

# **Einfluß von Nitrilotriessigsäure auf die Sorption von Schwermetallen an definierten Feststoffphasen (Calcit, Illit, Montmorillonit, Algenzellwände)**

## **Influence of Nitrilotriacetic Acid on the Sorption of Heavy Metals onto Defined Solid Phases (Calcite, Illite, Montmorillonite, Cell Walls of Algae)**

*Ulrich Förstner\**, *Wolfgang Ahlf\**, *Wolfgang Calmano\**, *Christa Schumann\*\** und *Claudia Sellhorn\**

### **Summary**

In order to estimate the possible influences of Nitrilotriacetic Acid (NTA) on the sorption of metals in sewage treatment plants and in surface waters laboratory experiments were performed using defined mineral phases (Calcite, Illite, Montmorillonite) and an organic substrate consisting of cell walls of the algae *Scenedesmus quadricauda*. The application of algal cell walls for the first time enabled the quantitative recovery and analysis of the organic solid matter in such experiments. The complexation reactions implying organic components are strongly pH-dependent; for lead and copper the decrease of sorption is strongest at lower pH-values (pH 4 and 6), whereas for cadmium and zinc this effect is more evident in the experimental series at pH 8. Assuming a NTA-concentration of 3 mg/l in the effluents of sewage treatment plants the sorption of zinc should be reduced to about the half, of cadmium from approx. 20 % to 5 %, compared to NTA-free conditions. In surface waters – at NTA-concentrations about one order of magnitude smaller than in sewer systems – the sorption rate of zinc should be lowered significantly as well, whereas the sorption of cadmium would be affected to a lesser extent. Additional experiments will be performed to clarify the question, to what extent the complexation reactions with NTA in the sewage systems are affecting the interactions of metals and solid matter in the receiving surface waters.

### **Zusammenfassung**

Für die Abschätzung der möglichen Auswirkungen von Nitrilotriessigsäure (NTA) auf die Sorption von Metallen in Kläranlagen und Oberflächengewässern wurden Laboratoriumsversuche mit definierten mineralischen Feststoffphasen (Calcit, Illit, Montmorillonit) und einem organischen Substrat, das aus Zellwänden der Alge *Scenedesmus quadricauda* bestand, durchgeführt. Der Einsatz von Algenzellwänden ermöglichte erstmals die quantitative Rückgewinnung und Messung der organischen Feststoffphasen in derartigen Versuchssystemen. Die Komplexierungsreaktion mit den organischen Komponenten ist stark pH-abhängig; während für Blei und Kupfer der Einfluß auf eine Behinderung der Metallsorption am stärksten bei niedrigen pH-Werten ist (pH = 4 bzw. 6), ist für Cadmium und Zink dieser Effekt besonders deutlich bei Versuchen, die bei pH = 8 angesetzt wurden. Wenn man für die Abwassersysteme eine NTA-Konzentration von 3 mg/l voraussetzt, müßte die Sorption von Zink um ca. die Hälfte, von Cadmium von ca. 20 % auf ca. 5 %, ...

\* Prof. Dr. U. Förstner, Dr. W. Ahlf, Dr. W. Calmano, Dipl.-Ing. C. Sellhorn, Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Eissendorfer Straße 38 (Technikum), D-2100 Hamburg 90.

\*\* Dipl.-Geol. C. Schumann, Henss-Str. 15, D-5300 Bonn 2.

verglichen mit NTA-freien Bedingungen, zurückgehen. In Oberflächengewässern, deren NTA-Konzentrationen um ca. eine Größenordnung niedriger liegen dürften, würde die Sorptionsrate von Zink ebenfalls signifikant verringert, während die Sorption von Cadmium weniger stark beeinflusst würde. In weiteren Versuchen muß geklärt werden, welchen Einfluß die Komplexbildungsreaktionen von NTA mit Metallen in den Abwassersystemen auf die Wechselwirkungen in den Oberflächengewässern nehmen.

## 1 Einleitung

Die Aufnahme von Spurenmetallen durch Organismen erfolgt zwar vorwiegend aus der Lösungsphase (die deshalb besonders intensiv untersucht werden muß), doch sind auch die Wechselwirkungen mit den Feststoffphasen in Rechnung zu stellen, die über Mechanismen wie Sorption/Desorption, Fällung/Auflösung, Flockung, Agglomeration und Komplexbildung die Konzentration und biologische Verfügbarkeit von Metallen in wäßrigen Systemen regulieren [1].

Die Feststoffphasen, die an den Wechselwirkungen mit gelösten Komponenten in natürlichen Gewässern beteiligt sind, umfassen Ton-, Carbonat-, Quarz- und Feldspatminerale aus dem Gesteinsabrieb und von Böden, organische Substanzen unterschiedlicher Herkunft (u. a. aus Abwassereinleitungen), sowie – meist in geringerem Umfang – im Gewässer gebildete Mineralpartikel. Im allgemeinen sind die detritischen Partikel mit Überzügen von Eisen- und Manganoxiden bzw. einem organischen Film versehen; in diesem besonders reaktiven Oberflächenbereich findet die eigentliche Bindung bzw. Mobilisierung von Spurenmetallen statt.

Starke organische Komplexbildner wie Nitritotriessigsäure (NTA) wirken auf diese Systeme ein, indem sie einerseits durch die Einbindung sorbierbarer Metallkationen diese den normalen Wechselbeziehungen mit den Feststoffoberflächen entziehen und zum anderen durch die bevorzugte Bildung von geladenen Schwermetallkomplexen eine Sorption von Metallen an entgegengesetzt geladenen Feststoffoberflächen verstärken [2, 3]. Die Komplexbildung mit organischen und anorganischen Liganden kann die Metallsorption verringern oder verstärken, je nachdem, ob das Metall- oder Liganden-„Ende“ des Komplexes stärker an die Feststoffoberflächen adsorbiert wird [4].

Eine Vielzahl von Untersuchungen über den Einfluß von NTA auf die Mobilität von Schwermetallen in aquatischen Systemen hat z. T. sehr widersprüchliche Ergebnisse gebracht. Es ist bislang strittig, bei welchen NTA-Konzentrationen eine *aktive* Freisetzung von Metallen aus den Ablagerungen auf dem Gewässergrund stattfindet (s. Bericht der Arbeitsgruppe 3 „Wechselwirkung im Gewässer mit Sedimenten“ in [5]). Experimentelle Daten an Rheinschwebstoffen, die gleichzeitig mit Metall- und NTA-haltigen Lösungen behandelt wurden, zeigen einerseits bei naturnahen Versuchsbedingungen, daß die Adsorption von Zink, Nickel und Cadmium bereits bei NTA-Konzentrationen von weniger als 0,2 mg/l behindert werden kann [6, 7]. Auf der anderen Seite gibt es für Abwassersysteme – trotz der höheren NTA-Konzentrationen – bislang nur wenig Hinweise (Zink [8]; Zink, Blei, Nickel [9]) auf eine verstärkte Mobilität von Schwermetallen.

