

# **Sorption organischer Chemikalien an Huminstoff-Komponenten – Experimentelle Analyse, pH-Abhängigkeit und Modellierung**

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl. Chem. Heiko Hammer

geboren am 04.07.1981 in Dohna.

Gutachter: Prof. Dr. Gerrit Schüürmann, Freiberg

Prof. Dr. Wilhelm Georg Lorenz, Halle

Verleihung: Freiberg, 17.Dezember 2015



## Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 2007 bis Dezember 2015 am Department für Ökologische Chemie am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei der Anfertigung meiner Doktorarbeit hilfreich zur Seite standen.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Schüürmann bedanke ich mich für die Betreuung und das Ermöglichen der vorliegenden Doktorarbeit am Department für Ökologische Chemie am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ und an der TU Bergakademie Freiberg.

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Georg Lorenz danke ich für die Anfertigung des zweiten Gutachtens.

Herrn Prof. Dr. R. Kirmse vom Institut für Anorganische Chemie - Strukturchemie danke ich für die Möglichkeit die organischen Huminstoffsynthese an der Universität Leipzig durchzuführen. Herrn Dr. Jan Griebel und Herrn Dr. Axel Rodenstein danke ich für die Einführung und Betreuung bei der Nutzung der Schlenk-Apparatur.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. A. Paschke für die Betreuung und die vielen Anregungen und Tipps, die er mir in zahlreichen Gesprächen gab.

Herrn U. Schröter danke ich für die Unterstützung bei dem Umgang mit dem GC-MS-System.

Frau Dr. Anja Laqua, Frau Dr. Franziska Schramm, Herrn Dr. Alexander Böhme und Frau Dr. Jana Mühlenberg danke ich für die zahlreichen und konstruktiven Gespräche.

Herrn Stefan Rakete, Frau Ulrike Machulik, Frau Maud Weber und Frau Susan Vogler danke ich für die Zusammenarbeit in Form Diplom- und Masterarbeiten zum Thema Sorption organischer Chemikalien an Huminstoff-Komponenten.

Ralf-Uwe Ebert danke ich für die zahlreichen Berechnungen mit dem Programm ChemProp.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Departments für Ökologische Chemie für die wissenschaftlichen Ratschläge und die allgemeine Hilfsbereitschaft.

Meiner Frau Tina danke ich besonders für den Rückhalt und das Verständnis für die zeitintensive Vollendung dieser Arbeit. Birgit und Andreas Kießling danke ich für die ausgiebige Betreuung meiner drei Mädels während der Fertigstellung der Arbeit.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung in zahlreichen Gesprächen.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	VI
Tabellenverzeichnis.....	IX
Abbildungsverzeichnis .....	X
1 Einleitung .....	1
2 Theoretischer Teil .....	6
2.1 Huminstoffe.....	6
2.2 Sorption .....	9
2.2.1 Grundbegriffe .....	10
2.2.2 Sorptionskinetik .....	11
2.2.3 Sorptionskoeffizienten $K_{oc}$ und $K_{doc}$ .....	12
2.2.4 Bestimmungsmethoden der Sorptionskoeffizienten .....	14
2.3 $pK_s$ -Wert und pH-Wert.....	16
2.3.1 $pK_s$ -Wert.....	16
2.3.2 pH-Wert.....	18
2.4 Modelle zur Berechnung des Sorptionskoeffizientens $K_{oc}$ .....	24
2.4.1 UFZ-Modell .....	24
2.4.2 Abraham-Modell (LSER-Modell).....	25
2.4.3 $K_d$ -Modell von Droge et al. (2013).....	29
2.4.4 pH-Wert abhängige $K_d$ - und $K_{oc}$ -Modelle für organische Basen.....	31
2.4.4.1 $K_d$ (pH)-Modell nach Bintein und Devillers (1994) .....	31
2.4.4.2 $K_{oc}$ (pH)-Modell von Franco et al. (2008) .....	32
2.5 Gaschromatographie und Hochleistung-Flüssigkeitschromatographie .....	33
2.5.1 Gaschromatographie.....	33
2.5.2 Hochleistung-Flüssigkeitschromatographie .....	34
2.5.3 Festphasenmikroextraktion (SPME) .....	36
3 Material und Methoden .....	37
3.1 Materialien und Chemikalien .....	37
3.1.1 Modellstoffe .....	37
3.1.2 Sorbensmaterialien .....	46

3.1.2.1	Kommerzielle Sorbensmaterialien .....	46
3.1.2.2	Natürliche Sorbensmaterialien .....	47
3.1.3	Versuchsmaterialien .....	49
3.2	Methoden.....	50
3.2.1	Säulenversuche mit einem RP-HPLC System .....	50
3.2.1.1	Sorbensmaterialien .....	50
3.2.1.2	Charakterisierung und Festlegung von Säulenparametern.....	52
3.2.1.3	Auswertung .....	53
3.2.2	Batchversuche mit einem SPME-GC/MSD System .....	55
3.2.2.1	Vorversuche .....	56
3.2.2.2	Ermittlung des Sorptionskoeffizienten $K_{oc}$ .....	59
3.2.3	Weitere Methoden .....	63
3.2.3.1	Bestimmung des gesamtorganischen Kohlenstoff (TOC).....	63
3.2.3.2	Bestimmung von UV/VIS-Spektren .....	63
3.3	Weitere Messgeräte .....	64
3.4	Programme .....	64
4	Ergebnisse und Diskussion.....	65
4.1	Kommerzielle HPLC-Säulenmaterialien als Sensoren der Sorption.....	65
4.1.1	Erweiterung der Kalibriermethode der OECD Richtlinie 121 .....	65
4.1.2	Zusammenfassung.....	68
4.2	Batchversuche .....	70
4.2.1	Versuchsparameter zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten.....	70
4.2.1.1	Sorbensmenge der Sorptionsversuche.....	70
4.2.1.2	Abreicherung.....	72
4.2.1.3	Sorptionskinetik .....	74
4.2.2	Vergleich der $K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Sorbensmatrizes.....	75
4.2.3	Vergleich der $K_{oc}$ -Werte mit Literaturwerten der Aldrich-Huminsäure .....	76
4.3	Sorptionsversuche von HPLC-Säulen mit immobilisierten Huminstoff.....	77
4.3.1	Verifizierung der Aldrich-Huminsäure-Säulenmethode .....	77
4.3.1.1	Stabilitätsprüfung anhand der Theoretischen Bodenzahl, des Säulendruck und eines Kontrollstoffes .....	77
4.3.1.2	Totzeit und Porösität .....	81
4.3.1.3	Organischer Kohlenstoffanteil $f_{oc}$ und weitere Säulenparameter .....	83
4.3.1.4	Leitfähigkeit des wässrigen Puffersystems .....	84

4.3.1.5	Vergleich der $K_{oc}$ -Werte mit Literaturwerten .....	85
4.3.2	Vergleich der $K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Huminstoff-Matrizes .....	86
4.3.3	Abschätzung des Sorptionsverhaltens .....	87
4.3.4	Vergleich der $K_{oc}$ -Werte mit dem UFZ-Modellberechnungen.....	91
4.3.5	Abraham-Modell für $K_{oc}$ -Werte mit der Aldrich-Huminsäure.....	93
4.3.6	Vergleich mit verschiedenen Abraham- Literaturmodellen.....	104
4.3.7	Neue $K_{oc}$ -Werte für umweltrelevante und toxische Stoffe .....	107
4.4	pH-Wert Abhängigkeit des $K_{oc}$ für organische Basen .....	109
4.4.1	$pK_s$ -Wert und weitere Parameter .....	110
4.4.2	pH-Wert-Abhängigkeit von neutralen organischen Basen.....	114
4.4.3	pH-Wert-Abhängigkeit von kationisch vorliegenden organischen Basen ....	115
4.4.4	pH-Wert-Abhängigkeit von organischen Basen, welche neutral und kationisch vorliegen .....	116
4.4.5	Modell zur Ermittlung der Sorptionskoeffizienten für organische Basen....	118
4.4.6	Vergleich der experimentellen $K_{oc}$ -Werte mit den Literaturmodellen von .. Franco .....	122
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	124
6	Literatur .....	127
	Eidesstattliche Erklärung.....	135
	Anhang .....	136

## Abkürzungsverzeichnis

ACD .....	Advanced Chemistry Development
ATR.....	Abgeschwächte Total Reflexion
BfR .....	Bundesamt für Risikobewertung
BTEX .....	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
CAS-Nr.....	Chemical Abstracts Service Nummer
DOC .....	Dissolved organic carbon (gelöste organische Kohlenstoff)
DOM.....	Dissolved organic matter (gelöste organische Substanzen)
DVB .....	Divinylbenzen
$f_{oc}$ .....	Anteil an organischem Kohlenstoff
FTIR .....	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC/MSD.....	Gaschromatograph/Massenselektiver Detektor
HPLC.....	High Performance Liquid Chromatography
IHSS .....	International Humic Substance Society
$K_d$ .....	Verteilungskoeffizient
$K_{oc}$ .....	Sorptionskoeffizient normiert auf den Anteil des organischen Kohlenstoffs der Sorbensmatrix
$K_{ow}$ .....	<i>n</i> -Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LSER.....	Linear Solvation Energie Relationship
NOM.....	Natural Organic Matter
OECD .....	Organisation for Economic Co-operation and Development
PA .....	Polyacrylat
PAK.....	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB .....	Polychlorierte Biphenyle
PCDD /PCDF .....	Polychlorierte Dibenzodioxine / -furane
PDMS .....	Polydimethylsiloxan
PPCPs.....	Pharmaceuticals and Personal Care Products
$pK_s$ .....	Maß der Stärke einer Säure
REACH .....	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
SMILES.....	Simplified Molecular Input Line Entry System
SOP.....	Standard Operating Procedure/ Standardarbeitsanweisung
SOM .....	Soil organic matter (organische Bodenbestandteile)
SPARC .....	SPARC performs automated reasoning in chemistry

SPME ..... Solid phase micro extraction, Festphasenmikroextraktion  
TA Luft..... Technische Anleitung für Luft  
TIC ..... Total inorganic carbon in g/g  
TOC..... Total organic carbon in g/g  
UBA ..... Umweltbundesamt  
UFZ ..... Umweltforschungszentrum  
UV/VIS..... Ultraviolett/Visuell

## Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1.1.1	Modellstoffe mit CAS-Nummer, $pK_s$ -Wert und $\log K_{ow}$ -Wert.	38
Tab. 3.1.2.1	Eigenschaften und Strukturen von kommerziellen stationären Phasen.	46
Tab. 3.1.2.2a	Stoffeigenschaften von Fulvo- und Huminsäuren.	47
Tab. 3.1.2.2b	Stoffeigenschaften der Testböden (IHSS (2007)).	48
Tab. 3.1.2.2c	Stoffeigenschaften weiterer Fulvo- und Huminsäuren.	
Tab. 3.1.3.1	Versuchsmaterialien der Säulen- und Batchversuche.	49
Tab. 3.1.3.2	Puffersysteme.	49
Tab. 3.1.3.3	SPME-Fasertyp und Hersteller.	50
Tab. 3.2.2.1a	SPME-Fasertyp und Anwendung [Supelco].	57
Tab. 3.3.1	Weitere Messgeräte.	64
Tab. 3.4.1	Verwendete Programme.	64
Tab. 4.2.1.1a	Verschiedene Mengen an Aldrich-Huminsäure.	71
Tab. 4.2.1.2a	Extraktionszeiten und Abreicherung von hydrophoben organischen Stoffen.	73
Tab. 4.2.1.3a	Gleichgewichtszeiten ausgewählter organischer Stoffe.	74
Tab. 4.2.2.1	Sorptionskoeffizienten für Phenanthren.	75
Tab. 4.2.2.2	Sorptionskoeffizienten verschiedener Sorptionsmatrizes.	75
Tab. 4.2.3.1	Vergleich der Sorptionskoeffizienten zwischen Aldrich-Huminsäure und Literatur.	76
Tab. 4.3.1.2a	Totzeit und Porösität.	82
Tab. 4.3.1.4a	Leitfähigkeit verschiedener Pufferkonzentrationen und die Kapazitätsfaktoren für Chlorbenzol und Diuron.	84
Tab. 4.3.1.4b	Elektrische Leitfähigkeit verschiedener natürlicher Wässer.	85
Tab. 4.3.2.1	Vergleich der $K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Säulen Sorbentien.	87
Tab. 4.3.3.1	Abschätzung des Sorptionsverhaltens anhand von $K_{ow}$ [Hölting(1996)].	89

## Tabellenverzeichnis

Tab. 4.3.3.2	Erweiterte Abschätzung des Sorptionsverhaltens anhand von $K_{ow}$ und $K_{oc}$	89
Tab. 4.3.3.3	Modell zur Abschätzung des Sorptionsverhaltens anhand von $K_{ow}$ und $K_{oc}$ .	91
Tab. 4.3.5.1	Stoffklassenübersicht für das ermittelte Abraham-Modell.	94
Tab. 4.3.5.2	Übersicht über den Wertebereich der stoffspezifischen Deskriptoren.	95
Tab. 4.3.5.3	Phasenparameter und statistische Kenngrößen der multiplen Regression für den Trainingsatz (80 Stoffe).	98
Tab. 4.3.6.1	Vergleich verschiedener Abraham-Modelle (SE...Standardfehler).	104
Tab. 4.3.7.1	$K_{oc}$ -Werte für umweltrelevante und toxische Stoffe.	108
Tab. 4.4.1.1	Vergleich von experimentellen und berechneten Kapazitätsfaktoren für pH 5.	113
Tab. 4.4.2.1	Sorptionskoeffizienten von neutralen organischen Basen.	114
Tab. 4.4.3.1	Sorptionskoeffizienten von kationisch vorliegenden organischen Basen.	115
Tab. 4.4.4.1	Sorptionskoeffizienten von neutral und kationisch vorliegenden organischen Basen.	117
Tab. 4.4.5.1	Vergleich der verschiedenen Korrelationskoeffizienten für $K_{oc}$ (pH3 bis pH7).	120
Tab. 4.5.1.1	Standardabweichungen der relevanten Messgrößen für die $K_{oc}$ -Bestimmung.	127
Tab. 4.5.1.2	Bestimmung der Fehlergrenzen für die $K_{oc}$ -Bestimmung von Chlorbenzol.	127
Tab. 4.5.2.1	Standardabweichungen der TOC-Bestimmung.	129
Tab. 4.5.2.2	Übersicht der Standardabweichungen der relevanten Messgrößen.	130
Tab. 4.5.2.3	Bestimmung der Fehlergrenzen für die $K_{oc}$ -Bestimmung von Chlorbenzol.	130

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1.1	Mögliche Struktur einer Huminsäure.	6
Abb. 2.2.1	Unterschiedliche Prozesse von sorbierten und gelösten Wasserinhaltsstoffen.	9
Abb. 2.2.1.1	Grundbegriffe der Sorption - (a) Adsorption - (b) Desorption - (c) Absorption.	10
Abb. 2.3.2.1	pH-Werte verschiedener Medien und mitteleuropäischer Böden.	19
Abb. 2.3.2.2	Retention einer sauren und einer basischen Verbindung als Funktion des pH-Wertes.	21
Abb. 2.3.2.3	Veränderung des Retentionsfaktors für ionisierbare Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert.	23
Abb. 2.4.2.1	LSER-Modell.	26
Abb. 2.4.2.2	Charakteristische Atomvolumen.	29
Abb. 2.5.3.1	Extraktion mit der Hilfe einer SPME-Faser.	36
Abb. 3.1.1.1	Strukturen der organischen Stickstoffbasen.	43
Abb. 3.2.2.1	Methodik der Batchversuche.	55
Abb. 3.2.2.1a	Darstellung einer Sorptionskinetik bis zur Gleichgewichtseinstellung.	58
Abb. 3.2.2.2a	Lineare Sorptionsisotherme nach Freundlich.	60
Abb. 3.2.2.2b	SPME-Extraktion-Modi.	62
Abb. 4.1.1.1	Log $K_{oc}$ - log $k_{CN}$ Kalibrierung der 22 Referenzsubstanzen.	66
Abb. 4.1.1.2	Kalibrierung der 22 Referenzsubstanzen mit Berücksichtigung der Amin- und Diolphase.	67
Abb. 4.2.1.1a	Verschiedene Mengen an Aldrich-Huminsäure für Phenanthren.	70

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.2.1.2a	Abreicherung von Phenanthren durch 30 $\mu\text{m}$ PDMS-Faser.	72
Abb. 4.3.1.1a	Bestimmung der Bodenzahl.	78
Abb. 4.3.1.1b	Theoretische Bodenzahl einer Aldrich-Huminsäure Säule.	79
Abb. 4.3.1.1c	Säulendruck in Abhängigkeit vom Analysenzeitraum.	80
Abb. 4.3.1.1d	Log $K_{\text{oc}}$ von Chlorbenzol in Abhängigkeit vom Analysenzeitraum.	81
Abb. 4.3.1.3	Organischer Kohlenstoffanteil $f_{\text{oc}}$ des HPLC-Säulensorbens.	83
Abb. 4.3.1.5a	Vergleich der $K_{\text{oc}}$ -Werte mit Literaturdaten der Aldrich-Huminsäure.	85
Abb. 4.3.3.1	Log $K_{\text{ow}}$ -log $K_{\text{oc}}$ -Plot der Stoffe.	88
Abb. 4.3.3.2	log $K_{\text{ow}}$ -log $K_{\text{oc}}$ -Plot der Stoffe.	90
Abb. 4.3.4.1	Vergleich der $K_{\text{oc}}$ -Werte mit dem UFZ-Modellberechnungen.	91
Abb. 4.3.5.1	Verteilung der Abraham-Deskriptoren $E$ , $S$ , $A$ , $B$ und $V$ gegenüber log $K_{\text{oc}}$ .	95
Abb. 4.3.5.2	Plot von log $K_{\text{oc,exp}}$ gegen log $K_{\text{oc,ber}}$ .	95
Abb. 4.3.5.3	Plot von log $K_{\text{oc,exp}}$ gegen log $K_{\text{oc,ber}}$ (n=80, ohne Ausreißer).	96
Abb. 4.3.5.4	Plot der Residuen gegenüber der log $K_{\text{oc,exp}}$ -Werte.	97
Abb. 4.3.5.5	Plot der Kreuzvalidierung von log $K_{\text{oc,ber}}$ gegen log $K_{\text{oc,ber,KV}}$ .	97
Abb. 4.3.5.6	Plot der log $K_{\text{oc,exp}}$ gegen log $K_{\text{oc}}$ , mit und ohne A-Parameter.	101
Abb. 4.3.5.7	Plot von log $K_{\text{oc,exp}}$ gegen log $K_{\text{oc,Abraham}}$ für einen Testsatz (n=20).	103
Abb. 4.3.6.1	Vergleich der log $K_{\text{oc,Hammer}}$ (mit $A$ ) mit den berechneten log $K_{\text{oc}}$ der Literaturmodellen.	105
Abb. 4.4.1	Plot von log $K_{\text{ow}}$ gegen $\text{p}K_{\text{s}}$ für 40 organische Stickstoffbasen.	109
Abb. 4.4.1.1	Plot von $\text{p}K_{\text{s,exp}}$ gegen $\text{p}K_{\text{s,ACD}}$ für 27 organische Basen.	110
Abb. 4.4.1.2a	UV-Spektren für Pyridin bei dem pH-Wert 3 und pH-Wert 7.	111
Abb. 4.4.1.2b	UV-Spektren für 2-Phenylimidazol bei dem pH 3 und pH 7.	112

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.4.5.1	Linearer Zusammenhang zwischen Sorptionskoeffizienten der neutralen und ionischen Spezies.	118
Abb. 4.4.5.2	Vergleich der modellierten und der experimentellen Sorptionskoeffizienten	119
Abb. 4.4.5.3	Vergleich der modellierten und der experimentellen Sorptionskoeffizienten mit Berücksichtigung der Matrix.	120
Abb. 4.4.5.4	Vergleich der modellierten und der experimentellen Sorptionskoeffizienten für ionisch vorliegende Basen.	121
Abb. 4.4.6.1	Vergleich der experimentellen $K_{oc}$ -Werte mit den vorher gesagten $K_{oc}$ -Werten des Literaturmodells von Franco(2008).	122

# 1 Einleitung

Unsere Welt besteht seit Millionen von Jahren aus natürlichen Stoffen und chemischen Verbindungen, mit denen der Mensch seit jeher in Kontakt steht. Mit dem stetigen Fortschritt der Menschheit wurde unser Leben komfortabler. Diese Erfindungen und „neuen Produkte“ beinhalten über 100.000 Chemikalien (z. B.: Flammschutzmittel in Computern, Konservierungsstoffe in Nahrungsmitteln und Weichmacher in Kunststoffen), die unser Leben umgeben [BfR (2007)]. Die weltweite Produktion von Chemikalien stieg von einer Million Tonnen im Jahr 1930 auf 400 Millionen Tonnen in der heutigen Zeit [BfR (2007), EU (2008)]. Die Europäische Union ist der größte Chemikalienproduzent der Welt und verkaufte Chemikalien im Wert von 600 Milliarden Euro im Jahr 2004 [BfR (2007)]. Wie bereits erwähnt sind die verschiedenen chemischen Stoffe sehr nützlich im Alltag und können aber auch unerwünschte Auswirkungen auf die Umwelt und den Menschen haben. Mit der Herstellung und Anwendung von „neuen Produkten“ wurden oftmals Chemikalien eingesetzt, deren Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt nur unzureichend untersucht waren. Mit der Einführung der Chemikalienverordnung REACH zum 1. Juni 2007 wird die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe neu geregelt. Anmeldepflichtig sind „Altstoffe“ (vor 1981 in den Handel gebracht) und „Neustoffe“ (nach 1981 in den Handel gebracht), die ab einer Tonne pro Jahr durch einen Hersteller produziert werden. Die „Altstoffe“ und „Neustoffe“ umfassen etwa 30.000 Stoffe. REACH fordert von den Herstellern und Importeuren, dass diese für die Sicherheit ihrer Chemikalien und Stoffgemische verantwortlich sind [BfR (2007)]. Aus diesem Grund müssen die Hersteller die zur Bewertung notwendigen Stoffdaten (z.B.: Physikalische und chemische Eigenschaften, Stabilität und Reaktivität, Toxikologische und umweltbezogene Angaben) den Behörden zur Verfügung stellen. Zum Aufbau von Umweltdatenbanken wurden im Jahr 2011 verschiedene Monitoring Daten der letzten Jahre im Auftrag des Umweltbundesamts gesammelt und ausgewertet [UBA (2011); UBA (2012)]. Bereits seit 1996 entwickelte die Arbeitsgruppe von Prof. Schüürmann das Programm ChemProp, welches für einen großen Pool an Stoffen eine Vielzahl an umweltrelevanten Parametern (z.B.: Verteilungskoeffizienten, biologischer Abbau, Toxizitätsdaten) beinhaltet und mit aktuellen Literaturdaten ergänzt wird. Weiterhin sind in dem Programm ChemProp verschiedene Berechnungsmethoden für viele Stoff- und Umweltparameter aus der Literatur implementiert [Kühne et al. (2012), Schüürmann (1997)]. Zu den umweltrelevanten Parametern gehört die Mobilität einer Chemikalie in der Umwelt, welche maßgeblich durch die Sorption eines Stoffes im Boden und im wässrigen Medium

bestimmt wird. Die Sorption von hydrophoben organischen Substanzen erfolgt hauptsächlich am organischen Anteil der natürlichen Sorbentien und ist ein wichtiger umweltrelevanter Prozess, der das Umweltverhalten eines Stoffes nachhaltig beeinflussen kann [Karickhoff *et al.* (1979)]. Die Sorption neutraler, hydrophober organischer Substanzen wird durch die Verteilung zwischen flüssiger und fester Phase charakterisiert und durch den Verteilungskoeffizienten  $K_d$  beschrieben. Mit Kohlenstoffgehalten  $f_{oc} > 0,001$  g/g wird die Sorption eines Stoffes an organischen Bestandteilen eines Bodens als bedeutsamer Sorptionsprozess betrachtet [Matthess *et al.* (1994)]. Für den Vergleich des Sorptionsverhaltens organischer Stoffe an unterschiedlichen Sorbentien ist die Normierung der Sorption auf den organischen Kohlenstoffgehalt  $f_{oc}$  von grundlegender Bedeutung. In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf den Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  bzw.  $K_{doc}$ , welche die Sorption eines organischen Stoffes im Boden bzw. an gelösten organischen Bestandteilen charakterisieren.

