

**Sorptions- und Transportverhalten
aromatischer Amine
im Boden-Wasser-System einer Gaswerksaltlast
Batch- und Säulenversuche**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Isabel Trümpler
aus Wolfsburg

Marburg/Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als
Dissertation angenommen am

26. Juni 2001

Erstgutacher:
Zweitgutachter:
Tag der Promotion am:

Prof. Dr. W. Ensinger
Prof. Dr. A. Seubert
04. Juli 2001

Inhaltsverzeichnis:

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
2	UNTERSUCHUNGSGEBIET „TESTFELD SÜD“	4
2.1	DAS GELÄNDE	4
2.2	UNTERSUCHUNGEN VON BODEN UND WASSER	4
3	GRUNDLAGEN DER SORPTION.....	8
3.1	SORPTION AUS WÄBRIGER LÖSUNG	9
3.1.1	Die HENRY-Isotherme	12
3.1.2	Die FREUNDLICH-Isotherme	13
3.1.3	Die LANGMUIR-Isotherme.....	14
3.1.4	Die BET-Isotherme.....	16
3.1.5	Sorptionskinetik.....	17
3.2	MOBILISIERUNGSVERSUCHE	18
3.3	GAS-SORPTIONSUNTERSUCHUNGEN	21
3.3.1	Sorptionsisothermen.....	22
3.3.2	Sorptionshysterese.....	23
3.3.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche	25
3.3.4	Porengrößenverteilung.....	26
4	WAHL DER VERWENDETEN SORBENTIEN UND SORPTIVE.....	29
4.1	DIE SORPTIVE	29
4.2	DIE SORBENTIEN	31
5	EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE	33
5.1	CHARAKTERISIERUNG DER SORBENTIEN	33
5.1.1	Korngrößenfraktionierung.....	33
5.1.2	CHN-Analyse	36
5.1.3	pH-Werte der Suspensionen.....	38
5.1.4	Gassorptionsuntersuchungen.....	39
5.2	SORPTIONSVERSUCHE AUS WÄBRIGER LÖSUNG	50
5.2.1	Untersuchungen zur Sorptionskinetik.....	51
5.2.2	Sorptionsisothermen.....	54
5.2.3	Auswertung der Sorptionsisothermen.....	64
5.2.4	Sorptionsversuche an einzelnen Korngrößenfraktionen	78
5.3	UNTERSUCHUNGEN ZUM TRANSPORTVERHALTEN AROMATISCHER AMINE.....	82
5.3.1	Versuchsaufbau.....	82
6	DISKUSSION.....	90
6.1	CHARAKTERISIERUNG DER SORBENTIEN	90
6.2	SORPTIONSVERSUCHE AUS WÄBRIGEN LÖSUNGEN.....	91

6.3	TRANSPORTVERHALTEN AROMATISCHER AMINE	92
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	94
8	LITERATUR	97
9	ANHANG.....	106
9.1	CHEMIKALIEN.....	106
9.1.1	<i>Sorptive.....</i>	<i>106</i>
9.1.2	<i>Andere Chemikalien</i>	<i>106</i>
9.2	GERÄTE.....	107
9.2.1	<i>HPLC-Anlage.....</i>	<i>107</i>
9.2.2	<i>Sonstige Geräte.....</i>	<i>107</i>
9.3	EXPERIMENTELLES.....	108
9.3.1	<i>Bestimmung des Trockengewichts der Bodenproben.....</i>	<i>108</i>
9.3.2	<i>Gassorptionsisothermen der Korngrößenfraktionen der Probe B58.....</i>	<i>109</i>

Abbildungsverzeichnis:

ABB. 1-1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES EINTRAGS VON SCHADSTOFFEN IN DIE UMWELT	2
ABB. 2-1: LAGEPLAN DER GRUNDWASSERMESSELN AUF DEM TESTFELD	7
ABB. 3-1: GRUNDBEGRIFFE DER SORPTION (16).....	8
ABB. 3-2: KLASSIFIZIERUNG VON SORPTIONSISOTHERMEN NACH GILES ET AL. (20) (EINTEILUNG IN DIE HAUPTGRUPPEN S, L, H UND C, SOWIE DIE UNTERGRUPPEN 1, 2, 3, 4, MX).....	11
ABB. 3-3: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES TRANSPORTS VON SCHADSTOFFEN IN DEN OBEREN BODENSCHICHTEN	19
ABB. 3-4: TRANSPORTMECHANISMUS IM KORNGRÖßENMAßSTAB	20
ABB. 3-5: EINTEILUNG VON GAS-SORPTIONSISOTHERMEN (29)	22
ABB. 3-6: EINTEILUNG DER HYSTERESCHLEIFEN (29).....	24
ABB. 4-1: STRUKTURFORMELN UND NAMEN DER VERWENDETEN SORPTIVE.....	29
ABB. 5-1: STICKSTOFF-SORPTIONSISOTHERMEN DER UNGESIEBTEN BODENPROBEN	41
ABB. 5-2: STICKSTOFF-SORPTIONSISOTHERMEN DER KORNGRÖßENFRAKTIONEN DER PROBE B58.....	42
ABB. 5-3: STICKSTOFF-SORPTIONSISOTHERMEN MIT DESORPTIONSAST DER UNGESIEBTEN BODENPROBEN.....	43
ABB. 5-4: BET-PLOTS FÜR DIE UNGESIEBTEN BODENPROBEN	45
ABB. 5-5: PORENGRÖßENVERTEILUNG DER UNGESIEBTEN BODENPROBEN	48
ABB. 5-6: PORENGRÖßENVERTEILUNG DER KORNGRÖßENFRAKTIONEN DER PROBE B58	49
ABB. 5-7: LANGZEITVERSUCH DER SORPTION VON 3AT AN B50.....	51
ABB. 5-8: SORBIERTE STOFFMENGE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SORPTIONSDAUER.....	52
ABB. 5-9: SORPTIONSISOTHERMEN VON ANILIN AN B50 UND B58	55
ABB. 5-10: SORPTIONSISOTHERMEN VON 2AT AN B50 UND B58.....	55
ABB. 5-11: SORPTIONSISOTHERMEN VON 3AT AN B50 UND B58.....	56
ABB. 5-12: SORPTIONSISOTHERMEN VON 4AT AN B50 UND B58.....	56
ABB. 5-13: SORPTIONSISOTHERMEN VON 2,4DAT AN B50 UND B58	57
ABB. 5-14: SORPTIONSISOTHERMEN VON 2,6DAT AN B50 UND B58	57
ABB. 5-15: SORPTIONSISOTHERMEN VON 2ABP AN B50 UND B58.....	58
ABB. 5-16: SORPTIONSISOTHERMEN VON 4ABP AN B50 UND B58.....	58
ABB. 5-17: SORPTIONSISOTHERMEN VON 1NPA AN B50 UND B58	59
ABB. 5-18: SORPTIONSISOTHERMEN VON 2NPA AN B50 UND B58	59
ABB. 5-19: SORPTIONSISOTHERMEN VON 2,4DMA AN B50 UND B58	60
ABB. 5-20: SORPTIONSISOTHERMEN VON 2,5DMA AN B50 UND B58	60
ABB. 5-21: SORPTIONSISOTHERMEN VON 3,5DMA AN B50 UND B58	61
ABB. 5-22: FREUNDLICH-ISOTHERME VON 3AT AN B50.....	64
ABB. 5-23: LANGMUIR-ISOTHERME FÜR 3AT AN B50	67
ABB. 5-24: BET-ISOTHERME VON 3AT AN B50.....	72
ABB. 5-25: VERGLEICH DER SÄTTIGUNGSKAPAZITÄTEN, BERECHNET NACH BET UND LANGMUIR {1}	76
ABB. 5-26: VERGLEICH DER SÄTTIGUNGSKAPAZITÄTEN, BERECHNET NACH BET UND LANGMUIR {2}	77
ABB. 5-27: SORPTIONSISOTHERMEN 3AT AN VERSCHIEDENEN KORNGRÖßENFRAKTIONEN VON B58.....	79
ABB. 5-28: SORPTIONSISOTHERMEN 3AT AN VERSCHIEDENEN KORNGRÖßENFRAKTIONEN VON B58.....	79
ABB. 5-29: VERSUCHSAUFBAU ZUR UNTERSUCHUNG DES TRANSPORTVERHALTENS.....	83

ABB. 5-30: ELUTIONSPROFILE VON ANILIN UND 2NPA ERHALTEN AUS EINER GESTÖRTEN BODENSÄULE	84
ABB. 5-31: DURCHBRUCHSKURVE DES ACETON BEI EINER UNGESTÖRTEN BODENSÄULE	86
ABB. 5-32: DURCHBRUCHSKURVE DES 3AT AN EINE UNGESTÖRTE BODENSÄULE MIT B58	87
ABB. 5-33: DURCHBRUCHSKURVE DES 2NPA AUS EINER UNGESTÖRTEN BODENSÄULE	88
ABB. 9-1: GASSORPTIONSISOTHERME DER KORNGRÖßENFRAKTION <45 µM	109
ABB. 9-2: GASSORPTIONSISOTHERME DER KORNGRÖßENFRAKTION 63-45 µM.....	110
ABB. 9-3: GASSORPTIONSISOTHERME DER KORNGRÖßENFRAKTION 125-63 µM.....	110
ABB. 9-4: GASSORPTIONSISOTHERME DER KORNGRÖßENFRAKTION 200-125 µM.....	111
ABB. 9-5: GASSORPTIONSISOTHERME DER KORNGRÖßENFRAKTION 315-200 µM.....	111
ABB. 9-6: GASSORPTIONSISOTHERME DER KORNGRÖßENFRAKTION 630-315 µM.....	112

Tabellenverzeichnis:

TAB. 4-1: KONZENTRATIONEN DER ANALYTEN IN DEN WASSERPROBEN DES TESTFELDES (15).....	30
TAB. 4-2: BELASTUNG DER VERSCHIEDENEN BOHRLÖCHER MIT AROMATISCHEN AMINEN, ERMITTELT AUS DEN ENTNOMMENEN WASSERPROBEN.....	31
TAB. 5-1: VERTEILUNG DER KORNGRÖßEN	35
TAB. 5-2: DIE KOHLENSTOFF- UND WASSERSTOFFGEHALT DER VERWENDETEN SORBENTIEN	37
TAB. 5-3: ANTEIL DES ALS CARBONAT GEBUNDENEN KOHLENSTOFFS	38
TAB. 5-4: pH-WERTE DER BODENSUSPENSIONEN	39
TAB. 5-5: NACH DER BET-METHODE BERECHNETE WERTE FÜR DIE MONOLAGENKAPAZITÄT N_M , DIE SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE A_S UND DEN C-WERT.....	46
TAB. 5-6: MESSBEDINGUNGEN FÜR DIE BESTIMMUNG MIT DER HPLC	50
TAB. 5-7: BET- UND LANGMUIR-KONSTANTEN	53
TAB. 5-8: AUSGEWÄHLTE PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER ANALYTEN.....	62
TAB. 5-9: KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN DER GERADENGLEICHUNGEN	65
TAB. 5-10: SORPTIONSKONSTANTEN DER FREUNDLICH - AUSWERTUNG.....	66
TAB. 5-11: KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN DER LANGMUIR-AUSWERTUNG	68
TAB. 5-12: SORPTIONSKONSTANTEN NACH LANGMUIR.....	69
TAB. 5-13: LÖSLICHKEITEN DER UNTERSUCHTEN SORPTIVE UND DIE DARAUS BERECHNETE MAXIMALE KONZENTRATION IN WASSER	71
TAB. 5-14: KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN DER GERADENGLEICHUNG BERECHNET NACH BET	72
TAB. 5-15: SORPTIONSPARAMETER NACH BET	73
TAB. 5-16: VERGLEICH DER SÄTTIGUNGSKAPAZITÄTEN NACH BET ($N_{MAX,B}$) UND LANGMUIR ($N_{MAX,L}$)	75
TAB. 5-17: KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN DER BET UND LANGMUIR-AUSWERTUNG.....	80
TAB. 5-18: SORPTIONSPARAMETER DER KORNGRÖßENFRAKTIONEN	80
TAB. 5-19: SÄTTIGUNGSKAPAZITÄTEN UND SORPTIONSKONSTANTEN VON 2NPA UND ANILIN AN B43.....	85
TAB. 5-20: MESSBEDINGUNGEN FÜR DIE BESTIMMUNG DES ACETON-GEHALTS	86
TAB. 5-21: DIE EXTRAHIERTEN STOFFMENGEN VON 3AT UND 2NPA AUS DER BODENSÄULE MIT B58.....	89
TAB. 5-22: SÄTTIGUNGSKAPAZITÄTEN VON 3AT UND 2NPA AN B58	89
TAB. 9-1: SORPTIVE MIT CAS-NR., BEZUGSQUELLE, GEFAHRENSYMBOL	106
TAB. 9-2: WASSERGEHALT DER BODENPROBEN	109

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Teilprojekts des Schwerpunktforschungsprogramms der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) mit dem Titel „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sicker- und Grundwasser“ angefertigt. Das Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-SPP) hatte das Ziel, die für das Verhalten im Boden-Wasser-System relevanten Prozesse an verschiedenen Testfeldern zu untersuchen. Diese Prozesse wurden durch verschiedene Faktoren beeinflusst:

- Adsorption/Desorption
- Mobilisierung/Immobilisierung, Komplexierung, Lösung/Fällung
- Redoxprozesse, Bildung und biologischer Abbau organischer Substanz
- Transport in verschiedenen Phasen, Verhalten von Kolloiden.

Dieses Teilprojekt sollte sich mit den organischen anthropogenen Einflüssen beschäftigen und wurde daher dem Testfeld eines ehemaligen Gaswerks in der Nähe von Stuttgart-Gaisburg zugeordnet.

Da die aromatischen Amine in der Industrie weitverbreitete Anwendung finden, besteht großes Interesse an der Untersuchung des Verhaltens im Boden und Wasser. Sie spielen eine wichtige Rolle in vielen industriellen Prozessen (1, 2), z.B. bei der Kunststoffproduktion (3), bei der Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika und Pflanzenschutzmitteln, und werden selbst als Pharmazeutika (4) und im Kosmetikbereich eingesetzt (5). Entsprechend ihrer vielfältigen Verwendung erfolgen Emissionen sowohl aus industriellen als auch kommunalen Abwässern und aus Halden- und Deponie-Sickerwasser in die Umwelt. In der folgenden Abb. 1-1 ist der Eintrag der Schadstoffe in die Umwelt schematisch dargestellt (6).

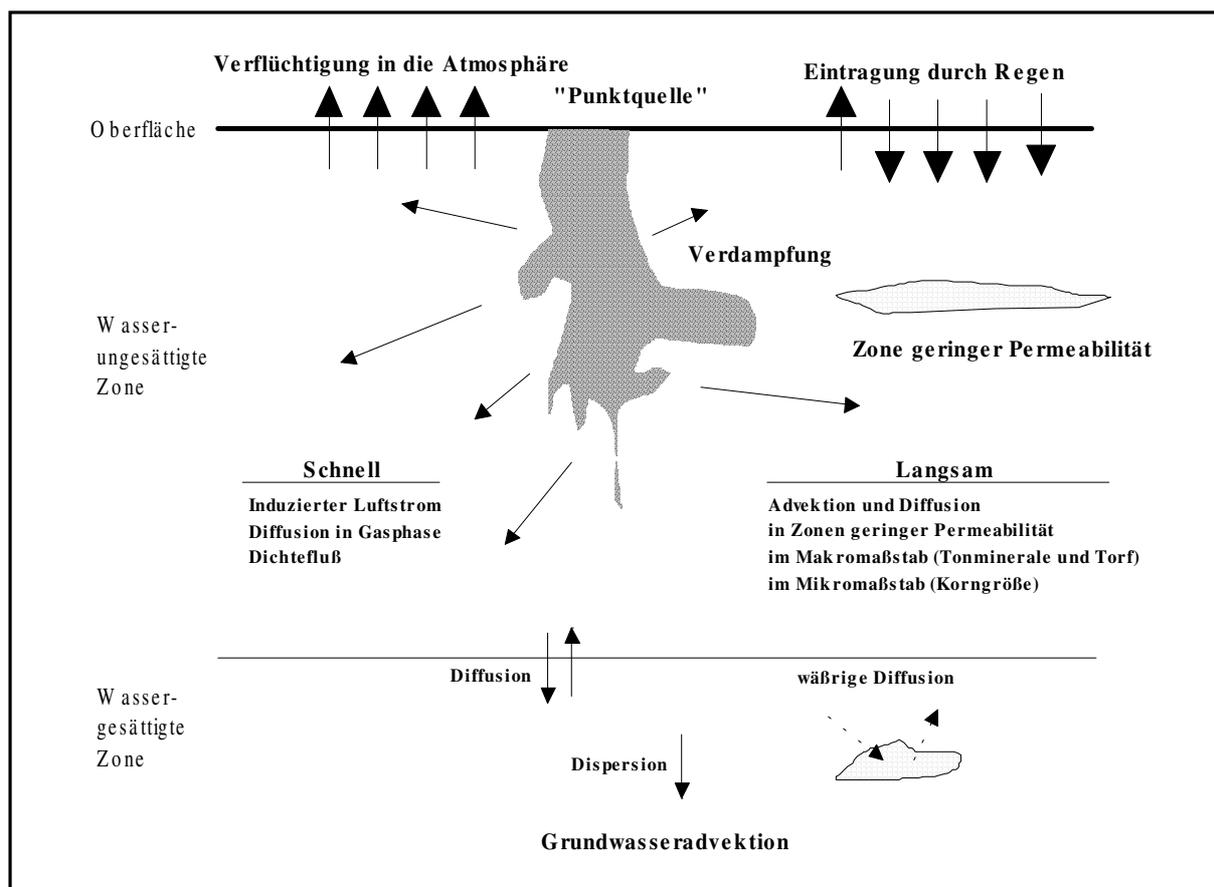


Abb. 1-1: Schematische Darstellung des Eintrags von Schadstoffen in die Umwelt

In der Abbildung sind die verschiedenen Möglichkeiten des Eintrags der Schadstoffe in die Umwelt dargestellt, z.B. durch Punktquellen bereits im Boden vorhandener Verunreinigungen oder durch Regen. Durch verschiedene physikalische Prozesse wie Diffusion und Verdampfung können sich die Schadstoffe im Boden verteilen.

Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften aromatischer Amine kann das Verhalten im Boden-Wasser-System nur schwer eingeschätzt werden. Einerseits sind sie zu Bindungen an die Bodenmatrix befähigt, andererseits sind sie aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit sehr mobil. Welche Auswirkungen dies auf die Belastung von Sicker- und Grundwasser hat, ist weitgehend unbekannt. Da aber eine Vielzahl der industriell hergestellten und eingesetzten Amine nach dem Stand der Forschung als akut toxisch für den Menschen gelten, ist es von großem Interesse, einen Anhaltspunkt für deren Verhalten im Boden-Wasser-System zu finden. Dazu sind Untersuchungen zum Sorptions- und Transportverhalten nötig.

In dieser Arbeit sollten Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von verschiedenen aromatischen Aminen an Bodenproben des Testfeldes durchgeführt werden. Zu Beginn sollten Versuche zur Sorptionskinetik durchgeführt werden. Dies dient zur Bestimmung der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung. Anschließend sollten Sorptionsisothermen von Sorptionen aus wäßriger Lösung aufgenommen werden. Die daraus erhaltenen Erkenntnisse sollten mit weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Amine verglichen werden. Um das Sorptionsverhalten von Aminoverbindungen in Abhängigkeit ihrer funktionellen Gruppen zu untersuchen, kamen verschiedene Konstitutionsisomere bei der Sorption zum Einsatz. Bei der Interpretation der Sorptionsdaten spielt die Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Bodenproben eine wichtige Rolle. Mit Hilfe von Gas-Sorptionsuntersuchungen können Informationen über die spezifische Oberfläche und die Porenstruktur erhalten werden. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Korngrößenverteilung der einzelnen Proben, sowie der Kalkgehalt und der pH-Wert der Bodensuspensionen ermittelt. Durch Sorptionsversuche an den einzelnen Korngrößenfraktionen sollte geklärt werden, welchen Einfluß der Anteil der Korngrößenfraktionen einer Bodenprobe auf das Sorptionsverhalten hat.

Weitergehende Untersuchungen sollten durch Mobilisierungsversuche mit Bodensäulen erfolgen. Anhand eines Vergleiches der erhaltenen Daten aus den Sorptionsversuchen mit den Ergebnissen aus den Mobilisierungsversuchen sollte erörtert werden, inwiefern mit Hilfe von Batch-Versuchen eine Vorhersage zu dem Transportverhalten möglich ist.

2 Untersuchungsgebiet „Testfeld Süd“

2.1 Das Gelände

Bei dem im DFG-Schwerpunktprogramm als Testfeld „Süd“ bezeichneten Gebiet handelt es sich um ein Gaswerksgelände im Bereich des Neckartals in Stuttgart-Gaisburg. Es wird im Südwesten vom Talrand und im Nordosten vom in nordwestlicher Richtung fließenden Neckar begrenzt. Im Süden bildet eine Talstraße die Begrenzung. Das Gelände hat in Nord-Süd-Richtung eine Länge von ca. 650 m und in Ost-West-Richtung eine Ausdehnung von maximal 400 m. Das Gelände ist mit verschiedenen Gebäudekomplexen und Anlagen des Gaswerks der Technischen Werke Stuttgart bebaut.

Die Nutzungsgeschichte des Gaswerks begann im Jahre 1875. Anfänglich wurde zur Gewinnung von Stadtgas die Steinkohleentgasung genutzt. Im 2. Weltkrieg wurde das Gaswerk mehrmals bombardiert, wobei einige Produktionsplätze, u.a. die Teerdestillation und die Benzoldestillation, zerstört wurden. Ab 1956 wurde auf Gasgewinnung aus Schweröl und ab 1964 auf Gasproduktion auf der Basis leichter Mineralölprodukte umgestellt. Aufgrund der Umstellung auf Erdgas wurde die Gasproduktion 1969 eingestellt. Stattdessen wurde im Jahr 1970 ein Flüssigerdgasspeicher gebaut (7).

Da die verschiedenen Kies- und Tonarten einen unterschiedlichen Einfluß auf das Sorptionsverhalten haben, ist es von Interesse, die Zusammensetzung des Bodens zu kennen. Der Untergrund des Gaswerksgeländes wird aus künstlicher Auffüllung zwischen 2 und 3 m Mächtigkeit gebildet. Darunter ist schluffiger, schwach sandiger Auelehm quartärer Talablagerungen, mit einer Mächtigkeit zwischen 2 und 4 m. Ab ca. 5,5 m Tiefe folgt der Neckarkies als quartärer Grundwasserleiter, der eine Mächtigkeit zwischen 3 und 5 m hat. Das Quartär wird von den Tonsteinen des Gipskeupers ab ca. 8 m Tiefe unterlagert. Diese Angaben basieren auf der Auswertung von Schlauchkernbohrungen für die Grundwassermeßstellen B43-B57 (8).

2.2 Untersuchungen von Boden und Wasser

Im Rahmen des Baus des Flüssigerdgasspeichers wurden 1970 bei Aushubarbeiten starke Verunreinigungen festgestellt. Daraufhin wurden seit 1980 mehrere Untersuchungen gestartet, um die geologische sowie hydrogeologische Situation zu klären. Außerdem sollte dadurch das

Ausmaß der Verunreinigungen und eine mögliche Gefährdung der im Norden gelegenen Mineralwasserquellen beurteilt werden können.

In zwei Bohrserien, 1988 und 1990, wurden mehrere Grundwassermeßstellen neu gebaut, um die Schadenszentren und die Schadstoffausbreitung im Grundwasser (Schadstoffahne) zu lokalisieren. Die untersuchten Boden- und Wasserproben wiesen starke gaswerkstypische Belastungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (z.B.: BTXE: Benzol, Toluol, Xylol-Isomere, Ethylbenzol; PAK: polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), Phenolen und Cyaniden auf. Bei den Bohrungen für die Grundwassermeßstellen wurden im Aquifer sogar ölartige Verunreinigungen gefunden.

Die altlastenverdächtigen Flächen wurden für ein Gutachten der Fa. JUNGBAUER + PARTNER (7) kartographiert. Dazu wurden systematisch Betriebsunterlagen und Luftbilder ausgewertet und die altlastenverdächtigen Flächen eingegrenzt. Diese waren die verschiedenen Teilbereiche auf dem Gelände, die für Aufgaben im Produktionsprozeß der Kohleentgasung genutzt wurden. Dazu gehören die Standorte für die Ofenanlagen, Kondensation (Gaskühlung, Teerscheideanlage), Gaswäsche (Ammoniak-, Benzol- und Naphthalinwäsche) sowie die der Ablagerungsgruben für Teer und Ammoniak.

In Abb. 2-1 ist das Testgelände mit den Grundwassermeßstellen skizzenhaft dargestellt. Der Kreis etwa in der Mitte der Abbildung stellt den Flüssigerdgasspeicher dar. Die Hauptströmungsrichtung des Grundwassers ist mit Hilfe eines Pfeils grob angegeben (9). Die Grundwassermeßstellen B1 bis B42, P1 und P2 wurden im Rahmen früherer Untersuchungen eingerichtet. B43-B59 und NT1 wurden für Untersuchungen innerhalb des DFG-Schwerpunktprogramms (DFG-SPP) neu ausgebaut.

Boden- und Wasseruntersuchungen ergaben westlich des Flüssigerdgasspeichers, im Bereich um B50 und B9 (ehemalige Benzoldestillation), östlich des Flüssigerdgasspeichers, im Bereich um B10 und B23 (Ölgrube), südlich des Flüssigerdgasspeichers (Teerdestillation und Kondensation) und im Bereich der früheren Spaltanlage (um B15, B16 und B59 nördlich des heutigen Verwaltungsgebäudes) besonders hohe Belastungen vor allem an BTXE und PAK.

Die hydraulischen Untersuchungen des geologischen Landesamtes von Baden-Württemberg zeigten, daß der Grundwasserzufluß auf das Testfeld von Süden und der Abstrom nordwestlich erfolgt - genau in Richtung der ca. 1 km weiter nordwestlich gelegenen Heilquellen (10). Das Ausmaß der Schadstoffausbreitung (Schadstoffahne) im Grundwasser

konnte noch nicht ausreichend erfaßt werden. Die geologischen Verhältnisse lassen aber vermuten, daß ein Eindringen des schadstoffbelasteten Grundwassers des Kiesaquifers in den tiefer gelegenen Mineralwasseraquifer auszuschließen ist (11).

Innerhalb des DFG-SPP wurden weitere Grundwassermeßstellen ausgebaut und von verschiedenen Arbeitsgruppen regelmäßig Wasseruntersuchungen durchgeführt, um die zeitliche und räumliche Verteilung der Schadstoffe, die sogenannte Schadstofffahne, zu charakterisieren (12-14).

Da bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht geklärt war, ob aromatische Amine auf diesem Testfeld überhaupt eine Rolle spielen, sind dazu Untersuchungen mit den Wasserproben des Geländes durchgeführt worden (15). Die Grundbelastung mit aromatischen Aminen im Grundwasserzustrom war vernachlässigbar gering. Im Abstrom und in Wasserproben, Bohrlöchern auf dem Testfeld entnommen, konnten aromatische Amine in nicht unerheblichen Konzentrationen nachgewiesen werden. In wäßrigen Extrakten einer Teerprobe des Geländes konnten diese ebenfalls nachgewiesen werden. Dies ist eine zusätzliche Absicherung der Herkunft dieser Amine aus der Gaswerksaltlast. Generell wurde zwar eine Verminderung aromatischer Amine im Verlauf des Grundwasserabstroms des Testfelds festgestellt. Innerhalb der vorhandenen Meßstellen aber war keine Abnahme bis unter die Bestimmungsgrenze zu beobachten.

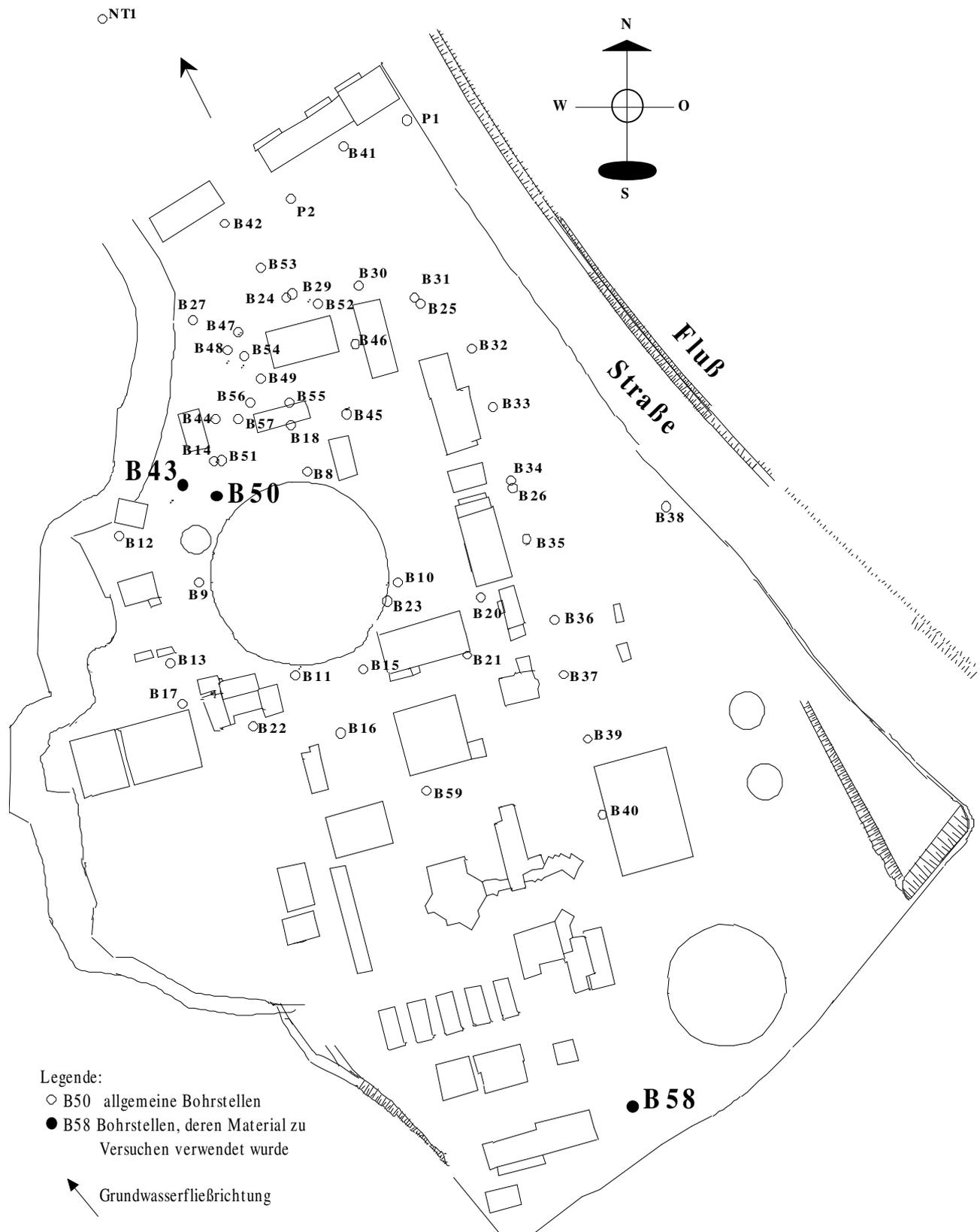


Abb. 2-1: Lageplan der Grundwassermeßstellen auf dem Testfeld

3 Grundlagen der Sorption

Für die Wechselwirkungen von Böden und Sedimenten mit Inhaltsstoffen der benachbarten flüssigen oder gasförmigen Phase können zwei Phänomene beschrieben werden, die Adsorption und die Absorption. Adsorption beschreibt einen Prozeß, in dem die Anreicherung von Substanzen auf die Oberfläche oder Zwischenräume (z.B. fest/flüssig, fest/gas, flüssig/gas) beschränkt ist. Im Gegensatz dazu beschreibt die Absorption einen Prozess, in dem die Lösung auch in den Feststoff eindringt, entsprechend einer Lösung in einem Lösungsmittel (27). Wegen der Heterogenität der Festphase können beide Prozesse stattfinden. Da sie experimentell nicht unterschieden werden können, wird der allgemeinere Begriff Sorption zur Beschreibung von Adsorptions- und Absorptions-Prozessen verwendet.

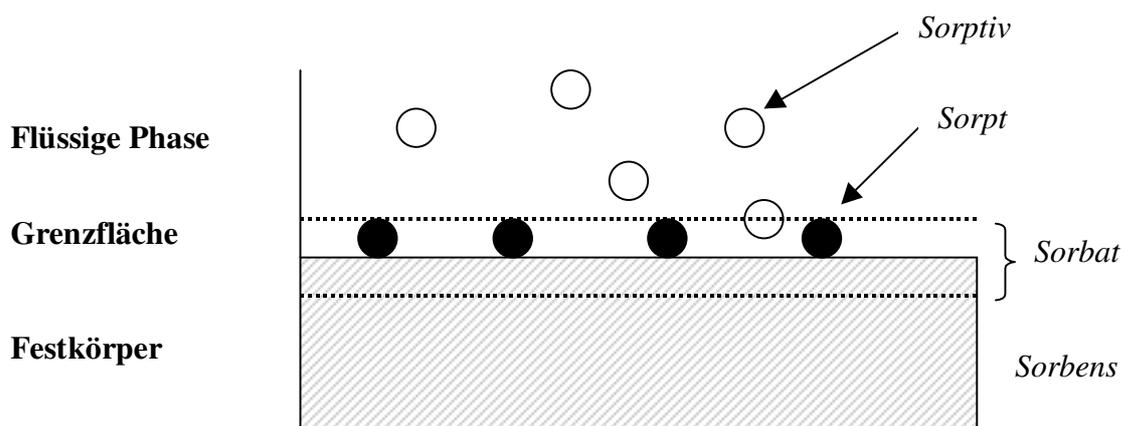
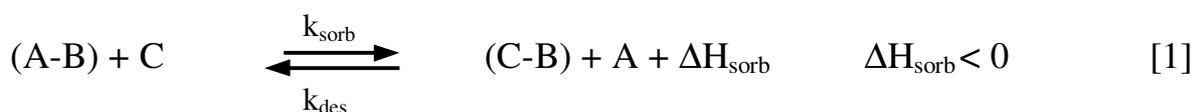


Abb. 3-1: Grundbegriffe der Sorption (16)

Für die Beschreibung dieser Sorptionsprozesse ist die in Abb. 3-1 dargestellte Terminologie üblich. Der sorptionsaktive Feststoff wird als Sorbens bezeichnet. Die Teilchen des zu sorbierenden Stoffes (Sorptiv) werden aus der flüssigen bzw. gasförmigen Phase an die Oberfläche geführt und dort gebunden (Sorpt). Sorbens und Sorpt stellen gemeinsam das Sorbat (den Sorptionskomplex) dar. Die Sorptionsphänomene werden von den besonderen Eigenschaften der Grenzflächen bestimmt. An den Oberflächenzentren des Sorbens sind Wechselwirkungen mit den Inhaltsstoffen der benachbarten flüssigen oder gasförmigen Phase zu beobachten. Die Beschreibung der Prozesse erfolgt auf der Grundlage von thermodynamischen, kinetischen und dynamischen Untersuchungen zur Verteilung des Sorptivs zwischen den koexistierenden Phasen. Dabei stellt sich ein temperaturabhängiges

Gleichgewicht der Konzentration in der flüssigen bzw. Gasphase und an der Sorbensoberfläche ein.



Wie man an der Reaktionsgleichung [1] erkennen kann, handelt es sich bei der Sorption um einen exothermen Vorgang: Man kann hierbei je nach Stärke der Sorption zwischen der Physisorption und der Chemisorption unterscheiden. Die Physisorption beruht auf Van der Waals-, Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Sorptiv (6). Diese Wechselwirkungen sind zwar schwach, wirken aber über relativ große Entfernungen. Es können sich außerdem mehrere reversibel sorbierte Schichten ausbilden. Die bei der Sorption frei werdende Energie hat in etwa die gleiche Größenordnung wie die Kondensationsenthalpie (4-8 kJ/mol). Bei der Chemisorption hingegen werden die Teilchen oft ionisch oder kovalent und damit meist irreversibel an die Oberfläche gebunden. Daher ist bei der Chemisorption meist nur die Ausbildung einer Monoschicht zu beobachten. Die Energie, die pro sorbiertes Molekül frei wird, ist allerdings um ein Vielfaches größer als die der Physisorption. Die Übergänge zwischen Chemisorption und Physisorption sind fließend. In den Mischformen sind z.B. auf der chemisorbierten Schicht weitere weniger stark gebundene Teilchen anzutreffen (17).

3.1 Sorption aus wäßriger Lösung

Die Triebkraft für Sorptionen aus wäßrigen Lösungen ist der Entropiegewinn. Wenn Substanzen in Wasser gelöst werden, werden sie von einer Hydrathülle umgeben. Die Ordnung der Wassermoleküle nimmt zu und dadurch sinkt die Entropie. Bei der Sorption der gelösten Substanzen steigt die Unordnung im System wieder an und somit nimmt auch die Entropie wieder zu. Jedes Sorptionsgleichgewicht wird durch die Sorptivkonzentration, die sorbierte Stoffmenge und die Temperatur eindeutig charakterisiert. Dieses kann experimentell bestimmt und mathematisch als Sorptionsisotherme beschrieben werden. Die Isotherme beschreibt die Abhängigkeit der sorbierten Stoffmenge von der Gleichgewichtskonzentration. Die Lage des Sorptionsgleichgewichts hängt von der Stärke der Sorptiv-Sorbens-Wechselwirkungen ab. Für ein gegebenes System mit nur einer sorbierbaren Komponente kann die Gleichgewichtslage ganz allgemein durch die Größen Sorptivkonzentration c , sorbierte Stoffmenge n_{sorb} und die Temperatur T beschrieben werden.

$$n_{\text{sorb}} = f(c, T) \quad [2]$$

Im allgemeinen ist es üblich, die Temperatur als konstante Größe vorzugeben, wodurch sich die Gleichung [2] vereinfacht zu:

$$n_{\text{sorb}} = f(c) \quad T = \text{konst.} \quad [3]$$

Die Ermittlung dieser Sorptionsisotherme erfolgt in der Regel in Batch-Versuchen: Eine genau abgewogene Menge Sorbens wird mit einer Lösung eines Sorptivs bekannter Konzentration versetzt. Die erhaltene Suspension wird über einen bestimmten Zeitraum geschüttelt. Anschließend wird die in Lösung verbliebene Gleichgewichtskonzentration bestimmt und dagegen die sorbierte Stoffmenge, errechnet aus der Differenz der Ausgangs- und der Gleichgewichts-konzentration, aufgetragen.