Es lag deshalb nahe, den Einfluß von NTA auf Wasser/Feststoff/Schwermetall-Wechselwirkungen an definierten Feststoffphasen zu untersuchen, um die Mechanismen zu erfassen, die zum einen unter den Bedingungen im Gewässer und zum anderen im Bereich der Abwasseraufbereitung wirksam sein können. Die Versuche wurden systematisch erweitert

durch Veränderung der Parameter „pH-Wert“ (der in diesen Systemen offensichtlich die größte Bedeutung besitzt [6, 7], „NTA-Konzentration“ und „Schüttelzeit“; außerdem wurden die Effekte konkurrierender organischer Komponenten untersucht, die u. U. Rückschlüsse auf den Einfluß von NTA in Abwasser-Systemen zulassen. Um das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Metalle zu erfassen, wurden beispielhaft Cadmium, Kupfer, Blei und Zink untersucht.

## 2 Untersuchungsmethoden

Die Feststoffphasen umfaßten die Mineralsubstanzen Calcit, Illit und Montmorillonit (Bentonit), die mittels Röntgendiffraktometrie auf akzessorische Minerale untersucht wurden; soweit nachweisbar (3 bis 5 % als röntgenographische Nachweisgrenze), enthielten die ausgewählten Substanzen keine wesentlichen Beimengungen an anderen Mineralphasen. Die Verwendung organischer Substrate war bislang problematisch, da z. B. Humussubstanzen bei den Versuchen teilweise in Lösung gehen. Für die vorliegenden Versuche wurden Zellwände der Alge *Scenedesmus quadricauda* verwendet (Algensammlung Göttingen). Um das Plasma zu entfernen, wurden die Algen mit Kaliumhydroxid, KOH,  $\rho = 45 \text{ mg/ml}$ , erhitzt und anschließend die Zellen über Nacht mit Ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $w = 80 \%$ , extrahiert. Danach wurde 10mal mit bidest. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Die mikroskopische Kontrolle der Zellwände auf Plasmareste ergab befriedigende Resultate.

Die Schüttelversuche mit den Mineralsubstanzen wurden mit 0, 0.3, 1, 3, 10, 30 und 100 mg/l NTA dest. Wasser durchgeführt. Die Feststoffeinwaagen waren 0.5 g/l; die zudosierten Zink- und Bleikonzentrationen lagen bei 100  $\mu\text{g/l}$  (Zugabe als Chloride). Bei den Versuchen mit den Mineralsubstanzen traten relativ große Unterschiede in den pH-Werten der Lösungen auf: Die Illit-Suspensionen zeigten pH-Werte von 4.7 (0 mg/l NTA) bis ca. 3.0 bis 3.5 (100 mg/l NTA); die pH-Werte der Montmorillonitsuspensionen lagen zwischen 8.9 (0 mg NTA/l) und 5.0 bzw. 6.7 (100 mg/l NTA nach 2 sec bzw. 48 Std. Schüttelzeit). Für die Calcitsuspensionen wurden ohne NTA-Zugabe pH-Werte von ca. 9.0 bis 9.4 gemessen; bei 100 mg/l NTA lag der pH-Wert bei 7.2 bis 7.8 für die verschiedenen Behandlungszeiten (0,2 sec,  $\frac{1}{2}$  Stunde, 3 Stunden, 24 Stunden und 48 Stunden). Es war abzusehen, daß die Laboratoriumsexperimente mit den mineralischen Substanzen angesichts der beträchtlichen pH-Unterschiede und Abweichungen von den pH-Werten normaler Oberflächengewässer nicht ohne weiteres auf natürliche Verhältnisse zu übertragen waren.

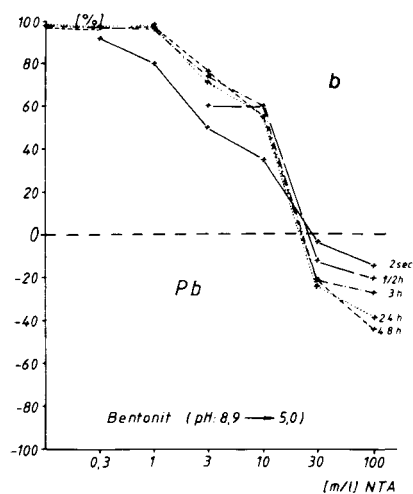
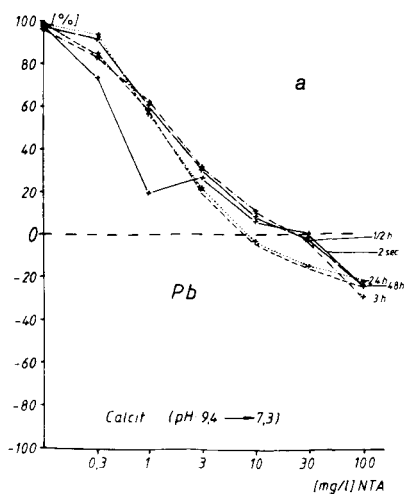
Für die Sorptionsexperimente mit *organischen Feststoffen* wurden – nach den vorangegangenen Erfahrungen mit Mineralsuspensionen – definierte pH-Wert-Einstellungen vorgegeben. Die Untersuchungen mit den Algenzellwänden (Einwaage 4.5 mg Trockensubstanz/50 ml = 90 mg/l) erfolgten bei den pH-Werten 4, 6 und 8 (eingestellt mit NaOH bzw. HCl); im Verlauf der Schüttelversuche (bis 24 Stunden Schüttelzeit) veränderten sich die pH-Werte in Richtung auf den Neutralpunkt hin. Den Lösungen mit NTA-Konzentrationen von 0.3 mg/l, 1 mg/l, 3 mg/l und 10 mg/l wurden 10  $\mu\text{g/l}$  Cd und jeweils 100  $\mu\text{g/l}$  Blei, Zink und Kupfer zudosiert. Neben den Versuchen mit Einzelmetalldosierungen wurden Experimente mit den vier Metallen in Kombination (10  $\mu\text{g/l}$  Cd plus jeweils 100  $\mu\text{g/l}$  Pb, Zn und Cu) durchgeführt.