In Sorptionsversuchen wurden organische Stoffe der nachfolgend beschriebenen Schadstoffklassen mit zum Teil fehlenden Sorptionskoeffizienten untersucht. Ein wichtiger Teil der organischen Schadstoffe, welche in die Umwelt emittiert werden, sind die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol - BTEX), die Pflanzenschutzmittel, die Pharmazeutika und die Körperpflegeprodukte (PPCP) [StMUGV (2011), Hawthorne *et al.* (2006), Gevaio *et al.* (2000), Wauchope *et al.* (2002), Dömötörova *et al.* (2012), Szlinder-Richert *et al.* (2012)]. Die PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material wie Holz, Kohle oder Öl und sind aufgrund ihrer Persistenz, Bioakkumulation und Toxikologie ubiquitär in der Umwelt zu finden [UBA (2012)]. Benzol bildet in der industriellen organischen Chemie den bedeutendsten Ausgangsstoff (2,3 Millionen Tonnen Reinbenzol im Jahr 2005, Deutschland) für die Herstellung organischer Chemikalien [UBA (2012)]. Die leichtflüchtigen BTEX gehören zu den Schadstoffen aus punktuellen Schadstoffquellen (Heizstoffe, Treibstoffe, und Lösungsmittel), die im Grundwasser auftreten können. So sind die BTEX aufgrund ihrer Umweltrelevanz nach TA Luft (2002), 23. BImSchV, EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG und EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG als überwachungspflichtige Schadstoffe einzustufen.

Pflanzenschutzmittel schützen Pflanzen oder Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen oder Krankheiten und werden aufgrund ihrer Wirkung in verschiedene Gruppen (z.B.: Insektizide, Fungizide) eingeteilt. Die gesetzliche Regelung des Bereichs der Pflanzenschutzmittel basiert

auf der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 der Europäischen Union und beschreibt ein geordnetes Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel. Als Ergebnis von Untersuchungen der letzten Jahrzehnte wurde eine Vielzahl an Pflanzenschutzwirkstoffen (z.B.: Endosulfan [UBA (2011)]; Atrazin und Diclofop-methyl (seit 2010 [PSAV (2011), EU (2008)]); Pyrazophos, Simazin und Prometryn (seit 2000 [PSAV (2011), EU (2002)]) aufgrund ihrer Gefährlichkeit in Deutschland verboten oder darf nur eingeschränkt verwendet werden. Weiterhin gibt es mehrere Hundert weitere Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (z.B.: Phenylharnstoff-Derivate, Epoxiconazol und Triadimenol), die für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln zugelassen sind.

Pharmazeutika und Körperpflegeprodukte (Personal care products; PPCP) treten vorrangig in Klärschlämmen und Klärwässern auf [Joss et al. (2008), Oulton et al. (2010), Gibbons et al. (2011), Haarstad et al. (2012) Matsuo et al. (2011)]. Als eine Unterklasse der PPCP gewannen in den vergangenen Jahren die endokrinen Deskriptoren aufgrund ihrer Gewässerrelevanz zunehmend an Bedeutung (z.B.: Bisphenol A) [UBA (2011), Oehlmann et al. (2000)]. Endokrine Deskriptoren sind definiert als eine exogene Substanz, die als Folge der Veränderung der endokrinen Funktion adverse Gesundheitseffekte in einem intakten Organismus oder seiner Nachkommenschaft verursacht [European Commission (1996)]. Die größte Aufmerksamkeit erlangten die Stoffe, die in die hormonelle Steuerung der Fortpflanzung eingreifen können. Es sind meistens Stoffe, die ähnliche Wirkungen wie die natürlichen weiblichen Sexualhormone induzieren [Colborn et al. (1993)]. So zeigte Oehlmann et al. (2000) in mehreren Studien, dass der Einfluss von endokrinen Deskriptoren zur Verweiblichungserscheinung bei wirbellosen Tieren führen kann [Oehlmann et al. (2000, 2003)]. Die tatsächliche Gefährdung der Menschen und Ökosysteme durch endokrine Deskriptoren ist erst abschätzbar, wenn die verschiedenen Wirkmechanismen des Stressors auf die Organismen und Populationen bekannt sind [Kloas (1999)].

Die Presseinformation Nr. 07/2012 des Umweltbundesamts zeigt, dass Arzneimittel in der Umwelt vorkommen. In deutschen Gewässern und Böden lassen sich Arzneimittelrückstände mittlerweile immer häufiger nachweisen, da jeden Tag mehrere Tonnen an Arzneimittelwirkstoffen durch die menschliche Ausscheidung oder unsachgemäße Entsorgung von Altmedikamenten über die Toilette in die Umwelt gelangen [UBA (2012)]. Der Bericht beinhaltet Monitoringdaten für 131 Arzneimittelstoffe, die im Jahr 2009 mit Mengen größer als 5 Tonnen verbraucht wurden [UBA (2011)]. Ausgehend vom Jahr 2002 nahm der Arzneistoffverbrauch um 28 % zu [UBA (2011)]. Die Zuwachsraten für verschiedene

Arzneimittelgruppen lagen bei 26 % für die Analgetika (z.B.: Naproxen, Diclofenac), 32 % für die Lipidsenker (z.B.: Bezafibrat) und 43 % für die Antiepileptika (z.B.: Carbamazepin). Für die verschiedenen Schadstoffklassen liegen nur unzureichende Daten zum Sorptionsverhalten vor. Für die Untersuchung des Sorptionsverhaltens jedes umweltrelevanten Stoffes ist ein zeitlicher Aufwand notwendig, welcher mit erheblichen Personal- und Materialkosten verbunden ist. Die Sorptionskoeffizienten werden heutzutage vorwiegend durch Modellvorhersagen berechnet. Während bei den multivariaten Abraham-Modellen die Sorptionskoeffizienten durch stoffspezifische Wechselwirkungs-Parameter berechnet werden, beruht das Programm PCKoc von Syracuse auf der Abschätzung des  $K_{oc}$  durch den molekularen Bindungsindex (MCI) [Howard et al. (1992)]. Auch die Arbeitsgruppe von Prof. Schüürmann entwickelte ein Modell zur Abschätzung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$ . Das „UFZ-Modell“ ermittelt die Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  auf der Basis von zweidimensionalen Molekülstrukturen und Bindungswechselwirkungen [Schüürmann et. al. (2006a, b)].

Während die Mehrheit der Chemikalien unter Umweltbedingungen neutral vorliegt, können organische Basen oder organische Ampholyte wie zum Beispiel Aniline, Amine und Triazine mit einer funktionellen N-Gruppe einen ionischen Charakter besitzen. Eine Änderung des pH-Werts kann zu einem veränderten Umweltverhalten der ionischen Stoffe führen. In den Untersuchungen von Jonassen et. al. (2003) wurde für die beiden Stickstoffbasen Quinolin und Isoquinolin im pH-Bereich 2 bis 8 ein verändertes Rückhaltevermögen ermittelt. Kah et al. (2006) ermittelte bei unterschiedlichen pH-Werten für 4 Herbizide ein unterschiedliches Sorptionsvermögen. Bintein et. al. (1994), Franco et. al. (2008, 2009) und Bronner et. al. (2011) stellten für die ionisierbaren Stoffe erste Sorptionsmodelle auf der Basis von Literaturdaten auf, welche die pH-Abhängigkeit des Sorptions- bzw. Verteilungskoeffizienten abschätzen sollte.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die experimentelle Bestimmung der Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  für einen Datensatz von neutralen organischen Stoffen. Für die Sorptionsuntersuchungen werden experimentelle Säulen- und Batchversuche mit verschiedenen Huminstoffen (Fulvo- und Huminsäuren) und Böden durchgeführt. Aus den verschiedenen Huminstoffen werden die Sorbentienmatrizes ausgewählt, die das Sorptionsverhalten von organischen Stoffen an natürlichen Böden am besten wiedergeben. Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt dabei auf der Herstellung und Durchführung eines Säulenverfahrens mit einem HPLC/DAD-Analysesystem mit UV-Detektor. Durch eine organische Synthese unter inerten Bedingungen werden

---

mehrere geeignete Huminstoff-Silikagele hergestellt, wodurch der Anteil des organischen Kohlenstoffs im Boden wiedergegeben werden soll. Nach der Auswahl einer geeigneten Huminstoff-Matrix als Sorbens folgt die Verifizierung der Säulenmethode durch die Bestimmung verschiedener Parameter (z.B.: Theoretische Böden). Für eine Validierung werden  $K_{oc}$ -Literaturwerte und die Sorptionskoeffizienten aus eigenen Batchversuchen mit der ausgewählten Sorptionsmatrix für einen Vergleich herangezogen. Auf der Grundlage eines verifizierten und validen Säulenverfahrens werden Sorptionskoeffizienten für einen Datensatz von Stoffen aus ausgewählten Stoffklassen ermittelt. Weiterhin wird mit dem Datensatz der ermittelten Sorptionskoeffizienten ein Berechnungsmodell mit mehreren Parametern (z.B.: LSER-Modell) erstellt und mit Literaturmodellen verglichen. Anschließend wurde ein Abraham-Modell aufgestellt und der Sorptionskoeffizient für umweltrelevante und toxische Stoffe ermittelt, welche noch keinen validen  $K_{oc}$ -Wert in der Literatur besitzen. Einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit stellt die Untersuchung der pH-Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten für organische Basen dar. Der Datensatz der organischen Basen besteht aus aromatischen und aliphatischen Aminen, Anilinen und Pestiziden. Für die Betrachtungen des Umweltverhaltens von organischen Basen ist der  $pK_s$ -Wert der zugehörigen konjugierten Säuren ( $pK_s = 3 - 10$ ) und der pH-Wert von Böden ( $pH = 3,2 - 8,6$ ) von besonderer Bedeutung [DellSite (2001) und Gawlik et al. (1999)]. Auch der pH-Wert der natürlichen Wässer liegt im Bereich von 6,0 bis 8,5. Aufgrund der begrenzten Stabilität der stationären HPLC-Phase wird die pH-Wert-Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  bei dem pH-Wert 3, 5 und 7 untersucht und mit verschiedenen Modellen aus der Literatur verglichen.

## 2 Theoretischer Teil

Der theoretische Teil greift zunächst die Themen Huminstoffe, Sorption, pH-Wert,  $pK_s$ -Wert und Chromatografie auf. Anschließend erfolgt die Erläuterung verschiedener Berechnungsmodelle. Aufgrund ihrer Komplexität können die verschiedenen Themengebiete nicht in aller Vollständigkeit beschrieben werden. Die folgende Abhandlung beschränkt sich auf einen Rahmen, der für das Verständnis der Arbeit notwendig ist.

### 2.1 Huminstoffe

Huminstoffe sind komplexe organische Verbindungen und bilden mit 33 % bis 75 % eine Hauptkomponente der organische Bodenbestandteile (SOM) [Stevenson (1982, 1994)]. Weitere Stoffe der organischen Bodenmatrix sind Kohlenhydrate (5 – 25 %), Proteine (15 – 45 %) und Fette [Stevenson (1982, 1994)]. Huminstoffe bilden aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit die Hauptfraktion ( $\geq 60\%$ ) der gelösten organischen Substanzen (DOM) im aquatischen System [Thurman (1986), Stevenson (1982, 1994)]. Huminstoffe werden als ein dunkelfarbiges, heterogenes organisches Stoffgemisch charakterisiert, das durch den mikrobiellen Abbau von organischer Matrix entsteht.

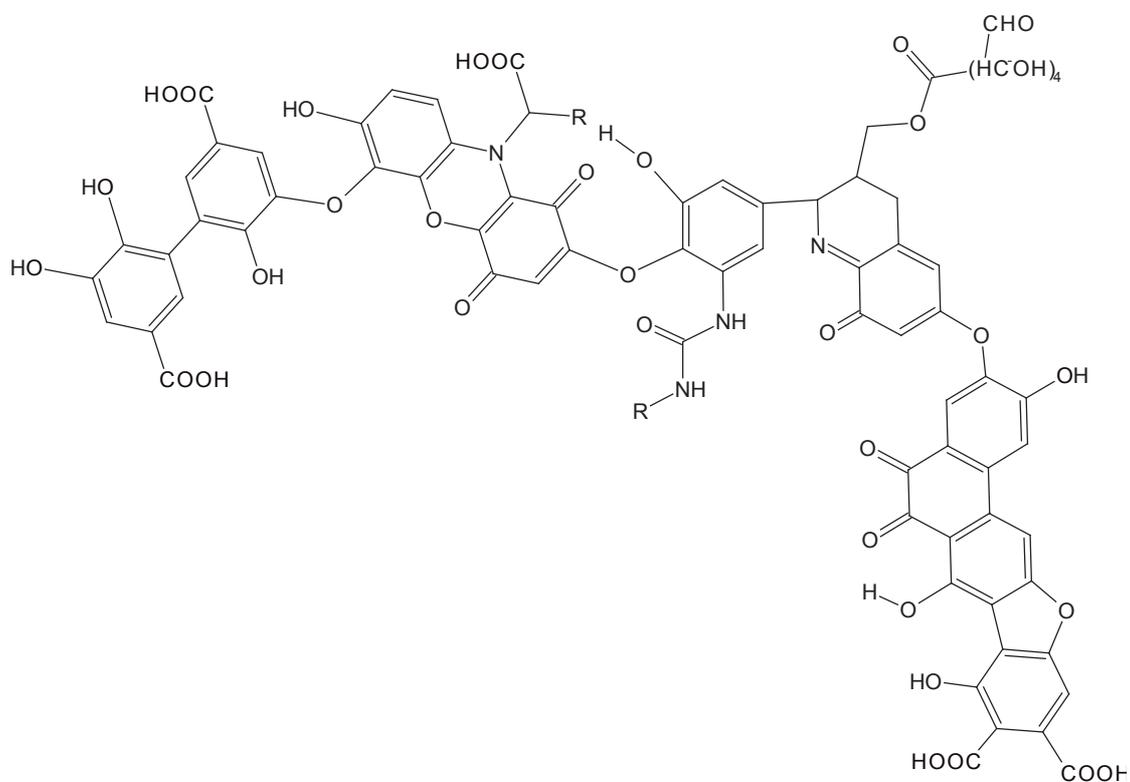


Abb. 2.1.1 Mögliche Strukturkomponenten von Huminsäuren [nach Stevenson (1994)]

Unter der Annahme einer makromolekularen Struktur (siehe Abbildung 2.1.1) der Huminstoffe [Stevenson (1982,1994)] wurde durch Piccolo et al. (2001), Simpson et al. (2002) und Sutton et al. (2005) die Struktur der Huminstoffe unter dem neuen Standpunkt der Mizellenbildung betrachtet. Demnach bestehen Huminstoffe aus einer Ansammlung von diversen niedermolekularen organischen Molekülen, welche als dynamische Molekülverbände durch hydrophobe Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zusammen gehalten werden [Sutton et al. (2005)]. Die verschiedenen Molekülverbände sind in einer wässrigen Umgebung in der Lage, Mizellen zu bilden [Sutton et al. (2005)]. Die Struktur des Huminstoffs in der Abbildung 2.1.1 besitzt neben hydrophoben Wechselwirkungen verschiedene funktionelle Gruppen, (z.B.: Amino-, Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen), welche den Charakter des Huminstoffs bestimmen. Aus chemischer Sicht ist die Einteilung der Huminstoffe schwierig, da sie sich aufgrund ihrer möglichen Strukturen weder durch eine allgemeine Konstitutionsformel noch über ein einheitliches Prinzip des Aufbaus charakterisieren lassen.

Eine mögliche Eigenschaft, nach welcher Huminstoffe einzuteilen und zu trennen sind, ist deren unterschiedliche Löslichkeit. Aus dieser ergeben sich drei Fraktionen der Huminstoffe. Während Fulvosäuren im gesamten pH-Wertbereich löslich sind, liegen Huminsäuren nur im Alkalischen gelöst vor. Die Humine bilden die unlösliche Fraktion. Huminstoffe sind essentiell für den Bodenkreislauf und erhöhen die Fruchtbarkeit des Bodens, indem sie Nährstoffe und Wasser speichern, was sich positiv auf die Struktur des Bodens auswirkt. Weiterhin sind Huminstoffe in der Umwelt allgegenwärtig und beeinflussen nachweislich das Verhalten von ökotoxisch relevanten und natürlich vorkommenden Stoffen (NOM). So können hydrophobe organische Stoffe nicht nur an organischen Bestandteilen in Sedimenten und Böden sorbieren [Pignatello et al. (2000)], sondern auch an gelösten und partikulären organischen Stoffen im Grund-, Oberflächen- und Flusswasser [Pan et al. (2008), Rav-Acha et al. (1992), McCarthy et al (1985)]. Die Affinität hydrophober Verbindungen zur gelösten oder partikulären organischen Matrix (DOM oder POM) im Wasser oder in Bodenlösungen ist im Allgemeinen geringer als die Affinität hydrophober Verbindungen zum organischen Feststoff, da in den DOM hydrophile vorwiegend niedermolekulare Moleküle vorliegen und der organische Feststoff aus hochmolekularen Feststoffmolekülen besteht [Marschner et al. (1998)]. Bereits 1969 bemerkten Wershaw et al. einen lösungsvermittelnden Einfluss der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe auf den Schadstoff DDT. Weiterhin berichteten Pestke et al. (1997), dass mit Hilfe von gelösten organischen Materialien (DOM) ein Teil der

---

Polychlorierte Biphenylverbindungen (PCB) und Polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) aus kontaminierten Böden remobilisiert werden konnte und demnach die DOM als Lösungsvermittler auftraten. Eine in der Umwelt weit verbreitete Stoffklasse der organischen Schadstoffe sind die Pestizide. Während Barriuso et al. (2010) und Benoit et al. (2008) in ihren Arbeiten das Desorptionsverhalten von Pestiziden gegenüber gelösten organischen Stoffen erforschten, wurde seit mehreren Jahrzehnten die Sorption von Pestiziden an organischen Bodenbestandteilen untersucht [Gawlik et al. (1997, 2000), Bronner et al. (2011), Kasozi et al. (2012)]. In einer Studie von Hernandez-Ruiz et al. (2012) wird gezeigt, dass Ibuprofen, Carbamazepine und Bisphenol A, aus der Stoffklasse der PPCP (pharmaca and personal care products) mit gelösten organischen Stoffen (DOM) Wechselwirkungen eingehen.

Ein weiterer Aspekt des Einflusses der Huminstoffe auf die Umwelt wird durch die Funktion als Kationen-Austauscher ersichtlich. Dabei werden Schwermetall-Ionen an der organischen Matrix gebunden und gegebenenfalls unter veränderten Umweltbedingungen (z.B.: pH-Wert) remobilisiert. Bereits in den letzten 30 Jahren spielte die Untersuchung des Verhaltens der Schwermetalle in der Umwelt eine wichtige Rolle [Ullah et al. (1991), Schulze et al. (2000), Dupuy (2001)]. Die Sorption der Schwermetall-Ionen erfolgt unter anderem durch ionische Bindung der Kationen an die aciden Carboxyl-Gruppen der organischen Matrix. In weiteren Studien von Lee et al. (2011), Sharma et al. (2011) und Paradelo et al. (2012) wird gezeigt, dass unterschiedliche natürliche organische Stoffe (NOM) einen Einfluss auf den Transport der Schwermetalle (z.B.: Arsen, Kupfer) haben. Die Huminstoffe besitzen noch weitere Eigenschaften, welche die umweltrelevanten Prozesse (z.B. biologischer Abbau, Hydrolyse) von Stoffen beeinflussen. Auf diese Thematik wird in diesem Kapitel nicht näher eingegangen.

## 2.2 Sorption

Die Sorption von Stoffen in der Umwelt ist ein relevanter Prozess, welcher das Verhalten von Stoffen maßgeblich beeinflussen kann. In der Umwelt liegt ein stetiger Austausch eines Stoffes zwischen den verschiedenen Umweltphasen (z.B.: gasförmige Phase, wässrige Phase und Feststoffphase) vor.

Diese Arbeit betrachtet vor allem die Wechselwirkungen eines gelösten Stoffes in der wässrigen Phase mit natürlichen gelösten organischen Materialien (DOM) bzw. organischen Bodenbestandteilen (SOM). Für die Verteilung eines Stoffes in der Umwelt besitzt das fortlaufende Zusammenwirken von Wasser und Feststoff eine besondere Bedeutung. Während das Niederschlagswasser im Boden versickert und das Grundwasser mit dem Aquifermaterial in Kontakt steht, treten zudem feinverteilte Feststoffe in Grund- und Oberflächenwässern auf [Worch (1997)]. In der Abbildung 2.2.1 wird verdeutlicht, dass die Sorptionsprozesse das Umweltverhalten der Wasserinhaltsstoffe beeinflussen können. In der Abbildung 2.2.1 liegt ein organischer Stoff sowohl in gelöster als auch in sorbierter Form vor.

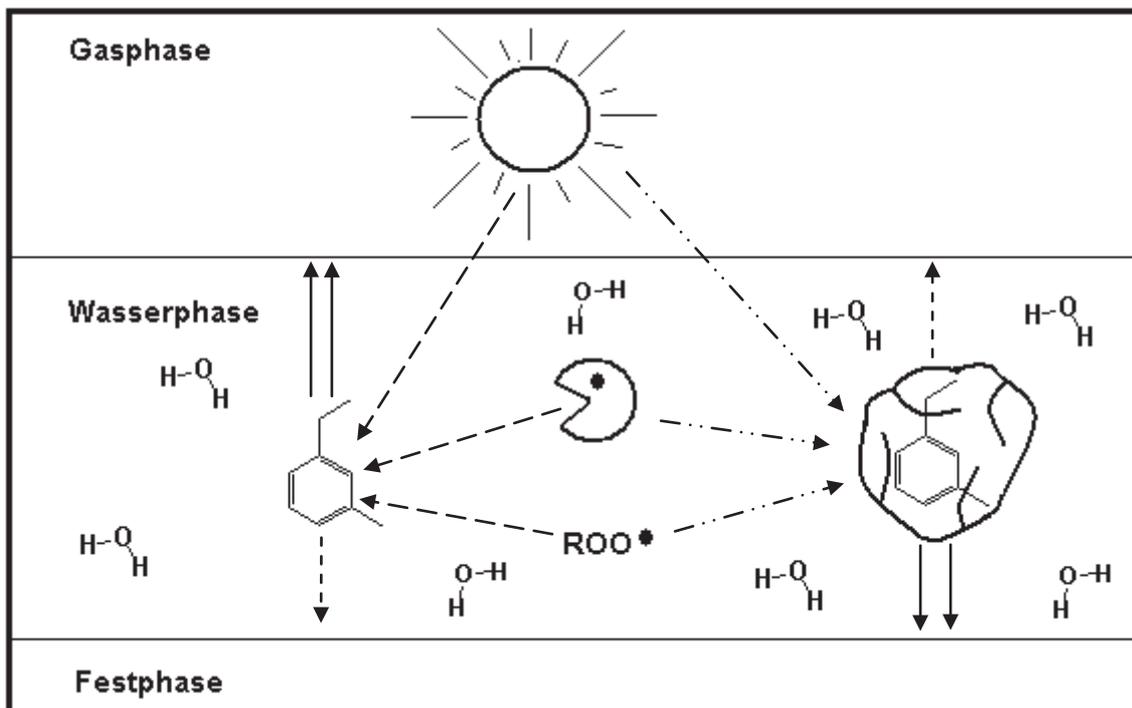


Abb. 2.2.1 Unterschiedliche Prozesse von sorbierten und gelösten Wasserinhaltsstoffen  
[nach Schwarzenbach (2003)].

Für die gelösten und sorbierten Spezies wird gegenüber der Lichteinwirkung, Mikroorganismen und anderen gelösten organischen Stoffen eine unterschiedliche Reaktivität

angenommen [Schwarzenbach (2003)]. Bei der Sorption an natürlichen Materialien spricht man von Geosorption. Typische Geosorbentien sind Fluss- und Seesedimente, Schwebstoffe im Grund- und Oberflächenwasser, Material des Grundwasserleiters und der Boden, der durch Sickerwasser beeinflusst wird.

### 2.2.1 Grundbegriffe

Die Sorption beschreibt einen Prozess, bei dem ein Stoff aus der flüssigen bzw. gasförmigen Phase (Sorptiv) durch unterschiedliche chemische und physikalische Wechselwirkungen an der Feststoffmatrix (Sorbens - z.B. Sediment oder Boden) an- oder eingelagert wird. Diese Stoffaufnahme schließt sowohl die Adsorption (Reaktion/Wechselwirkung an Ober- und Grenzflächen der beteiligten Phasen) als auch die Absorption (Eindringen von Materie in das Innere einer Feststoffphase) ein.

