeneigenschaften bzw. den abbauenden Mikroorganismen gesucht werden. Hierdurch soll ein weiterer Beitrag zur toxikologischen und ökotoxikologischen Bewertung derartiger Rückstände in Bestandesabfällen geleistet werden.

Literatur

- Bohnenkämper, O., Gläßgen, W.E., Haas, M., Kliem, E.D., Komosa, D., Lehr, S., May, R.G., Sandermann, H., Jr., and Scheunert, I. (1994): *Biodégradation de l'isoproturon dans les plantes et les sols*. Groupe Français des Pesticides: XXIVème Congrès. Biodisponibilité des pesticides et biomarqueurs d'exposition et de résistance. Bordeaux, Edition Philippe Soler, 139-142
- Ebing, W., Haque, A. and Schuphan, I. (1984): *Ecochemical assessment of environmental chemicals: Draft guideline of the test procedure to evaluate metabolism and degradation of chemicals by plant cell cultures*. Chemosphere 13, 948-957
- Freitag, D., Scheunert, I., Klein, W., and Korte, F. (1984): *Long-term fate of 4-chloroaniline-¹⁴C in soil and plants under outdoor conditions. A contribution to terrestrial ecotoxicology of chemicals*. J. Agric. Food Chem. 32, 203-207
- Haas, M. (1997): *Metabolisierung von Xenobiotica durch pflanzliche Zellkulturen und Enzyme*. Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau. FAM-Bericht 17, Shaker Verlag, Aachen
- Hoque, E., Messner, B., Sandermann, H., Jr., Schröder, P. (1998): *Z. Holzforschung* (in Vorbereitung)
- Komosa, D., Gennity, I. and Sandermann, H., Jr. (1992): *Plant metabolism of herbicides with C-P bonds: Glyphosate*. Pest. Biochem. Physiol. 43, 85-94
- Lange, B.M. (1995): *Struktur und Biosynthese von Stressligninen. Pilzlicher Elicitor und 3,4-Dichloranilin als Stressoren*. Dissertation, LMU München
- Langebartels, C. and Harms, H. (1985): *Analysis of nonextractable (bound) residues of pentachlorophenol in plant cells using a cell wall fractionation procedure*. Ecotoxicol. Environ. Saf. 10, 268-279
- Lehr, S., Scheunert, I., Beese, F. (1996): *Mineralization of free and cell-wall bound isoproturon in soils in relation to soil microbial parameters*. Soil Biol. Biochem. 28, 1-8
- Reuter, S. (1998): *Die Bildung und Stabilität von Abbauprodukten und gebundenen Rückständen des Herbizids Isoproturon in Bodenproben in Gegenwart organischer Substrate*. Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau (eingereicht)
- Viswanathan, R., Scheunert, I., Kohli, J., Klein, W., and Korte, F. (1978): *Long-term studies on the fate of 3,4-dichloroaniline-¹⁴C in a plant-soil system under outdoor conditions*. J. Environ. Sci. Health B 13, 243-259
- von Wirén-Lehr, S. (1997): *Mikrobieller Abbau der Herbizide Isoproturon und Glyphosat und ihrer in organischen Bestandesabfällen festgelegten Rückstände in Bodenproben aus unterschiedlichen landwirtschaftlichen Bewirtschaftungssystemen*. Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau, Shaker Verlag, Aachen
- von Wirén-Lehr, S., Komosa, D., Gläßgen, W.E., Sandermann, H., Jr., and Scheunert, I. (1997): *Mineralization of [¹⁴C] glyphosate and its plant-associated residues in arable soils originating from different farming systems*. Pestic. Sci. 51, 436-442

Migration von gelösten Huminstoffen in verschieden gekörnten Sedimenten

D. KLOTZ¹⁾, K.-P. SEILER¹⁾, M. WOLF¹⁾, N. HERTKORN²⁾, W. SCHIMMACK³⁾

¹⁾Institut für Hydrologie, ²⁾Institut für Ökologische Chemie, ³⁾Institut für Strahlenschutz,
GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, 85764 Neuherberg

Einleitung

Der Verbleib von Pestiziden in den unterirdischen Wasserleitern (Böden, ungesättigte Zone, Grundwasserzone) kann durch Wechselwirkungen mit der organischen Substanz beeinflusst werden. Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) kann die Mobilität von Pestiziden erhöhen:

- DOC bewirkt eine signifikante Steigerung der Löslichkeit hydrophober Pestizide (SCHNITZLER 1991).
- Pestizide können an der gelösten organischen Substanz gebunden (CARON et al. 1985, FREITAG et al. 1997) und z.B. huminstoffgetragen transportiert werden (KLOTZ 1994).
- Die in der netzartigen Struktur der Huminstoffe eingefangenen Pestizide werden vor biotischem, abiotischem und photolytischem Abbau geschützt (SAINT-FORD & VISSER 1988, DÖRFLER et al. 1994).

Die Sorption von Huminstoffen - als möglicher Träger von Pestiziden - an der Gesteinsmatrix ist wenig verstanden, ob DOC überhaupt (McCARTHY & ZACHARA 1989) oder eventuell nur selektiv sorbiert wird (DAVID & VANCE 1991).

Im folgenden wird zusammengefaßt über Migrationsuntersuchungen von gelösten Huminstoffen unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen in Abhängigkeit vom huminstoffhaltigen Wasser, von der DOC-Konzentration und von der Sedimentkörnung berichtet. Diese Untersuchungen unterscheiden sich von den Migrationsuntersuchungen von Eu-Humat und jodierten Huminstoffen im System Sand/huminstoffhaltiges Wasser unter Gleichgewichtsbedingungen (KLOTZ 1994, KLOTZ et al. 1996), bei denen die markierten Huminstoffe ohne Retardation transportiert wurden.

Versuchsdesign

Die DOC-Migrationsversuche wurden im Labor in Durchlaufsäulen und im Gelände in einem quartären Grundwasserversuchsfeld durchgeführt. Folgendes Versuchskonzept wurde angewandt:

- Es wurden zwei huminstoffhaltige Wässer (Charakterisierung: KLOTZ et al. 1996) verwendet: Wasser A aus der Gegend von Gorleben/Niedersachsen (Braunkohlentertiär), DOC-Gehalt ca. 80 mg/l, Huminsäure/Fulvinsäure: 80 %/20 %,
- Wasser B aus der Gegend von Dachau/Oberbayern (Moorwasser), DOC-Gehalt ca. 30 mg/l, Huminsäure/Fulvinsäure: 10 %/90 %.
- Als Sedimente wurden natürliche bindige Materialien (Ton, Schluff) mit Aggregatgefüge und natürliche nichtbindige Materialien (Feinsand, Kies) mit Einzelkorngefüge eingesetzt.
- Es wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten:
 - natürliche oder versuchstechnisch dichte Lagerung der Sedimente
 - natürliche Filtergeschwindigkeit
 - natürliches mikrobiologisches und physikalisch-chemisches Milieu.
- Die Untersuchungen wurden auf verschiedenen Skalenebenen (Säulen und Versuchsfeld) durchgeführt.
- Als konservative Tracer zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit des Wassers wurde tritiiertes Wasser (Labor) und Uranin (Gelände) eingesetzt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der DOC-Migrationsuntersuchungen (Retardationsfaktoren R_f) bei kontinuierlicher (Laborversuche, Beispiel: Abb. 1) und zeitlich begrenzter Impfung (Versuchsfeld: $9 \text{ m}^3/9\text{h}$, Beispiel: Abb. 2) der huminstoffhaltigen Wässer sind in Tab. 1 dargestellt:

- Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar (Nr. 1 bis 4).
- Das DOC-Ausbreitungsverhalten ist bei gleicher Geschwindigkeit abhängig von der DOC-Konzentration (Nr. 1 bis 4 und 5 sowie Nr. 6 und 7): Die Retardationsfaktoren nehmen mit wachsender DOC-Konzentration zu.
- Wasser A und B weisen im Feinsand signifikant unterschiedliche Retardationen auf (Nr. 7 und Nr. 1 bis 4).
- Im bindigen Körnungsbereich ($<0,063 \text{ mm}$) nehmen mit abnehmender Körnung (Nr. 10, 9 und 8) die Retardationsfaktoren stark zu, während sich im nichtbindigen Körnungsbereich vom Kies zum Feinsand (Nr. 12, 11 und 1 bis 4) die R_f -Werte nur verdoppeln.
- Die unterschiedlichen Retardationsfaktoren des Wassers B im Kies nach Labor- und Geländeuntersuchungen (Nr. 12 und 13) sind durch die verschiedenen Fließgeschwindigkeiten zu erklären.

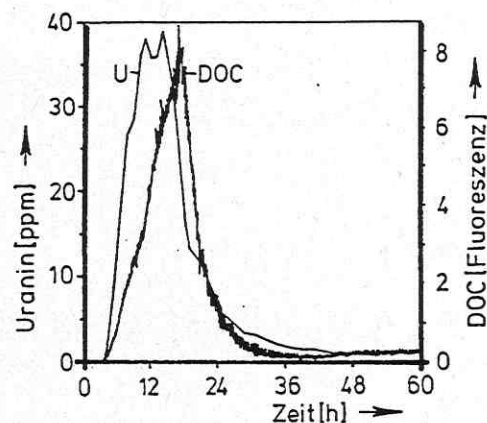
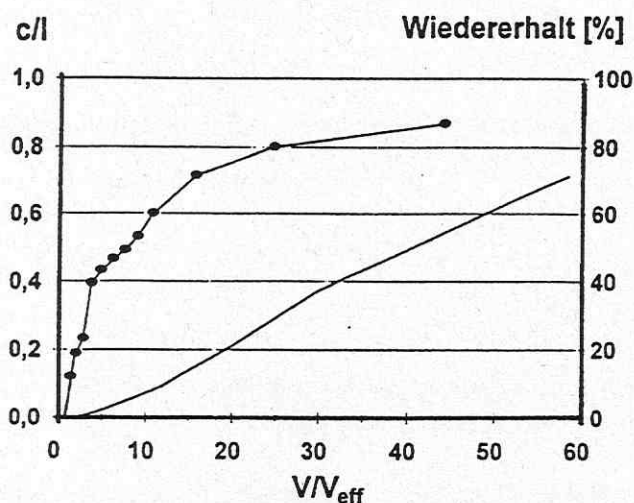


Abb. 1 (links): Konzentrationsdurchgangskurve (Punkte) und Wiedererhalt (durchgezogen) des DOC, gemessen im Säulenauslauf
System: Feinsand/Wasser B, c/I = DOC-Konzentration Säulenauslauf/-zulauf,
 V/V_{eff} = aufsummiertes Wasservolumen/effektives Fließvolumen

Abb. 2 (rechts): Konzentrationsdurchgangskurve von Uranin U und DOC (Wasser B) nach einer Fließstrecke von 20 m auf dem quartären Versuchsfeld Dornach

Tab. 1: Retardationsfaktoren R_f von wasserlöslichen Huminstoffen (Wasser A und B) in verschiedenen Sedimenten bei natürlichen Filtergeschwindigkeiten v_f .
*Versuche noch nicht beendet

Nr.	Sediment	Fließlänge [m]	Wasser	DOC [mg/l]	v_f [cm/s]	R_f
1	Feinsand	0,5	B	31,0	$2 \cdot 10^{-4}$	7,87
2	Feinsand	0,5	B	31,0	$2 \cdot 10^{-4}$	7,53
3	Feinsand	0,5	B	31,0	$2 \cdot 10^{-4}$	6,68
4	Feinsand	0,5	B	31,0	$2 \cdot 10^{-4}$	6,81
5	Feinsand	0,5	B	3,7	$2 \cdot 10^{-4}$	4,10
6	Feinsand	0,5	A	69,0	$2 \cdot 10^{-4}$	2,80
7	Feinsand	0,5	A	80,0	$2 \cdot 10^{-4}$	3,20
8	Ton	0,1	A	88,5	$3 \cdot 10^{-6}$	$>>70^*$
9	Schluff	0,1	A	88,5	$2 \cdot 10^{-6}$	$\geq 40^*$
10	sand. Schluff	0,1	A	88,5	$2 \cdot 10^{-6}$	18,5
11	sand. Kies	0,5	B	36,2	$2 \cdot 10^{-4}$	4,0
12	Kies	0,5	B	36,5	$2 \cdot 10^{-4}$	3,8
13	Kies	20,0	B	30,0	$5 \cdot 10^{-3}$	1,4

Zusammenfassung

Wasserlösliche Huminstoffe erfahren beim Transport durch Sedimente unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen eine Retardation, die abhängig ist vom huminstoffhaltigen Wasser, vom DOC-Gehalt und von der Sedimentkörnung. Zur abschließenden Bewertung sind Untersuchungen zum Einfluß der Filtergeschwindigkeit und der Fließlänge auf die DOC-Migration notwendig.

Literatur

- CARON, G., SUFFET, I.H., BELTON, T. (1985): **Effect of dissolved organic carbon on the environmental distribution of nonpolar organic compounds.** - Chemosphere 14, 993-1000
- DAVID, M.B. & VANCE, G.F. (1991): **Chemical character and origin of organic acids in streams and seepage lakes of central Maine.** - Biogeochem. 12, 17-41
- DÖRFLER, U., SCHROLL, R., SCHEUNERT, I., KLOTZ, D. (1994): **Aufklärung der Vorgänge, die zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln ins Grundwasser führen, das für die Trinkwasserversorgung genutzt wird.** - GSF-Bericht 19/94, 212 S.
- FREITAG, D., SCHMITT, PH., HERTKORN, N., MOZA, P., SIMON, R., DANKWARD, A. (1997): **Wechselwirkungen ausgewählter Umweltchemikalien mit Huminstoffen.** - In: Standortgerechte Bewertung chemischer Bodenbelastungen (Hrsg.: U. Dörfler, S. Schulte-Hostede) GSF-Bericht 23/97, 33-40
- KLOTZ, D. (1994): **Transport von ^{152}Eu -Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser.** - GSF-Bericht 20/94, 85 S.
- KLOTZ, D., WOLF, M., HERTKORN, N., BUNZL, K., SCHIMMACK, W., ZEH, P. (1996): **Laborversuche zum Transport von ^{125}I -markierten Huminstoffen in einem Feinsand.** - Proceedings zum Freiburger Isotopenkolloquium 1996, 137-146
- MCCARTHY, I.F. & ZACHARA, J.M. (1989): **Subsurface of Contaminants.** - Environm. Sci. Technol. 23, 469-502
- SAINT-FORD, R. & VISSER, S.A. (1988): **Study of interactions between atrazine, diazinone and lindane with humic acids of various molecular weights.** - J. Environm. Sci. Health A, 23, 613-624
- SCHNITZLER, M. (1991): **Soil organic matter the next 75 years.** - Soil Science 151, 41-58

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

F.-D. Kopinke, K. Mackenzie

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH Sektion Sanierungsforschung

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

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

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

Experimentelle Techniken

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

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

stoffbilanz nach verschiedenen Probenbehandlungen durchgeführt werden.