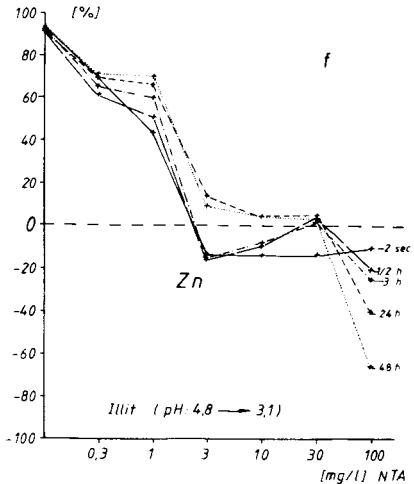
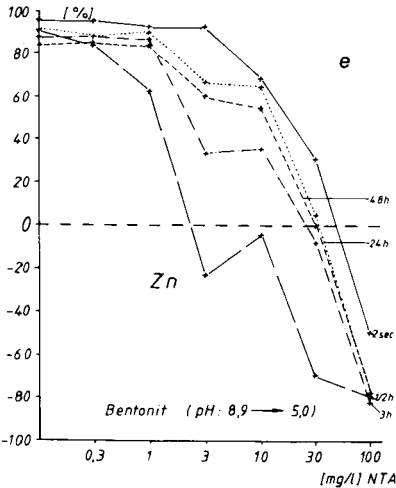
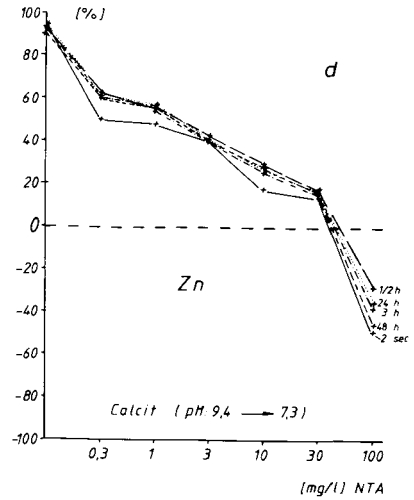
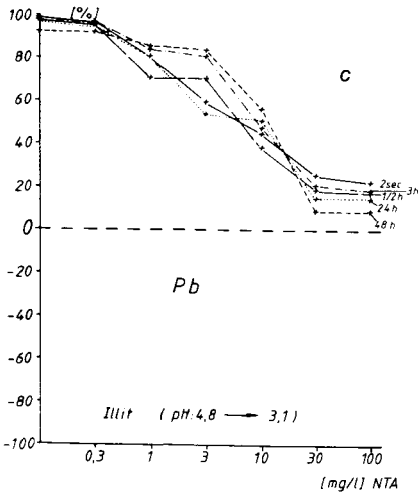
In einer dritten Versuchsserie wurde der Einfluß von *Abwasser* auf die Sorption der Metalle an organischen Feststoffoberflächen untersucht. Zu dem Abwasser aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage (Stelling Moor/Hamburg), aus dem zuvor die Schwebstoffe mittels Membranfiltration ( $0.45 \mu\text{m}$ ) abgetrennt worden waren, wurden – wie in der zweiten Serie –  $10 \mu\text{g/l}$  Cd bzw.  $100 \mu\text{g/l}$  Pb, Zn und Cu sowie die 4 Metalle gemeinsam zugegeben; auch hier wurde in Schüttelversuchen über einen Zeitraum von 24 Stunden die Sorption an den Algenzellwänden (Einwaage:  $90 \text{ mg/l}$  TS) gemessen. Wie in der zweiten Versuchsserie (ohne Abwasser) wurden auch hier die Experimente bei NTA-Konzentrationen von 0,3, 1, 3 und  $10 \text{ mg/l}$  durchgeführt. Der pH-Wert lag bei allen Versuchen bei ca. 8. Unter gleichen Bedingungen erfolgten auch die Untersuchungen mit *unfiltriertem Abwasser*, so daß damit eventuell unterschiedliche Sorptionscharakteristika zwischen der organischen Modellsubstanz und den natürlichen Abwasserschwebstoffen festgestellt werden konnten. Der Schwebstoffgehalt in diesen Versuchen betrug  $354 \text{ mg/l}$  (TS).

### 3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Sorptionsexperimente mit mineralischen Modellsubstanzen sind für die Elemente Zink und Blei in den Bildern 1a und b wiedergegeben. Offensichtlich ist der Einfluß der Schüttelzeit kein entscheidender Faktor, so daß in den nachfolgenden Experimenten auf diesen Parameter verzichtet wurde.

In allen Fällen ist mit zunehmender NTA-Konzentration eine Abnahme der Metallsorption festzustellen, die im Falle von Zink bei allen eingesetzten Substraten (Bild 1d, Bild 1f) und im Falle von Blei bei Bentonit (Bild 1b) und Calcit (Bild 1a) jeweils bei den höchsten untersuchten NTA-Konzentrationen von  $100 \text{ mg/l}$  sogar eine Freisetzung von Schwermetallen aus den Mineralsubstanzen bewirkt. Bei Bentonit wird die Zn-Sorption bis