Den meisten in der Literatur beschriebenen Sorptionsisothermen liegt eine Physisorption zugrunde. Sie lassen sich in verschiedene Typen einordnen. Von OSTWALD und DE IZAGUIRRE (18) stammt die vermutlich erste Klassifizierung von Isothermen für Sorptionen aus wässrigen Lösungen. BRUNAUER, EMMETT und TELLER (19) definierten später 5 Typen von Isothermen für die Sorptionen aus der Gasphase. Von GILES et al. (20) wurden 1960 eine überarbeitete Klassifizierung von Sorptionsisothermen für die Sorption organischer Verbindungen aus Lösungen vorgestellt. Abhängig von der Steigung der Kurve zu Beginn der Sorption erfolgt die Einteilung der Isothermen in 4 Hauptgruppen (S, L, H und C, Abb. 3-2)

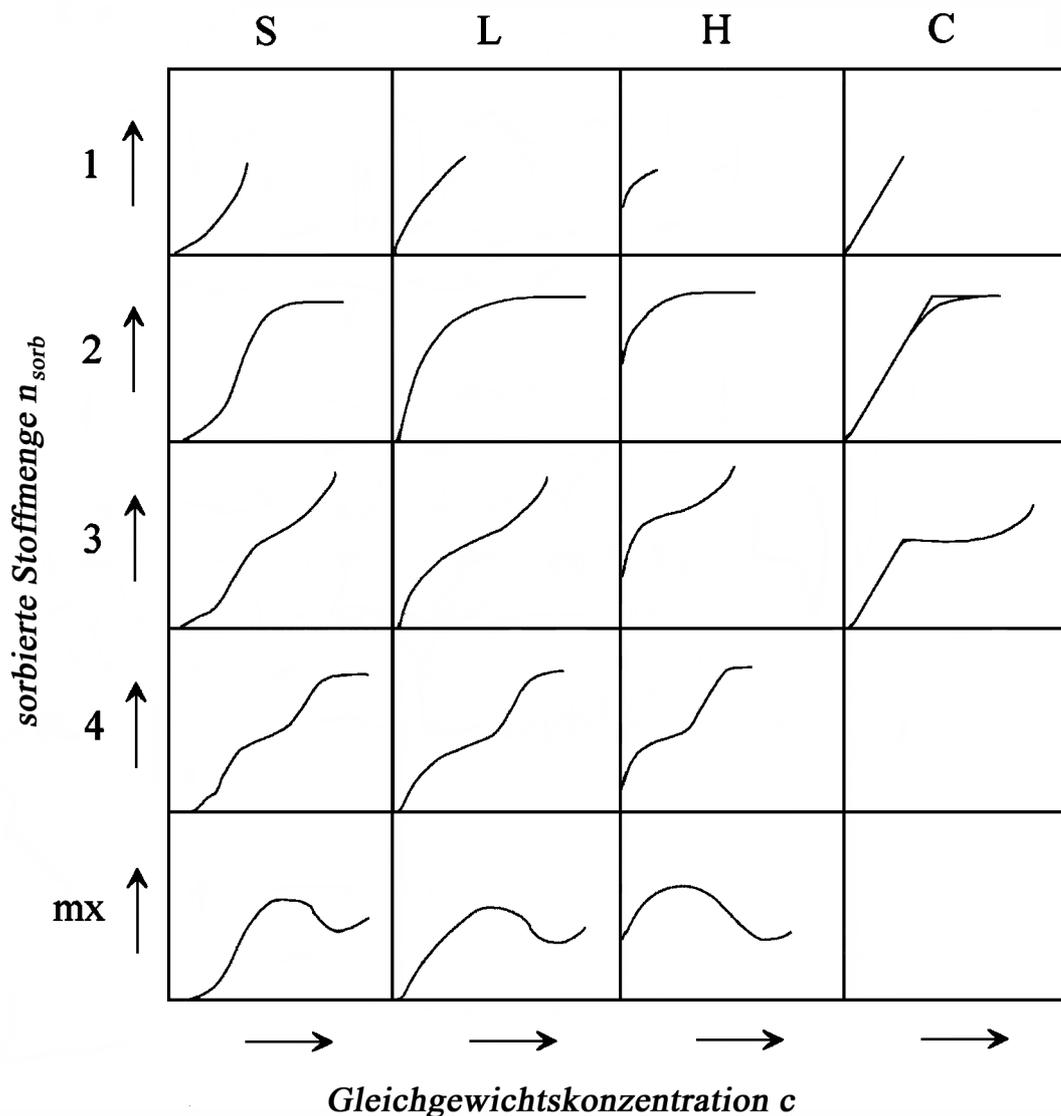


Abb. 3-2: Klassifizierung von Sorptionsisothermen nach GILES et al. (20) (Einteilung in die Hauptgruppen S, L, H und C, sowie die Untergruppen 1, 2, 3, 4, mx)

Die verschiedenen Gruppen lassen sich, wie folgt, beschreiben:

S- Isothermen: „Shape“-Isothermen

Mit steigender Konzentration geht die Sorption leichter vonstatten. Dieses Phänomen tritt auf bei Molekülen mit einer moderaten Anziehung zueinander und einer vertikalen Orientierung der Moleküle an den funktionellen Gruppen der Oberfläche.

- L- Isothermen: Normale oder „Langmuir“-Isothermen
Die Sorption wird bei zunehmender Konzentration durch Wechselwirkungen mit bereits sorbierten Molekülen energetisch ungünstiger und die Moleküle sind hier überwiegend horizontal auf der Oberfläche orientiert.
- H- Isothermen: „High Affinity“-Isothermen
Alle zur Verfügung stehenden Moleküle werden sofort sorbiert, woher auch die vertikale Form des Anstiegs der Isotherme resultiert. Die Moleküle werden oft in Form von Mizellen oder Polymeren sorbiert.
- C- Isothermen: „Constant Partition“-Isothermen
Es ist eine konstante Verteilung des Sorptivs zwischen den Phasen zu beobachten. Dies ist der Fall, wenn die Inhaltsstoffe besser in die Poren eindringen können als das Lösungsmittel und es somit zu einer Aufweitung der Poren kommt.

Diese vier Hauptgruppen werden abhängig von dem weiteren Verlauf der Isothermen und dem Auftreten von Plateaus in die Untergruppen eingeteilt. Besitzen die noch in der Lösung befindlichen Moleküle eine geringere Affinität zur gebildeten Monoschicht als zum Lösungsmittel, dann ist ein langes Plateau zu beobachten. Wenn eine hohe Anziehungskraft von der Monoschicht ausgeht, dann steigt die Isotherme beständig an, besitzt kein Plateau und es kommt schnell zur Ausbildung weiterer Schichten.

Bei der Sorption aus wässriger Lösung findet man meist Isothermen des L-Typs, seltener den S- und C-Typ.

Für die verschiedenen Sorptionsvorgänge und die zugehörigen Sorptionsisothermen gibt es noch keine universell einsetzbare Isothermengleichung. Daher sollen in dieser Arbeit verschiedene Modelle verwendet und die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen werden.

3.1.1 Die HENRY-Isotherme

Die einfachste Beschreibung eines Isothermenverlaufs kann über eine Einparameter-Isotherme erfolgen. Bei der HENRY-Isotherme wird der Grenzfall einer linearen Beziehung zwischen Beladung n_{sorb} und Konzentration c angenommen. Diese Gleichung ist ein thermodynamisch geforderter Grenzfall des Isothermenverlaufs bei kleinen Konzentrationen.

$$n_{sorb} = k_H \cdot c \quad [4]$$

k_H = HENRY-Koeffizient

Der andere Grenzfall ist die irreversible oder auch waagerechte Isotherme.

$$n_{sorb} = \text{const.} \quad [5]$$

Sie beschreibt einen konzentrationsunabhängigen Beladungsverlauf, wie er für den oft beobachteten Sättigungsbereich von Isothermen typisch ist.

Beide Isothermengleichungen werden aufgrund ihrer einfachen Struktur häufig für die Interpretation von Kinetik- und Dynamikmodellen verwendet, können aber in den meisten Fällen Isothermen über größere Konzentrationsbereiche nicht wiedergeben.

3.1.2 Die FREUNDLICH-Isotherme

Die FREUNDLICH-Isotherme ist rein empirischer Natur. Sie wurde aufgrund des beobachteten logarithmischen Zusammenhangs zwischen der sorbierten Stoffmenge n_{sorb} pro Gramm Sorbens und der in der überstehenden Lösung bestimmten Gleichgewichtskonzentration c_{eq} entwickelt (21).

$$n_{sorb} = K \cdot c_{eq}^{1/n} \quad [6]$$

Durch Logarithmieren der Exponentialfunktion wird eine Geradengleichung erhalten, mit der die Ermittlung der Konstanten K und n durch lineare Regressionsanalyse möglich ist.

$$n_{sorb} = \log K + \frac{1}{n} \log c_{eq} \quad [7]$$

Die Konstanten können durch Entlogarithmieren des Achsenabschnittes und Bildung des reziproken Werts der Steigung aus der erhaltenen Geradengleichung ermittelt werden.

Da die Sorptionswärme mit steigender Beladung logarithmisch abnimmt, ist die FREUNDLICH-Isotherme in der Lage, auch die Sorption an einer energetisch heterogenen Oberfläche zu beschreiben. Allerdings wird nicht berücksichtigt, daß in der Praxis bei steigender

Gleichgewichtskonzentration eine Maximalbelegung der Oberfläche auftritt. Dies führt bei hohen Konzentrationen zu einer starken Überbewertung der Sorption, denn laut der FREUNDLICH-Isotherme weist die Oberfläche dann unendlich viele Sorptionsplätze auf. Sie ist somit nicht in der Lage, das Sättigungsphänomen zu beschreiben.

Bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen geht die FREUNDLICH-Gleichung nicht in die HENRY-Gleichung über. Die FREUNDLICH-Isotherme geht auch bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen von einem exponentiellen Anstieg aus, während hier aber meist ein linearer Zusammenhang zu beobachten ist. Zur Auswertung der Isothermen im mittleren Konzentrationsbereich ist die FREUNDLICH-Gleichung aber wegen ihrer einfachen Handhabung sehr gut geeignet.

3.1.3 Die LANGMUIR-Isotherme

Eine weitere wichtige Zweiparameter-Gleichung zur Beschreibung von Sorptionsphänomenen von Gasen an Festkörpern wurde von LANGMUIR (22) entwickelt.

$$\Theta = \frac{(k \cdot p)}{(1 + k \cdot p)} \quad [8]$$

$$\Theta = \text{Belegung} \left(\frac{\text{Anzahl der besetzten Sorptionsplätze}}{\text{Anzahl der unbesetzten Sorptionsplätze}} \right)$$

k = Konstante des Systems ($k = k_{\text{Sorp}}/k_{\text{Des}}$)

p = Partialdruck

Bei Anwendung der Gl. 8 auf ein System, in dem monomolekulare Sorption zu beobachten ist, sollte sich eine Gerade ergeben. Dies ist aber nur bei einer homogenen Oberfläche der Fall, wo die Sorptionsenergie k vom Belegungsgrad unabhängig ist und damit über den gesamten Konzentrationsbereich konstant bleibt. Daher müssen bei der LANGMUIRSchen Theorie einige Annahmen gemacht werden (22,23):

- 1) Einmal sorbierte Teilchen bleiben unverändert an dieser Stelle.
- 2) Es wird nur ein Teilchen pro Sorptionsstelle sorbiert, und es kann somit nur zur Ausbildung einer Monoschicht kommen.
- 3) Die Bindung eines Moleküls an eine Sorptionsstelle hängt nicht von der Besetzung benachbarter Stellen ab, d.h. zwischen benachbarten Molekülen gibt es keine Wechselwirkungen.

- 4) Der Betrag der Sorptionsenergie ist an allen Stellen gleich.
- 5) Zwischen den sorbierten Teilchen und der koexistierenden Phase herrscht ein Gleichgewicht.

Diese Voraussetzungen sind bei realen Systemen selten erfüllt, denn oft ist die Sorptionsenergie vom Belegungsgrad abhängig. Für die Anwendbarkeit der LANGMUIR-Isotherme auf die Sorption von Inhaltsstoffen aus der flüssigen Phase an feste Sorbentien ist es daher wichtig zu wissen, welche Faktoren die Sorptionsenergie k zu einer Konstante machen.

BRUNAUER et al. (24) erkannten, daß die wichtigste Komponente, die in die Konstante k eingeht, die Sorptionswärme ist. Da bei den meisten Oberflächen davon ausgegangen werden kann, daß die Energieverteilung heterogen ist, werden zu Beginn der Sorption, also bei einer geringen Belegung der Oberfläche, erst die Bindungsplätze mit der höchsten Energie besetzt. Je dichter aber die Belegung der Oberfläche ist, desto größer wird auch der Einfluß der lateralen Wechselwirkungen auf die Sorptionswärme. Diese beiden gegenläufigen Effekte können sich kompensieren, so daß für alle Bindungsstellen die annähernd gleiche Sorptionswärme resultiert.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die LANGMUIR-Isotherme auch auf heterogene Systeme anwendbar ist. Es ergibt sich die folgende Gleichung:

$$n_{sorb} = \frac{N_{max,L} \cdot c \cdot k_L}{1 + k_L \cdot c} \quad [9]$$

- n_{sorb} = sorbierte Stoffmenge pro Gramm Sorbens
 c = Gleichgewichtskonzentration in der überstehenden Lösung
 k_L = Sorptionskonstante
 $N_{max,L}$ = Sättigungskapazität

Die Konstante $N_{max,L}$ gibt die Stoffmenge Sorbat an, die bei unendlich großer Gleichgewichtskonzentration pro Einheit Sorbens gebunden werden kann. Sie ist also ein Maß für die Anzahl an Bindungsplätzen, die am Sorbens zur Verfügung stehen und wird daher auch als Sättigungskapazität bezeichnet. Die Konstante k_L ist ein Maß für die Affinität des Sorbates zum Sorbens.

Durch Linearisierung der Gl. 9 wird folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{c}{n_{sorb}} = \frac{c}{N_{max,L}} + \frac{1}{N_{max,L} \cdot k_L} \quad [10]$$

Durch Auftragung von c/n_{sorb} gegen c und anschließende lineare Regressionsanalyse können mit der erhaltenen Geradengleichung aus dem Achsenabschnitt und der Steigung die Konstanten k_L und $N_{max,L}$ berechnet werden.

Im Unterschied zur FREUNDLICH-Isotherme geht die LANGMUIR-Isotherme bei niedrigen Konzentrationen in die HENRY-Gleichung über und weist bei hohen Konzentrationen eine Maximalbeladung auf. Die LANGMUIR-Gleichung ist also zur Beschreibung von Sorptionen aus flüssiger Phase an feste Sorbentien gut geeignet.

3.1.4 Die BET-Isotherme

Das theoretische Modell von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) (24) erweitert den LANGMUIRSchen Ansatz um die Annahme, daß Mehrfachbelegungen möglich sind. Allerdings müssen diese nicht über die gesamte Oberfläche gleichmäßig verteilt sein. Es können auch energetisch sehr ungünstige Regionen vorkommen, an denen keine Sorption stattfindet. Es wird vorausgesetzt, daß die Sorptionswärme der ersten Sorbatschicht größer ist als die der folgenden Schichten. Die folgenden Schichten sind sich in ihren Sorptionswärmen gleich. KAHLER-JENETT (25) weist darauf hin, daß die Einteilung der Sorbatschichten nicht primär nach ihrer Nähe zum Sorbens erfolgt, sondern nach den Unterschieden in den Bindungsenergien.

Die von BRUNAUER, EMMETT und TELLER entwickelte Gleichung lautet:

$$n_{sorb} = \frac{N_{max,B} \cdot k_B \cdot p}{(1-p)} \cdot \frac{[1 - (u+1) \cdot p^u + u \cdot p^{u-1}]}{[1 + (k_B - 1) \cdot p - k_B \cdot p^{u+1}]} \quad [11]$$

n_{sorb} = sorbierte Stoffmenge pro Gramm Sorbens

p = relativer Druck

u = Anzahl der sorbierten Schichten

$N_{max,B}$ = Monolagenkapazität

k_B = Sorptionskonstante

Die Gl. 11 wird auch als BET-3-Parametergleichung bezeichnet. Die Berechnung der Sorptionskonstante und der Monolagenkapazität ist nur mit einer nichtlinearen

Regressionsanalyse möglich. Durch Beschreibung von Grenzfällen wird eine Vereinfachung der Gl. 11 erreicht. Wenn nur eine Monoschicht ausgebildet wird, dann ist $u = 1$ und es kann die Langmuir-Isotherme zur Beschreibung verwendet werden. Geht man allerdings von der Ausbildung unendlicher vieler Schichten ($u \rightarrow \infty$) aus, so geht Gl. 11 in eine 2-Parametergleichung über:

$$\frac{n_{sorb}}{N_{max,B}} = \frac{k_B \cdot p}{(1-p) \cdot (1-p + k_B \cdot p)} \quad [12]$$

Durch Anwendung dieser Gleichung auf das System flüssig-fest und anschließende Linearisierung ergibt sich folgende Form der Gleichung:

$$\frac{c}{n_{sorb} \cdot (c_s - c)} = \frac{1}{k_B \cdot N_{max,B}} + \frac{(k_B - 1) \cdot c}{N_{max,B} \cdot k_B \cdot c_s} \quad [13]$$

c_s = maximale Konzentration des Analyten in Wasser

c = Gleichgewichtskonzentration in der überstehenden Lösung

Durch Auftragung von $c/[n_{sorb} \cdot (c - c_s)]$ gegen c/c_s und anschließende lineare Regressionsanalyse kann aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der erhaltenen Geradengleichung die Monolagenkapazität und die Sorptionskonstante ermittelt werden.

3.1.5 Sorptionskinetik

Die Kenntnis der Sorptionsgeschwindigkeit, also der Sorptionskinetik, bildet die Grundlage für die Bemessung der Kontaktzeit bei den Sorptionsversuchen. Die Sorptionsgleichgewichte stellen sich nicht spontan ein. Dem Stoffübergang aus der Lösung an die Sorptionszentren der inneren Oberfläche stehen Transportwiderstände am Kornrand und im Korninneren entgegen. Die Art und Größe dieser Widerstände bestimmen die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung. Der zeitliche Ablauf eines Sorptionsprozesses wird durch vier verschiedene Teilschritte charakterisiert:

1. Transport des Sorptivs aus der flüssigen Phase an den Rand eines Grenzfilms um das Sorbenskorn.

2. Transport durch den Grenzfilm an den äußeren Rand des Sorbenskorns (Filmdiffusion).
3. Transport in das Sorbensinnere (Korndiffusion) durch Diffusion in der Porenflüssigkeit (Porendiffusion) und/oder Diffusion im sorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche (Oberflächendiffusion).
4. Energetische Wechselwirkungen der Sorptivteilchen mit den aktiven Zentren der eigentlichen Sorbensoberfläche.

Da die Teilschritte 1 und 4 vergleichsweise schnell ablaufen, sind die geschwindigkeitsbestimmenden Transportmechanismen die Filmdiffusion, die Porendiffusion, die Oberflächendiffusion sowie eine Kombination aus diesen. Der Unterschied zwischen der Film- und Korndiffusion besteht in der Beeinflussungsmöglichkeit. Die Filmdiffusion ist abhängig von den hydrodynamischen Bedingungen. Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit führt zu einer Verringerung der Grenzfilmstärke. Dadurch wird eine Beschleunigung der Filmdiffusion erreicht. Die Korndiffusion hingegen ist im allgemeinen von diesen Bedingungen unabhängig.

Der Stofftransport im Sorbenskorn erfolgt im allgemeinen parallel durch Poren- und Oberflächendiffusion, die Anteile sind jedoch nur schwer zu trennen. Zur Vereinfachung der Beschreibung kinetischer Vorgänge wird deshalb oft nur ein Mechanismus als dominierend angenommen. Die meisten Sorptionsprozesse aus wässrigen Lösungen lassen sich gut nach dem Mechanismus der Oberflächendiffusion beschreiben (26).

3.2 Mobilisierungsversuche

Erkenntnisse zum Sorptionsverhalten sind von entscheidender Bedeutung für die Einschätzung der Grundwassergefährdung durch aromatische Amine. Durch die Durchführung von Mobilisierungsversuchen und die Kenntnis der Transportmechanismen ist eine Vorhersage des Stofftransports im Boden möglich. Langsame, durch Diffusion limitierte Sorption und Desorption haben einen großen Einfluß auf den Schadstofftransport in das Grundwasser und die Effektivität von Rückhaltetechniken mithilfe von Böden (27). In Feldexperimenten wurde herausgefunden, daß die Verzögerung mit länger werdender Wanderungsstrecke zunimmt. Dies kann der langsamen Diffusion in den Zwischenräumen zugeschrieben werden. Außerdem kann beobachtet werden, daß nach einer ersten schnellen Abnahme der Konzentration der Schadstoffe in Lösung eine weitere Sorption nur sehr

langsam stattfindet. Auch Unterschiede im Wassergehalt des Bodens haben keinen Effekt auf die Abnahme der Schadstoffkonzentration über die Wanderungsstrecke. Das bedeutet, daß die Diffusion innerhalb wassergefüllter Poren den allgemeinen Massentransport limitiert. Da die wäßrige Diffusion ein sehr langsamer Prozeß ist, kann die Dekontamination von verseuchten Böden und Aquifern nur sehr schwer in einem vernünftigen Zeitrahmen erfolgen. Die generelle Schlußfolgerung aus diesen Überlegungen ist, daß die Diffusion den gesamten Massentransport zwischen der mobilen und immobilen Phase beeinflusst und oft sogar kontrolliert. In der folgenden Abbildung wird ein Schema des diffusiven Massentransports für Aufnahme und Abgabe eines Sorptivs in einem natürlichen porösen Medium dargestellt.

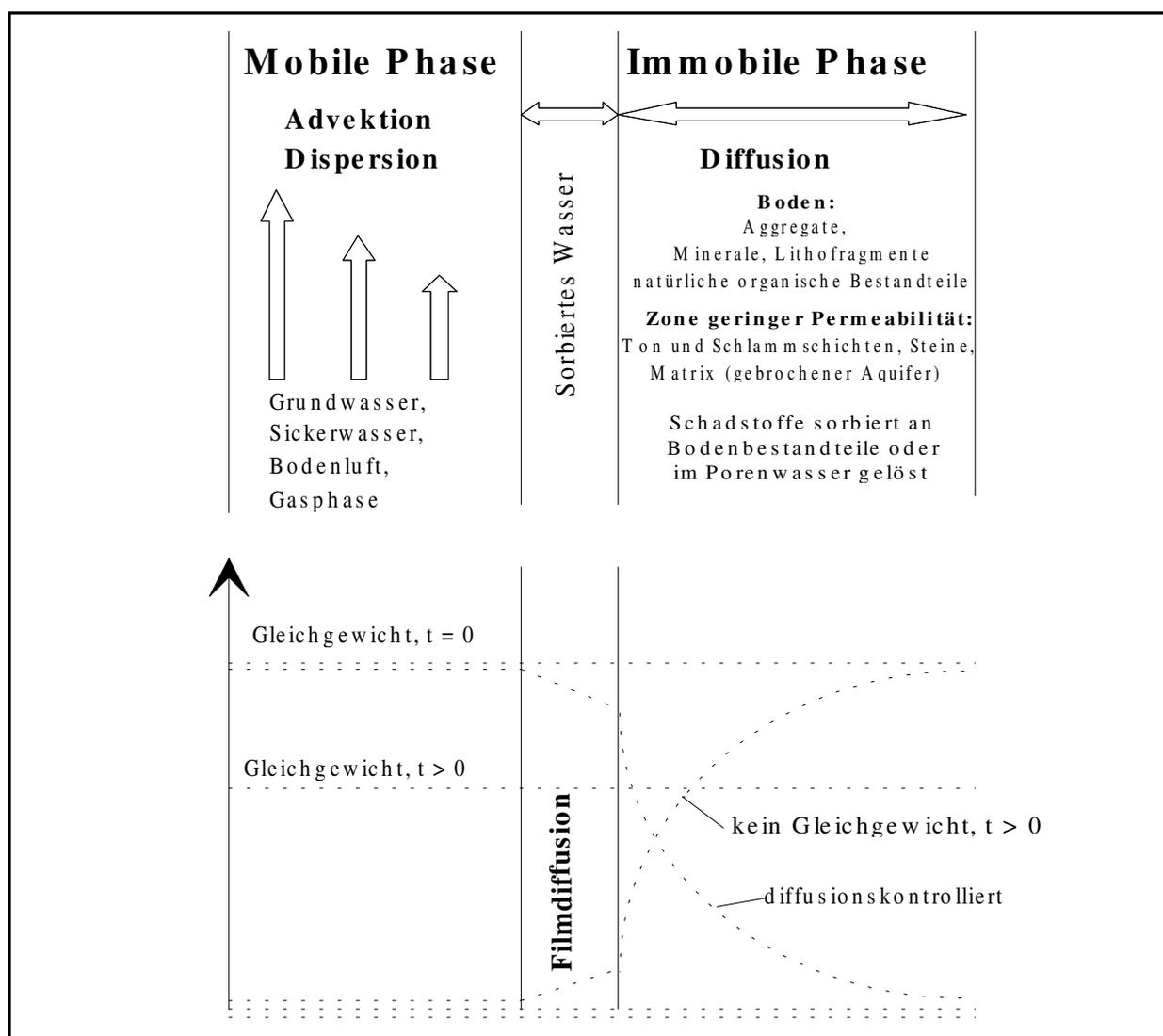


Abb. 3-3: Schematische Darstellung des Transports von Schadstoffen in den oberen Bodenschichten

Die immobile Phase setzt sich aus den Bodenbestandteilen inklusive des stehenden Wassers (sorbiertes Wasser sowie Wasser in den Kapillaren) zusammen. Bei Betrachtung des Systems in größeren Dimensionen können die Zonen der geringen Permeabilität als immobile Phase angesehen werden.

Die Diffusion durch das stehende Wasser (Filmdiffusion) (s. Abb. 3-3), hängt von den hydrodynamischen Bedingungen ab. Bei hohen Flußraten ist sie vernachlässigbar, verglichen mit der Porendiffusion in der Matrix oder den Partikeln (28). Der Massentransfer hängt dann stark von der Diffusion in den unregelmäßigen Poren der Sedimentschichten, Steinen, Zwischenräumen im Sand und Kies und den natürlichen Bodenbestandteilen ab. Dies ist in der Abbildung 3-4 dargestellt.

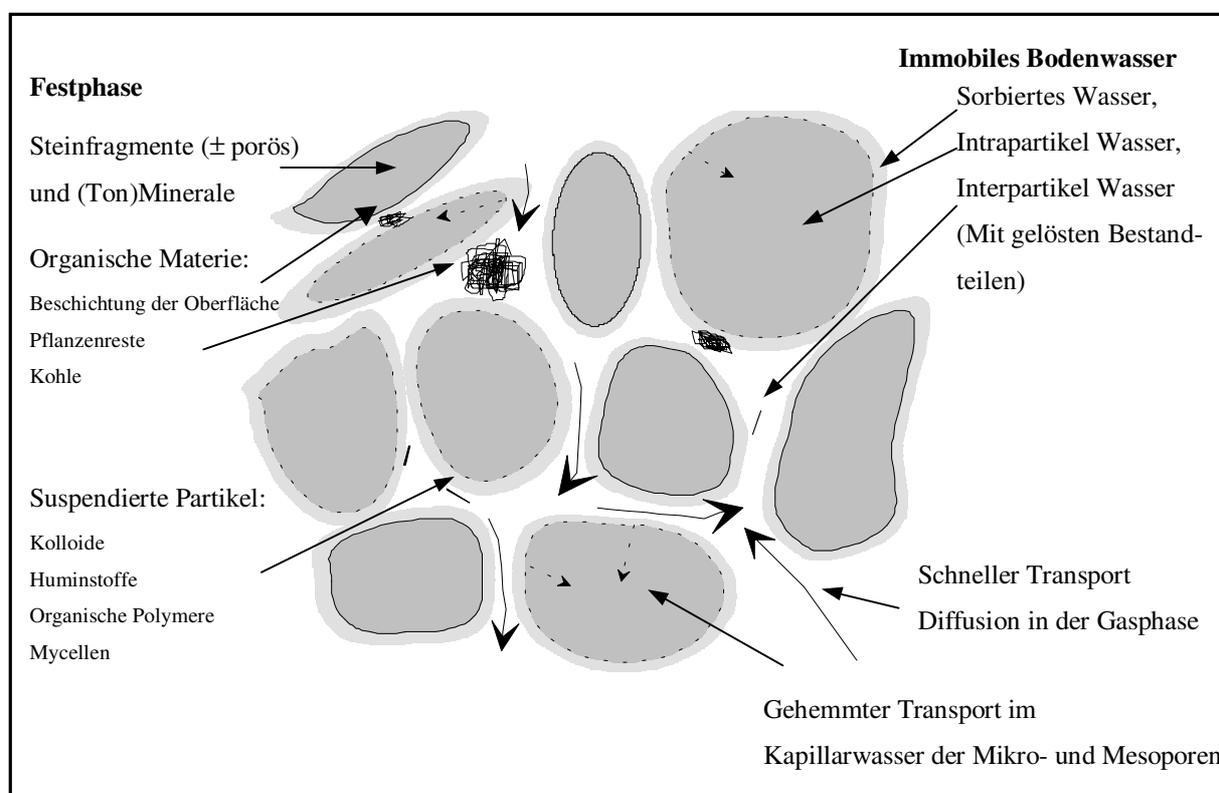


Abb. 3-4: Transportmechanismus im Korngrößenmaßstab

Die Sorptions/Desorptionsrate ist daher durch den diffusiven Transport der Schadstoffe zu den Sorptionsstellen limitiert. Der eigentliche Prozeß der Sorption bzw. Desorption eines Moleküls an der Bindungsstelle ist viel schneller als der Transport zu dieser Stelle. Eine Simulation der Verhältnisse und damit eine mögliche Vorhersage des Verhaltens von Schadstoffen im Boden/Wasser-System ist z.B. durch Mobilisierungsversuche mithilfe von Bodensäulen möglich. Dazu wird eine ungestörte Bodenprobe entnommen, mit Schadstoffen

dotiert und anschließend wird der Boden in der Säule mit einem ausgewählten Elutionsmittel beregnet. Aufgrund der ermittelten Durchbruchkurven des Analyten kann das Transportverhalten der gewählten Substanz beobachtet und mit den aus den Batch-Versuchen ermittelten Sorptionskonstanten verglichen werden.

3.3 Gas-Sorptionsuntersuchungen

Gas-Sorptionsuntersuchungen dienen im allgemeinen zur Charakterisierung der Oberfläche von Sorbentien. Die äußere Oberfläche bestimmt maßgeblich die Geschwindigkeit des äußeren Stofftransports. Sorbentien werden außerdem durch Poren unterschiedlicher Gestalt und Größe charakterisiert (Zylinderporen, Schlitzporen usw.), diese bilden zusammen die sorptionsaktive innere Oberfläche. Diese ist um ein vielfaches größer als die äußere Oberfläche. Die innere Oberfläche kann durch Bestimmung von Gas-Sorptionsisothermen ermittelt werden, allerdings ist diese, auch spezifische Oberfläche genannt, nicht allein für die aus den Batch-Versuchen ermittelte Sorptionskapazität verantwortlich. Weitere Sorptionsfaktoren sind die Gruppen auf den Oberflächen und die Wechselwirkungen, die von diesen mit den Sorptiven eingegangen werden können. Die Aussagekraft der ermittelten Isothermen sollte also nicht überschätzt werden.

Durch Gas-Sorptionsuntersuchungen können außerdem Informationen über die Porengrößenverteilung gewonnen werden. Abhängig von ihrem Durchmesser werden die Poren gemäß IUPAC in drei Gruppen unterteilt (29):

1. Makroporen mit einem Durchmesser > 50 nm
2. Mesoporen mit einem Durchmesser zwischen 2-50 nm
3. Mikroporen mit einem Durchmesser < 2 nm

Die Unterscheidung der verschiedenen Poren ist von Bedeutung, da sie unterschiedliche Sorptionseigenschaften besitzen. Bei Gas-Sorptionsuntersuchungen werden die Mikroporen aufgrund ihrer günstigen Energieverteilung zuerst vollständig gefüllt, bevor die restliche Oberfläche mit einer Monoschicht des Sorptivmaterials belegt wird. So kann bei den Untersuchungen der Eindruck gewonnen werden, daß das gesamte Mikroporenvolumen einen Teil der spezifischen Oberfläche darstellt. Dies führt zu einer Überbewertung der Sorptionskapazität in der Monoschicht.

Die Sorption in den Mesoporen erfolgt nach verschiedenen Mechanismen. Es wird sowohl Mono- bzw. Multischichtadsorption als auch Kapillarkondensation beobachtet.

Die Makroporen verhalten sich aufgrund ihrer Struktur genauso wie die nicht poröse Oberfläche. In den folgenden Kapiteln werden die verschiedenen Aspekte der Gas-Sorptionsuntersuchungen vorgestellt.

3.3.1 Sorptionsisothermen

Bei der Auswertung der Gas-Sorptionsuntersuchungen wird das sorbierte Volumen bzw. die sorbierte Stoffmenge gegen den relativen Druck p/p^0 aufgetragen, wobei p^0 der Sättigungsdruck ist. Daraus ergeben sich Sorptionsisothermen, die von der am Sorbens gegebenen Porengrößenverteilung abhängig sind (30). Auch die Isothermen der Gas-Sorption werden in verschiedene Typen eingeteilt, die einen ersten Aufschluss über die Beschaffenheit der Oberfläche geben können.

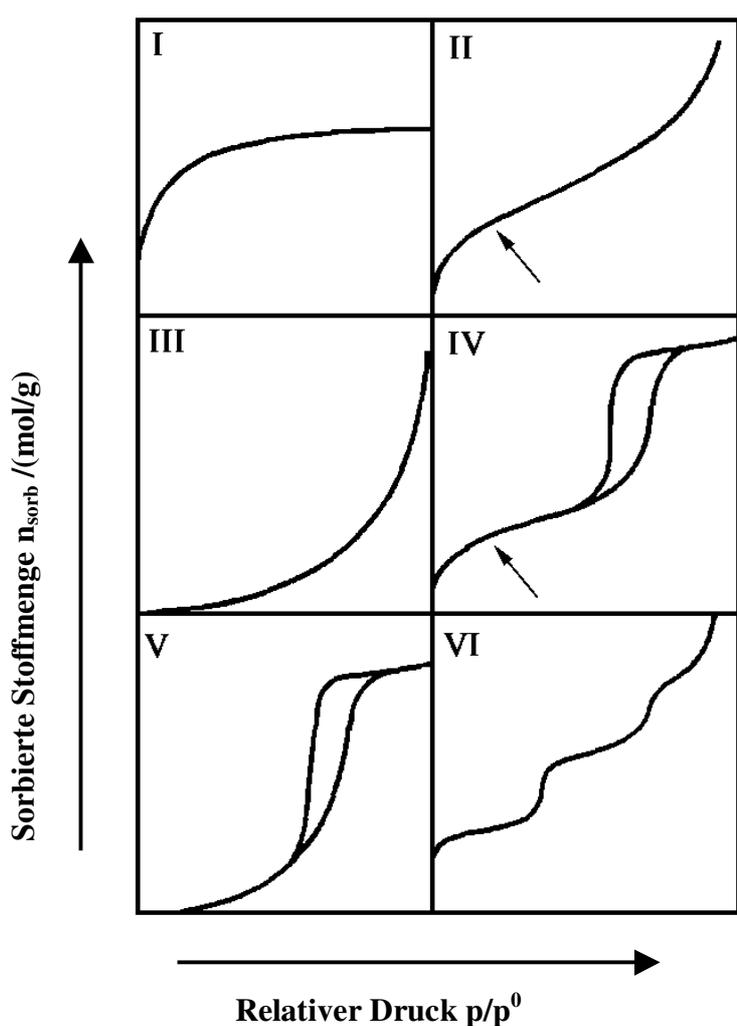


Abb. 3-5: Einteilung von Gas-Sorptionsisothermen nach SING et al. (29)

Die verschiedenen Typen und deren Aussagen werden im folgenden erläutert.

Die reversible Typ I Isotherme ist konkav zur p/p^0 Achse und erreicht einen Maximalwert bei $p/p^0 \rightarrow 1$. Diese Form der Isotherme ist bei mikroporösen Substanzen zu beobachten, die eine relativ geringe äußere Oberfläche haben. Die mögliche Aufnahme an Sorptiv ist eher durch das erreichbare Mikroporenvolumen begrenzt als durch die innere Oberfläche.

Die Isotherme des Typs II ist ebenfalls reversibel. Sie ist typisch für nicht poröse oder makroporöse Sorbentien. Der Übergang zwischen einer mono- zu einer multimolekularen Belegung der Oberfläche ist fließend und kann an dem Punkt erkannt werden, an dem die Isotherme kurzzeitig in eine Gerade übergeht, in der Abbildung 3-5 mit dem Pfeil gekennzeichnet.

Die reversible Typ III Isotherme ist über den gesamten Bereich konvex zur p/p^0 Achse. Isothermen diesen Typs treten sehr selten auf. Sie repräsentieren ein System mit sehr schwachen Sorbens-Sorbat Wechselwirkungen.

Die charakteristischen Merkmale der Typ IV Isotherme sind die Hysterese-Schleife, hervorgerufen durch Kapillarkondensation in den Mesoporen, und die Sättigung bei hohen p/p^0 -Werten. Der untere Ast der Isotherme beschreibt die Adsorption und der obere die Desorption. Da es beim Absenken des relativen Drucks p/p^0 zu einer stark verzögerten Verdampfung kommt, ist Hysterese zu beobachten. Die Typ IV Isotherme ist typisch für viele mesoporöse, industriell verwendete Sorbentien.