Desorption von Toluol aus Huminsäure

Zur Messung der Gleichgewichtsbeladung von Huminsäure mit Toluol wurde die folgende experimentelle Anordnung gewählt: Huminsäure (10 Portionen zu je 10 mg) wurde gemeinsam mit einem Vorratsgefäß für Toluol (1:1-Gemisch (v/v) in n-Hexadecan, $(p/p_0)_{\text{Toluol}} \approx 0,73$) in einem verschlossenen Wägegläschen bei Raumtemperatur ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) aufbewahrt (Wägeglas-Methode). Wahlweise wurde ein zweites Vorratsgefäß mit Wasser hinzugefügt ($\rightarrow (p/p_0)_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,0$). In zeitlichen Abständen von 1 bis 50 Tagen wurden Huminsäureportionen schnell entnommen und sofort in eine Extraktionslösung (0,5 ml Methanol mit 100 ppm Benzol als Standard) getaucht. Diese Prozedur sichert, daß keine Verluste an labil gebundenem Toluol auftreten. Nach Extraktion der Huminsäure (1 h bei 50°C im Ultraschallbad) wurde der Extrakt ohne weitere Reinigung gaschromatographisch analysiert.

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

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

* n. b. = nicht bestimmt

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

$$C_{\text{Toluol in SOM}} \approx S_{\text{Toluol in H}_2\text{O}} * 0,25 K_{\text{OW, Toluol}} \quad (1)$$

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

Kinetik der Desorption von Toluol

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

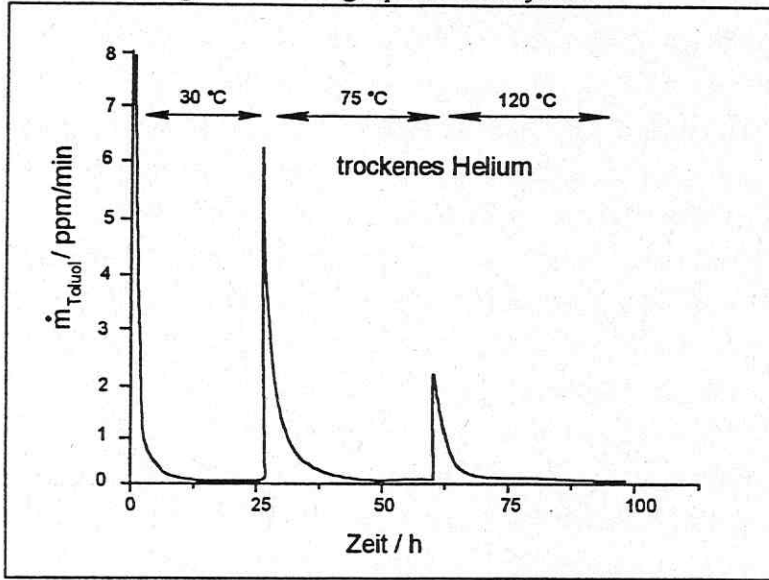


Abb. 1

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

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

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

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

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

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

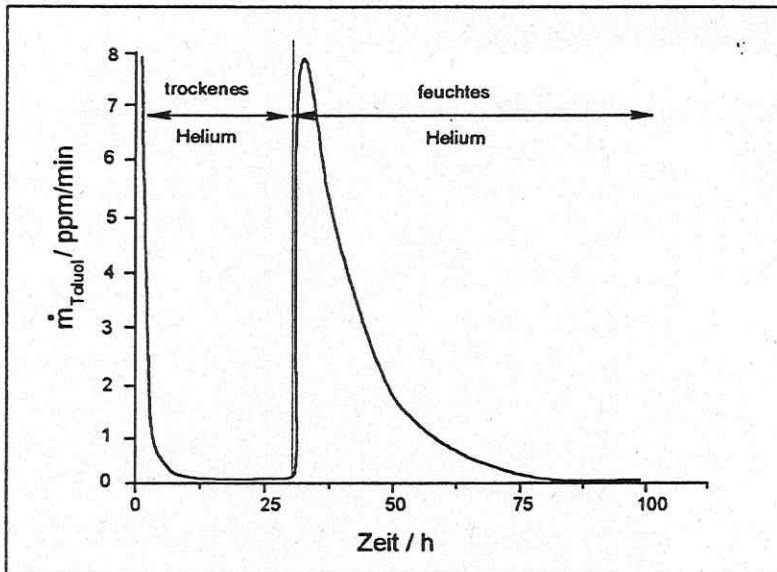


Abb. 2 Desorption von Toluol aus Huminsäure durch Erhöhung der Trägergasfeuchte (isotherm bei 30°C)

Zur Interpretation der Ergebnisse bietet sich eine kürzlich von Xing und Pignatello publizierte Modellvorstellung an [7]. Die Autoren verstehen SOM als Polymer, das relativ starre („glassy“) und elastische („rubbery“) Bereiche aufweist (Abbildung 3).

In die glasartigen Bereiche sind Hohlräume mit einer Ausdehnung in der Größenordnung von wenigen Nanometern eingelagert. Die Sorption wenig polarer, organischer Verbindungen in SOM interpretieren Xing und Pignatello [7] als eine Überlagerung von zwei Mechanismen:

(i) einem Lösungsmechanismus („partitioning“), bei dem sich das Sorptiv in den weichen Polymerbereichen „löst“, und (ii) einem „Lochfüllungs“-Mechanismus, bei dem das Sorptiv die Hohlräume („microvoids“) im Glasbereich auffüllt. In diese Hohlräume kann es jedoch nur durch Diffusion durch die Polymervolumenphase gelangen, weil die Hohlräume nicht durch ein Porensystem miteinander verbunden sind.

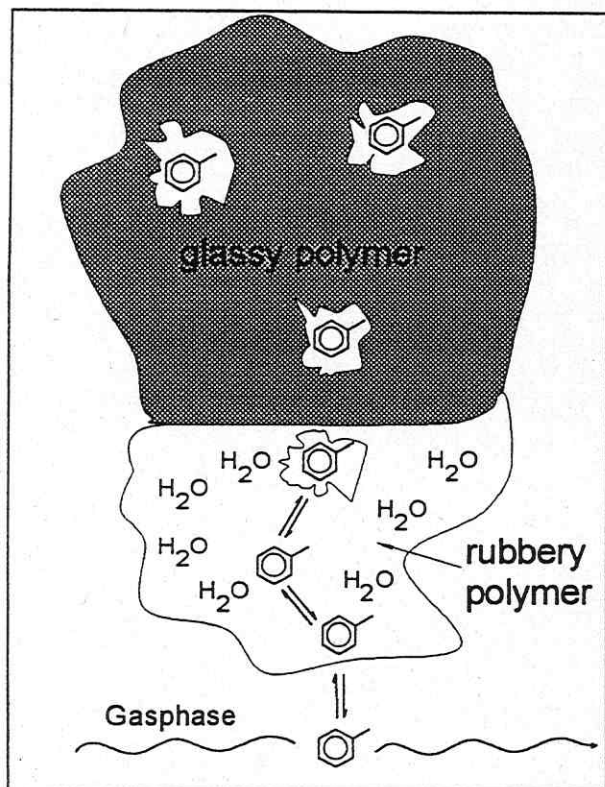


Abb. 3 Modellvorstellung zur Sorption hydrophober organischer Verbindungen in SOM (nach [7])

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

entgegen wirkt die Zunahme der Diffusivität im Polymer mit steigender Temperatur (thermisch aktivierte Diffusion).

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

Die von uns durch sequentielle Thermodesorption gemessenen Profile $m_{\text{Desorbat}} = f(T)$ können ebenfalls auf der Basis von Glastemperaturen interpretiert werden. Mit steigender Temperatur werden weitere Bereiche des SOM aus dem Glaszustand in den elastischen Zustand überführt (Glasübergang). Dabei kann das in diesen Bereichen eingeschlossenen Toluol schnell desorbieren. Der Glasübergang ist mit einer starken Erhöhung der Beweglichkeit von Polymersegmenten verbunden. Er kann in Huminstoffen durch zwei unterschiedliche Mechanismen bewirkt werden: (i) wenn die Bewegungsenergie der Moleküle die Bindungsenergie von intramolekularen Bindungen, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, übersteigt, und (ii) wenn die funktionellen Gruppen, die für die intramolekularen Bindungen verantwortlich sind, abgespalten werden. Bei niedrigen Temperaturen dominiert der erste Mechanismus. Thermoanalytische Experimente haben ergeben, daß Huminstoffe bereits ab etwa 150°C CO₂ abspalten, d.h. Carboxylgruppen eliminiert werden. Mit steigender Temperatur wird der Beitrag des zweiten Mechanismus, der irreversiblen chemische Reaktionen, zum Glasübergang zunehmen.

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

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

Schlußfolgerungen

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

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

Literatur

- [1] M. Remmler und F.-D. Kopinke; *Thermochimica Acta* **263** (1995) 113
- [2] F.-D. Kopinke und M. Remmler; *Thermochimica Acta* **263** (1995) 123
- [3] M. Remmler, F.-D. Kopinke, B. Ondruschka, P. Jütterschenke und G. Rippl; *Proc. 5th Int. KfK/TNO Conf. on Contaminated Soil*, vol. 2, p. 1329; ed. by V. van den Brink, R. Bosmann und W.F. Arendt; Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Boston 1995
- [4] U. Gebauer; Diplomarbeit, Universität Leipzig, 1994
- [5] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend und D.M. Imboden; „*Environmental Organic Chemistry*“, John Wiley, New York 1993
- [6] D.H. Freeman und L.S. Cheung; *Science* **214** (1981) 790
- [7] B. Xing und J. J. Pignatello; *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 792
- [8] L. M. Lucht, J. M. Larson und N. A. Peppas; *Energy & Fuels* **1** (1987) 56

Photochemischer Abbau von Pestiziden in Gegenwart von Humin- und Fulvinsäuren

K. Hustert und P. N. Moza

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit / Institut für Ökologische Chemie

Humin- und Fulvinsäuren haben photosensibilisierende Eigenschaften, deshalb kann unter ihrem Einfluß der Abbau von Pestiziden in wäßriger Phase beschleunigt werden. Bei UV-Bestrahlung z. B. mit dem UV-Anteil des Sonnenlichts entsteht ein angeregter Zustand des gelösten Huminstoffes HS^* , der die aufgenommene Energie auf andere organische Moleküle oder Sauerstoff übertragen kann. In der Folge werden reaktive Sauerstoffspezies wie Singulett-Sauerstoff 1O_2 , Superoxidanionen O_2^- und Hydroxyradikale $OH^\cdot$ gebildet^{1,2}. Sie bewirken eine indirekte Photolyse von Umweltchemikalien, die nicht im Bereich des Sonnenspektrums absorbieren. In Gewässern wurde z. B. 10^{-13} mol/l Singulett-Sauerstoff und 10^{-16} mol/l Hydroxyradikale gemessen. Der Nachweis gelingt mit Abfangreagenzien wie 2,5-Dimethylfuran und Tetramethylethylen. Die sensibilisierenden Eigenschaften von Humin- und Fulvinsäuren sind auf die zahlreichen Carbonylfunktionen zurückzuführen, die die klassische Huminstoffstruktur charakterisieren. Andererseits können auch verschiedene Naturstoffe, die sich nach Ziechmann an das Huminstoffsystem anlagern, sensibilisierend wirken³.

Die Fungizide Carboxin, 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid, Oxycarboxin, 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid-4,4-dioxid, Thiabendazol, 2-(4-Thiazolyl)-1H-benzimidazol und das Insektizid Imidacloprid 1-(6-Chlornicotinyl)-2-nitroiminoimidazolidin wurden auf ihre Photostabilität in Gegenwart von Humin- und Fulvinsäure, die aus Boden von Scheyern isoliert wurden, mit Wellenlängen $\lambda > 290$ nm untersucht. Zur Bestrahlung wurden eine Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 W, Philips) mit Pyrexfilter verwendet sowie eine Xenonlampe (Suntest, Heraeus), die ein Spektrum wie Sonnenlicht aufweist. Die Absorption des Pestizids spielt wegen der niedrigen Konzentration der Humin- und Fulvinsäuren nur eine untergeordnete Rolle. Dagegen ist eine photochemische Reaktion des Pestizids mit dem Huminstoff denkbar, jedoch bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Carboxin absorbiert UV-Licht im Bereich über 290 nm und ist daher einer direkten Photolyse zugänglich. Bei einer Konzentration von 10 mg/l Carboxin ergab sich im Suntestgerät eine

Halbwertszeit $t_{1/2} = 2$ Std. In Gegenwart von Huminsäure (1 mg/l) tritt eine Beschleunigung des Abbaus ein ($t_{1/2} = 100$ min.). Der Effekt ist bei Fulvinsäure noch ausgeprägter ($t_{1/2} = 85$ min.). Auf Grund der leichten Oxydierbarkeit des Carboxins findet zusätzlich zur direkten Photolyse ein merklicher indirekter Photoabbau statt. Als Photoprodukte wurden Carboxinsulfoxid sowie Oxanilsäure, die bei weitergehender Oxydation entsteht, identifiziert⁴.

Oxycarboxin ist das Sulfon des Carboxins und absorbiert im Bereich unterhalb 290 nm, daher erfolgt in wäßriger Lösung nur ein sehr langsamer photolytischer Abbau (HPK/Pyrex) von 10 % in 8 Std. Bei Zugabe von Huminsäure oder Fulvinsäure (1 mg/l) erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Bildung reaktiver Sauerstoffspezies und es werden im selben Zeitraum 25 % des Fungizids umgesetzt. Als Photoprodukte wurden durch LC/MS zwei Isomere des Oxycarboxins ($M = 267$) identifiziert. Thermisch ist eine Umlagerung von Carboxin zu Tetrahydrothiazinen bekannt, die auch bei Oxycarboxin möglich erscheint⁵. Der oxydative Abbau führt weiter zur Oxanilsäure.