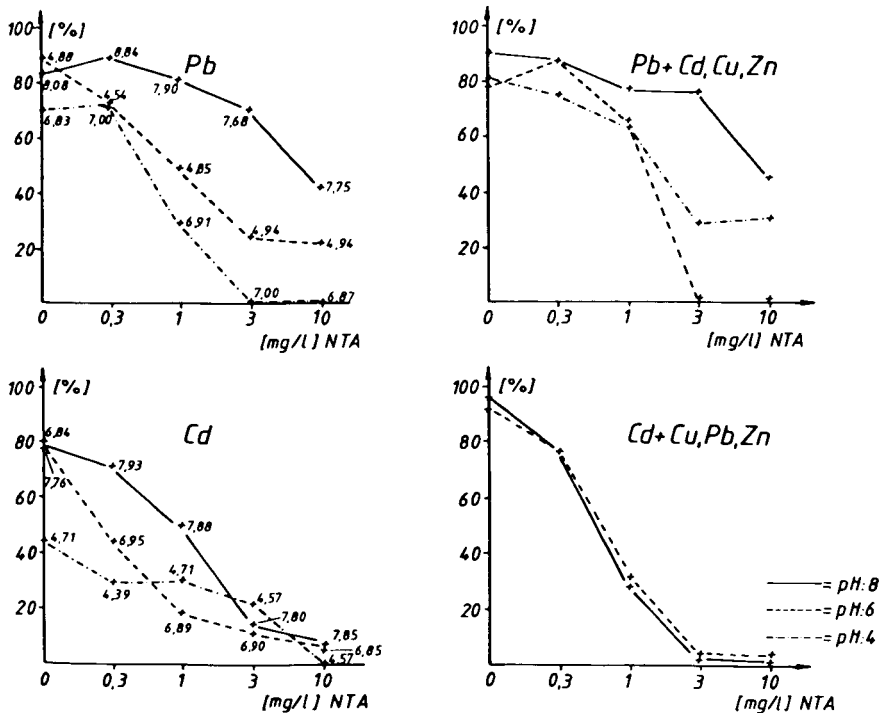


**Bild 1.** Sorption von Zink (Bild 1d–f) und Blei (Bild 1a–c) an Mineralsubstanzen bei verschiedenen Konzentrationen von NTA und unterschiedlicher Schütteldauer.

1 mg/l NTA nur in geringem Maße behindert; oberhalb 3 bis 10 mg/l NTA setzt eine entsprechend stärkere Sorptionshemmung ein (Bild 1e). Bei Illit verläuft die Sorptionskurve für Zink unregelmäßig; offensichtlich findet hier bei NTA-Konzentrationen zwischen 1 und 3 mg/l eine entscheidende Änderung der Sorptionscharakteristik statt. Bei kurzen Schüttelzeiten (bis 3 h) wurde eine aktive Zink-Freisetzung bereits bei 3 mg/l NTA beobachtet (Bild 1f). Beim Calcit verläuft die Abnahme der Zink-Sorption mit den

exponentiell zunehmenden NTA-Gehalten regelmäßig; bei Zugabe von 0.3 mg/l NTA werden bereits 30 % weniger Zink adsorbiert als in Abwesenheit von NTA. Die Sorptionskurven von Blei an Bentonit und Calcit sind insgesamt denjenigen von Zink an diesen Mineralsubstanzen recht ähnlich; auffallend ist die im Vergleich zur Zink-Sorption weniger stark abnehmende Blei-Bindung an Illit bei steigenden NTA-Konzentrationen (Bild 1c).

Bild 2 zeigt die Ergebnisse der Sorptionsversuche an Algenzellwänden bei verschiedenen pH-Werten (pH 4, 6 und 8) und unterschiedlichen NTA-Konzentrationen in destilliertem Wasser. Alle Kurven zeigen deutlich abnehmende Tendenz in der Metallsorption mit steigendem NTA-Gehalt. Für Zink und Cadmium ist bei 10 mg/l NTA und bei allen untersuchten pH-Werten die sorbierte Metallmenge weniger als 10 % der zugegebenen Metallmenge, d. h. es findet bei diesen NTA-Konzentrationen praktisch keine Eliminierung von Zn und Cd aus den Versuchslösungen mehr statt. Im allgemeinen ist die Sorption bei niedrigen pH-Werten für alle Metalle geringer als bei höheren pH-Werten. Trotzdem sind Unterschiede bei den einzelnen Metallbeispielen zu erkennen. Während normalerweise für pH-Werte < 7 der Rückgang der Metallsorption am deutlichsten ist, wird für Zink



**Bild 2.** Sorption von Zink, Kupfer, Blei und Cadmium (links: Einzeldosierung; rechts: gemeinsame Zugabe) an Algenzellwänden in destilliertem Wasser bei verschiedenen pH-Werten und unterschiedlichen NTA-Konzentrationen. An den Meßpunkten ist der pH-Wert nach Ablauf des Schüttelexperiments (nach 24 h) angegeben.