Die Typ V Isotherme ist sehr selten zu beobachten; sie wird mit verschiedenen porösen Sorbentien erhalten. Sie hat eine ähnliche Form wie die Typ III Isotherme, auch hier sind die Sorbens-Sorbat-Wechselwirkungen sehr schwach.

Typ VI Isothermen repräsentieren Sorbentien, bei denen eine schrittweise Mehrschicht-Belegung stattfindet. Die Höhe der einzelnen Stufen ist durch die Kapazität der einzelnen Schichten gegeben und ist im einfachsten Fall für zwei oder drei sorbierte Schichten gleich.

3.3.2 Sorptionshysterese

Hysterese, die bei Mehrschichtbelegung auftritt, wird meist mit Kapillarkondensation in den Mesoporen in Verbindung gebracht. Solche Hysterese-Schleifen können verschiedene Formen haben, anhand derer ebenfalls eine vorläufige Aussage über die Porosität des Sorbens gemacht werden kann. Die verschiedenen Typen sind in Abb. 3-6 aufgeführt (29).

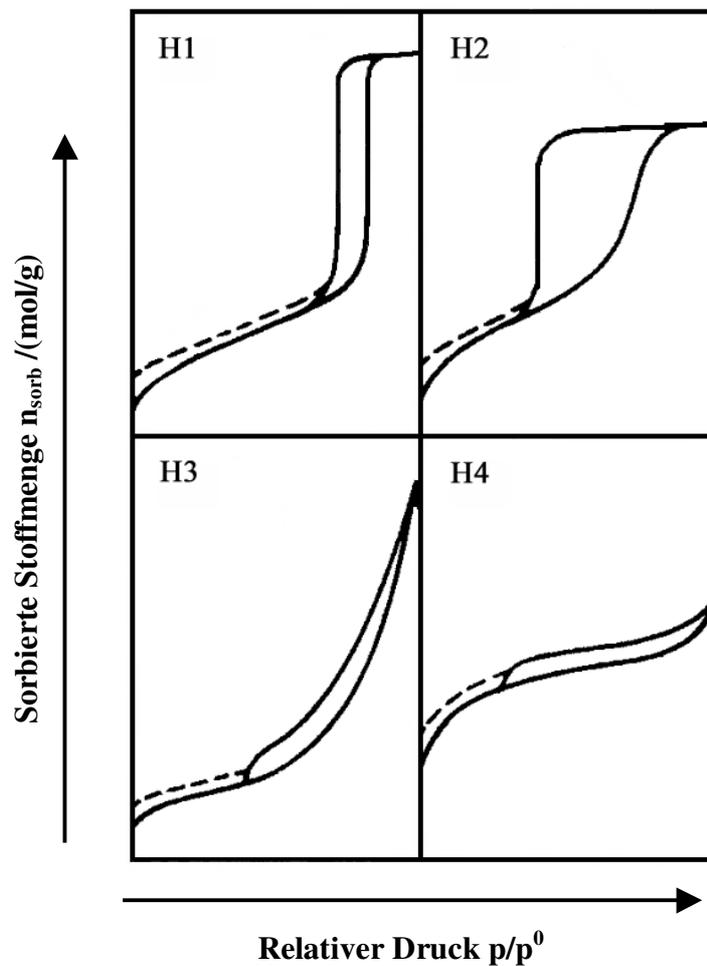


Abb. 3-6: Einteilung der Hystereschleifen (29)

Die beiden extremen Formen der Hysterese sind die Typen H1 und H4. Die Formen H2 und H3 können als Zwischenstufen betrachtet werden.

Der H1 Typ tritt oft bei porösen Materialien auf, welche aus Agglomeraten von gleichförmigen Partikeln bestehen und eine enge Verteilung von Porengrößen haben.

Viele poröse Sorbentien zeigen eine Hysterese des Typs H2; in diesem Fall ist die Porengrößenverteilung und deren Form nicht sehr gut definiert. Früher wurde die Typ H2 Hysterese mit den verschiedenen Mechanismen der Kondensation und Verdampfung in den Poren mit schmalen Hals und weitem Körper erklärt. Es hat sich allerdings herausgestellt, daß dies eine zu einfache Beschreibung ist und der Einfluß von Netzwerkeffekten berücksichtigt werden muß.

Die Hysterese-Schleife des Typs H3 hat kein Sorptionslimit bei hohen p/p^0 -Werten. Sie ist bei Aggregaten von tafelförmigen Partikeln und bei Anwesenheit von Schlitzporen zu beobachten.

Auch die H4 Hysterese ist bei Anwesenheit von schmalen Schlitzporen zu finden, allerdings liefert der gesamte Verlauf der Isotherme eher einen Hinweis auf Mikroporosität.

Viele Systeme, besonders solche, die Mikroporen enthalten, weisen schon bei niedrigem Druck Hysterese auf (in Abb. 3-6 durch die unterbrochenen Linien gezeigt). Das sorbierte Material kann nur bei Erhöhung der Temperatur wieder entfernt werden. Dieses Phänomen tritt zum einen bei Sorbentien mit weichen Porenstrukturen auf, wo die Einlagerung des Sorptivs irreversibel stattfindet und zum anderen in Poren, die genau der Größe des Sorptivmoleküls entsprechen.

3.3.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Eine Voraussetzung für die Ermittlung spezifischer Oberflächen aus Sorptionsisothermen ist die Kenntnis der Sorbatmenge, die zur vollständigen monomolekularen Belegung der Oberfläche benötigt wird. Dafür ist es notwendig, daß die Sorptionsisothermen im mittleren Druckbereich ein Plateau aufweisen. Die Ausprägung dieses Plateaus hängt von der Stärke der Sorbens-Sorbat-Wechselwirkungen, d.h. von der Sorptionskonstante k , ab. Zur relativ zuverlässigen Bestimmung der spezifischen Oberfläche sollten die Werte für $k > 50$ sein. Desweiteren wird vorausgesetzt, daß der Flächenbedarf eines Sorbatmoleküls in der Monolage immer gleich groß ist.

Die Auswertung nach BET ist die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der Oberfläche. Die theoretischen Annahmen des BET-Modells wurden bereits in Kap. 3.1.4 beschrieben.

Die BET-Gleichung wird meist in folgender Form verwendet:

$$\frac{p}{n \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot p}{n_m \cdot C \cdot p^0} \quad [14]$$

n_m = Monolagenkapazität

n = bei p/p^0 sorbierte Stoffmenge

C = Konstante

Die Konstante C ist abhängig von dem Dipolmoment eines sorbierten Moleküls und gibt somit einen ungefähren Wert der Sorbens-Sorbat-Wechselwirkungen an (19). Zur Auswertung der Sorptionsisothermen wird $p/(n(p^0-p))$ gegen p/p^0 aufgetragen, und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt werden die Werte für C und n_m erhalten. Bei der

Interpretation der Ergebnisse sollte allerdings beachtet werden, daß die BET-Methode die Besetzung der Mikroporen nicht berücksichtigt.

3.3.4 Porengrößenverteilung

Für die Berechnung der Porengrößenverteilung aus den Sorptionsdaten gibt es verschiedene Modelle, die zum größten Teil auf der KELVIN-Gleichung beruhen. Diese beschreibt die Kapillarkondensation, welche vor allem in den Mesoporen auftritt. Sie gibt den Zusammenhang zwischen dem Relativdruck p/p^0 des Sorptivs und dem Radius r_p der bei diesem Relativdruck noch mit Flüssigkeit gefüllten Poren an und wird üblicherweise in folgender Form verwendet:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = - \frac{RT}{\sigma^{lg} v^l} \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad [15]$$

r_1, r_2 = Radien des Flüssigkeitsmeniskus in der Pore bei dem relativen Druck p/p^0 , an dem Kondensation stattfindet

σ^{lg} = Oberflächenspannung des Kondensats

v^l = Molares Volumen des Kondensats

Das Modell von BARRETT, JOYNER und HALENDA (BJH-Modell) (31), welches auf der KELVIN-Gleichung beruht, setzt folgende Annahmen voraus:

- 1) Die Poren haben eine zylindrische Form.
- 2) Im Gleichgewicht wird das Sorbat durch zwei Mechanismen an der Oberfläche gehalten:
 - a) physikalische Sorption an den Porenwänden
 - b) Kapillarkondensation im inneren Kapillarvolumen

Dabei wird das innere Kapillarvolumen durch die bereits physikalisch sorbierte Schicht bestimmt.

Da die Annahme gemacht wird, daß die Poren zylindrisch sind, ist der Meniskus hemisphärisch und somit gilt $r_1 = r_2$. Dadurch vereinfacht sich der Term $(1/r_1) + (1/r_2)$ zu $2/r_k$, wobei r_k als KELVIN-Radius bezeichnet wird. Die KELVIN-Gleichung geht somit in folgende Form über:

$$r_k = \frac{2\sigma^{\text{lg}} v^l}{RT \ln(p/p^0)} \quad [16]$$

Tritt Kapillarkondensation auf, so existiert an den Porenwänden bereits eine Schicht sorbierter Moleküle. Der effektive Radius, der noch für weitere Kapillarkondensationen zur Verfügung steht, ist um die Schichtdicke t verringert. Der wahre Radius r_p ist nach Gleichung [17] zu berechnen:

$$r_p = r_k + t \quad [17]$$

Der Wert für t wird mit der Methode des t-plots nach LIPPENS und DE BOER (32) bestimmt. Hierzu werden zunächst Standardisothermen eines nichtporösen Referenzmaterials durch Gas-Sorptionsmessungen gewonnen. Die Form der Isotherme sollte also nur von der Oberfläche und deren Eigenschaften abhängen. Bezieht man das je Masseneinheit sorbierte Gasvolumen V_{sorb} auf das Volumen einer monomolekularen Sorptionsschicht V_m , so erhält man die statistische Zahl der Sorptionsschichten und daraus mit der Dicke d der Einzelschicht (bei N_2 z. B. ist $d = 0,354$ nm) die Schichtdicke t .

$$t \equiv \frac{V_{\text{sorb}}}{V_m} \cdot d \quad [18]$$

Die so erhaltenen Werte für t werden nun den Werten für p/p^0 zugeordnet, die aus der Isotherme der porösen Probe entnommen wurden. Durch Auftragung des sorbierten Volumens V_{sorb} der porösen Probe gegen t wird der t-plot erhalten.

Sind in der Probe keine Mikroporen enthalten und somit die Isothermen der porösen Probe und des unporösen Standards gleich, so wird eine Gerade durch den Ursprung erhalten, mit deren Steigung die Gesamt-Oberfläche berechnet werden kann. Bei Anwesenheit von Mikroporen verläuft die Gerade nicht durch den Ursprung. Über den Schnittpunkt mit der Ordinate lässt sich das Mikroporenvolumen berechnen.

Das DOLLIMORE und HEAL-Modell (Dollim./Heal-Modell) (33) macht die gleichen Annahmen wie das BJH-Modell, jedoch wird in der Dollim./Heal-Methode berücksichtigt,

daß die sorbierte Schicht an den Porenwänden bei Auftreten der Kapillarkondensation dünner wird.

Weitere Methoden zur Berücksichtigung der Mikroporen ist die DUBININ-RADUŠKEVIC-Isotherme (34), die theoretische Berechnung nach der DFT-Methode (density functional theory) und der α_s -plot (35). Da diese Methoden in dieser Arbeit nicht eingesetzt werden sollen, werden sie nicht weiter erläutert.

4 Wahl der verwendeten Sorbentien und Sorptive

4.1 Die Sorptive

Zur Bestimmung der Sorptionsisothermen wurden verschiedene Sorptive ausgewählt, die in vorherigen Untersuchungen (15) in den Wasserproben der Bohrlöcher auf dem Testfeld „Süd“ nachgewiesen worden waren. Die Anreicherung der aromatischen Amine aus den Wasserproben des Testgebietes erfolgte mithilfe der Festphasenextraktion. Anschließend wurden diese iodiert und mit GC sowie verschiedenen Detektoren (ECD, AED, MS) identifiziert und quantifiziert (36). Die nachgewiesenen aromatischen Amine und deren in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

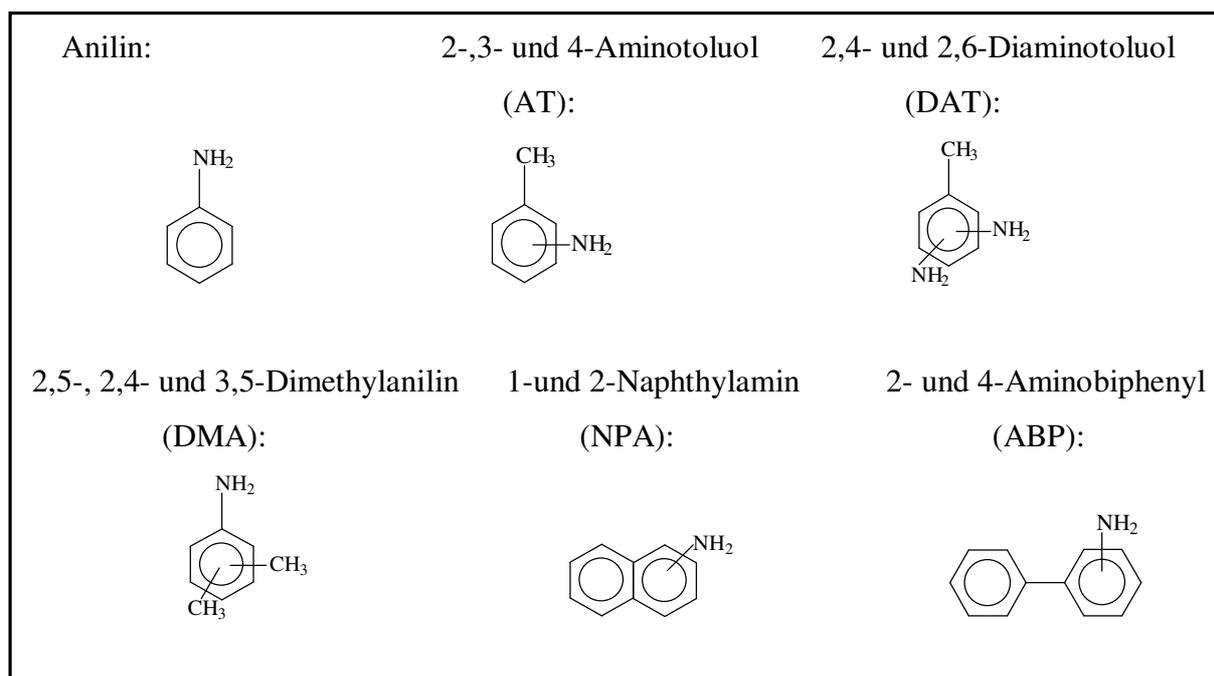


Abb. 4-1: Strukturformeln und Namen der verwendeten Sorptive

Die Konzentrationen dieser ausgewählten aromatischen Amine in den Wasserproben, entnommen aus den Bohrlöchern des Testfeldes, sind für einige der beprobten Stellen in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Tab. 4-1: Konzentrationen der Analyten in den Wasserproben des Testfeldes (15)

Analyt	Konzentration der Substanz /(µg/L)
Anilin	233,00
4AT*	661,00
2,4DAT	0,57
2,6DAT	4,91
2,5DMA[#]	443,00
1NPA	34,00
2NPA	24,80
2ABP	14,00
4ABP	2,27

*: alle isomeren Aminotoluole, bezogen auf die Kalibrierung mit 4AT

#: 2,5DMA, 3,5DMA und 2,4DMA werden koeluiert, Kalibrierung für 2,5DMA

Die in dieser Arbeit verwendeten Sorptive sind nur eine kleine Auswahl der auf dem Testgebiet nachgewiesenen aromatischen Amine. Es sind Substanzen mit recht unterschiedlichen molaren Massen und verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Bei der Auswahl der Sorptive wurde darauf geachtet, daß zur Sorption Konstitutionsisomere verwendet werden konnten. Dadurch sollte eine Übereinstimmung des Sorptionsverhaltens mit bestimmten stofflichen Eigenschaften überprüft werden.

4.2 Die Sorbentien

Die Sorbentien wurden Bohrkernen des Testfeldes entnommen. Die Auswahl wurde aus den zur Verfügung stehenden Proben aufgrund der verschiedenen Belastungsgrade mit aromatischen Aminen bzw. anderen organischen Schadstoffen getroffen. Es sollte eine unbelastete und eine kontaminierte Probe verwendet werden, um den Einfluß bereits sorbierter Substanzen auf weitere Sorptionen zu überprüfen. Die verschiedenen Belastungen wurden in den Wasserproben, entnommen aus den Bohrlöchern, festgestellt und sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 4-2: Belastung der verschiedenen Bohrlöcher mit aromatischen Aminen, ermittelt aus den entnommenen Wasserproben

Analyt	Konzentration der Substanz /(µg/L)		
	B43	B50	B58
Anilin	n.b.	0,91	0,10
4AT*	n.b.	3,34	n.n.
2,4DAT	n.n.	n.n.	n.n.
2,6DAT	n.n.	n.n.	n.n.
2,5DMA[#]	n.n.	3,36	n.n.
1NPA	n.n.	0,47	n.n.
2NPA	n.n.	n.n.	n.n.
2ABP	n.n.	0,91	n.n.
4ABP	n.b.	0,10	n.n.

n.b.: nachgewiesen, aber unter der Bestimmungsgrenze

n.n.: nicht nachgewiesen, Signalthöhe kleiner Nachweisgrenze

*: alle isomeren Aminotoluole, bezogen auf die Kalibrierung mit 4AT

#: 2,5DMA, 3,5DMA und 2,4DMA werden koeluiert, Kalibrierung für 2,5DMA

Der Bohrkern B43 stammt zwar aus dem Abstrombereich, ist aber nicht an den Grundwasserleiter angeschlossen. Außerdem wurde festgestellt, daß sich diese Probe geologisch stark von den anderen Proben unterscheidet (37). Um dennoch die erhaltenen Sorptionsdaten auf die verschiedenen Belastungsgrade der Sorbentien beziehen zu können, wurde als weitere unbelastete Probe ein Bohrkern aus dem Bohrloch B58 ausgewählt. Dieses

liegt im Zustrombereich und weist somit auch keine Belastung mit den durch das Gaswerk eingetragenen aromatischen Aminen auf. Als belastete Probe wurde der Bohrkern B50 gewählt. Das zugehörige Bohrloch liegt im Abstrombereich und weist, wie in Tab. 4-2 aufgeführt, eine Belastung mit aromatischen Aminen auf. Für alle drei Proben wurden verschiedene Untersuchungen zur Charakterisierung durchgeführt. Dabei handelt es sich um Korngrößenfraktionierungen, CHN-Untersuchungen der gesiebten sowie der ungesiebten Proben und Gas-Sorptionsuntersuchungen. Die Durchführung und die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 5.1 aufgeführt.

5 Experimenteller Teil und Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Sorbentien

Zur Charakterisierung der verschiedenen zur Sorption verwendeten Festphasen wurden unterschiedliche Untersuchungsmethoden angewendet. Die Proben wurden nach Korngrößen fraktioniert. Mit den einzelnen Fraktionen und den ungesiebten Proben wurden CHN-Analysen durchgeführt. Während den Sorptionsuntersuchungen ist der pH-Wert der wäßrigen Phase für die sorbierte Stoffmenge von Bedeutung (38); daher wurde dieser bestimmt. Außerdem wurden die spezifischen Oberflächen und die Porengrößenverteilungen mit Hilfe der Gas-Sorptionsuntersuchungen ermittelt. Die Durchführung und die erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln aufgeführt.

5.1.1 Korngrößenfraktionierung

Für die Interpretation der Sorptionsdaten aus den Batch-Versuchen und den aus den Mobilisierungsversuchen mit den Bodensäulen erhaltenen Informationen ist die Kenntnis der Korngrößenzusammensetzung des Bodens eine Voraussetzung (39). Der Anteil der unterschiedlichen Kornfraktionen am Boden beeinflusst seine physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften und somit auch sein Sorptionsverhalten. Zur Auftrennung des Feinbodens (<1 mm) in die verschiedenen Korngrößen wurden verschiedene Methoden verwendet. Die Abtrennung der gröberen Fraktionen bis 45 µm erfolgte mit Hilfe von Siebmethoden. Die Tonfraktionen (<45 µm) wurden mit Hilfe einer Sedimentationsmethode gewonnen.

Von den Sedimentationsmethoden, die sowohl für Serienuntersuchungen geeignet sind, als auch einigermaßen reproduzierbare Ergebnisse liefern, hat sich die Pipett-Methode nach KÖHN aus TRIBUTH und LAGALY (40) recht gut bewährt. Die verschiedenen Korngrößenfraktionen werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeit in Wasser getrennt und gewichtsmäßig bestimmt.

Für die Sinkgeschwindigkeit v eines kugelförmigen Teilchens mit dem Radius r und dem spezifischen Gewicht D_1 in einer Flüssigkeit mit dem spezifischen Gewicht D_2 und der Viskosität η gilt nach STOKES das folgende Gesetz (g = Erdbeschleunigung):

$$v = \frac{2r^2 \cdot (D_1 - D_2) \cdot g}{9\eta} \quad [19]$$

Daraus folgt, daß die Sinkgeschwindigkeit proportional dem Quadrat des Durchmessers der Teilchen ist. Die Form der Teilchen wird dabei als rund angenommen, um das STOKES'sche Gesetz anwenden zu können.

5.1.1.1 Durchführung

Der erste Schritt war die Gewinnung des Feinbodens (<1 mm) durch Sieben der Bodenprobe mit einem relativ grobmaschigen Sieb. Anschließend erfolgte die Auftrennung der größeren Fraktionen durch Naßsiebung. Die Bestimmung des Tonanteils erfolgte mit der Pipett-Methode nach KÖHN.

1. Siebmethode:

Die Bodenproben wurden mit Hilfe von Siebsätzen und einer Schüttelmaschine naß gesiebt. Dazu wurde eine abgewogene Menge einer Bodenprobe auf das oberste Sieb gegeben und der Siebsatz, bestehend aus Sieben mit den Maschenweiten 630 µm, 315 µm, 200 µm, 125 µm, 63 µm und 45 µm, mit einem Deckel verschlossen. In der Mitte des Deckels befand sich ein Wasserzufluß, über den die Probe mit Wasser beregnet wurde. Der Siebsatz wurde für eine halbe Stunde geschüttelt, anschließend wurden die Siebe entnommen und einzeln mit bidestilliertem Wasser ab gespült. Jede der gewonnenen Fraktionen wurde in Porzellanschalen überführt und im Trockenschrank bei 105 °C für 24 h getrocknet. Anschließend wurden diese ausgewogen und der prozentuale Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtboden berechnet.

2. Schwerkraftsedimentation (Pipett-Methode nach KÖHN)

Die durch Naßsiebung von Korngrößen >1 mm befreite Suspension wurde in einen Standzylinder von ca. 7 cm Durchmesser überführt. Dieser wurde dann bis zur 1 L-Markierung mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der pH-Wert der Suspension wurde mit NaOH-Lösung (0,01 mol/L) auf 8 eingestellt. Die Suspension im Standzylinder wurde aufgeschüttelt. Nach dem Absetzen des Zylinders wurde die Zeit genommen. Als Beginn der Fallzeit zählt der Zeitpunkt, an dem die aufgeschüttelte Suspension keiner Kreisbewegung mehr unterliegt; in der Regel 30 Sekunden nach dem Absetzen des

Standzylinders. Die Fallzeiten wurden auf der Grundlage der STOKES'schen Formel für 10 cm Fallhöhe bei 20 °C berechnet und können der Literatur entnommen werden (40).

Nach den jeweiligen Zeiten, entsprechend der gewünschten Fraktion, wurden mit einer Pipette, die bis 10 cm in den Zylinder eintauchte, 10 mL Suspension entnommen. Diese Suspensionen wurden in eine Porzellanschale überführt, für 24 h bei 105 °C getrocknet und anschließend ausgewogen.

In dieser Arbeit wurden die kleinen Tonfraktionen mit einer Korngröße $<45 \mu\text{m}$ in der Fraktion mit der Bezeichnung $<45 \mu\text{m}$ zusammengefaßt und nicht weiter aufgelistet.

5.1.1.2 Verteilung der Korngrößen

Da es bei den Sorptionsversuchen im Batch-Verfahren von Bedeutung ist, wie groß die tatsächlich eingewogene Stoffmenge an Sorbens während der Sorption war, wurde der Wassergehalt der Bodenproben bestimmt (s. Kap. 9.3.1).

In der folgenden Tabelle ist die Korngrößenverteilung und der Wassergehalt für die in dieser Arbeit verwendeten Sorbentien aufgeführt.

Tab. 5-1: Verteilung der Korngrößen

Fraktion	B43	B58	B50
Ton ($<45 \mu\text{m}$)	12,40 %	8,20 %	6,40 %
Feinschluff (63-45 μm)	7,20 %	6,40 %	6,00 %
Mittelschluff (125-63 μm)	15,00 %	13,20 %	14,50 %
Grobschluff (200-125 μm)	17,40 %	27,60 %	36,00 %
Feinsand (315-200 μm)	18,90 %	34,20 %	21,60 %
Mittelsand (630-315 μm)	12,90 %	4,40 %	1,10 %
Grobsand ($>630 \mu\text{m}$)	5,50 %	0,70 %	0,80 %
Wasser	2,30 %	1,80 %	1,90 %

Differenzen zu 100 % sind auf Rundungsfehler und Verluste beim Schlämmen zurückzuführen

Wie man der Tabelle entnehmen kann, ist die Verteilung der Fraktionen bei den einzelnen Bodenproben sehr verschieden. Während z.B. die Bodenprobe aus dem Bohrloch B43 einen sehr hohen Sandanteil und auch einen hohen Tonanteil aufweist, liegt bei den anderen beiden Proben das Hauptgewicht eher auf den Feinsand- und Grobschlufffraktionen. Der Einfluß der unterschiedlichen Verteilung der Korngrößen auf die Sorption aus wäßriger Phase wird später diskutiert. Der Wassergehalt ist bei allen Proben nahezu gleich. Bei der Berechnung der sorbierten Stoffmenge pro Gramm Sorbens wird der Wasseranteil berücksichtigt.

5.1.2 CHN-Analyse

Von den einzelnen zur Sorption verwendeten Sorbentien wurden CHN-Analysen (Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts) durchgeführt. Dazu wurden die Feststoffe verbrannt, die entstandenen Gase aufgefangen und die bestimmten Anteile auf die eingewogene Stoffmenge bezogen. Um eine Aussage über den organischen Kohlenstoffgehalt machen zu können, wurde versucht, das Carbonat vorher zu entfernen. In Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop (REM) war zu erkennen, daß Kalk in großen Mengen vorhanden war und daher einen großen Teil des anorganischen Kohlenstoffs ausmacht (41). Die Differenz aus den Werten für den Kohlenstoff vor der Entfernung des Carbonats und nach dessen Austreibung sollte einen Anhaltspunkt über den Gehalt an im Carbonat gebundenen Kohlenstoff geben.

Zur Entfernung des Carbonats wurden die einzelnen Fraktionen so lange mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die einzelnen Fraktionen wurden anschließend mit bidestilliertem Wasser versetzt und auf einen Membranfilter gespült. Der Filter und das darauf befindliche Bodenmaterial wurden mehrmals mit bidestilliertem Wasser gewaschen, um letzte Reste der Reaktionsprodukte zu entfernen. Anschließend wurden die Proben in einen Tiegel überführt und im Trockenschrank bei 105 °C für 2 Tage getrocknet. Eine Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts in den Proben wurde von der Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Der Stickstoffgehalt war bei allen Proben sehr gering (>1 %), daher sollen diese Werte nicht weiter aufgeführt werden.

Tab. 5-2: Die Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte der verwendeten Sorbentien

Fraktion	B43		B58		B50	
	C /%	H /%	C /%	H /%	C /%	H /%
ungesiebt /mit Kalk	2,13	1,48	4,61	0,62	7,85	0,36
ungesiebt /ohne Kalk	1,61	0,74	0,65	0,55	0,77	0,68
>630 µm/mit Kalk	4,45	0,37	5,04	0,12	9,65	0,47
>630 µm/ohne Kalk	2,95	-	-	0,10	0,35	0,43
630-315 µm/mit Kalk	6,88	0,50	4,92	0,22	7,90	0,25
630-315 µm/ohne Kalk	3,29	0,26	1,94	0,24	0,14	0,22
315-200 µm/mit Kalk	4,74	0,31	3,91	0,15	6,38	0,51
315-200 µm/ohne Kalk	1,45	0,75	-	0,11	0,22	0,44
200-125 µm/mit Kalk	4,00	0,22	6,47	0,10	7,77	0,55
200-125 µm/ohne Kalk	3,29	0,71	0,26	1,32	1,84	0,92
125-63 µm/mit Kalk	6,88	0,31	4,54	0,39	7,48	0,48
125-63 µm/ohne Kalk	4,35	0,78	0,22	0,53	1,25	1,01
63-45 µm/mit Kalk	3,26	0,30	5,17	0,22	7,33	0,50
63-45 µm/ohne Kalk	1,80	0,33	0,15	0,19	1,80	0,33
<45 µm/mit Kalk	2,09	0,91	4,11	0,53	7,83	0,58
<45 µm/ohne Kalk	1,53	0,90	0,76	0,80	1,91	1,12

Wie man der Tabelle entnehmen kann, ist der Gehalt an Kohlenstoff in den verschiedenen Bodenproben und auch für die verschiedenen Korngrößenfraktionen der gleichen Proben sehr unterschiedlich. Dies lässt auf unterschiedliche Oberflächengruppen schließen. Der Einfluß auf das Sorptionsverhalten soll durch Batch-Versuche geklärt werden (s. Kap. 5.2.3). In der folgenden Tabelle wird der prozentuale Anteil des Kohlenstoffs aufgeführt, der durch die Behandlung mit der konzentrierten Salzsäure entfernt werden konnte. Der Carbonatanteil in der Probe kann anhand dieser Werte abgelesen werden.

Tab. 5-3: Anteil des als Carbonat gebundenen Kohlenstoffs

Fraktion	B43	B58	B50
	C /%	C /%	C /%
ungesiebt	0,52	3,96	7,08
>630 µm	1,50	5,04	9,30
630-315 µm	3,59	2,98	7,76
315-200 µm	3,29	3,91	6,16
200-125 µm	0,71	6,21	5,93
125-63 µm	2,53	4,32	6,23
63-45 µm	1,46	5,02	5,53
<45 µm	0,56	3,35	5,92

Anhand der Werte in der Tabelle ist zu erkennen, daß auch in Bezug auf den Carbonat-Gehalt des Bodens die Zusammensetzung der Proben aus den verschiedenen Bohrlöchern sehr unterschiedlich ist. Eine mögliche Erklärung sind die verschiedenen geologischen Zusammensetzungen des Bodens an den Stellen des Testgeländes, an denen die Bodenproben entnommen wurden. Der höchste Gehalt an Carbonat ist bei der Probe B50 festzustellen, den niedrigsten Gehalt hat die Probe B43. Der Einfluß dieser Unterschiede auf das Sorptionsverhalten wird in den folgenden Kapiteln erläutert.

5.1.3 pH-Werte der Suspensionen

Zur Bestimmung der pH-Werte wurden ca. 500 mg der ungesiebten Proben B50, B43 und B58 sowie der einzelnen Korngrößenfraktionen der Bodenprobe B58 in 24 mL Vials eingewogen. Es wurden jeweils 20 mL bidestilliertes Wasser zugegeben und die Vials für 2 h geschüttelt.

Anschließend wurden die Proben abzentrifugiert und der pH-Wert mit einer Glaselektrode und einem pH-Meter bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 5.1-4 aufgeführt. Die Bestimmungen wurden jeweils doppelt durchgeführt, der angegebene Wert entspricht dem Mittelwert.

Tab. 5-4: pH-Werte der Bodensuspensionen

Probe	pH-Wert
B50 (ungesiebt)	7,55±0,12
B43 (ungesiebt)	7,91±0,15
B58 (ungesiebt)	8,27±0,03
> 630 µm (B58)	7,22±0,21
630-315 µm (B58)	7,50±0,02
315-200 µm (B58)	8,19±0,01
200-125 µm (B58)	7,66±0,25
125-63 µm (B58)	8,11±0,02
63-45 µm (B58)	7,80±0,26
< 45 µm (B58)	8,43±0,10

Die Suspensionen der einzelnen Fraktionen weisen einen großen Unterschied in den pH-Werten auf. Dies kann auf die unterschiedlichen Oberflächengruppen, die an den einzelnen Korngrößen zu finden sind, zurückgeführt werden.

5.1.4 Gas-Sorptionsuntersuchungen

Die Gas-Sorptionsuntersuchungen wurden sowohl an den einzelnen Korngrößenfraktionen als auch an den ungesiebt Proben durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sollen später im Vergleich mit den Daten der Sorptionsuntersuchungen aus wäßriger Lösung zeigen, inwieweit die Porenstruktur oder die spezifische Oberfläche des Sorbens einen Einfluß auf das Sorptionsverhalten der aromatischen Amine hat. Die Messungen wurden mit Stickstoff als Sorptiv durchgeführt.

5.1.4.1 Durchführung

Die Gas-Sorptionsmessungen wurden mit einer Bürette aus Glas durchgeführt. Vor der Aufnahme der Sorptionsisothermen wurde die Bürette mit der Bodenprobe evakuiert und im Vakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Bürette mit dem Boden gewogen. Zur Bestimmung des Leergewichts wurde die leere Bürette vor der Messung evakuiert, ausgeheizt und anschließend gewogen. Durch Differenzbildung wurde die trockene Masse des Bodens bestimmt.

Die Ausheiztemperatur der Bürette betrug 50 °C, da bei dieser Temperatur keine Veränderung der Oberfläche beobachtet werden konnte. Diese Temperatur wurde vor jeder Messung für 24 h gehalten. Jede Sorptionsisotherme wurde dreimal aufgenommen, und vor jeder Messung wurde die Bürette erneut ausgeheizt.

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt; dies wurde durch Kühlung der Bürette mit flüssigem Stickstoff erreicht.

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche ist es wichtig, das Volumen des Sorbens zu bestimmen. Dazu wurde vor der eigentlichen Messung mit Stickstoff eine Heliummessung (He-Messung) durchgeführt, wobei davon ausgegangen wurde, daß He von dem Feststoff nicht sorbiert wird. Das bedeutet, daß das Volumen, welches nicht mit He gefüllt ist bzw. vom Helium erreicht werden konnte, das Volumen des Feststoffes ist. Für die anschließende Stickstoffmessung wird die Annahme gemacht, daß die Volumina, die dem Helium und dem Stickstoff zugänglich sind, identisch sind.

Die Aufnahme der Meßpunkte für die Sorptionsisotherme erfolgte durch diskontinuierliche Zugabe von Stickstoff. Dazu wurden für jeden Meßpunkt dem Sorbens mit Hilfe eines Dosierzylinders ein definiertes Volumen zugeführt. Nach jeder Stickstoffzugabe wurde nach Einstellung des Gleichgewichts der Druck gemessen. Aus den einzelnen Werten für das zugegebene Volumen und dem gemessenen Druck läßt sich die Sorptionsisotherme berechnen. Dafür wird das Volumen V gegen den relativen Druck p/p^0 aufgetragen. Dabei ist p^0 der Sättigungsdruck und p der Gleichgewichtsdruck.

5.1.4.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Auswertung der Sorptionsmessungen erfolgte mit Hilfe der zugehörigen Sorptomatic-Software (siehe Kap.9.2.2).

Die aus den Stickstoffmessungen erhaltenen Isothermen für die ungesiebten Bodenproben zeigt die Abb. 5-1.

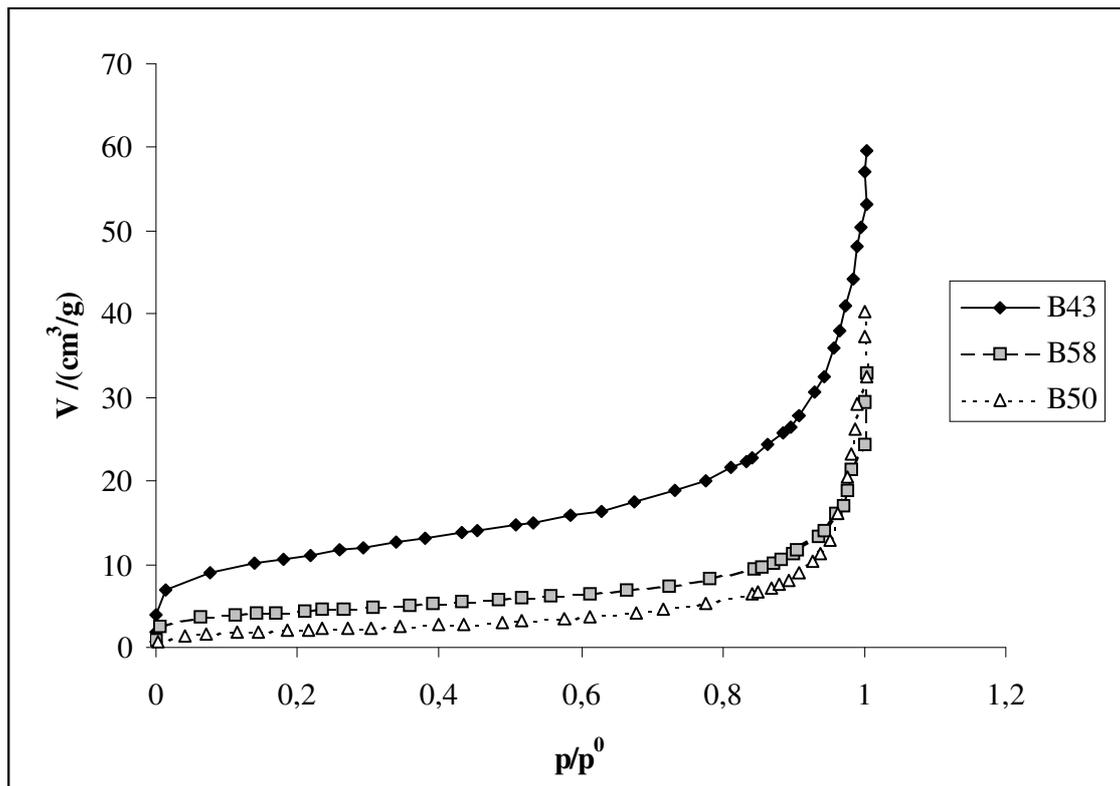


Abb. 5-1: Stickstoff-Sorptionsisothermen der ungesiebten Bodenproben

Alle Isothermen sind nach der Einteilung von SING et al. (29) (s. Kap. 3.3.1) eine Mischung aus Typ I und Typ II Isotherme. Der Typ I ist bei mikroporösen Substanzen mit relativ geringer äußerer Oberfläche zu beobachten. Die Isotherme strebt bei einem p/p^0 Wert von 1 einen Maximalwert an. Die Isothermenform des Typs II wird bei der Sorption an makroporöse Substanzen erhalten, sie repräsentiert eine unbegrenzte Sorption in Mono- bzw. Multischichten. Der Wendepunkt bei den Isothermen bei einem relativen Druck p/p^0 zwischen 0,1 und 0,2 zeigt den Punkt an, ab dem die Monoschicht vollständig gefüllt ist. Ab diesem Punkt beginnt eine Mehrschichtbelegung. Die Bodenproben liegen also mit ihren Sorptionseigenschaften zwischen diesen beiden Extremen.