Die Bestrahlung des Fungizids Thiabendazol in wäßriger Lösung (2 ppm) ergab einen photolytischen Abbau von 92 % in 4 Std. In Gegenwart von Humin- und Fulvinsäure wurde unter den selben Bedingungen 91 % bzw. 88,5 % umgesetzt⁶. Die Reaktion erfolgt nach einer Kinetik 1. Ordnung. Die Unterschiede zwischen den Reaktionskonstanten und Halbwertszeiten sind gering (s. Tab. 1).

Substrat	Geschwindigkeitskonstante k [s^{-1}]	Halbwertszeit $t_{1/2}$ (h)
TBZ	$1,73 \times 10^{-4}$	1,01
TBZ + Fulvinsäure	$1,66 \times 10^{-4}$	1,06
TBZ + Huminsäure	$1,50 \times 10^{-4}$	1,16

Tab. 1 Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeiten des Photoabbaus von Thiabendazol (TBZ) ($\lambda > 290$ nm)

Die zahlreichen Photoprodukte des Thiabendazols leiten sich vom Thiazol und Benzimidazol ab. Unter anderem wurden Benzimidazol und 3-Acetylthiazol nachgewiesen. Da sie auch in Gegenwart von Humin- und Fulvinsäuren gebildet werden, kann man in beiden Fällen von einem ähnlichen Mechanismus des Photoabbaus ausgehen.

Imidacloprid ist ein Insektizid mit nikotinartigem Wirkungsmechanismus⁷. Die Photolyse der Verbindung in wäßriger Lösung (2 ppm) mit Wellenlängen $\lambda > 290$ nm (HPK/Pyrex) verläuft in 4 Std. zu 90 % und folgt annähernd einer Kinetik 1. Ordnung ($t_{1/2} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Als Hauptprodukte wurden 6-Chlornicotinaldehyd, N-Methylnicotinamid und 1-(6-Chlornicotinyl)-imidazolidon durch GC-MS nachgewiesen⁸. Die Photolyse von Imidacloprid im Suntestgerät führt zu einem Abbau von 38 % in 3 Std. In Gegenwart von Humin- und Fulvinsäure (1 ppm) ergibt sich eine Umsetzung von 37 % bzw. 38 %, d. h. man beobachtet keinen wesentlichen Unterschied zur direkten Photolyse. Jedoch wurden als Photoprodukte nur der Chlornicotinaldehyd und das Imidazolidon identifiziert.

Aus den durchgeführten photochemischen Versuchen ergibt sich, daß der Abbau von Pestiziden durch Humin- und Fulvinsäuren beschleunigt werden kann, wenn eine direkte Photolyse nicht möglich ist. Trotz struktureller Unterschiede sind Humin- und Fulvinsäuren in ihren photosensibilisierenden Eigenschaften sehr ähnlich.

Literatur

1. R. G. Zepp, P. F. Schlotzhauer, R. M. Sink. *Environ. Sci. Technol.* 19, 74-81 (1985)
2. R. G. Zika, W. J. Cooper (Eds.). *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, ACS, Washington, 228 (1987)
3. U. Schwedt. *Taschenatlas der Umweltchemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 138 (1996)
4. N. B. K. Murthy, K. Hustert, P. N. Moza, A. Kettrup. *Fres. Env. Bull.* in press (1998)
5. H. Hahn, H. Mah, S. Lee. *J. Korean Chem. Soc.* 39 (11), 878-880 (1995)
6. N. B. K. Murthy, P. N. Moza, K. Hustert, K. Raghu, A. Kettrup. *Chemosphere* 33, 1915-1920 (1996)
7. H. G. Hauthal. *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 42 (3), 259 (1994)
8. P. N. Moza, K. Hustert, E. Feicht, A. Kettrup. *Chemosphere* 36 (3), 497-502 (1998)

Änderung der hydraulischen Eigenschaften eines Feinsandes beim Durchströmen mit huminstoffhaltigem Wasser

D. KLOTZ

Institut für Hydrologie, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, 85764 Neuherberg

Einleitung

Die hydraulischen Eigenschaften von Sedimenten werden beschrieben durch die Gestalt des Festkörpergerüsts und des Porenraumes sowie durch physikalische Parameter (Dichte, Zähigkeit) des strömenden Wassers. Der Aufbau des Feststoffgerüsts von Lockersedimenten wird durch die Größe (Korngrößenverteilung), die Form und die Lagerung der Körner charakterisiert, die das Gerüst bilden. Der effektive Porenraum wird charakterisiert durch das Gefüge:

- Für bindige Sedimente (Korngrößen $< 0,063$ mm: Schluffe, Tone) liegt ein Aggregatgefüge vor, primär nehmen die Bereiche zwischen den Aggregaten am Fließvorgang teil.
- Für nichtbindige Sedimente (Korngrößen $> 0,063$ mm: Sande, Kiese) liegt ein Einzelkorngefüge vor: stagnierende Bereiche sind das Haft- und das Kornzwickelwasser. Der effektive Porenraum nichtbindiger Sedimente ist stark vom Ungleichförmigkeitsgrad der Kornverteilung abhängig.

Die hydraulischen Eigenschaften der Sedimente werden beschrieben durch

- die Durchlässigkeit, als Maß für den Widerstand, den das Korngerüst dem strömenden Wasser entgensetzt,
- die effektive Porosität, als Maß für das Wasservolumen, das am Fließvorgang teilnimmt,
- die hydrodynamische Dispersion, als Maß für die mechanische Vermischung von Wasserinhaltsstoffen.

Die hydraulischen Eigenschaften von Lockersedimenten können sich verändern durch

- Umlagerungen von feinkörnigen Anteilen (Unterkorn),
- Umkristallisationen und Mineralneubildungen,
- Ausfällungen von gelösten Wasserinhaltsstoffen,
- Sorption und Filtration von wassergetragenen organischen und anorganischen Kolloiden sowie
- Fixierung und Filtration von Bakterien (Bildung des biologischen Rasens aus Bakterien und Bakterienschleim bis ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ Stärke auf der Kornmatrix) und Ton- u./o. Schluffteilchen.

Im folgenden wird zusammengefaßt über die Änderung der hydraulischen Eigenschaften eines Feinsandes beim Durchströmen mit huminstoffhaltigem Wasser berichtet.

Versuchsdesign

Die hydraulischen Untersuchungen wurden in einer Durchlaufsäulen-Anordnung durchgeführt (Abb. 1). Als Wasser wurde ein huminstoffhaltiges Wasser aus dem Braunkohlentertiär von Gorleben/Niedersachsen verwendet, der DOC-Gehalt betrug ca. 80 mg/l (Charakterisierung des Wassers s. KLOTZ et al. 1996). Als Sediment wurde ein Feinsand eingesetzt, der versuchstechnisch dicht in die Durchlaufsäule von 50 mm Durchmesser und 500 mm Länge eingebaut wurde (Kenngrößen Tab. 1). Zwischen Wasserreservoir und Durchlaufsäule ist eine Vorschaltssäule angeordnet (KLOTZ 1994), die die Funktion eines Volumenfilters für die im Reservoir entstandenen größeren DOC-Teilchen (bis einige μm) hat. Der an der Säule durch die Schlauchpumpe eingestellte Durchfluß entspricht in etwa natürlichen Geschwindigkeiten. Die gesamte Säulenordnung ist in eine Inertgasbox eingebaut, um das natürliche physikalisch-chemische Milieu aufrecht zu erhalten.

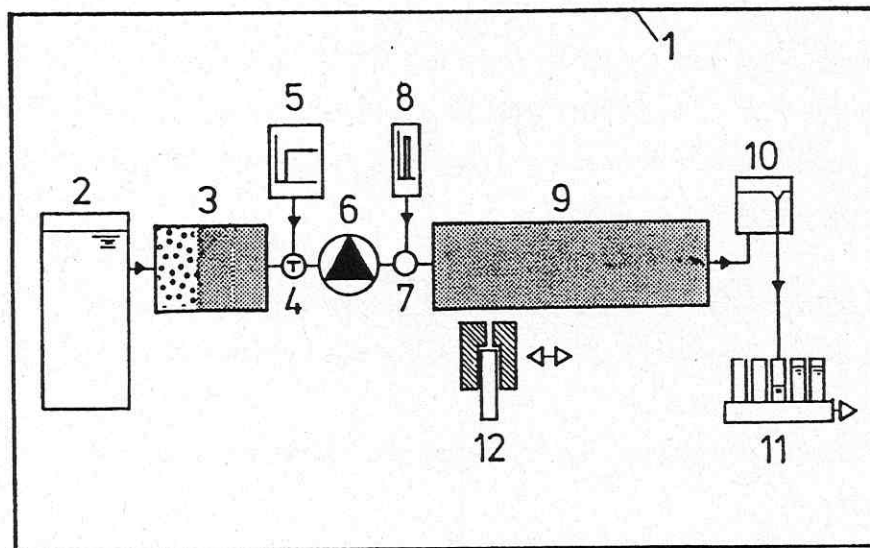


Abb. 1: Schematische Darstellung der Durchlaufsäulen-Anordnung zur Bestimmung der hydraulischen Parameter eines Feinsandes beim Durchströmen mit huminstoffhaltigem Wasser
1 = Inertgasbox, 2 = Wasserreservoir, 3 = Vorschaltssäule, 4 = Dreiwegehahn, 5 = Reservoir für kontinuierliche Tracerzugabe, 6 = Schlauchpumpe, 7 = Infusionszwischenstück, 8 = Injektionsspritze für momentane Tracerzugabe, 9 = Feinsandsäule, 10 = Niveaugefaß, 11 = Probensammler, 12 = kollimierter Szintillationsdetektor

Die hydraulischen Eigenschaften der gesamten Feinsandsäule wurden bestimmt durch Messungen des Druckabfalls und des Durchflusses sowie mit Tracerversuchen (tritiiertes Wasser). Bei Einsatz des Gammastrahlers ^{82}Br können mit Hilfe des entlang der Säule

beweglichen, kollimierten Szintillationsdetektors die Konzentrations-Ort-Verteilungen zu verschiedenen Zeiten abgescannt und damit die Änderung der Abstandsgeschwindigkeit (bzw. der effektiven Porosität) entlang der Feinsandsäule bestimmt werden.

Ergebnisse

Die Feinsandsäule wurde zur Einstellung eines konstanten Korngerüstes ca. einen Monat mit einem Süßwasser ohne Huminstoffe (DOC-Gehalt $< 0,5 \text{ mg/l}$) durchströmt. Dabei wurden die Anfangswerte der hydraulischen Kenngrößen für drei Durchflüsse im Filtergeschwindigkeitsbereich $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ bis $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ bestimmt (Tab. 1). Anschließend wurde das Süßwasser durch huminstoffhaltige Wasser ersetzt und 60 Wochen mit einer Filtergeschwindigkeit von ca. $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ durchströmt. Abb. 2 zeigt die Änderung der mit tritiiertem Wasser bestimmten effektiven Porosität und Dispersivität der gesamten Feinsandsäule, Abb. 3 Beispiele der mit ^{82}Br bestimmten Änderung der effektiven Porosität über die Säulenlänge.

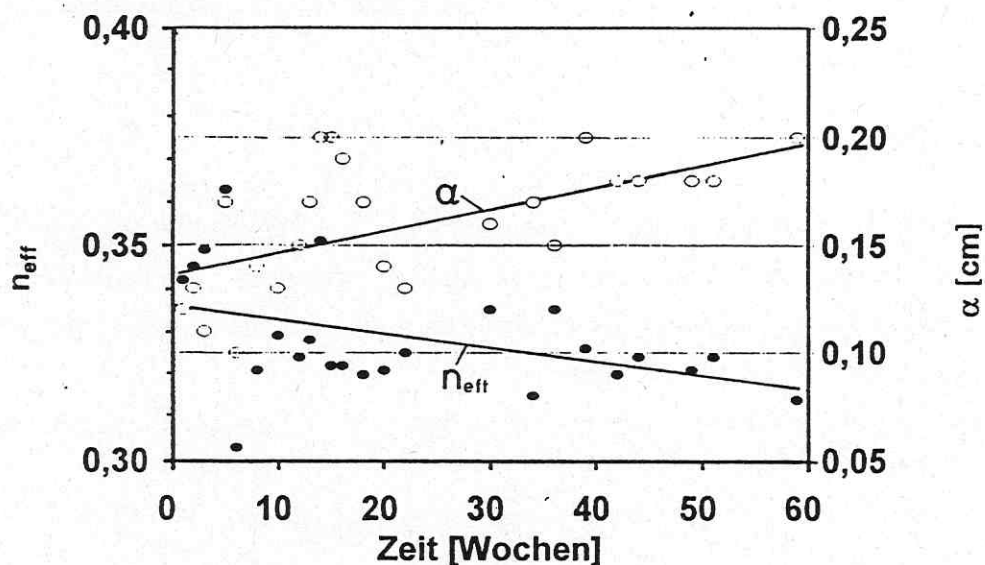


Abb. 2: Effektive Porosität n_{eff} (Meßpunkte o) und longitudinale Dispersivität α (•) in Abhängigkeit von der Durchströmzeit

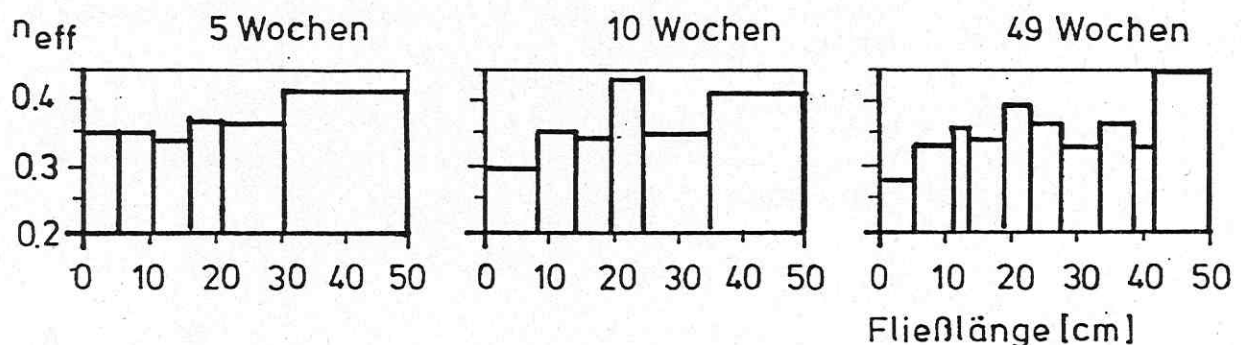


Abb. 3: Effektive Porosität n_{eff} als Funktion der Fließlänge in der Feinsandsäule

Tab. 1: Kennkorn- und Mikrostrukturgrößen, Lagerung und hydraulische Kenngrößen des Feinsandes im Vorlauf (Anfangswerte) und nach ca. 60 Wochen Durchströmung mit huminstoffhaltigem Wasser (Endwerte)

wirksame Korngröße (mm)	0,105	
mittlere Korngröße (mm)	0,15	
Ungleichförmigkeitsgrad	1,52	
Porengrößenverteilung	ca. 1 - 20 μm	
spezifische Oberfläche (m^2/g)	2,21	
totale Porosität	0,36	-
Durchlässigkeit (cm/s)	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
effektive Porosität	$0,34 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,02$
longitudinale Dispersivität (cm)	$0,14 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,01$
	Anfangswerte	Endwerte

Zusammenfassung

Beim Durchströmen eines Feinsandes mit huminstoffhaltigem Wasser werden Huminstoffe an der Kornmatrix fixiert (sorbiert, filtriert). Diese „dünnen Huminstoffhäutchen“ verringern den effektiven Porenraum mit zeitlicher Entwicklung entlang der Sedimentsäule und ändern die hydraulischen Kenngrößen des Feinsandes:

- Abnahme der Durchlässigkeit und der effektiven Porosität (durch Abnahme des effektiven Porenraumes),
- Zunahme der Dispersivität (durch Zunahme der maßgebenden Korngröße).