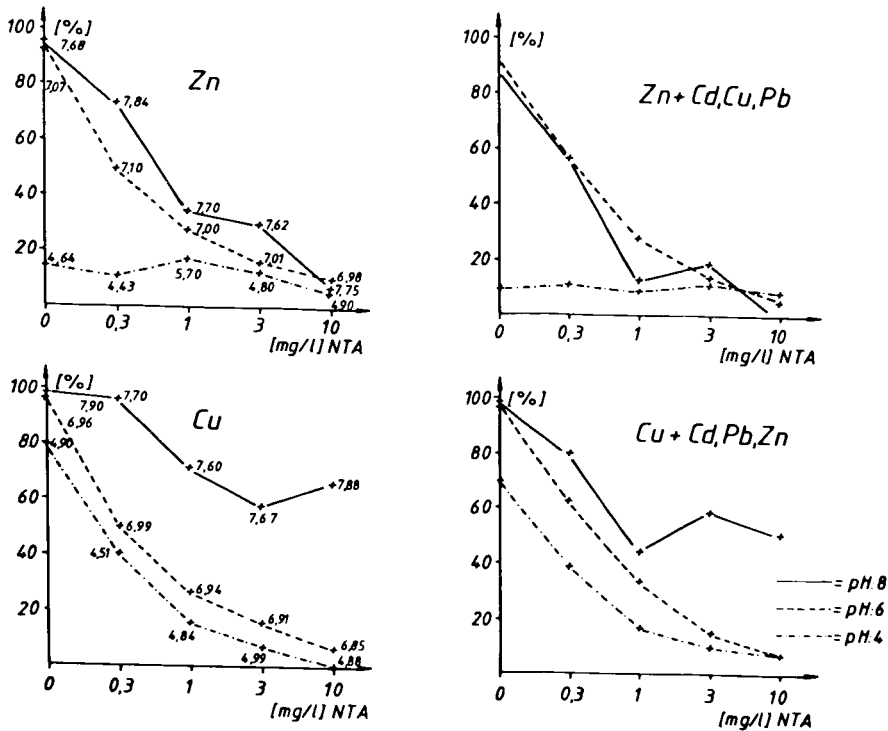


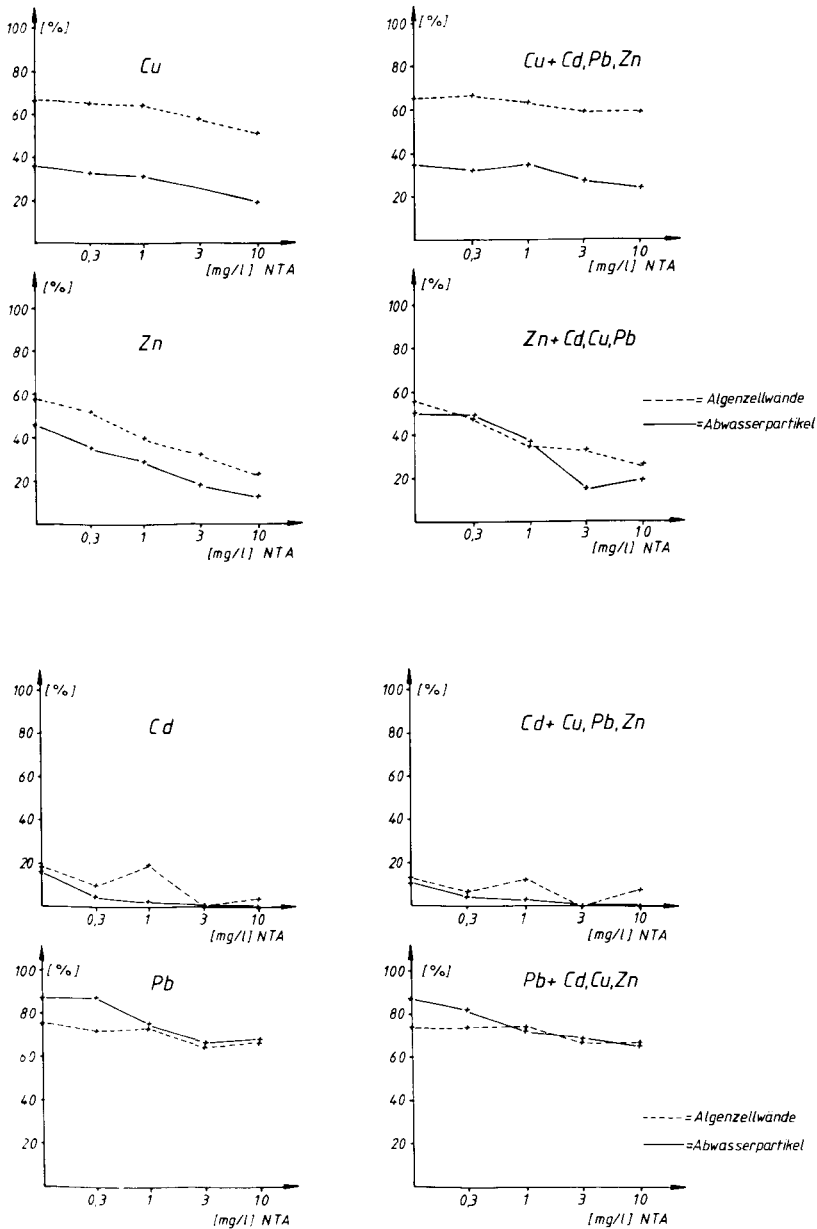
Bild 2. (Fortsetzung).

bei pH 4 ein relativ geringer Einfluß der NTA-Konzentration festgestellt, da die Sorption in diesem Bereich schon stark eingeschränkt ist (< 20 %). Kupfer und Blei zeigen bei pH-Wert 8 eine geringere Abnahme der Sorption mit steigenden NTA-Konzentrationen. Durch die gemeinsame Zugabe aller 4 Metalle (Bild 2b) ergaben sich keine nennenswerten Änderungen in den Sorptionscharakteristiken.

Bild 3 zeigt die Ergebnisse der Sorptionsversuche an Algenzellwänden in Anwesenheit von Abwasser. Der Einfluß von NTA ist im Vergleich zu den Versuchen mit destilliertem Wasser weniger stark ausgeprägt. Die Sorption der Metalle ist insgesamt niedriger, insbesondere für Cadmium und Zink. Die generelle Entwicklung der Sorptionskurven in Abhängigkeit von den NTA-Konzentrationen ist für Abwasserschwebstoffe und Algenzellwände ähnlich, allerdings für die Beispiele Zink und insbesondere Kupfer auf unterschiedlichen Niveaus: Die Sorption an den Zellwänden ist hier im Vergleich zur Sorption an den Schwebstoffen erhöht.

#### 4 Diskussion der Ergebnisse

Die Frage, ob die Sorption von Metallen als physikalischer Mechanismus mit elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Oberflächenladungen an den Feststoffen und Ionen bzw. geladenen Metallkomplexen oder als chemische Reaktion zwischen diesen Einheiten



**Bild 3.** Sorption von Cadmium, Blei, Kupfer und Zink (links: Einzeldosierung; rechts: gemeinsame Zugabe) an Algenzellwänden in filtriertem Abwasser (durchgezogene Linie) und an Schwebstoffen in unfiltriertem Abwasser (gestrichelte Linie) bei pH ~ 7.5 und unterschiedlichen NTA-Konzentrationen.



im Sinne einer Oberflächen-„Komplexierung“ aufzufassen ist [10], spielt für die Interpretation der Vorgänge in dem System NTA-Metall-Feststoff eine zweitrangige Rolle. Die Sorptionsreaktion an mineralischen Substraten wie  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergibt für die Schwermetall-Ionen Zn, Cu, Pb, Cd, Ni u. a. einen Kurvenverlauf, der von 0 % bis 100 % Sorption nur 1 bis 1.5 pH-Stufen benötigt; in komplexeren Systemen, insbesondere in Anwesenheit von organischen Substanzen, ist die Sorptionskurve flacher ausgebildet [11].

Sowohl die Komplexierungsreaktionen als auch die Oberflächenladungen der Feststoffe in wäßriger Lösung sind stark pH-Wert-abhängig. Durch den pH-Wert oder durch Zusatz entgegengesetzt geladener Ionen wird die elektrische Ladung der Partikel beeinflusst und ist am sog. „isoelektrischen Punkt“ kompensiert. Wird z. B. durch den Anstieg des pH-Wertes der isoelektrische Punkt überschritten, werden die Teilchen negativ, weil eine Umladung erfolgt. Im allgemeinen gilt also, daß die betrachteten Partikel bei niedrigen pH-Werten eine positiv und bei höheren pH-Werten eine negativ geladene Oberfläche besitzen.