Der Unterschied zwischen den Isothermen von B43 und B50 bzw. B58 ist deutlich zu erkennen. Die Sorptionsisotherme von B43 weist bei gleichen p/p^0 ein deutlich größeres sorbiertes Volumen auf als die beiden anderen Bodenproben. Dies ist ein Beleg für die geologische Verschiedenheit der Bodenproben.

Zur weiteren Charakterisierung der einzelnen Korngrößenfraktionen der Probe B58 wurden auch von diesen Gas-Sorptionsisothermen aufgenommen. Die folgende Abbildung zeigt die Isothermen von den einzelnen Korngrößenfraktionen.

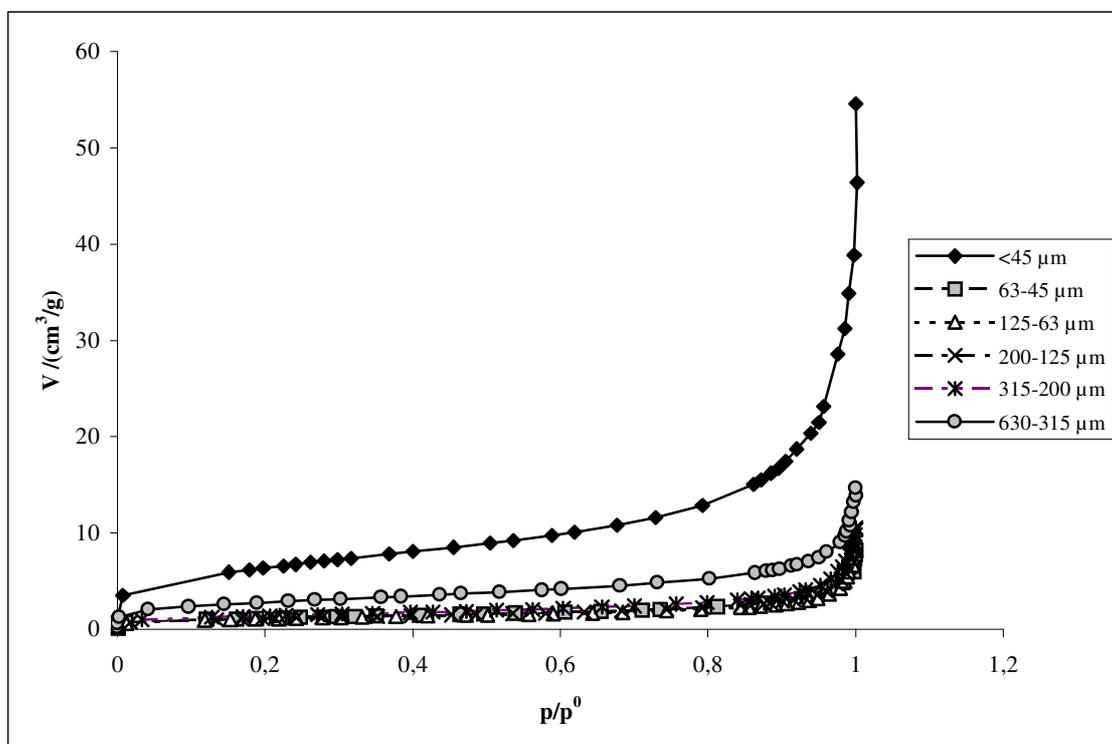


Abb. 5-2: Stickstoff-Sorptionsisothermen der Korngrößenfraktionen der Probe B58

Der Verlauf der Isothermen der einzelnen Korngrößenfraktionen entspricht denen der ungesiebten Proben. Sie sind eine Mischform aus den Typen I und II. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Korngrößen kleiner 45 µm bei gleichen Werten für p/p^0 die größte Sorption aufweisen. Das war zu erwarten, denn laut HILTMANN et al. (6) weisen Tonfraktionen große spezifische Oberflächen und meist auch Mikroporosität auf.

Der Vergleich des Adsorptionsastes mit dem Desorptionsast einer Sorptionsisotherme ist ein erster Hinweis auf Mikroporosität. In der folgenden Abbildung sind als Beispiel die Gas-Sorptionsisothermen der ungesiebten Bodenproben inklusive des Desorptionsastes dargestellt.

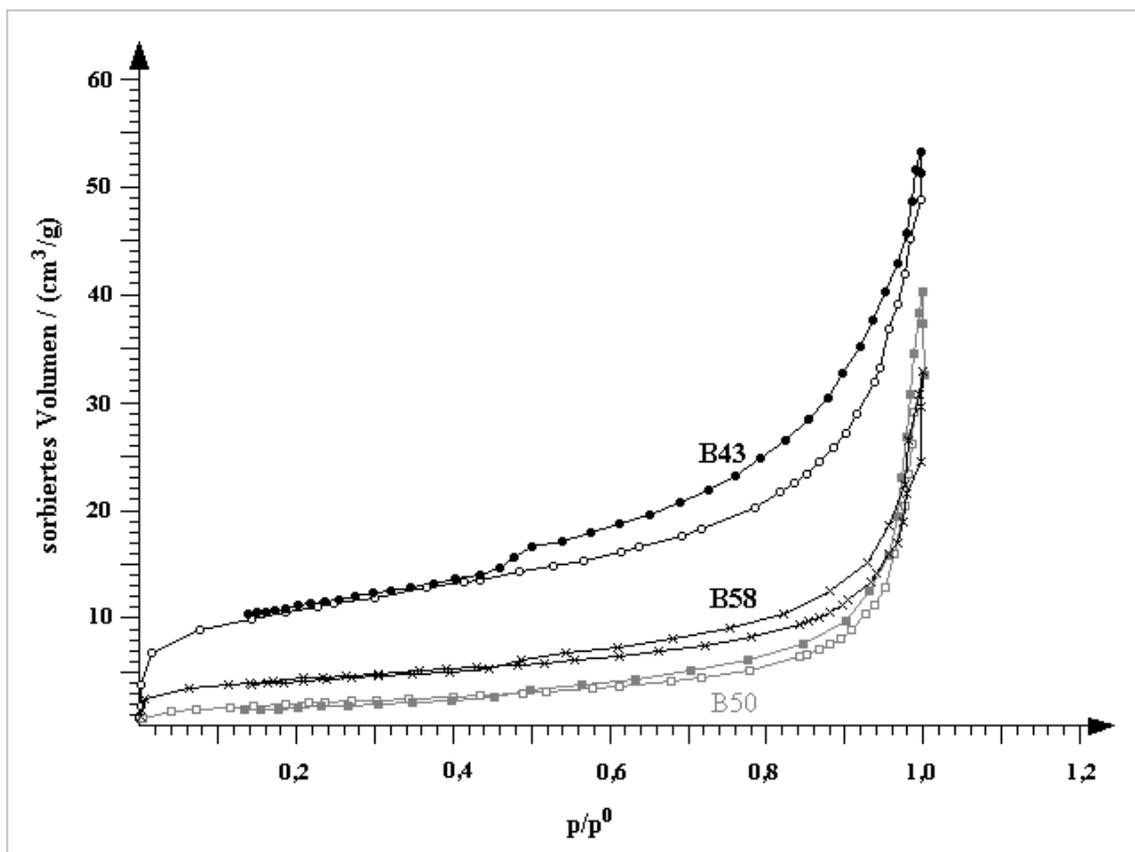


Abb. 5-3: Stickstoff-Sorptionsisothermen mit Desorptionsast der ungesiebten Bodenproben

In der Abbildung ist zu erkennen, daß bei der Probe B43 als erster Hinweis auf Mikroporosität ein großer Unterschied zwischen Adsorptionsast und Desorptionsast besteht. Die beiden anderen Bodenproben zeigen kaum Hysterese; es ist also von einer geringen Anzahl an Mikroporen auszugehen. Da auf diese Weise nur eine qualitative Aussage möglich ist, soll auf die Sorptionsisothermen der Korngrößenfraktionen der Probe B58 nicht weiter eingegangen werden. Diese Sorptionsisothermen inklusive des Desorptionsastes der Korngrößenfraktionen sind im Anhang zu finden.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche a_s erfolgte nach der BET-Methode. Die spezifische Oberfläche wird erhalten durch Bezug der gesamten Oberfläche der Probe auf die Masse der Probe. Dazu wurden folgende Formeln verwendet:

$$a_s (BET) = A_s (BET) / m \quad [20]$$

$$A_s (BET) = n_m \cdot L \cdot a_m \quad [21]$$

a_s = gesamte Oberfläche

A_s = spezifische Oberfläche

m = Masse des Sorbens

L = Avogadro-Konstante

n_m = Monolagenkapazität

a_m = Querschnittsfläche eines Moleküls ($a_m (N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$)

Nach den Gleichungen [20] und [21] benötigt man zur Berechnung der spezifischen Oberfläche a_s die Monolagenkapazität n_m und die Durchschnittsfläche a_m , die von einem Sorbatmolekül in der kompletten Monoschicht belegt wird. In dieser Arbeit wurden die Sorptionsuntersuchungen mit Stickstoff durchgeführt, die Durchschnittsfläche beträgt somit laut SING et al. (29) $0,162 \text{ nm}^2$ bei 77 K. Die Monolagenkapazität wurde durch die BET-Auftragung erhalten. Ausgehend von der Formel für BET-Isothermen (Gleichung [14], S.25) wurde $p/(n(p^0-p))$ gegen p/p^0 aufgetragen (BET-plot). In der folgenden Abbildung sind als Beispiel die BET-plots für die ungesiebten Bodenproben dargestellt.

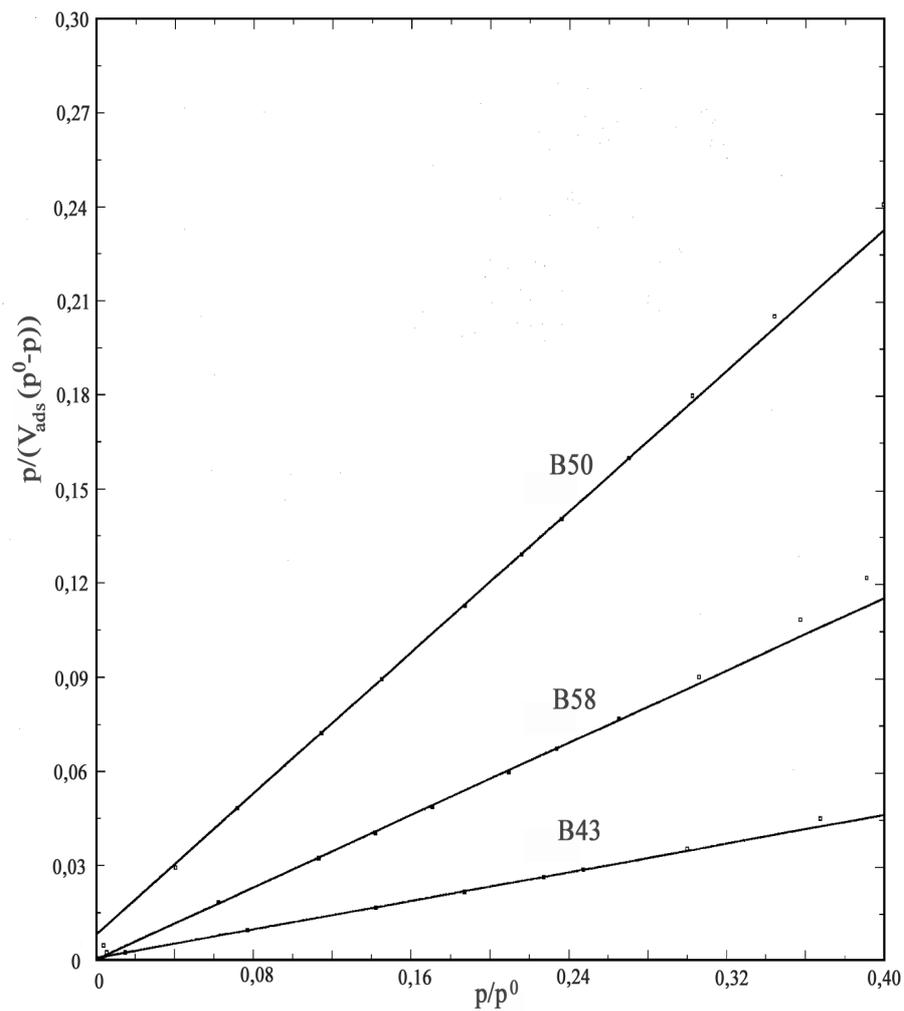


Abb. 5-4: BET-plots für die ungesiebten Bodenproben

Mit Hilfe der Software wurde der lineare Bereich des BET-plots von $p/p^0 = 0,05$ bis $p/p^0 = 0,3$ festgelegt. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt des linearen Bereiches des BET-plots erfolgte die Berechnung der Werte für C und n_m . In der folgenden Tabelle sind für jedes Sorbens die Mittelwerte aus den drei Einzelmessungen angegeben.

Tab. 5-5: Nach der BET-Methode berechnete Werte für die Monolagenkapazität n_m , die spezifische Oberfläche a_s und den C-Wert

Probe	$n_m / (\text{cm}^3/\text{g})$	C-Wert	$a_s / (\text{m}^2/\text{g})$
B43	$8,66 \pm 0,06$	$321,57 \pm 43$	$37,73 \pm 0,28$
B58	$3,55 \pm 0,07$	$425,30 \pm 63$	$15,44 \pm 0,34$
B50	$1,83 \pm 0,08$	$68,60 \pm 11$	$7,97 \pm 0,24$
B58 /<45 μm	$5,21 \pm 0,04$	$247,69 \pm 54$	$22,67 \pm 0,15$
B58 /63-45 μm	$0,95 \pm 0,01$	$407,41 \pm 76$	$4,11 \pm 0,03$
B58 /125-63 μm	$0,84 \pm 0,02$	$263,95 \pm 99$	$3,69 \pm 0,11$
B58 /200-125 μm	$0,90 \pm 0,03$	$168,12 \pm 51$	$3,91 \pm 0,08$
B58 /315-200 μm	$1,14 \pm 0,01$	$196,88 \pm 87$	$4,97 \pm 0,03$
B58 /630-315 μm	$2,25 \pm 0,01$	$199,55 \pm 22$	$9,77 \pm 0,03$

Der Vergleich der Werte für die ungesiebten Proben zeigt, daß die Bodenprobe B50 die kleinste spezifische Oberfläche besitzt. Dies könnte damit zusammenhängen, daß es sich hier um eine Probe aus dem Abstrombereich handelt und diese daher eine Belastung mit Schadstoffen aufweist. Es sind schon Sorptionsplätze besetzt und stehen somit bei der Stickstoffmessung nicht mehr zur Verfügung.

Der C-Wert ist abhängig vom Dipolmoment eines sorbierten Moleküls und liefert einen ungefähren Wert für die Wechselwirkungsenergie zwischen Sorbens und Sorbat. Für alle Sorptionsversuche wurde Stickstoff als Sorbat verwendet, daher ist der Unterschied in den Werten für C nur auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Sorbentien zurückzuführen. Der höchste Wert für C ist bei der Probe B58 zu finden; dies spricht für starke Wechselwirkungen mit dem Sorbat.

Die spezifischen Oberflächen der einzelnen Korngrößenfraktionen der Probe B58 liegen in einem Bereich von 3,69 - 22,67 m^2/g . Die größte Oberfläche hat die Fraktion <45 μm . Dies war bereits bei der Betrachtung der Sorptionsisothermen zu erkennen, denn diese wies bei einem gegebenen p/p^0 den höchsten Wert für das sorbierte Volumen auf. Die sogenannte Tonfraktion besteht zum großen Teil aus Tonmineralen, welche in den meisten Fällen eine große spezifische Oberfläche und gute Sorptionseigenschaften aufweisen. Als Beispiele seien Smectit (Dreischichtmineral, $a_s = 800 \text{ m}^2/\text{g}$) und Kaolinit (Zweischichtmineral, $a_s = 30 \text{ m}^2/\text{g}$) genannt (6). Die spezifischen Oberflächen der anderen Korngrößenfraktionen liegen mit ihren

Werten alle sehr nahe zusammen. Eine Ausnahme bilden die Korngrößen zwischen 630 und 315 μm , der Wert für die Oberfläche ist signifikant erhöht. Dies könnte mit größeren Kalkkörnern in dieser Fraktion zusammen hängen, bei denen die Porenstruktur noch erhalten und daher Mikroporosität vorhanden ist. Bei den kleineren Fraktionen sind diese Kalkkörner schon zerbrochen und damit sind weniger Mikroporen zu finden.

Die theoretischen Annahmen der BET-Methode gelten nach SING et al. (29) nur gut für Sorbentien, die einen Verlauf der Sorptionsisotherme entsprechend den Typen II oder IV haben. In diesen Fällen ist Mikroporosität nahezu auszuschließen. Da es sich in diesem Fall aber um Mischformen der Typen I und II handelt und Typ I mit Mikroporosität in Verbindung gebracht werden kann, sollte dies nicht vernachlässigt werden. Aus diesem Grund soll auf die möglichen Ursachen von Abweichungen eingegangen werden.

Mikroporosität stellt die vermutlich größte Fehlerquelle bei der Berechnung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode dar. Die Belegung von Mikroporen und Poren mit einem Durchmesser in molekularen Dimensionen wird nicht berücksichtigt. Durch Verwendung von unporösen Referenzsorbentien können die aus diesen Gründen verfälschten Ergebnisse verbessert werden.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Annahme, daß die Fläche a_m , die ein Stickstoffmolekül in der Monoschicht belegt, während der gesamten Messung konstant ist. Die Temperatur, ein Faktor von dem a_m abhängig ist, wird zwar während der Messung konstant gehalten, aber die Sorbensoberfläche, der zweite beeinflussende Faktor, ist heterogen und weist Bindungsstellen mit unterschiedlichen Energien auf. Die Annahme, daß alle Sorptionsplätze die gleiche Energie haben, führt hier zu Abweichungen. Besonders in Mikroporen, die eine ähnliche Dimension wie das Sorbatmolekül haben, steigt die Sorptionsenergie stark an. Das Sorbatmolekül wird vollständig von der Oberfläche der Mikropore umschlossen, der Wert für die Querschnittsfläche des N_2 -Moleküls a_m wäre somit viel größer. Bei Anwesenheit von Mikroporen ist also der angenommene Wert für a_m zu klein, folglich wird auch der berechnete Wert für die spezifische Oberfläche zu klein sein.

Aufgrund der eingeschränkten Gültigkeit der BET-Methode sollten die Angaben der spezifischen Oberfläche mikroporöser Sorbentien nur zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

5.1.4.3 Interpretation der Porenstruktur

Die Interpretation der Porenstruktur erfolgte mit Hilfe der Porengrößenverteilung. Sie beschreibt die Verteilung des Porenvolumens auf die verschiedenen Porengrößen. Die zur Berechnung der Porengrößenverteilung möglichen Modelle wurden bereits in Kap. 3.3.4 vorgestellt. Die in Abb. 5-5 dargestellten Diagramme wurden nach dem Modell von DOLLIMORE und HEAL (Kap 3.3.4) berechnet. Für diese Berechnung wurde die t-Methode verwendet. Die Software stellt für die t-Methode verschiedene Referenzsorbentien zur Verfügung. Für die hier vorliegenden Berechnungen wurde ein Referenzmaterial mit ähnlich großer Oberfläche wie die Bodenproben gewählt.

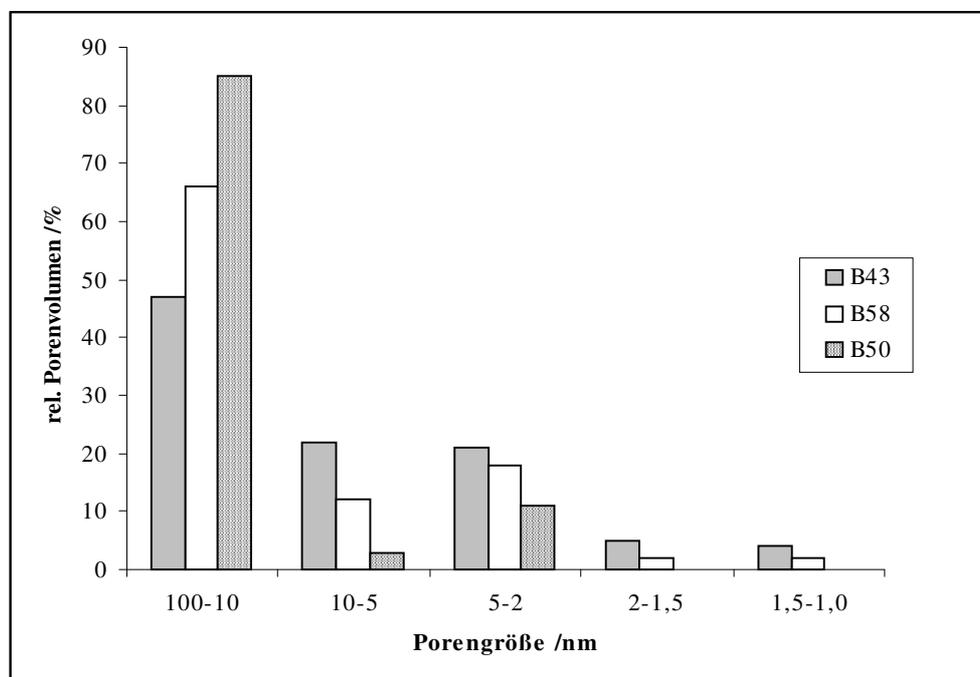


Abb. 5-5: Porengrößenverteilung der ungesiebten Bodenproben

Die Abb. 5-5 mit der dargestellten Porengrößenverteilung zeigt, daß B50 einen sehr hohen Anteil an großen Poren hat. Die kleineren Poren könnten durch schon vorher sorbierte Schadstoffe belegt sein, so daß in diesen keine weitere Sorption stattfinden kann. Die Bodenprobe B43 dagegen hat einen hohen Anteil an kleineren Poren. Dies erklärt auch die in Kap. 5.1.4.2 berechnete höhere spezifische Oberfläche, denn die Anwesenheit von Mikroporen führt zu einer Überschätzung der spezifischen Oberfläche.

In der folgenden Abbildung wird die Porengrößenverteilung für die einzelnen Korngrößenverteilungen der Probe B58 aufgeführt.

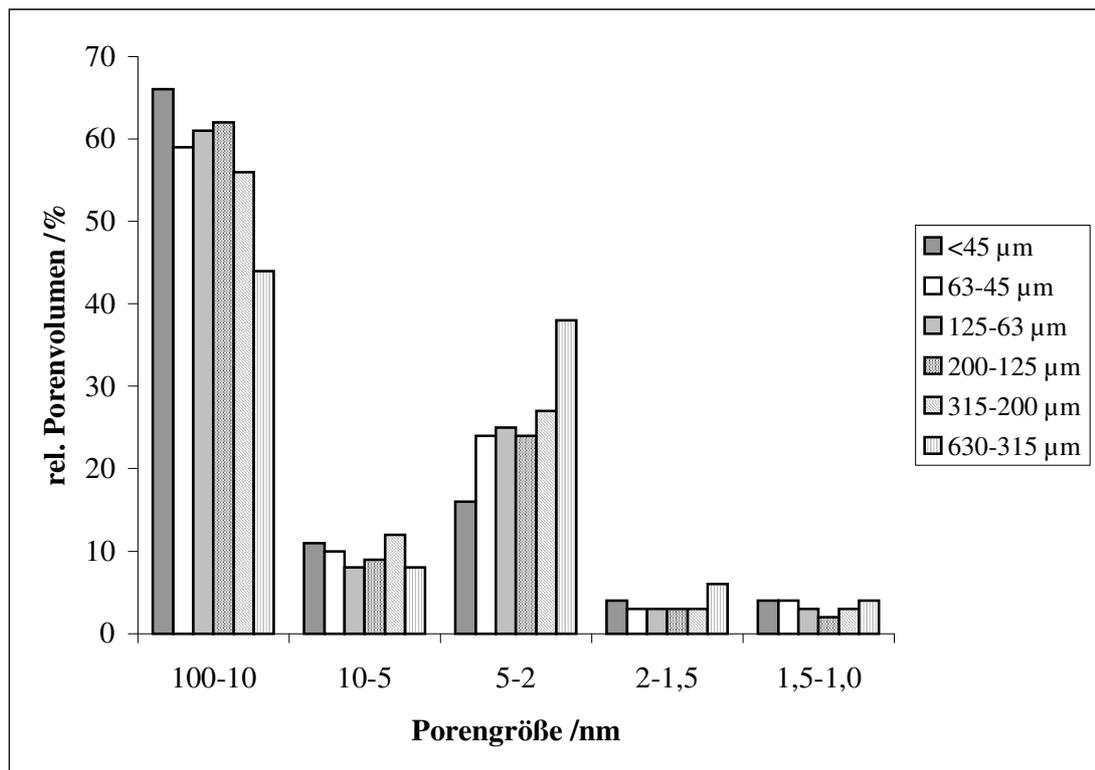


Abb. 5-6: Porengrößenverteilung der Korngrößenfraktionen der Probe B58

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Porengrößenverteilung bei allen Fraktionen relativ gleich ist. Auffällig ist bei allen der hohe Anteil an Poren mit einer Größe von 100-10 nm, der Anteil an Mikroporen ist sehr gering. Den höchsten Anteil an Mesoporen (2-50 nm) hat die Korngrößenfraktion 630-315 µm. Die großen Unterschiede bei den Werten für die spezifischen Oberflächen sind daher nicht nur auf die Porengrößenverteilung, sondern auch auf die Oberflächengruppen mit verschiedenen Sorptionseigenschaften zurückzuführen.

Für Rückhaltesysteme mit Boden als Sorbens sollte ein Porensystem so beschaffen sein, daß es den betreffenden Sorbatmolekülen sowohl eine große Aufnahmekapazität bietet, als auch eine gute Zugänglichkeit zu den Sorptionsplätzen gewährleistet.

Dies ist bei allen Proben gewährleistet, denn der Anteil an Mikroporen ist gering, und die meisten Sorptionsplätze sollten den Sorbatmolekülen zur Verfügung stehen.

5.2 Sorptionsversuche aus wäßriger Lösung

Die Sorptionsversuche mit den ausgewählten Analyten und den oben charakterisierten Sorbentien sollen einen ersten Anhaltspunkt über das Verhalten der aromatischen Amine in der Natur geben. Dabei soll geprüft werden, ob der bei den Sorptionskonstanten ermittelte Trend mit anderen Konstanten wie z.B. den Oktanol/Wasser-Koeffizienten korrelieren. Vor der Aufnahme von Sorptionsisothermen wurden noch Kinetikversuche durchgeführt, um die optimale Kontaktzeit für die Sorptionsversuche zu ermitteln. Dabei sollte im Hinblick auf die Übertragung der Ergebnisse auf das Testfeld darauf geachtet werden, daß es sich dort um ein sehr mobiles System mit wahrscheinlich kurzen Kontaktzeiten zwischen Analyt und Sorbens handelt.

Alle Sorptionsuntersuchungen wurden in 24 mL-Glas-Vials durchgeführt, welche mit einer Teflon-Schraubkappe verschlossen wurden. Das Gesamtvolumen der Suspension betrug während der Sorption 21 mL. Die Versuche wurden alle bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Analytlösungen wurden vor jedem Sorptionsversuch frisch hergestellt. Um in den Suspensionen die gleiche Ionenstärke wie auf dem Testfeld zu garantieren (42), wurde eine Calciumchloridlösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L zugegeben. Zur Verhinderung mikrobiellen Wachstums und damit biologischen Abbaus wurde Natriumazid zugesetzt. Die pH-Werte der Suspensionen wurden mit Hilfe von 10 %-iger Salzsäure auf 7,1-7,5 eingestellt; auch dies entsprach den Bedingungen auf dem Testfeld (43). Die Gehaltsbestimmung erfolgte mit Hilfe der HPLC mit einem UV-Vis Detektor. Die entsprechenden Parameter für die Bestimmung sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 5-6: Meßbedingungen für die Bestimmung mit der HPLC

Flußrate	0,9 mL/min
Wellenlängen	230 nm, 254 nm
Eluent	A: Methanol, B: Phosphatpuffer (c = 0,01 mol/L, pH 7,4)
Gradientenprogramm	Start: 60 % A, 40 % B In 8 min auf 70 % A, 30 % B
Temperatur	25 °C

5.2.1 Untersuchungen zur Sorptionskinetik

Die Dauer bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts wurde untersucht, indem die Sorption aus wässriger Lösung zeitlich verfolgt wurde. Es wurden ca. 500 mg Boden aus dem Bohrloch B50 in 24 mL Vials eingewogen. Es wurden verschiedene Volumina einer Stammlösung von 3AT ($c = 15 \text{ g/L}$) zugesetzt. Die Differenz zu 20 mL wurde mit einer wässrigen Calciumchloridlösung ($c = 1 \text{ mmol/L}$) aufgefüllt. Zu den ausgewählten Zeitpunkten wurde 1 mL der überstehenden Lösung entnommen und mittels HPLC/UV die Konzentration bestimmt. Die Kontaktzeiten betragen bis zu 2 Monaten.

Die sorbierte Stoffmenge n_{sorb} zum Zeitpunkt t wurde mit folgender Formel berechnet:

$$n_{\text{sorb}} = \frac{V}{m} (c_0 - c_t) \quad [20]$$

- V = Volumen der Lösung
 m = eingesetzte Masse Sorbens
 c_0 = Ausgangskonzentration
 c_t = Konzentration zum Zeitpunkt t

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 5-7 dargestellt. Jeder Meßpunkt der Sorptionsversuche wurde doppelt bestimmt; die dargestellten Werte entsprechen den Mittelwerten.

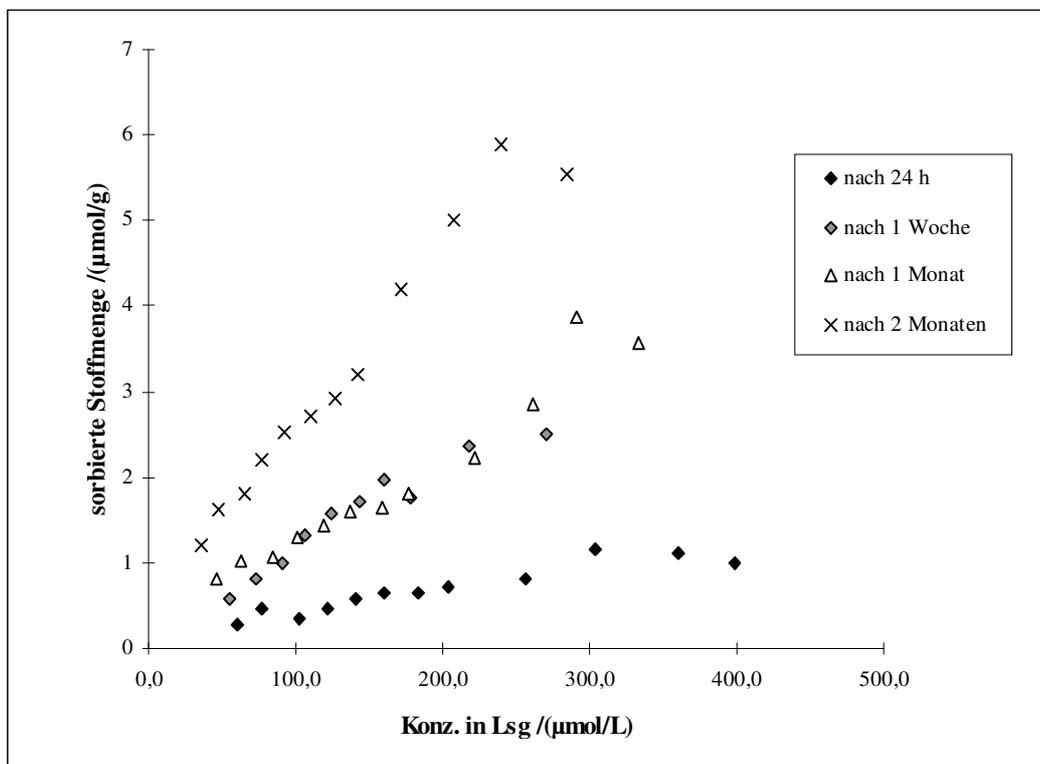


Abb. 5-7: Langzeitversuch der Sorption von 3AT an B50

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß mit zunehmender Kontaktzeit mehr sorbiert wird. Nach 24 h findet die erste schnelle Sorption statt und erst nach 1 Woche sind vermutlich alle erreichbaren Bindungsstellen belegt. Dafür spricht, daß nach 1 Monat die Sorptionsisotherme einen ähnlichen Verlauf zeigt, und die sorbierte Stoffmenge nicht mehr signifikant ansteigt. Die starke Verringerung der Gleichgewichtskonzentration in der Lösung nach 2 Monaten ist vermutlich auf mikrobiellen Abbau zurückzuführen, da die biologische Aktivität mit Hilfe des Natriumazids nach so langer Zeit nicht mehr verhindert werden kann (43). Zur weiteren Veranschaulichung wurden in der Abbildung 5-8 für eine festgelegte Gleichgewichtskonzentration die erhaltenen sorbierten Stoffmengen gegen die Dauer der Sorption aufgetragen.

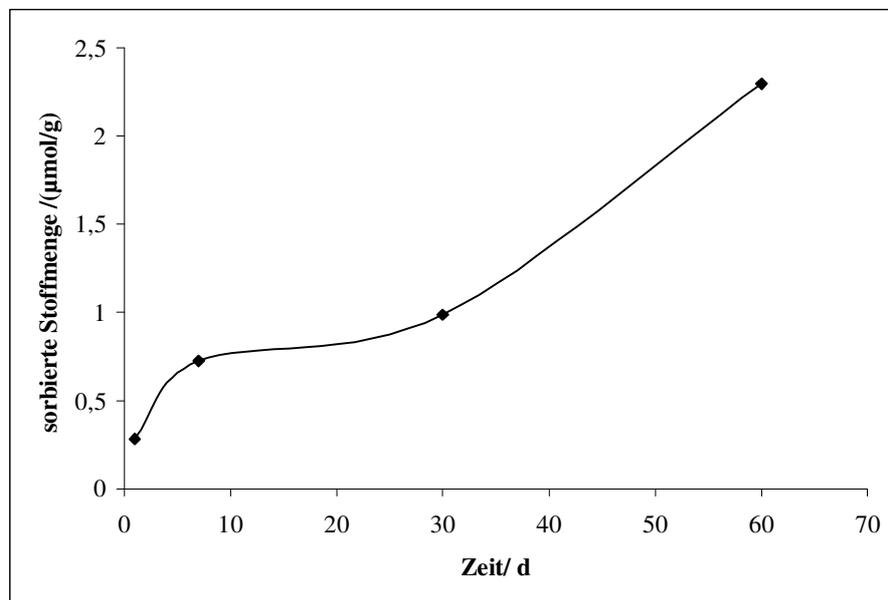


Abb. 5-8: Sorbierte Stoffmenge in Abhängigkeit von der Sorptionsdauer

Die aufgenommenen Sorptionsisothermen wurden mit Hilfe der Modelle von LANGMUIR und BET ausgewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 5-7: BET- und LANGMUIR-Konstanten

Sorptionszeit	N_{max,L} /($\mu\text{mol/g}$)	N_{max,B} /($\mu\text{mol/g}$)	k_L /(L/μmol)	Korrelkoeff. r
24 h	2,52±0,19	1,96±0,06	0,0012±0,0003	0,93
1 Woche	2,81±0,12	2,44±0,06	0,0027±0,0005	0,91
1 Monat	3,29±0,18	2,68±0,05	0,0050±0,0008	0,94
2 Monaten	7,36±0,21	6,36±0,21	0,0031±0,0006	0,94

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß sich die Sorptionskapazitäten N_{max} auch nach 1 Monat nicht signifikant ändern. Erst nach 2 Monaten ist eine starke Zunahme der Sorptionskapazitäten zu beobachten. Inwiefern mikrobieller Abbau für diese Änderung verantwortlich ist, kann bei dieser Art der Bestimmung der Sorptionsisothermen nicht geklärt werden, da die sorbierte Stoffmenge nur durch die Differenz zwischen der Ausgangs- und der Gleichgewichtskonzentration bestimmt wird. Ob das 3AT sorbiert oder abgebaut wurde, läßt sich so nicht klären.

Da die ermittelten Sorptionskonstanten außerdem mit Mobilisierungsversuchen verglichen werden sollten und in diesem Fall die Kontaktzeiten mit den Sorbentien nur kurz sind, wird bei den weiteren Versuchen die Sorption nach 24 h beendet.

5.2.2 Sorptionsisothermen

Für die Aufnahme der Sorptionsisothermen wurden in 24 mL-Vials ca. 500 mg Sorbens eingewogen. Dazu wurden unterschiedliche Volumina der Stammlösungen der Analyten mit einer Konzentration entsprechend ihrer Löslichkeit in Wasser gegeben (s. Kap. 9.1.1). Die Stammlösungen wurden in bidestilliertem Wasser mit einem Gehalt an 1 mmol/L CaCl_2 hergestellt. Damit bei allen Sorptionsversuchen die gleichen Volumina zur Verfügung stehen, wurde die Differenz zu 20 mL mit der 1 mmol/L CaCl_2 -Lösung ausgeglichen.