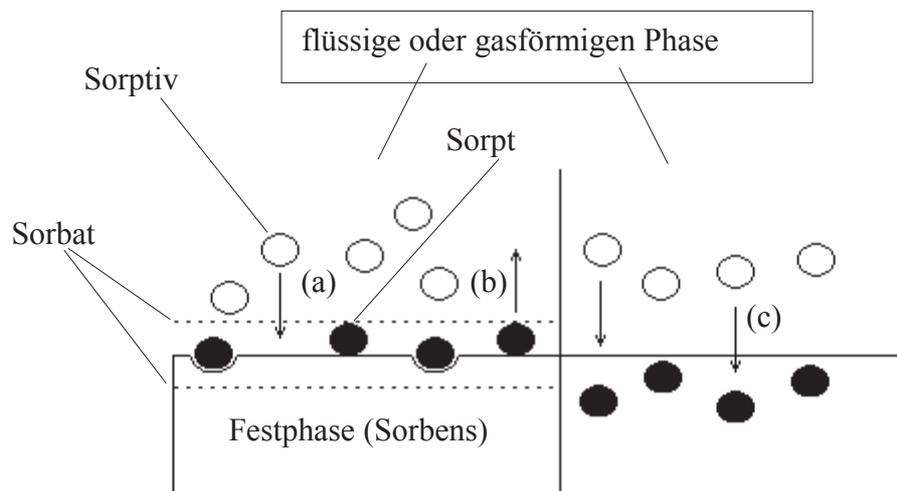


Abb. 2.2.1.1 Grundbegriffe der Sorption - (a) Adsorption - (b) Desorption - (c) Absorption  
[nach Kümmel und Worch (1990)]

Die Moleküle eines Stoffs werden aus der flüssigen oder gasförmigen Phase an die Oberfläche transportiert und dort gebunden (Sorpt). Die Umkehrung dieses Prozesses wird als Desorption (b) bezeichnet und besitzt vor allem bei der aquatischen Schadstoffremobilisierung im Sediment eine gewisse Bedeutung. Sorbens und Sorpt bilden gemeinsam einen Sorptionskomplex, welcher als Sorbat bezeichnet wird. Die Abbildung 2.2.1.1 stellt die Grundbegriffe der Sorption grafisch dar. Es wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Die Physisorption wird vor allem durch schwache Kräfte mit Wechselwirkungsenergien kleiner 50 KJ/mol wie z.B. van der Waals-, Ion-Dipol-, und

hydrophobe Wechselwirkungen charakterisiert. Bei diesem Prozess werden die chemischen Strukturen des physisorbierten Stoffes nicht wesentlich verändert und ist damit prinzipiell reversibel. Die Chemisorption beschreibt den Ablauf chemischer Reaktionen zwischen Sorptiv und Sorbens mit Wechselwirkungsenergien zwischen 60 KJ/mol und 460 KJ/mol. Die Teilchen werden oft ionisch oder kovalent und damit meist irreversibel an die Oberfläche gebunden. Bei der Sorption unpolarer, organischer Schadstoffe am organischen Anteil der natürlichen Materialien treten überwiegend die relativ schwachen physikalischen Wechselwirkungen auf. Dementsprechend verläuft die Sorption hydrophober Stoffe schnell und reversibel [Pignatello et al. (1989)].

### 2.2.2 Sorptionskinetik

Für die Charakterisierung der Mobilität von Schadstoffen sind neben Gleichgewichtsdaten auch Kenntnisse über die Sorptionskinetik notwendig. Letztere bestimmt die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung. Der Einstellung von Sorptionsgleichgewichten stehen Transportwiderstände entgegen, deren Art und Größe die erforderliche Zeit zur Gleichgewichtseinstellung bestimmen [Kümmel und Worch (1990)]. Der Ablauf einer Sorption wird in vier Prozesse gegliedert [Kümmel und Worch (1990)]:

1. Transport des Adsorptivs aus der Flüssigphase an den Rand des Grenzfilms um das Adsorbenskorn
2. Transport durch den Grenzfilm an den äußeren Rand des Adsorbekorns (Filmdiffusion)
3. Transport in das Adsorbensinnere (Korndiffusion) durch Diffusion in der Porenflüssigkeit (Porendiffusion) und Diffusion im adsorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche (Oberflächendiffusion)
4. energetische Wechselwirkung der Adsorptivteilchen mit den aktiven Zentren der inneren Sorbensoberfläche

Der erste und vierte Teilschritt verlaufen in der Regel verhältnismäßig schnell ab. Aus diesem Grund werden meist nur die geschwindigkeitsbestimmenden Transportmechanismen der Prozesse zwei und drei in sorptionskinetischen Modellen in Betracht gezogen [Kümmel und Worch (1990)]. Die Filmdiffusion bezeichnet man als den äußeren Stofftransport, der durch den Grenzfilm zwischen der freien Lösung und der äußeren Feststoffoberfläche verläuft. Die

Diffusion der Moleküle wird durch die Größe des Grenzfilms charakterisiert. Dieser wiederum ist von der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase abhängig.

Die Breite des Grenzfilms verringert sich mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit. Dementsprechend verliert die Filmdiffusion ihre geschwindigkeitsbestimmende Bedeutung bei Sorptionsprozessen.

Die Korndiffusion beschreibt sowohl den Stofftransport im adsorbierten Zustand entlang der inneren Sorbensoberfläche (Oberflächendiffusion) als auch den Stofftransport in der wässrigen Phase innerhalb der Sorbensporen (Porendiffusion).

Im Allgemeinen verlaufen die Poren- und Oberflächendiffusionen im Adsorbens Korn parallel zueinander. Die meisten Sorptionsprozesse aus wässrigen Lösungen lassen sich mit dem Mechanismus der Oberflächendiffusion beschreiben.

### 2.2.3 Sorptionskoeffizienten $K_{oc}$ und $K_{doc}$

Die Sorption einer organischen Substanz  $i$  wird durch deren Verteilung zwischen flüssiger und fester Phase charakterisiert. In der Regel wird der Verteilungskoeffizient  $K_d$  gemäß der Gleichung 2.2.3.1 durch die Konzentration einer Substanz in der wässrigen Phase  $\beta$  und der Beladung der Feststoffphase  $q$  beschrieben. Der Verteilungskoeffizient wird vorwiegend in L/kg bzw. L/mol angegeben.

$$K_d = K_H = \frac{q}{\beta} \quad (2.2.3.1)$$

Die Sorption von hydrophoben organischen Substanzen erfolgt hauptsächlich am organischen Anteil der natürlichen Sorbentien [Karickhoff et al. (1979)]. Bei Sorbentien mit Kohlenstoffgehalten  $f_{oc} > 0,001$  g/g wird die Sorption eines Stoffes an organischen Bestandteilen eines Bodens als relevanter Sorptionsprozess betrachtet [Matthess et al. (1994)]. Für einen besseren Vergleich verschiedener Literaturwerte einer Substanz wird der Verteilungskoeffizient  $K_d$  auf den jeweiligen Kohlenstoffgehalt  $f_{oc}$  der untersuchten Matrix bezogen und als  $K_{oc}$ -Wert [L/kg] angegeben (Gleichung 2.2.3.2). Für eine Vielzahl organischer Stoffe sind in der Literatur unterschiedliche  $K_{oc}$ -Werte verfügbar, was unter anderem eine Folge der Anwendung von unterschiedlichen Bestimmungsmethoden ist. Weiterhin ist die Komplexität des Sorbens von Bedeutung, da die Sorption nicht nur über den

organischen Kohlenstoffanteil charakterisiert werden kann. In der Abwesenheit von organischem Kohlenstoff werden die Sorptionseigenschaften eher durch die spezifische Oberfläche und die Natur des Mineralengefüges bestimmt [Matthess et al. (1994)].

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (2.2.3.2)$$

Der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  beruht auf der Verteilung eines Stoffes zwischen wässriger Phase und Feststoffphase, welcher auf den organischen Anteil ( $f_{oc}$ ) des Sorbens normiert wird. Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben, ist ein weiteres Untersuchungsgebiet in der Umwelt die Sorption von organischen Stoffen an gelösten organischen Materialien (DOM). Die gelösten organischen Stoffe (DOM) aus Fließgewässern oder Seen können mittels des Summenparameters DOC quantifiziert werden, welcher den Anteil an gelöstem organischem Kohlenstoff ( $f_{doc}$ ) in wässrigen Matrices beschreibt.

$$K_{doc} = \frac{K_d}{f_{doc}} \quad (2.2.3.3)$$

Der Verteilungskoeffizient  $K_{doc}$  gibt die Verteilung eines Stoffes zwischen der freien Lösung und der Menge an gelösten organischen Materialien (DOM) an.

## 2.2.4 Bestimmungsmethoden der Sorptionskoeffizienten

Der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  ist als Parameter zur Charakterisierung des Sorptionsverhaltens eines Stoffes von grundlegender Bedeutung. Der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  kann durch verschiedene Verfahren experimentell ermittelt oder durch Stoffeigenschaften-Beziehungen bzw. Berechnungsmodelle (Kapitel 2.4) berechnet werden. In diesem Kapitel werden die Batchverfahren und Säulenverfahren beschrieben, da diese in der Literatur die bevorzugten Bestimmungsmethoden für den Sorptionskoeffizienten sind. Zudem gibt es in der Literatur noch weitere  $K_{oc}$ -Bestimmungsmethoden, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann.

### Säulenverfahren

Ein weitverbreitetes Verfahren zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten ist der Säulenversuch. Oepen et al. (1989, 1991), Kördel et al. (1993, 1995) und Szabo et al. (1990, 1995) schätzten in Sorptionsversuchen mit kommerziellen HPLC-Säulen das Sorptionsverhalten von hydrophoben organischen Stoffen bestimmter Klassen ab. Dieses indirekte Bestimmungsverfahren ist in der OECD-Richtlinie 121 beschrieben [OECD-121]. Die OECD Richtlinie 121 wurde im Jahr 2001 eingeführt und dient zur Abschätzung des Sorptionsverhalten von organischen Stoffenklassen (z.B.: Triazine, Benzamide, polyaromatische Kohlenwasserstoffe) im Boden und Klärschlamm mittels einer kommerziellen HPLC-Säule [OECD 121]. Es werden Stoffe aus dem Anhang mit validen Sorptionskoeffizienten ausgewählt und eine Kalibrierung anhand der ermittelten Kapazitätsfaktoren aufgestellt. Die Kalibriergerade dient dazu, Stoffe mit unbekanntem Sorptionskoeffizienten über den Kapazitätsfaktor einen  $K_{oc}$ -Wert zu berechnen [OECD-121]. Die in der OECD-Richtlinie 121 eingesetzte stationäre Phase ist eine Cyano-Säule, welche nur durch hydrophobe Wechselwirkungen mit den eingesetzten Stoffen wechselwirken kann. Demnach ist diese indirekte Methode zur Ermittlung des Sorptionskoeffizienten nur für Stoffe der ausgewählten Stoffklassen der Kalibrierung gut geeignet. Auch die in der OECD-Richtlinie verwendete Zusammensetzung der mobilen Phase aus Methanol/Wasser entspricht nicht den umweltrelevanten Bedingungen.

Fritzsche (2006) und Hammer (2007) führten Säulenversuche mit natürlichen Sedimenten durch, welche zudem das Transportverhalten und den biologischen Abbau der Stoffe untersuchten. Diese Säulenversuche sollten ablaufende Stofftransportprozesse bei der

Infiltration bzw. in der Untergrundpassage simulieren, und aus dem Durchbruchverhalten sollte der Sorptionskoeffizient eines Stoffes berechnet werden [Worch (2003)]. Diese sehr zeitintensive Säulenmethode ist in ihrer Anwendung auf einen bestimmten Stoffbereich begrenzt. Bei einer weiteren Art der Säulenmethode wird zur Bestimmung der  $K_{oc}$ -Werte, wie bei der OECD-Richtlinie 121, der ermittelte Kapazitätskoeffizient eines Stoffes zu Grunde gelegt. In vielen Literaturstudien wurden unterschiedliche Sorbentien eingesetzt. Während Gawlik et al. (1997, 1998 und 2000) die Säulenversuche mit verschiedenen Böden (z.B.: Eurosoils) als Matrix durchführten, verwendeten Szabo et al. (1995, 1999), Kollist-Siigur et al. (2001), Jonassen (2003), Bronner et al. (2011) synthetische Sorbentien (z.B.: Silikagel mit organischem Bestandteil) als Sorbens. Die Säulenmethode mit der Bestimmung der Kapazitätsfaktoren und einem huminsäure immobilisierten Silikagel wurde in dieser Arbeit angewendet und ist im Kapitel 3.1.1.1. ausführlich beschrieben.

### Batchverfahren

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten ist das Batchverfahren. Dieses basiert auf Gleichgewichtsversuchen, in denen der gelöste Stoff zwischen wässriger Phase und Feststoffphase ins Gleichgewicht geschüttelt wird. Zur Ermittlung der Sorptionskoeffizienten werden unter Gleichgewichtsbedingungen die Sorptionsisothermen oder Sorptionsisothermenpunkte ermittelt. In verschiedenen Studien wurde gezeigt, dass ein linearer Verlauf einer Sorptionsisotherme vorwiegend nur in einem niedrigen Konzentrationsbereich vorliegt [Worch (2003), Endo et al. (2008a, 2009)]. In den Batchverfahren wurden ein natürliches Sediment von Endo et al. (2008a, 2009) und von Niederer et al. (2006) und Gunasekara et al. (2003) ein Huminstoff als Sorbens eingesetzt.

Fritsche (2003) und Hammer (2007) führten ein Analysenverfahren durch, welches auf einer Flüssig-Flüssig-Extraktion der wässrigen Phase mit anschließender GC/MS-Bestimmung basierte. Dieses Batchverfahren ist in seiner präparativen Durchführung sehr zeitaufwendig und nur bedingt zu automatisieren.

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten hydrophober Verbindungen an Huminstoffen besteht in der Anwendung der Festphasenmikroextraktion (SPME), [Kopinke et al. (1995), Pörschmann et al. (1997), Georgi (1997)]. Dieses Verfahren beschreibt eine einfache und lösungsmittelfreie Extraktionsmethode für organische Verbindungen. Als Extraktionsmittel wird eine Festphasenmikroextraktionsfaser (SPME-Faser) verwendet. Mit dieser SPME-Faser wird die Konzentration des organischen Stoffes bestimmt, welcher frei in

der wässrigen Phase vorliegt. In dieser Arbeit wurde das Batchverfahren unter Verwendung von SPME-Fasern nach Georgi (1997) angewandt. Eine nähere Beschreibung findet sich im Kapitel 3.2.2.

## 2.3 $pK_s$ -Wert und pH-Wert

Der pH-Wert hat für Mensch und Natur eine besondere Bedeutung. Während für den Menschen der pH-Wert des Blutes und der Zellflüssigkeit von Interesse ist, spielt der pH-Wert des Bodens für die biologische Verfügbarkeit von Nährsalzen eine wichtige Rolle. Weiterhin besitzt ein Teil der Stoffe in der Umwelt ionisierbare funktionelle Gruppen (z.B.: Carbonsäure- und Aminogruppen), welche abhängig vom pH-Wert in neutraler oder in ionischer Form vorliegen.

### 2.3.1 $pK_s$ -Wert

Der  $pK_s$ -Wert ist ein Maß für die Stärke einer Säure und wird wie folgt hergeleitet. In einer allgemeinen Gleichgewichtsreaktion einer Säure in wässriger Lösung nimmt der Reaktionspartner Wasser ( $H_2O$ ) das von der Säure ( $HA$ ) abgegebene Proton auf und wird nach Gleichung 2.3.1.1 zur korrespondierenden Base ( $A^-$ ) und zum Hydronium-Ion ( $H_3O^+$ ).



Die Säuren unterscheiden sich in ihrer Tendenz, ein Proton an das Wasser zu übertragen. Die Stärke einer Säure wird durch die Größe der Gleichgewichtskonstante  $K_s$  gegeben. Die Gleichung 2.3.1.2 zeigt die Berechnung der Dissoziations- bzw. Gleichgewichtskonstante  $K_s$  mit den Konzentrationen der Säure ( $c_{HA}$ ), der konjugierten Base ( $c_{A^-}$ ) und der Hydronium-Ionen ( $c_{H_3O^+}$ ).

$$K_s = \frac{c_{A^-} + c_{H_3O^+}}{c_{HA}} \quad (2.3.1.2)$$

Die Säurekonstante wird häufig in Form des  $pK_s$ -Wertes angegeben und ist in der Gleichung 2.3.1.3 als der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante definiert. Je kleiner der  $pK_s$ -Wert ist, desto stärker ist die Säure.

$$pK_s = -\log K_s \quad (2.3.1.3)$$

Im Allgemeinen besitzen starke Säuren einen  $pK_s < 0$  und schwache Säuren einen  $pK_s > 0$ . Je stärker eine Säure, desto schwächer ist ihre konjugierte Base. Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Konzentrationen der Hydronium-Ionen ( $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ).

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2.3.1.4)$$

Wird die Gleichung 2.3.1.2 nach der Konzentrationen der Hydronium-Ionen umgestellt, erhält man die Gleichung 2.3.1.5.

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_s \cdot \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \quad (2.3.1.5)$$

Schreiben wir auf beiden Seiten die negativen Logarithmen, kommen wir zu:

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \log \left( \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \right) \quad (2.3.1.6)$$

Durch die Negation von Logarithmen ist die Gleichung 2.3.1.6 dem folgenden Ausdruck gleichwertig:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \left( \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \right) \quad (2.3.1.7)$$

Die Gleichung 2.3.1.7 ist die Henderson-Hasselbalch-Gleichung. Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen dem pH-Wert einer Pufferlösung, der Säurekonstante  $\text{p}K_s$  und dem Konzentrationsverhältnis von Salz und Säure. Biochemiker benutzen diese häufig bei Untersuchung biochemischer Systeme. Da viele chemische Reaktionen im menschlichen Körper in gepufferter Umgebung ablaufen, ziehen Biochemiker die  $\text{p}K_s$ -Werte für eine rasche Abschätzung des pH-Wertes eines Mediums heran [Atkins et al. (1998)]. Für Basen sind selten Basenkonstanten  $\text{p}K_b$  tabelliert. Für eine Vereinheitlichung werden die  $\text{p}K_s$ -Werte der konjugierten Säuren angegeben und die  $\text{p}K_b$ -Werte aus den  $\text{p}K_s$ -Werten der konjugierten Säuren errechnet.

Berechnung des  $pK_s$ -Wertes

Wenn für die zu analysierenden Substanzen kein  $pK_s$ -Wert verfügbar ist, kann für die Vorhersage von  $pK_s$ -Werten verschiedene Software eingesetzt werden. Deren Vorteil liegt darin, dass typischerweise auch Substrukturen nachgeschlagen werden können und dass sie sogar für neuartige Verbindungen nützlich sind [Kromidas (2011)]. Ein Programm zur Berechnung ist die ACD/ $pK_s$ -Software, welche auf einer Klasseneinteilung beruht und mit einer linearen Freien Energiebeziehung ergänzt wird [Kromidas (2011)]. Die Klassen, Unterklassen, Referenzverbindungen, Sigma-Parameter und Transmissionskoeffizienten wurden durch das Studium von nahezu 16000 Verbindungen mit über 3000  $pK_s$ -Werten abgeleitet [Kromidas (2011)]. Lagen für verwendete Stoffe keine experimentellen  $pK_s$ -Werte vor, wurde in dieser Arbeit die ACD/ $pK_s$ -Software zur Berechnung von  $pK_s$ -Werten eingesetzt.

### 2.3.2 pH-Wert

Der pH-Wert von wässrigen Lösungen ist in der Chemie von großer Wichtigkeit, da für eine Vielzahl an Reaktion ein bestimmter pH-Wert vorliegen muss. Für die Untersuchungen in der Umwelt spielt auch der pH-Wert der Böden bzw. der Sedimente eine wichtige Rolle.

#### *pH-Wert in der Umwelt*

Wasser und Boden bzw. Sedimente sind Bestandteile der Umwelt und werden maßgeblich durch den pH-Wert beeinflusst. So ist der pH-Wert für die Bestimmung von Umweltparametern (z.B.: Säurekapazität) und Inhaltsstoffen (z.B.: organische und anorganische Ionen) eine fundamentale Größe.

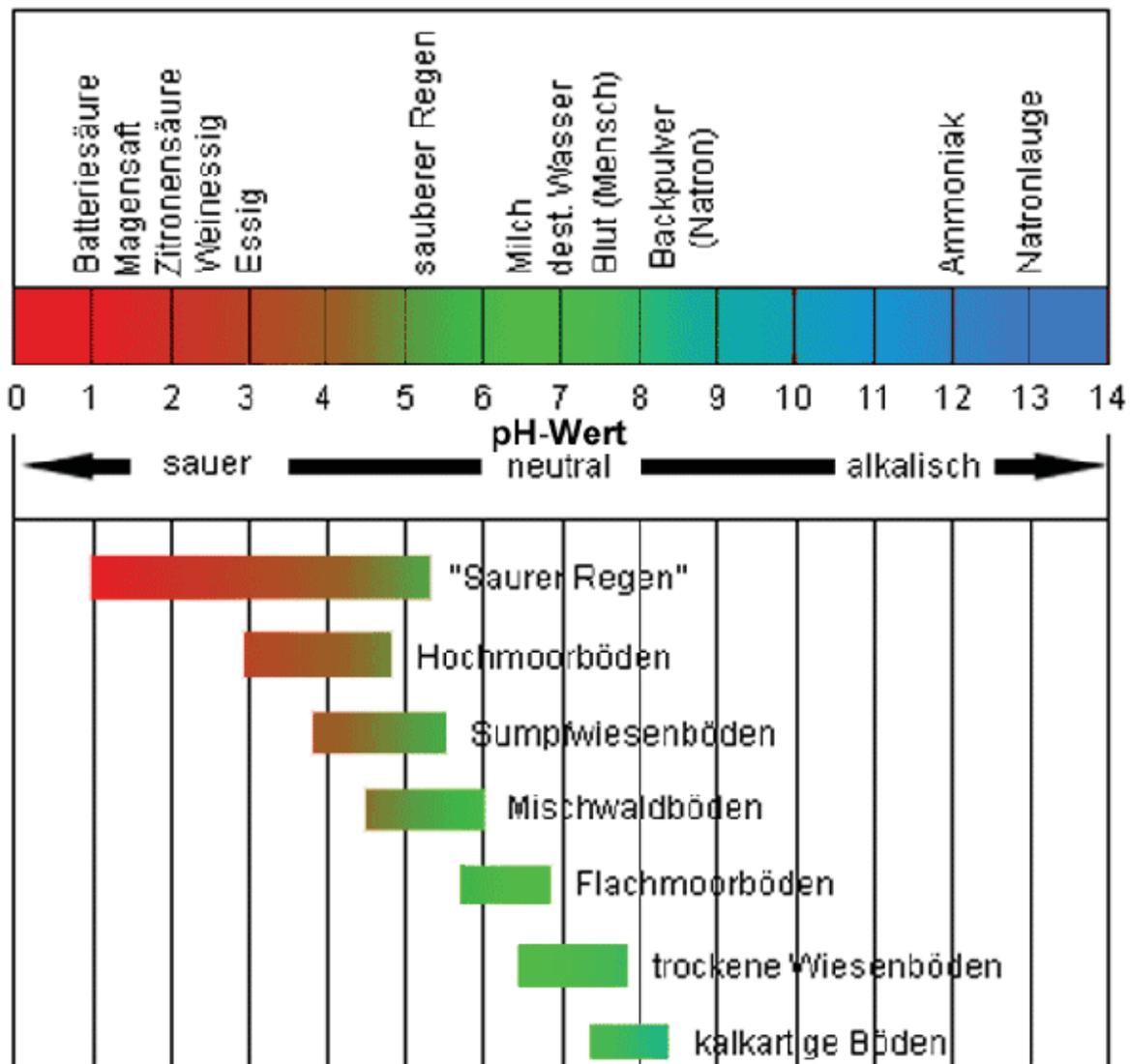


Abbildung 2.3.2.1 pH-Werte verschiedener Medien und mittteleuropäischer Böden  
[verändert nach Ensslin et al. (2000)].

In der Biochemie, Medizin, Pharmazie, in der chemischen Industrie und in der Nahrungsmittelindustrie wird auf die Einhaltung eines gewünschten pH-Wertes geachtet. Der pH-Wert ist in unserem Leben allgegenwärtig. Die Abbildung 2.3.2.1 zeigt pH-Werte für verschiedene Medien und mitteleuropäische Böden.

