

Schwermetall/Feststoff-Wechselwirkungen in Ästuargewässern: Sorptionsexperimente mit organischen Partikeln

Heavy Metal/Solid Matter Interactions in Estuarine Waters: Sorption Experiments on Organic Particles

Ulrich Förstner, Wolfgang Ahlf, Wolfgang Calmano und Claudia Sellhorn*

Summary

Interactions between dissolved and solid metal species in estuaries are significantly affected by changes of salinity, pH, turbidity and concentration of organic chelators. Sorption experiments performed on algal cell walls as defined organic substrates indicate (a) stronger associations of cadmium and zinc with cell walls at higher ratios of solid matter to dissolved metal concentrations, (b) increasing mobility of cadmium and silver by the formation of chlorocomplexes at elevated salt contents, (c) both increased and reduced sorption of lead and zinc by the effects of alkali and alkaline earth ions and (d) generally stronger binding intensities of copper, lead and zinc in artificial seawater compared to mono-cationic solutions of equal chlorinities. For cadmium the combination of salinity and strongly complexing agent nitrilotriacetic acid (NTA) affects lower sorption rates than does either one of both factors. On the other hand, the data of lead and copper indicate that with increasing salinity the mobilizing effect of higher NTA-concentrations is counteracted by the increase of calcium and magnesium ions.

Zusammenfassung

Die Wechselwirkungen zwischen gelösten und festen Metallspezies in Flußmündungsgebieten werden entscheidend durch Veränderungen der Salinität, des pH-Wertes, der Schwefstoffkonzentration und der Gehalte an organischen Komplexbildnern beeinflusst. Sorptionsexperimente an Algenzellwänden als definierte organische Substrate zeigen (a) eine stärkere Bindung von Cadmium und Zink an Zellwandmaterial bei einem größeren Verhältnis von Feststoffgehalt zu Metallkonzentration in Lösung, (b) verstärkte Mobilität von Cadmium und Silber durch Chlorokomplexbildung bei höheren Salzgehalten, (c) Verstärkung und Hemmung der Sorption von Blei und Zink unter dem Einfluß der Alkali- und Erdalkali-Ionen und (d) generell höhere Bindungsintensitäten für Kupfer, Blei und Zink in künstlichem Meerwasser verglichen mit monokationischen Lösungen gleicher Chlorinität. Für Cadmium bewirkt die Kombination von Salinität und dem starken Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA) geringere Sorptionsraten als sie allein bei einem der beiden Einflußfaktoren auftreten. Die Daten für Blei und Kupfer zeigen, daß steigende Salinitäten der NTA-Remobilisierung durch die Zunahme von Calcium- und Magnesium-Ionen teilweise entgegenwirken.

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

1 Einleitung

Die Änderung des Salzgehalts ist ein entscheidender Einflußfaktor auf die Wechselwirkungen von gelösten und festen Metallspezies in Flußmündungen. Als Folge komplexer Vorgänge, bei denen Sekundäreffekte wie die Entstehung von Trübe maxima, Redoxveränderungen und pH-Schwankungen eine wichtige Rolle spielen [1, 2], ergeben sich in bestimmten Bereichen des Ästuars eine verstärkte Feststoffbindung und in anderen Abschnitten eine Tendenz zur Freisetzung von Metallen. Die Mobilisierung von Cadmium und anderen Metallen, die in mehreren Ästuarbeispielen beobachtet wurde [3-6], läßt sich entweder durch die Konkurrenz von Erdalkali-Ionen um Sorptionsplätze auf Partikeloberflächen [7] oder durch die Bildung von Chlorokomplexen [8] erklären. Im Gegensatz zu den Eisenkolloiden, die bei erhöhten Elektrolytkonzentrationen koagulieren bzw. ausgeflockt werden, zeigen die gelösten organischen Substanzen (DOM) ein überwiegend „konservatives“ Verhalten in der ästuaren Vermischungszone, vermutlich als Folge der relativ geringen Anteile grenzflächenaktiver Humussubstanzen an der Gesamt-DOM [9]. Während die natürliche DOM im Meerwasser und in den meisten Binnengewässern außer für Kupfer keinen wesentlichen Beitrag zur Speziation von gelösten Schwermetallen leistet [10], gibt es Hinweise, daß der Haupteffekt von natürlichen DOM auf die Metall/Feststoff-Wechselwirkungen in der Bildung von Überzügen über feinkörnige Partikel besteht, die dadurch neue Sorptionseigenschaften gewinnen und im allgemeinen zu sehr wirksamen „Fängern“ für gelöste Schwermetallkomponenten werden [11]. Mit dem erhöhten Eintrag von starken künstlichen Chelatbildnern, wie sie z. B. bei einem Ersatz von Waschmittelphosphaten durch Nitrilotriessigsäure (NTA) auftreten würden [12], könnten die Sorptionseigenschaften nachteilig beeinflußt werden. Man kann sich beispielsweise vorstellen, daß Schwermetalle aus den hochkontaminierten Sedimenten des Hamburger Hafens durch NTA freigesetzt werden – die Untersuchungen von *Dehnad* u. a. [13] haben bereits bei 100 µg l⁻¹ H₃NTA eine signifikante Freisetzung von Kupfer und Nickel aus diesen Schlämmen nachgewiesen – und in den höhersalinaren Bereich des Elbeästuars gelangen; dort könnten die Schwermetalle durch Umkomplexierung mit Mg und Ca aus den NTA-Chelaten verdrängt werden und als Ionen besonders leicht für die Wasserorganismen verfügbar sein.

Mit den hier beschriebenen Laborexperimenten an einem definierten organischen Substrat werden verschiedene Einflußfaktoren auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen an organischen Feststoffoberflächen im System „Ästuar“ einzeln und in Kombination untersucht, und zwar:

- Veränderung der pH-Werte, vor allem im Bereich pH 7 bis pH 8;
- Veränderung der Salzkonzentrationen (Flußwasser-Ästuarwasser-Meerwasser) und Variation der Hauptkationenzusammensetzung;
- Einsatz unterschiedlicher NTA-Konzentrationen.

Diese Experimente sollen später durch Untersuchungen der biologischen Effekte, insbesondere an lebenden Algen, ergänzt werden [14].

2 Materialien und Methoden

Für die Sorptionsexperimente wurden Zellwände der Alge *Scenedesmus quadricauda* (Algensammlung Göttingen) verwendet, da diese definierten Feststoffphasen quantitativ aus

der wäßrigen Suspension zurückgewonnen und analysiert werden können [16]: Um das Plasma zu entfernen, wurden die Algen mit Kaliumhydroxid, $\beta = 45 \text{ mg/ml}$, ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, mit bidest. H_2O gewaschen, im Ultraschallbad behandelt, ca. 1 Stunde in Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $w = 80 \%$, gekocht, erneut mit bidest. H_2O gewaschen, im Ultraschallbad behandelt und gefriergetrocknet. Für die Versuche wurden jeweils 4,5 mg getrocknete Zellwände pro 50 ml Lösung, entsprechend 90 mg Zellwandmaterial/l eingesetzt.