Die Vials wurden 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Gleichgewichtskonzentration der überstehenden Lösung wurde mit HPLC/UV bestimmt (Elutionsbedingungen, s. Tab. 5-6).

Die graphische Darstellung der Sorptionsisothermen erfolgte durch Auftragung der sorbierten Stoffmenge pro Gramm Sorbens gegen die in der überstehenden Lösung bestimmten Gleichgewichtskonzentration. Die Ausgleichskurven sind die nach Langmuir berechneten Sorptionsisothermen. Für die Berechnung wurden die Langmuir-Konstanten $N_{\text{max,L}}$ und k_L eingesetzt, die in Kap. 5.2.3 ermittelt wurden.

Da sich die Bodenprobe B43 geologisch stark von den anderen beiden Proben unterscheidet, wurden der Übersicht halber die zugehörigen Sorptionsisothermen weggelassen.

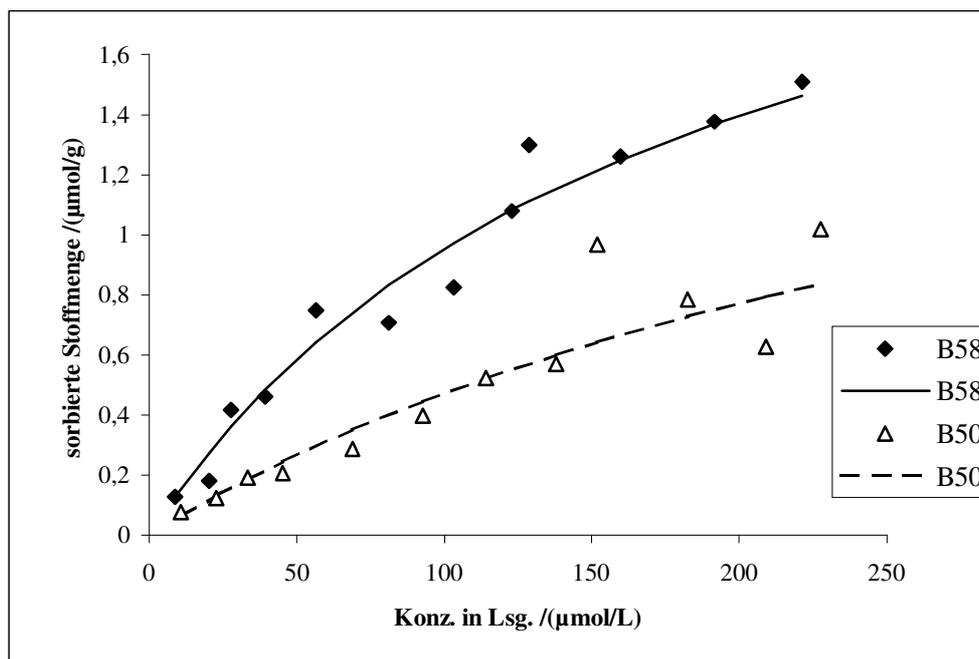


Abb. 5-9: Sorptionsisothermen von Anilin an B50 und B58

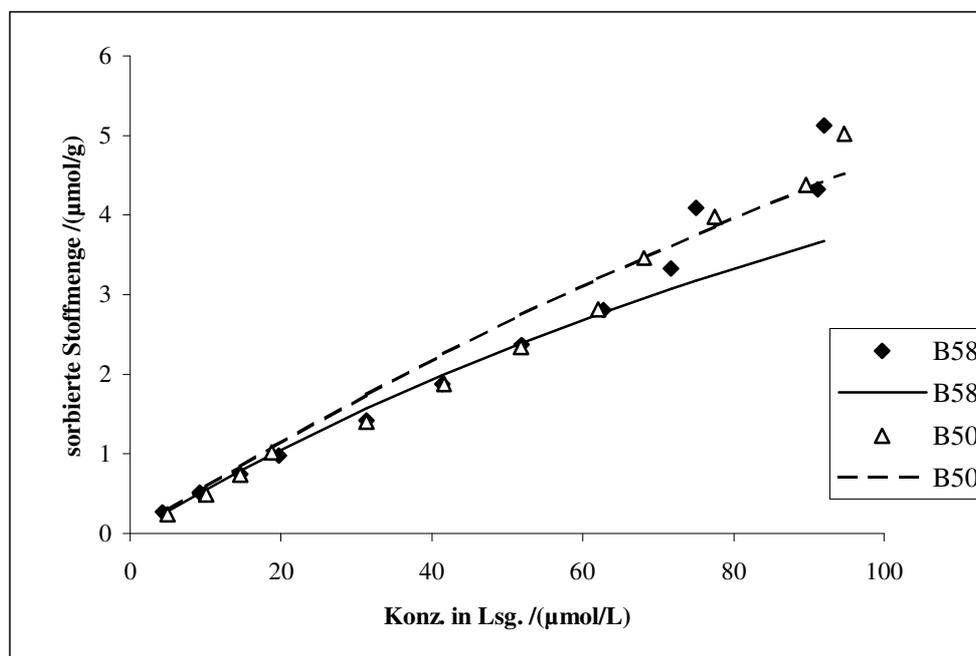


Abb. 5-10: Sorptionsisothermen von 2AT an B50 und B58

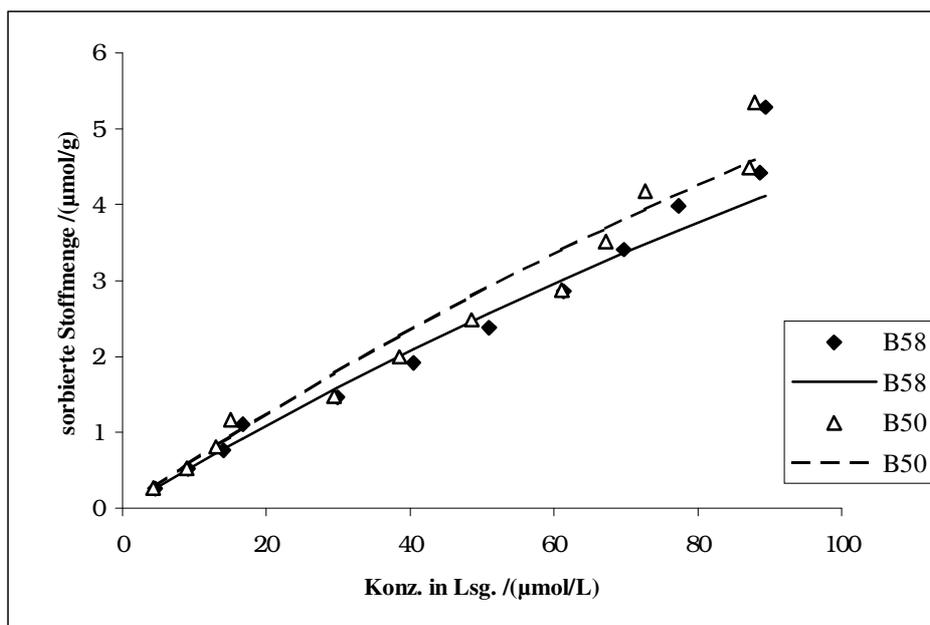


Abb. 5-11: Sorptionsisothermen von 3AT an B50 und B58

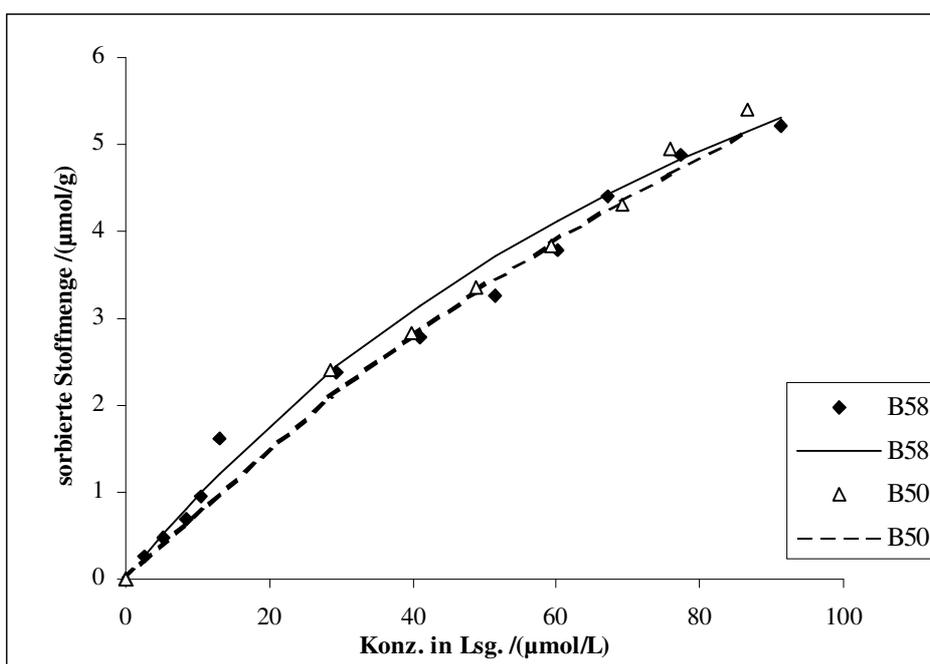


Abb. 5-12: Sorptionsisothermen von 4AT an B50 und B58

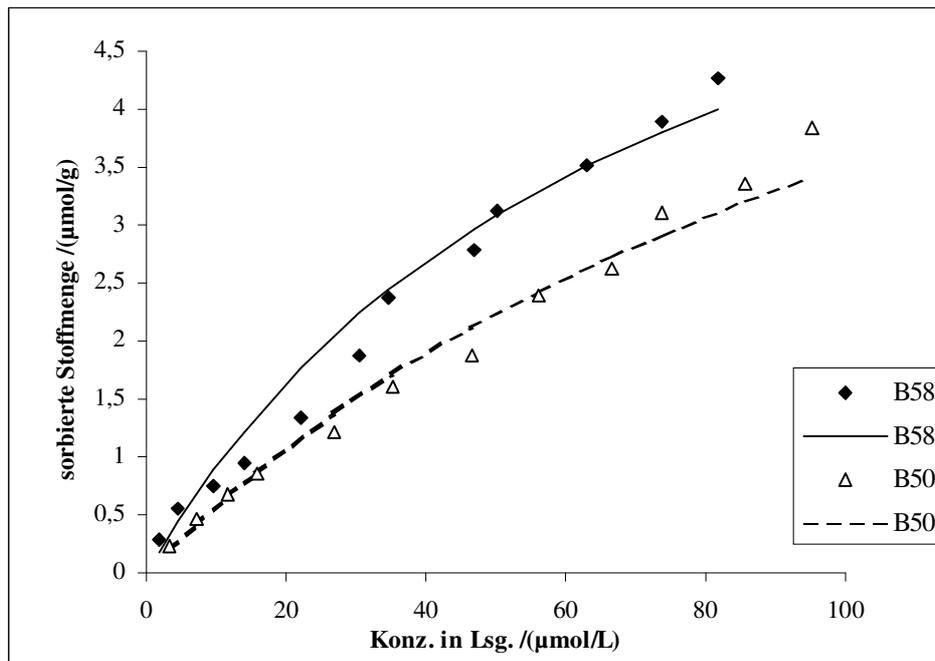


Abb. 5-13: Sorptionsisothermen von 2,4DAT an B50 und B58

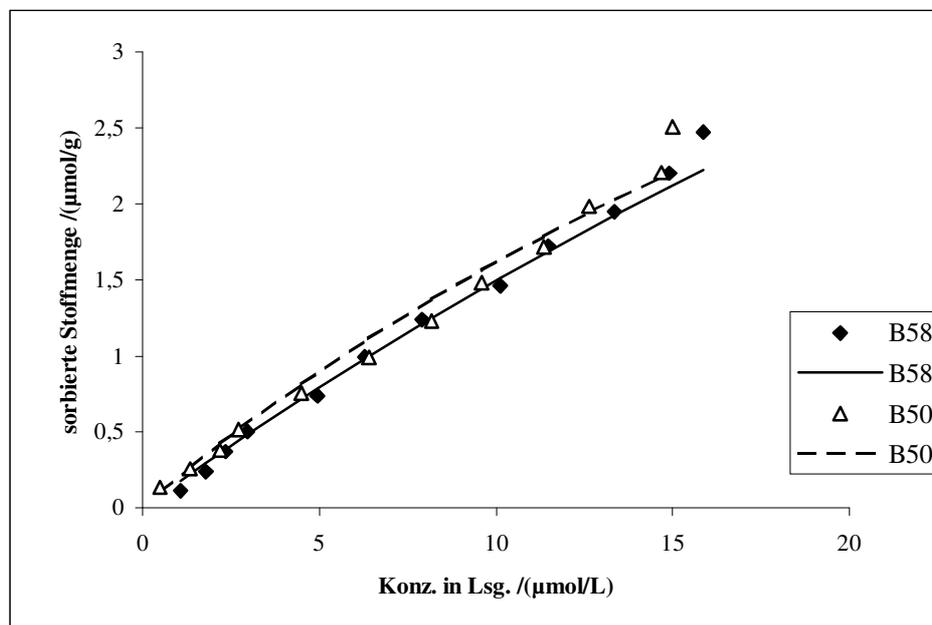


Abb. 5-14: Sorptionsisothermen von 2,6DAT an B50 und B58

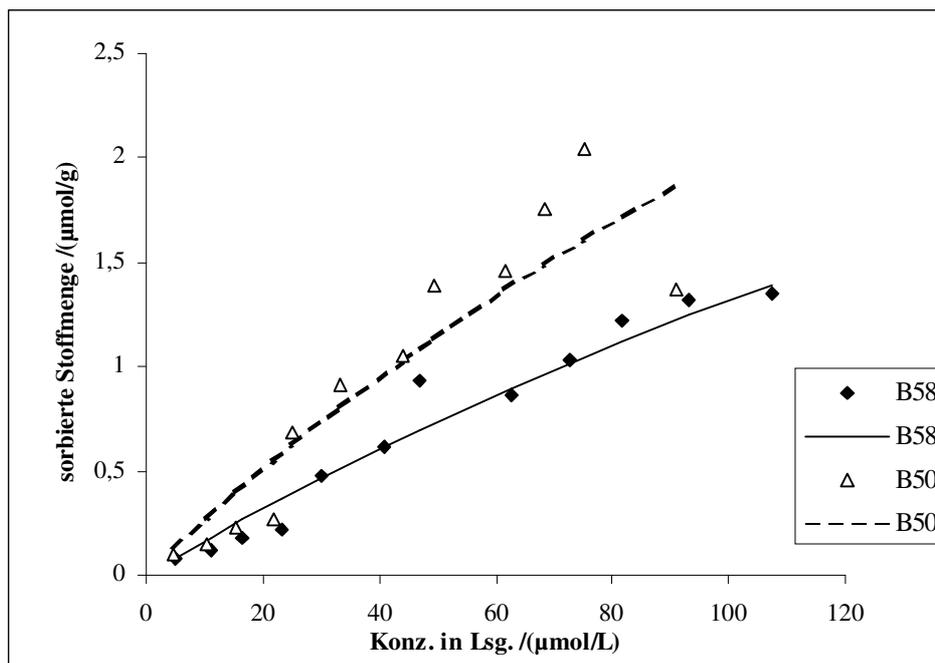


Abb. 5-15: Sorptionsisothermen von 2ABP an B50 und B58

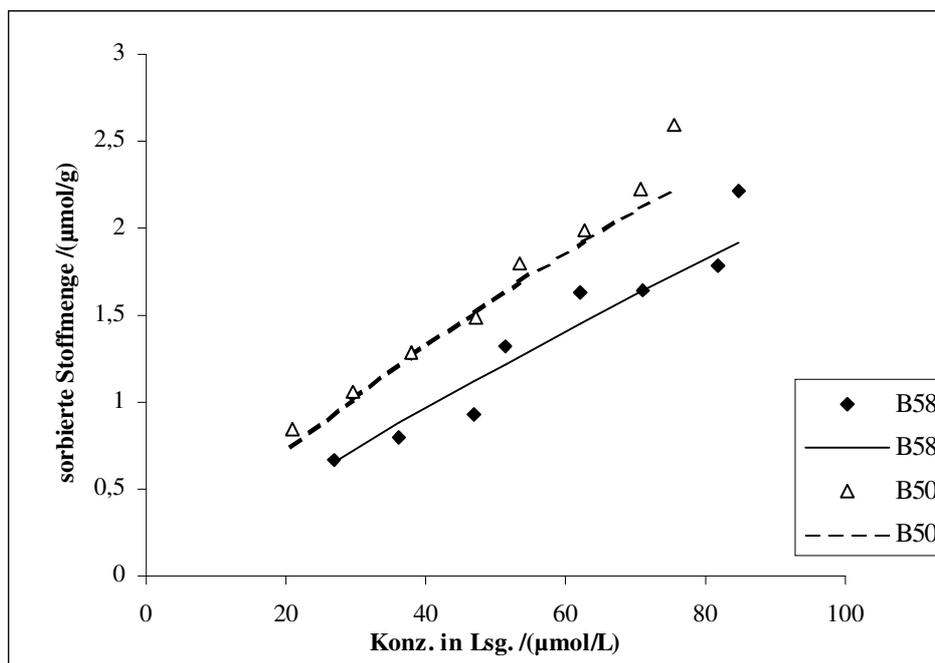


Abb. 5-16: Sorptionsisothermen von 4ABP an B50 und B58

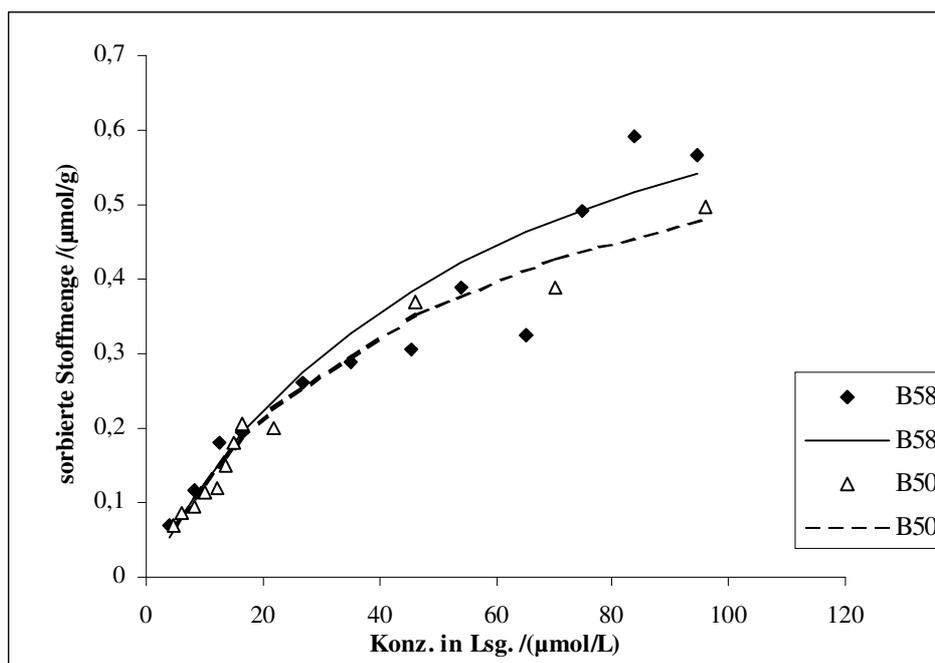


Abb. 5-17: Sorptionsisothermen von 1NPA an B50 und B58

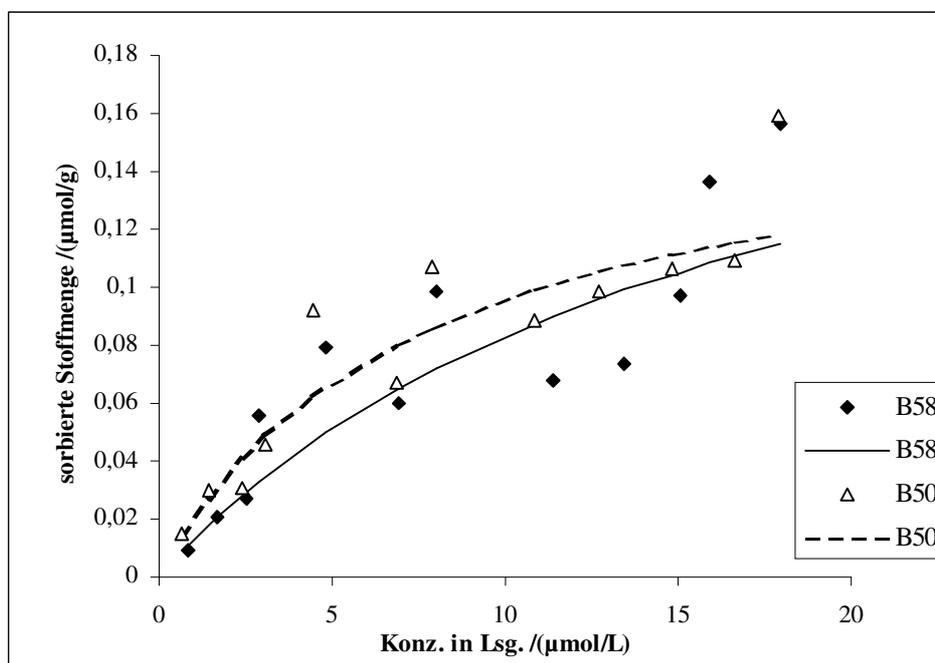


Abb. 5-18: Sorptionsisothermen von 2NPA an B50 und B58

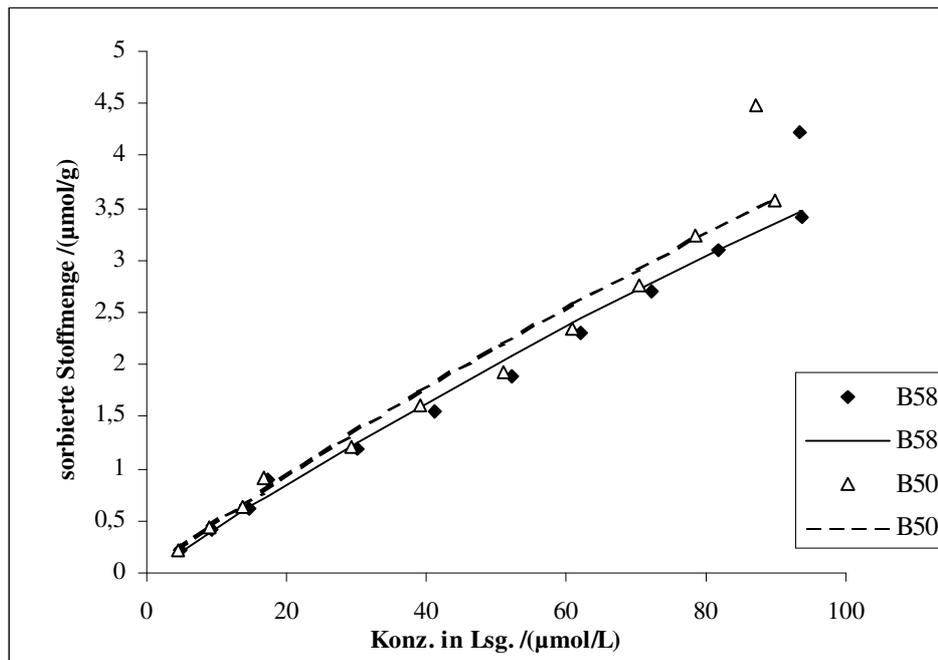


Abb. 5-19: Sorptionsisothermen von 2,4DMA an B50 und B58

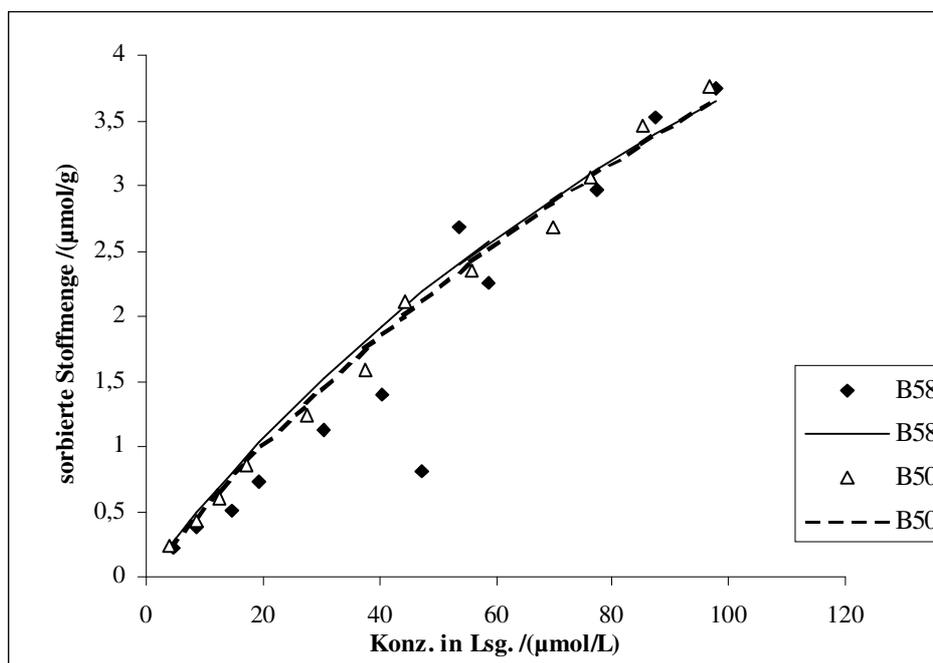


Abb. 5-20: Sorptionsisothermen von 2,5DMA an B50 und B58

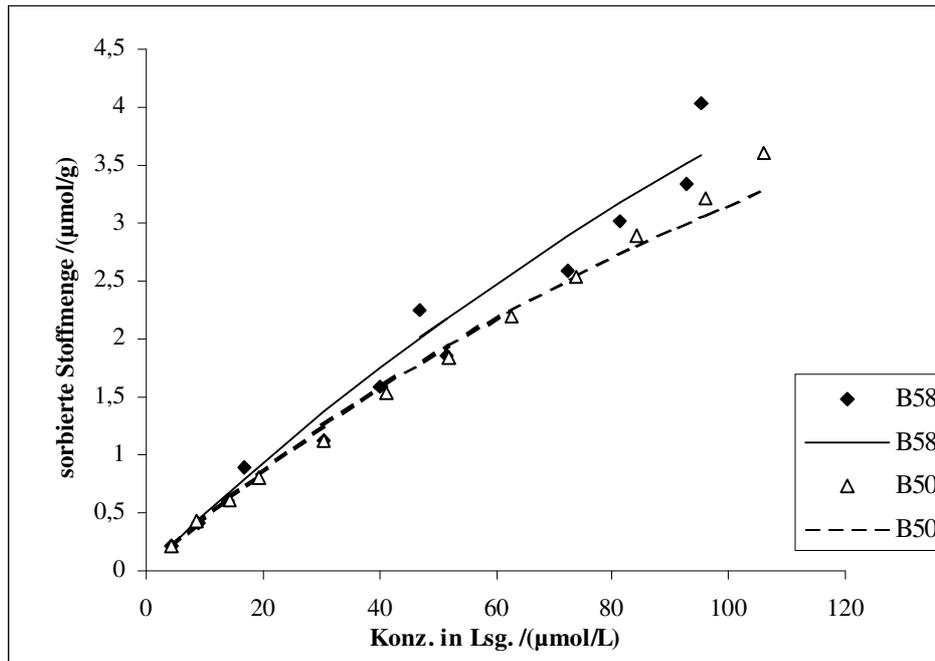


Abb. 5-21: Sorptionsisothermen von 3,5DMA an B50 und B58

Aus den Abbildungen ist zu erkennen, daß sich die meisten Sorptionsisothermen sehr gut mit Hilfe der Langmuir-Gleichung beschreiben lassen. Eine Ausnahme bildet die Isotherme des 2NPA, denn die berechnete Kurve entspricht nicht den bestimmten Werten für die sorbierte Stoffmenge. Eine Erklärung wäre, daß durch die LANGMUIR-Angleichung die Sorptionsisotherme nicht beschrieben werden kann. Alle Sorptionskurven zeigen einen mehr oder weniger ähnlichen Verlauf. Sie folgen nach der Einteilung von GILES et al. (20) dem L2-Typ; diese ist bei Sorption aus Lösung am häufigsten zu beobachten.

Bei beiden in dieser Arbeit verwendeten Isomeren des Aminobiphenyls ist die sorbierte Stoffmenge bei gleicher Gleichgewichtskonzentration an die Bodenprobe B50 größer als an B58. Anilin hingegen sorbiert besser an die Probe B58; dieses gilt auch für 2,4DAT. Die anderen Sorptive zeigen bei beiden Sorbentien ein ähnliches Verhalten. Da dies mit den chemischen Eigenschaften der Substanzen zusammenhängen kann, sind in der folgenden Tabelle einige charakteristische Konstanten aufgeführt.

Tab. 5-8: Ausgewählte physikalische und chemische Eigenschaften der Analyten

Analyt	Molmasse g/mol	Löslichkeit g/L	Siedepunkt °C	log k_{ow}	pK_s -Wert
Anilin	93,13	36,00 ⁽⁴⁴⁾	184,1	0,90 (exp.) ⁽⁴⁵⁾ 1,08 (ber.)	4,60 ⁽⁴⁶⁾
2AT	107,16	16,60 ⁽⁴⁷⁾	200,3	1,32 (exp.) ⁽⁴⁵⁾ 1,62 (ber.)	4,44 ⁽⁴⁷⁾
3AT	107,16	15,00 ⁽⁴⁸⁾	203,3	1,40 (exp.) ⁽⁴⁵⁾ 1,62 (ber.)	4,69 ⁽⁴⁹⁾
4AT	107,16	6,50 ⁽⁴⁸⁾	200,4	1,39 (exp.) ⁽⁴⁵⁾ 1,62 (ber.)	5,10 ⁽⁴⁹⁾
2,4DAT	122,17	74,80 ⁽⁵⁰⁾	292,0	0,14 (exp.) ⁽⁵¹⁾ 0,16 (ber.)	
2,6DAT	122,17	72,46 ⁽⁵⁰⁾	260,0	0,16 (ber.)	
2,4DMA	121,18	6,07 ⁽⁵⁰⁾	214,0	1,68 (exp.) ⁽⁴⁵⁾ 2,17 (ber.)	4,89 ⁽⁴⁹⁾
2,5DMA	121,18	5,60 ⁽⁴⁴⁾	214,0	1,83 (exp.) ⁽⁵¹⁾ 2,17 (ber.)	4,53 ⁽⁴⁹⁾
3,5DMA	121,18	2,05 ⁽⁵⁰⁾	220,5	2,17 (ber.)	4,79 ⁽⁴⁹⁾
1NPA	143,19	1,7 ⁽⁵²⁾	303,0	2,25 (exp.) ⁽⁴⁵⁾ 2,25 (ber.)	3,92 ⁽⁵³⁾
2NPA	143,19	0,93 ⁽⁵⁴⁾	300,5	2,28 (exp.) ⁽⁴⁵⁾ 2,25 (ber.)	4,16 ⁽⁵³⁾
2ABP	169,23	0,20 ⁽⁵⁰⁾	299,0	2,84 (exp.) ⁽⁴⁵⁾ 2,84 (ber.)	3,83 ⁽⁴⁹⁾
4ABP	169,23	0,22 ⁽⁵⁰⁾	302,0	2,86 (exp.) ⁽⁵⁵⁾ 2,84 (ber.)	4,35 ⁽⁴⁹⁾

Bei den chemischen Eigenschaften ist vorallendingen der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient $\log k_{ow}$ und der pK_s -Wert für das Sorptionsverhalten interessant. Der $\log k_{ow}$ gibt an, wie sich die untersuchte Substanz zwischen den Phasen Oktanol und Wasser verteilt.

Die Berechnung der $\log k_{ow}$ wurde nach einem bestimmten Schema durchgeführt und soll an zwei Beispielen erläutert werden:

1. 2,4DAT

Typ	Anzahl	$\log k_{ow}$, Beschreibung des Fragments	Koeffizient	Wert
Fragment	1	-CH ₃ (aliphatischer Kohlenstoff)	0,5473	0,5473
Fragment	6	aromatischer Kohlenstoff	0,2940	1,7640
Fragment	2	-N (aliphatisches N, eine aromatische Bindung)	-0,9170	-1,8340
Faktor	1	Ring→-NH & -NH (phenyl, nicht ortho)	-0,5500	-0,5500
Konstante		Ausgleichsfaktor		0,2290
				0,1563

2. 4ABP

Typ	Anzahl	$\log k_{ow}$, Beschreibung des Fragments	Koeffizient	Wert
Fragment	12	aromatischer Kohlenstoff	0,2940	3,5280
Fragment	1	-N (aliphatisches N, eine aromatische Bindung)	-0,9170	-0,9170
Konstante		Ausgleichsfaktor		0,2290
				2,8400

Die Aminobiphenyle weisen einen hohen Koeffizienten auf. Das bedeutet, daß sie sich besser in Oktanol lösen als in Wasser. Da die Probe B50 im Gegensatz zu B58 eine Belastung mit unpolaren Schadstoffen (BTXE, PAK) aufweist, könnte die Sorption für hydrophobere Sorptive bevorzugt ablaufen. Diese können an die unpolaren Substanzen sorbieren bzw. mit diesen wechselwirken.

Anilin und 2,4DAT sind, beschrieben durch einen kleinen Verteilungskoeffizienten, nur wenig löslich in der Oktanolphase. Das könnte erklären, daß diese Sorptive besser an das Sorbens B58 sorbieren als an B50. Die ionischen und dipol-induzierten Bindungsstellen an dem Feststoff B58 sind für Anilin und 2,4DAT gut geeignet, da diese polare Eigenschaften aufweisen.

Die pK_s -Werte der Sorptive unterscheiden sich nur wenig. Da die Sorptionsversuche außerdem bei einem pH-Wert von ca. 7 durchgeführt wurden, liegen alle Substanzen in der

nichtionischen Form vor. Die Sorption wird daher hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen und die Anlagerung an induzierte Dipole bestimmt.

Für alle anderen Sorptive scheint es nur von geringer Bedeutung zu sein, ob bereits Schadstoffe sorbiert sind, oder wie hoch die Anteile an noch freien ionischen oder polaren Bindungsstellen sind.

5.2.3 Auswertung der Sorptionsisothermen

Die aufgenommenen Sorptionsisothermen wurden mit Hilfe der Modelle von LANGMUIR, BET und FREUNDLICH ausgewertet. Dazu wurde eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Die zugehörigen Gleichungen wurden so umgeformt, daß eine lineare Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonzentration c und der sorbierten Stoffmenge n_{sorb} herrschte.

5.2.3.1 Auswertung nach FREUNDLICH

Die Auswertung nach FREUNDLICH wird in der Literatur sehr häufig verwendet, um Sorptionsuntersuchungen an natürlichen Festphasen auszuwerten.

Zur Auswertung wurde in einer doppelt logarithmischen Auftragung gemäß Gleichung [7] die sorbierte Stoffmenge der Gleichgewichtskonzentration gegenübergestellt. Anschließend erfolgte die Berechnung der Konstanten K und n .

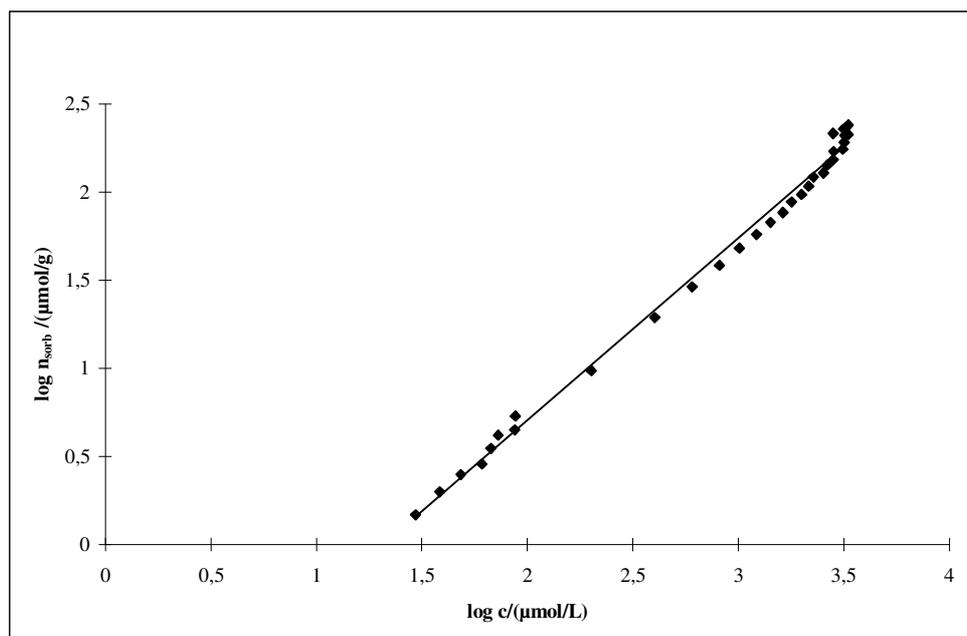


Abb. 5-22: FREUNDLICH-Isotherme von 3AT an B50

Als Beispiel für eine Auftragung nach FREUNDLICH ist in Abb. 5-22 die Isotherme von 3AT an B50 dargestellt. In der Tab. 5-9 sind die Korrelationskoeffizienten aufgeführt, die durch die lineare Regressionsanalyse erhalten wurden. An den Koeffizienten ist zu erkennen, daß die Anpassung an einen linearen Zusammenhang für alle Sorptive und die zugehörigen Sorbentien gegeben ist.