Literatur

KLOTZ, D. (1994): Transport von ^{152}Eu -Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser. - GSF-Bericht 20/94, 85 S.

KLOTZ, D., WOLF, M., HERTKORN, N., BUNZL, K., SCHIMMACK, W., ZEH, P. (1996): Laborversuche zum Transport von ^{125}I -markierten Huminstoffen in einem Feinsand. - Proceedings zum Freiburger Isotopenkolloquium 1996, 137-146

Investigation for evaluating the sources and diagenesis of groundwater humic substances using ^{15}N and Carbon Isotopes

S. Geyer, K. Kalbitz, M. Gehre. (UFZ), M. Wolf. (GSF)

Introduction

Recent investigations of dissolved organic matter in groundwater have shown that humic substances comprise a major proportion of the dissolved organic carbon (DOC) load. Information regarding the origin and geochemical stability of fulvic and humic acids (FA, HA) in the subsurface are still inadequately understood, yet are crucial to investigations concerning migration of non-polar organic pollutants, heavy metals, radionuclides, and the interpretation of isotopic groundwater ages. Here we present ^{14}C , $\delta^{13}\text{C}$ results and, $\delta^{15}\text{N}$ data of aquatic humic substances from contrasting shallow and up to 200 m deep aquifer systems in Germany, where FA is the dominant compound in DOC (Fig.1). The combination of three different isotopes at the same time give complementary information about the origin (^{13}C), age (^{14}C) and evolution (^{15}N) of dissolved fulvic acids [3, 4].

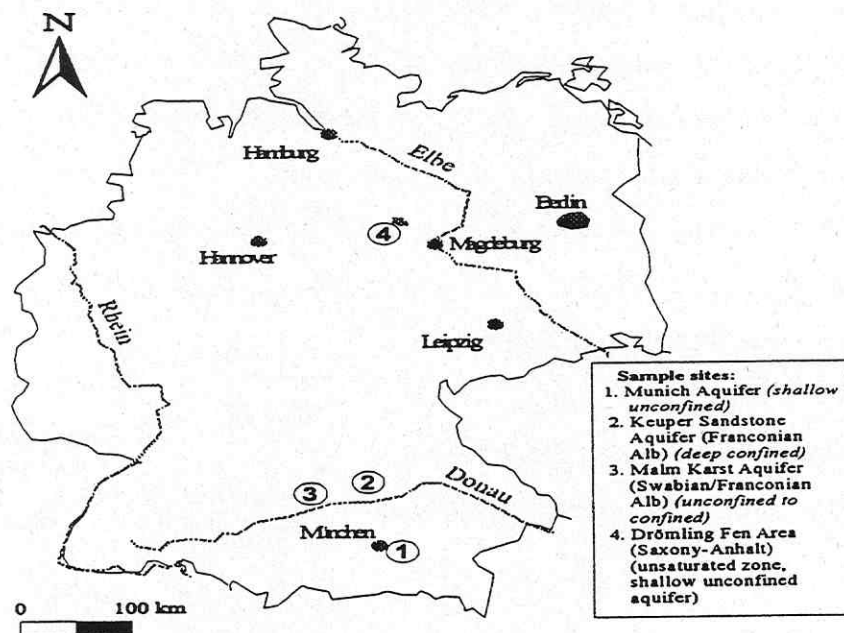


Fig 1. Sample sites

Dissolved fulvic acids (FA) were sampled from 20 to 2000 L groundwater dependent on DOC concentration by reverse osmosis and from cold water saturation extracts of topsoils

Methods

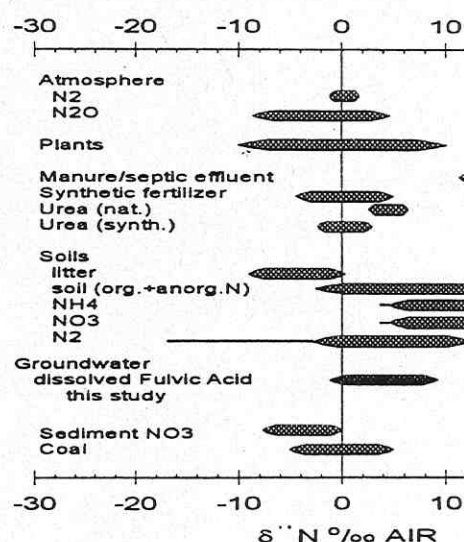
(Drömling samples) and extracted by XAD-8 resin chromatography. For most of the samples N_2 preparation was made by sealed quartz tube combustion [7]. Samples of the Drömling site were measured by new the technique of combined Gas Chromatography and Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC/CF-IRMS). Isotope measurements were performed on a Finnigan Mat Delta-S mass spectrometer, with reproducibility of 0.1 ‰ for $d^{15}N$ and 0.1 ‰ for $d^{13}C$, respectively. ^{14}C was prepared using conventional combustion techniques. Samples were analyzed by Accelerated Mass Spectrometry (AMS, Isotrace, University of Toronto), with a detection limit of 0.05 pmC.

Fig 2. Ranges for ^{15}N in natural materials and dissolved fulvic acids from ground water (this study) [1, 2, 5, 8]

Results and Discussion

During humification Nitrogen of organic matter (amino acids, amino sugars, NH_3 from hydrolysis of organic amino compounds) is incorporated into structures of water soluble humic and fulvic acids. This N is not readily available to plants. Mainly soil derived FA is transported by seepage to the groundwater whereas Humic Acids (HA) are strongly adsorbed to the soil matrix and do normally not reach groundwater. In organic rich aquifer sediments (e.g. „black water“ aquifers in Gorleben) FA and HA from the sediment matrix is a second source for dissolved humic substances [2]. No distinction can be made between these two sources by $d^{15}N$ and $d^{13}C$ because of range for sediment derived FA and HA and soil derived FA is the same. $d^{15}N$ of FA in shallow and deep groundwater from this study lie between 0 and 8 ‰ and is within the range of soil derived ^{15}N (Fig. 2).

A clear correlation exists between ^{15}N , ^{14}C and C/N ratio. $d^{13}C$ data has no correlation to the other parameters. $d^{13}C$ and ^{14}C data indicate that fulvic acid is principally soil derived by plants with C_3 Calvin-Benson photosynthetic cycle. Fulvic acid $d^{15}N$ values become enriched with increasing depth and age, indicating diagenetic loss of light nitrogen. The same effect but to a



smaller degree can be seen during evolution of FA in the unsaturated soil zone (Drömling area), where ^{14}C and $\delta^{15}\text{N}$ is influenced by the state and evolution of the soil and with that from microbial activity as well from residence time of FA, FA storage capacity of soil and seepage water [4, 6]. A changing landuse from arable land to an extensive grassland results in a large increase of microbial activity indicated by an enrichment of $\delta^{15}\text{N}$ in FA in seepage and groundwater [3].

Conclusions

FA in groundwater is not completely refractory but is changing as a function of activity of micro-organisms. Any factor that affects microbial activity can affect $\delta^{15}\text{N}$ as well as C/N ratios. But as microbial activity in groundwater is minor in comparison to soil, the speed of response of transfer reactions in groundwater FA is much slower and lies in the range of 10^3 years.

Literature

- Clark, I.D., Fritz, P.**, Environmental Isotopes in Hydrogeology, 328 p., Lewis Publishers, New York (1997).
- Geyer, S.**, Isotopengeochemische Untersuchungen an Fraktionen von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) zur Bestimmung der Herkunft und Evolution im Hinblick auf die Datierung von Grundwasser, GSF-Bericht 4/94, Neuherberg (1994).
- Geyer, S., Kalbitz, K., Geyer, W.**, The influence of changing land use (intensive to extensive) on the isotopic (^{14}C) and chemical signature of DOC - conclusions for the initial ^{14}C content of DOC for groundwater dating, IAEA-SM-349, IAEA, Vienna (1997), (in print).
- Kendall, C., Grimm, E.**, Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon, Anal. Chem. 62, 526-529 (1990).
- Voerkelius, S.**, Isotopendiskriminierung bei der Nitrifikation und Denitrifikation, Grundlagen und Anwendungen der Herkunfts-Zuordnung von Nitrat und Distickstoffmonoxid, PhDiss, Tech. Univ. Munich (1990).
- Kalbitz, K., Geyer, S., Geyer, W., Rupp, H., Knappe, S., Meißner, R. & F. Braumann**, Land use effects on dissolved organic matter in the unsaturated and saturated zone of a fen area.- In F. Frimmel und G. Abbt-Braun (Hrsg.), Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment - ROSE, Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, H. 35, 156-158, Karlsruhe (1997).
- Geyer, S., Kalbitz, K., Artinger, R. & G. Buckau**, Contribution from ^{14}C in dissolved organic carbon for the evaluation of geochemical processes in groundwater systems.- In F. Frimmel und G. Abbt-Braun (Hrsg.), Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment - ROSE, Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, H. 35, 176-177, Karlsruhe (1997).
- Kalbitz, K., Rupp, H., Geyer, S., Geyer, W., Knappe, S., Meißner, R. & F. Braumann**, Auswirkungen der Landnutzung und von Landnutzungsänderungen auf die gelöste organische Substanz im Boden und Wasser eines Niedermoorgebietes.- Mitteil. Dt. Bodenk. Gesellsch. (1997), (im Druck).

NMR-Untersuchungen silylierter refraktärer organischer Säuren

A. Günzl, N. Hertkorn, D. Freitag, A. Kettrup,
GSF-Institut für Ökologische Chemie

Polare funktionelle Gruppen sind als relevante Konstituenten von Huminsäuren verantwortlich für das physikochemische Verhalten sowie das ökologische Wirkungsspektrum von Huminstoffen, u. a.:

- a) nichtflüchtiges Verhalten und Oberflächenaktivität
- b) Komplexierung, Redoxchemie und Mobilisierung von Metallionen
- c) Bioverfügbarkeit von Xenobiotica incl. photochemischer Reaktionen

Die chemische Derivatisierung von Huminstoffen substituiert austauschende acide Protonen (z. B. aliphatische, aromatische und carboxy OH-Gruppen, Amino- und Peptidfunktionen sowie -SH-Derivate) mit unpolaren Substituenten und synthetisiert Materialien, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Charakteristikum einer geeigneten Derivatisierungsreaktion für Huminstoffe sind quantitativer Reaktionsverlauf ohne Spaltungsreaktionen als Voraussetzung für eine eindeutige Korrelation zwischen natürlichen Ausgangsmaterial und Produkt.

Die Einführung NMR-aktiver Marker stellt zusätzliche analytische Möglichkeiten zur Verfügung. Einzelresonanzen in Heteroatomkern-NMR-Spektren indizieren vollständige funktionelle Gruppen und sind daher i. a. gegenüber ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, bei häufig erweitertem verfügbaren Verschiebungsbereich, deutlich vereinfacht. Günstige Relaxationseigenschaften ermöglichen die Durchführung von ein- und zweidimensionalen NMR-Experimenten.

Fernziel dieser Arbeiten ist u. a. eine Quantifizierung und strukturelle Zuordnung von austauschenden Protonen in Huminstoffen und detaillierte strukturelle Aussagen über die Gerüststruktur von Huminstoffen.

Die Silylierung ist eine weithin bekannte Derivatisierungsreaktion der organischen Chemie und definiert als eine Substitution von an Heteroatome ($-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{SH}$) gebundenen Wasserstoffatomen unter Ausbildung einer Heteroatombindung ohne weitere Änderung des Molekülgerüsts. Silylierte Huminstoffe können mittels ^1H , ^{13}C und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht werden; dabei können hochauflösende 2D-NMR-Spektren (^1H , ^{13}C -HMQC, und ^1H , ^{29}Si -HMQC) aufgenommen werden, in denen individuelle Huminstoffkonstituenten gut getrennt abgebildet werden. An der Zuordnung dieser 2D-NMR-Spektren wird gegenwärtig gearbeitet.