Der pH-Wert besitzt für den Säure-Basen-Haushalt des Menschen eine besondere Wichtigkeit. Dieser Haushalt beschreibt das Verhältnis der schwachen Säuren zu den Basen in den Gewebeflüssigkeiten des menschlichen Körpers [IGeL (2007)]. Gewebeflüssigkeiten sind alle Flüssigkeiten des Körpers, die sich außerhalb der Zellen befinden, wie z.B. das Blut [IGeL (2007)]. Der pH-Wert des Blutes wird in sehr engen Grenzen zwischen 7,38 und 7,42 konstant gehalten, da hier das Funktionsoptimum für die meisten Stoffwechselfvorgänge im Blut liegt [IGeL (2007)]. Ein weiteres Anwendungsfeld des pH-Wertes ist die Lebensmittel- und Nahrungsmittelindustrie. In sogenannten Nahrungsmitteltabellen lässt sich die Auswirkung der Ernährung auf den Säure-Basen-Haushalt des Menschen beurteilen. Die PRAL (Potentielle renale Säurebelastung) in meq/100 g gibt an, ob das jeweilige Nahrungsmittel einen basischen (B, negatives Vorzeichen), säuernden (S, positives Vorzeichen) oder neutralen (N) Effekt auf den Säure-Basen-Haushalt hat [IPEV (2004)]. Während Fisch & Meeresfrüchte, Brot, Fleisch und Wurstwaren einen säuernden Effekt auf den Säure-Basen-Haushalt besitzen, beeinflussen Obst- und Gemüse und die meisten Getränke (außer Cola und Bier) den Haushalt durch einen basischen Beitrag [IPEV (2004)]. In der Landwirtschaft hat der pH-Wert des Bodens für den Anbau von Nahrungsmitteln eine grundlegende Bedeutung. Der pH-Wert des Bodens hängt vom Bodentyp, Humusgehalt und der Art der Nutzung (z.B.: Acker, Grünland) ab [NRW (2015)]. Für die Einstellung eines gewünschten pH-Wertes für den Anbau von Nahrungsmitteln wird oftmals eine Kalkung des Bodens durchgeführt. Wegen der vielfältigen Wirkung des Kalkes stellt der für einen bestimmten Standort anzustrebende pH-Wert einen Kompromiss dar, der die optimale Nährstoffverfügbarkeit, Bodengare und biologische Aktivität gewährleistet [NRW (2015)]. In den sogenannten „Ziel-pH-Wert und Erhaltungskalkung“-Tabellen sind bodenart- und humusgehaltsabhängige Ziel-pH-Werte angegeben [NRW (2015)]. In der Pharmazie spielt der pH-Wert bei der Herstellung von Rezepturen in der öffentlichen Apotheke eine wichtige Rolle. Für diese Rezepturen gilt das gleiche wie für Fertigarzneimittel: Die pharmazeutische Qualität muss stimmen, sie müssen wirksam und unbedenklich sein (§ 5 AMG) [Schorn (2006)]. Bei der Herstellung von Rezepturen kann es zu Inkompatibilitätsreaktionen und Inkompatibilitätserscheinungen (z.B.: Ausfällungen, Auflösungsvorgänge, und Komplexbildungen) kommen. Eine Ursache für

Ausfällungen kann der pH-Wert sein. Werden für die bessere Löslichkeit von eigentlich basischen Wirkstoffen salz- oder schwefelsaure Salze eingesetzt, sorgt eine Erhöhung des pH-Wertes durch basische Substanzen oft für eine Ausfällung (unter anderem Tetracyclinhydrochlorid) [Schorn (2006)]. Gleiches gilt für die weniger gut löslichen freien Säuren von organischen Salzen, wenn der pH-Wert zu stark sinkt (z.B.: Benzoesäure, aber auch Makromoleküle wie Carboxymethylcellulose) [Schorn (2006)].

### pH-Wert in der HPLC

Der pH-Wert der mobilen Phase ist eine der wichtigsten Variablen, um die Selektivität in der Umkehrphasen-HPLC zu beeinflussen [Kromidas (2011)]. Es ist durchaus möglich, dass bei einem Wechsel des pH-Wertes der mobilen Phase eine Veränderung des Retentionsfaktors um eine Größenordnung beobachtet wird [Kromidas (2011)]. Darüber hinaus kann der pH-Wert einen starken Einfluss auf Peakverbreitung und Peaktailing haben. Der starke Einfluss des pH-Wertes auf die Auflösung hat auch Auswirkungen auf die Robustheit der chromatographischen Methoden [Kromidas (2011)]. Die Beeinflussung der Retentionszeit durch kleine Veränderungen des pH-Wertes kann zu Problemen bezüglich der Reproduzierbarkeit von Trennungen führen. Wenn die  $pK_s$ -Werte der zu analysierenden Substanzen bekannt sind, kann der Anwender einfach sicherstellen, dass er wenigstens 2 pH-Einheiten über oder unter dem  $pK_s$ -Wert arbeitet [Kromidas (2011)].

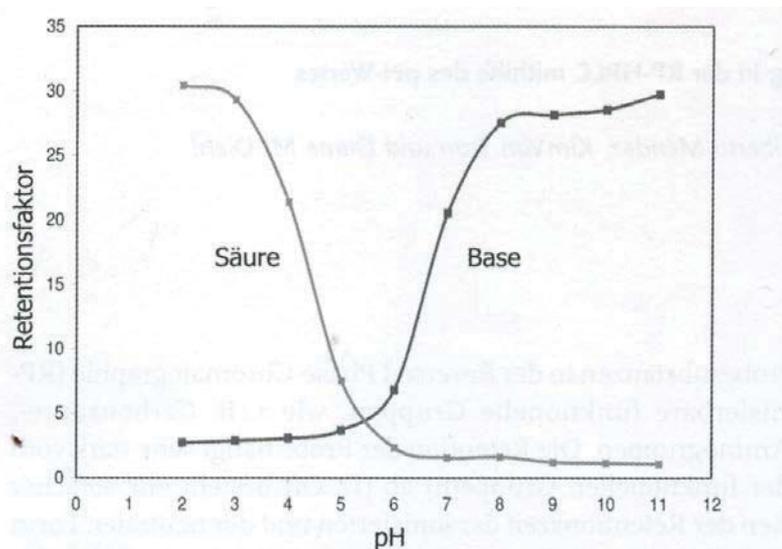


Abb. 1 Retentionszeitverhalten einer sauren und einer basischen Probesubstanz in Abhängigkeit vom pH-Wert. Säule: XTerra® RP<sub>18</sub>, 3,9 × 20 mm.

Abb. 2.3.2.2 Retention einer sauren und einer basischen Verbindung als Funktion des pH-Wertes [Kromidas (2011)].

Chromatographische Wechselwirkungen sollten in diesem Gebiet relativ frei von sekundären Gleichgewichtseffekten sein, d.h., die zu untersuchenden Substanzen sollten entweder in vollständig ionisierter oder neutraler Form vorliegen [Kromidas (2011)]. Dies führt zu einer besseren Peakform und einer reproduzierbaren Chromatographie [Kromidas (2011)].

Die Retentionszeit einer ionisierbaren Probe hängt vom Ionisierungsgrad ab [Kromidas (2011)]. Für einfache Substanzen gilt, dass die nicht ionisierte Form eine wesentlich höhere Retention besitzt als die ionisierte Form [Kromidas (2011)]. Der Ionisierungsgrad einer Probe ist abhängig vom pH-Wert der Lösung und den pK-Werten der Ionisierungsstufen [Kromidas (2011)]. Die Abhängigkeit der Retention vom Ionisierungsgrad ist in der Abbildung 2.3.2.2 für eine saure und basische Probesubstanz gezeigt [Kromidas (2011)]. Während der Retentionsfaktor der Säure mit zunehmenden pH-Wert abnimmt, erhöht sich der Retentionsfaktor der Base mit steigendem pH-Wert. Die ionisierte Form der Probe hat in der RP-HPLC stets einen niedrigeren Retentionsfaktor [Kromidas (2011)]. Hohe Retentionsfaktoren werden für die neutralen Formen erzielt, d. h. im sauren Bereich für die Säure und im alkalischen Bereich für die Base [Kromidas (2011)]. Die Retentionsfaktoren der neutralen und ionischen Spezies können sich um das Zehnfache bis Dreißigfache unterscheiden. Zwischen den beiden Extremwerten der Retention gibt es einen Übergangsbereich, in dem die Retention vom Ionisierungsgrad der Probe abhängt [Kromidas (2011)]. Die folgenden Gleichungen beschreiben dieses Verhalten [Kromidas (2011)]:

$$k = \frac{k_0 + k_1 \cdot d}{1 + d} \quad (2.3.2.1)$$

$k$  ist der Retentionsfaktor der Probe,  $k_0$  ist der Retentionsfaktor der protonierten Form des Stoffs und  $k_1$  ist der Retentionsfaktor der neutralen Form der Probe. In der Gleichung 2.3.2.2 ist der Deprotonierungsgrad  $d$  definiert.

$$d = 10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \quad (2.3.2.2)$$

pH ist der pH-Wert der Lösung, und  $\text{p}K_s$  ist der pK-Wert für die relevante Dissoziationsstufe des Stoffs [Kromidas (2011)]. Für zweifach geladene Substanzen wird die Gleichung 2.3.2.2 zur Gleichung 2.3.2.3 erweitert.

$$k = \frac{k_0 + k_1 \cdot d_1 + k_2 \cdot d_1 \cdot d_2}{1 + d_1 + d_1 \cdot d_2} \quad (2.3.2.3)$$

Die Retentionsfaktoren sinken in der Regel mit der Anzahl der Ladungen [Kromidas (2011)]. So wird ein Zwitterion weniger stark retardiert als die einfach geladenen Formen des gleichen

Stoffs [Kromidas (2011)]. Beispiele für ionisierbare Stoffe sind aliphatische Carbonsäuren mit einem  $pK_s$  um 5, Ibruprofen ( $pK_s= 5,2$ ), aliphatische Amine ( $pK_s \approx 9$ ), Phenole als schwache Säuren ( $pK_s \approx 10,0$ ) und Aniline ( $pK_s= 4,7$ ). Im folgenden Abschnitt liegt der Fokus auf den Auswirkungen wechselnder Hydrophobie durch die Veränderung des Ionisierungszustandes. Die Veränderung der Hydrophobie einer Verbindung als Funktion des pH-Wertes kann, abhängig von Typ und Anzahl der Ionisierungsstellen der Verbindungen, sehr komplex sein [Kromidas (2011)].

Die Abbildung 2.3.2.3 zeigt die Änderung des Kapazitätsfaktors  $k$  in Abhängigkeit des pH-Wertes für Norfloxazin, Fleroxazin und Ofloxazin. Es ist offensichtlich, dass eine lineare (oder quadratische) Abhängigkeit zwischen pH-Wert und Retentionszeit nur in sehr kleinen pH-Wert-Bereichen vorliegt [Kromidas (2011)].

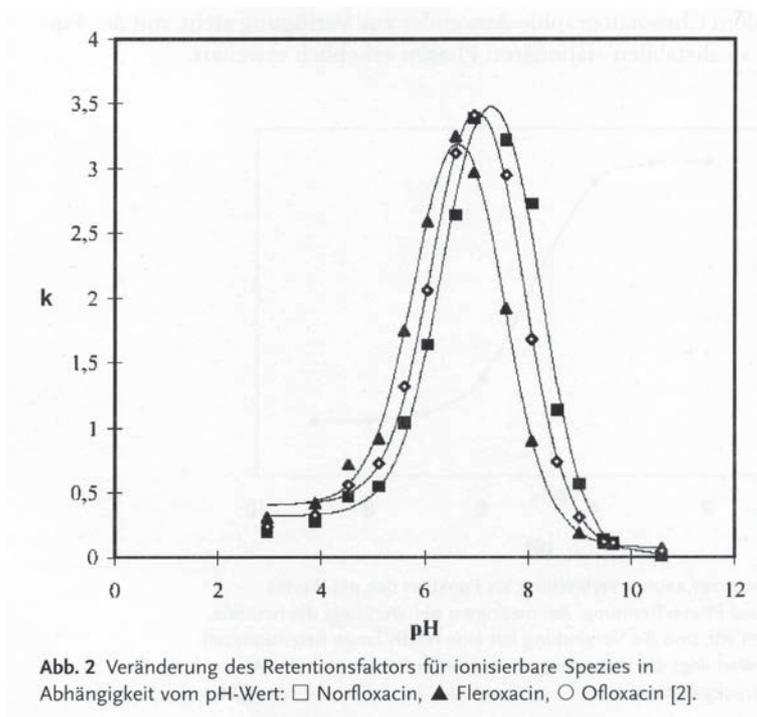


Abb. 2.3.2.3 Veränderung des Retentionsfaktors für ionisierbare Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert [Kromidas (2011)].

Aus diesem Grunde ist es ratsam, die chemische Struktur der zu trennenden Analyte zu berücksichtigen, wenn Trennungen gezielt optimiert werden sollen [Kromidas (2011)].

## 2.4 Modelle zur Berechnung des Sorptionskoeffizienten $K_{oc}$

Zur Abschätzung des Sorptionskoeffizienten wurden in verschiedenen Arbeiten [Karickhoff et al. (1979), Sabljic et al. (1995), Kördel et al. (1993, 1995), Hölting et al. (1996)] vereinfachte Modelle eingesetzt. Hierfür wurde zum Beispiel der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  oder die Wasserlöslichkeit  $S_w$  mit dem Sorptionskoeffizienten in Beziehung gesetzt. Die Gleichungen 2.4.1 und 2.4.2 zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen den Parametern auf. Durch die Einfachheit der Gleichung kann die Komplexität des Sorptionsprozesses nur begrenzt abgebildet werden.

$$\log K_{oc} = a \cdot \log K_{ow} + b \quad (2.4.1)$$

$$\log K_{oc} = c \cdot \log S_w + d \quad (2.4.2)$$

In der Literatur existieren  $K_{oc}$ - $K_{ow}$ -Korrelationen für verschiedene Stoffklassen [DellSite (2001)]. Neben den stoffgruppenspezifischen Beziehungen gibt es allgemeine Korrelationen, die für Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften (z.B.: Lipophilie, Wasserlöslichkeit) gelten [Schwarzenbach & Westall (1981)]. Auf der Grundlage der Abschätzung des Sorptionskoeffizienten von Stoffen aus unterschiedlichen Stoffklassen mit einem Modell wurden verschiedene Modelle entwickelt, die durch komplexe Strukturparameter und Wechselwirkungs-Parameter charakterisiert sind. In den nächsten Kapiteln werden weitere  $K_{oc}$ -Berechnungsmodelle (z.B.: UFZ-Modell, Abraham-Modell) beschrieben.

### 2.4.1 UFZ-Modell

Am UFZ wurde im Rahmen eines EU-Projektes ein Modell entwickelt, welches zur Vorhersage von Sorptionseigenschaften von organischen Stoffen an organischen Bodenbestandteilen (SOM) verwendet wird. Das UFZ-Modell dient der Ermittlung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  auf der Basis von zweidimensionalen Molekülstrukturen und Bindungswechselwirkungen [Schüürmann et. al. (2006a, b)]. Die Anwendungsbereiche des Modells berücksichtigen die Atomtypen C, H, N, O, P, S, F, Cl und Br in speziellen Fällen. Die Berechnung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  basiert auf einer multilinearen Gleichung (Gleichung 2.4.1.1) mit den Parametern  $P_i$ ,  $F_j$ ,  $J_k$  und den Regressionskoeffizienten  $a_i$ ,  $b_j$ ,  $c_k$  und  $d$  [Schüürmann et. al. (2006a, b)]. Für die Erstellung einer Modell-Gleichung wurden 571  $K_{oc}$ -Datensätze von organischen Stoffen aus der Literatur herangezogen. Für den Aufbau eines validen Modells wurde ein Trainingsatz mit 457 Komponenten verwendet und die

Sorptionskoeffizienten der weiteren Stoffe ( $n= 114$ ) vorausgesagt [Schüürmann *et. al.* (2006a, b)].

$$\log K_{oc} = \sum_i a_i P_i + \sum_j b_j F_j + \sum_k c_k J_k + d \quad (2.4.1.1)$$

Der Parameter  $P_i$  beinhaltet das Molekulargewicht, die Verzweigung der Moleküle und die Elektronegavität der aufbauenden Atome und beschreibt demnach die Eigenschaften eines Stoffes. Die Fragment-Korrekturfaktoren  $F_j$  beschreiben den Einfluss besonderer funktioneller Gruppen (z.B.: Carboxyl- oder Amid-Gruppen) oder Strukturen (z.B.: Pyridin- oder Triazolring) auf die Sorption. Weiterhin beinhaltet die Gleichung 2.4.1.1 die Indikator-Variablen  $J_k$ , die einmal pro Molekül vergeben werden, wenn dieses über eine besondere strukturelle Komponente verfügt. Für die Bestimmung des  $\log K_{oc}$  mittels des UFZ-Modells werden die bekannten Stoffparameter ( $P_i$ ,  $F_j$ ,  $J_k$ ) und die modellspezifischen Regressionskoeffizienten  $a_i$ ,  $b_j$ ,  $c_k$  und  $d$  verwendet.

## 2.4.2 Abraham-Modell (LSER-Modell)

Hinter dem Begriff LSER verbirgt sich die Linear Solvation Energy Relationship, was im Deutschen als lineare Solvatationsenergie-Beziehung bezeichnet wird. Mit diesem Modell wird eine Substanzeigenschaft auf chemische Grundeigenschaften von verschiedenen Phasen und Analyten zurückgeführt. Das LSER-Modell basiert auf einem dreistufigen Prozess, wenn das Sorptiv in das Sorbens eindringt. Das Sorbens hat die Funktion eines Lösungsmittels. Beim Eindringen der Verbindung in das Sorbens bildet sich nach der 1.Stufe ein Hohlraum (Abb. 2.4.2.1). Dieser Hohlraum muss groß genug sein, um das Sorptiv aufzunehmen (2.Stufe). Dabei werden im Sorbens bestehende intermolekulare Wechselwirkungen zerstört. Zur Hohlrumbildung kommt es, da das Eindringen des Sorptivs für das Sorbens energetisch ungünstig ist - es „weicht aus“ [Abraham *et al.* (2004)]. Der dritte Schritt des Verteilungsprozesses geht mit der Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen Sorptiv und Sorbens einher (Schritt 3).

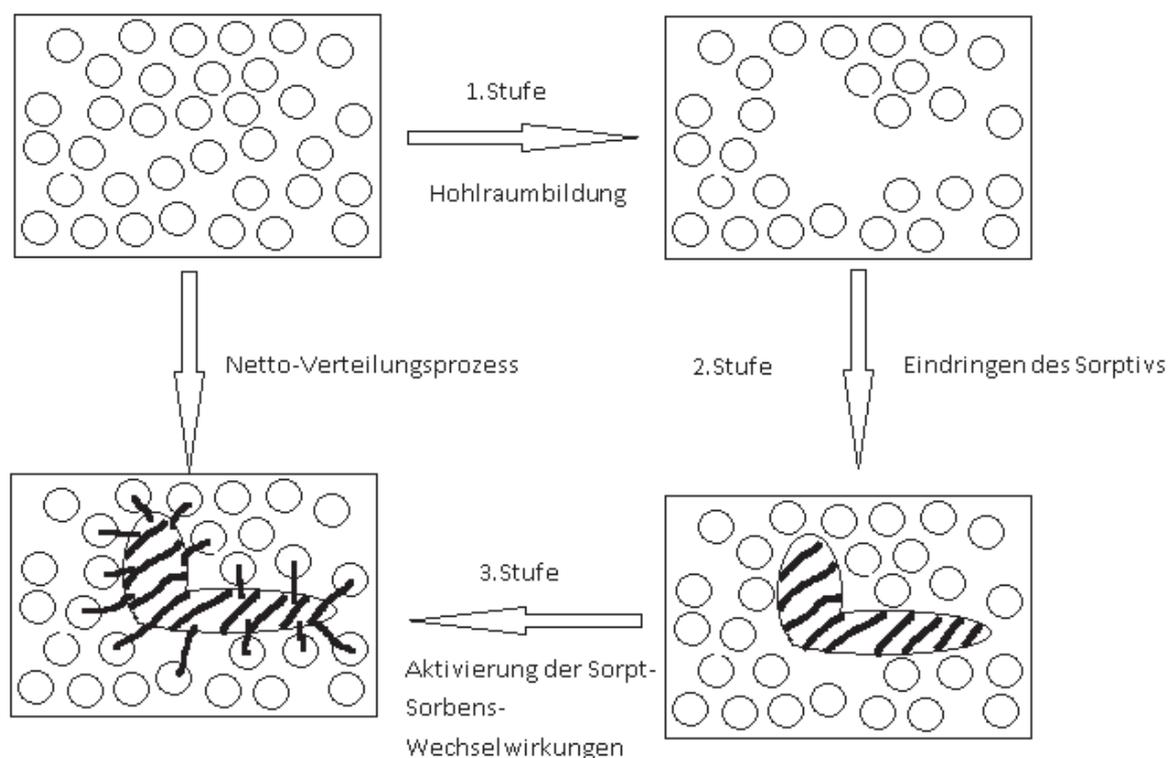


Abb. 2.4.2.1 LSER-Modell [Abraham et al. (2004)].

Dabei reorganisieren sich die Sorbens-Moleküle um das Sorptiv und nehmen einen neuen Gleichgewichtszustand ein. Das System ist wieder stabilisiert [Abraham et al. (2004)].

Mit diesem Prozess kann auch die Verteilung einer Verbindung im Wasser beschrieben werden. Unter dem Phänomen der Solvatochromie versteht man den Einfluss des Lösungsmittels auf die spektroskopischen Eigenschaften eines Moleküls. Während sich Kamlet und Taft bereits in den 70er Jahren mit dem Effekt von verschiedenen Lösungsmitteln auf die spektroskopischen Eigenschaften von Substanzen beschäftigten, entwickelte Abraham das LSER-Modell unter der Verwendung neu ermittelter, gaschromatographischer Analytdeskriptoren und neuer Symbolik, basierend auf den solvatochromen Parametern weiter [Abraham et al. (2004)]. Da sein Modell die Grundlage der hier vorliegenden Arbeit darstellt, soll es detailliert vorgestellt werden [Abraham et al. (2004)]. In der Gleichung 2.4.2.1 wird das LSER-Modell nach Abraham in der Form beschrieben, wie es in dieser Arbeit angewendet wird.

$$SP = c + eE + sS + aA + bB + vV \quad (2.4.2.1)$$

Jede messbare Substanzeigenschaft (Lösungseigenschaften, solute Property =  $SP$ ; z.B.:  $k'$ ,  $K_{oc}, \dots$ ), die mit der Verteilung einer Substanz zwischen verschiedenen Phasen in Zusammenhang steht, kann durch das LSER-Modell beschrieben werden. Die Systemkonstante  $c$  ist substanzunabhängig und enthält verschiedene Effekte. Die Konstante ist demnach sehr komplex und nur schwer zu interpretieren. Die Molare Exzeß Refraktion  $E$  beschreibt die Polarisierbarkeit einer Substanz und kann experimentell oder mit Fragmentmethoden ermittelt werden.  $S$  beruht auf Substrat-Lösungsmittel-Dipol-Dipol- oder Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen.  $A$  ist die Wasserstoffbrückenacidität und ist ein Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, in einer Wasserstoffbrückenbindung als Protonendonator zu fungieren. Die Wasserstoffbrückenbindungsbasizität  $B$  beschreibt die Eigenschaft eines Stoffes, in einer Wasserstoffbrückenbindung als Protonenakzeptor zu agieren [Abraham et al. (2004b)]. Das McGowan-Volumen  $V$  wird mit Hilfe der Fragment-Methode berechnet, welche auf einer additiven Zusammensetzung von Atom-Inkrementen beruht. Während die Koeffizienten  $c$ ,  $v$ ,  $e$ ,  $s$ ,  $a$  und  $b$  eine bestimmte Phase beschreiben, charakterisieren die Substanzdeskriptoren  $V$ ,  $E$ ,  $S$ ,  $A$  und  $B$  ein bestimmtes Molekül.