Die Lösungen enthielten normalerweise jeweils 10 $\mu\text{g Cd/l}$, 100 $\mu\text{g Pb/l}$, 100 $\mu\text{g Cu/l}$ oder 100 $\mu\text{g Zn/l}$. Für die Versuche mit unterschiedlicher Ionenzusammensetzung (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2) wurde ein Gemisch aus 100 $\mu\text{g/l Cd}$, Cu , Pb , Zn und Ag angesetzt. Die pH-Wert-Einstellung erfolgte durch Zugabe von KOH bzw. HCl . Die Zusammensetzung des synthetischen Meerwassers ist in der Tabelle 1 wiedergegeben [17]:

Tabelle 1. Zusammensetzung des synthetischen Meerwassers [17]. Einwaage in 500 ml dest. H_2O .

NaCl	21 g	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1 g	NaBr	0,1 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	6 g	KCl	0,8 g	H_3BO_3	0,06 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5 g	NaHCO_3	0,2 g	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,03 g

Die Reihenfolge der Materialzugabe war: (1) 50 ml Versuchslösung (dest. Wasser, Flußwasser, Meerwasser-Mischungen), ggf. NTA, (2) Algenzellwände, (3) pH-Wert-Einstellung und (4) Metalldosierung (Nitratform). Die Bestimmung der Metallkonzentrationen erfolgte mittels AAS.

3 Ergebnisse

3.1 Vorversuche

Bild 1 zeigt die Ergebnisse von Vorversuchen, die zur Prüfung des Einflusses der pH-Wert-Bedingungen und der NTA-Konzentration (Bild 1a und 1b), der Salinität und der Versuchsdauer (Bild 1c) und der NTA-Versuchsdauer bei erhöhtem Salzgehalt (Bild 1d) durchgeführt wurden. Während bei einem pH-Wert von ca. 7 für alle untersuchten Metalle eine gleichmäßige Abnahme der Sorption mit steigenden NTA-Konzentrationen zu beobachten ist (Bild 1a), erfolgt bei einem pH-Wert von ca. 8 eine deutliche Differenzierung in die Metallpaare Cu/Pb mit einer relativ geringen Abnahme bei steigendem NTA-Gehalt und Zn/Cd mit einem gegenüber pH-Wert wenig geänderten Kurvenverlauf (Bild 1b). Noch ausgeprägter sind die Unterschiede im Verhalten der einzelnen Metalle unter dem Einfluß erhöhter Salinität: bei nahezu konstanten pH-Wert-Bedingungen nimmt die Cd-Sorption mit steigender Salinität gleichmäßig ab, während die Sorption von Kupfer durch die Steigerung des Salzgehaltes unbeeinflusst bleibt (Bild 1c zeigt außerdem, daß auch die Versuchsdauer einen Einfluß auf die Ergebnisse besitzt). Die Kombination von NTA- und Salinitätsveränderungen (hier für 10 ‰ Salinität als Mischung von künstlichem Meerwasser mit dest. H_2O) ergibt für Kupfer nur geringe Effekte, während die Verringerung der Sorption von Cadmium einen additiven Effekt von Salinität und NTA erkennen läßt (Bild 1d).

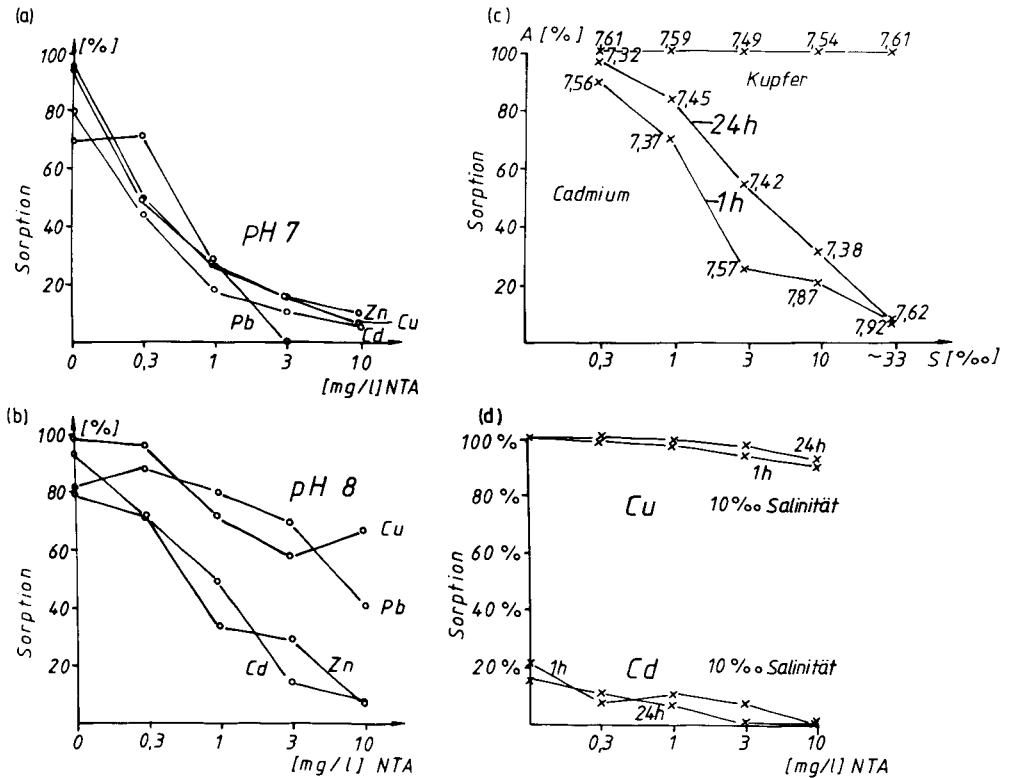
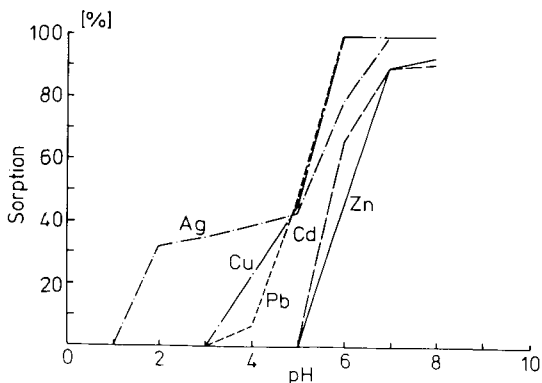


Bild 1. Sorption von Schwermetallen an Zellwänden von *Scenedesmus quadricauda*. (a) und (b): Einfluß steigender NTA-Konzentrationen (0; 0,3; 1; 3; 10 mg/l NTA) bei pH-Werten von ca. 7 (Bild 1a) und ca. 8 (Bild 1b). (c): Einfluß steigender Meerwasser-Salzgehalte (0,3; 1; 3; 10; 33 ‰) auf die Sorption von Cadmium und Kupfer (100 µg/l) bei Schüttelzeiten von 1 h bzw. 24 h. (d): Einfluß steigender NTA-Konzentrationen bei 10 ‰ Meerwassersalinität auf die Sorption von Cadmium und Kupfer.