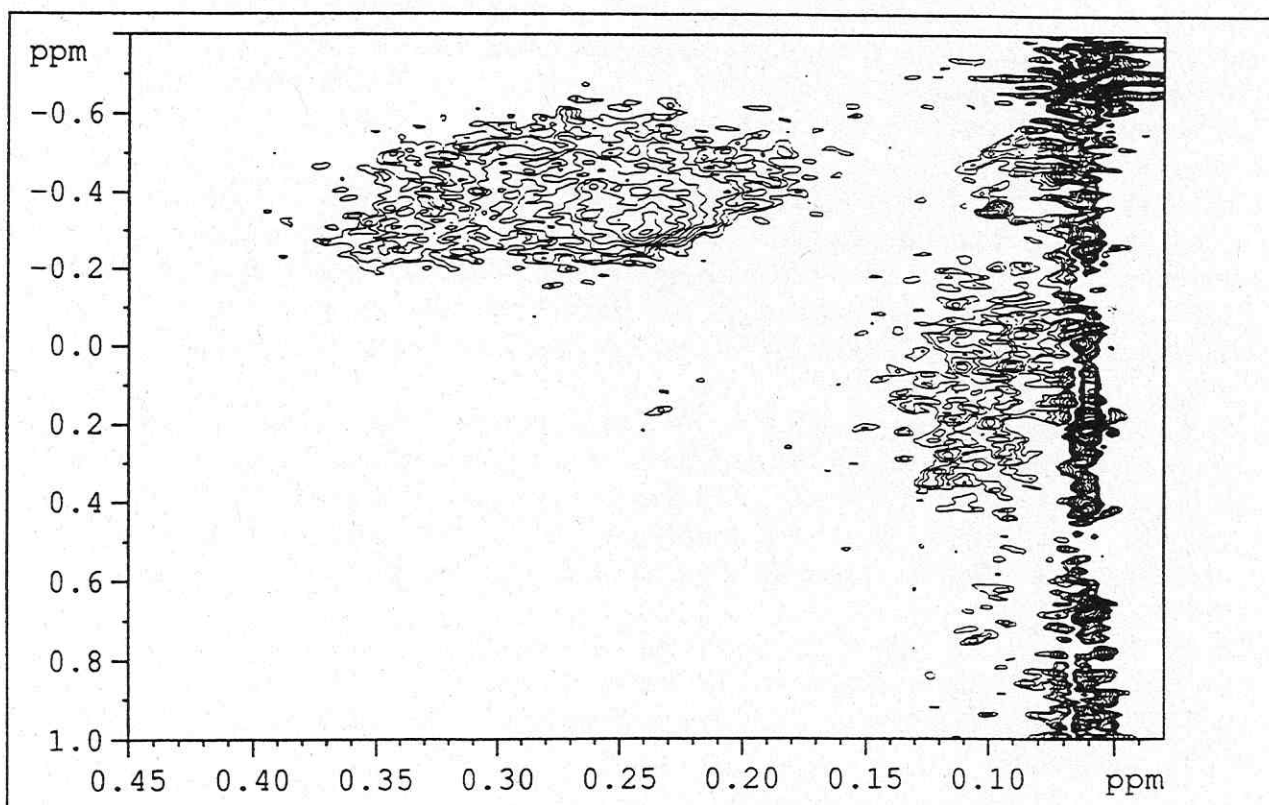


Abb. 1: gs- ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum einer silylierten Hohlohsee Fulvinsäure

Modifizierung und Charakterisierung von kohlebürtigen Huminstoffen

G. Hanschmann, W. Geyer / UFZ

Einleitung:

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

Modifizierungsmöglichkeiten:

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

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

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

Methoden zur Charakterisierung:

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

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

Erste Ergebnisse zur Aktivierung/Spaltung von Huminstoffen

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

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

1. Sonolyse (Reaktionsbedingungen s. BALCKE):

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

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

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

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

Literatur

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

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

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

Die Feststellung von DOM-Quellen mit Fluoreszenz-Spectrophotometrie

Adam Zsolnay

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit / Institut für Bodenökologie

In Böden existieren hauptsächlich zwei unterschiedliche DOM (dissolved organic matter, gelöste organische Substanz)-Quellen: (1) Die Bodenmatrix selbst, welche „reifere“, huminifiziertere Verbindungen liefert, und (2) Die Biomasse, woraus nicht huminifizierte Verbindungen freigesetzt werden. Diese zwei Arten von DOM sind nicht nur chemisch unterschiedlich, sondern haben auch verschiedene Wirkungen auf ein Ökosystem (Zsolnay, 1996). Es ist bekannt, daß das Trocknen eines Bodens zusätzliche DOM freisetzt (Zsolnay und Görlitz, 1994). Es ist nicht bekannt, ob diese Verbindungen aus der Bodenmatrix durch eine Veränderung der Gefüge freigesetzt werden, oder ob sie von einer Zellzersetzung stammen. Um dies zu klären, wurde ein auf Fluoreszenz basierendes Verfahren entwickelt, womit auch Veränderungen der DOM durch andere Einflüsse, wie durch erhöhtes CO₂, Düngungszugaben usw., verfolgt werden können. Solch ein optisches Verfahren hat die Vorteile, daß nur sehr kleine Probenmengen notwendig sind, und daß die Proben durch die Messung nicht verändert werden (Green und Blough, 1994; Sierra et al., 1994).

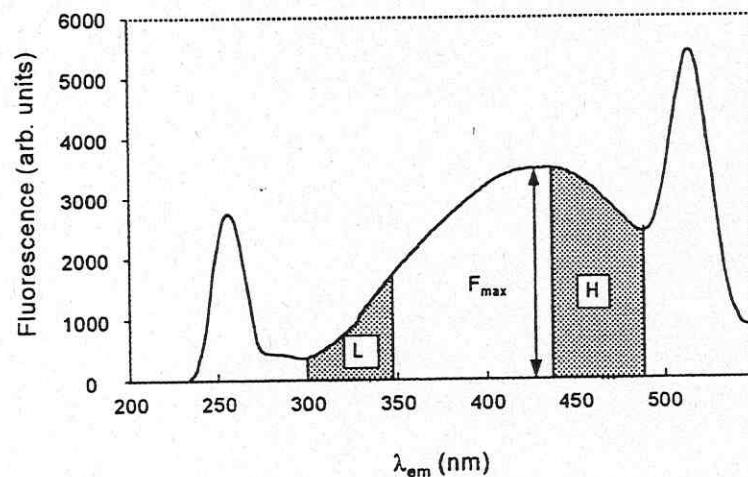


Abb. 1. Typisches Fluoreszenz-Emissionsspektrum eines wäßrigen Bodenextraktes. Die Anregungswellenlänge war 254 nm. „L“ entspricht dem unteren Quartal (300-345 nm), „H“ dem oberen (435-480 nm)..

In Abb. 1 ist ein typisches Emissionsspektrum dargestellt. Es wurde angenommen, daß F_{ax} , dividiert durch den gelösten organischen Kohlenstoffgehalt (DOC, dissolved organic carbon), für Huminstoffe größer als für biologische Verbindungen ist (Chen und Bada, 1994). Dieser

Parameter wird mit Chinin Sulfat standardisiert (Velapoldi und Mielenz, 1979) und Standardisierte Relative Fluoreszenz genannt. Er hat die Einheit $\text{mg Chinin Sulfat g}^{-1} \text{DOC}$. Da Fluoreszenzstärke sehr stark pH- (Lanne, 1982) und konzentrationsabhängig (Yang und Zhang, 1995) ist, wurde immer bei einem konstanten pH gemessen, und der Konzentrationseinfluß mit e^A korrigiert, wobei A die Absorption bei der Anregungswellenlänge ist.

Es ist bekannt, daß kondensiertere Moleküle, die fluoreszieren können, mehr als weniger kondensierte Verbindungen im rötlichen Bereich („H“ in Abb. 1) emittieren (Haken und Wolf, 1992; Ewald et al., 1988; Belin et al., 1993; Kumke et al., 1995). Ferner ist anzunehmen, daß Huminstoffe mehr kondensiert (aromatisiert) sind, als die meisten Verbindungen in biologischen Zellen. Ein zusätzlicher Parameter wurde definiert. Er ist „H“ dividiert durch „L“ (Abb. 1). Er wurde Huminifizierungsindex genannt und ist dimensionslos.

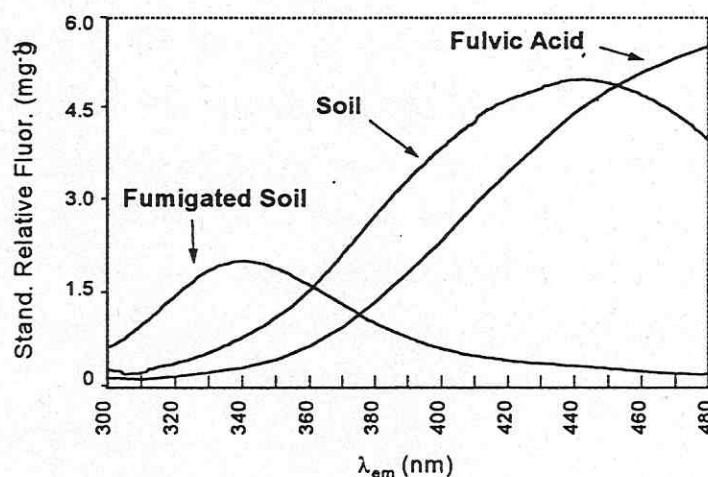


Abb. 2. Die standardisierte Emissionsspektren schluffiger Lehm-Extrakte. Die Einheit ist $\text{mg Chinin-Sulfat pro g DOC}$.

Abb. 2 zeigt die Fluoreszenz-Emissionsspektren, sowohl von einem wäßrigen Bodenextrakt, als auch von einem Fulvosäureextrakt. Der selbe Boden wurde auch vor einer zusätzlichen wäßrigen Extraktion fumigiert, um die Zellen der Biota zu lysieren (Vance et al., 1987). Die Ergebnisse bestätigen die Richtigkeit der oben geschilderten Annahmen.

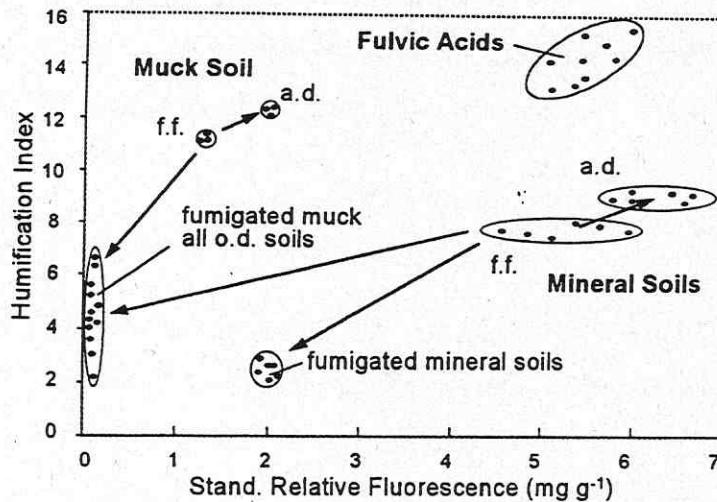


Abb. 3. Die Fluoreszenz-Eigenschaften der untersuchten Proben. „f.f.“ entspricht feldfrischen Proben, „a.d.“ luftgetrockneten und „o.d.“ ofentrockneten. Die standardisierte Fluoreszenz ist in Chinin-Sulfat-Einheiten.

Die Ergebnisse der Extraktionen (wässrig, Fulvosäure, und wässrig nach Fumigation) von zwei Lehm Böden und einem Moorboden sind in Abb. 3 dargestellt. Die Böden wurden extrahiert, entweder im feldfrischen Zustand oder nach Luft- bzw. Ofentrocknung (105°). Es ist zu erkennen, daß Lufttrocknung eher Substanzen freigesetzt hat, die mehr huminifiziert waren und vermutlich durch eine Veränderung der Bodengefüge mehr extrahierbar war. Andererseits, verursachte Ofentrocknung, ähnlich wie bei der Fumigation, eine Freisetzung von nicht-huminifizierten Verbindungen, die vermutlich aus der Biomasse stammen.

Dieses Verfahren wird zur Zeit auch am IBÖ eingesetzt, um die Wirkung von anderen Umwelteinflüssen auf die Bildung der DOM zu verfolgen, und um zu sehen, wie solche Einflüsse bestimmte ökologische Funktionen der DOM, wie die Verfügbarkeit von hydrophoben Verbindungen (z.B. die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe) und Substraten verändern. Geplant ist auch die Einsetzung dieses Verfahrens mit Lichtleitern für in-situ-Studien.

Literatur

- Belin, C., Quéllec C., Lamotte M., Ewald M. und Simon P. (1993). Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water application to fractions obtained by tangential ultrafiltration and XAD resin isolation. *Environmental Technology* 14, 1131-1144.
- Chen, R.F. und Bada J.L. (1994). The fluorescence of dissolved organic matter in pore waters of marine sediments. *Marine Chemistry* 45, 31-42.
- Ewald, M., Berger P. und Visser S.A. (1988). UV-visible absorption and fluorescence properties of fulvic acids of microbial origin as function of their molecular weights. *Geoderma* 43, 11-20.
- Green, S.A. und Blough N.V. (1994). Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnology and Oceanography* 39, 1903-1916.
- Haken H und Wolf H.C. (1992). Molekülphysik und Quantenchemie. Springer, Heidelberg.
- Kumke M.U., Löhmannsröben H.-G. und Roch Th. (1995). Fluorescence spectroscopy of polyaromatic compounds in environmental monitoring. *Journal of Fluorescence* 5, 139-153.
- Laane R.W.P.M. (1982). Influence of pH on the fluorescence of dissolved organic matter. *Marine Chemistry* 11, 395-401.
- Sierra M.M.D., Donard O.F.X., Lamotte M., Belin C. und Ewald M. (1994). Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. *Marine Chemistry* 47, 127-144.
- Vance E.D., Brookes P.C. und Jenkinson D.S. (1987). An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biology & Biochemistry* 19, 703-707.
- Velapoldi R.A. und Mielenz K.D. (1979). *Standard reference material 936: Quinine sulfate dihydrate*. National Bureau of Standards, Washington, D.C.
- Yang Y.H. und Zhang D.H. (1995). Concentration effect on the fluorescence spectra of humic substances. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26, 2333-2349.
- Zsolnay A. und Görlitz H. (1994). Water extractable organic matter in arable soils: Effects of drought and long-term fertilization. *Soil Biology & Biochemistry* 26, 1257-1261.
- Zsolnay A. (1996). Dissolved humus in soil waters. In: *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems* (A. Piccolo, Ed.). pp. 171-223. Elsevier, Amsterdam.

Gelchromatographische Untersuchungen und Ionenfokussierende Elektrophorese an Huminstoffen

H. Kupsch Universität Leipzig

Die Modellierung geochemischer Prozesse mit Hilfe thermodynamischer Daten erfordert die genaue und umfassende Kenntnis aller im aquatischen System der Boden- und Grundwasserzone ablaufenden Wechselwirkungen. Die Konzentrationsveränderungen in wässrigen Lösungen von Boden- und Grundwassersystemen beinhalten neben den chemischen Prozessen (Säure - Base, Komplexbildung, Auflösung und Fällung, Redox - Prozesse, mikrobiologische Umwandlung sowie Hydrolyse) auch die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Metallspezies des Dissolved Organic Carbon (DOC) auf der festen Oberfläche. Die Reaktionen von Schwermetallen mit dem reaktiven DOC sind gekennzeichnet durch die Bildung refraktärer Komplexe, insbesondere mit den Humin- und Fulvinsäuren, die sowohl durch Immobilisierungsvorgänge zur Ausbildung von geochemischen Barrieren als auch durch Kolloidbildung zum nicht retardierenden Stofftransport beitragen (Abb. 1 und 2).