### Molare Excess Refraktion $E$

Die molare Exzeß Refraktion  $E$  einer Komponente kann durch die molare Refraktion ( $MR_x$ ) des Stoffes, verringert um die molare Refraktion ( $MR_x$ )<sub>Alkan</sub> eines Alkans mit gleichen bzw. ähnlichem McGowan Volumen ( $V$ ), nach Gleichung 2.4.2.2 ermittelt werden [Abraham et al. (2004)].

$$E = MR_x - (MR_x)_{\text{Alkan}} \quad (2.4.2.2)$$

Für die Bestimmung der molaren Refraktion ( $MR_x$ ) eines Stoffes nach Gleichung 2.4.2.3 werden der Brechungsindex  $\eta$  und das McGowan Volumen ( $V$ ) benötigt. Der Brechungsindex  $\eta$  eines reinen, bei 20 °C flüssigen Stoffes wird experimentell ermittelt und mit der Einheit  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}/100$  angegeben. Das McGowan Volumen ( $V$ ) beschreibt im wäßrigen System einen endergonischen Parameter und kann aus einem einfachen Fragment-Modell oder aus gruppenadditiven Methoden berechnet werden.

$$MR_x = 10 \left[ \frac{(\eta^2 - 1)}{(\eta^2 + 2)} \right] \cdot V \quad (2.4.2.3)$$

Die molare Refraktion  $(MR_x)_{\text{Alkan}}$  eines Referenzalkans kann mit der Hilfe von Gleichung 2.4.2.4 bestimmt werden.

$$(MR_x)_{\text{Alkan}} = 2,83195 \cdot V - 0,52553 \quad (2.4.2.4)$$

### Dipolarität/ Polarisierbarkeit $S$

Die effektive Dipolarität/Polarisierbarkeit  $S$  wurde von Kamlet und Taft eingeführt und stellt einen kombinierten Deskriptor dar. Die Dipolarität/Polarisierbarkeit wird durch eine lösungsmittelinduzierte Frequenzverschiebung charakterisiert und beruht auf einer Substrat-Lösungsmittel-Dipol-Dipol- oder Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen [Kamlet und Taft (1977)]. Die Bestimmung von  $S$  kann durch experimentelle Gas-Flüssig-Chromatographie an polaren stationären Phasen oder aus quantenchemischen Berechnungen erfolgen [Arey et al. (2005)].

### Wasserstoffbrückenbindungsazidität $A$ und Wasserstoffbrückenbindungsbasizität $B$

Die Wasserstoffbrückenbindungen sind spezifische elektrostatische Wechselwirkungen, welche von Atomtypen und der Ausrichtung im Molekül abhängen. So stellte Jeffrey eine Klassifikation in der Tabelle 2.4.2.1 nach der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen auf.

Tab. 2.4.2.1 Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen [Jeffrey (1997)]

Bindungsklasse	Bindungsstärke	Beispiele
Starke Bindungen	63–167 kJ/mol	Flusssäure
Mittlere Bindungen	17–63 kJ/mol	Wasser, Kohlenhydrate
Schwache Bindungen	< 17 kJ/mol	C-H $\cdots$ O-R Wechselwirkungen in Proteinen

Aufgrund asymmetrisch verteilter Ladungen im Molekül ziehen sich benachbarte Moleküle gegenseitig an. Die einzelnen Moleküle sind somit nicht frei beweglich. Von der Wasserstoffbrückenbindungsazidität  $A$  spricht man, wenn eine Verbindung als Wasserstoffbrückendonator fungiert. So stellt diese Verbindung das H-Atom für die Wasserstoffbrückenbindung zur Verfügung. Die Wasserstoffbrückenbindungsbasizität  $B$  beschreibt die Eigenschaft einer Verbindung als Wasserstoffbrückenakzeptor zu fungieren. So stellt diese Verbindung das freie Elektronenpaar für die Wasserstoffbrückenbindung zur Verfügung.

McGowan Volumen  $V$ 

McGowan und Abraham entwickelten ein molares Volumen  $V$ , welches einen Stoff besser charakterisieren sollte [Abraham (1987)]. Das Volumen  $V$  wird als endergonischer Parameter im wässrigen Phasensystem beschrieben, in dem durch die energieabsorbierende Arbeit beim Trennen der Lösungsmittel-Moleküle ein Käfig mit einer bestimmten Größe für die gelösten Stoffmoleküle bereitgestellt wird [Abraham (1987)]. Das McGowan-Volumen ist eine berechnete Größe und basiert auf einem einfachen Fragment-Modell. So besitzt jedes Atom ein charakteristisches Atomvolumen in  $\text{cm}^3$  pro Mol und jede Atombindung ein festgelegtes Volumen von  $6,56 \text{ cm}^3$  pro Mol (siehe Abbildung 2.4.2.2). Für die Berechnung von  $V$  eines Stoffes wird die Anzahl an Atomvolumina addiert und die Anzahl an Atombindungen subtrahiert [Abraham (1987)].

**Table II. Characteristic atomic volumes,  $V_x$  in  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$** 

C	16.35	N	14.39	O	12.43	F	10.48	H	8.71
Si	26.83	P	24.87	S	22.91	Cl	20.95	B	18.32
Ge	31.02	As	29.42	Se	27.81	Br	26.21		
Sn	39.35	Sb	37.74	Te	36.14	I	34.53		

For each bond between atoms,  $6.56 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  is to be subtracted

Abb. 2.4.2.2 Charakteristische Atomvolumina [Abraham (1987)].

**2.4.3  $K_d$ -Modell von Droge et al. (2013)**

Droge und Goss stellten ein neues Sorptionsmodell für organische Kationen im Boden auf. In diesem Modell wird die Sorption eines organischen Kations aus der Summe der Sorption an der organischen Matrix (OM) und an den Tonmineralien für Böden und Sedimente ermittelt.

Das  $K_d$ -Kationenaustausch-Modell von Droge et al. (2013) beruht auf der Sorption von organischen Kationen an Böden. Die Sorption eines organischen Kations besteht aus der Sorption des Stoffes an dem organischen Anteil der Bodenmatrix und an der Sorption von Tonmineralien.

$$K_d = K_{\text{CEC,CLAYS}} \cdot \text{CEC}_{\text{CLAY}} + f_{\text{oc}} \cdot D_{\text{OC,IE}} \quad (2.4.3.1)$$

Für das Modell zur Bestimmung der Sorption eines organischen Kations werden experimentell bestimmte Sorptionskoeffizienten ( $D_{\text{OC,IE}}$ ) für den organischen Anteil ( $f_{\text{oc}}$ ) und ein gemessener Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{CLAYS}}$  für den Tonmineralanteil verwendet [Droge

et al. (2013)]. Der Anteil der Kationenaustauschkapazität der Tonminerale ( $KAK_{\text{Mineral}}$ ,  $CEC_{\text{CLAY}}$ ) wird aus der gesamten Kationenaustauschkapazität des Bodens ( $CEC_{\text{SOIL}}$ ) und der empirischen Annahme  $CEC_{\text{NOM}} = 3,4 \cdot f_{\text{oc}}$  abgeschätzt.

$$K_d = K_{\text{CEC,CLAYS}} \cdot (CEC_{\text{SOIL}} - 3,4 \cdot f_{\text{oc}}) + f_{\text{oc}} \cdot D_{\text{OC,IE}} \quad (2.4.3.2)$$

Die Sorption des organischen Kations an den Mineralien des Bodens wird auf die abgeschätzte Kationenaustauschkapazität ( $CEC_{\text{SOIL}}$ ) normiert und in mol/kg angegeben [Droge et al. (2013)]. Liegen keine experimentellen Verteilungskoeffizienten für  $D_{\text{OC,IE}}$  und  $K_{\text{CEC,CLAYS}}$  vor, können der  $\log D_{\text{OC,IE}}$  und der  $\log K_{\text{CEC,CLAYS}}$  durch empirische Gleichungen (2.4.3.3 und 2.4.3.4) mit dem McGowan-Volumen ( $V$ ), der Anzahl an N-H-Bindungen des geladenen Stickstoffatoms der organischen Base ( $NAi$ ) und einer Systemkonstante abgeschätzt werden.

$$\log D_{\text{OC,IE}} = 1,53 \cdot (\pm 0,10) \cdot V + 0,32 \cdot (\pm 0,04) \cdot NAi - 0,27 \cdot (\pm 0,21) \quad (2.4.3.3)$$

$$\log K_{\text{CEC,CLAYS}} = 1,22 \cdot (\pm 0,15) \cdot V - 0,22 \cdot (\pm 0,05) \cdot NAi + 1,09 \cdot (\pm 0,05) \quad (2.4.3.4)$$

### 2.4.4 pH-Wert abhängige $K_d$ - und $K_{oc}$ -Modelle für organische Basen

In diesem Kapitel werden verschiedene  $K_{oc}$ (pH)-Modelle für kationisch vorliegende organische Stoffe aus der Literatur vorgestellt und erläutert. Eines der ersten Modelle für Verteilungskoeffizienten, welches sich mit der pH-Abhängigkeit beschäftigte, ist das Multiparameter-Modell von Bintein und Devillers (1994). Dieses Modell kann für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von organischen Säuren und organischen Basen verwendet werden. Franco (2008) entwickelte mit Hilfe von  $K_{oc}$ -Literaturdaten und linearen Gleichungen von  $K_{ow}$  und  $pK_s$  verschiedene  $K_{oc}$ -Modelle für organische Säuren, organische Basen und Stoffen mit amphoterem Charakter.

#### 2.4.4.1 $K_d$ (pH)-Modell nach Bintein und Devillers (1994)

Bintein und Devillers (1994) entwickelten eine empirische Gleichung (2.4.4.1a) zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  in Abhängigkeit vom Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\log K_{ow}$ ), dem Anteil an organischem Kohlenstoff ( $f_{oc}$ ), einer Systemkonstante und den Korrekturfaktoren für den Ionisierungsgrad von organischen Säuren ( $CF_a$ ) und organischen Basen ( $CF_b^I$ ).

$$\log K_d = 0,93 \cdot \log K_{ow} + 1,09 \cdot \log f_{oc} + 0,32 \cdot CF_a - 0,55 \cdot CF_b^I + 0,25 \quad (2.4.4.1a)$$

Das Modell aus der Gleichung 2.4.4.1a wurde mit Hilfe von 229 experimentellen Verteilungskoeffizienten von 53 Chemikalien ermittelt. Das Modell weist mit einem Regressionskoeffizienten  $r = 0,966$  und einer Standardabweichung  $s = 0,433$  valide statistische Kenndaten auf. Für die Betrachtung der Verteilungskoeffizienten von ionischen Stoffen wurde festgestellt, dass für die Gleichung 2.4.4.1a nur für 82 Verteilungskoeffizienten ein ionischer Stoff vorlag. Von diesen 12 ionischen Stoffen liegen 9 organische Säuren mit 44 Verteilungskoeffizienten und 3 organische Basen mit 38 Verteilungskoeffizienten vor. Aufgrund der geringen Variation der Parameterdaten für  $CF_a$  und  $CF_b^I$  ist die Gleichung 2.4.4.1a für die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten von ionischen Stoffen nur bedingt aussagekräftig.

#### 2.4.4.2 $K_{oc}(\text{pH})$ -Modell von Franco et al. (2008)

Im Rahmen der Betrachtung des pH-Wert abhängigen Sorptionskoeffizienten stellten Franco et al. (2008) verschiedene lineare und nichtlineare Regressionsgleichungen zur Bestimmung des  $K_{oc}$  von organischen Stoffen mit saurem, basischem und amphoterem Charakter auf. In diesem Kapitel besteht der Fokus auf den Regressionsgleichungen von organischen Stoffen mit basischem Charakter.

Die Gleichung 2.4.4.2b zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten für organische Stoffe basiert auf der Gleichung 2.4.4.2a. Dabei setzt sich der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  aus der Summe des Anteils der neutralen Spezies ( $\phi_n$ ) mit neutralem Sorptionskoeffizient ( $K_{oc,n}$ ) und des Anteils der ionischen Spezies ( $\phi_{ion}$ ) mit ionischem Sorptionskoeffizienten ( $K_{oc,ion}$ ) zusammen.

$$K_{oc} = \phi_n \cdot K_{oc,n} + \phi_{ion} \cdot K_{oc,ion} \quad (2.4.4.2a)$$

Eine weitere Feststellung zeigte, dass der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  sehr gut mit dem n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten des neutralen Anteil eines Stoffes ( $\log P_n$ ) korrelierte. Diese Beziehung wurde in der Gleichung 2.4.4.2b für den neutralen Anteil eingefügt. Der Beitrag der ionischen Spezies zum Koeffizienten  $K_{oc}$  wurde durch den  $pK_s$ -Wert und durch einen Parameter  $f$ , welcher das Verhältnis zwischen der Konzentration in der Octanol-Phase und der gesamten Phase beschreibt, empirisch festgelegt. Diese Gleichung wurde für einen optimalen pH-Wert von 4,5 erstellt.

$$\log K_{oc} = \log(\phi_n \cdot 10^{0,37 \cdot \log P_n + 1,70} + \phi_{ion} \cdot 10^{pK_s^{0,65} \cdot f^{0,34}}) \quad (2.4.4.2b)$$

Das  $K_{oc}(\text{pH})$ -Modell von Franco (2008) wurde auf der Grundlage der Literaturdaten von 65 organischen Basen aufgestellt und validiert. Die Stoffe Acridin und Benzol[f]quinolin wurden aufgrund ihrer abweichenden Ergebnisse als Ausreißer definiert. Die statistischen Kenngrößen des  $K_{oc}(\text{pH})$ -Modells von Franco (2008) zeigten mit  $r^2 = 0,76$  (0,55) und einer Standardabweichung (RMSD) gleich 0,38 (0,51) für einen Testdatensatz (Trainingsdatensatz) moderate Werte auf.

## 2.5 Gaschromatographie und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie

Die Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem sich die zu trennenden Substanzen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen verteilen [Kolb (2006)]. Der Begriff Phase bezeichnet einen stofflichen Aggregatzustand, welcher in der Chromatographie ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein Gas sein kann [Kolb (2006)]. Eine der beiden Phasen ist stationär, während die andere die chromatographische Trennstrecke in einer Richtung durchströmt und als mobile Phase den Stofftransport bewirkt [Kolb (2006)]. Als mobile Phase können nur fluide Stoffe eingesetzt werden. Durch sinnvolle Kombination ergibt sich daraus eine formale Einteilung in die Verfahren der Flüssigkeitschromatographie und der Gaschromatographie [Kolb (2006)].

### 2.5.1 Gaschromatographie

Entweder beruhen die Stofftrennungen in der Gaschromatographie auf der Flüchtigkeit der Stoffe, oder sie werden durch ihre Polarität hervorgerufen. Die Gaschromatographie (GC) ist eine analytische Trennmethode, bei der die zu untersuchenden Analyten innerhalb eines Temperaturbereichs vollständig verdampfbar sein müssen [Kolb (2006)]. Mit der Gaschromatographie können alle unzersetzt verdampfbar Stoffe analysiert werden, sowohl gasförmige und flüssige Proben als auch verdampfbare Feststoffe [Kolb (2006)]. Nicht flüchtige Stoffe lassen sich oft in flüchtige Derivate umwandeln oder thermisch mittels der Pyrolyse-GC zu flüchtigen Produkten fragmentieren [Kolb (2006)]. Aufgrund der großen Anwendungsbreite der Gaschromatographie können je nach Aggregatzustand verschiedene Probenaufgabeformate (Dosiereinrichtungen) verwendet werden. Für die Detektion gibt es kaum ein physikalisches oder chemisches Messverfahren, das nicht schon mit der Gaschromatographie gekoppelt wurde [Kolb (2006)]. Für Identifizierungsaufgaben sind die Massenspektrometrie (GC/MS; GC/MS/MS) oder die Fouriertransformations-Infrarot-Spektrometrie (GC/FTIR) besonders leistungsfähig. Die Anwendung der verschiedenen Kopplungstechniken mit der Gaschromatographie ist weit verbreitet in der Forschung und in der Industrie. Die Anwendungsgebiete des GC/MS-Systems sind sehr vielfältig. In der Lebensmittelchemie werden Lebensmittelinhaltsstoffe und Fremdstoffe bestimmt. Für die Aroma-/Geruchsstoff-Analytik dient das GC/MS als Sensorik-System. In der Umweltanalytik wird das System mit einer Probenvorbereitung für praktisch alle Matrices eingesetzt. Weitere

Einsatzgebiete sind: Dopingkontrollen von Harn- und Blutprobenanalytik; klinisch-chemische Labordiagnostik, insbesondere in der Hormonanalytik und für niedermolekulare Tumormarker; Analytik in der Toxikologie; Aufgaben in der Analytik und Forschung in der Pharmazie und Pharmakologie; Analytik in der Kunst und viele mehr.

### 2.5.2 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie ist ein Verfahren, mit welchem Substanzen getrennt und über verschiedene Einzelstandards identifiziert und quantifiziert werden können. Die HPLC ist eine gute Trennmethode für flüchtige und nicht flüchtige Substanzen, die präparativ genutzt werden kann. Eine leistungsfähige HPLC-Trennmethode muss in der Lage sein, Mischungen mit einer großen Anzahl von ähnlichen Analyten aufzulösen [Meyer (2006)]. Das häufigste Trennverfahren in der Flüssigkeitschromatographie beruht auf der Umkehrphasen-Chromatographie. Die stationäre Phase ist ein unpolares Material mit hoher spezifischer Oberfläche [Meyer (2006)]. Als mobile Phase wird ein relativ polares Lösungsmittel (z. B.: Wasser oder Tetrahydrofuran) eingesetzt. Das polare Lösungsmittel eluiert die unpolaren Stoffe bei der Umkehrphasenchromatographie langsamer als die polaren Stoffe. Die Trennung des Gemisches erfolgt durch unterschiedliche starke Adsorptionskräfte der verschiedenen Molekülsorten an der stationären Phase. Ein HPLC-System ist in der Regel modular aufgebaut [Meyer (2006)]. Ein HPLC-Analysensystem besteht aus Lösungsmittelvorrat, Pumpe, Probenaufgabe, Säule, Detektor und eine Einheit zur Datenerfassung [Meyer (2006)]. Ein modulare Aufbau des HPLC-Systems ist für den Austausch von defekten Komponenten oder Wartung einzelner Bestandteile flexibler [Meyer (2006)].

#### Vergleich

Die Gaschromatographie ist ebenso wie die HPLC eine Hochleistungs-Chromatographie [Meyer (2006)]. Der wichtigste Unterschied besteht jedoch darin, dass für die Gaschromatographie nur Stoffe infrage kommen, die flüchtig sind oder sich bei höheren Temperaturen unzersetzt verdampfen lassen, oder von denen man reproduzierbare flüchtige Derivate herstellen kann [Meyer (2006)]. Nur etwa 20 % der bekannten organischen Verbindungen lassen sich ohne Vorbehandlung gaschromatographisch analysieren

[Meyer (2006)]. Für die Flüssigchromatographie ist es Bedingung, dass sich die Probe in einem Lösungsmittel löst [Meyer (2006)]. Außer bei vernetzten hochmolekularen Stoffen trifft dies für alle organischen und ionischen anorganischen Stoffe zu [Meyer (2006)]. Tabelle 2.5.1 zeigt einen Vergleich beider chromatographischen Verfahren.

Tabelle 2.5.2.1 Vergleich der Gaschromatographie und HPLC

Anforderung	GC	HPLC
Schwierige Trennungen	möglich	möglich
Raschheit	Ja	ja
Automatisierung	möglich	möglich
Anpassung des Systems an das Trennproblem	durch Änderung der stationären Phase	durch Änderung von stationärer und mobiler Phase
Anwendung begrenzt durch	Fehlende Flüchtigkeit thermische Zersetzung	Unlöslichkeit

Beide chromatographischen Verfahren werden in der Laboranalytik universell eingesetzt, da durch eine Vielzahl an stationären Phasen, flexiblen Trennbedingungen und verschiedenen Detektionsmethoden sich die Chromatographie optimal auf den gewünschten Analyten einstellen kann. Weiterhin ermöglicht die Automatisierung der Probenvorbereitung und Probengabe einen schnellen, effektiven und hohen Probendurchsatz, was in der Routineanalytik eine kostengünstige Analyse bedeutet. Beide chromatographische Verfahren zusammen ergänzen sich in ihrer Anwendung und können demnach fast alle organischen Stoffe bestimmen.

### 2.5.3 Festphasenmikroextraktion (SPME)

Die von Arthur und Pawliszyn (1990) eingeführte Festphasen-Mikroextraktion (SPME) stellt eine einfache und lösungsmittelfreie Extraktionsmethode für organische Verbindungen dar [Georgi (1997)]. Das Prinzip der Extraktionsmethode ist in Abbildung 2.5.3.1 dargestellt und beruht darauf, dass organische Verbindungen durch einen unpolaren Polymerfilm, der auf einer Quarzfaser immobilisiert ist, absorbiert werden [Georgi (1997)]. Die SPME-Faser wird anschließend in die SPME-Halterung zurückgezogen und kann im beheizten Injektor eines Gaschromatographen thermisch desorbiert und mit Hilfe eines GC/MSD-Systems analysiert werden.

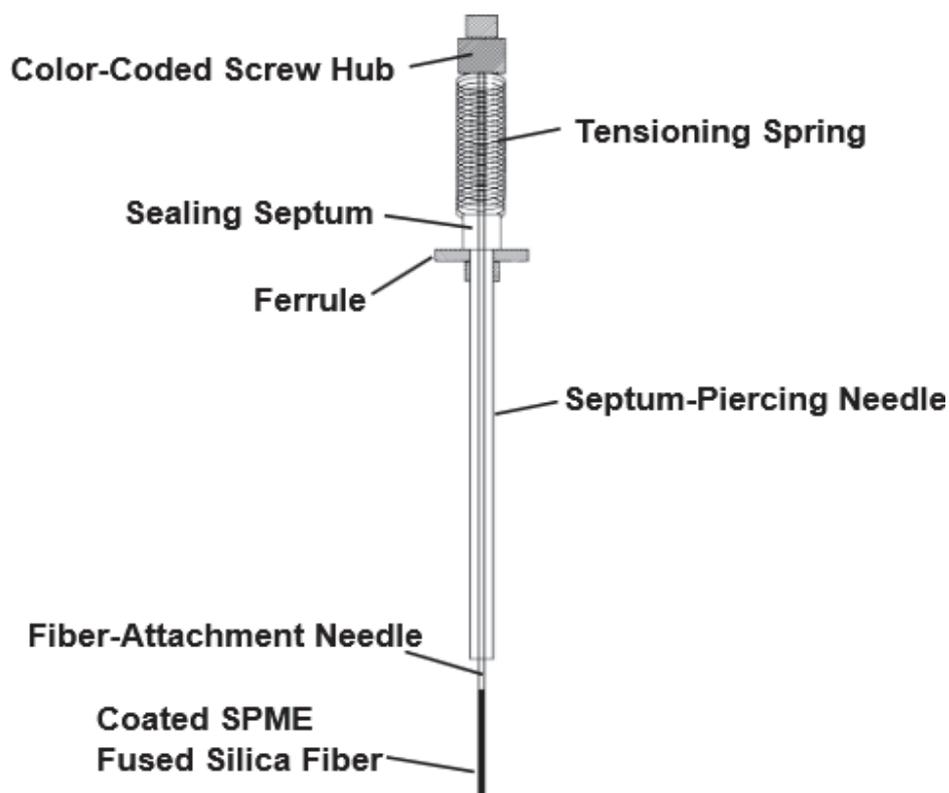


Abb. 2.5.3.1 Extraktion mit der Hilfe einer SPME-Faser [Supelco]

Als Polymerfilm kommen vor allem Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyacrylat (PA) und Polyvinylchlorid (PVC) in unterschiedlichen Filmdicken zum Einsatz. Die Empfindlichkeit einer Substanz gegenüber einer SPME-Faser ist analytenspezifisch und vom Verteilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen Polymerfilm und dem extrahierten Medium, dem Filmvolumen und dem extrahierten Probenvolumen abhängig.

## 3 Material und Methoden

In diesem Kapitel der Arbeit werden die untersuchten Modellstoffe aufgeführt und die verwendeten Sorbentien und Chemikalien beschrieben, welche für die Sorptionsversuche eingesetzt werden. Weiterhin behandelt dieses Kapitel die durchgeführten Analysenverfahren zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten. Auch die verwendeten Programme und die Analysengeräten werden aufgeführt.

### 3.1 Materialien und Chemikalien

Das Kapitel Materialien und Chemikalien beinhaltet die Erläuterung der untersuchten Modellstoffe hinsichtlich deren Strukturen und stoffspezifischen Eigenschaften. Des Weiteren erfolgt die Charakterisierung der Synthese- und Versuchsmaterialien, Sorbentien und Lösungsmittel im Rahmen der durchgeführten Versuche.