3.2 pH/Sorptionskurven

In Bild 2 sind die sorbierten Anteile von Ag, Cu, Pb, Cd und Zn (dest. H₂O; 90 mg/l Algenzellwandmaterial) bei verschiedenen pH-Werten (eingestellt durch Zugabe von HCl oder KOH) aufgetragen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß der Abstand der einzelnen Kurven – ausgedrückt durch den pH-Wert für 50 %ige Sorption – vom Neutralpunkt ein Maß für die Bindungsfestigkeit des betreffenden Metallbeispiels an dem Algensubstrat darstellt ([18, 19]; bei gleichen Verhältnissen von Lösungskonzentrationen zu Substratmengen), ergibt sich für die Festlegung der untersuchten Metalle folgende Reihe: Ag > Cu = Pb > Cd > Zn. Diese entspricht generell der Abfolge für die Metallsorption an SiO₂ [20], FeOOH und Al₂O₃ [21].

Bild 2. Sorptionskurven von Silber, Kupfer, Blei, Cadmium und Zink an Algenzellwänden in Abhängigkeit von den pH-Wert-Bedingungen (Dest. H₂O; pH-Einstellung mit HCl bzw. NaOH).



3.3 Salinität und Kationenzusammensetzung

In Bild 3 sind die pH-Sorptionskurven bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen wiedergegeben. Generell fällt auf, daß die Zugabe von Einzelkationen (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) einen geringeren Einfluß auf die Metallsorption ausübt als die Anwendung von Meerwasser, vor allem in höheren Konzentrationen, die bei den drei Metallen Cu, Pb und Zn eine Verstärkung der Metallbindung bewirken ($\text{pH}_{50\%}$ -Sorptions). Bei den Einzelkationen gibt es sowohl den eher erwarteten Effekt einer Abnahme der Bindungsfestigkeit mit steigenden Salzgehalten, z. B. bei Pb und Cd durch Zugabe von höheren NaCl-Mengen, als auch das gegenteilige Phänomen einer verstärkten Metallbindung bei höheren Salzgehalten, z. B. für Pb und Cu in MgCl_2 -Systemen. Das Metallbeispiel Zink folgt keinem dieser Trends konsequent; in den Meerwasser- und NaCl-Versuchen beobachtet man bei steigenden Salzgehalten zunächst eine Abnahme der $\text{pH}_{50\%}$ -Sorptionswerte, die dann bei einem weiteren Salinitätsanstieg wieder zunehmen. Mögliche Erklärungen werden weiter unten diskutiert.

3.4 Kationen/ NO_3^- -Systeme, ohne und mit NTA

Um den Effekt der Chlorokomplexierung auszuschließen, wurde in einer Versuchsserie der Einfluß von Ca-, Mg- und Na-Nitrat auf die Sorption von Zink untersucht (Bild 4). Offensichtlich beeinflußt Natrium die Zn-Sorption an Algenzellwänden weniger stark als Calcium oder Magnesium. Die Zugabe von 0,3 mg/l NTA in diese Systeme bewirkt eine besonders starke Verschiebung der Na-Kurve, während die Mg- und Ca-Kurven gegenüber NTA-freien Bedingungen nur wenig verändert sind; lediglich bei niedrigen $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentrationen wird die Zinksorption signifikant beeinflusst. Man kann vermuten, daß bei höheren Salzkonzentrationen die Calcium- und insbesondere die Magnesium-Ionen mit Zink um die NTA-Komplexierung konkurrieren und den NTA-Effekt weitgehend aufheben. Bei niedrigen Erdalkaligehalten und bei praktisch allen Natriumkonzentrationen ist dagegen ausreichend freies NTA vorhanden, um die Sorption von Zink an den Algenzellwänden zu verringern.

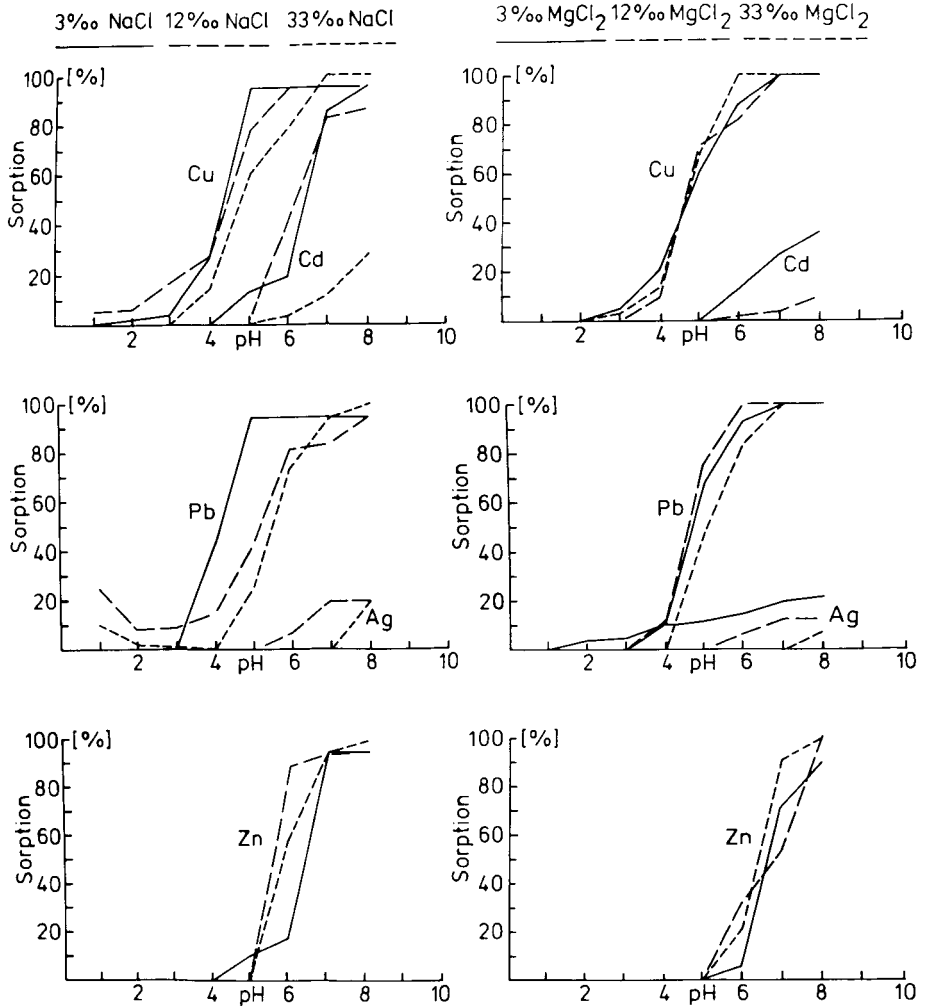


Bild 3. pH-Sorptionskurven von Kupfer, Cadmium (obere Zeile), Blei, Silber (mittlere Zeile) und Zink (untere Zeile) bei unterschiedlichen Konzentrationen von NaCl, MgCl₂, CaCl₂ und künstlichem Meerwasser (Fortsetzung S. 147).