Durch den Zusatz von NTA wird das Sorptionsverhalten der Metalle an den Feststoffen verändert. Dies hat vor allem zwei Ursachen:

1. NTA wird zu einem Teil, je nach Art der Partikel mehr oder weniger stark, an der Oberfläche sorbiert und komplexiert von dort die gelösten Metall-Ionen.
2. NTA bleibt zu einem anderen Teil in Lösung und verbindet sich mit den Metall-Ionen zu gelösten Metall-NTA-Komplexen.

Diese beiden Reaktionen überlagern sich. Sie sind stark pH-Wert-abhängig und werden durch die Richtung, in welcher der pH-Wert eingestellt wird – „niedrig“ nach „hoch“, oder umgekehrt – sowie auch durch die Reihenfolge der Zugabe – erst Metallion, dann NTA, oder umgekehrt – beeinflusst. Dazu kommt, daß durch Metall-NTA-Komplexe die Bildung von Metall-Präzipitaten (Hydroxide, Carbonate, Sulfide) eingeschränkt wird [12]. Die Sorptionscharakteristiken von Metallen in Gegenwart von NTA sollten daher differenziert betrachtet werden, insbesondere wenn man Ergebnisse anderer Autoren für die Interpretation der Versuche heranzieht:

*Elliott* und *Huang* [2] untersuchten die Sorptionseffekte von Cu(II) an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Gegenwart unterschiedlicher NTA-Konzentrationen und in Abhängigkeit des pH-Wertes. Sie erhöhten bei konstanter Cu(II)-Konzentration ( $10^{-4}$  M) stufenweise die NTA-Zugabe von 0 über die molaren NTA:Cu-Verhältnisse 0.1:1, 0.2:1 bis 1:1. Die Ergebnisse zeigten, daß im Vergleich zur Sorptionskurve von Cu(II) ohne NTA (diese steigt zwischen den pH-Werten 6 und 7 steil von 0 % bis 100 % Sorption an) die Erhöhung der NTA-Konzentration und der Anstieg des pH-Wertes generell zu einer Verstärkung der Cu(II)-Sorption führen. Dies gilt für den pH-Wert-Bereich  $< 6$ ; im pH-Wert-Bereich  $> 6$  sinkt die Cu(II)-Sorption wieder mit steigender NTA-Konzentration und steigendem pH-Wert. Im Bereich pH-Wert  $< 6$  dürfte die Bildung des Cu(II)-NTA-Komplexes und die begünstigte Sorption an die in diesem pH-Bereich positiv geladene Oberfläche die bevorzugte Reaktion sein. Im pH-Wert-Bereich  $> 6$  fällt Cu als Hydroxid aus. Gleichzeitig wird durch die erhöhte NTA-Zugabe die Rücklösung des Kupfers aus dem Hydroxid erhöht und durch die jetzt negative Ladung der Partikeloberfläche die Sorption des [Cu-NTA]-Komplexes behindert.

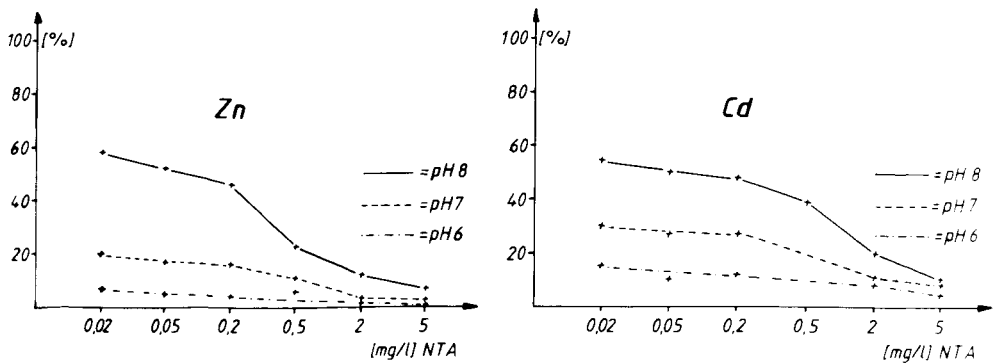
Weitere Resultate von Laboratoriumsversuchen mit definierten Feststoffphasen und mit Boden- bzw. Sedimentproben bestätigen die Erfahrung, daß im pH-Wert-Bereich  $> 6$  eine

verstärkte Behinderung der Metallsorption bei zunehmender NTA-Konzentration stattfindet:

(1) Laboratoriumsversuche von *Theis* und *Richter* [3] zur Nickel-Adsorption an FeOOH-Feststoffen zeigen, daß in Gegenwart von  $10^{-5}$  mol/l NTA (ca. 2 mg/l) beim pH-Wert 7 die Ni-Sorptionsrate auf ungefähr die Hälfte der Ni-Sorption bei  $10^{-6}$  mol/l NTA zurückgeht; bei  $10^{-4}$  mol/l NTA (ca. 20 mg/l) wird nur noch ein geringer Teil des Ni in der Lösung an den Feststoffen sorbiert.

(2) *Salomons* und *van Pagee* [6, 7] untersuchten die Sorption in natürlichem Flußwasser mit Metallzugaben von 5 bzw. 10 µg/l (Cd, Zn), 200 mg/l Feststoffgehalt (Flußsediment des Rheins) und variablen NTA-Konzentrationen. Die Ergebnisse (Bild 4) zeigten, daß bereits bei 200 bis 500 µg/l NTA und vor allem bei höheren pH-Werten (pH 7 bis 8) die natürliche Sorptionsrate von Zn und Cd an Gewässerschwebstoffen deutlich verringert wird. Für ein Flußwasser mit dem pH-Wert 8 geht die sorbierte Zinkmenge von 55 % bei 0 µg/l NTA auf 22 % bei 500 µg/l NTA zurück, während unter denselben Bedingungen der sorbierte Cd-Anteil von 50 % auf 35 % abnimmt. Die Beeinflussung der Metallsorption beginnt demnach bereits bei sehr geringen NTA-Konzentrationen. Schon bei ca. 50 µg/l NTA kann mit meßbaren Veränderungen der natürlichen Sorptionsgleichgewichte gerechnet werden, und zwar im Sinne einer Verringerung der Feststoffbindung, die einen wichtigen Prozeß der Entgiftung von metallhaltigen Lösungen darstellt.