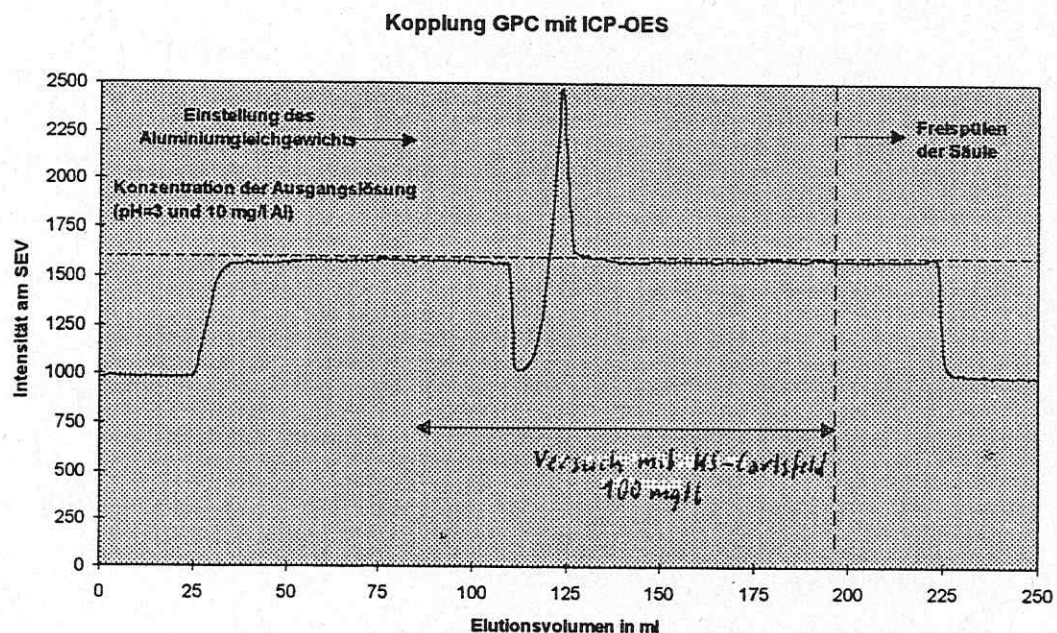


Abbildung 1: Gelchromatographische Trennung einer Aluminiumspezies der Carlsfelder Huminsäure (HS 1) bei pH = 3,0

Kopplung GPC mit ICP-OES

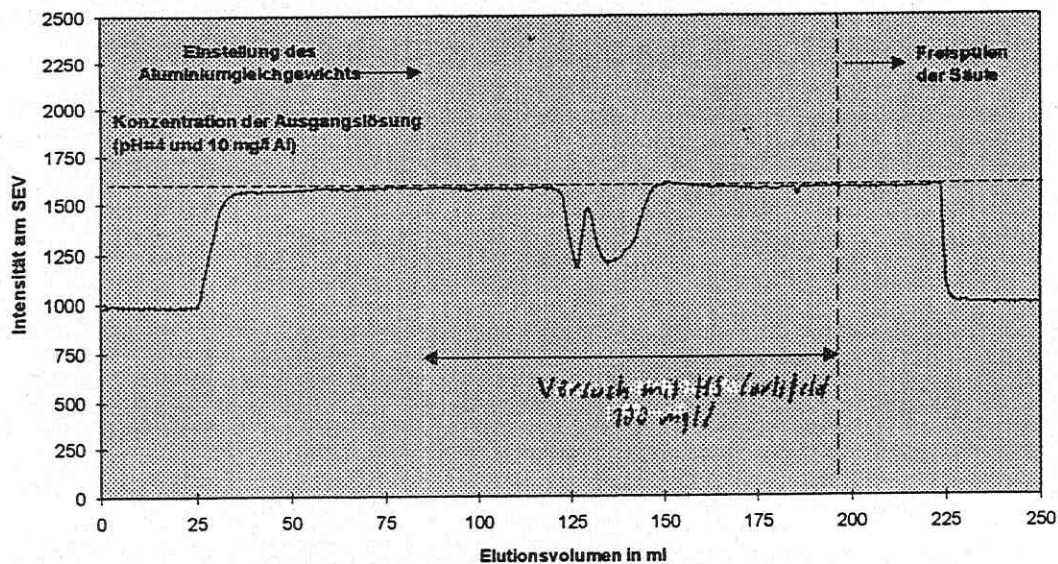


Abbildung 2: Gelchromatographische Trennung einer Aluminiumspecies der Carlsfelder Huminsäure (HS 1) bei pH = 4,0

Mit Hilfe der sequentiellen Chromatographie, einer Weiterentwicklung der Größenausschlußchromatographie, kann eine Metallspeziation im Gleichgewichtsbereich von ausgefallenem Adsorbat und gelösten Species durchgeführt werden [Kupsch 1997]. Durch eine vielparametrische Messung (beispielsweise von pH - Wert, Leitfähigkeit, Extinktion via UV - VIS, Metallgehalt via ICP - AES / MS, Metallgehalt via Impulsraten von Radiotracern) der INPUT - Funktion am Eingang der Chromatographiesäule und der OUTPUT - Funktion am Ausgang der Chromatographiesäule wird eine Speciation und Korrelationsanalyse möglich. Neben der Verwendung klassischer Chromatographiematrizes, wie z. B. TSK-HW50F Gele, bietet sich der Einsatz der im geochemischen System vorkommenden Feststoffmatrizes, die nach den Rezepturen von Förstner, Tessier, Zeien sequentiell chromatographiert werden, an.

Eine Einteilung der Stoffklasse der Huminstoffe wird hauptsächlich durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert vorgenommen, so daß Huminsäuren, Fulvinsäuren und hochpolymere Humin grob unterschieden werden können. Mit der Methode der Ionenfokussierenden Elektrophorese können Humin- und Fulvinsäuren entsprechend ihrer elektrophoretischen Mobilität im elektrischen Feld einer umfassenden Fraktionierung und Differenzierung, die sich auf Grund der unterschiedlichen scheinbaren isoelektrischen Punkte der einzelnen Fraktionen ergibt, aufgetrennt werden. Voraussetzung für die Auftrennung von

makromolekularen Stoffen mittels Ionenfokussierender Elektrophorese sind amphotere Eigenschaften des Moleküls. Huminstoffe weisen hauptsächlich funktionelle Gruppen mit negativen Ladungen auf, jedoch unterliegen sie in einem solchen Gelmedium der Auftrennung in Fraktionen mit unterschiedlichen isoelektrischen Punkten, was auf amphotere Moleküleigenschaften zurückzuführen ist.

Durch die Umwandlung der Bandenverteilung im PAA-Gel der Elektrophorese in ein Spektrogramm mit Hilfe eines Fluoreszenzspektrometers, das die Möglichkeit der Anregung der Humin- und Fulvinsäurefraktionen durch Licht einer bestimmten Wellenlänge und Emission von Licht einer anderen definierten Wellenlänge ausnutzt, werden differenzierte Aussagen über das elektrophoretische Verhalten von verschiedenen Huminstoffen gewonnen, die somit zur Charakterisierung herangezogen werden können.

Die in einem realen geoökologischen Kleinstinzugsgebiet, dem Hochmoor "Kleiner Kranichsee", Meßtischblatt Eibenstock, im Oberen Westerzgebirge / Oberes Vogtland, mit geringen anthropogenen Beeinflussungen vorkommenden Humin- und Fulvinsäuren wurden mit der Methode der IFE charakterisiert. Es wurde ein Referenzsystem für Humin- und Fulvinsäuren des Hochmoores Kleiner Kranichsee, die nach drei unterschiedlichen Isolierungsverfahren gewonnen wurden, hinsichtlich ihres elektrophoretischen Verhaltens geschaffen. Dieses Referenzsystem der Humin- und Fulvinsäuren läßt -im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen Humin- und Fulvinsäuresubstanzen- empfindliche Einflüsse der aus dem Revier stammenden Inhaltsstoffe, insbesondere von Spuren der Schwermetalle, auf das Analysenergebnis erkennen. Es können einerseits Veränderungen, die mit dem Beladungsgrad der reaktiven Gruppen der Humin- und Fulvinsäuren mit den Schwermetallspezies im Zusammenhang stehen und andererseits Veränderungen, die aus der Isolierungsbehandlung stammen, analytisch nachgewiesen werden /Gottschalch 1997/.

Literatur:

Gottschalch, U.: *"Charakterisierung von Huminstoffen mit Hilfe der Ionenfokussierenden Elektrophorese sowie die Untersuchungen komplexer Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen mit Aluminium-, Mangan- und Uranionen"*, Dissertation, Universität Leipzig, 1997

Kupsch, H. : *Qualitätssicherung bei der Modellierung mit thermodynamischen Datensätzen natürlicher Radionuklide*, Workshop des Sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung, Dresden 1997; Materialien zu Strahlenschutz/Umweltradioaktivität 2 (1997) S. 115-129

Kapillarelektrophorese in der Huminstoffanalytik, Fakten und Artefakte

Ph. Schmitt-Kopplin, N. Hertkorn, D. Freitag, A. Kettrup

GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Ökologische Chemie,

Das Verständnis des elektrophoretischen Verhaltens von Polyhydroxycarboxylaten, wie z. B. Huminstoffen kann durch die Studie von einfacheren Modell-Substanzen und Modell-Polymeren wesentlich vereinfacht werden. So wurden kapillarelektrophoretische Methoden (CZE, CIEF, MEKC) zur Ermittlung physiko-chemische Parameter von Pestiziden, Bioziden und ihren Metaboliten entwickelt. Dabei wurden z. B. Methoden zur Erfassung von Dissoziationskonstanten (pK_a , pK_b), isoelektrischen Punkten (pI) und Hydrophobizitäten ($\text{Log}(K_{ow})$) von verschiedenen s-Triazinen und ihren Hydroxymetaboliten validiert [1]. Abb.1 zeigt ein Beispiel des Verlaufs der Ladungsdichten von mehreren phenolischen Anionen (u. A. Ligninmonomere [2]) mit steigendem pH.

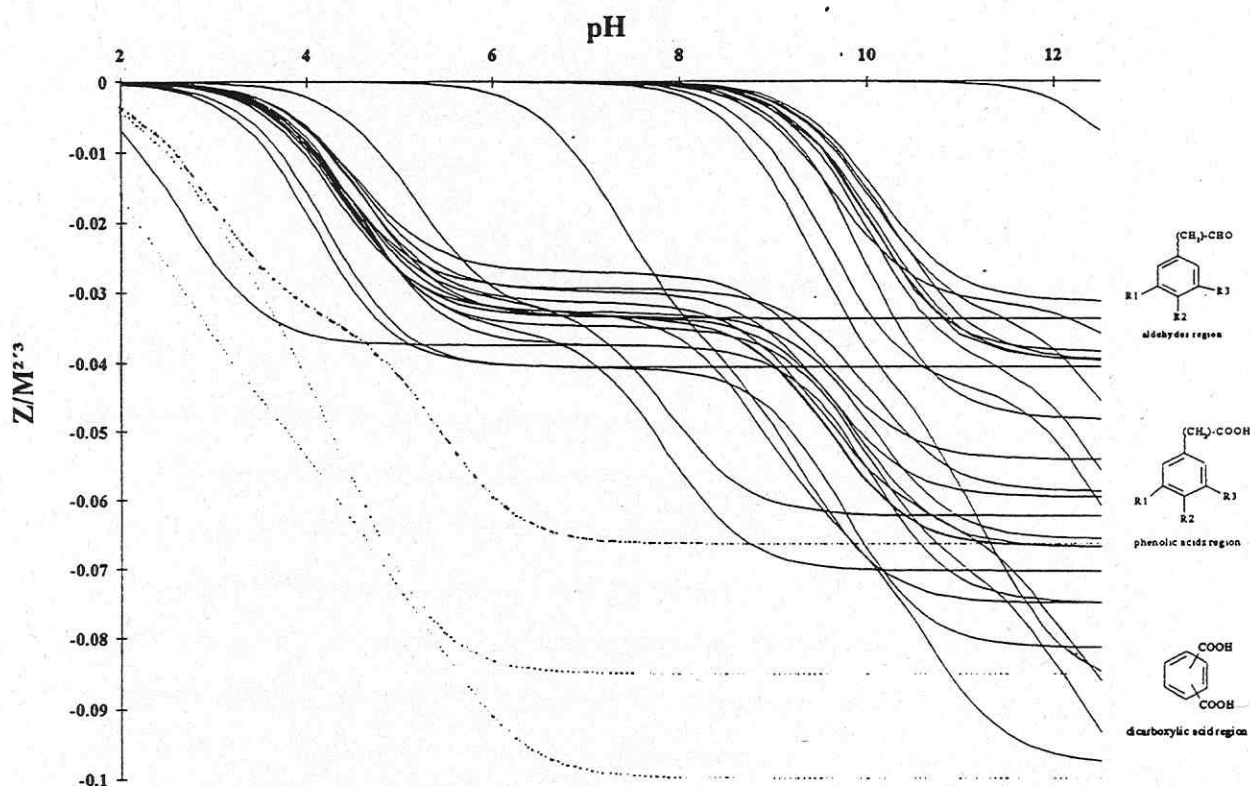


Abb. 1: Theoretischer Verlauf der Mobilitäten (Ladungsdichten) von unterschiedlichen Phenolen mit steigendem pH

Dabei können die verschiedenen Phenol-Klassen (je nach Anzahl an Hydroxyl- und Carboxylgruppen) bei pH um 5, 9 und 11 unterschieden werden.