3.5 Salinität/NTA-Kombinationen

In Bild 5 sind die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, bei denen sowohl die Salzgehalte (natürliches Flußwasser, „Ästuarwasser“ als Mischungen von künstlichem Meerwasser mit dest. H₂O) als auch die NTA-Konzentrationen variiert wurden. Die Sorptionskurven für Cadmium (Bild 5a) zeigen einerseits, daß die Kombination von steigenden Salinitäts- und NTA-Gehalten eine stärkere Hemmung der Cd-Bindung bewirkt als jeweils einer dieser beiden Einflußfaktoren.

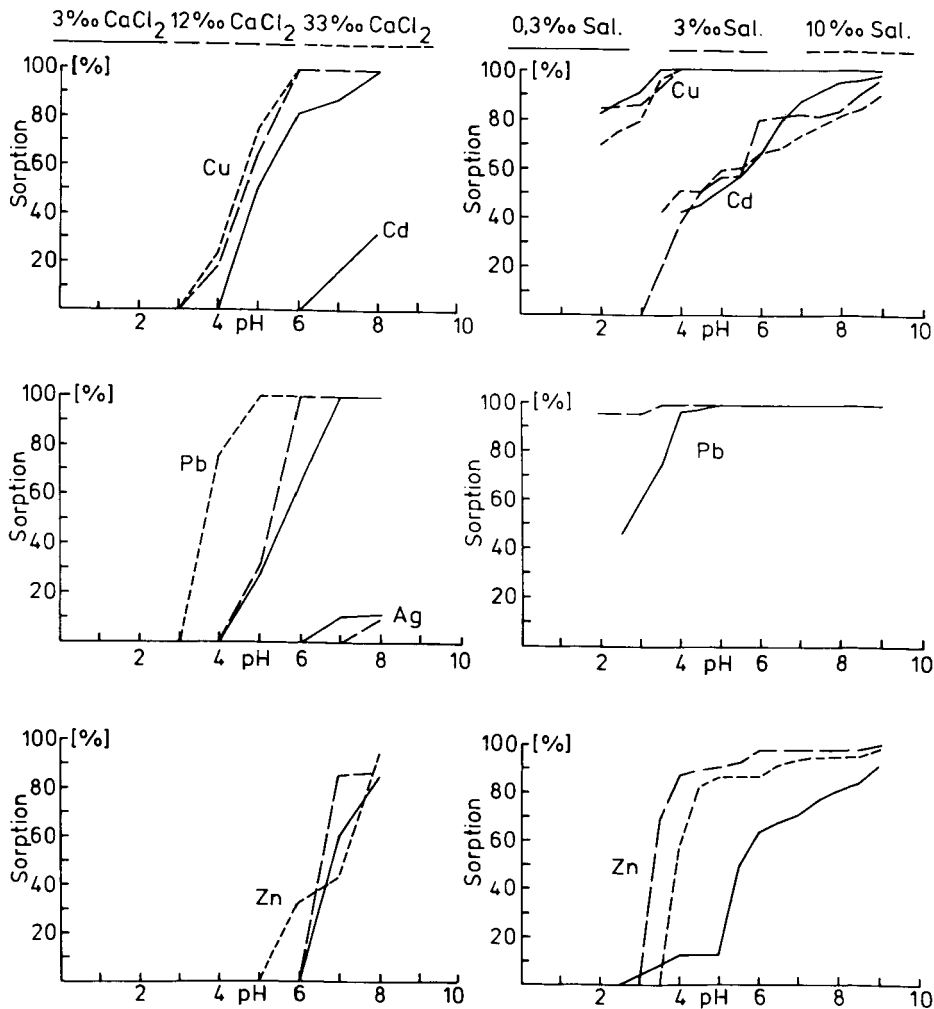


Bild 3 (Fortsetzung von S. 146).

Auf der anderen Seite zeigen die Daten für Blei, daß die Zunahme der Meerwasserkonzentration dem Mobilisierungseffekt durch NTA entgegenwirken kann. Dies gilt auch weitgehend für Kupfer; das „anormale“ Verhalten von Flußwasser dürfte auf die Anwesenheit anderer Komplexbildner zurückzuführen sein, die einen besonders starken Einfluß auf Kupfer ausüben [22]. Unerwartet ist das Verhalten des Zinks (Bild 5d), bei dem mit steigenden Meerwasserkonzentrationen im unteren Salinitätsbereich wie bei Blei (Bild 5b) und Kupfer (Bild 5c) eine Verstärkung der Metallsorption eintritt, die jedoch bei höheren Salinitäten wieder abnimmt.

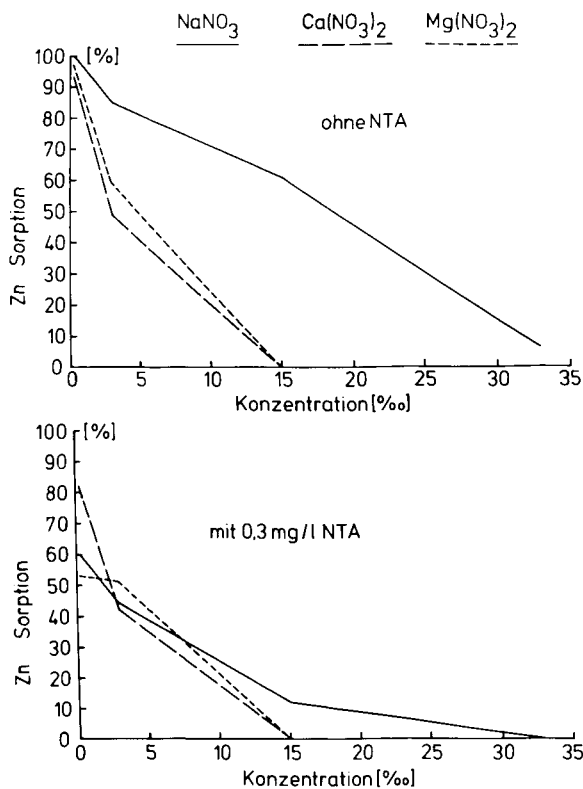


Bild 4. Sorptionskurven für Zink (100 µg/l) in Abhängigkeit der Konzentrationen von Natrium-, Calcium- und Magnesiumnitrat. Bild 4 oben: ohne NTA-Zusatz; Bild 4 unten: mit 0,3 mg/l NTA.

4 Diskussion der Ergebnisse

Die Interpretation von Sorptionsexperimenten an natürlichen Sedimenten wird sehr erschwert durch die Tatsache, daß eine große Zahl von organischen und anorganischen Liganden in der Lösung und die verschiedenen Komponenten in den Feststoffen um eine Bindung an Schwermetalle konkurrieren. Um diese Systeme zu vereinfachen, wurden für die Untersuchungen der Schwermetallwechselwirkungen in Ästuargebieten die Lösungszusammensetzung vereinfacht und insbesondere ein gut definierter Adsorbent ausgewählt.