#### 3.1.1 Modellstoffe

In den Sorptionsversuchen dieser Arbeit wurde für 155 organische Stoffe der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  mit Hilfe des HPLC-Säulenverfahrens oder durch das GC/MS-Batchverfahren ermittelt. Der Datensatz an organischen Stoffen beinhaltet eine Vielzahl an Stoffklassen: Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Carbonsäureester, alkylierten, halogenierten und nitrierten Benzene, Nitrile, polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), Phenole, halogenierte Alkane, Sulfide, Sulfoxide, Pestizide, Pharmaka, Chinone, Epoxide, Amine, Aniline und Triazine. In der Tabelle 3.1.1.1 sind diese organischen Modellstoffe mit CAS-Nummer,  $\log K_{ow}$ -Wert und mit einem gegebenenfalls vorhandenen  $pK_s$ -Wert aufgeführt. Weiterhin wurde für 40 organische Stickstoffbasen die pH-Wert-Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten für die pH-Werte drei, fünf und sieben untersucht. Die Strukturen der organischen Stickstoffbasen sind in der Abbildung 3.1.1.1 dargestellt. Die organischen Basen beinhalten aliphatische und aromatische Amine, alkylierte und halogenierte Aniline, Pestizide, Pyridine und Pyridinderivate.

Tabelle 3.1.1.1: Modellstoffe mit CAS-Nummer,  $pK_s$ -Wert und  $\log K_{ow}$ -Wert.

Nr.	Stoff	CAS-Nr.	Log $K_{ow}$ <sup>a</sup>	$pK_s$ <sup>b</sup>
1	<i>n</i> -Butan-1-ol	71-36-3	0,84	15,24
2	<i>n</i> -Hexan-1-ol	111-27-3	1,82	15,38
3	<i>n</i> -Octan-1-ol	111-87-5	2,81	15,27
4	3-Methylbutan-1-ol	123-51-3	1,26	15,24
5	Benzylalkohol	100-51-6	1,08	14,36
6	Benzaldehyd	100-52-7	1,71	-
7	<i>n</i> -Hexan-2-on	591-78-6	1,24	-
8	<i>n</i> -Heptan-2-on	110-43-0	1,73	-
9	Acetophenon	98-86-2	1,67	-
10	Methyl acetat	79-20-9	0,37	-
11	Ethyl acetat	141-78-6	0,86	-
12	<i>n</i> -Propyl acetat	109-60-4	1,36	-
13	<i>n</i> -Butyl acetat	123-86-4	1,85	-
14	<i>n</i> -Pentyl acetat	628-63-7	2,34	-
15	Methyl benzoat	93-58-3	1,83	-
16	Di- <i>n</i> -butyl ether	142-96-1	3,01	-
17	Diisopropylether	108-20-3	1,88	-
18	Methyl phenyl ether	100-66-3	2,07	-
19	Diphenylether	101-84-8	4,05	-
20	Benzen	71-43-2	1,99	-
21	Toluen	108-88-3	2,54	-
22	o-Xylol	95-47-6	3,09	-
23	p-Xylol	106-42-3	3,09	-
24	Ethylbenzen	100-41-4	3,03	-
25	<i>n</i> -Propylbenzen	103-65-1	3,52	-
26	<i>n</i> -Butylbenzen	104-51-8	4,01	-
27	<i>n</i> -Pentylbenzen	538-68-1	4,50	-
28	1,3,5-Trimethylbenzen	108-67-8	3,63	-
29	1,2,4-Trimethylbenzen	95-63-6	3,63	-
30	Naphthalen	91-20-3	3,17	-
31	1-Methylnaphthalen	90-12-0	3,72	-
32	Anthracen	120-12-7	4,35	-

Nr.	Stoff	CAS-Nr.	Log $K_{ow}$ <sup>a</sup>	p <i>K</i> <sub>s</sub> <sup>b</sup>
33	1,2-Dichlorobenzen	95-50-1	3,28	-
34	1,4-Dichlorobenzen	106-46-7	3,28	-
35	Chlorobenzen	108-90-7	2,64	-
36	Bromobenzen	108-86-1	2,88	-
37	Iodobenzen	591-50-4	3,16	-
38	1,2,4-Trichlorobenzen	120-82-1	3,93	-
39	1,2,3,4-Tetrachlorobenzen	95-94-3	4,57	-
40	1,4-Dibrombenzen	106-37-6	3,77	-
41	1,4-Difluorobenzen	540-36-3	2,39	-
42	Tetrachloroethen	127-18-4	2,97	-
43	Nitrobenzen	98-95-3	1,81	-
44	2-Nitrotoluen	88-72-2	2,36	-
45	2-Nitropropan	79-46-9	0,87	-
46	1-Cyanopropan	109-74-0	0,84	-
47	Benzonitril	100-47-0	1,54	-
48	Thiophen	110-02-1	1,81	-
49	Diphenylsulfid	139-66-2	4,29	-
50	Diphenylsulfoxid	945-51-7	2,06	-
51	Phenylurea	64-10-8	0,71	-
52	Diuron	330-54-1	2,67	-
53	Phenol	108-95-2	1,51	10,00
54	2-Chlorophenol	95-57-8	2,16	8,60
55	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	2,80	7,90
56	4-Nitrophenol	100-02-7	1,91	7,15
57	1-Brompentan	110-53-2	3,14	-
58	Atrazin	1912-24-9	2,82	2,27
59	Carbamazepin	298-46-4	2,25	13,94
60	Diclofenac	15307-79-6	0,58	4,18
61	Naproxen	22204-53-1	3,10	4,15
62	Bezafibrat	41859-67-0	4,25	3,29
63	Bisphenol A	80-05-7	3,64	10,93
64	Thymochinon	490-91-5	2,25	-
65	<i>p</i> -Benzochinon dioxim	105-11-3	1,92	-

Nr.	Stoff	CAS-Nr.	Log $K_{ow}^a$	$pK_s^b$
66	2- Methoxybenzochinon	2880-58-2	0,04	-
67	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon	615-94-1	-1,12	2,40 / 4,00
68	Methyl- <i>p</i> -benzochinon	553-97-9	0,79	-
69	2,6-Di-methoxy- <i>p</i> -benzochinon	530-55-2	0,23	-
70	2,5-Di-methylbenzochinon	137-18-8	1,34	-
71	2,6-Di-methylbenzochinon	527-61-7	1,34	-
72	2,5-Dichloro-1,4-benzochinon	615-93-0	1,23	-
73	2,6-Di- <i>t</i> -butyl- <i>p</i> -benzochinon	719-22-2	4,07	-
74	2-Chloro-1,4-benzochinon	695-99-8	0,74	-
75	1,2-Epoxybutan	106-88-7	0,86	-
76	2,3-Epoxypropylisopropylether	4016-14-2	0,52	-
77	Butyl-2,3-epoxypropylether	2426-08-6	1,08	-
78	(2,3-Epoxypropyl)-methacrylat	106-91-2	0,81	-
79	Allyl-2,3-epoxypropylether	106-92-3	0,45	-
80	Epichlorhydrin	106-89-8	0,63	-
81	Epoxiconazol	133855-98-8	3,47	-
82	Epoxystyrol	96-09-3	1,59	-
83	Chalconepoxid	5411-12-1	3,36	-
84	2-Bromoacetanilide	614-76-6	1,43	-
85	1-Bromo-3,3,3-trifluoroacetone	431-35-6	0,52	-
86	2-Bromo-4-nitroacetophenon	99-81-0	1,83	-
87	Benzylbromid	100-39-0	2,88	-
88	Fumarylchlorid	627-63-4	0,10	-
89	Benzylidenacetone	1896-62-4	2,04	-
90	1-Bromopinacolone	5469-26-1	1,47	-
91	2-Phenylhydrochinon	1079-21-6	2,80	10,46 / 11,64
92	2-Methoxyhydrochinon	824-46-4	0,86	10,30 / 11,62
93	4-Methoxybrenzcatechin	452-86-8	1,58	9,91 / 12,48
94	2-Nitrobenzamid	610-15-1	-0,18	-
95	N,N-Dimethylbenzamid	611-74-5	0,73	-
96	Triadimenol	55219-65-3	2,95	-
97	Diclofop-Methyl	51338-27-3	4,54	-
98	Pyrazophos	13457-18-6	3,53	-

Nr.	Stoff	CAS-Nr.	Log $K_{ow}$ <sup>a</sup>	p <i>K</i> <sub>s</sub> <sup>b</sup>
99	Simazin	122-34-9	2,40	-
100	Propazin	139-40-2	3,24	-
101	Lenacil	2164-08-1	3,09	-
102	Simetryn	1014-70-6	2,90	-
103	3-Nitroanisol	555-03-3	1,89	-
104	2,6-Dichloro-4-nitroanilin	99-30-9	2,76	-
105	1-Chlorheptan	629-06-1	4,03	-
106	2,6-Dichlortoluene	118-69-4	3,83	-
107	Fluoren	86-73-7	4,02	-
108	Fluoranthren	206-44-0	4,93	-
109	Pyren	129-00-0	4,93	-
110	Essigsäure	64-19-7	-0,17	4,76
111	Oxalsäure	144-62-7	-1,70	1,23 / 4,91
112	Propionsäure	79-09-4	0,25	4,87
113	Pyridin	110-86-1	0,80	5,23
114	2-Methylpyridin	109-06-8	1,35	5,95
115	2,4,6-Trimethylpyridin	108-75-8	2,45	7,33
116	3-Pyridinol	109-00-2	0,32	5,22
117	Methyl-3-pyridincarboxylat	93-60-7	0,64	3,13
118	2-n-Hexylpyridin	1129-69-7	3,81	6,21
119	3-Nitro-4-aminopyridin	1681-37-4	0,83	4,64
120	4-Nitrobenzylpyridin	1083-48-3	2,88	5,51
121	Dithiodipyridin	2127-03-9	1,93	1,52
122	Chinolin	91-22-5	2,14	4,94
123	6-Nitroquinolin	613-50-3	1,96	3,24
124	2-Phenylimidazol	670-96-2	1,82	6,48
125	Benzimidazol	51-17-2	1,23	5,30
126	3-Methyl-1H-pyrazole	1453-58-3	0,61	3,54
127	Acetanilid	103-84-4	1,10	0,5
128	Cyclohexylamin	108-91-8	1,63	10,57
129	Anilin	62-53-3	1,08	4,61
130	4-Choranilin	106-47-8	1,72	3,97
131	<i>n</i> -Hexylamin	111-26-2	1,82	10,69

Nr.	Stoff	CAS-Nr.	Log $K_{ow}$ <sup>a</sup>	p <i>K</i> <sub>s</sub> <sup>b</sup>
132	Diallylamin	124-02-7	1,52	9,02
133	<i>n</i> -Butylamin	109-73-9	0,83	10,69
134	2,5-Dichloranilin	95-82-9	2,37	1,60
135	2,4,5-Trichloranilin	636-30-6	3,01	0,96
136	3,4-Dimethylanilin	95-64-7	2,17	5,15
137	2,4,6-Trimethylanilin	88-05-1	2,72	4,74
138	2-Aminoanthracen	613-13-8	3,43	4,32
139	Dibenzylamin	103-49-1	3,24	8,76
140	Ametryn	834-12-8	3,32	3,71
141	Prometryn	7287-19-6	3,73	4,36
142	Prometon	1610-18-0	3,57	3,76
143	Terbutryn	886-50-0	3,77	4,03
144	Terbuthylazin	5915-41-3	3,27	2,69
145	Sebuthylazin	7286-69-3	3,31	2,50
146	Metamitron	41394-05-2	1,44	1,54
147	Chloridazon	1698-60-8	0,76	0,71
148	Spiroxamine	118134-30-8	5,51	8,78
149	Fenpropidin	67306-00-7	6,42	9,75
150	Antipyrin	60-80-0	0,59	0,65
151	8-Phenyltheophyllin	961-45-5	2,93	1,54
152	Theophyllin	58-55-9	-0,39	1,64
153	Phenanthren	85-01-8	4,46	-

<sup>a</sup> KOWWIN v1.67 - <sup>b</sup> ACD/Labs 12.00

Abbildung 3.1.1.1 Strukturen der organischen Stickstoffbasen.

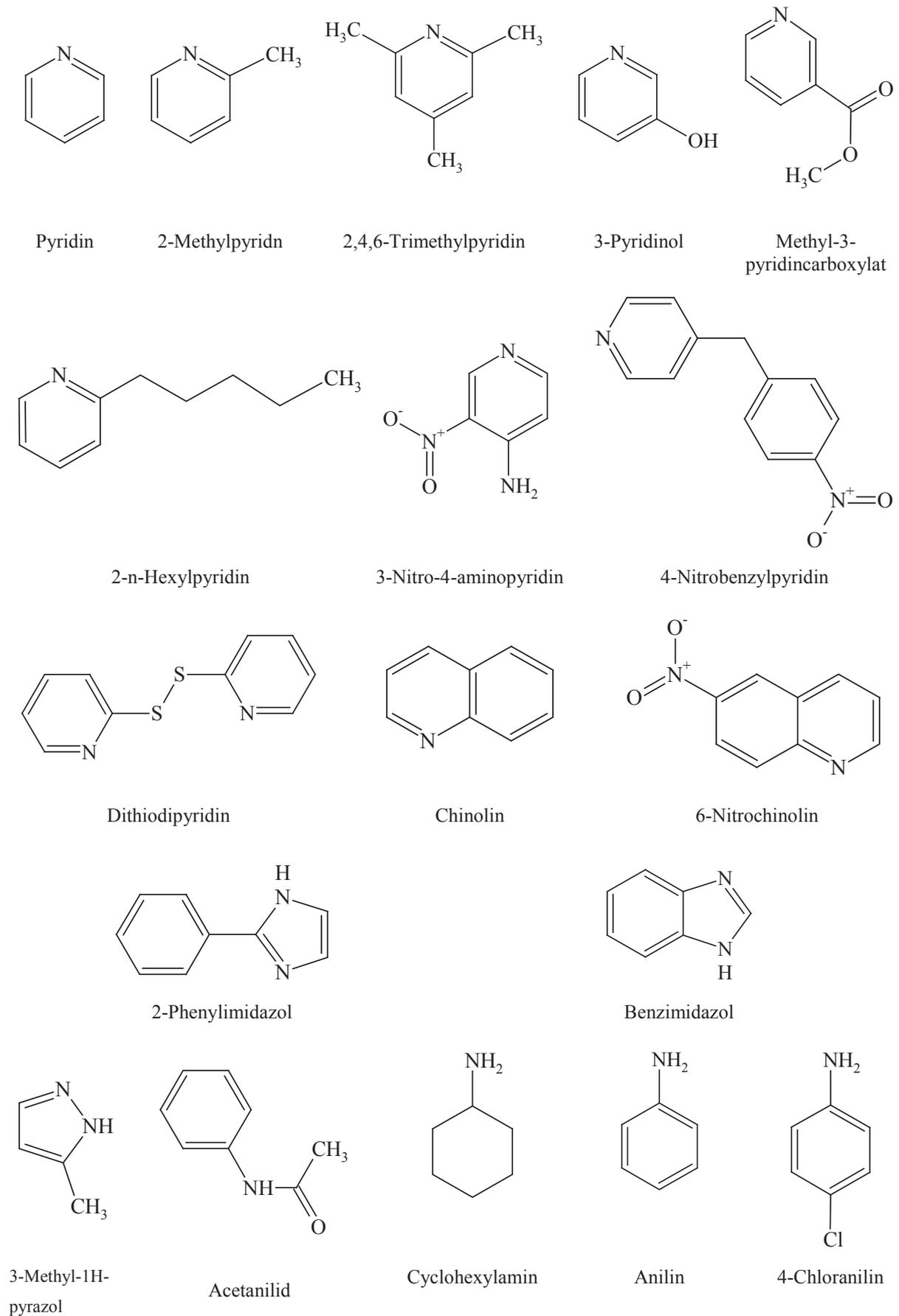


Abbildung 3.1.1.1 - Strukturen der organischen Stickstoffbasen.

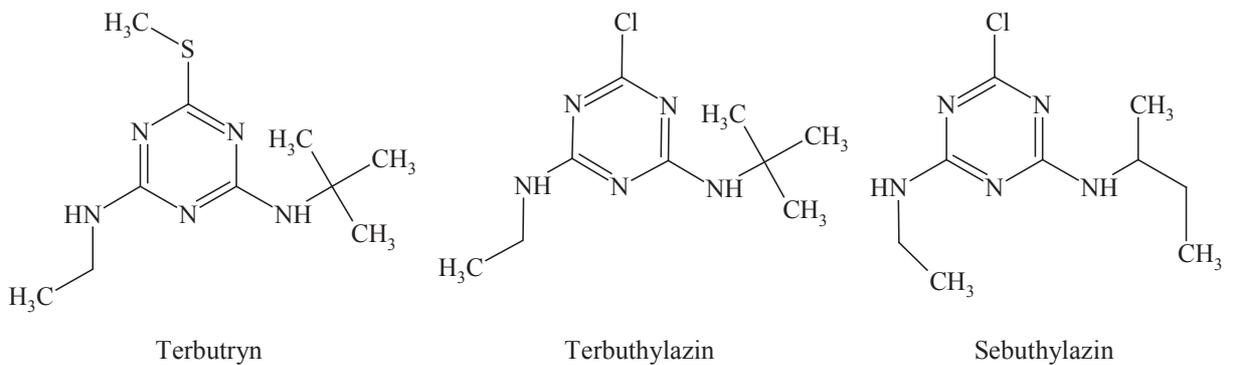
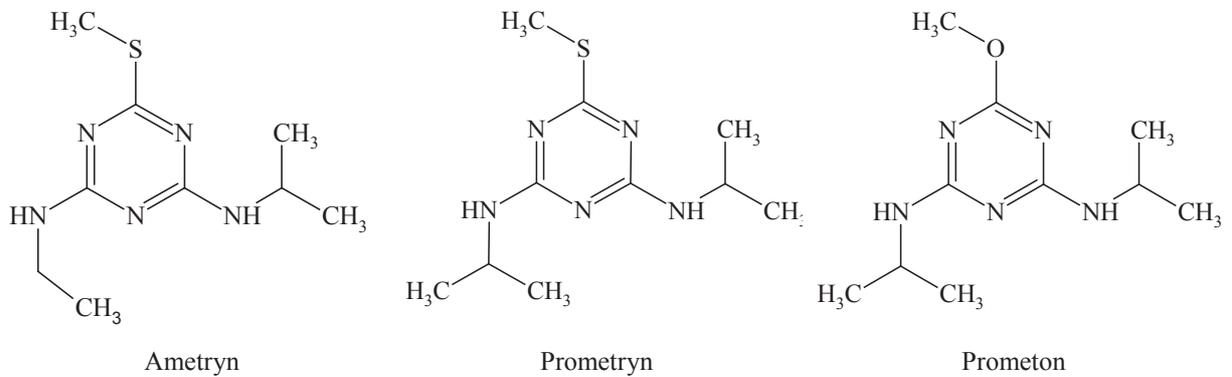
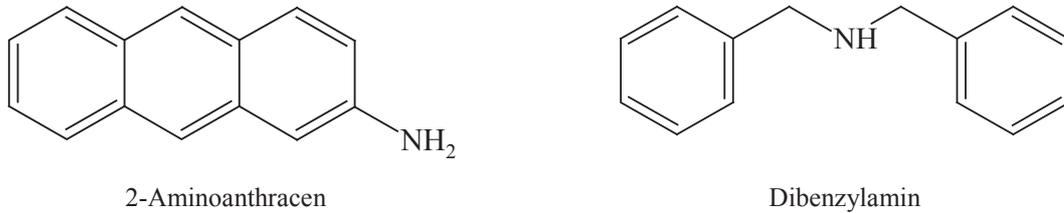
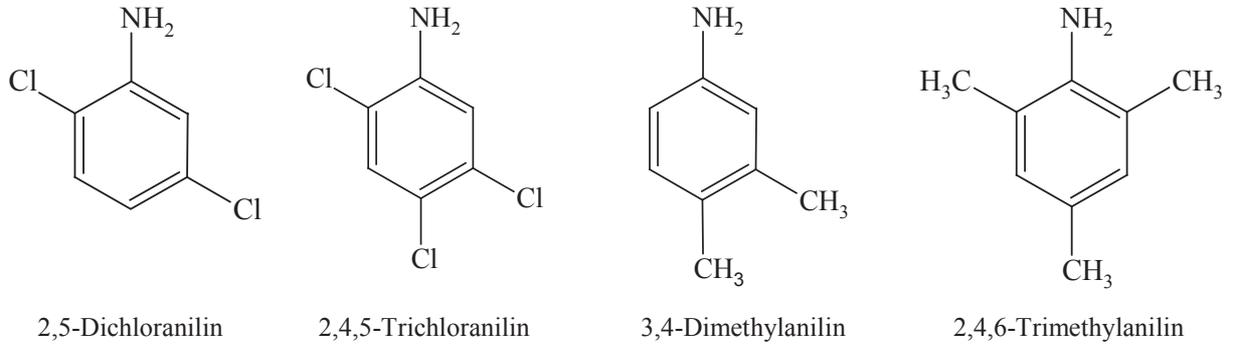
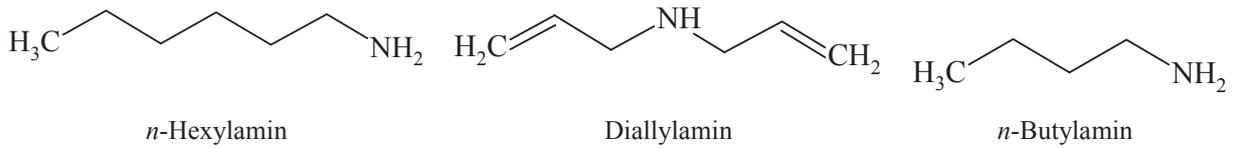
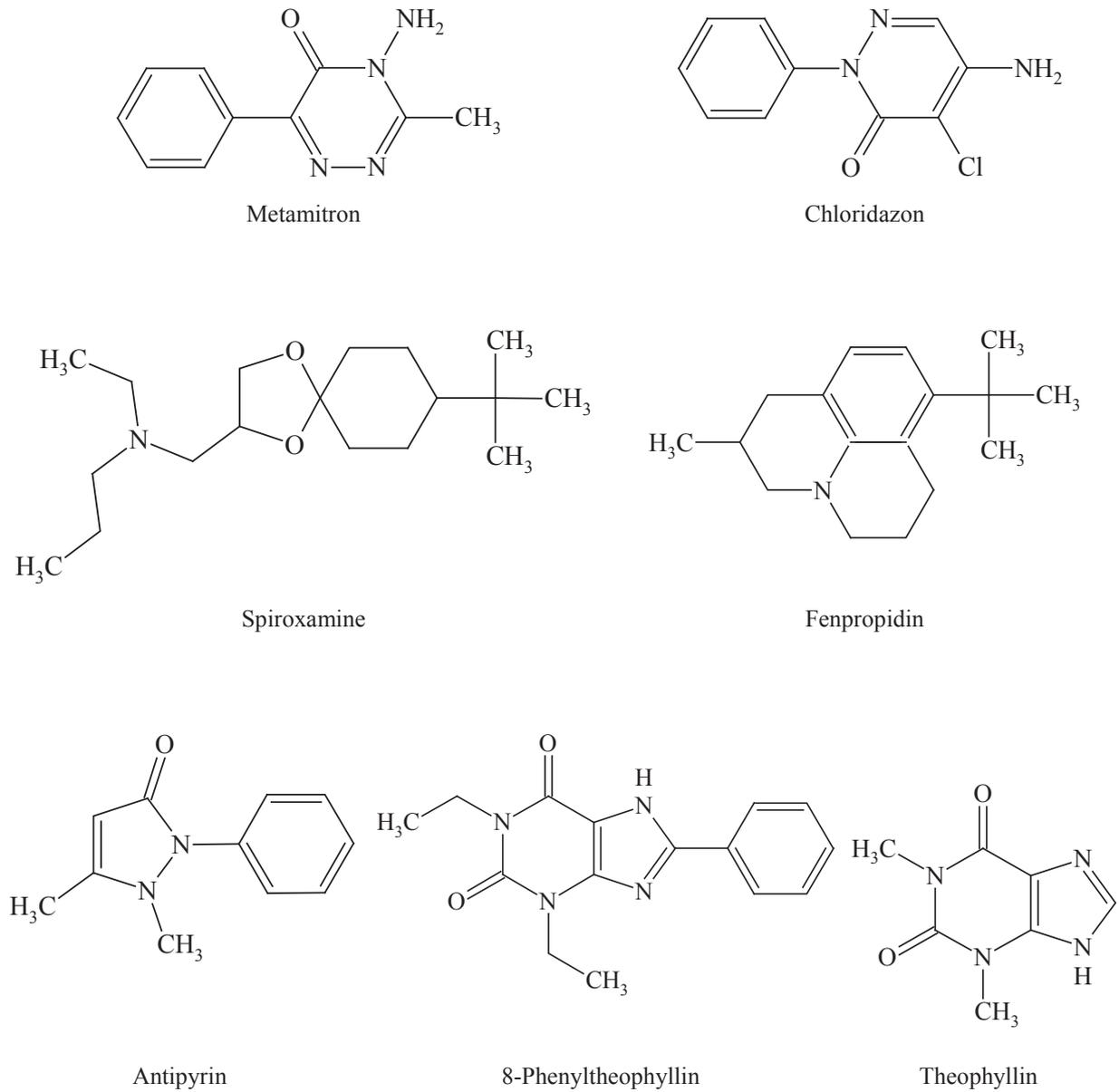


Abbildung 3.1.1.1 - Strukturen der organischen Stickstoffbasen.