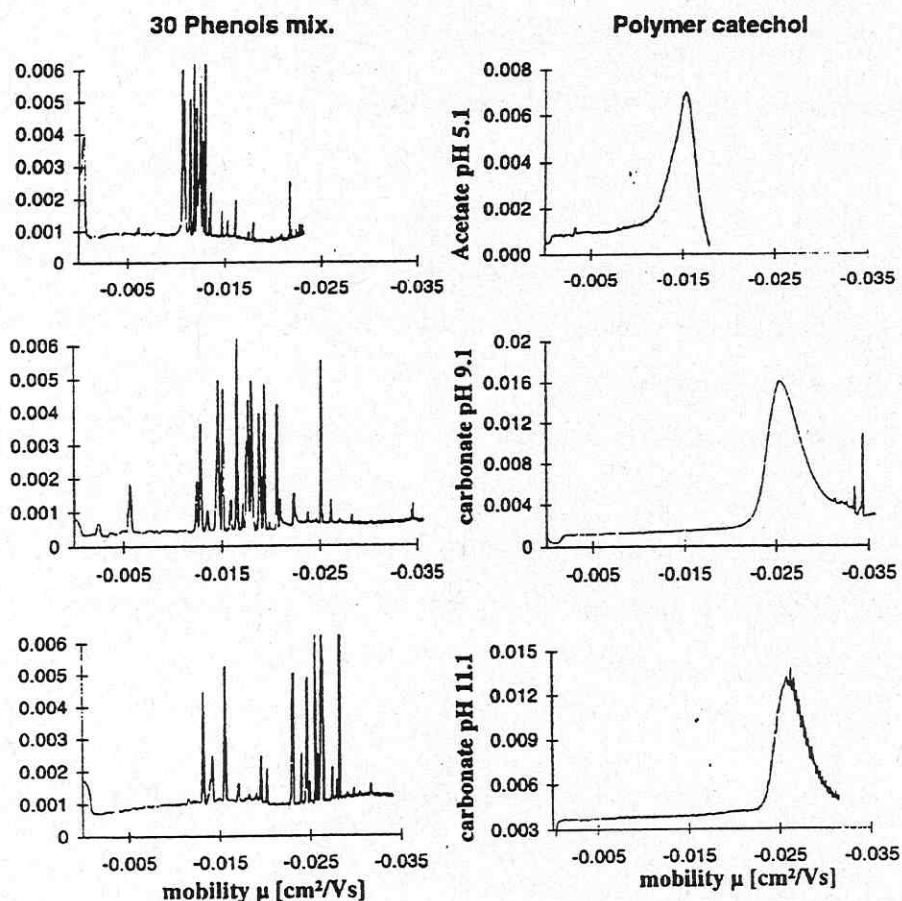


Abb. 2: Realer Verlauf der Mobilitäten (Ladungsdichten) der Phenole von Abb. 1 und einer Modell-Huminsäure mit steigendem pH

Der reale Verlauf der Mobilitäten von 30 Phenolen sowie die Mobilitätsverteilung der Anionen eines Model Catechol-Polymers bei den drei ausgewählten Puffern wird in Abb. 2 gezeigt. Die Kapillarzonelektrophorese (CZE) kann in diesem Fall nicht nur als gute Fingerprint-Methode benutzt werden, sondern zeigt zusätzlich noch die Verteilung im Polymergemisch der Ladungsdichten der vorhandenen Anionen bei verschiedenen pHs.

In der CZE muß der Interpretation der HS-Elektropherogramme in Abhängigkeit vom verwendeten Puffersystem aber besondere Aufmerksamkeit zukommen[2-4]: Borat-Puffer bilden z. B. Komplexe mit 1,2- und 1,3-Huminstoff-Diolen, die zu zusätzlichen Peaks von HS/Borat-Komplexen in Abhängigkeit vom pH und der Tetraborat-Ionenkonzentration führen (Abb. 3a) [5]. Untersuchungen zur Bildung von Borat-Komplexen mittels CZE und ^{11}B -Multikern-NMR-Spektroskopie mit verschiedenen Huminstoffen und Modellsubstanzen (Flavonoide und phenolische Säuren, Zuckersäuren, Lactone [6]) wurden durchgeführt (Abb. 3b).

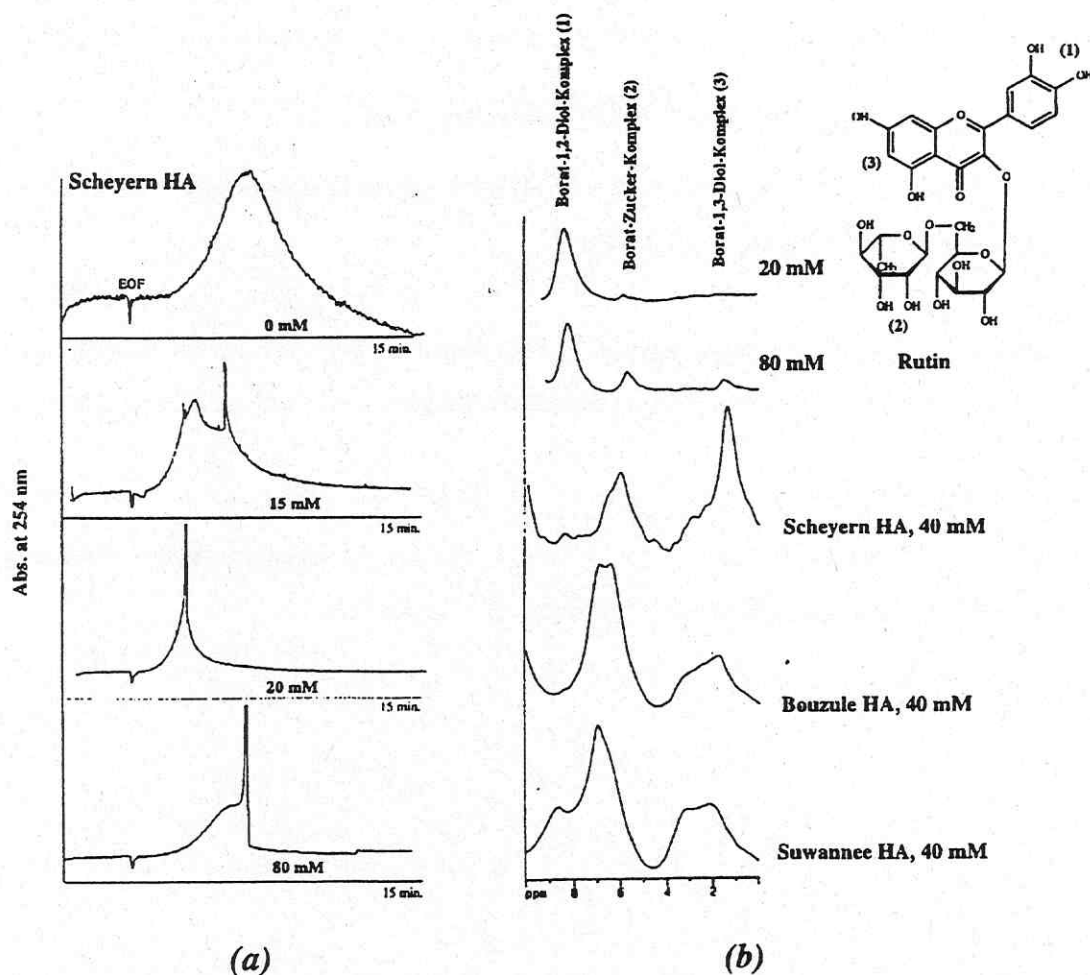


Abb. 3: (a) Kapillarzonelektrophorese (CZE) der Scheyern-Huminsäure bei unterschiedlichen Borat-Konzentrationen im Trennpuffer; (b) ^{11}B -NMR von Rutin und unterschiedlichen Huminsäuren bei gegebenen Borat-Konzentrationen

Diese Untersuchungen sind die Grundlage für die Entwicklung von CE-Methoden parallel zu Multikern-NMR und zur Analyse von Wechselwirkungen zwischen Metallen und HS.

Eigene Arbeiten:

[1] Schmitt, Ph., Poiger, T., Simon, R., Garrison, A.W., Freitag, D., Kettrup, A.: Simultaneous Ionization constants and isoelectric points determination of 12 hydroxy-s-triazines by capillary zone electrophoresis (CZE) and capillary electrophoresis isoelectric focussing (CIEF). *Anal. Chem.* (1997), 69 (13), 2559-2566.

[2] Akim, L.G., Schmitt-Kopplin, Ph., Bailey, G.W.: Reductive splitting of humic substances with dry hydrogen iodide. *Organic Geochem.*, in press 1998

- [3] Schmitt, Ph., Garrison, A.W., Freitag, D., Kettrup, A.: **Capillary electrophoresis isoelectric foccusing (CIEF) - a new tool in the characterization of humic substances.** Water Research (1997), 31 (8), 2037-2049.
- [4] Garrison, A.W., Schmitt, Ph., Kettrup, A.: **Capillary Electrophoresis for the characterization of humic substances.** Water Research (1995), 29 (9), 2149-2159.
- [5] Schmitt-Kopplin Ph., Fischer K., Freitag D., Kettrup A.: **Capillary electrophoresis for the simultaneous separation of selected carboxylated carbohydrates and their related 1,4-lactons.** J. Chromatogr. A, in press 1998.
- [6] Schmitt-Kopplin, Ph., Perdue, M., Garisson, A.W., Freitag, D., Kettrup, A.: **Capillary electrophoresis in humic substances analysis, facts and artefacts.** J. Chromatogr. A, in press 1998.

Verzeichnis der UFZ-Berichte

Nr. 1/1994

Prognose extremer Umweltereignisse

Sektion Expositionsforschung und Epidemiologie

Nr. 2/1994

Handlungsstrategien für den Leipziger Raum - Visionen, Innovationen, Praktikabilität

Sigrun Kabisch

Sektion Angewandte Landschaftsökologie

Nr. 3/1994

Weiche Standortfaktoren und Flächennutzung

Hans Neumann, Brigitte Usbeck, Hartmut Usbeck

Nr. 4/1994; Band 1 und 2

Modellierung und Kurzfristvorhersage von Sommersmogsituationen

Sektion Expositionsforschung und Epidemiologie

Nr. 1/1995

Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg, Zeitz

Bernd Feist, Brigitte Niehus, Gisela Peklo, Peter Popp, Uwe Thuß

Sektion Analytik

Nr. 2/1995

Soziale Brüche und ökologische Konflikte in einer ländlichen Industrieregion: Der Südraum Leipzig

Ursula Bischoff, Sigrun Kabisch, Sabine Linke, Irene Ring, Dieter Rink

Sektion Angewandte Landschaftsökologie

Nr. 3/1995

Modellierung von Bodenprozessen in Agrarlandschaften zur Untersuchung der Auswirkungen möglicher Klimaveränderungen

Uwe Franko, Burkhard Oelschlägel, Stefan Schenk

Sektion Bodenforschung

Nr. 4/1995

Beiträge zum Workshop "Braunkohlebergbaurestseen"

Sektion Hydrogeologie

Nr. 1/1996

Elutionsverhalten und ökotoxisches Potential von Sonderabfällen

Albrecht Paschke, Detlef Lazik, Helmut Segner, Elke Büttner

Sektion Chemische Ökotoxikologie

Sektion Hydrogeologie

Nr. 2/1996

Biologische Indikation in Kleinfließgewässern der Dübener und Dahleener Heide

Claus Orendt

Projektbereich Naturnahe Landschaften

Nr. 3/1996

Potential und Strategien der Wiederbesiedlung am Beispiel des Makrozoobenthons in der mittleren Elbe (Dissertation)

Ute Dreyer

Sektion Gewässerforschung

Nr. 4/1996

Immissionsprognose - Univariate Modellierung und Kurzestfristvorhersage von Wintersmogssituationen (Dissertation)

Uwe Schlink

Sektion Expositionsforschung und Epidemiologie

Nr. 5/1996

Untersuchungen zur gepflanzten Vegetation und ihrer ökologischen Bedeutung

Michael Winkler

Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 6/1996

Ökologische Charakterisierung von Biotopen im urbanen Raum am Beispiel von Modelltiergruppen

Erik Arndt, Hans Pellmann

Universität Leipzig, Institut für Zoologie

UFZ, Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 7/1996

Ausgewählte Rechtsfragen in bezug auf die Sanierung von Braunkohletagebau-gebieten in den neuen Bundesländern

Reinhard Müller, Birgit Süß

Max-Planck-Arbeitsgruppe Umweltrecht am UFZ

Nr. 8/1996

Hallesche Kleingärten

Nutzung und Schadstoffbelastung als Funktion der sozioökonomischen Stadtstruktur und physisch-geographischer Besonderheiten

Iris Breuste, Jürgen Breuste, Karamba Diaby, Manfred Frühauf, Martin Sauerwein,

Michael Zierdt

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

UFZ, Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 9/1996

Die Flächennutzung der Stadt Leipzig im klassifizierten Landsat-TM-Bild

Vera Heinz

Sektion Angewandte Landschaftsökologie

Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 10/1996

Untersuchungen zu Wechselbeziehungen zwischen Immissionen und Flächennutzung auf strukturtypischen Testflächen in Leipzig

K. Freyer, P. Popp, H.C. Treutler, D. Wagler, G. Schuhmann

UFZ, Sektion Analytik, Projektbereich Urbane Landschaften

Universität Leipzig, Interdisziplinäres Institut für Natur- und Umweltschutz

Nr. 11/1996

Stadtböden

Schadstoffbelastung und Schadstoffmobilität

Guido Schulte

Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 12/1996

Erfassung und Bewertung des Versiegelungsgrades befestigter Flächen

J. Breuste, T. Keidel, G. Meinel, B. Münchow, M. Netzband, M. Schramm

UFZ, Projektbereich Urbane Landschaften

Institut für ökologische Raumentwicklung e.V. Dresden

Ingenieurgemeinschaft Wasser-Abfall-Boden, Karlsruhe

Nr. 13/1996

Induktion von CYP1A1 durch Xenobiotica in Leberzellkulturen von Regenbogenforellen
(Dissertation)

Stefan Scholz

Sektion Chemische Ökotoxikologie

Nr. 14/1996

Ökotoxikologische Wirkungen atmogener anorganischer Schadstoffe auf Kiefernforste

Horst Schulz, Gernot Huhn, Siegrid Härtling

Sektion Chemische Ökotoxikologie

Nr. 15/1996

Kinetische Untersuchungen zum Abbau chlorierter und methylierter Benzoesäuren durch Pseudomonas spec. B13 FR 1 (SN45P) (Dissertation)

Roland A. Müller

Sektion Sanierungsforschung/Umweltbiotechnologisches Zentrum (UbZ)

Nr. 16/1996

Untersuchungen zur Situation des Wohnumfeldes ostdeutscher Großsiedlungen am Beispiel von Leipzig-Grünau (Dissertation)

Thomas Keidel

Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 17/1996

Chancen einer Umweltwirtschaft durch §249h-AFG-Projekte untersucht für den Freistaat Sachsen

Helga Horsch

Sektion Ökosystemanalyse, Abteilung Ökologische Ökonomie und Umweltsoziologie

Nr. 18/1996

Modellierung der Ausbreitung kfz-bedingter Schadstoffe in der Stadt Leipzig

Dietrich Wagler

Universität Leipzig, Interdisziplinäres Institut für Natur- und Umweltschutz

UFZ, Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 19/1996

Umweltverhalten und Lebensqualität in urbanen Räumen

Tagungsbericht und wissenschaftliche Beiträge der UFZ-Sommerschule 1996

Sigrun Kabisch (Hrsg.)