Tab. 5-9: Korrelationskoeffizienten der Geradengleichungen berechnet nach FREUNDLICH

Sorptive	Korrelationskoeffizient		
	B43	B58	B50
Anilin	0,9553	0,9945	0,9781
2AT	0,9953	0,9953	0,9975
3AT	0,9949	0,9703	0,9871
4AT	0,9909	0,9899	0,9923
2,4DAT	0,9926	0,9620	0,9987
2,6DAT	0,9939	0,9392	0,9964
2,5DMA	0,9610	0,9993	0,9988
3,5DMA	0,9937	0,9994	0,9994
2,4DMA	0,9951	0,9999	0,9939
1NPA	0,9821	0,9455	0,9862
2NPA	0,9265	0,9448	0,9526
2ABP	0,9781	0,9741	0,9616
4ABP	0,9718	0,9850	0,9916

In der Tab. 5-10 sind die Sorptionsparameter, die aus der Freundlich-Auswertung erhalten wurden, aufgeführt.

Tab. 5-10: Sorptionsparameter nach FREUNDLICH

Sorptive	K $/((\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{1/n})/(\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{1/n}))$			n		
	B43	B58	B50	B43	B58	B50
Anilin	6,32	15,69	6,92	-0,611	-0,902	-0,494
2AT	8,60	14,34	9,82	-0,834	-0,505	-0,770
3AT	8,70	116,29	8,38	-0,842	-0,168	-0,883
4AT	6,82	21,29	5,58	-1,131	-0,517	-1,37
2,4DAT	5,28	36299,05	6,41	-1,296	-0,121	-0,964
2,6DAT	11,68	210291,9	7,20	-1,131	-0,082	-1,499
2,5DMA	8,69	9,58	7,59	-0,747	-0,753	-0,855
3,5DMA	7,89	9,04	7,21	-0,817	-0,744	-0,836
2,4DMA	8,45	10,08	8,42	-0,782	-0,744	-0,803
1NPA	4,18	83,12	4,58	-0,670	-0,609	-0,632
2NPA	5,70	82,75	4,28	-0,550	-1,178	-0,604
2ABP	11,03	7,42	13,10	-0,519	-0,485	-0,539
4ABP	10,93	5,72	7,09	-0,590	-0,497	-0,819

Je kleiner der Wert für K ist, desto flacher verläuft die zugehörige Isotherme und je stärker n sich 1 nähert, desto stärker nähert sich die Exponentialfunktion einer Geraden an.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß alle Werte für K für die jeweiligen Sorptive an B58 größer sind als an B43 bzw. B50. Das könnte mit dem höheren pH-Wert und damit anderen Oberflächengruppen bei dieser Bodenprobe zusammenhängen.

Während an die Probe B58 beide Naphthylaniline gut sorbieren, findet man bei den beiden anderen Festphasen für diese eher geringe Werte für K. Bei den ABP ist es genau umgekehrt. Das läßt sich mit den unterschiedlichen Oberflächengruppen der Bodenproben erklären. Schon an den pH-Werten der Bodensuspensionen ist dies zu erkennen (Tab. 5-4), denn für B58 liegt dieser im alkalischen Bereich, während die beiden anderen Proben einen Wert um 7 aufweisen. Die pK_s -Werte der Aminobiphenyle und Naphthylaniline sind niedriger als die der anderen Sorptive. Da die ABP allerdings eine geringere Wasserlöslichkeit und auch einen höheren $\log k_{ow}$ -Wert haben, als die NPA, könnte das den Unterschied erklären.

Innerhalb der einzelnen Substanzklassen ist eine gute Übereinstimmung der Werte für K zu erkennen. Die höchsten Werte zeigen die beiden DAT und die niedrigsten die ABP bzw.

NPA. Das stimmt gut mit den Werten für die Oktanol/Wasser-Koeffizienten überein, welche einen Anhaltspunkt für die Polarität und die Verteilung zwischen den Phasen liefern. Die übrige Reihenfolge unterscheidet sich stark von dem Trend, der bei den $\log k_{OW}$ zu beobachten ist, und ist auch für die einzelnen Sorbentien verschieden.

Die Werte für K der anderen Sorptive unterscheiden sich nicht sehr stark. Die Abweichungen können durch die unterschiedliche gute lineare Anpassung an die Freundlich-Isotherme entstanden sein.

Die Werte für die Freundlich-Konstante n charakterisieren die Selektivität des Sorbens gegenüber dem Sorbat. Sie sind in diesem Fall alle negativ, liegen aber mehr oder weniger im gleichen Bereich. Wenn $n < 1$ ist, dann ergibt sich ein für Sorptionsphänomene nicht mehr zu erklärender Verlauf: Mit erhöhter Gleichgewichtskonzentration steigt die sorbierte Stoffmenge exponentiell an.

5.2.3.2 Auswertung nach LANGMUIR

Die Auswertung der Sorptionsisothermen nach LANGMUIR erfolgte mit Hilfe der Gleichung [10]. Es wurde die sorbierte Stoffmenge der Gleichgewichtskonzentration in Lösung gegenübergestellt. Ein Beispiel einer so erhaltenen Geraden ist in der Abbildung 5-23 dargestellt.

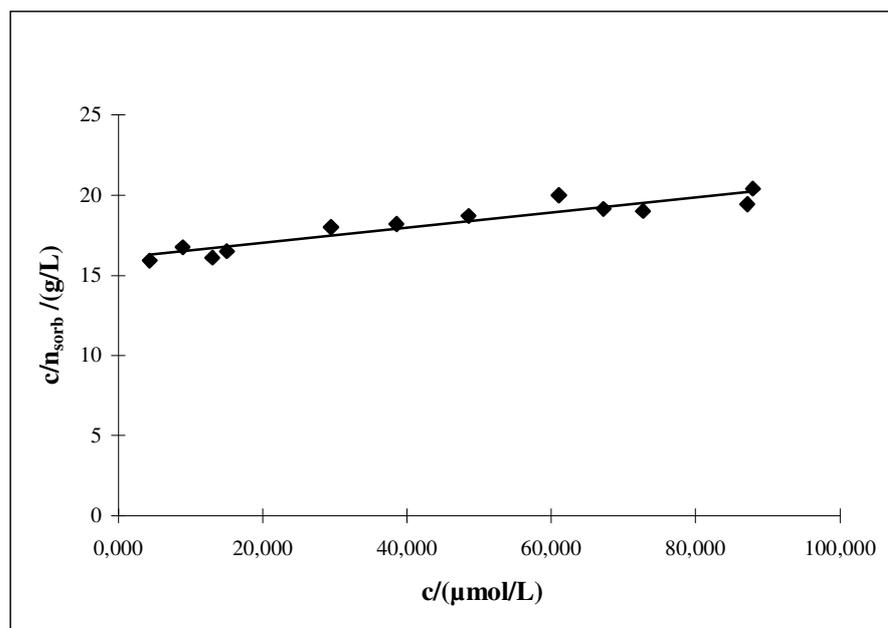


Abb. 5-23: LANGMUIR-Isotherme für 3AT an B50

Die aus der linearen Regression erhaltenen Korrelationskoeffizienten sind in Tab. 5-11 aufgelistet. Die Anpassung an einen linearen Zusammenhang ist für alle Meßwerte recht gut gegeben. Eine Ausnahme bilden 2NPA und 3,5DMA an B50, sowie 2AT und 4ABP an B58. Hier liegen die Koeffizienten unter 0,9, die Werte sollen aber trotzdem zum Vergleich herangezogen werden.

Tab. 5-11: Korrelationskoeffizienten der Geradengleichungen berechnet nach LANGMUIR

Sorptiv	Korrelationskoeffizient		
	B43	B58	B50
Anilin	0,9184	0,9783	0,9521
2AT	0,9622	0,8989	0,9399
3AT	0,9295	0,9701	0,9392
4AT	0,9080	0,9307	0,9412
2,4DAT	0,9430	0,9294	0,9734
2,6DAT	0,9497	0,9624	0,9136
2,5DMA	0,9228	0,9222	0,9758
3,5DMA	0,9233	0,9674	0,8887
2,4DMA	0,9104	0,9242	0,9172
1NPA	0,9264	0,9801	0,9726
2NPA	0,9202	0,9139	0,8897
2ABP	0,9701	0,9254	0,9557
4ABP	0,9895	0,8316	0,9292

Aus den Geradengleichungen der linearen Regression lassen sich anhand der Steigungen die Sättigungskapazitäten $N_{\max,L}$ errechnen, aus den Quotienten aus Steigung und Achsenabschnitt können die Sorptionskonstanten k_L berechnet werden.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 5-12 aufgeführt.

Tab. 5-12: Sorptionsparameter nach LANGMUIR

Sorptiv	$N_{\max,L}$ /($\mu\text{mol/g}$)			k_L /($\text{L}/\mu\text{mol}$)		
	B43	B58	B50	B43	B58	B50
Anilin	2,6	6,5	2,1	0,0058	0,0065	0,0029
2AT	12	23	21	0,0048	0,0440	0,0009
3AT	20	25	21	0,0029	0,0010	0,0012
4AT	12	14	18	0,0087	0,0046	0,0047
2,4DAT	7,5	1,0	8,2	0,014	0,0088	0,0075
2,6DAT	13	1,1	8,1	0,013	0,0129	0,025
2,5DMA	7,4	2,2	12	0,0059	0,0216	0,0045
3,5DMA	22	17,7	21	0,0033	0,0155	0,0049
2,4DMA	15	3,1	9,6	0,0020	0,0026	0,0023
1NPA	0,88	0,25	0,72	0,017	0,0357	0,021
2NPA	0,22	0,22	0,17	0,061	0,1259	0,129
2ABP	6,2	4,8	7,7	0,0027	0,0039	0,0035
4ABP	13	9,3	10	0,0015	0,0038	0,0038

Die für die Sättigungskapazitäten $N_{\max,L}$ erhaltenen Werte sind im Vergleich mit Werten, die für die Sorption an Aktivkohle erhalten werden, sehr gering (56). Allerdings ist auch die spezifische Oberfläche der Bodenproben deutlich geringer als die der Aktivkohle.

Für die AT ist $N_{\max,L}$ am größten und für NPA am geringsten. Das bedeutet, daß für die Aminotoluole mehr Bindungsplätze zur Verfügung stehen, als für die Naphthylaniline. Auch für die Aminobiphenyle ist an B50 die Sättigungskapazität klein. Dies legt den Schluß nahe, daß einige Bindungsplätze nur den kleineren Molekülen zur Verfügung stehen. Kleinere Analyte sorbieren und desorbieren praktisch sofort, während größere Moleküle sterisch gehindert sind, bzw. Poren sterisch ungünstig sind (57). Der Vergleich der Sättigungskapazitäten, erhalten für Anilin an B50 und an B58, zeigt einen großen Unterschied. Anilin sorbiert an B58 sehr gut, während es an B50 nur schlecht sorbiert. Da B50 organisch belastet ist, und Anilin einen geringen $\log k_{ow}$ besitzt, sind die schon belegten Bindungsplätze dem Anilin nicht mehr zugänglich. Die Unterschiede in den anderen $N_{\max,L}$ sind zu gering, um anhand derer eine Einteilung machen zu können.

Die Sorptionskonstanten, die eine Aussage über die Affinität des Sorbates zum Sorbens machen, sind für alle Sorptive sehr klein. Die geringsten Werte für k_L weisen die AT auf, die höchsten liegen bei den NPA. Allerdings sind die Unterschiede der Sorptionskonstanten sehr gering, somit ist es nicht möglich, eine Aussage über die Stärke der verschiedenen Wechselwirkungen der Sorbate zum Sorbens zu machen.

Alle Sorptive werden eine hohe Mobilität im Boden besitzen, da sie geringe Sorptionskonstanten und eine, im Vergleich mit der Aktivkohle, geringe Sättigungskapazität besitzen. Dies sollen die Versuche mit den Bodensäulen zeigen (s. Kap. 5.3).

5.2.3.3 Auswertung nach BET

Als dritte mögliche Auswertung wurde die nach BET gewählt. Die dazu nötigen Gleichungen sind in Kap.3.1.4 bereits eingeführt worden. Gemäß der linearisierten Gleichung [13] wurde $c/[n_{\text{sorb}} \cdot (c_s - c)]$ gegen c/c_s aufgetragen. Ein Beispiel für eine solche Auftragung zeigt Abb. 5-24. Dabei ist c_s die maximale Konzentration des Analyten in Wasser. Die Werte dafür wurden mit Hilfe der Löslichkeiten berechnet und sind in Tab. 5-13 aufgeführt.

Tab. 5-13: Löslichkeiten der untersuchten Sorptive und die daraus berechnete maximale Konzentration in Wasser

Verbindung	Löslichkeit in Wasser / (g/L)	max. Konzentration in Wasser / (mmol/L)
Anilin	36,00 ⁽⁴⁴⁾	386,56
2AT	16,60 ⁽⁴⁷⁾	154,91
3AT	15,00 ⁽⁴⁸⁾	139,98
4AT	6,50 ⁽⁴⁸⁾	60,66
2,4DAT	74,80 ⁽⁵⁰⁾	612,26
2,6DAT	72,46 ⁽⁵⁰⁾	593,11
2,5DMA	6,07 ⁽⁵⁰⁾	46,21
3,5DMA	5,60 ⁽⁴⁴⁾	16,91
2,4DMA	2,05 ⁽⁵⁰⁾	50,09
1NPA	1,7 ⁽⁵²⁾	7,75
2NPA	0,93 ⁽⁵⁴⁾	6,49
2ABP	0,20 ⁽⁵⁰⁾	1,18
4ABP	0,22 ⁽⁵⁰⁾	1,30

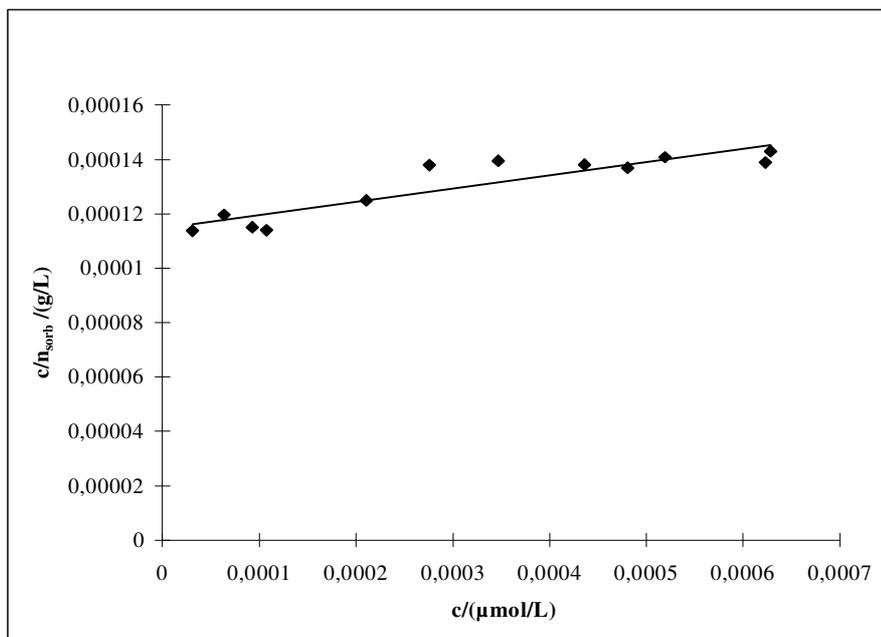


Abb. 5-24: BET-Isotherme von 3AT an B50

Die aus der linearen Regression erhaltenen Korrelationskoeffizienten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tab. 5-14: Korrelationskoeffizienten der Geradengleichungen berechnet nach BET

Sorptive	Korrelationskoeffizient		
	B43	B58	B50
Anilin	0,9113	0,9783	0,9367
2AT	0,9162	0,8987	0,9164
3AT	0,9514	0,9121	0,9055
4AT	0,9085	0,9427	0,8918
2,4DAT	0,9502	0,9416	0,9542
2,6DAT	0,9225	0,9146	0,9311
2,5DMA	0,9186	0,9176	0,9291
3,5DMA	0,9056	0,9108	0,8901
2,4DMA	0,9120	-0,2573	0,9270
1NPA	0,9304	0,9848	0,9735
2NPA	0,9561	0,9094	0,9312
2ABP	0,9223	0,9039	0,9099
4ABP	0,9191	0,9113	0,9262

Die Anpassung der Werte der Sorptionsisothermen ist für fast alle Sorptive an die entsprechenden Sorbentien recht gut. Eine Ausnahme bildet 2,4DMA an B58; hier ist keine Linearisierung mit der BET-Methode möglich.

Für die übrigen Sorptive/Sorbentien-Systeme wurden mittels der linearisierten BET-Gleichung die Monolagenkapazität $N_{\max,B}$ und die Sorptionskonstante k_B aus dem Achsenabschnitt und der Steigung berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 5-15: Sorptionsparameter nach BET

Sorptive	$N_{\max,B}$ /($\mu\text{mol/g}$)			k_B		
	B43	B58	B50	B43	B58	B50
Anilin	2,7	6,5	2,4	2105	2497	922
2AT	15	23	26	595	617	311
3AT	16	8,0	20	471	166	423
4AT	11	16	16	530	843	350
2,4DAT	8,5	1,1	8,8	6882	2489	4335
2,6DAT	12	0,9	9,5	7806	2048	8150
2,5DMA	10	2,9	14	200	85	187
3,5DMA	12	2,9	11	180	87	198
2,4DMA	12	- ¹⁾	15	65	- ¹⁾	55
1NPA	0,84	0,23	0,71	138	320	157
2NPA	0,21	0,25	0,17	418	956	823
2ABP	3,6	0,62	5,8	5,6	43	5,8
4ABP	6,1	3,9	6,4	5,6	46	8,4

¹⁾ = für 2,4DMA an B58 konnte keine lineare Beziehung erhalten werden

Die Werte für die Sorptionskapazität $N_{\max,B}$ zeigen hier den gleichen Trend wie bei der Berechnung nach LANGMUIR. Die höchsten Werte wurden für die Aminotoluole berechnet, die niedrigsten für die Naphthylamine. Auffallend sind die hohen Werte für die Sorptionskonstanten k_B für die Diaminotoluole. Da k_B ein Maß für die Sorbens-Sorbat-Wechselwirkungen ist, kann man hier von einer großen Affinität der DAT zur Festphase ausgehen. Da sie im Gegensatz zu den anderen Sorptiven zwei Aminogruppen besitzen, können sie mit zwei Bindungsstellen polare Wechselwirkungen eingehen. Dafür spricht, daß die Werte für $N_{\max,B}$ von DAT an B58 sehr klein sind. Es besteht nur eine geringe Neigung

zur Clusterbildung, und da durch die 2 Aminogruppen zwei Sorptionsplätze belegt sind, bildet sich bereits bei geringen Konzentrationen stattdessen eine Monoschicht aus.

Die niedrigsten Werte für die Sorptionskonstanten werden für die ABP erhalten. Dies kann damit begründet werden, daß sie aufgrund der sterischen Hinderung der Moleküle nicht mit allen Bindungsstellen in Wechselwirkung treten können.

Der weitere Trend der Sorptionskonstanten entspricht den sterischen Voraussetzungen der Sorbate. Nach den Diaminotoluolen mit 2 Aminogruppen, folgt Anilin und dann die AT mit einer Aminogruppe und einer Methylgruppe. Die geringste Affinität zum Sorbens zeigen NPA bzw. DMA und ABP mit weiteren unpolaren Gruppen, die nur zu unpolaren Wechselwirkungen mit der Festphase befähigt sind, welche nicht so stark sind wie ionische oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (63). Außerdem tragen diese Gruppen noch zur sterischen Hinderung bei.

5.2.3.4 Vergleich der Auswertungen

Die Linearisierung erfolgt bei den verschiedenen Auswertungen durch eine andere Auftragung. Dies führt zu einer unterschiedlichen Wichtung der Konstanten und somit kann durch den Vergleich der erhaltenen Koeffizienten keine Aussage über die Qualität der Auswertung gemacht werden. Auf einen Vergleich der Korrelationskoeffizienten der verschiedenen Methoden wurde daher verzichtet.

Ein Vergleich der Sättigungskapazitäten, erhalten aus der Auswertung nach der BET- und der LANGMUIR-Methode, ist aber zulässig und aussagekräftig. Bei der Herleitung der Gleichung [13] für die BET-Auswertung wurde davon ausgegangen, daß nur die Konzentration der Analyten in der Monoschicht berechnet wird. Die Auswertung nach LANGMUIR berechnet die gesamte Sättigungskapazität unabhängig von der Anzahl der Schichten. Daher muß $N_{\max,B}$ im Falle einer Mehrschichtbelegung kleiner als $N_{\max,L}$ sein. Wenn die beiden Kapazitäten miteinander verglichen werden, kann man einen Anhaltspunkt erhalten, ob die Sorption nur in einer Monoschicht oder in mehreren Schichten stattfindet.

Ein solcher Vergleich wurde in der folgenden Tabelle vorgenommen.

Tab. 5-16: Vergleich der Sättigungskapazitäten nach BET ($N_{\max,B}$) und LANGMUIR ($N_{\max,L}$)

Sorptive	B43		B58		B50	
	$N_{\max,L}$ /($\mu\text{mol/g}$)	$N_{\max,B}$ /($\mu\text{mol/g}$)	$N_{\max,L}$ /($\mu\text{mol/g}$)	$N_{\max,B}$ /($\mu\text{mol/g}$)	$N_{\max,L}$ /($\mu\text{mol/g}$)	$N_{\max,B}$ /($\mu\text{mol/g}$)
Anilin	2,6	2,7	6,5	6,5	2,1	2,4
2AT	12	15	23	23	21	26
3AT	20	16	25	8	21	20
4AT	12	11	14	14	18	16
2,4DAT	7,5	8,5	1,0	1,1	8,2	8,8
2,6DAT	13	12	1,1	0,9	8,1	9,5
2,5DMA	7,4	10	2,2	2,9	12	13,7
2,4DMA	22	12	17,7	- ¹⁾	21	14,7
3,5DMA	15	12	3,1	2,9	9,6	11
1NPA	0,88	0,84	0,02	0,02	0,72	0,71
2NPA	0,22	0,21	0,02	0,02	0,17	0,17
2ABP	6,2	3,6	4,8	0,62	7,7	5,8
4ABP	17	6,1	9,3	3,9	10	6,4

¹⁾ = für 2,4DMA an B58 konnte keine lineare Beziehung erhalten werden

Die Sorptionskapazitäten, berechnet nach BET und LANGMUIR, weichen für alle Sorptive und die entsprechenden Sorbentien nur wenig voneinander ab. Ausnahmen bilden die Aminobiphenyle sowie 3AT an B58 und 2,4DMA an B50 und B43. Für diese sind die Sättigungskapazitäten nach LANGMUIR größer als die nach BET. In einem solchen Fall kann davon ausgegangen werden, daß die Moleküle in mehreren Schichten sorbieren.

Für beide Auswertungen gilt die gleiche Tendenz für die Größe der Sorptionskapazitäten. Die Werte für die Aminotoluole sind am höchsten; die Naphthylamine besitzen nach beiden Berechnungen die kleinste Sorptionskapazität. Die geringen Werte für N_{\max} für die NPA sind wahrscheinlich durch die Größe gegeben. Es kommt zu einer sterischen Hinderung und daher stehen nicht alle Bindungsstellen zur Verfügung.

Die Sorptionskonstanten, erhalten aus diesen beiden Auswertungen, sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da sie unterschiedliche Einheiten besitzen.

Die graphischen Gegenüberstellungen sind in den folgenden Abbildungen zu sehen.

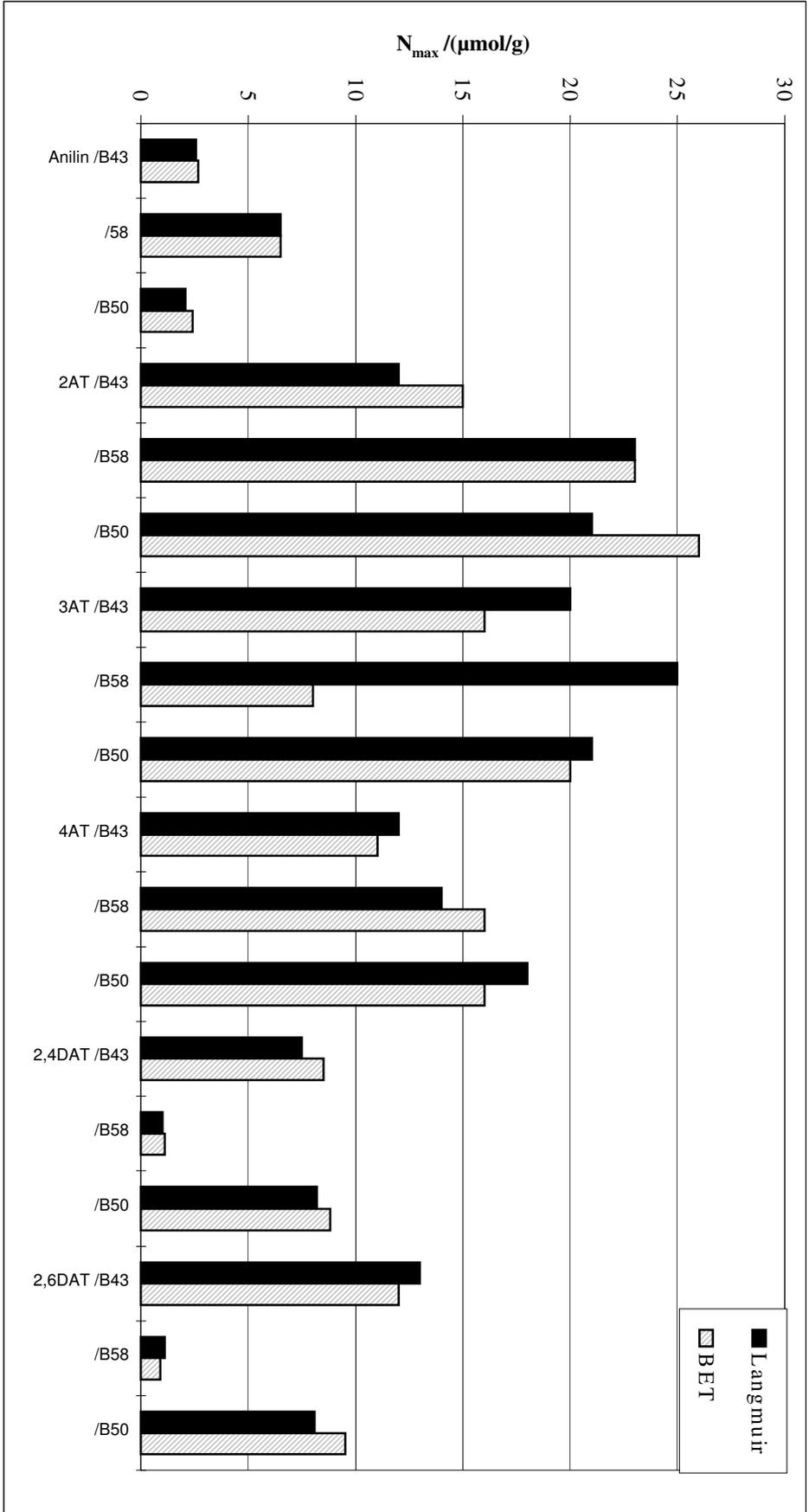


Abb. 5-25: Vergleich der Sättigungskapazitäten, berechnet nach BET und LANGMUIR [1]

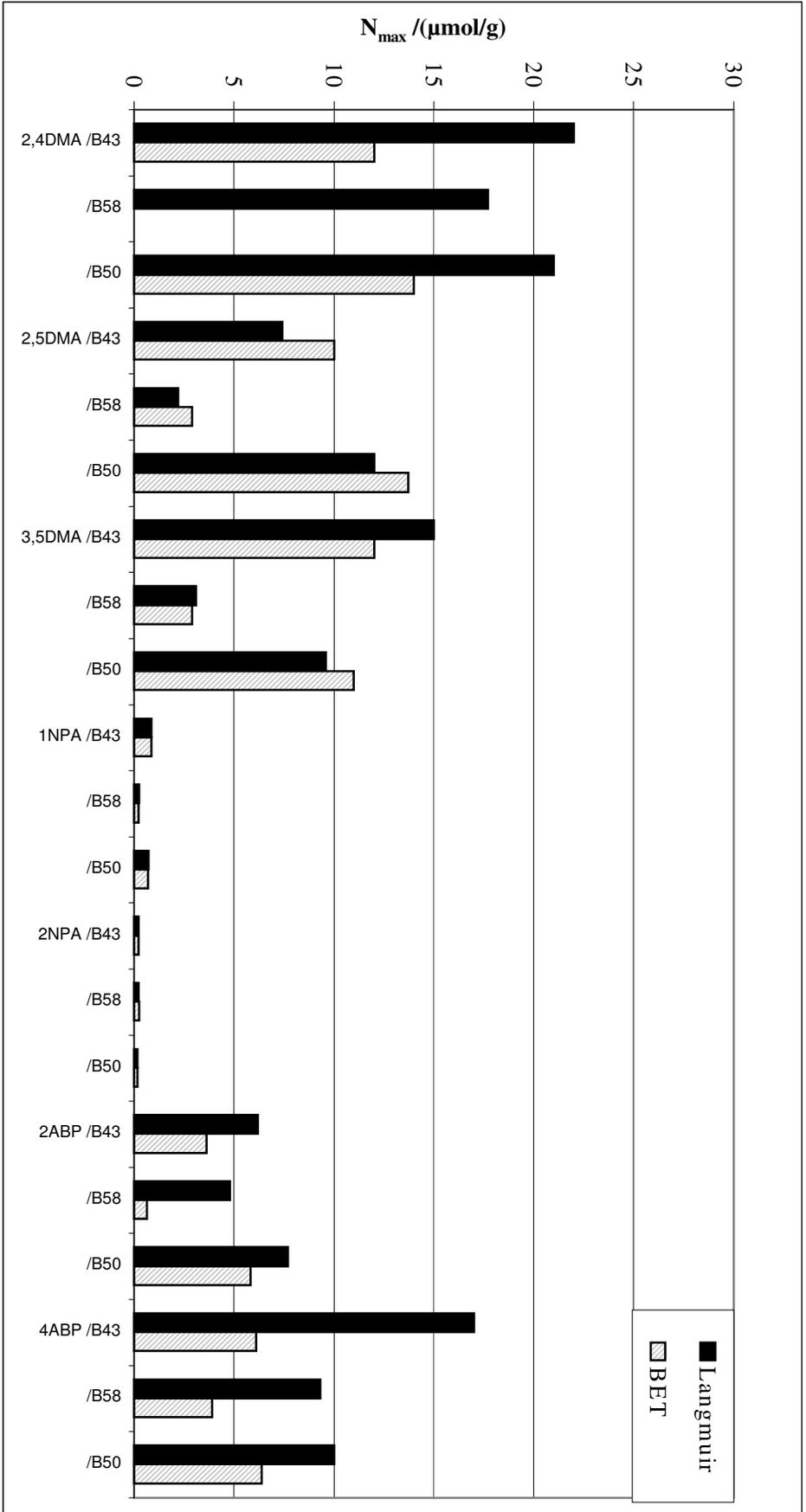


Abb. 5-26: Vergleich der Sättigungskapazitäten, berechnet nach BET und LANGMUIR [2]

Aus den Abb. 5-25 und Abb. 5-26 lassen sich sehr gut die Unterschiede in den Sorptionskapazitäten erkennen. Bei den meisten Sorptiven sind die Sorptionskapazitäten nach BET und LANGMUIR gleich groß. Ausnahmen bilden die Aminobiphenyle, sowie 2,4DMA und 3AT; bei diesen sind die $N_{\max,L}$ höher als die $N_{\max,B}$. Hier ist demnach von einer Mehrschichtbelegung auszugehen.

5.2.4 Sorptionsversuche an einzelnen Korngrößenfraktionen

Im weiteren wurden Sorptionsversuche an einzelnen Korngrößenfraktionen der Probe B58 durchgeführt. Diese sollten Aufschluß über das Sorptionsverhalten an den verschiedenen Bodenbestandteilen liefern. Die Korngrößenfraktionen waren vorher durch Naßsiebung gewonnen worden (s. Kap. 5.1.1).

5.2.4.1 Durchführung

Für die Sorptionsversuche wurden ca. 500 mg Aliquote der Korngrößenfraktionen 630-315 μm , 315-200 μm , 200-125 μm , 125-63 μm , 63-45 μm und <45 μm in 24 mL Glas-Vials mit Teflonverschluß eingewogen. Als Sorptiv diente 3AT in einer Konzentration von 0,65 g/L. Die Proben wurden mit 0,02 % NaN_3 und einer CaCl_2 -Lösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L versetzt und für 24 h geschüttelt. Anschließend wurde jeweils 1 mL entnommen und mit Hilfe von HPLC/UV eine Gehaltsbestimmung durchgeführt.

5.2.4.2 Ergebnisse

Die erhaltenen Sorptionsisothermen entsprachen dem gleichen Isothermen-Typ wie aus den vorhergehenden Untersuchungen. Die Auswertung erfolgte nach BET und LANGMUIR, um einen Anhaltspunkt über erfolgte Mehrschichtbelegung zu erhalten. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Sorptionsisothermen aus den Versuchen mit den Korngrößenfraktionen. Die Ausgleichskurven sind die nach Langmuir berechneten Sorptionsisothermen. Für die Berechnung wurden die Langmuirkonstanten $N_{\max,L}$ und k_L eingesetzt, die auf S. 31 diskutiert wurden.

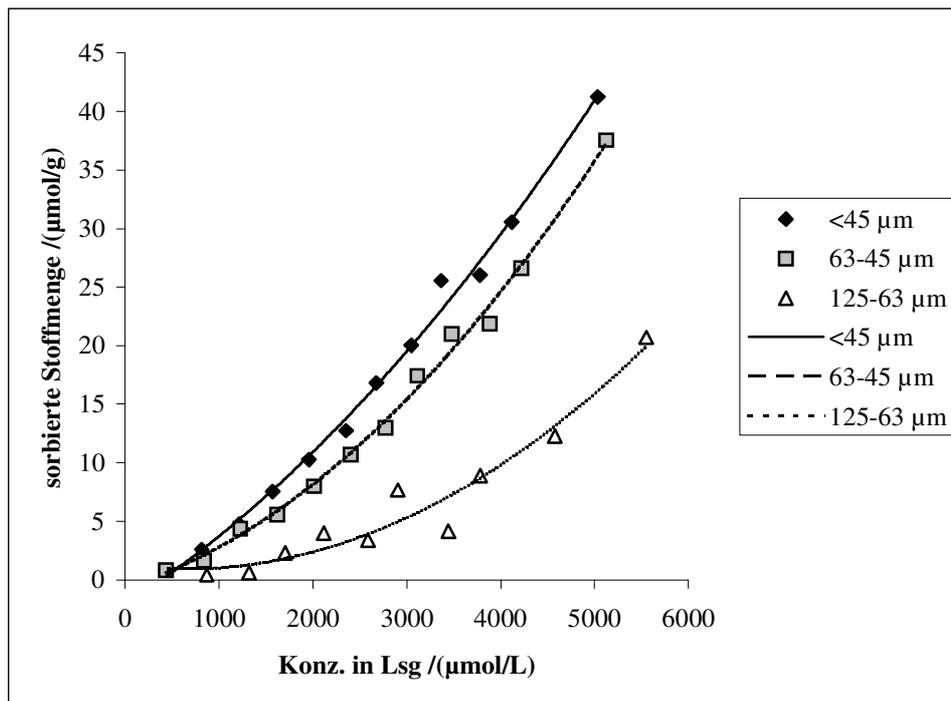


Abb. 5-27: Sorptionsisothermen 3AT an verschiedenen Korngrößenfraktionen von B58

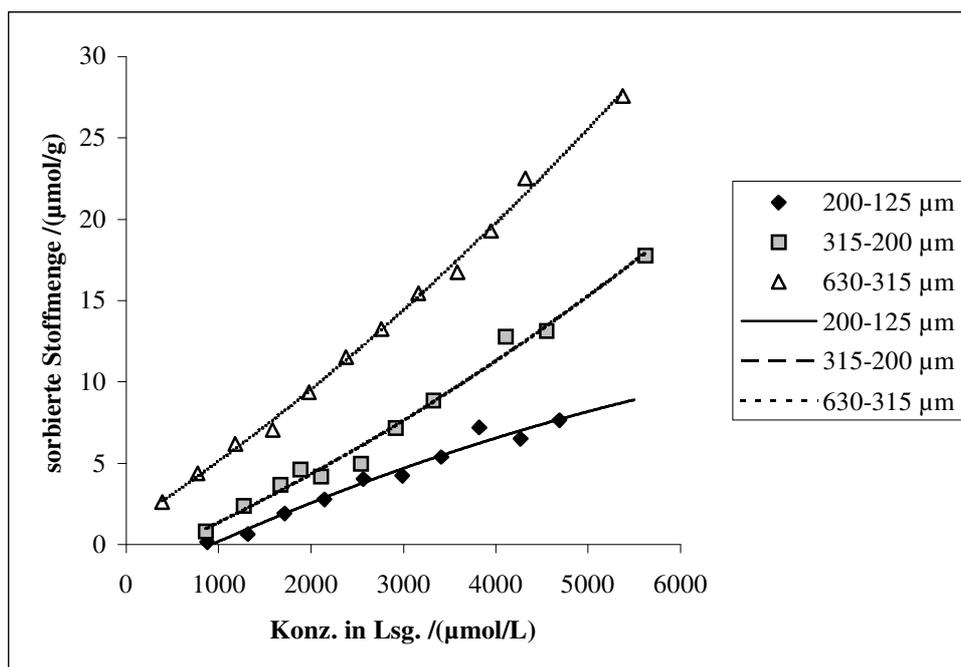


Abb. 5-28: Sorptionsisothermen 3AT an verschiedenen Korngrößenfraktionen von B58

Ein Vergleich der Sorptionsisothermen ergibt, daß die höchsten Werte für die Sorptionsparameter bei den Tonfraktionen (<45 µm) zu erwarten sind. Nach HADERLEIN et al. (58) ist dies mit der großen Oberfläche und der Ionenaustauscherkapazität der Tonfraktion zu erklären.