4.1 Metallbindung von Algenzellwänden

Die Anreicherung von Metallen durch Algen ist nicht nur von der Art, Konzentration und Spezies des Metalls abhängig, sondern auch von der Algenart [23]. Der überwiegende Anteil der akkumulierten Schwermetalle wird durch die Zellwände der Algen gebunden. Diese unterscheiden sich beträchtlich in Struktur und chemischer Zusammensetzung; sie ändern sich auch während des Alterns, wobei insbesondere der Anteil an Kohlenhydraten zunimmt [24].

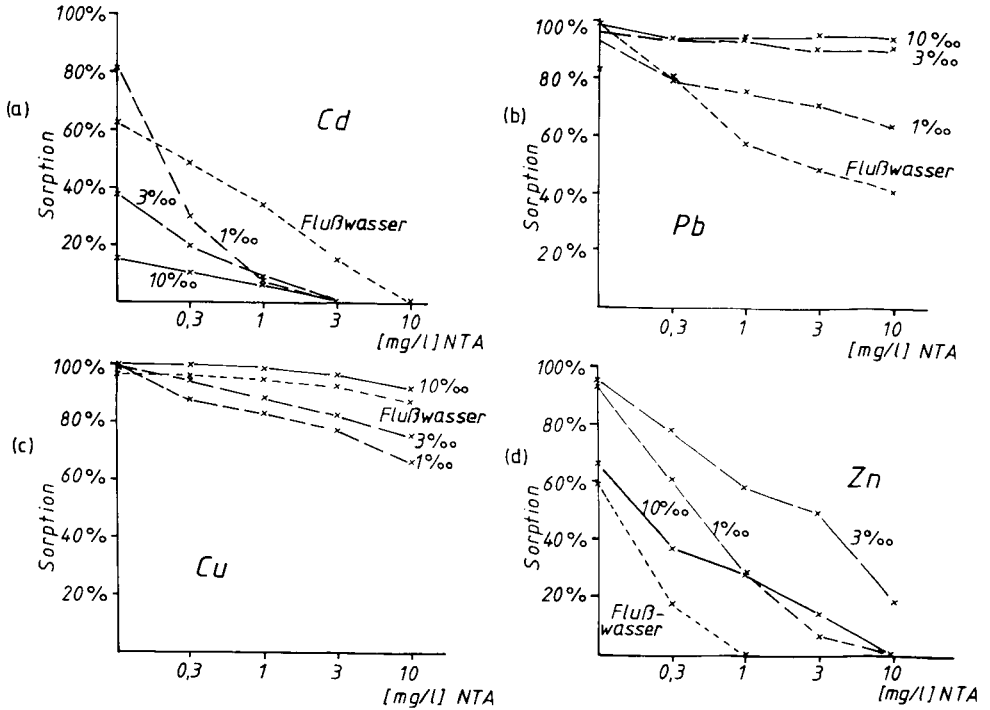


Bild 5. Wirkung von unterschiedlichen Salzgehalten (Flußwasser und Mischungen von künstlichem Meerwasser mit dest. H₂O) in Kombination mit steigenden NTA-Konzentrationen auf die Sorption von Cadmium (Bild 5a), Blei (Bild 5b), Kupfer (Bild 5c) und Zink (Bild 5d) an Algenwänden.

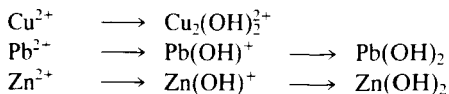
Die adsorptive Bindung wird nicht nur durch die Zellwandzusammensetzung, sondern auch durch die Zugänglichkeit der bindenden Stellen, d. h. durch die Zellwandstruktur, mitbestimmt; diese Zugänglichkeit wird besonders für große Moleküle regulierend wirken. Eine Adsorption von Metallen an der Zellwandoberfläche (Phasengrenzfläche) durch elektrostatische Anziehung unter Ausbildung einer Doppelschicht ist wegen der Zellwandstruktur wenig wahrscheinlich. Die meisten Arbeiten zur Sorption von Metallen an Algen zeigen übereinstimmend, daß sich die Zellwand wie ein Kationenaustauscher verhält [25]. Dabei ist die Akkumulation proportional der zur Verfügung stehenden Oberfläche [26]. Theoretisch können alle Übergänge von elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Kationen und negativ geladenen organischen Gruppen bis zur koordinativen Bindung im Chelatkomplex auftreten.

Eine Charakterisierung der Bindungsplätze wurde bislang nur ansatzweise vorgenommen. In Analogie zu den Adsorptionsisothermen an Zellulosepräparaten nahmen Geisweid und Urbach [27] eine Bindung von Cd²⁺ mit den Carboxylgruppen an *Chlorella vulgaris* an. Aus thermodynamischen Daten ermittelten van Cutsem und Gillet [28] zwei Hauptgruppen von Austauschstellen mit unterschiedlichen Bindungsstärken: die erste schließt

Aminogruppen der Proteine ein, die zweite enthält vor allem Carboxyl-Gruppen. Eine Chelatbildung kann nur bei Erfüllung strenger sterischer Bedingungen und einer optimalen Anordnung von mehreren funktionellen Gruppen stattfinden [29]. Es können Amino-, Imino-, Oxo-, Hydroxyl- und Phenol-Gruppen kombiniert werden, so daß die Möglichkeit für koordinative Bindungen wesentlich von der Höhe des Proteinanteils beeinflußt wird. Dieser Proteinanteil wurde für Zellwände von *Scenedesmus obliquus* zu ca. 30 % ermittelt [30]. Ein Ionenaustausch dagegen, in dem pro Äquivalent gebundenes Metall ein Äquivalent Protonen abgegeben wird, findet nur bei Carboxyl- und Mercapto-Gruppen statt.

Verglichen mit oxidischen und hydroxidischen Sorbenten zeigen die organischen Feststoffe ein breiteres Spektrum an Sorptionsplätzen unterschiedlicher Bindungsenergien, erkennbar an dem größeren pH-Wert-Bereich für die Schwermetallsorption [31]. Prinzipiell scheinen jedoch gleiche Mechanismen der Metallbindung wirksam zu sein. Eine höhere Einwaage an Algenzellwänden ergab für die Beispiele Zink und Cadmium eine leichte Zunahme der Schwermetalladsorption (von je 80 % bei 100 mg Zellwände/l auf 100 % Cadmiumsorption und ca. 90 % Zinksorption bei 500 mg und 1000 mg Zellwände/l), während sich die höhere Zellwandkonzentration bei der nachfolgenden Desorption mit Elbewasser beim pH-Wert 5 sehr stark auswirkt: von den 100 mg/l Zellwandmaterial lassen sich unter diesen Bedingungen 60 % des Cadmiums und praktisch das gesamte adsorbierte Zink freisetzen, während bei der Zellwandkonzentration von 1000 mg/l bzw. 2000 mg/l nur 15 bis 20 % des Zinks und weniger als 5 % des Cadmiums desorbiert werden können (Bild 6). Dieser Vergleich zeigt, daß – wie bei Experimenten mit Eisenoxidhydrat [21] und (weniger stark ausgeprägt) mit Belebtschlamm-Feststoffen [32] – die in relativ geringen Anteilen (ca. 0,1 % bei FeOOH [21]) vorhandenen Hochenergie-Sorptionsplätze für die Bindungsfestigkeit der Metalle entscheidend sind. Dieser Befund an einem definierten organischen Substrat gibt einen weiteren Hinweis auf die Bedeutung der Feststoffkonzentration für die Bindung von Schadstoffen in den „verdünnten“ Systemen der Oberflächengewässer und unterstützt die zuerst von Leckie und Mitarbeitern [21] geäußerte Ansicht, daß die Bindungsintensität von Metallen an festen Substraten keine Einzelgröße darstellt, sondern durch das Verhältnis von Lösungskonzentration zur Substratmenge beeinflußt wird.

