

## 2.7 Sorption aromatischer Mineralölmetabolite durch mineralische Modellbodenkomponenten

Gorch Hollederer und Wolfgang Calmano

### Einleitung

Kontaminationen des Bodens mit Kohlenwasserstoffen sind in der Vergangenheit in großer Zahl entdeckt worden. Schwierig gestalten sich biologische Sanierungen von Schadensfällen mit Schmierölen und anderen komplexen Gemischen (Hollederer et al. 1993). Die Biodegradation von solchen Noxen ist aufgrund der Milieubedingungen oft unvollständig, so daß es zur Bildung von Phenolen und Säuren kommen kann. In tiefer liegenden Bodenschichten unter einer Kontamination kann die Bedeutung der mineralischen Bodenkomponenten für die Sorption solcher Organika signifikant zunehmen (Bouchard et al. 1989). Im Folgenden wird die Kinetik dieser Sorption anhand von Modellbodenkomponenten beleuchtet und die Abhängigkeit der Beladung von systematisch veränderten Versuchsbedingungen dargestellt.

### Material und Methoden

**Modellbodenkomponenten und Schadstoffe.** Als Modellbodenkomponenten kamen das Eisenoxid Goethit und das Manganoxid Manganit sowie die silikatischen Bestandteile Kaolinit und Montmorillonit zum Einsatz. Alle Minerale wurden durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen charakterisiert. Goethit und Manganit bildeten leistenförmige Kristalle mit den Abmessungen 30-800 nm bzw. 0,1-10 µm, die Tonminerale waren eher kugelförmig. Ihre Größe schwankte zwischen 0,2 und 2 µm (Montmorillonit) und 1 - 10 µm (Kaolinit). Die Modellkomponenten wurden in Suspension bei 5 °C im Dunkeln aufbewahrt. Als organische Stoffe wurden Salicylsäure und 1,2-Dihydroxibenzol als Abbauprodukte von Naphthalin und Benzoesäure sowie p-Methylbenzoesäure als Abbauprodukte von alkylierten Aromaten eingesetzt.

**Kinetik.** Der zeitliche Verlauf der Adsorption an die Modellbodenkomponenten wurde mit  $^{14}\text{C}$ -Tracern untersucht. Die Feststoffe in den Ansätzen wurden nach 2 Stunden, 1, 4 bzw. 16 Tagen abzentrifugiert und aus dem Vergleich der Aktivitätskonzentration in der Lösung  $c_l$  mit einer feststofffreien Variante  $c_k$  eine Aktivitätsabnahme in der wäßrigen Phase ermittelt, welche die zunehmende Assoziation organischer Stoffe mit den mineralischen Komponenten widerspiegelt.

**Adsorption.** Um zu einem späteren Zeitpunkt Adsorptionsisothermen in ausgedehnten Konzentrationsbereichen bestimmen zu können, wurden die Versuchsbedingungen ermittelt, bei denen hohe Werte der Beladung auftreten. Der Einfluß folgender Parameter wurde untersucht: Feststoffkonzentration, Schwebstoffkonzentration, pH-Wert, Elektrolytkonzentration ( $\text{CaCl}_2$ ), Temperatur und Versuchszeit. Es wurde hierzu nach einer Methode von Dantzig (1971) für  $n+1$  Parameter ein Simplex für  $n+1$  Versuchsvarianten konstruiert.

## Ergebnisse und Diskussion

**Adsorptionskinetik.** In Abbildung 1 ist der Anstieg der normierten Konzentrationsdifferenz  $(c_k - c_l)/c_k$  von 1,2-Dihydroxibenzol ( $c_0 = 13,6 \mu\text{mol/l}$ ) in Gegenwart von Tonmineralen als Funktion der Zeit dargestellt. Zusätzlich ist eine Kurve eingezeichnet, die das mathematische Modell der instationären Diffusion in porösen Kugeln zugrunde liegt. Der Massentransport ist hierbei durch Diffusion des Adsorptivs auf die Oberflächen im Inneren limitiert. Die Kurvenverläufe sind ähnlich, die Parallelverschiebung kann aus den verschiedenen Partikelradien der Feststoffe abgeleitet werden. Da gleiche Konzentrationsabnahmen bei gleichen Fourierzahlen erreicht werden,

$$F_o = \frac{D_{eff} \cdot t}{r^2} \quad (1)$$

ergibt sich aus der Definition der Fourierzahl, daß bei größeren Partikeln der Zeitbedarf ansteigt. Bei den Sesquioxiden wurde ein solcher Zeiteffekt nicht nachgewiesen, der Endwert wurde bereits nach 2 Stunden erreicht. Die Abmessungen der Partikel sind entweder so klein, daß ein diffusiver Transport im Inneren schnell abgeschlossen ist oder eine innere Oberfläche ist auf Grund des mineralogischen Aufbaus dieser Komponenten vernachlässigbar. Eine Abhängigkeit der Sorption der anderen aromatischen Substanzen von der Versuchszeit konnte nicht nachgewiesen werden.