Die Korrelationskoeffizienten aus den einzelnen Berechnungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 5-17: Korrelationskoeffizienten der BET und LANGMUIR-Auswertung

Korngrößen /µm	Korrelationskoeffizient	
	LANGMUIR	BET
630-315	0,9851	0,9194
315-200	0,9223	0,9159
200-125	0,9168	0,9159
125-63	0,9031	0,9176
63-45	0,9205	0,9148
< 45	0,8976	0,9196
ungesiebt	0,9701	0,9121

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß für alle Fraktionen die Anpassungen an die Geradengleichungen gut sind. Die erhaltenen Gleichungen wurden ausgewertet und die Sättigungskapazitäten und Sorptionskonstanten berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-18 aufgelistet.

Tab. 5-18: Sorptionsparameter der Korngrößenfraktionen

Korngrößen /µm	LANGMUIR		BET	
	$N_{\max,L}$ /(µmol/g)	k_L /(L/µmol)	$N_{\max,B}$ /(µmol/g)	k_B
630-315	32	0,001	12	2,178
315-200	17	0,001	3,5	7,971
200-125	2,2	0,002	3,4	1,697
125-63	16	0,001	2,3	2,555
63-45	16	0,002	11	1,696
< 45	25	0,001	14	1,720
ungesiebt	25	0,001	8	166

Zum Vergleich wurden die in den vorherigen Kapitel erhaltenen Werte für die Sorptionskonstante und die Sättigungskapazität für die Sorption von 3AT an die ungesiebte Probe B58 mit in die Tabelle aufgenommen.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß der höchste Wert für $N_{\max,L}$ für die Fraktion 630-315 μm erhalten wurde. Für die Fraktion $<45 \mu\text{m}$ wurde der höchste Wert für $N_{\max,B}$ berechnet. Die Berechnung der Sättigungskapazität nach BET gibt die Kapazität in der Monolage wieder. Ein Vergleich mit den spezifischen Oberflächen, erhalten aus den Gassorptionsuntersuchungen, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Trend der Werte für $N_{\max,B}$, denn hier wird die größte Oberfläche für die Fraktion $<45 \mu\text{m}$ berechnet.

Da bei allen Sorbentien die Werte aus den Berechnung nach LANGMUIR deutlich höher sind, als die mit der BET-Methode errechneten, deutet dies auf eine Mehrfachbelegung hin. Dies war zu erwarten, denn schon bei den Sorptionsversuchen mit der ungesiebten Probe wurde eine große Differenz in den Sättigungskapazitäten gefunden.

5.3 Untersuchungen zum Transportverhalten aromatischer Amine

Das Transportverhalten aromatischer Amine im Boden-Wasser-System wurde mit Hilfe von Bodensäulen untersucht.

Dazu wurden zum einen Versuche mit gestörten Bodenproben durchgeführt. Die Proben waren vorher an der Luft getrocknet und anschließend gemörsert worden. Mit diesen Untersuchungen sollte es möglich sein, einen ersten Eindruck über das Transportverhalten der aromatischen Amine zu erhalten.

Weiterhin wurden Versuche mit ungestörten Bodenproben durchgeführt. Der zu untersuchende Boden wurde den Bohrkernen direkt entnommen und in die Bodensäulen überführt. Mit Hilfe dieser Untersuchungen sollten Erkenntnisse über das Verhalten der aromatischen Amine auf dem Testfeld gewonnen werden. Zur Bestimmung der Stoffmenge die an der Bodenprobe sorbiert war und sich durch einfache Berechnung nicht eluieren ließ, wurden die Proben extrahiert.

Der Versuchsaufbau wurde einem Bericht des DECHEMA-Arbeitskreises (59) entnommen. Die Versuchsbedingungen entsprachen den Bedingungen auf dem Testfeld.

5.3.1 Versuchsaufbau

Für die Versuche wurden Glassäulen mit einer Länge von 25 cm und einem Durchmesser von 6 cm verwendet. Die Säulen wurden mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die Bohrung wurde ein Schlauch geführt; mit einer Schlauchpumpe konnte die Perkulationslösung auf den Boden geleitet werden. Am Ein- und Auslaß der Säule wurde Glaswolle verwendet. Damit sollte einerseits verhindert werden, daß sich am Einlaß durch das Aufgeben der Probe- bzw. der Perkulationslösung Eintropfstellen bilden, durch die das Elutionsverhalten des Sorptivs verändert wird. Andererseits sollte ein Ausspülen der kleinen Korngrößenfraktionen durch die Perkulationslösung vermieden werden.

Für die Versuche mit den gestörten Bodenproben wurden ca. 150 g Boden der Probe B43 an der Luft getrocknet, anschließend gemörsert und in die Säulen gefüllt. Die ungestörten Bodenproben wurden direkt aus den Bohrkernen der Probe B58 entnommen. Die Kerne waren in Plexiglasröhren mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Länge von 1 m bei 4 °C aufbewahrt worden. Zur Entnahme der Proben wurden die Kerne zuerst in 15 cm lange Abschnitte zerschnitten. Die Glassäulen wurden dann vorsichtig mit einem Hammer und

einem Korkring in den Boden getrieben. Der genaue Versuchsaufbau ist in der folgenden Abbildung skizziert.

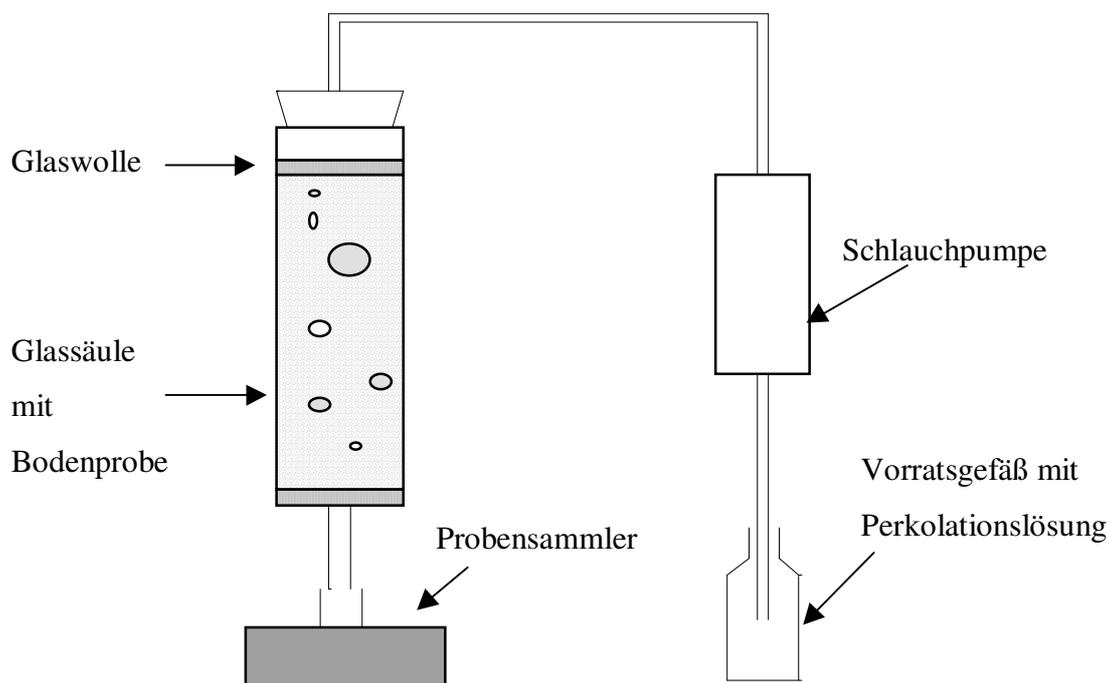


Abb. 5-29: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Transportverhaltens

Die Perkulationslösung setzte sich zusammen aus 1 mmol/L Calciumchlorid und 0,02 % Natriumazid. Letzteres diente hier ebenso wie bei den Batch-Versuchen zur Vermeidung von biologischer Aktivität. Es fand keine kontinuierliche Beregnung der Bodensäulen mit der Perkulationslösung statt. Es wurde nur darauf geachtet, daß über dem Boden immer genug Flüssigkeit stand und so keine Austrocknung der Säulen zu befürchten war.

Bei den Versuchen mit den ungestörten Bodensäulen wurden die Fraktionen mit Hilfe eines Fraktionensammlers aufgefangen.

Zur Extraktion wurden die Bodenproben aus den Glassäulen entfernt und an der Luft getrocknet. Anschließend wurden je 10 g des getrockneten Bodens in ein 50 mL Schraubdeckelglas eingewogen, mit 30 mL Acetonitril/25 % Ammoniak (99/1(v/v)) versetzt und 2 h im Ultraschallbad extrahiert. Um Verdampfung zu vermeiden, wurden die Deckel noch zusätzlich mit Parafilm verschlossen und das Wasser im Ultraschallbad alle 30 min

erneuert. Dann wurde jeweils 1 mL entnommen und mit Hilfe von HPLC/UV der Gehalt bestimmt.

5.3.1.1 Versuche mit gestörten Bodensäulen

Die Säulen mit den gestörten Bodenproben wurden mit Anilin bzw. 2NPA beladen. Dazu wurden je 20 mL Lösung mit Konzentrationen von 250 $\mu\text{g/mL}$ hergestellt und mit Hilfe der Schlauchpumpe auf die Säule gegeben. Nach der Zugabe der Substanzen wurden sofort die Fraktionen aufgefangen und der Gehalt mit HPLC/UV bestimmt. In der folgenden Abbildung sind die erhaltenen Elutionsprofile dargestellt.

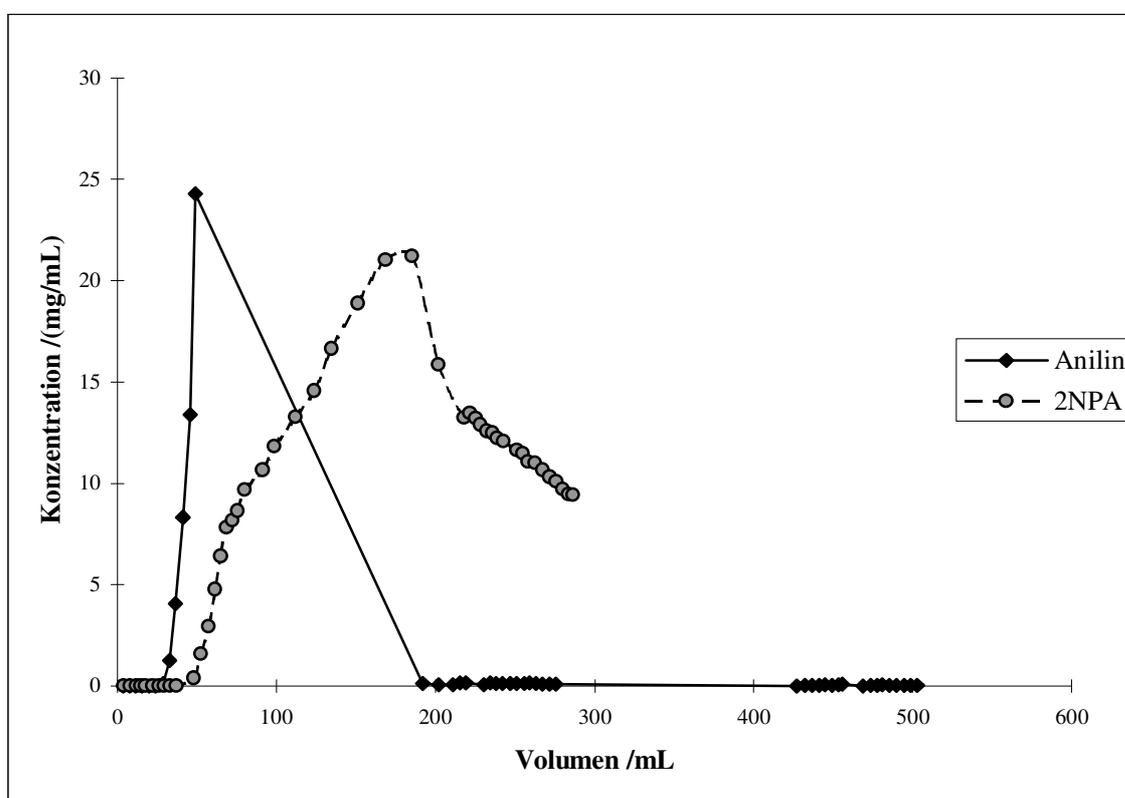


Abb. 5-30: Elutionsprofile von Anilin und 2NPA aus einer gestörten Bodensäule

Aus der Abbildung ist sehr gut zu erkennen, daß Anilin früher von der Säule eluiert wurde als 2NPA. Eine Erklärung dafür liefern MATTHIESSEN (60) und EREMENKO et al. (61). Von MATTHIESSEN (60) wurde die Vermutung aufgestellt, daß Verbindungen mit größeren π -Elektronensystemen deutlich später eluieren als die kleineren Ringsysteme. Es treten wahrscheinlich Wechselwirkungen des aromatischen Systems mit lokalen Ladungen an den einzelnen Bodenbestandteilen auf. Dieses entspricht auch den Ergebnissen von EREMENKO et

al. (61), die die Bildung von Donor-Acceptor Komplexen zwischen Anthracen und Kieselgel nachweisen konnten.

Da die Säulenversuche dazu dienen sollen, das Verhalten der aromatischen Amine im Boden-Wasser-System vorhersagen zu können, werden in der folgenden Tabelle die erhaltenen Ergebnisse aus den Elutionsversuchen mit den Ergebnissen aus den Batch-Versuchen aus Kap. 5.2.3.4 verglichen.

Tab. 5-19: Sättigungskapazitäten und Sorptionskonstanten von 2NPA und Anilin an B43

Sorptiv	N_{max,L} / ($\mu\text{mol/g}$)	k_L / (L/μmol)
Anilin	2,6	0,0058
2NPA	0,22	0,061

Die Sorptionskonstanten sind ein Maß für die Affinität des Sorbates zum Sorbens. Die Wechselwirkungen mit dem Feststoff sind für 2NPA somit größer als für Anilin. Das zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Elutionsprofil, denn Anilin bricht früher durch als 2NPA. Die Sättigungskapazität gibt einen Anhalt über die sorbierte Stoffmenge am Sorbens. Dies wurde durch Extraktionen im folgenden Kapitel überprüft.

5.3.1.2 Versuche mit den ungestört entnommenen Bodensäulen

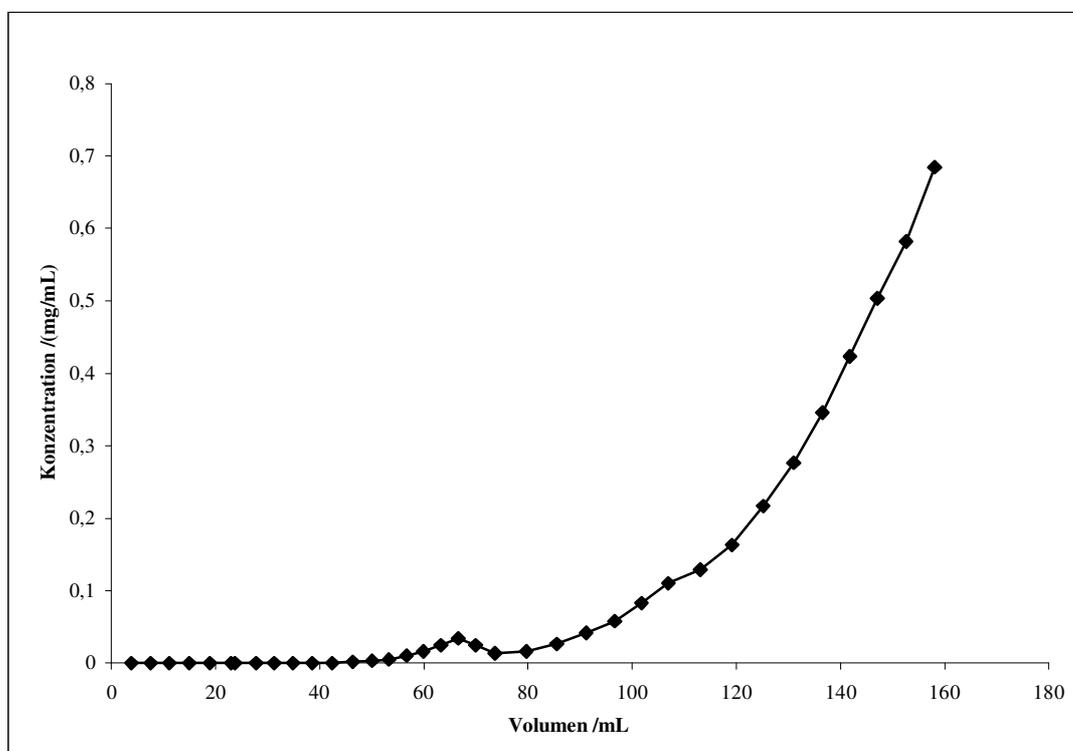
Zur Bestimmung des Porenvolumens der Säule wurde Aceton als Tracer eingesetzt. Laut FARRAN et al. (62) handelt es sich hierbei um einen konservativen Tracer, das heißt, daß er so gut wie keine Wechselwirkungen mit den Bodenbestandteilen eingeht.

Dazu wurde eine 15 %ige Lösung von Aceton in 1 mmol/L CaCl₂-Lösung hergestellt und mit Hilfe der Schlauchpumpe auf die Säule gegeben. Es wurde sofort mit dem Sammeln der Fraktionen begonnen. Der Gehalt wurde mittels HPLC/UV bestimmt; die Bedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab.5-20: Meßbedingungen für die Bestimmung des Aceton-Gehalts

Flußrate	0,9 mL/min
Wellenlängen	250 nm, 265 nm
Eluent	A: Methanol, B: Phosphatpuffer (c = 0,01 mol/L, pH 7,4)
Gradientenprogramm	Start: 60 % A, 40 % B In 5 min auf 65 % A, 35 % B
Temperatur	25 °C

Eine der auf diese Weise ermittelten Durchbruchkurven des Acetons ist beispielhaft in der folgenden Abbildung dargestellt.

**Abb. 5-31: Durchbruchkurve des Acetons aus einer ungestörten Bodensäule**

Da es bei den weiteren Untersuchungen aber nur von Interesse war, nach welchem Volumen das Aceton durchbricht, wurde dieser Punkt in den weiteren Elutionsprofilen markiert.

Die Säulen mit den ungestört entnommenen Bodenproben wurden mit 3AT bzw. 2NPA beladen. Dazu wurden Lösungen mit einer Konzentration von 0,65 g/L (3AT) und 0,1 g/L (2NPA) erstellt. Die Lösungen wurden direkt auf die Säule gegeben und die Fraktionen sofort aufgefangen.

Ein direkter Vergleich der erhaltenen Daten ist nicht möglich, da es sich um verschiedene Säulen handelt und diese ein unterschiedliches Sorptionsverhalten zeigen. Allerdings ist es möglich, einen Vergleich bezogen auf den Durchbruchpunkt des Acetons zu ziehen.

In der folgenden Abbildung ist das Elutionsprofil von 3AT dargestellt.

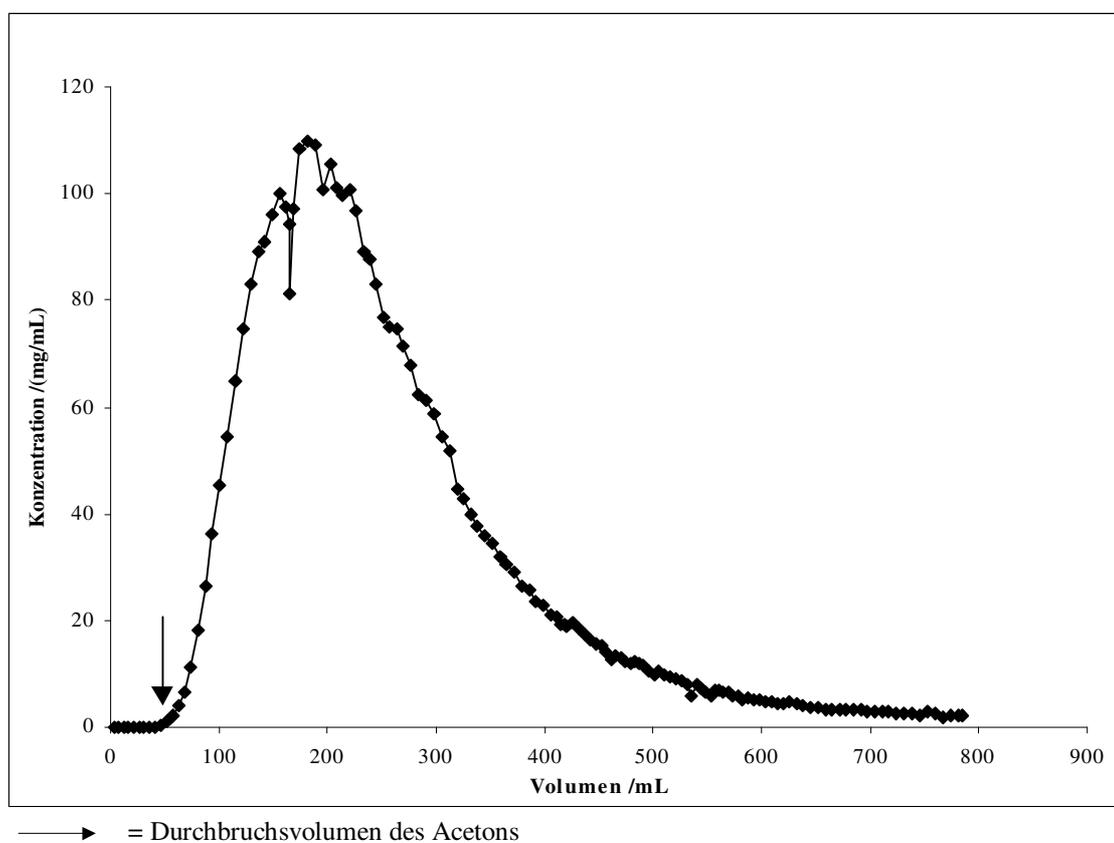


Abb. 5-32: Durchbruchkurve des 3AT aus einer ungestörten Bodensäule mit B58

In der Abbildung ist das Volumen, an dem das Aceton durchbricht, mit einem Pfeil gekennzeichnet. Aus der Abbildung ist sehr gut zu erkennen, daß 3AT fast gleichzeitig mit dem Aceton eluiert wird. Das bedeutet, daß 3AT nicht besonders gut an die Bodenbestandteile sorbiert. Die folgende Abbildung zeigt das Elutionsprofil von 2NPA.

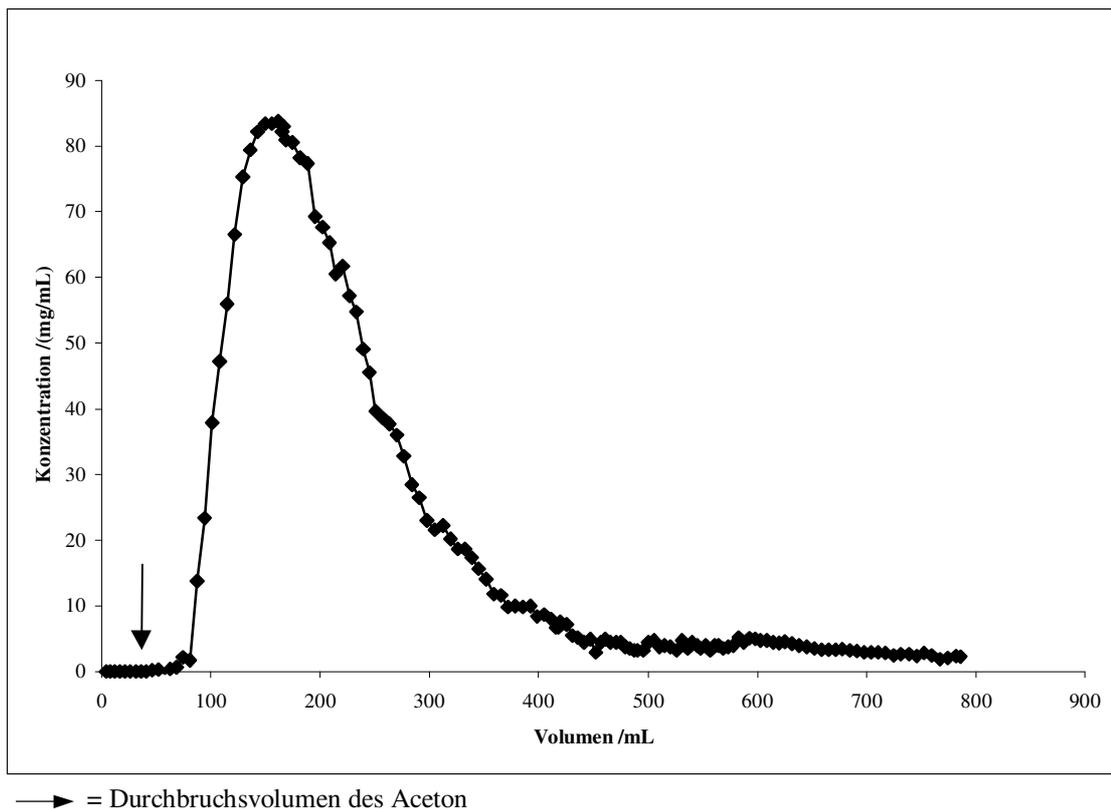


Abb.5-33: Durchbruchskurve des 2NPA aus einer ungestörten Bodensäule

Aus dieser Abbildung ist gut zu erkennen, daß 2NPA deutlich nach dem Aceton eluiert wird. Der Vergleich mit dem Elutionsprofil von 3AT zeigt, daß 2NPA länger auf der Säule retardiert wird als 3AT. Die Elutionsprofile sollten mit den nach Langmuir berechneten Sorptionskonstanten des 3AT und 2NPA in Verbindung gebracht werden, damit eine Vorhersage des Transport- und Sorptionsverhaltens der Schadstoffe im Boden-Wasser-System möglich ist.

$$2\text{NPA:} \quad k_L = 0,1259 \text{ L}/\mu\text{mol}$$

$$3\text{AT:} \quad k_L = 0,0010 \text{ L}/\mu\text{mol}$$

Die Sorptionskonstante ist ein Maß für die Affinität des Sorbates zum Sorbens und ist für 3AT sehr niedrig; das spricht für das frühe Durchbrechen der Substanz. Die Konstante für das 2NPA dagegen ist deutlich höher, was das Verhalten bei der Elution erklärt.

Die Sättigungskapazität gibt einen Anhaltspunkt über die Stoffmenge, die am Boden sorbiert wurde und kann mit der Stoffmenge verglichen werden, die durch Extraktion der Bodenprobe gewonnen wurde. Der entnommene Boden der Säule wurde in zwei Bereiche eingeteilt. Es

wurden jeweils die ersten 10 cm Boden am Einlaß der Säule und der restliche Boden in der Säule untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Werte aufgeführt.

Tab. 5-21: Die extrahierten Stoffmengen von 3AT und 2NPA aus der Bodensäule mit B58

Sorptiv	Probe	Sorbierte Menge / mg/g	Sorbierte Stoffmenge / $\mu\text{mol/g}$
3AT	obere 10 cm Boden	$0,69 \pm 0,031$	$6,4 \pm 0,29$
	Restboden	$0,58 \pm 0,024$	$5,4 \pm 0,22$
2NPA	obere 10 cm Boden	$0,028 \pm 0,001$	$0,20 \pm 0,01$
	Restboden	$0,026 \pm 0,001$	$0,18 \pm 0,01$

Der Tab. 5-21 ist zu entnehmen, daß am Beginn der Säule mehr sorbiert bleibt, als im weiteren Verlauf. Allerdings ist der Unterschied nur sehr gering und läßt daher keinen Schluß über das Sorptionsverhalten zu. Nachfolgend sind die nach LANGMUIR und BET berechneten Sättigungskapazitäten, erhalten aus den Batch-Versuchen, aufgeführt:

Tab.5-22: Sättigungskapazitäten von 3AT und 2NPA an B58

Berechnet nach:	3AT: $N_{\text{max}} / (\mu\text{mol/g})$	2NPA: $N_{\text{max}} / (\mu\text{mol/g})$
LANGMUIR	25	0,22
BET	8	0,25

Der Wert für die Sättigungskapazität für 3AT, berechnet nach der Langmuir-Methode, liegt deutlich über der extrahierten Stoffmenge. Dies bestätigt vorherige Annahmen, daß die Werte für $N_{\text{max,L}}$ zu einer Überbewertung der Sorptionskapazität führen. Die nach BET ermittelte Monolagenkapazität zeigt dagegen eine gute Übereinstimmung mit der extrahierten Stoffmenge. Bei 2NPA stimmen beide Werte gut mit den Ergebnissen aus den Extraktionsversuchen überein. Das läßt die Vermutung zu, daß durch Batch-Versuche eine erste Abschätzung der sorbierten Stoffmenge an Bodenbestandteilen im Boden-Wasser-System zulässig ist.

6 Diskussion

6.1 Charakterisierung der Sorbentien

Die zur Sorption verwendeten Festphasen wurden mit verschiedenen Untersuchungsmethoden charakterisiert. Als erstes wurden die Bodenproben getrocknet und gesiebt. Dabei wurde festgestellt, daß die Probe B43 eine ganz andere Verteilung der Korngrößen zeigt, als die Bodenproben aus B50 und B58. Bei B43 wurde ein hoher Tonanteil ($<45\ \mu\text{m}$) und der größte Anteil an Grobsand ($>630\ \mu\text{m}$) ermittelt. Die beiden anderen Feststoffe dagegen zeigen einen großen Anteil in den mittleren Korngrößenfraktionen ($315\text{-}125\ \mu\text{m}$). Dies ist ein Hinweis auf die später von Geologen bestätigte Vermutung, daß die aus dem Bohrloch B43 entnommene Probe geologisch von den anderen Proben sehr verschieden ist (64).

Ein Vergleich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte (CH-Gehalt), bestimmt für die ungesiebten Proben und die Korngrößenfraktionen jeweils mit und ohne Carbonat, zeigt, daß die Probe B50 den höchsten Kalkgehalt hat. Da Kalk sehr mikroporös ist, könnte dies einen großen Einfluß auf das Verhalten bei Sorptionen aus wäßrigen Lösungen haben.

Die bestimmten pH-Werte der Bodensuspensionen liegen in einem Bereich von 7,5 (B50) bis 8,27 (B58). Daher ist davon auszugehen, daß die Proben verschiedene Oberflächengruppen haben und damit unterschiedliche Sorptionseigenschaften aufweisen.

Weiterhin wurden von den Bodenproben die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung ermittelt. Die größte spezifische Oberfläche hat die Probe B43, was mit dem größeren Anteil an Mikroporen zusammenhängen könnte. Diese Vermutung wurde durch die Auswertung der Porenvolumina bestätigt, denn B43 hat relativ wenig Makroporen und die meisten Mikroporen der hier untersuchten Sorbentien. Die kleinste spezifische Oberfläche hat die Probe B50. Das wurde mit der Belastung mit organischen Schadstoffen in Verbindung gebracht, denn durch diese sind Sorptionsplätze besetzt, die für die Sorption von Stickstoff nicht mehr zur Verfügung stehen. Bei der Untersuchung der Korngrößenfraktionen der Probe B58 wurde für die Tonfraktion wie erwartet die größte spezifische Oberfläche erhalten. Erstaunlich war allerdings, daß als zweites bereits die Fraktion $630\text{-}315\ \mu\text{m}$ (Mittelsand) folgte. Die Porengrößenverteilung der einzelnen Fraktionen war sehr ähnlich, nur die Mittelsand-Fraktion wies einen hohen Anteil an Mesoporen auf.

6.2 Sorptionsversuche aus wäßrigen Lösungen

Für die Sorptionsversuche wurden Analyten ausgewählt, die nach vorherigen Untersuchungen auf dem Testfeld Süd identifiziert werden konnten. Dabei handelte es sich um Anilin, die drei Isomere des AT, 2,4DAT und 2,6DAT, 2,4DMA, 2,5DMA und 3,5-DMA, 1NPA und 2NPA sowie 2ABP und 4ABP. Als Sorbentien dienten die oben charakterisierten Bodenproben.

Für die Aufnahme von Sorptionsisothermen ist es wichtig, daß die Sorption erst nach der Gleichgewichtseinstellung beendet wird. Daher wurden Untersuchungen zur Sorptionskinetik durchgeführt. Aus vorherigen Untersuchungen (38) ist hinreichend bekannt, daß erst nach mindestens 24 h eine Gleichgewichtseinstellung zu beobachten war. Um langsamere Sorptionsprozesse zu berücksichtigen, z.B. Diffusion und Sorption in den Poren der Festphase, wurden Versuche mit Kontaktzeiten von bis zu zwei Monaten durchgeführt. Nach einem Monat war noch keine tiefgreifende Veränderung in den Sättigungskapazitäten und den Sorptionskonstanten zu beobachten. Erst nach zwei Monaten waren die Werte für die Sättigungskapazitäten N_{\max} , sowohl nach BET als auch nach LANGMUIR berechnet, signifikant erhöht. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Einerseits ist davon auszugehen, daß nach längeren Sorptionszeiten von den Sorptiven Bindungsstellen erreicht wurden, die nur über lange Diffusionswege zugänglich sind. Andererseits kann es aber auch zu biologischem Abbau des Sorptivs kommen, denn die Wirkung des NaN_3 , zur Verhinderung dieses Abbaus läßt nach einiger Zeit nach (43).

Von den Substanzen wurden Sorptionsisothermen bei 25 °C aufgenommen und diese nach den Modellen von FREUNDLICH, LANGMUIR und BET ausgewertet. Die Werte der Sorptionskapazitäten nach LANGMUIR und BET liegen zwischen 0,02 und 25 $\mu\text{mol/g}$. Die höchsten Werte sind bei den AT zu finden, die kleinsten Sättigungskapazitäten werden für die ABP und die NPA gefunden. Bei einem Vergleich der erhaltenen Werte mit den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der Sorbate ist ein Zusammenhang zu erkennen. Die unpolaren Analyten mit einem hohen $\log k_{\text{OW}}$ werden schlechter an die Bodenproben sorbiert, als die polaren Analyten. Dabei ist allerdings von Bedeutung, ob die Bodenprobe vorher schon eine organische Belastung aufweist, denn in diesem Fall ist Wechselwirkung mit den bereits sorbierten Schadstoffmolekülen möglich. Diese ist, je nach Eigenschaft der Moleküle, für unpolare Sorbate einfacher. Dieser Effekt wird bei der Sorption von Anilin an B50 im Vergleich zur Sorption von den DMA an B50 beobachtet. Bei den ABP und 3AT ist ein großer Unterschied bei den Werten für N_{\max} , berechnet nach LANGMUIR und BET, zu erkennen. Das spricht dafür, daß die Moleküle nicht in einer Monoschicht gebunden werden,

sondern zu Clusterbildung neigen. Die ABP und das 3AT sind offensichtlich gut in der Lage, mehrere Schichten auszubilden, während die DAT nur in einer Monoschicht gebunden werden können und für diese somit eine geringere Sättigungskapazität ermittelt wurde. Die FREUNDLICH-Konstanten folgen dem gleichen Trend.

Die Sorptionskonstanten k_L , erhalten aus der LANGMUIR-Auswertung, liegen alle in einem Bereich von 0,0010 bis 0,1249 L/ μ mol. Die höchsten Werte weisen die NPA auf, das heißt, daß sie eine hohe Affinität zum Sorbens haben. Das könnte damit zusammenhängen, daß sie recht unpolar sind und daher eher mit den Oberflächengruppen der Festphase wechselwirken, als in der wäßrigen Phase zu verbleiben. Die kleinsten Werte für k_L wurden für die AT und das Anilin ermittelt. Die Sorptionskonstanten sind aber alle recht klein. Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus den Grundwasseruntersuchungen des Testfelds zeigt, daß die geringen Sorptionskonstanten für das Auftreten aromatischer Amine im Abstrombereich weit entfernt von der eigentlichen Schadstoffquelle verantwortlich sein könnten (15).

Weiterhin wurden Sorptionsversuche mit 3AT an den einzelnen Korngrößenfraktionen der Probe B58 durchgeführt. Die Werte für $N_{\max,L}$ sind bei allen Fraktionen deutlich höher als die Werte für $N_{\max,B}$. Das bedeutet, daß hier von einer Mehrfachbelegung der Oberfläche durch 3AT ausgegangen werden kann. Erstaunlich ist, daß es doch große Unterschiede bei den Werten für $N_{\max,L}$ gibt, die mit der Porengrößenverteilung der Fraktionen nicht erklärt werden können. Offensichtlich spielen hier noch andere Effekte wie z.B. der pH-Wert, und damit die Oberflächengruppen, eine Rolle. Bei den Sorptionsversuchen mit der ungesiebten Bodenprobe war bereits die Tendenz zur Mehrschichtbelegung festgestellt worden.

Die Sorptionskonstanten k_L dagegen ändern sich kaum; sie sind bei allen Fraktionen sehr gering. Die Affinität des Sorbates zum Sorbens hat demnach nichts mit der Korngröße und den Gruppen auf der Oberfläche des Sorbens zu tun.

6.3 Transportverhalten aromatischer Amine

Es wurden verschiedene Versuche zur Untersuchung des Transportverhaltens durchgeführt. Einerseits wurden Bodensäulen mit gestörten Proben verwendet; der Boden war vor Durchführung der Versuche getrocknet und gemörsert worden. Als Analyten dienten Anilin und 2NPA. Bei Elution der Analyten wurde beobachtet, daß Anilin früher durchbricht als

2NPA. Ein Vergleich mit den aus den Batch-Versuchen ermittelten Sorptionskonstanten k_L zeigt eine gute Übereinstimmung. Der Wert für k_L für Anilin ist kleiner als der Wert für 2NPA.

Um die aus den Säulenversuchen erhaltenen Daten auch auf die realen Verhältnisse auf dem Testfeld anzuwenden, wurden weiterhin Transportversuche mit ungestörten Proben durchgeführt. Die entnommenen Bodenproben wurden direkt in die Säule überführt und entweder mit 3AT oder 2NPA versetzt. Es zeigte sich, daß 3AT nahezu gleichzeitig mit dem Tracer eluiert wurde; es fand so gut wie keine Sorption statt. Dies stimmt mit der ermittelten Sorptionskonstanten für 3AT überein. Der Wert für k_L ist sehr klein und spricht für eine geringe Affinität des Sorbens zum Sorbat. Im Gegensatz dazu wurde 2NPA deutlich später eluiert als der Tracer. Dies bedeutet, daß 2NPA eine höhere Affinität zu den Bodenbestandteilen als 3AT hat. Dafür spricht auch der Wert für k_L , denn er ist größer als der Wert ermittelt für 3AT.