Sektion Ökosystemanalyse, Abteilung Ökologische Ökonomie und Umweltsoziologie

Nr. 20/1996

Analytische Untersuchungen zum Schadstoffeintrag durch den Hausbrand

- Auswirkungen des gegenwärtigen Strukturwandels auf die urbane Belastungssituation

Werner Engewald, Thomas Knobloch, Arndt Asperger

Universität Leipzig, Institut für Analytische Chemie

UFZ, Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 21/1996

Zusammenstellung der vom UFZ sowie von Partnereinrichtungen durchgeführten Untersuchungen in repräsentativen Kleinzugsgebieten der Elbe

Ralph Meißner, Helmut Guhr, Rudolf Krönert

Sektion Bodenforschung, Sektion Gewässerforschung

Sektion Angewandte Landschaftsökologie

Nr. 22/1996

Untersuchungen zur atmogenen Stickstoffdeposition und zur Nitratverlagerung
(Dissertation)

Svenje Mehler

Sektion Bodenforschung

Nr. 23/1996

Untersuchungen zur Freisetzung der gelösten organischen Substanz des Bodens (DOM) und zum Einfluß der DOM auf die Mobilisierung ausgewählter Schadstoffe in Abhängigkeit von Boden- und Standorteigenschaften (Dissertation)

Karsten Kalbitz

Sektion Bodenforschung

Nr. 24/1996

Geschwindigkeitslimitierende Einflußgrößen beim mikrobiellen Schadstoffabbau in phenolischen Deponiewässern (Dissertation)

Frank Eismann

Sektion Sanierungsforschung

Nr. 1/1997

Dynamik von Wasser und Schadstoffen im Boden: Diskrete Simulationsmethoden

Hans Vollmayr

Sektion Chemische Ökotoxikologie

Nr. 2/1997

Beziehungen zwischen Urbanen Flächennutzungsstrukturen und klimatischen Verhältnissen am Beispiel der Stadtregion Leipzig

Ulrich Müller

Sektion Expositions- und Epidemiologie

Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 3/1997

Regionalökologie

Tagungsbericht und wissenschaftliche Beiträge des Deutsch-Argentinischen Workshops Mendoza - Argentinien

Brigitte Großer

Nr. 4/1997

Zur Stickstoffdynamik selbstbegrünter Ackerbrachen im mitteldeutschen Schwarzerdegebiet
(Dissertation)

Gerhard Sauerbeck

Sektion Bodenforschung

Nr. 5/1997

Tern-Tagung

**Terrestrische und ökosystemare Forschung in Deutschland
Stand und Ausblick**

Heidrun Mühle, Svenne Eichler (Hrsg.)

Projektbereich Naturnahe Landschaften und Ländliche Räume

Nr. 6/1997

Chancen für eine nachhaltige Regionalentwicklung in altindustriellen Regionen unter Berücksichtigung des Konzeptes des regionalen Lebenszyklus - das Beispiel Südraum Leipzig
(Dissertation)

Tillmann Scholbach

Arbeitsgruppe Regionale Zukunftsmodelle

Nr. 7/1997

**2. Leipziger Symposium „Ökologische Aspekte der Suburbanisierung“
Tagungsband der Veranstaltung am 13.6. und 14.6.96**

J. Breuste

Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 8/1997

**Soziologisch-, ökonomisch- und ökologisch lebensfähige Entwicklung
in der Informationsgesellschaft**

Wolf Dieter Grossmann, Stefan Fränzle, Karl-Michael Meiß, Thomas Multhaup, Andreas Rösch
Arbeitsgruppe Regionale Zukunftsmodelle

Nr. 9/1997

**Untersuchungen in Enclosures und im Freiwasser des Arendsees (Altmark): Mikrobielles
Nahrungsnetz, Zoo- und Phytoplankton in einem cyanophyteen-dominierten eutrophen See
(Dissertation)**

Jörg Tittel

Sektion Gewässerforschung

Nr. 10/1997

Einfluß von Standort und Bewirtschaftung auf den N-Austrag aus Agrarökosystemen

U. Franko, S. Schenk, D. Debevc, P. Petersohn, G. Schramm

Sektion Bodenforschung

Nr. 11/1997 (Dissertation)

Der Einfluß von Immissionen auf ausgewählte Insektengruppen

(Homoptera, Auchenorrhyncha; Coleoptera, Carabidae) verschiedener Trophieebenen

(Dissertation)

Sabine Neumann

Sektion Bodenforschung

Nr. 12/1997

**Optimierung umweltverträglicher Analysenverfahren für Mineralölkohlen-wasserstoffe im
Boden**

H. Borsdorf, J. Flachowsky

Sektion Analytik

Nr. 13/1997

**Alternativer Landschaftsplan für eine kleine attraktive Stadt in der Informationsgesellschaft -
Beispiel Visselhövede**

Wolf Dieter Grossmann, Karl-Michael Meiß, Stefan Fränzle, Thomas Multhaup

Donald F. Costello, Frank Simon, Michael Sorkin

Arbeitsgruppe Regionale Zukunftsmodelle

Nr. 14/1997

**Untersuchungen zum Eintrag von Polycyclischen aromatischen Kohlen-wasserstoffen (PAK)
über den Luftpfad in ländlichen Gebieten des Raumes Halle/Sachsen (Dissertation)**

Katja Schäfer†

Sektion Bodenforschung

Nr. 15/1997

Schwermetallgehalte der Böden im mitteldeutschen Ballungsraum - ein Überblick

Manfred Altermann, Reinart Feldmann, Michael Steininger

Büro für Bodenökologie, Bodenkartierung, Bodenschutz Halle

UFZ, Projektbereich Naturnahe Landschaften und Ländliche Räume

Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Institut für Agrartechnik und Landeskultur

Nr. 16/1997

Aspekte der Sozialverträglichkeit der Mobilitätsentwicklung in Leipzig

E. Geisler

Universität Leipzig, Interdisziplinäres Institut für Natur- und Umweltschutz
UFZ, Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 17/1997

¹⁵N-Traceruntersuchungen zur Nitrifikation/Denitrifikation, insbesondere zur Bildung von Stickstoffoxiden in Böden und wässrigen Medien (Dissertation)

Inken Sich

Sektion Bodenforschung

Nr. 18/1997

The influence of soil organic matter (SOM) on the accumulation and transformation of inorganic and organic pollutants

E. Schulz, E.-M. Klimanek, M. Körschens, N.A. Titova, L.S. Travnikova, B.M. Kogut,
V.A. Bol'schakov, Z.N. Kachnovic, S.J. Sorokin, T.N. Avdeeva, S.P. McGrath

UFZ, Department of Soil Sciences

Rothamsted Experimental Station Registered Office, Department Soil Chemistry

Dokutchaev Soil Science Institute, Department Soil Biology, Moscow

Nr. 19/1997

Die Vegetation als Senke und biochemischer Reaktor für luftgetragene Schadstoffe

Judwig Weißflog, Klaus-Dieter Wenzel

Sektion Chemische Ökotoxikologie

Nr. 20/1997

Mobilität und Bioverfügbarkeit luftgetragener Schadstoffe in emittentennahen Agrarböden Sachsen-Anhalts

Michael Manz

Nr. 21/1997

Bestimmung der Deposition von Fremd- und Schadstoffen in Kiefernforste mit Hilfe von Baumborke

Horst Schulz, Gernot Huhn, Uwe Schulz

Sektion Chemische Ökotoxikologie

Nr. 22/1997

Naturschutz in Bergbaufolgelandschaften des Südraumes Leipzig unter besonderer Berücksichtigung spontaner Sukzession

Walter Durka, Michael Altmörs, Klaus Henle

Sektion Biozönoseforschung

Projektbereich Naturnahe Landschaften

Nr. 23/1997

Reststoffe der Kupferschieferverschüttung

Teil 1: Mansfelder Kupferschlacken

Peter Schreck, Walter Gläßer (Hrsg.)

Sektion Hydrogeologie

Nr. 24/1997

Landschaftsstrukturen und Regulationsfunktionen in Intensivagrarlandschaften im Raum Leipzig-Halle.

Regionalisierte Umweltqualitätsziele - Funktionsbewertungen - multikriterielle

Landschaftsoptimierung unter Verwendung von GIS (Dissertation)

Burghard Meyer

Sektion Angewandte Landschaftsökologie

Nr. 25/1997

Vorkommen und Verteilung von toxisch relevanten organischen Komponenten und Schwermetallen in ausgewählten Untersuchungsgebieten

Peter Popp, Bernd Feist, Brigitte Niehus, Gisela Peklo, Uwe Thuß
Sektion Analytik

Nr. 26/1997

Mineralölbelastetes Grundwasser - Struktur, Dynamik, biochemisches Abbaupotential sowie Codierung und Verbreitung degradativer Leistungen in mikrobiellen Biozönosen dieses Ökosystems (Dissertation)

Antje Birger
Sektion Hydrogeologie
Sektion Umweltmikrobiologie

Nr. 27/1997

Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA)

Holger Weiß, Georg Teutsch, Birgit Daus (Hrsg.)
UFZ, Projektbereich Industrie- und Bergbaufolgelandschaften
Eberhard-Karls-Universität, Geologisches Institut

Nr. 1/1998

Experimentelle Tracerstudien und Modellierungen von Austauschprozessen in einem meromiktischen Restsee (Hufeisensee)

Manfred Maiss, Volker Walz, Michael Zimmermann, Johann Ilmberger, Wolfgang Kinzelbach, Walter Gläßer
Sektion Hydrogeologie

Nr. 3/1998

Untersuchungen zur elektrothermischen Verdampfung als Probenzuführungs-technik für die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ETV-ICP-MS) unter besonderer Berücksichtigung der Transportphänomene (Dissertation)

Karsten Grünke
Sektion Analytik

Nr. 4/1998

Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen (Dissertation)

Anett Georgi
Sektion Sanierungsforschung

Nr. 5/1998

**Rice Terraces of Ifugao (Northern-Luzon, Philippines)
- Conflicts of Landuse and Environmental Conservation**

Josef Settele, Harald Plachter, Joachim Sauerborn, Doris Vetterlein
UFZ, Interdisciplinary Department of Conservation Biology and Natural Resources
Philipps-University Marburg
Justus-Liebig-University Giessen
Brandenburg-Technical-University Cottbus

Nr. 6/1998

Landschaftsbewertung unter Verwendung analytischer Verfahren und Fuzzy-Logic

Ergebnisse des Workshops "Einsatzmöglichkeiten von Fuzzy Sets in der Landschaftsbewertung" vom 26. bis 28. Februar 1997 am UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Ralf Grabaum und Uta Steinhard (Hrsg.)
Projektbereich Naturnahe Landschaften und Ländliche Räume
Sektion Angewandte Landschaftsökologie

Nr. 7/1998

Wassergewinnung in Talgrundwasserleitern im Einzugsgebiet der Elbe

W. Nestler, W. Walther, F. Jacobs, R. Trettin, K. Freyer

Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH), LB Geotechnik und Wasserwesen

Technische Universität Dresden, Institut für Grundwasserwirtschaft

Universität Leipzig, Institut für Geophysik und Geologie

UFZ, Sektion Hydrogeologie, Sektion Analytik

Nr. 8/1998

Diversität und regionale Nachhaltigkeit: Entwicklungsperspektiven des Industriestandortes Böhlen

Irene Ring, Helga Horsch

Abteilung Ökologische Ökonomie und Umweltsoziologie an der Sektion Ökosystemanalyse

Nr. 9/1998

Interdependenzen von gebauter, sozialer und natürlicher Umwelt und deren Einfluß auf Wohnzufriedenheit und Seßhaftigkeit

Quartiersbezogene stadtsoziologische Untersuchungen in Leipzig-Stötteritz im Rahmen des Themenschwerpunktes "Sozialräumliche Differenzierung und stadtökologischer Strukturwandel"

Abteilung Ökologische Ökonomie und Umweltsoziologie an der Sektion Ökosystemanalyse

Nr. 10/1998

Microbiology of Polluted Aquatic Ecosystems

Proceedings of the Workshop held on the 4th and 5th December 1997 at the UFZ Centre for Environmental Research Leipzig-Halle

Petra Maria Becker (Editor)

Department of Remediation Research

Nr. 11/1998

Untersuchungen zum Boden/Pflanze - Transfer ausgewählter organischer Umweltschadstoffe in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften (Dissertation)

Kathrin Heinrich

Sektion Bodenforschung

Nr. 12/1998

Isotopenbiogeochemische Untersuchungen über Umsetzungsprozesse des Schwefels in Agrarökosystemen mittels der stabilen Isotope ^{34}S und ^{18}O (Dissertation)

Katrin Knief

Sektion Hydrogeologie

Nr. 13/1998

Leistungssteigerung bei der biologischen Bodenreinigung in Perkolationssystemen

Christian Löser, Andreas Zehnsdorf, Petra Hoffmann, Heinz Seidel

Sektion Sanierungsforschung

Nr. 14/1998

Qualitätszielkonzept für Stadtstrukturtypen am Beispiel der Stadt Leipzig

- Entwicklung einer Methodik zur Operationalisierung einer nachhaltigen Stadtentwicklung auf der Ebene von Stadtstrukturen -

Evelyne Wickop, Peter Böhm, Katrin Eitner, Jürgen Breuste

Projektbereich Urbane Landschaften

Nr. 15/1998

Bewertung von Maßnahmennotwendigkeiten des Umwelt- und Ressourcenschutzes im Raum Leipzig-Halle-Bitterfeld

Burghard C. Meyer, Rudolf Krönert

Sektion Angewandte Landschaftsökologie

Nr. 16/1998

Durchflußzytometrische Charakterisierung der Populationsdynamik von *Acinetobacter calcoaceticus* und *Ralstonia eutropha* (Dissertation)

Carsten Herrmann

Sektion Umweltmikrobiologie

Nr. 17/1998

Vom Individuum zur logistischen Gleichung - ein neues Verfahren zur Bestimmung der Populationsdynamik aus einem individuen-basierten Modell (Dissertation)

Lorenz Fahse

Sektion Ökosystemanalyse

Nr. 18/1998

Workshop-Bericht: Bioremediation of polluted areas

Luise Berthe-Corti (Hrsg.)

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Fachbereich 7

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

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