Die Abfolge der Sorptionskurven der einzelnen Metalle im salz- und NTA-freien System (Bild 6) geht konform mit dem Beginn ihrer Hydrolyse. Es ist anzunehmen, daß die Metalle anfänglich als Ionen und dann als Hydroxoverbindungen sorbiert werden, z. B.:



Je früher die Hydrolyse einsetzt (d. h. je niedriger der pH-Wert der beginnenden Sorption ist), desto stabiler ist die Bindung in Bezug auf die pH-Wert-Änderungen; generell gilt die Reihe $\text{Cu} \geq \text{Pb} > \text{Zn}$.

4.2 Einflußfaktoren auf die Sorptionsprozesse

Bei konkurrierenden Liganden in der Lösung und ihrer Wirkung auf die Sorption von Metallen an Feststoffoberflächen können generell zwei Situationen unterschieden werden [8]:

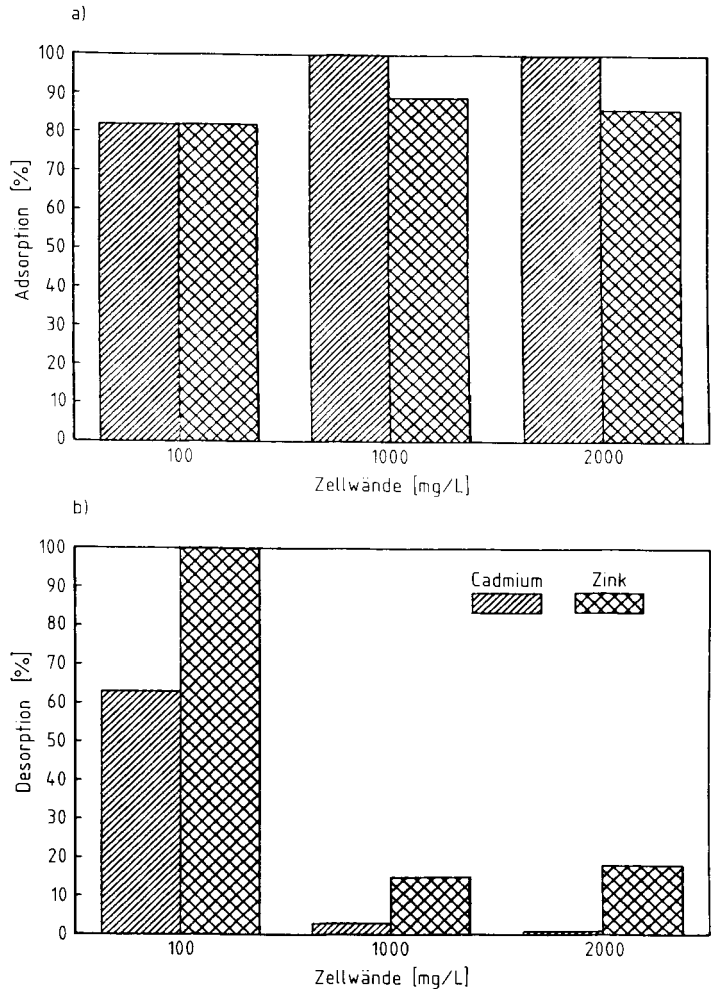


Bild 6. Beeinflussung der Adsorption und Desorption von Cadmium und Zink (100 µg/l) durch Veränderung der Feststoffkonzentration in der Zellwandsuspension. Die Adsorptionsversuche wurden in filtriertem Elbwasser (pH-Wert 7,3) durchgeführt, die Desorption erfolgte durch Behandlung mit Elbwasser beim pH-Wert 5.

- Der komplexierende Ligand (zum Beispiel: Chlorid) wird nicht an die Oberfläche adsorbiert und steht deshalb im Wettbewerb mit den Bindungsplätzen um eine Koordination mit dem Metall-Ion. Eine Zunahme der Ligandenkonzentration bewirkt hier eine Abnahme der Metallsorption wie z. B. für Cadmium bei steigender Chlorinität in einem Ästuar (diesem Vorgang wirkt eine Erhöhung der Schwebstoffkonzentration, z. B. im Trübungmaximum des Ästuars, entgegen [1]).
- Der komplexierende Ligand wird an die Feststoffoberfläche adsorbiert. In diesem Fall kann sich auch die Sorption des komplexierten Metalls verstärken. Beispiele sind die

starken organischen Komplexbildner wie EDTA [8] und NTA [33], durch die vor allem bei niedrigen pH-Werten eine Zunahme der Schwermetallbindung erzielt werden kann. Hier bestimmt also die Metallspezies in der Lösungsphase die Art und Intensität der Sorption an den Feststoffen.

Eine erste Abschätzung über den Effekt einer Chlorokomplexierung ergibt sich aus dem Vergleich mit den Stabilitätskonstanten für die entsprechenden Hydroxo-Verbindungen (Tab. 2) [34]:

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten für Chloro- und Hydroxokomplexe von Ag, Cd, Zn, Pb und Cu [35]. Ionenstärke = 0.0.

	log K_{Cl}	log K_{OH}	Differenz
Ag ⁺	3,3	2,0	+ 1,3
Cd ²⁺	2,0	3,9	- 1,9
Zn ²⁺	0,5	5,0	- 4,5
Pb ²⁺	1,6	6,3	- 4,7
Cu ²⁺	0,4	6,3	- 5,8

Die Ergebnisse der Versuche mit Meerwasser und verschiedenen Einzelkationen als Chloride (Bild 3) zeigen, daß Silber und Cadmium generell durch höhere Chloridkonzentrationen stärker an der Sorption behindert werden als dies bei Zink, Blei und Kupfer der Fall ist. Es wird jedoch aus diesen Daten auch deutlich, daß die Chlorokomplexierung nicht der einzige Faktor für eine Sorptionshemmung ist, sondern daß der Kationenzusammensetzung, insbesondere dem Anteil an Erdalkalien, in einigen Fällen eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Für die Interpretation dieser Vorgänge sind einige grundsätzliche Eigenschaften der Zellwand-Oberflächen bedeutsam:

- Die Oberflächenladung der Zellwände wird durch die Ionenkonzentration beeinflusst; mit steigenden Salzgehalten bewegt sie sich auf den sog. „Ladungsnullpunkt“ hin.
- Die Oberflächenkomplexe weisen für die einzelnen Metalle unterschiedliche Bindungskonstanten auf; generell nehmen die Komplexbildungskonstanten in der Reihenfolge Na, Mg, Ca < Zn < Pb < Cu zu.
- Die Zellwände zeigen die Tendenz, den pH-Wert in Richtung auf den Neutralpunkt einzustellen [16]. Im sauren Bereich wird H⁺ adsorbiert, weil die Oberfläche negativ geladen ist; im basischen Bereich wird H⁺ desorbiert. Es liegen demnach in dem Bereich, in dem die Metallionen sorbiert werden, protonierte Zellwandoberflächen vor.
- Das Zellwandmaterial erfährt durch die Einlagerung von H₂O-Molekülen und Fremdionen in seine Schichtstrukturen [24] eine Quellung. Die Folge ist ein erhöhtes Angebot an Sorptionsplätzen.