Unsere Versuche mit *mineralischen Substanzen* lassen solche pH-Effekte nicht ohne weiteres erkennen. So ist einerseits die Abnahme der Zinksorption an Illit (pH-Wert 4,8 auf ca. 3 absinkend) ähnlich deutlich ausgeprägt oder eher stärker als an Calcit, dessen Lösungs-pH-Wert von 9,4 (0 mg/l NTA) auf 7,3 (100 mg/l NTA) abnimmt. Auf der anderen Seite zeigen diese Experimente deutlich, daß bereits bei 0,3 mg/l NTA die Zink-Sorption an Illit um 20 % und an Calcit sogar um 30 % gegenüber den 0-NTA-Bedingungen abnimmt; bei den bentonitischen Tonmineralien wäre bei NTA-Konzentrationen von 1 mg/l – wie sie bei einem Teilersatz der Waschmittelposphosphate unter ungünstigen Umständen in einigen Gewässern auftreten könnten – nur ein relativ geringer Effekt zu erwarten. Der Befund, daß bei einer NTA-Konzentration von 3 mg/l für kurze Schüttelzeiten eine



**Bild 4.** Veränderung der Adsorption von Zink (oben) und Cadmium (unten) an Rheinschwebstoffen in Gegenwart von verschiedenen NTA-Konzentrationen [7].

Zink-Remobilisierung von Illit stattfindet, während bei längerer Schütteldauer noch geringfügige Sorption an diesen Tonmineralen auftritt, läßt sich möglicherweise damit erklären, daß gelöste Zn-NTA-Komplexe mit der Zeit zersetzt und Zink als Metallion wieder von den Feststoffen adsorbiert wird.

Bei der Metall-Sorption an Zellwänden läßt sich ein unterschiedliches Verhalten von Blei und Kupfer auf der einen Seite sowie von Cadmium und Zink auf der anderen Seite erkennen. Während für Blei und Kupfer der Effekt von NTA auf die Behinderung der Metalladsorption am stärksten bei niedrigeren pH-Werten ist, ist dieser Effekt für Cadmium und Zink besonders ausgeprägt bei pH-Wert-Bedingungen, die am besten die normalen Gewässersituationen repräsentieren (pH-Wert 8). Unter den letztgenannten Bedingungen würde die Anwesenheit von 3 mg/l NTA die Adsorptionsrate von Zink und Cadmium an organischen Feststoffen auf ein Drittel bzw. ein Viertel der Metallbindung ohne NTA-Zusatz herabsetzen, während die Abnahme für Blei und Kupfer bei gleichen Bedingungen nur etwa 10 bis 30 % betragen dürfte. Die Beeinflussung durch gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Metall-Komponenten scheint nicht signifikant zu sein.

Der Vergleich der Sorption von Metallen an Algenzellwänden in destilliertem Wasser und filtriertem Abwasser zeigt bei einem pH-Wert von ca. 7.5 besonders ausgeprägt Unterschiede für Cadmium (vgl. Tab. 1). So sind z. B. bei einer NTA-Konzentration von 0.3 mg/l in destilliertem Wasser 72 % des zudosierten Cadmium an Zellwände sorbiert, in Abwasser dagegen nur 10 %. Bei höheren NTA-Konzentrationen scheint sich ein entgegengesetzter Effekt einzustellen: während bei 10 mg/l NTA 8 % des Zinks in destilliertem Wasser an die Zellwände sorbiert wird, beträgt dieser Anteil in Abwasser 23 %. Diese Ergebnisse geben einen Hinweis darauf, daß in Systemen mit höheren Anteilen gelöster oder kolloidaler organischer Substanzen eine Konkurrenz zwischen den „natürlichen“ und künstlichen Komplexbildnern besteht, die den Sorptionseffekt von Metallen an Feststoffen beeinflusst.

**Tabelle 1.** Sorption der Schwermetalle an Algenzellwänden in destilliertem Wasser und filtriertem Abwasser bei einem pH-Wert von 7.5 und unterschiedlichen NTA-Konzentrationen.

| NTA-Konz. | Lösung                 | Cadmium                  | Kupfer | Blei | Zink |
|-----------|------------------------|--------------------------|--------|------|------|
|           |                        | adsorbierte Anteile in % |        |      |      |
| 0 mg/l    | Dest. H <sub>2</sub> O | 79                       | 98     | 83   | 94   |
|           | Abwasser               | 19                       | 67     | 76   | 58   |
| 0.3 mg/l  | Dest. H <sub>2</sub> O | 72                       | 96     | 89   | 73   |
|           | Abwasser               | 10                       | 65     | 72   | 52   |
| 1 mg/l    | Dest. H <sub>2</sub> O | 50                       | 72     | 81   | 34   |
|           | Abwasser               | 19                       | 64     | 74   | 40   |
| 3 mg/l    | Dest. H <sub>2</sub> O | 14                       | 38     | 70   | 30   |
|           | Abwasser               | 0                        | 57     | 65   | 32   |
| 10 mg/l   | Dest. H <sub>2</sub> O | 7                        | 67     | 42   | 8    |
|           | Abwasser               | 4                        | 50     | 67   | 23   |

Die Übertragbarkeit der Sorptionsexperimente mit Algenzellwänden auf Abwasserschwebstoffe scheint nach den vorliegenden Ergebnissen generell nicht möglich zu sein. Während die Sorptionskurven (Metallbindung in Abhängigkeit der NTA-Konzentrationen) für Blei und Cadmium an beiden Substraten recht gut übereinstimmen, liegt die Sorption an Zellwänden für Zink und insbesondere Kupfer deutlich höher als an den Abwasserschwebstoffen, wobei die Differenz bei allen NTA-Konzentrationen 10 bis 15 % für Zink und ca. 30 % für Kupfer beträgt. Unberücksichtigt bleibt hier der unterschiedliche Einfluß der sorptionsaktiven Oberflächen der beiden Substrate.

## 5 Schlußfolgerungen

Für die Abschätzung der zu erwartenden Auswirkungen auf die Sorption von Metallen in Kläranlagen und Oberflächengewässern durch einen Einsatz von NTA in Waschmitteln können die hier vorgelegten Ergebnisse zusammen mit den Literaturwerten einige Anhaltspunkte liefern. Wir haben für die Bedingungen der Oberflächengewässer unsere Sorptionsdaten aus dem System Zellwände/destilliertes Wasser/NTA/Metalle mit den entsprechenden Sediment-Werten von *Salomons* und *van Pagee* [7] (die Kurven für die pH-Werte 7 und pH 8 wurden für den Vergleich bei einem pH-Wert von ca. 7.5 gemittelt) in Tabelle 2 verglichen; für die Abwassersysteme wurden die Daten der Experimente mit Algenzellwänden und Abwasserschwebstoffen verglichen. Die Daten für Zink und Cadmium wurden ausgewählt, weil hier die Sedimentuntersuchungen von *Salomons* und *van Pagee* [6, 7] zur Verfügung standen; die Effekte bei Kupfer und Blei scheinen im übrigen weniger stark ausgeprägt zu sein als bei Zink und Cadmium.