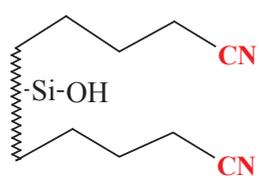
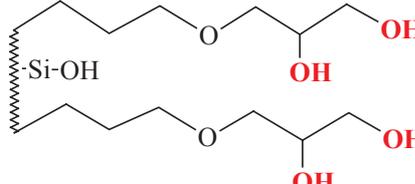
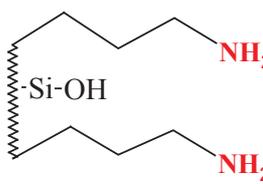
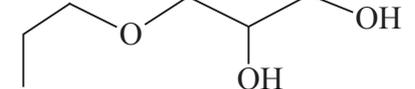
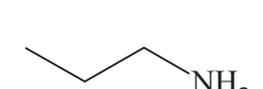
### 3.1.2 Sorbensmaterialien

Für die Durchführung der Sorptionsuntersuchungen wurden unterschiedliche kommerzielle und natürliche Sorbensmaterialien eingesetzt.

#### 3.1.2.1 Kommerzielle Sorbensmaterialien

In den Säulenversuchen wurden drei kommerzielle stationäre Phasen (Cyano-, Diol- und Amino-Säule) von Macherey-Nagel eingesetzt. Es handelt sich um eine 250 mm lange HPLC-Säule mit einem Innendurchmesser von 4,6 mm. Als Füllmaterial wird das Silikagel Nucleosil mit einer Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  und einer Porengröße von 100 Ångström verwendet.

Tabelle 3.1.2.1 Eigenschaften und Strukturen von kommerziellen stationären Phasen

Merkmal	Cyano -Säule	Diol -Säule	Amino -Säule
Bezeichnung	EC250/4.6 Nucleosil 100 - 5		
	-CN	-OH	-NH <sub>2</sub>
Struktur			
Anteil an organischen Kohlenstoff <sup>a</sup>	5,0 %	5,0 %	3,5 %
HB -Donor-stärke <sup>b</sup>	0,05	0,57	0,07
HB-Akzeptor-stärke <sup>b</sup>	0,38	1,10	0,62
Ähnliche Verbindung	1-Cyanopropan	3-Propoxy-propan-1,2-diol	1-Propylamin
Struktur			
CAS-Nr.	109-74-0	61940-71-4	107-10-8
pK <sub>s</sub> -Wert	-	14,32 <sup>c</sup>	10,70 <sup>d</sup>

(a) Macherey Nagel Katalog; (b) nach Schwöbel et al. (2009) berechnet; (c) SPARC v4.5; (d) Perrin et al. (1965)

Als reaktive funktionelle Gruppen dienen die Cyano-, die Hydroxyl- und die Aminogruppe. In Tabelle 3.1.2.1 sind die Struktur und die Eigenschaften der kommerziellen Phasen aufgeführt. Mit Hilfe von 1-Cyanopropan, 3-Propoxy-propan-1,2-diol und 1-Propylamin werden der  $pK_s$ -Wert, die HB-Donorstärke und HB-Akzeptorstärke für die Cyano-Säule, die Diol-Säule und Amino-Säule abgeschätzt.

### 3.1.2.2 Natürliche Sorbensmaterialien

In den Sorptionsuntersuchungen mit den Batch- und den Säulenversuchen wurden verschiedene natürliche Sorbensmaterialien eingesetzt. Es wurden Sorptionsversuche an drei Huminsäuren, einer Fulvosäure und an zwei Böden durchgeführt. Für die Versuche mit den Huminsäuren als Sorptionsmatrix standen die Elliott-Huminsäure, die Pahokee-Huminsäure der International Humic Substances Society (IHSS) und die Aldrich-Huminsäure des Unternehmens Sigma-Aldrich zur Verfügung. Ergänzt wurde das Huminsäure-Portfolio durch die Pahokee-Fulvosäure der IHSS. In Tabelle 3.1.2.2a sind Stoffeigenschaften der Fulvo- und Huminsäuren aufgeführt. Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass der Kohlenstoffanteil der Aldrich-Huminsäure um 10 % - 20 % geringer ist als die Werte der anderen Huminstoffen. Weiterhin besitzt die Aldrich-Huminsäure nur die Hälfte an Säuregruppenequivalenten (R-COOH) und aromatischen Hydroxylgruppen (Ar-OH), was die unterschiedliche Herkunft der Huminstoffe belegt.

Tabelle 3.1.2.2a Stoffeigenschaften von Fulvo- und Huminsäuren.

Stoffeigenschaften	Aldrich-Huminsäure	Elliott-Huminsäure	Pahokee-Huminsäure	Pahokee-Fulvosäure
$M_w$ in Da	2000-500000 <sup>5</sup>	k. A.	k. A.	k. A.
C-Anteil in %	39,65 <sup>2</sup> ...42,20 <sup>1</sup>	58,13 <sup>3</sup>	56,84 <sup>3</sup>	51,31 <sup>3</sup>
H-Anteil in %	3,30 <sup>1</sup> ...4,62 <sup>2</sup>	3,68 <sup>3</sup>	3,60 <sup>3</sup>	3,53 <sup>3</sup>
O-Anteil in %	k. A.	34,08 <sup>3</sup>	36,62 <sup>3</sup>	43,32 <sup>3</sup>
N-Anteil in %	0,40 <sup>1</sup> ...0,56 <sup>2</sup>	4,14 <sup>3</sup>	3,74 <sup>3</sup>	2,34 <sup>3</sup>
S-Anteil in %	0,67 <sup>2</sup>	0,44 <sup>3</sup>	0,70 <sup>3</sup>	0,76 <sup>3</sup>
R-COOH in meq/g C	4,38 <sup>4</sup>	8,28 <sup>3</sup>	8,87 <sup>3</sup>	13,34 <sup>3</sup>
Ar-OH in meq/g C	1,17 <sup>6</sup>	1,87 <sup>3</sup>	2,05 <sup>3</sup>	2,32 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Herstellerangaben Sigma-Aldrich, <sup>2</sup> Department für Analytik – UFZ <sup>3</sup> International Humic Substances Society-IHSS, <sup>4</sup> Shin et. al.(1999), <sup>5</sup> Sigma-Aldrich (2007), <sup>6</sup> Kalvins et. al. (2002); k. A. ... keine Angaben.

Während die Elliott-Huminsäure und die Pahokee-Fulvo- und -Huminsäure von der IHSS nach einem Standardverfahren extrahiert und vertrieben werden, verkauft Sigma-Aldrich eine

technische Huminsäure. Die Aldrich-Huminsäure wird durch einen alkalischen Aufschluss mit Natriumhydroxid aus einer nordhessischen huminsäurereichen Rohbraunkohle isoliert [Sigma-Aldrich (2007)]. Sie wurde in einer Vielzahl von Forschungsarbeiten eingesetzt. Als Schwerpunkte der Arbeiten sind die Reduktion und die Aufnahme von Schwermetallen und die Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von organischen Stoffen zu nennen. Die Aldrich-Huminsäure besteht gemäß des Herstellers aus Polysacchariden, Proteinen und einfache Phenolen.

Für weitere Sorptionsversuche mit dem Batchverfahren wurden verschiedene Böden der International Humic Substance Society (IHSS) eingesetzt. Als Testböden dienten der Elliott-Boden und der Pahokee-Torf. Während der Elliott-Boden als lehmiger, fruchtbarer Prärieboden charakterisiert wird, beschreibt man den Pahokee-Torf als landwirtschaftlich genutzten Torfboden mit einem hohen Anteil an Kohlenstoff. In Tabelle 3.1.2.2b sind Angaben über die elementare Zusammensetzung der Böden zusammengestellt.

Tabelle 3.1.2.2b Stoffeigenschaften der Testböden [IHSS (2007)].

Stoffeigenschaften	Elliott-Boden	Pahokee-Torf
C-Anteil in %	2,9	45,70
H-Anteil in %	n.b.	4,74
N-Anteil in %	0,25	3,13

n.b. ...nicht bestimmt

In der Tabelle 3.1.2.2c sind weitere Fulvo- und Huminsäuren mit ihren Stoffeigenschaften Aufgeführt.

Tabelle 3.1.2.2c weitere Fulvo- und Huminsäuren.

Stoffeigenschaften	Elliott-Fulvosäure	Suwannee River-Fulvosäure	Suwannee River-Huminsäure
C-Anteil in %	50,57	52,44	52,55
H-Anteil in %	3,77	4,31	4,40
O-Anteil in %	43,70	42,20	42,53

<sup>1</sup> International Humic Substances Society-IHSS,

### 3.1.3 Versuchsmaterialien

Neben den organischen Modellstoffen und dem Sorbensmaterialien wurden verschiedene Versuchsmaterialien bei den Sorptionsversuchen der Batch- und Säulenverfahren eingesetzt. In Tabelle 3.1.3.1 sind die Versuchsmaterialien mit ihrer Reinheit und Herstellern aufgeführt.

Tab. 3.1.3.1 Versuchsmaterialien der Säulen- und Batchversuche.

Versuchsmaterial	CAS-Nr.	Unternehmen	Reinheitsgrad
Nucleosil 500-10	7631-86-9	Macherey-Nagel	sehr rein
Toluol	108-88-3	Merck	HPLC Reinheit
3-Aminopropyltriethoxysilan	919-30-2	Merck	> 98 %
Methanol	67-56-1	Merck	HPLC Reinheit, $\geq 99,9$ %
Huminsäure	68131-04-4	Aldrich	techn. Produkt (Na-Salz)
Zitronensäure monohydrat	5949-29-1	Sigma	ACS Reagenz, 98- 102 %
2-Propanol	67-63-0	Merck	zur Analyse
Acetonitril	75-05-8	Merck	HPLC Reinheit, $\geq 99,9$ %
Natriumchlorid	7647-14-5	Merck	zur Analyse, $\geq 99,5$ %
Natriumazid	26628-22-8	Merck	> 99 %, zur Synthese
Salzsäure	7647-01-0	Merck	konz., 25 %
Natriumhydroxid	1310-73-2	Merck	konz., 32 %

Das Nucleosil 500-10 ist ein sphärisches Silikagel, welches durch seine homogene Verteilung und großporige Struktur als ein optimales Silikagel für Sorptionsuntersuchungen verwendet werden kann. Weiterhin werden für die Durchführung des HPLC-Säulenverfahrens verschiedene Puffer-Systeme als mobile Phase eingesetzt (siehe Tabelle 3.1.3.2). Der Phosphat-Puffer wird hierbei für pH 3 und pH 7 und der Acetat-Puffer bei pH 5 verwendet. Die größte Pufferkapazität besitzen die HPLC-Puffer, wenn der pH-Wert gleich dem  $pK_s$ -Wert ist.

Tabelle 3.1.3.2 Puffersysteme.

Pufferlösungen	$pK_s$	pH	Hersteller
Phosphat I ( $H_2PO_4^- / H_3PO_4$ )	2,15	3	Sigma-Aldrich
Acetat ( $CH_3COO^- / CH_3COOH$ )	4,75	5	Sigma-Aldrich
Phosphat II ( $HPO_4^{2-} / H_2PO_4^-$ )	7,20	7	Sigma-Aldrich

Für das GC/MS-Batch-Verfahren wird neben den oben beschriebenen Modellstoffen und natürlichen Sorbensmaterialien als wässriges Medium ein bidestilliertes Wasser verwendet. Als Extraktionseinheit werden Festphasenextraktionsfasern von Supelco verwendet.

Tabelle 3.1.3.3 SPME-Fasertyp und Hersteller.

SPME-Fasertyp	Faserdicke in $\mu\text{m}$	Hersteller
Polydimethylsiloxan (PDMS)	7 $\mu\text{m}$	Supelco
	30 $\mu\text{m}$	Supelco
	100 $\mu\text{m}$	Supelco
Polyacrylat (PA)	85 $\mu\text{m}$	Supelco
Polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB)	65 $\mu\text{m}$	Supelco

## 3.2 Methoden

In diesem Kapitel werden die zwei Hauptmethoden zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  beschrieben. Eine umfassende Durchführung der Säulen- und Batchversuche in Form einer Standardarbeitsanweisungen (SOP) ist in den Anlagen A3.2.1 und A3.2.2 zu finden. Des Weiteren werden Methoden zur Charakterisierung der Sorbensmaterialien und der Modellstoffe erläutert.

### 3.2.1 Säulenversuche mit einem RP-HPLC System

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erwähnt, besitzt die Säulenmethode eine vielseitige Anwendung bezüglich der zu untersuchenden Stoffklassen. Deshalb wurde dieses Verfahren als Hauptverfahren für die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  in dieser Arbeit verwendet. Als Sorbensmaterialien wurden kommerzielle HPLC-Säulen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und ein mit Huminsäure immobilisiertes sphärisches Silikagel eingesetzt.

#### 3.2.1.1 Sorbensmaterialien

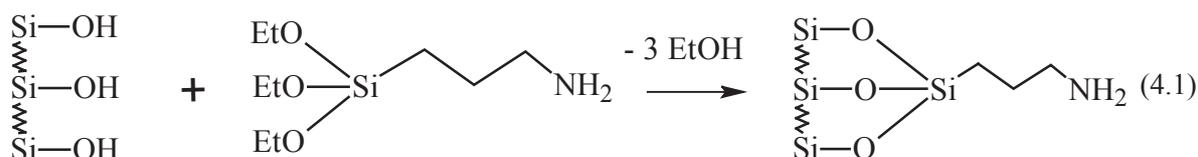
Wie bereits in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben, wurden kommerzielle Sorbensmaterialien im Form von HPLC-Silikagel-Säulen mit verschiedenen funktionellen Gruppen von Macherey-Nagel verwendet. Ergänzend dazu wurde ein mit Huminsäure immobilisiertes sphärisches Silikagel hergestellt und in die HPLC-Säulen gepackt. Die Synthese zur Huminstoffimmobilisierung des sphärischen Silikagels wird in den folgenden Schritten erläutert.

Synthese zur Huminstoffimmobilisierung

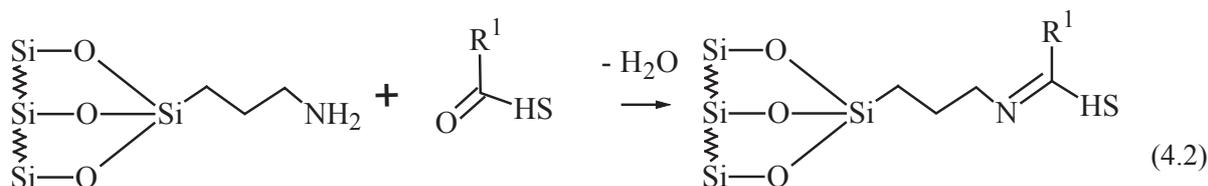
Für die Herstellung einer mit Huminsäure modifizierten Kieselgelphase wurde eine organische Synthese unter Luftausschluss durchgeführt. Das Verfahren besteht aus zwei Syntheseschritten, welche auf der Vorgehensweise von Jonassen (2003) basieren und modifiziert wurden.

1. Veretherung der Silanolgruppen

Bei der ersten Stufe der organischen Synthese wurden die Silanolgruppen des Nucleosils durch 3-Aminopropyltriethoxysilan verethert. Als Ausgangsstoff wurden 2,5 g Nucleosil 500-10 in 50 mL getrocknetem Toluol suspendiert und mit 1,25 mL 3-Aminopropyltriethoxysilan versetzt und 4 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Stoffgemisch mit der Hilfe einer Schlenk-Fritte (D3) unter Luftausschluss filtriert. Der weiße Filtrationsrückstand wurde mit 50 mL getrocknetem Toluol, entgastem Methanol und anschließend mit bidestillierten Wasser gewaschen und bei 70 °C - 80 °C im Vakuum getrocknet.

2. Immobilisierung der organischen Matrix

Anschließend wurde die Aminogruppe des 3-Aminopropyltriethoxysilans durch Reaktion mit Carboxylgruppen der Huminsäure (HS) zum Imin umgebaut. Im zweiten Syntheseschritt wurden 100 mg Huminsäure in 100 mL bidestillierten Wasser gelöst und in einen Dreihalskolben unter Stickstoff vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe des modifizierten Nucleosils aus dem ersten Reaktionsschritt. Das Stoffgemisch wurde 7,5 Stunden unter Stickstoffatmosphäre gerührt und mit Hilfe einer Schlenk-Fritte (D3) filtriert. Der weiße Filtrationsrückstand wurde mit 250 mL eines 0,5 M Phosphat Puffers (pH 7,5) und 200 mL bidestillierten Wasser gewaschen, bis der Überstand farblos war. Das modifizierte Nucleosil wurde zum Abschluss bei 70 °C - 80 °C im Vakuum getrocknet.



Das modifizierte Nucleosil wurde durch das Unternehmen MZ Analystechnik in dafür vorgesehenen HPLC-Säulen gepackt. Die Säulenversuche wurden im Umkehrphasen-Modus betrieben, welche die umweltrelevanten Bedingungen am besten beschreibt. Das Wasser wird als polare mobile Phase und die Huminsäure-Phase als unpolare stationäre Phase eingesetzt.

### 3.2.1.2 Charakterisierung und Festlegung von Säulenparametern

#### Totzeit und Porösität

Für die Durchführung der Säulenversuche benötigt man die Totzeit des HPLC-Säulen-Systems. Die „wahre“ Totzeit ist die Zeit, die eine Substanz benötigt, um das gesamte HPLC-System ohne Wechselwirkungen (z.B.: Porendiffusion) zu durchlaufen. Dies trifft nur auf die mobile Phase zu, da das Porensystem mit mobiler Phase gefüllt ist und eine Bewegung nur durch Brown'sche Bewegung erfolgt. Eine Bewegung der mobilen Phase kann im Detektor nicht bestimmt werden. Die experimentelle Totzeit wird mit einer Substanz ermittelt, die keine chemischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase aufweist. Die Verweilzeit der Substanz in der Säule ist länger, da dem Konzentrationsgradient folgend die Substanz in die Poren hineinwandern muss.

#### Organischer Kohlenstoffanteil $f_{oc}$

Die Bestimmung des Anteils an organischem Kohlenstoff ist für die Ermittlung des Sorptionskoeffizienten in den Sorbensmaterialien von grundlegender Bedeutung. Bei Sorbentien mit Kohlenstoffgehalten  $f_{oc} > 0,001$  g/g wird die Sorption eines Stoffes an organischen Bestandteilen eines Bodens als relevanter Sorptionsprozess betrachtet [Matthess et al. (1994)]. Anhand einer TOC-Bestimmung wird der organische Kohlenstoffanteil  $f_{oc}$  der Matrix ermittelt.

#### Theoretische Bodenzahl $N$

Für die Überprüfung der Leistungsfähigkeit einer Trennung der Aldrich-Huminsäure Säule wurden an unterschiedlichen Analysentagen die theoretische Bodenzahl  $N$  für einen Stoff ermittelt. Die Ermittlung und Auswertung der Theoretischen Bodenzahl  $N$  wird in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben.

#### Weitere Säulenparameter

Für die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  sind weitere Säulenparameter nach Gleichung 3.2.1.3f notwendig. Während die Kapazitätsfaktoren und der organische

Kohlenstoffanteil aus experimentellen Bestimmungen ermittelt werden, beruht die Dichte des Sorbens, das Volumen der mobilen und der stationären Phase auf berechneten Parametern.

### 3.2.1.3 Auswertung

In diesem Kapitel wird die Herleitung der Berechnungsgleichung 3.2.1.3f für die  $K_{oc}$ -Bestimmung beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der Durchführung von Säulenversuchen erfolgt in der Standardarbeitsanweisung (SOP) in Anlage A3.2.1. Eine grundlegende Verteilung für die Ermittlung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  ist in Gleichung 3.2.1.3a dargestellt. Demnach beschreibt der Verteilungskoeffizient  $K$  die Verteilung eines Stoffes zwischen der stationären und der mobilen Phase. Während  $c_s$  die Konzentration einer Substanz in der stationären Phase ist, wird  $c_m$  als Konzentration einer Substanz in der mobilen Phase definiert.

$$K = \frac{c_s}{c_m} \quad (3.2.1.3a)$$

Die Einheit des Verteilungskoeffizienten  $K$  wird in der Regel mit Volumen pro Masse (z.B.: mL/g oder L/kg) angegeben. Mit der Einführung der Reindichte des Sorbens  $\rho_s$  in Gleichung 3.2.1.3a wird der Verteilungskoeffizient dimensionlos (Gleichung 3.2.1.3b) und als Verteilungskoeffizient  $K'$  bezeichnet.

$$K' = K \cdot \rho_s = \frac{c_s}{c_m} \cdot \rho_s \quad (3.2.1.3b)$$

Der dimensionslose Kapazitätsfaktor  $k'$  beschreibt die Verteilung einer Substanz zwischen stationären ( $V_s$ ) und mobilen Volumen ( $V_m$ ) und dem dimensionslosen Verteilungskoeffizienten  $K'$ .

$$k' = K' \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad (3.2.1.3c)$$

Ersetzt man den dimensionslosen Verteilungskoeffizienten  $K'$  in Gleichung 3.2.1.3c durch Gleichung 3.2.1.3b erhält man die folgende Gleichung:

$$k' = K \cdot \rho_s \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad (3.2.1.3d)$$

Stellt man die Gleichung 3.2.1.3d nach dem Verteilungskoeffizienten um, erhält man:

$$K = \frac{V_m}{V_s} \cdot \frac{k'}{\rho_s}$$

Für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten  $K_{oc}$  wird das Volumen der stationären Phase mit dem  $f_{oc}$  (siehe Gleichung 3.2.1.3i) auf den Anteil der organischen Phase  $V_{soc}$  bezogen. Weiterhin wurde der Kapazitätsfaktor bei einer reinen wässrigen mobilen Phase bestimmt, als  $k'_w$  bezeichnet und in Gleichung 3.2.1.3e dargestellt.

$$K_{oc} = \frac{k'_w \cdot V_m}{\rho_s \cdot V_{soc}} \quad (3.2.1.3e)$$

Der Kapazitätsfaktor  $k'_{blank}$  beschreibt nur die Wechselwirkungen eines Stoffs mit der Grundmatrix aus dem ersten Syntheseschritt (Veretherung der Silanolgruppen) und wird in der Gleichung 3.2.1.3f berücksichtigt. Für die kommerziellen HPLC-Säulen wurde der Kapazitätsfaktor  $k'_{blank}$  nicht ermittelt. Aufgrund des großen Werte-Bereiches wird der Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  in der Regel in logarithmierter Form angegeben.

$$\log K_{oc} = \log \frac{(k'_w - k'_{blank}) \cdot V_m}{V_{soc} \cdot \rho_s} \quad (3.2.1.3f)$$

Die Parameter der Gleichung 3.2.1.3f werden in den folgenden Abschnitten erläutert. Der Kapazitätsfaktor eines Stoffes wird durch die experimentelle Bestimmung der Retentionszeit  $t_R$  des Stoffs und der Totzeit  $t_0$  der Säule ermittelt. Der Zusammenhang wird in Gleichung 3.2.1.3g beschrieben.

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (3.2.1.3g)$$

In dieser Arbeit wurde die Totzeit ermittelt durch Zugrundelegung des Retentionsverhaltens der mobilen Phase ermittelt. Das Volumen der mobilen Phase wurde durch die Flussrate  $v$  und durch die Totzeit  $t_0$  nach der Gleichung 3.2.1.3h berechnet.

$$V_m = t_0 \cdot v \quad (3.2.1.3h)$$

Die Berechnung des Volumens der organischen Phase  $V_{soc}$  wird aus dem Anteil des organischen Kohlenstoffs des Sorbens  $f_{oc}$  und dem Volumen der stationären Phase  $V_s$  ermittelt.

$$V_{soc} = V_s \cdot f_{oc} = (V_{Gesamt} - V_m) \cdot f_{oc} \quad (3.2.1.3i)$$

Die Dichte des Sorbens  $\rho_s$  in Gleichung 3.2.1.3j erhält man aus der Porosität  $\varepsilon$  der gepackten HPLC-Säule und der Schüttdichte  $\rho_{sd}$  des Sorbensmaterials. Die Porosität ist definiert durch das Volumen der mobilen Phase und der stationären Phase.

$$\rho_s = \frac{\rho_{sd}}{(1-\varepsilon)} = \frac{\rho_{sd}}{\left(1 - \frac{V_m}{V_s}\right)} \quad (3.2.1.3j)$$

Unter Verwendung der Parameter aus den Gleichungen 3.2.1.3g bis 3.2.1.3j kann der Sorptionskoeffizient ermittelt werden.