Der letztgenannte Effekt dürfte ein charakteristisches Verhalten von Zellwandmaterial im Unterschied zu den Sorptionsmechanismen an anorganischen Feststoffen (Ausnahme: Tonminerale) bedingen.

Den Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen der Hauptkationen Na, Mg und Ca auf die Bindung von Cu, Pb und Zn an Algenzellwänden zeigt die Tabelle 3 in der Form der $\text{pH}_{50\%}$ -Sorptionenwerte, welche die Kurven in Bild 3 repräsentieren; zum Vergleich sind die $\text{pH}_{50\%}$ -Daten für die Metallsorption in destilliertem Wasser und bei zwei Konzentrationsstufen von künstlichem Meerwasser wiedergegeben.

Tabelle 3. $\text{pH}_{50\%}$ -Sorption von Kupfer, Blei und Zink in destilliertem Wasser, Meerwasser (verdünnt) und Lösungen mit unterschiedlichen Kationen- und Chloridkonzentrationen (aus Bild 3).

	Dest. H ₂ O	NaCl			MgCl ₂			CaCl ₂			Meerwasser	
		3‰	12‰	33‰	3‰	12‰	33‰	3‰	12‰	33‰	3‰	10‰
Cu	5,1	4,3	4,5	4,8	4,7	4,6	4,6	4,9	4,6	4,5	<2	<2
Pb	5,1	4,1	5,1	5,5	4,7	4,6	5,1	5,5	5,2	3,6	<2	
Zn	6,1	6,4	5,5	5,8	6,6	6,8	6,4	6,9	6,6	7,2	3,3	4,0

Für Kupfer kann kein signifikanter Einfluß der Kationenart oder deren Konzentration nachgewiesen werden. Für Blei ergibt sich bei NaCl eine Abnahme der Bindungsintensität, bei CaCl₂ eine Zunahme mit steigenden Salzkonzentrationen, während der Effekt von MgCl₂ nicht signifikant ist. Die Zink-Adsorption zeigt bei allen drei Kationen zwar Unterschiede, die jedoch nicht gleichsinnig mit den Konzentrationsveränderungen verlaufen. Verglichen mit den Versuchen in ionenarmen Lösungen (dest. H₂O) nimmt in den Einzelkationen-Systemen die Bindungsintensität für Kupfer zu, für Zink ab (mit Ausnahme bei NaCl in höheren Konzentrationen), während für Blei je nach Kation und Konzentration sowohl Verstärkung als Schwächung zu beobachten ist. Bei allen drei Metallbeispielen ist eine signifikante Verstärkung der Bindungsintensität in den Meerwasser-Systemen festzustellen.

Für das unterschiedliche Verhalten der 3 Metalle dürfte besonders wichtig sein, daß der Austausch von H⁺ gegen Na⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ an funktionellen Gruppen an der Zelloberfläche die Bildung von Komplexen der Schwermetalle erleichtern oder erschweren kann, und zwar in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen und den unterschiedlichen Komplexstabilitäten der konkurrierenden Schwermetall- bzw. Alkali- und Erdalkali-Ionen. Bei Kupfer wird durch die Erhöhung der Kationen-Konzentration bei eigener hoher Komplexstabilität die Bindungsintensität erhöht. Im Blei/NaCl-System bewirken geringe Erhöhungen der Salzkonzentrationen eine Verstärkung der Bindung, während bei höheren NaCl-Konzentrationen die relativ hohe Stabilität der Chlorokomplexe eine Schwächung der Blei-Bindung verursacht; im Blei/CaCl₂-System ergibt die Konzentrationserhöhung eine verstärkte Bindung, die möglicherweise auch auf die Schaffung zusätzlicher Sorptionsplätze durch Quellung von Schichten zurückzuführen ist. Das Verhalten von Zink wird vor allem durch die relativ geringe Stabilität seiner Oberflächenkomplexe geprägt; die Schwächung der Bindungsintensität bei höheren Kationenkonzentrationen dürfte auf Konkurrenzeffekte zurückzuführen sein.

Weitgehend ungeklärt sind die spezifischen Effekte, die in den Meerwassersystemen zu einem Beginn der Sorption bei erheblich niedrigeren pH-Werten im Vergleich zu dest.

H₂O-, NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Systemen führen. Hier sind u. a. zu untersuchen die Einflüsse der Anionen SO₄²⁻ und HCO₃⁻ sowie der Einfluß der Borsäure, deren B(OH)₃-Komplexe mit Metallen möglicherweise stärker sorbiert werden.

Mit der Einführung von NTA, einem starken organischen Komplexbildner, in diese Systeme, werden die Wechselwirkungen zwischen den Feststoffoberflächen und den gelösten Metallspezies nachhaltig verändert. In erster Linie werden durch das erhöhte Mg- und Ca-Angebot der Meerwasserzumischungen die Schwermetalle aus den NTA-Komplexen verdrängt. Diese freien Schwermetallionen werden entweder hydrolysiert und in dieser Form verstärkt an die Feststoffe angelagert (Beispiele: Blei und Kupfer) oder als Chlorokomplexe in Lösung gehalten (besonders die negativ geladenen Spezies wie z. B. CdCl₂⁻). Das Verhalten von Zink gleicht bei niedrigen Meerwasserkonzentrationen demjenigen von Kupfer und Blei; bei 10 ‰ Salinität ist jedoch wieder ein Rückgang der Zinkadsorption zu beobachten, der – wie bei den Versuchen ohne NTA – vermutlich durch die Konkurrenz mit unkomplexierten Erdalkali-Ionen um Sorptionsplätze an den Zellwandoberflächen bedingt ist. Damit scheint sich abzuzeichnen, daß der Einsatz von NTA im Bereich von Ästuarzonen zusätzlich zu den Salzeffekten durchaus mobilisierende Wirkungen auf Schwermetalle wie Cadmium und Zink ausüben kann.

5 Ausblick

Bislang haben wir die Sorption von Schwermetallen an anorganischen [16] und organischen Sorbenten unter verschiedenen Milieubedingungen betrachtet. In weiteren Experimenten wird z. Z. die Schwermetallverteilung zwischen diesen beiden festen Komponenten untersucht. Kommt es zu einer Gleichgewichtsverschiebung zum organischen Substrat hin – erste Ergebnisse zeigen diesen Effekt für einige Elemente – so muß dies ökologische Auswirkungen haben, da die Schwermetalle damit verstärkt in die Nahrungskette eintreten können. Wichtig ist auch eine Bilanzierung der Bindungs- und Freisetzungseffekte, doch ergeben sich hier in dem hydrographisch komplexen System eines Ästuars große Probleme.