Im Anschluß an die Transportversuche wurden die Bodenproben der Säulen extrahiert. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den aus den Batch-Versuchen erhaltenen Werten für die Sättigungskapazitäten.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob durch Ermittlung verschiedener Eigenschaften der Festphasen und der Sorbate Vorhersagen über das Verhalten dieser Sorbate im Boden-Wasser-System getroffen werden können. Anlaß für diese Untersuchungen ist ein allgemeines Interesse an aromatischen Aminen aufgrund ihrer Toxizität und Kanzerogenität. Sie werden häufig in der Industrie eingesetzt, entstehen in Abbauprozessen oder finden sich in den Altlasten verbliebener Chemikalien in der Umwelt wieder.

Die zur Sorption verwendeten Festphasen wurden Bohrkernen von einem Gelände eines ehemaligen Gaswerks in der Nähe von Stuttgart-Gaisburg entnommen. Die Auswahl wurde aus den zur Verfügung stehenden Proben aufgrund der verschiedenen Belastungsgrade mit aromatischen Aminen bzw. anderen Schadstoffen getroffen. Der Bohrkern B43 ist nicht organisch belastet und stammt aus dem Abstrombereich, ist aber nicht an den Grundwasserleiter angeschlossen. Als weitere unbelastete Probe wurde der Bohrkern B58 ausgewählt. Die Bodenprobe aus dem Bohrkern B50 stammt aus dem Abstrombereich und weist eine Belastung mit aromatischen Aminen auf.

Zur Charakterisierung der zur Sorption verwendeten Feststoffe wurden Korngrößenfraktionierungen, pH-Wert-Bestimmungen, Gas-Sorptionsuntersuchungen und CHN-Analysen durchgeführt. Die Auftrennung der Bodenproben in die einzelnen Korngrößen ergab, daß B43 einen hohen Anteil an Grobsand und Ton hat, während bei B50 und bei B58 die Fraktionen Feinsand und Grobschluff am meisten vertreten sind. Auch die Untersuchungen des Kalkanteils mit Hilfe der CHN-Analyse brachte sehr unterschiedliche Ergebnisse. Den höchsten Wert erhält man für B50 und den kleinsten für B43. Die Bestimmung des pH-Wertes lieferte den höchsten Wert für B58 ($8,27 \pm 0,03$) und den kleinsten für B50 ($7,55 \pm 0,12$). Dies läßt sich mit den verschiedenen Oberflächengruppen der Bodenproben erklären. Die Gassorptionsuntersuchungen ergaben den höchsten Wert für die spezifische Oberfläche für B43 ($37,73 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,28 \text{ m}^2/\text{g}$), die kleinste Oberfläche wurde für B50 ($7,97 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,24 \text{ m}^2/\text{g}$) ermittelt. Eine Erklärung hierfür wurde durch die Ermittlung der Porenverteilung erhalten, denn B43 wies einen hohen Anteil an Mikroporen auf, was zu einer Überbewertung der Sorption führen kann. Außerdem ist B50 mit Schadstoffen belastet und daher standen einige Bindungsplätze zur Sorption nicht mehr zur Verfügung. Die spezifische Oberfläche der einzelnen Korngrößenfraktionen der Probe B58 war für die Tonfraktion

(<45 μm) am größten ($22,67 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,15 \text{ m}^2/\text{g}$). Der nächst größere Wert wurde für die Fraktion mit dem Grobsand (>630 μm) erhalten ($9,77 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$), für die anderen Fraktionen wurde eine ähnliche spezifische Oberfläche ermittelt (ca. $4 \text{ m}^2/\text{g}$). Die Porengrößenverteilung für die einzelnen Korngrößenfraktionen ist sehr ähnlich, es wurde ein hoher Anteil an Makroporen und ein großes Volumen in den Mikroporen gefunden. Die großen Unterschiede bei den Werten für die spezifische Oberfläche war somit auf unterschiedliche Oberflächengruppen zurückzuführen und konnte nicht nur mit der Porengrößenverteilung erklärt werden.

Die Sorptionsuntersuchungen aus wässriger Lösung wurden mit Kinetikuntersuchungen der Sorption von 3AT an B58 begonnen. Dabei zeigte sich, daß erst nach zwei Monaten eine signifikante Zunahme der sorbierten Stoffmenge und damit eine Erhöhung der Sättigungskapazität eintrat. Da dies vermutlich auf biologischen Abbau zurückzuführen war, wurden die weiteren Sorptionsversuche zur Aufnahme der Sorptionsisothermen nach 24 h beendet. Bei dem Vergleich der Werte für die Sättigungskapazitäten zeigte sich, daß die unpolaren Verbindungen leichter an die bereits mit Schadstoffen belastete Bodenprobe B50 sorbierten, während die polareren Amine besser an die unbelasteten Proben B58 und B43 gebunden wurden. Für die Sorptive 2- und 4ABP sowie 3AT wurden nach LANGMUIR deutlich höhere Werte für N_{max} erhalten als nach BET. Dies deutete darauf hin, daß die Sorbate nicht nur in einer Schicht sondern in mehreren Lagen bzw. in Clustern auf der Oberfläche sorbieren.

Die Untersuchung des Transportverhaltens ergab eine gute Übereinstimmung der aus den Batch-Versuchen ermittelten Sorptionskonstanten mit dem Durchbruchverhalten in der Bodensäule. Bei den Versuchen mit den gestörten Bodensäulen wurde ein früher Durchbruch des Anilins beobachtet, während 2NPA länger retardiert wurde. Für Anilin war in den vorhergehenden Versuchen ein geringerer k_L -Wert ermittelt worden als für 2NPA. Die Versuche mit den ungestörten Bodensäulen ergaben, daß 3AT kaum an die Bodenbestandteile sorbiert wurde, denn es brach fast gleichzeitig mit dem Tracer durch. Das zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem kleinen Wert für k_L . Für 2NPA wurde eine Retardation beobachtet, und es war auch ein höherer Wert für k_L berechnet worden. Nach der Extraktion der Bodenproben der Säulen wurden Konzentrationen gemessen, die in etwa den ermittelten Sättigungskapazitäten entsprachen.

Anhand dieser Ergebnisse läßt sich sagen, daß die Batch-Versuche und die daraus zu ermittelnden Konstanten gut für eine erste Abschätzung des Verhaltens der aromatischen Amin im Boden-Wasser-System geeignet sind. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse müßten noch weitere Mobilisierungsversuche an verschiedenen Bodenproben durchgeführt werden.

8 Literatur

- 1 H.G. FRANCK, J.W. STADELHOFER
Industrielle Aromatenchemie
Berlin, Springer, 1987

- 2 P.F. VOGT, J.J. GERALIS
Amines, Aromatic
In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 2, S. 37-56
5. Auflage, VCH, Weinheim, 1985

- 3 P. UGO, S. DANIELE, G. BONTEMPELLI, A. BECCARI
Determination of residual aromatic amines hydrochlorides in process samples of diisocyanate used in the manufacture of polyurethane
Talanta **35**.1988, S. 379-383

- 4 C. GANDINI, C. CACCIALANZA, M. KITSOS, G. MASSOLINI, E. DE LORENZI
Determination of 5-aminosalicylic acid and related compounds in raw materials and pharmaceutical dosage forms by high-performance liquid chromatography
J. Chromatogr. **540**.1991, S. 416-421

- 5 V. ANDRISANO, R. GOTTI, P. ROVERI, V. CAVRINI
Analysis of semipermanent hair dyes by HPLC with on-line post-column photochemical derivatisation
Chromatographia **44**.1997, S. 431-437

- 6 W. HILTMANN, B. STRIBRNY
Tonmineralogie und Bodenphysik
Springer-Verlag, Berlin, 1998

-
- 7 JUNGBAUER + PARTNER
Historische Erkundung und Ergebung des Sachstandes auf dem ehemaligen
Gaswerksgelände des TWS AG in Stuttgart-Gaisburg
Gutachten vom 14.04.1994, Nr. 290-15, 46 S., 13. Anl. (unveröffentlicht)
- 8 persönliche Mitteilung von M. HERFORT
Auswertung der Schlauchkerne aus den im August geteufte Brunnen
Universität Tübingen, 1996
- 9 M. HERFORT, T. PTAK, O. HÜMMER, G. TEUTSCH, A. DAHMKE
Testfeld Süd: Einrichtung der Testfeldinfrastruktur und Erkundung hydraulisch-
hydrogeochemischer Parameter des Grundwasserleiters
Grundwasser 4.1998, S. 159-166
- 10 GEOLOGISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTEMBERG
Hydrogeologisches Gutachten zur Grundwasser-Abstromüberwachung der kontaminierten
Bereiche im ehemaligen Gaswerksgelände
Gutachten vom 17.06.1992, 48 S., 59. Anl. (unveröffentlicht)
- 11 GEOLOGISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTEMBERG
Hydrogeologisches Gutachten zur Verunreinigung des Untergrundes und des
Grundwassers durch Gaswerkrückstände
Gutachten vom 11.10.1989, 28 S., 26. Anl. (unveröffentlicht)
- 12 M. EISWIRTH, H. HÖTZL, B. REICHERT, K. WEBER
Grundwasser- und Bodenluftuntersuchungen im Testfeld Süd
Grundwasser 4.1998, S. 151-158
- 13 D. ZAMFIRESCU, P. GRATHWOHL
Schadstoffemission durch Desorption und Lösung standortspezifischer organischer
Verbindungen im Schadenszentrum, Testfeld Süd
Grundwasser 4.1998, S. 167-174

-
- 14 H. WEIGAND, K.U. TOTSCHKE, I. KÖGEL-KNABNER, B. HUWE
Heterogenität der Bodeneigenschaften und der Schadstoffbelastung eines ehemaligen
Gaswerksstandortes
Grundwasser **4**.1998, S. 175-182
- 15 D. MEINZER
Aromatische Amine im Grundwasser einer Gaswerksaltlast:
Identifizierung, Bestimmung und Bedeutung
Dissertation, Marburg, 2000
- 16 R. KÜMMEL, E. WORCH
Adsorption aus wäßrigen Lösungen
VEB Dt. Verl. für Grundstoffind., Leipzig, 1990
- 17 R.A. BEEBE, D.A. DOWDEN
Heats of Adsorption of Gases on Chromic Oxide at Low Temperatures
J. Am. Chem. Soc. **60**.1938, S. 2912-2922
- 18 W. OSTWALD, R. DE IZAGUIRRE
Über eine allgemeinere Theorie der Adsorption von Lösungen
Kolloid-Z. **30**.1922, S. 279-306
- 19 S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers
J. Am. Chem. Soc. **60**.1938, S. 309-319
- 20 C.H. GILES, T.H. MACÉWAN, S.N. NAKHWA, D. SMITH
Studies in Adsorption. Part XI.
J. Chem. Soc. **3**.1960, S. 3973-3993
- 21 F. FREUNDLICH
Über die Adsorption in Lösungen
Z. Physik. Chem. **57**.1907, S. 385-470

22 I. LANGMUIR

The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum

J. Am. Chem. Soc. **40**.1918, S. 1361-1403

23 P.W. ATKINS

Physikalische Chemie

VCH Verlagsgruppe mbH, Weinheim, 1996

24 S. BRUNAUER, L.E. COPELAND, D.L. KANTRO

The Langmuir- and BET-theories in the solid-gas interface. In:

E.A. Flood

The solid-gas interface, New York, 1967

25 E. KAHLER-JENETT

Adsorption von Schwermetallen an fluviatilen Sedimenten der Lahn, der Ohm und des roten Wassers

Dissertation, Marburg, 1985

26 D.W. HAND, J.C. CRITTENDEN, W.E. THACKER

User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model

J. Environ. Eng. **109**.1983, S. 82

27 P. GRATHWOHL

Diffusion in Natural Porous Media:

Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics

Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1998

28 P. BIYANI, C.F. GOOCHEE

Nonlinear fixed-bed sorption when mass transfer and sorption are controlling

AICHEJ. **34**.1988, S. 1747-1751

-
- 29 K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUÉROL,
T. SIEMIENIEWSKA
Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the
Determination of Surface Area and Porosity
Pure & Appl. Chem. **57**.1985, S. 603-619
- 30 S.J. GREGG, K.S.W. SING
Adsorption, Surface Area and Porosity
Academic Press, London, 1982
- 31 E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA
The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.
I. Computations from Nitrogen Isotherms
J. Am. Chem. Soc. **73**.1951, S. 373-380
- 32 B.C. LIPPENS, J.H. DE BOER
Pore Systems in Catalysts. V. The t-method
J. Catalysis **4**.1965, S. 319-323
- 33 D. DOLLIMORE, G.R. HEAL
An improved Method for the Calculation of Pore-size Distribution from Adsorption Data
J. Appl. Chem. **14**.1964, S. 109-114
- 34 M.M. DUBININ
Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous
microporous structures.
Carbon. **23**.1985, S. 373
- 35 Z. LI, M. KRUK, M. JARONIEC, S.-K. RYU
Characterization of Structural and Surface Properties of Activated Carbon Fibers
J. Coll. Interf. Sci. **204**.1998, S. 151-156

-
- 36 R. HAAS, T.C. SCHMIDT, K. STEINBACH, E. VON LÖW
Derivatization of aromatic amines for analysis in ammunition wastewater
II: Derivatization of methyl anilines by iodination with a Sandmeyer-like reaction
Fres. J. Anal. Chem. **359**.1997, S. 497-501
- 37 persönliche Mitteilung von P. GRATHWOHL
Universität Tübingen, 1999
- 38 I. TRÜMLER
Sorption aromatischer Amine an Modellfestphasen und Realböden
Diplomarbeit, Marburg, 1997
- 39 L.S. LEE, A.K. NYMAN, H. LI, M.C. NYMAN, C. JAFVERT
Initial sorption of aromatic amines to surface soils
Environ. Toxicol. Chem. **16**.1997, S. 1575-1582
- 40 H. TRIBUTH, G. LAGALY
Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen
II. Korngrößenanalyse und Gewinnung von Tonfraktionen
GIT Fachz. Lab. **30**.1986, S. 771-776
- 41 persönliche Mitteilung P.GRATHWOHL
Universität Tübingen, 1999
- 42 persönliche Mitteilung von K. WEBER
Bestimmung der Ionenkonzentrationen in den Wassern der Bohrlöcher des Testfeldes Süd
Universität Karlsruhe, 1998
- 43 persönliche Mitteilung E. VON LÖW
Umwelthygiene, Marburg, 2000
- 44 Der Laborkatalog Merck®
Chemikalien und Reagenzien, Merck eurolab, 2000

-
- 45 C. HANSCH, D. HOEKMAN, A. LEO, L. ZHANG, P. LI
The expanding role of quantitative structure-activity relationships (QSAR) in toxicology
Toxicol. Lett. **79**.1995, S. 45-53
- 46 D.D. PERRIN
IUPAC: Dissociation constants of organic bases in aqueous solution, Supplement 1972
Crane, Russak, New York, 1972
- 47 P. HUYSKENS, J. MULLENS, H. GOMEZ, J. TACK
Solubility of alcohols, phenols and anilines in water
Bull. Soc. Chim. Belg. **84**.1975, S. 253-262
- 48 S.H. YALKOWSKY, R.M. DANNENFELSER
Data base of aqueous solubility for organic nonelectrolytes
Sci. Total Environ. **109-110**.1991, S. 625-628
- 49 D.D. PERRIN
Dissociation constants of organic bases in aqueous solution
Pure and applied chemistry, Butterworths, London, 1965
- 50 W.M. MEYLAN, P.H. HOWARD
Sources and estimations of octanol-water partition coefficients and water solubilities
Tech. Aquat. Toxicol. 1996, S 395-404
- 51 A.K. DEBNATH, G. DEBNATH, A.J. SHUSTERMAN, C. HANSCH
A QSAR investigation of the role of hydrophobicity in regulating mutagenicity in the Ames test:
1. Mutagenicity of aromatic and heteroaromatic amines in salmonella typhimurium TA98 and TA100
Environ. Mol. Mutagen. **19**.1992, S. 37-52

-
- 52 J. DRAGUN, C.S. HELLING
Physicochemical and structural relationships of organic chemicals undergoing soil- and clay-catalyzed free-radical oxidation
Soil Sci. **139**.1985, S. 100-111
- 53 R.C. WEST
CRC Handbook of Chemistry and Physics
64th Ed., 1984
- 54 BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie
3. Auflage, 3.Ergänzungswerk
Springer Verlag, Berlin, 1973
- 55 A. MARTIN, F. RIUS, M.D. PEREZ-BUENDIA, J. MORENO, J.M. PLA-DELFINA, A. DEL POZO
Absorption of xenobiotics of toxicological interest in the colon: relation between lipophilicity and absorption rate of homologous anilines
Biopharm. Pharmacokinet. Eur. Congr. 2nd **2**.1984, S. 328-337
- 56 C. BÖHME
Untersuchungen zur Aktivkohlefilterung und Analytik von Amino- und Nitroaromaten
Dissertation, Marburg, 2000
- 57 J.J. PIGNATELLO, B. XING
Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles
Environ. Sci. Technol. **30**.1996, S. 1-10
- 58 S.B. HADERLEIN, K.W. WEISSMAHR, R.P. SCHWARZENBACH
Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals
Environ. Sci. Technol. **30**.1996, S. 612-622
- 59 J. KLEIN
Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung
2. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises „Umweltbiotechnologie-Boden“
Dechema, Frankfurt am Main, 1992

60 A. MATTHIESSEN

Der Transport polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in einem Modellsystem
Vom Wasser **77**.1991, S. 89-96

61 A.M. EREMENKO, V.V. BLAGOVESHCHENSKII, V.N. YANKOVICH, E.V. KHOLMOGOROV,
A.A. CHUIKO

Electronic donor-acceptor interactions of anthracene with a hydroxylated surface of silica
gel and aerosil

Theor. Exp. Chem. **22**.1987, S. 662-667

62 A. FARRAN, A. CHENTOUF

Study of the behaviour of azinphos-methyl in a clay mineral by batch and column leaching
J. Chromatogr. **869**.2000, S. 481-485

63 E. RIEDEL

Anorganische Chemie

2. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1990

64 persönliche Mitteilung M. HERFORT

Universität Tübingen, 1998

9 Anhang

9.1 Chemikalien

9.1.1 Sorptive

In der folgenden Tabelle sind die im Laufe der Arbeit verwendeten aromatischen Amine mit ihren Bezugsquellen und Gefahrensymbolen aufgeführt. Da es für viele der Verbindungen mehrere Möglichkeiten der Benennung gibt, sind zur eindeutigen Kennzeichnung die CAS-Nummern angegeben.

Tab. 9-1: Sorptive mit CAS-Nr., Bezugsquelle, Gefahrensymbol

Substanz	Abkürzung	CAS-Nr.	Bezugsquelle	Gefahrensymbol	Konz. der Stammlsg /(g/L)
Anilin	-	62-53-3	Merck	T, N	36,00
2-Aminotoluol	2AT	95-53-4	Fluka	T, N	16,60
3-Aminotoluol	3AT	108-44-1	Fluka	T, N	0,65
4-Aminotoluol	4AT	106-49-0	Aldrich	T, N	6,50
2,4-Diaminotoluol	2,4DAT	95-80-7	Promochem	T, N	74,80
2,6-Diaminotoluol	2,6DAT	823-40-5	Promochem	Xn, N	72,46
2,4-Dimethylanilin	2,4DMA	95-68-1	Bayer	T, N	6,07
2,5-Dimethylanilin	2,5DMA	95-78-3	Bayer	T, N	5,60
3,5-Dimethylanilin	3,5DMA	108-69-0	Bayer	T, N	2,05
1-Naphthylamin	1NPA	134-32-7	Merck	T, N	1,70
2-Naphthylamin	2NPA	91-59-8	Aldrich	T, N	0,93
2-Aminobiphenyl	2ABP	90-41-5	Aldrich	Xn, Xi	0,20
4-Aminobiphenyl	4ABP	92-67-1	Aldrich	T, N	0,22

9.1.2 Andere Chemikalien

Calciumchlorid, Haus

Natriumazid, zur Analyse, Haus

Salzsäure 36-38 %, zur Analyse, Baker

Extraktion: Ammoniaklösung 25 % in Wasser, zur Analyse, Baker
Acetonitril, Baker Analyzed for HPLC, Baker

HPLC: Methanol, Lichrosolv für die Chromatographie, Merck
Bidestilliertes Wasser, Hausanlage
Kaliumdihydrogenphosphat, zur Analyse, Merck
Dinatriumhydrogenphosphat, Haus

9.2 Geräte

9.2.1 HPLC-Anlage

Gynkotek-Anlage bestehend aus:

Modell 480 Pumpe

ERC-3315 Entgaser

GINA 50 Autosampler

UVD 160 S Zwei-Wellenlängen-Detektor

Software: Gynkosoft Vers. 5.50 Software zur Steuerung, Datenaufnahme und
Auswertung

HPLC-Säulen:

Macherey-Nagel LiChrospher® 100, RP-18, 250x4 mm, 5 µm

Merck LiChrospher® 100, RP-18, 250x4 mm, 5 µm

jeweils mit Vorsäulen des gleichen Materials

9.2.2 Sonstige Geräte

Siebung:

Prüfsiebe DIN 4188, Retsch

Trockengebläse TG1, Retsch

Schüttler, Retsch

Gas-Sorptionsuntersuchungen:

Sorptomatic 1990, FISON Instruments

Stickstoff 4.8 (Haus-Anlage)

Helium 4.6 (Messer Griessheim)

Software: Milestone 2000 for Sorptomatic, Version 1.00

Säulenversuche:

Glassäulen 25x6 cm, Haus

Gummistopfen \varnothing 6 cm, Haus

Peristaltische Pumpe, Serva

pH-Meter pH 90, WTW Weinheim

Analysenwaage BP 301 S, Sartorius

Zentrifuge Biofuge pico, Heraeus (Batch-Versuche)

Zentrifuge HC 162 Labofuge III, Heraeus-Christ (Extraktion)

Ultraschallbad Super RK 514 BH, Sonorex Bandelin

Schüttler Köttermann, Uetze/Hänigsen

9.3 Experimentelles

9.3.1 Bestimmung des Trockengewichts der Bodenproben

Zur Bestimmung des Trockengewichts der Bodenproben wurden diese in vorher konstant gewogene Porzellanschalen eingewogen und für zwei Tage bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Abkühlen der Porzellanschalen in einem mit Silikagel gefüllten Exsikkator wurde das Gewicht bestimmt. Dieser Vorgang wurde ein weiteres Mal durchgeführt, bei einer Abweichung von mehr als 0,1 % wurde dieser Prozeß bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Es wurden je drei Versuche parallel durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Tab. 9-2: Wassergehalt der Bodenproben

Probe	Einwaage /g	Auswaage /g	Wassergehalt /g
B43	10,249	10,010	0,239
B58	10,517	10,330	0,187
B50	10,285	10,085	0,196

9.3.2 Gassorptionsisothermen der Korngrößenfraktionen der Probe B58

Bei allen Gassorptionsisothermen gilt:

- = Adsorptionsast
- = Desorptionsast

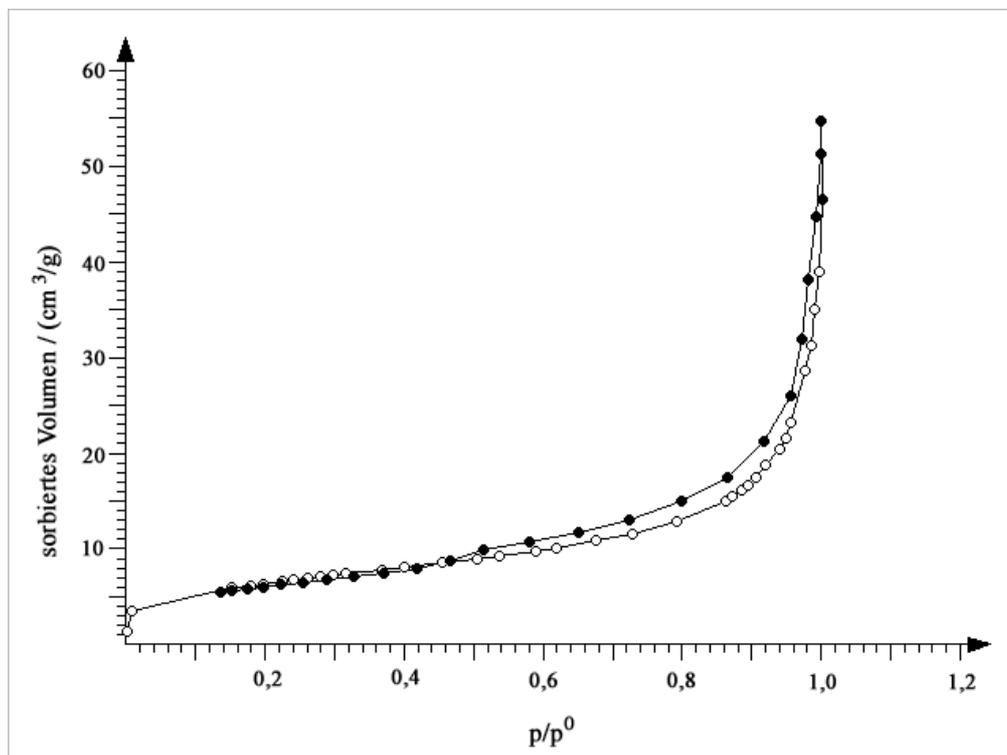


Abb. 9-1: Gassorptionsisotherme der Korngrößenfraktion <45 µm

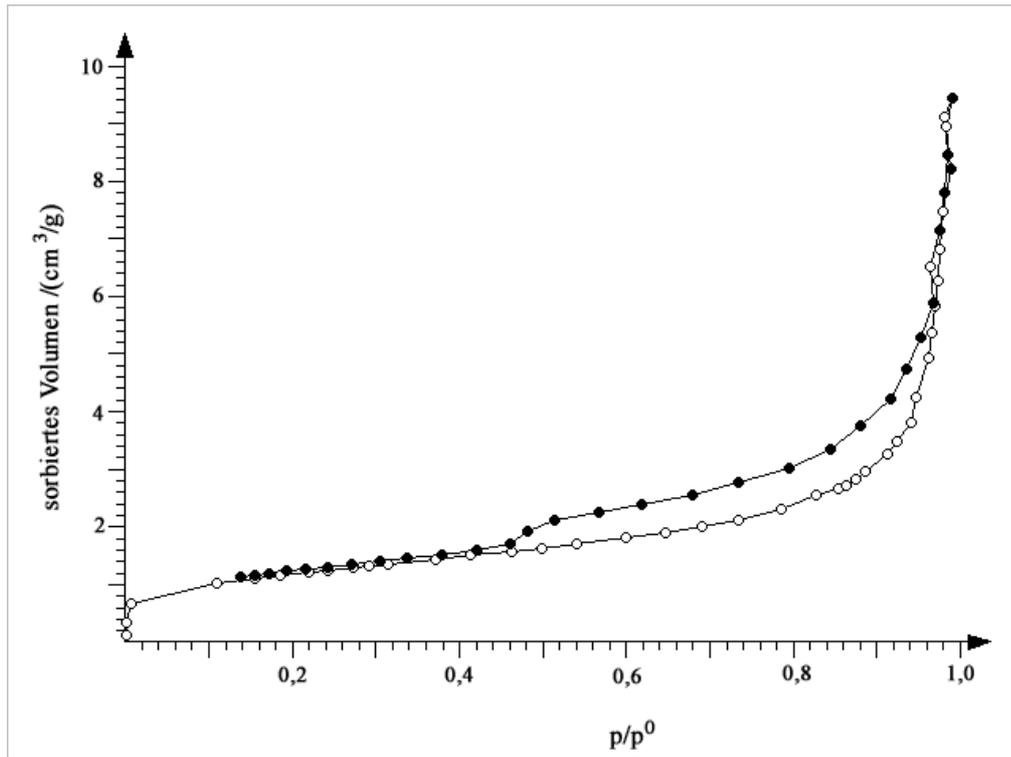


Abb.9-2: Gassorptionisotherme der Korngrößenfraktion 63-45 µm

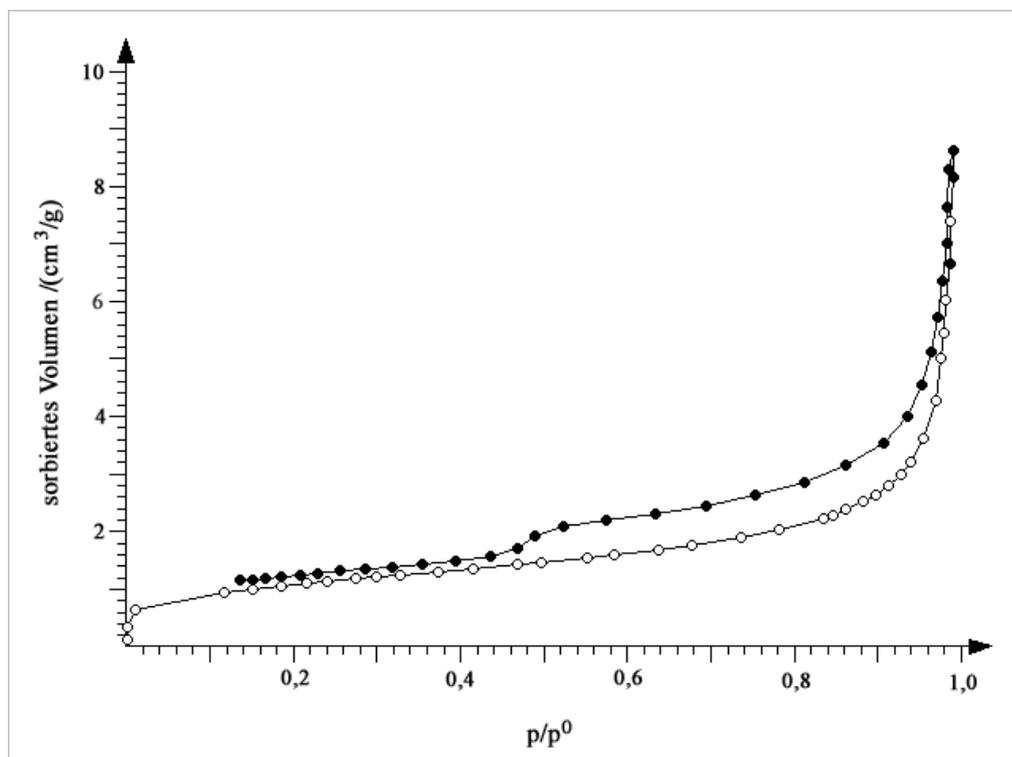


Abb. 9-3: Gassorptionisotherme der Korngrößenfraktion 125-63 µm

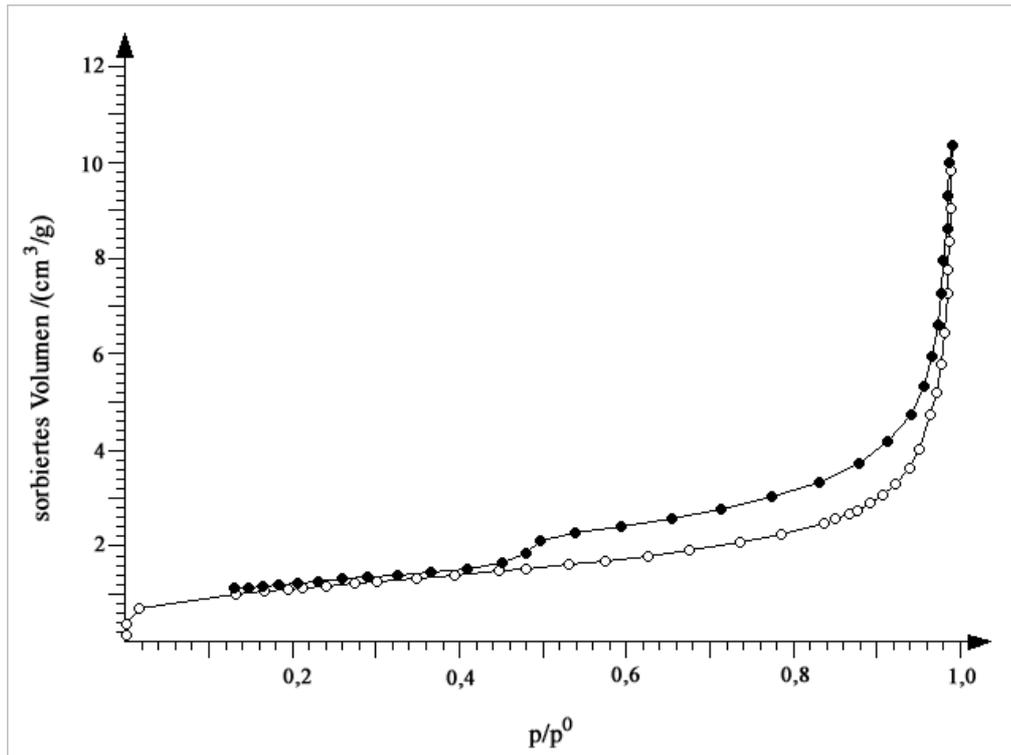


Abb. 9-4: Gassorptionisotherme der Korngrößenfraktion 200-125 µm

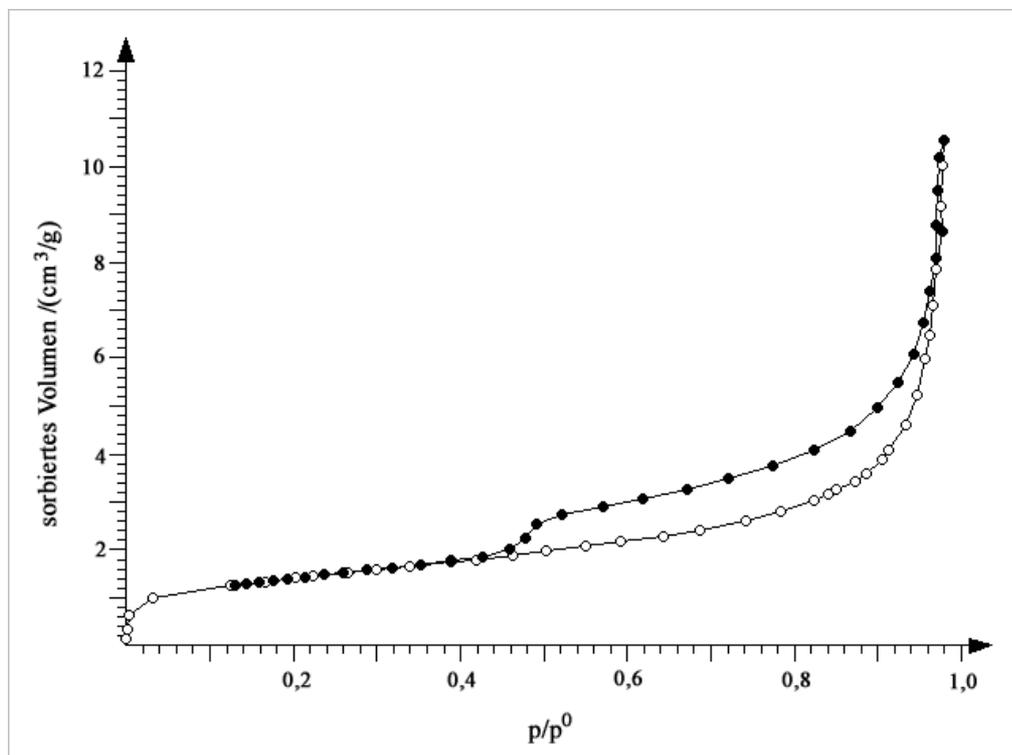


Abb. 9-5: Gassorptionisotherme der Korngrößenfraktion 315-200 µm

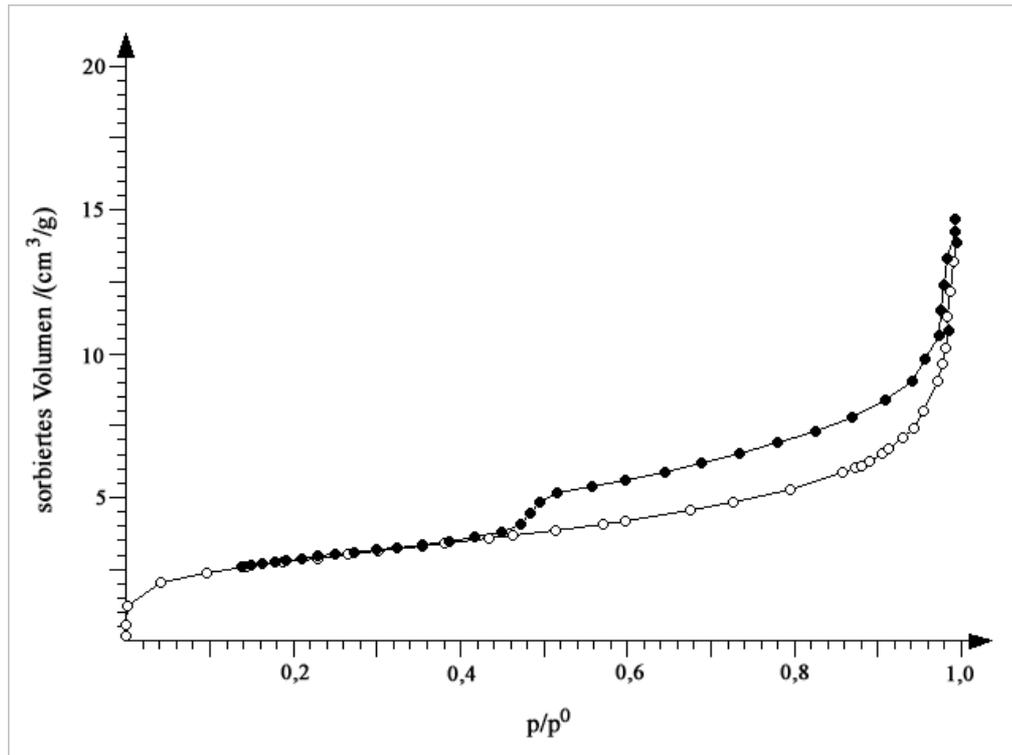


Abb. 9-6: Gassorptionsisotherme der Korngrößenfraktion 630-315 µm