Wenn man für die Abwassersysteme eine NTA-Konzentration von 3 mg/l voraussetzt, müßten sich sowohl für Zink als auch für Cadmium die sorbierten Metallanteile deutlich gegenüber den derzeit in der Bundesrepublik Deutschland bestehenden Verhältnissen

**Tabelle 2.** Mutmaßliche Veränderung der Sorption von Zink und Cadmium durch den Einsatz von NTA in Oberflächengewässern und in Kläranlagen (jeweils für den pH-Wert von ca. 7.5).

|         | NTA-Konz. | Oberflächengewässer<br>(überwiegend anorganisch) |                        | Abwassersystem<br>(überwiegend organisch) |              |
|---------|-----------|--|------------------------|---|--------------|
|         |           | Zellwände  | Sediment <sup>*)</sup> | Zellwände                                 | Schwebstoffe |
| Zink    | 0 mg/l    | 95 % ads.  | 40 % ads.              | 60 % ads.                                 | 45 % ads.    |
|         | 0.3 mg/l  | 75 %   | 25 %                   | 50 %                                      | 35 %         |
|         | 1 mg/l    | 35 %   | 15 %                   | 40 %                                      | 30 %         |
|         | 3 mg/l    | 30 %   | 5 %                    | 30 %                                      | 20 %         |
| Cadmium | 0 mg/l    | 80 % ads.  | 40 % ads.              | 20 % ads.                                 | 20 % ads.    |
|         | 0.3 mg/l  | 70 %   | 35 %                   | ca. 15 %                                  | 5 %          |
|         | 1 mg/l    | 50 %   | 20 %                   | ca. 10 %                                  | < 5 %        |
|         | 3 mg/l    | 15 %   | 15 %                   | 5 %                                       | < 5 %        |

<sup>\*)</sup> Daten von *Salomons* und *van Pagee* [7].

verringern; bei Zink würde die Sorption auf ca. die Hälfte abnehmen, bei dem bereits sehr mobilen Cadmium [13] würde der sorbierte Anteil auf ca. 5 % zurückgehen. Für die Oberflächengewässer kann, wie bereits erwähnt, mit einer NTA-Konzentration gerechnet werden, die um ca. eine Größenordnung unter derjenigen in den Kläranlagen liegt; auch hier würde die Zinksorption – bei 0.3 mg NTA/l – signifikant zurückgehen (um 15 % bis 20 %), während die Sorptionsrate von Cadmium weniger stark beeinflusst würde (ca. 10 %). Bislang ungeklärt ist dabei die Frage, in welcher Form die NTA-Komponenten die Abwasserreinigungssysteme verlassen und welche Rolle mögliche Wechselwirkungen der NTA-Metall-Komplexe aus den Abwasserleitungen mit den überwiegend anorganischen Feststoffphasen im Oberflächengewässer spielen.

### Dank

Die Untersuchungen sind ein Teilprogramm eines BMI/UBA-Vorhabens, das vom Fachausschuß „Wasserversorgung und Uferfiltration“ betreut wird. Für eine zusätzliche Förderung dieser Arbeit danken wir dem Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates.

### Literatur

- [ 1 ] Förstner, U. u. Salomons, W.: Trace element speciation in surface waters: interactions with particulate matter. In: G. G. Leppard (Hrsg.) Trace Element Speciation in Surface Waters and its Ecological Implications. S. 245–273. Plenum Press, New York, 1983.
- [ 2 ] Elliott, H. A. u. Huang, C. P.: The adsorption characteristics of Cu(II) in the presence of chelating agents. *J. Colloid Interface Sci.* 70, 29–45 (1979).
- [ 3 ] Theis, T. L. u. Richter, R. O.: Adsorption reactions of nickel species at oxide surfaces. In: M. Kavanaugh u. J. O. Leckie (Hrsg.) Particulates in Water. Advances in Chemistry Series 189, S. 73–96. American Chemical Society, Washington D. C., 1980.
- [ 4 ] Benjamin, M. M., Hayes, K. F. u. Leckie, J. O.: Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation. *J. Water Pollut. Control Fed.* 54, 1472–1481 (1982).
- [ 5 ] Bernhardt, H. (Hrsg.) Aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriessigsäure. In Vorb. (1983).
- [ 6 ] Salomons, W. u. van Pagee, J. A.: Invloed van Fosfaatsubstituenten op Metaalconcentraties in de Nederlandse Wateren. Verslag Literatuuronderzoek, Delft Hydraulics Laboratory, 1980.
- [ 7 ] Salomons, W. u. van Pagee, J. A.: Prediction of NTA levels in river systems and their effect on metal concentration. *Proc. Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment*. Amsterdam, Sept. 1981, S. 694–697 (1981).
- [ 8 ] Wei, N., Crescoulo, P. P. u. Le Clair, B. P.: Impact of nitrilotriacetic acid (NTA) on an activated sludge plant – a field study. Environmental Protection Service, Environment Canada Project No. 71–3–3. S. 1–16 (1979).
- [ 9 ] Rossin, A. C., Lester, J. N. u. Perry, R.: The removal of nitrilotriacetic acid during biological sewage treatment and its effect on metal removal: Part 2 – under shock loading. *Environ. Pollut. Ser. A* 29, 1–26 (1983).
- [ 10 ] Stumm, W. u. Morgan, J. J.: *Aquatic Chemistry*. 2. Auflage, 780 S., Wiley & Sons, New York, 1981.
- [ 11 ] Lion, L. W., Altmann, R. S. u. Leckie, J. O.: Trace-metal adsorption characteristics of

- estuarine particulate matter: evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.* 16, 660-666 (1982).
- [12] Huang, C. P. u. Bowers, A. R.: The effect of complex formation on the removal of heavy metals from water and wastewater. *Proc. Nat. Conf. Environ. Engineer ASCE, New York 1980*, S. 240-248 (1980).
- [13] Förstner, U.: Cadmium in Sedimenten und in Baggergut – Anreicherung, Bindung und Mobilisierung. *Muenchener Beitr. Abwasser-, Fisch-, Flußbiol.* 34, 249-271 (1982).