Dank

Die Untersuchungen über den Einfluß von pH-Veränderungen und von Nitrilotriacetat auf die Sorption von Metallen an organischen und anorganischen Feststoffphasen sind Teil eines BMI/UBA-Vorhabens, das vom Fachausschuß „Wasserversorgung und Uferfiltrat“ betreut wird.

Literatur

- [1] Salomons, W.: Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries. *Environ. Technol. Letts. J.* 356–365 (1980).
- [2] Duinker, J. C.: Suspended matter in estuaries: adsorption and desorption processes.

- In: E. Olausson u. I. Cato (Hrsg.) *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*, S. 71–119. Wiley, Chichester/England, 1980.
- [3] Salomons, W. u. Eysink, W.: Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the southern North Sea. In: S. D. Nio et al. (Hrsg.) *Holocene Marine Sedimentation in the North Sea Basin*. Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentologists 5, S. 429–450, 1981.
- [4] Förstner, U. u. Calmano, W.: Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. *Vom Wasser* 59, 83–92 (1982).
- [5] Ahlf, W.: The River Elbe: Behaviour of Cd and Zn during estuarine mixing. *Environ. Technol. Letts.* 4, 405–410 (1983).
- [6] Windom, H. L., Wallace, G., Smith, R., Dudek, N., Maeda, M., Dulmage, R. u. Storti, F.: Behaviour of copper in southeastern United States estuaries. *Mar. Chem.* 12, 183–193 (1983).
- [7] Millward, G. E. u. Moore, R. M.: The adsorption of Cu, Mn, and Zn by iron oxyhydrate in model estuarine solution. *Water Res.* 16, 981–985 (1982).
- [8] Davis, J. A. u. Leckie, J. O.: Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* 12, 1309–1315 (1978).
- [9] Hunter, K. A.: On the estuarine mixing of dissolved substances in relation to colloid stability and surface properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 467–473 (1983).
- [10] Nürnberg, H. W.: Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltammetric procedures. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 557–565 (1983).
- [11] Förstner, U.: Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 604–611 (1983).
- [12] Bernhardt, H. (Hrsg.): Die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat (NTA). Studie der Fachgruppe Wasserchemie in der GdCh, in Kommission bei Verlag Hans Richarz, St. Augustin, 422 S. (1984).
- [13] Dehnad, F., Salecker, M. u. Eberle, S. H.: Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen von Oberflächengewässern durch Nitrilotriessigsäure. In: [12] S. 306–384 (1984).
- [14] Anon.: Der Einfluß simultaner Belastungen von NTA und Salinität auf die Mobilität, biologische Verfügbarkeit und ökotoxikologische Wirkung von Schwermetallen in Flußmündungen – Untersuchungen im Tidebereich Elbe. Antrag an die Arbeitsgruppe „Umweltverträglichkeit von NTA“ beim BMI; Technische Universität Hamburg-Harburg und Institut für Allgemeine Botanik der Universität Hamburg, Dez. 1983.
- [15] Ahlf, W., Calmano, W. u. Förstner, U.: Correlations between chemical and biological evaluation procedures for the determination of trace metal availability from suspended solids. *Proc. 3rd Int. Symp. Interactions between Sediments and Water*, Genf, 28.–31. August 1984.
- [16] Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Schumann, C. u. Sellhorn, C.: Einfluß von Nitrilotriessigsäure auf die Sorption von Schwermetallen an definierten Feststoffphasen (Calcit, Illit, Montmorillonit, Algenzellwände). *Vom Wasser* 61, 155–168 (1983).
- [17] Page, J. Z.: Methods for coenocyclic algae. In: J. R. Stein (Hrsg.) *Handbook of Phycological Methods*. Cambridge University Press, S. 105–126 (1972).
- [18] Benjamin, M. M., Hayes, K. M. u. Leckie, J. O.: Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and co-precipitation. *J. Water Pollut.*

- Control Fed. 54, 1472–1481 (1982).
- [19] Gerth, J. u. Brümmer, G.: Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit (α -FeOOH). Fresenius Z. Anal. Chem. 316, 616–620 (1983).
- [20] Schindler, P. W., Fürst, B., Dick, R. u. Wolf, P. U.: Ligand properties of surface silanol groups: Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . J. Colloid Interface Sci. 55, 469–475 (1975).
- [21] Leckie, J. O., Benjamin, M., Hayes, K., Kaufman, G. u. Altmann, S.: Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. Final Report, EPRI RP-910, Electric Power Res. Inst., Palo Alto, Calif. (1980).
- [22] Stumm, W. u. Morgan, J. J.: Aquatic Chemistry, 2nd ed., Wiley, New York (1981).
- [23] Sakaguchi, T., Tsuji, T., Nakajima, A. u. Horikoshi, T.: Accumulation of cadmium by green microalgae. Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 8, 207–215 (1979).
- [24] Loos, E. u. Meindl, D.: Composition of the cell wall of *Chlorella fusca*. Planta 156, 270–273 (1982).
- [25] Starý, J., Havlík, B., Kratzer, K., Prášilová, J. u. Manušová, J.: Cumulation of zinc, cadmium and mercury on the alga *Scenedesmus obliquus*. Acta Hydrochim. et Hydrobiol. 11, 401–409 (1983).
- [26] Christlieb, T. H. u. Weber, A.: Die Bedeutung der Zelloberfläche für die Sorption von Blei durch eine coccale Grünalge. Environ. Technol. Letts. 1, 311–318 (1980).
- [27] Geisweid, H. J. u. Urbach, W.: Sorption of cadmium by the green microalgae *Chlorella vulgaris*, *Ankistrodesmus braunii* and *Eremosphaera viridis*. Z. Pflanzenphysiol. 109, 127–141 (1983).
- [28] Van Cutsem, P. u. Gillet, C.: A thermodynamic study of Cu^{2+} - Zn^{2+} ion exchange in the *Niella flexilis* cell wall. Plant and Soil 62, 367–375 (1981).
- [29] Christ, R. H., Oberholser, K., Shank, N. u. Nguyen, M.: Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. Environ. Sci. Technol. 15, 1212–1217 (1981).
- [30] Burczyk, J.: The chemical composition of the cell wall of *Scenedesmus obliquus*. I. General chemical characteristics. Folia Histochem. Cytochem. 11, 119–134 (1973).
- [31] Nelson, P. O., Chung, A. K. u. Hudson, M. C.: Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. J. Water Pollut. Control Fed. 53, 1323–1333 (1981).
- [32] Fristoe, B. R. u. Nelson, P. O.: Equilibrium chemical modelling of heavy metals in activated sludge. Water Res. 17, 771–778 (1983).
- [33] 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).
- [34] Dyrssen, D. u. Wedborg, M.: Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters. In: E. Olausson u. I. Cato (Hrsg.) Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries, S. 71–119. Wiley, Chichester/England, 1980.
- [35] Smith, R. M. u. Martell, A. E.: Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes. Plenum Press, New York. (1976).