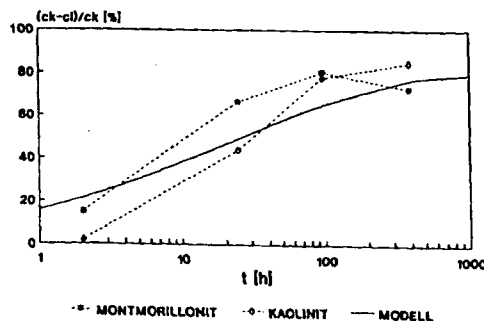


Abb. 1. Anstieg der normierten Konzentrationsdifferenz  $(c_k - c_l)/c_k$  von 1,2-Dihydroxibenzol in Gegenwart von Tonmineralen als Funktion der Zeit;  $c_k$ : Konzentration in der feststofffreien Kontrolle,  $c_l$ : Konzentration in der Lösung

Tabelle 1. Entwicklung der Versuchsbedingungen bei der Sorption von Salicylsäure an Goethit

Parameter	c(m) ln mg/l	c <sub>o</sub> ln μmol/l	pH	c(Ca) ln μmol/l	T °C	t ln h	
Basiswert	5,46	1,95	4,6	0	19	4,3	
Schrittw.	1,28	1,28	2,06	1,28	10,3	1,3	
Normale Tabelle:							
Versuch	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
	2	0,901	0,194	0,194	0,194	0,194	
	3	0,194	0,901	0,194	0,194	0,194	
	4	0,194	0,194	0,901	0,194	0,194	
	5	0,194	0,194	0,194	0,901	0,194	
	6	0,194	0,194	0,194	0,901	0,194	
	7	0,194	0,194	0,194	0,194	0,901	
8: -5	0,365	0,365	0,365	-0,578	0,365	0,365	
9: -4	0,422	0,422	-0,521	-0,128	0,422	0,422	
10: -7	0,498	0,498	-0,052	-0,235	0,498	-0,445	
Reale Tabelle:							
	c(m) mg/l	c <sub>o</sub> μmol/l	pH pH	c(Ca) μmol/l	T °C	t d	Beladung μmol/mg
	235	7,0	4,6	1,00	19	3,07	1,62
	745	9,0	5,0	1,28	21	3,95	6,02
	301	22,3	5,0	1,28	21	3,95	4,43
	301	9,0	6,5	1,28	21	3,95	0,36
	301	9,0	5,0	3,17	21	3,95	0,00
	301	9,0	5,0	1,28	28	3,95	0,72
	301	9,0	5,0	1,28	21	9,91	0,66
	375	11,2	5,4	0,48	23	4,94	0,78
	403	12,1	3,5	0,85	23	5,32	9,76
	445	13,3	4,5	0,74	24	1,72	9,68

## Beladung

Der Aufbau eines Simplex und die Veränderungen der Versuchsbedingungen hierbei sind in Tabelle 1 am Beispiel der Sorption von Salicylsäure an Goethit wiedergegeben. Wesentlichen Einfluß auf die Beladung haben der pH-Wert und die Konzentration von Ca-Ionen. Eine Senkung des pH-Wertes erzeugt stärker protonierte Oberflächen auf dem Oxid, die darauf hin stärker mit Anionen in Wechselwirkung treten können. Die Kationen in der wäßrigen Phase konkurrieren mit den positiv geladenen Oberflächen um die Salicylationen. Deshalb setzt eine erhöhte Konzentration von Ca-Ionen die Beladung herab. In anderen Varianten wurden auch Abhängigkeiten der Beladung von der Feststoffkonzentration nachgewiesen. Die Beladung erreichte für 1,2-Dihydroxibenzol (50,8 µmol/g bei Goethit) und Salicylsäure (36,3 µmol/g bei Montmorillonit) die höchsten Werte. Hohe Werte der Beladung mit Benzoesäure wurden bei Montmorillonit (19,8 µmol/g) ermittelt. Die Beladung der Sorbentien mit p-Methylbenzoesäure überschritt in keiner Variante 2,0 µmol/g.

### **Zusammenfassung**

Die Kinetik der Adsorption polarer Mineralölmetabolite läßt auf eine Einlagerung dieser Stoffe in Schichtsilikate schließen. Die Beladung mineralischer Modellbodenkomponenten mit diesen Stoffen wird von geringen Feststoff- und Calciumionenkonzentrationen sowie niedrigen pH-Werten erhöht. In realen Böden werden ähnliche Abhängigkeiten vermutet.

### **Literatur**

- Bouchard DC, Enfield CG, Piwoni MD (1989) Organic cation effects on the transport of metals and neutral organic compounds. In: Transport Processes Involving Organic Chemicals. Soil Sci Soc Am and Am Soc Agronomy. SP22:350-356
- Dantzig GB (1971) Maximization of a linear function of variables subject to linear inequalities. In: Koopmans TC (ed) Activity analysis of production and allocation. 339-347; New York
- Holleederer G, Hofmann R, Filip Z (1993) Probleme der mikrobiologischen Sanierung eines altölkontaminierten Geländes - Literaturstudie. WaBoLu-Heft 1/92; Berlin