### 3.2.2 Batchversuche mit einem SPME-GC/MSD System

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, wird als weiteres  $K_{oc}$ -Bestimmungsverfahren die Batchmethode mit einem SPME-GC/MS-System verwendet. Die ausführliche Erläuterung der Batchmethode erfolgt in der Standardarbeitsanweisung (SOP) in Anlage A3.2.2. Die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten mit der Batchmethode basiert auf der Aufnahme von Sorptionsisothermen oder von der Bestimmung einzelner Sorptionsisothermenpunkte für einen Stoff.

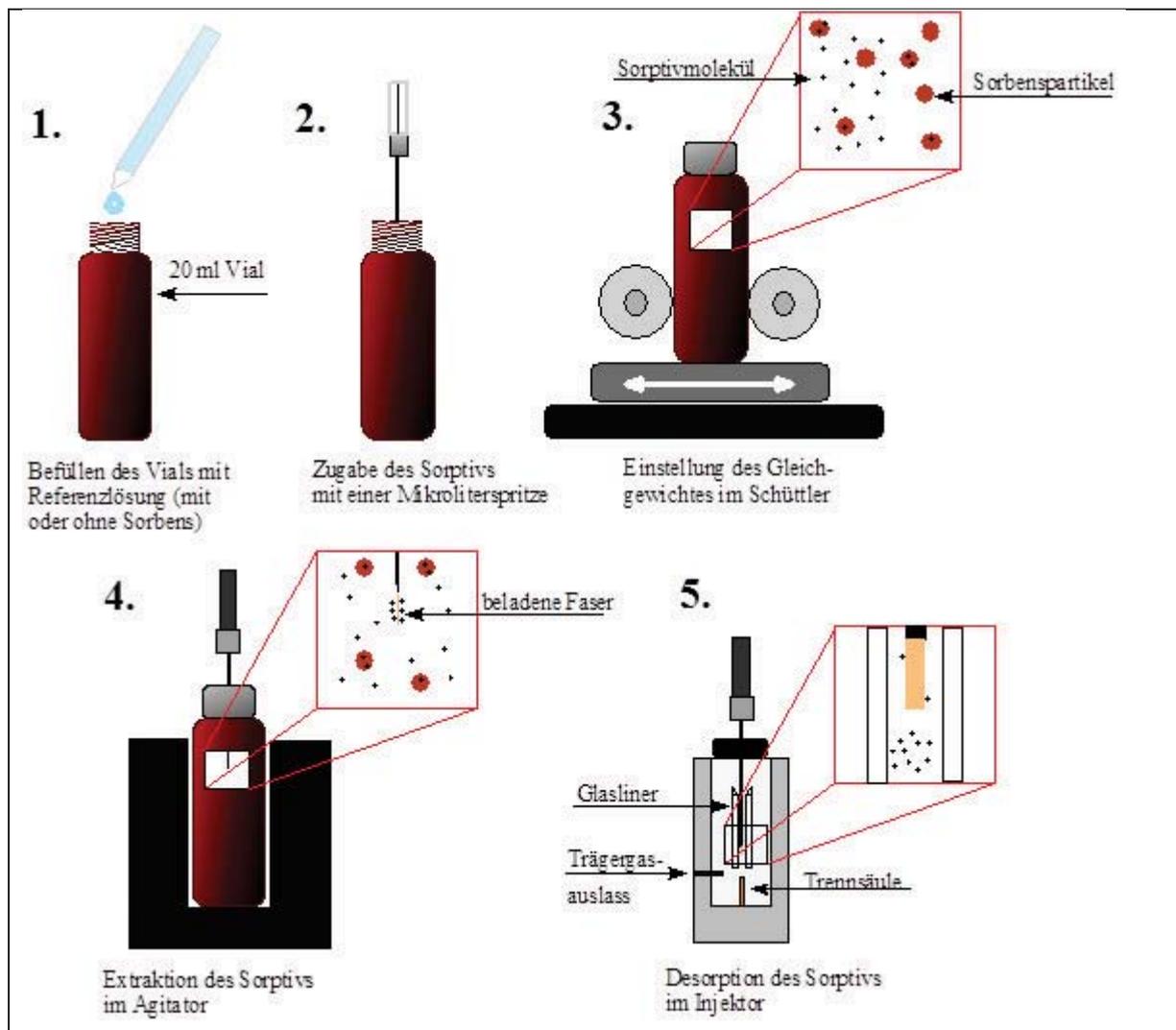


Abbildung 3.2.2.1 Methodik der Batchversuche [Rakete (2010)]

Für die Bestimmung der Sorptionsisothermen von Stoffen verschiedener Stoffklassen werden in Vorversuchen die Parameter Sorbensmenge, Extraktionszeit, Fasertyp und Gleichgewichtszeit festgelegt. In Abbildung 3.2.2.1 ist das Verfahren der Batchversuche schematisch dargestellt.

### 3.2.2.1 Vorversuche

#### Sorbensmenge

Für die Ermittlung des Sorptionskoeffizienten eines Stoffes besitzt die Sorbensmenge eine zentrale Bedeutung. Für die Auswertung der Sorptionsversuche benötigt man einen ausreichenden Unterschied zwischen Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase. In den Batchversuchen muss im Sorptiv-Sorbens-System ein Gleichgewicht vorliegen, welches im Kapitel Sorptionskinetik näher beschrieben wird.

Für die Verwendung der festgelegten Sorbensmenge als geeignete Masse in den Sorptionsversuchen sollte zur Verminderung der Auswertungsunsicherheit der Sorptionsgrad der organischen Stoffe in der wässrigen Phase zwischen 20 % und 80 % liegen. Die erste Abschätzung zur Verwendung der Menge an Sorbens basiert auf dem n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient. Für die Versuche wurden verschiedene Böden, Huminsäuren und Fulvosäuren eingesetzt. Die Menge an Sorbens variierte für die Sorptionsuntersuchungen je nach Stoff von 1 mg bis 50000 mg.

Für die Auswahl der Sorbensmenge werden in zwei von vier 10 mL oder 20 mL Vials mit einer Masse an Sorbens gefüllt. Weiterhin werden alle Vials mit der gleichen Konzentration des organischen Stoffs versetzt. Nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes eines Stoffes zwischen der wässrigen Phase und dem Sorbens wurde die Konzentration des organischen Stoffes in der wässrigen Phase ermittelt. Mit Hilfe der gespikten Ausgangskonzentration kann der Sorptionsgrad bestimmt werden.

#### Abreicherung durch die SPME-Faser

Für die Durchführung der Sorptionsversuche mit der Festphasenmikroextraktion werden abhängig vom organischen Stoff unterschiedliche SPME-Fasern eingesetzt. Unter Verwendung der Angaben der SPME-Faser-Hersteller können für die untersuchten Stoffklassen die geeigneten Fasertypen ermittelt werden. In Tabelle 3.2.2.1a sind die SPME-Fasertypen mit der Faserdicke und den geeigneten Stoffklassen aufgeführt.

Tabelle 3.2.2.1a SPME-Fasertyp und Anwendung [Supelco].

SPME-Fasertyp	Faserdicke in $\mu\text{m}$	Anwendung
Polydimethylsiloxan (PDMS)	7 $\mu\text{m}$	Non-polar high molecular weight compounds
	30 $\mu\text{m}$	Non-polar semi-volatiles
	100 $\mu\text{m}$	Volatiles
Polyacrylat (PA)	85 $\mu\text{m}$	Polar semi-volatiles
Polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB)	65 $\mu\text{m}$	Volatiles, amines and nitro-aromatic compounds

Nach der Wahl einer geeigneten SPME-Faser wurde für eine ausgewählte Anzahl an Stoffen die Extraktionszeit der SPME-Faser im Bereich von 5 min bis 30 min variiert. Für weitere Stoffe wurden anhand der ermittelten SPME-Extraktionszeiten und dem stoffspezifischen  $\log K_{ow}$  die Extraktionszeiten empirisch abgeschätzt. Zur Ermittlung einer geeigneten Extraktionszeit einer SPME-Faser wird die Abreicherung eines organischen Stoffs nach Vaes *et al.* 1997 festgelegt. Demnach sollte nach Vaes *et al.* 1997 die SPME-Faser weniger als 5 % der Sorptivkonzentration aus der wässrigen Phase entfernen, damit das Sorptionsgleichgewicht nicht gestört wird. Die Berechnung der Abreicherung erfolgt nach Gleichung 3.2.2.1a.

$$D = \frac{m_{RL}}{m_{abs}^0} \cdot 100 < 5 \% \quad (3.2.2.1a)$$

$D$  .... Abreicherung in Prozent

$m_{RL}$  .... extrahierte Masse des Stoffe aus der wässrigen Phase

$m_{abs}^0$  .... absolute Masse aus der Kalibrierung in Lösungsmittel

Die Verteilung des organischen Stoffs zwischen der Lösung und der Faser hängt unter anderem von der Polarität der Substanz, des Typs der SPME-Faser und der Extraktionszeit ab. Das verwendete Batchverfahren wird als dynamische Extraktion bezeichnet, da sich während der SPME-Extraktion das ganze Sorptionssystem (Vial mit Sorptiv, Sorbat und Sorbens) in Bewegung ist.

Sorptionskinetik

Die Ermittlung der Sorptionskinetik ist nötig, da sich der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  für dieses Verfahren auf ein Verteilungsgleichgewicht bezieht. Bei den Versuchen der Sorptionskinetik wird die Zeit ermittelt, die das Sorptiv benötigt, um das Gleichgewicht zwischen wässriger und Sorbensphase zu erreichen.

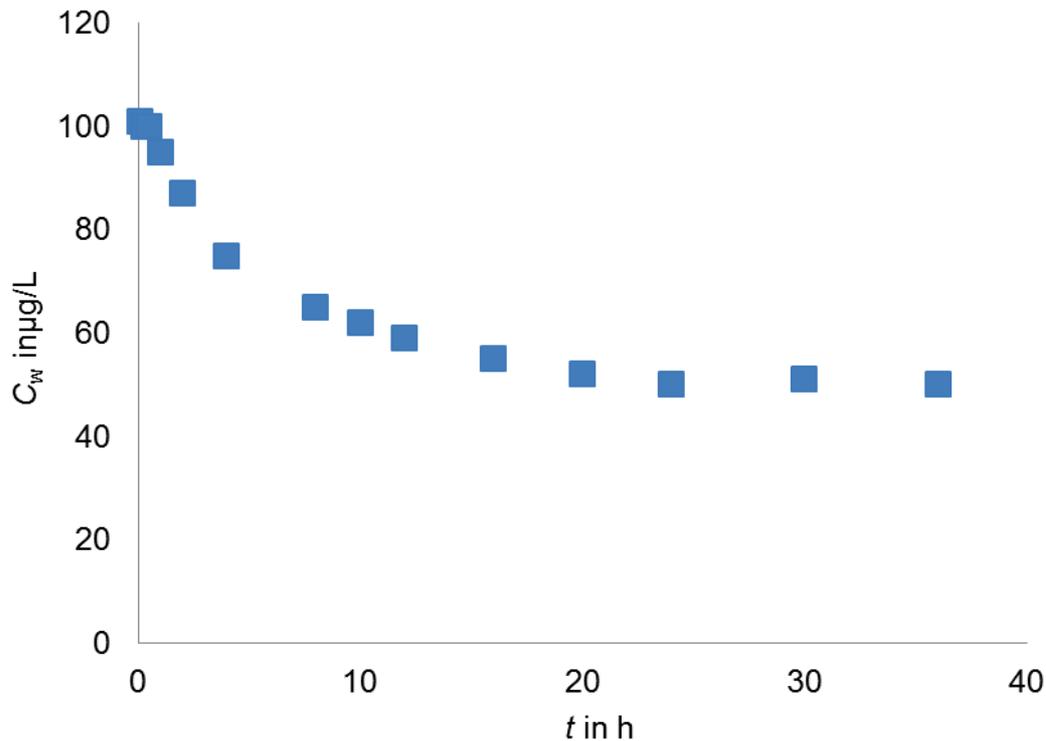


Abbildung 3.2.2.1a Darstellung einer Sorptionskinetik bis zur Gleichgewichtseinstellung.

Für die Aufnahme der Sorptionskinetik werden die ermittelten Parameter aus den Vorversuchen zur Bestimmung der Sorbensmenge und der Abreicherung verwendet. In Form einer Doppelbestimmung werden 10 mL oder 20 mL Vials mit einer definierten Menge an Sorbens und destillierten Wasser gefüllt, mit Sorptiv gespikt und nach einer definierten Zeit auf dem Schüttler (z.B.: 5 min, 30 min, 1 h, 8 h, 24 h, 36 h) die Konzentration des organischen Stoffs in der wässrigen Lösung ermittelt. Die ermittelte Gleichgewichtszeit aus Sorptionskinetikversuchen dient als Grundlage für die Bestimmung von Sorptionsisothermen und Sorptionsisothermenpunkten.

### 3.2.2.2 Ermittlung des Sorptionskoeffizienten $K_{oc}$

Bei der Anwendung eines Batchverfahrens werden die Sorptionskoeffizienten vorwiegend durch die Aufnahme von Sorptionsisothermen oder durch die Bestimmung von Sorptionsisothermenpunkten ermittelt [Georgi (1998)].

#### Sorptionsisothermen

##### Durchführung

Auf der Grundlage der Arbeit von Frau Dr. Anett Georgi aus dem Jahr 1998 wurden die Sorptionsversuche durchgeführt. Für die Bestimmung des Sorptionskoeffizientens werden Versuchsgefäße mit Referenzlösung hergestellt, welche einen Phosphat-Puffer, Natriumazid und Natriumchlorid enthalten. Zudem werden Humin- bzw. Fulvosäurelösungen mit gewünschter Menge an Sorbens eingewogen und in der Referenzlösung gelöst. Bei gesättigten Huminsäure-Lösungen wird das Sorbens unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades homogenisiert. Auch für Sorptionsversuche mit Böden und Sedimenten wird das Sorbens eingewogen und die Referenzlösung dazu gegeben. Die Menge an Sorbens ist von der untersuchten Substanz abhängig. In die Referenzlösungs-Versuchsgefäße und Sorbens-Versuchsgefäße (10 mL bzw. 20 mL) werden 50  $\mu$ L eines Standards in gespikt. Für die Aufnahme von Sorptionsisothermen müssen die gleichen Stoffkonzentrationen in den Sorbens- und Referenzlösungs-Vials zugegeben werden. Mit Hilfe der externen Kalibrierung kann die freie Konzentration des Stoffes in der wässrigen Phase bestimmt werden. Die Versuchsgefäße (Vials) mit Referenzlösung bzw. Referenzlösung + Sorbens werden über Nacht auf den Schüttler gestellt und das Gleichgewicht eingestellt. Des Weiteren wird die Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die quantitative Auswertung der Konzentrationsstufen der Sorptionsisotherme durch die externe Kalibrierung bestimmt. Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie des Fehlerintervalls erfolgt nach DIN 32645.

##### Auswertung

Die Konzentration in der wässrigen Phase  $c_{w,0}$  zu Versuchsbeginn wird benötigt, um die Beladung des Sorbens zu berechnen.

$$q_{s,GG} = \frac{V_w}{m_s} (c_{w,0} - c_{w,GG}) \quad (3.2.2.2a)$$

In der Gleichung 3.2.2.2a stellt  $q_{s,GG}$  die Beladung des Sorbens im Gleichgewicht,  $c_{w,0}$  die Ausgangskonzentration des Stoffes und  $c_{w,GG}$  die Konzentration des Stoffes im Gleichgewicht

dar. Das Volumen der wässrigen Phase wird durch  $V_w$  und die Masse des eingesetzten Sorbens durch  $m_s$  definiert. Durch das Einsetzen der bekannten Parameter wird die Gleichgewichtsbeladung des Sorbens mit dem untersuchten Stoff für jede Konzentrationsstufe ermittelt. Unter der Zuhilfenahme der Konzentration des Stoffes im Gleichgewicht ( $c_{w,GG}$ ) und der Gleichgewichtsbeladung des Sorbens mit dem untersuchten Stoff ( $q_{s,GG}$ ) wird eine Sorptionsisotherme grafisch erstellt. Die lineare Freundlich-Sorptionsisotherme beruht auf der empirischen Annahme, dass die Sorption nur an einer Schicht mit monolagigen Sorptionsplätzen stattfindet. Demnach kann die Gleichung 3.2.2.2b von Freundlich mit  $n = 1$  vereinfacht und der Verteilungskoeffizient  $K_d$  der Isotherme ermittelt werden.

$$q_s = X_s = K_d \cdot c_w^{1/n} \quad (3.2.2.2b)$$

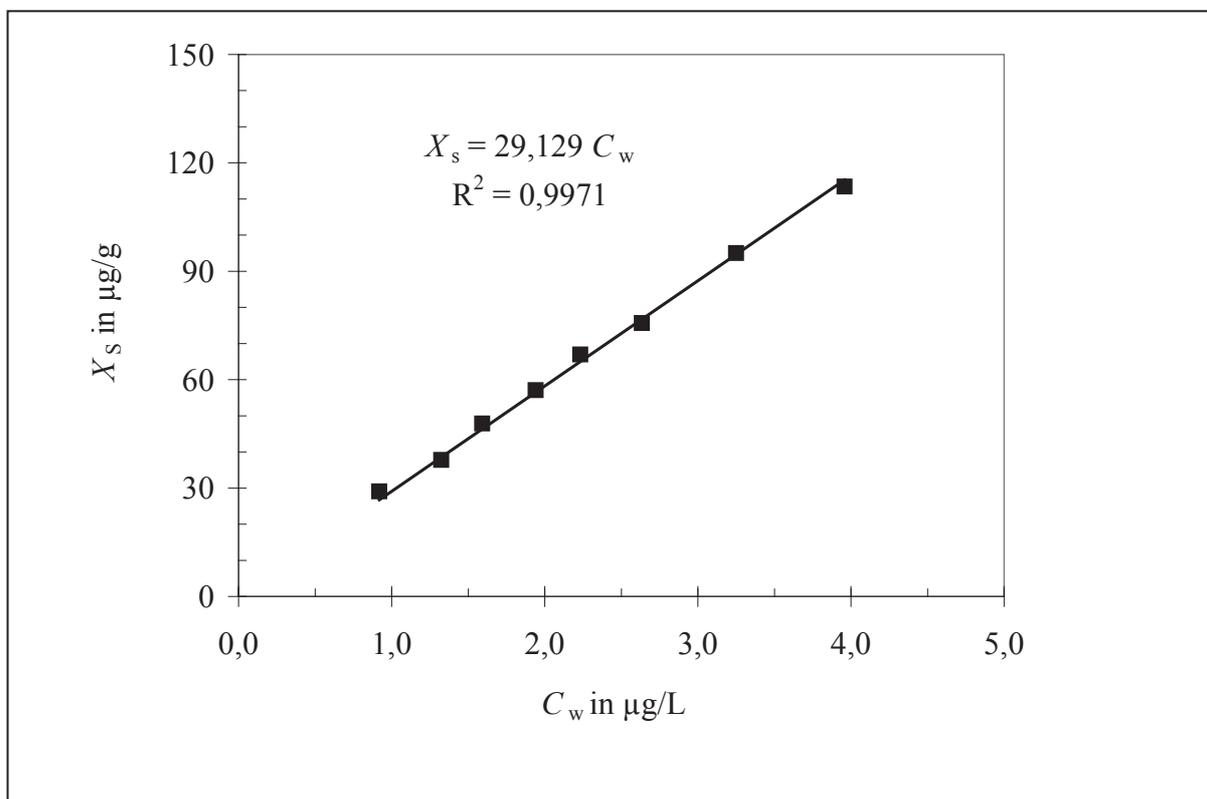


Abbildung 3.2.2.2a Lineare Sorptionsisotherme nach Freundlich.

Weiterhin muss darauf geachtet werden, dass die Konzentrationen der Isotherme oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, damit mit Hilfe dieser Werte eine quantitative Aussage gemacht werden kann. Die Abbildung 3.2.2.2a zeigt den Verlauf einer Sorptionsisotherme von N-Phenyl-2-Naphtylamin. Mit der Einführung einer linearen Trendlinie (durchgezogene Linie)

mit dem Schnittpunkt (0;0) werden die Isothermenparameter  $K_d$ , als Anstieg der Geraden, und dem Regressionskoeffizienten  $r^2$  bestimmt. Der Freundlich-Koeffizient  $n$  einer Isotherme wird durch die Logarithmierung der linearen Freundlich-Isotherme und durch umstellen der Gleichung 3.2.2.2c bestimmt.

$$\log q_s = \log K_d + 1/n \cdot \log c_w \quad (3.2.2.2c)$$

Liegt ein Freundlich-Koeffizient im linearen Bereich  $n = 0,95 \dots 1,05$  vor, kann davon ausgegangen werden, dass eine Linearität der Isotherme vorliegt. Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  wird in L/g ermittelt. Für die Bestimmung des auf den organischen Kohlenstoffanteil normierten Sorptionskoeffizienten wird der  $K_d$  in L/kg umgerechnet und mit dem Anteil an organischen Kohlenstoff  $f_{oc}$  nach der Gleichung 3.2.2.2.1d der  $K_{oc}$ -Wert ermittelt.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (3.2.2.2d)$$

Die Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  werden für eine verbesserte Vergleichbarkeit des Sorptionverhaltens eines Stoffes vorwiegend logarithmiert dargestellt, da für eine verbesserte Überschaubarkeit und das für die Mehrzahl an Zusammenhängen mit anderen Parametern (z. B.:  $\log K_{ow}$ ) eine logarithmierte Form benötigt wird.

### **Sorptionsisothermenpunkte einzelner Konzentrationsstufen**

#### Durchführung

Die Ermittlung der Sorptionskoeffizienten durch die Bestimmung von Sorptionspunkten basiert auf der gleichen experimentellen Verfahrensweise wie die Aufnahme von Sorptionsisothermen. Zur Bestimmung werden nur einzelne Konzentrationsstufen verwendet. Des Weiteren wird die Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die quantitative Auswertung der Konzentrationsstufen der Sorptionsisotherme durch die externe Kalibrierung bestimmt. Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie des Fehlerintervalls erfolgt nach DIN 32645.

#### Auswertung

Der Unterschied zur Aufnahme einer Sorptionsisotherme besteht darin, dass die Sorptionskoeffizienten bei einzelnen Konzentrationsstufen ermittelt werden. Mit Hilfe der Gleichung 3.2.2.2e kann der Sorptionskoeffizient bestimmt werden. Die Herleitung der Gleichungen 3.2.2.2e und 3.2.2.2f ist im Anhang 3.2.2.2 beschrieben.

$$K_{oc} = \left( \frac{c_{\text{Stoff ohne Sorbens}} - c_{\text{Stoff mit Sorbens}}}{c_{\text{Stoff ohne Sorbens}}} \right) \cdot \frac{1}{c_{\text{Sorbens}} \cdot f_{oc}} \quad (3.2.2.2e)$$

Für die Ermittlung des  $K_{oc}$  ist die gelöste Masse des eingesetzten Sorbens (z.B.: Fulvo- und Huminsäure) im wässrigen Medium ( $c_{\text{sorbens}}$ ) und der organische Kohlenstoffanteil ( $f_{oc}$ ) des Sorbens notwendig.

Weiterhin wird die Konzentration eines Stoffes in wässriger Referenzlösung mit Sorbens ( $c_{\text{Stoff mit Sorbens}}$ ) und ohne Sorbens ( $c_{\text{Stoff ohne Sorbens}}$ ) im Gleichgewicht bestimmt.

Für die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten von sehr flüchtigen und sehr polaren Stoffen ist eine vermehrte Menge an Sorbens notwendig. Für die Sorptionsmatrizes Fulvo- und Huminsäure hat das zur Folge, dass eine gesättigte Fulvo- und Huminsäurelösung vorliegt und eine Extraktion eines Stoffes aus der „wässrigen Phase“ ohne Verschleppung von Sorbens nur bedingt möglich ist.

Aus diesem Grund wird die Extraktion des Stoffes aus der gasförmigen Phase durchgeführt.

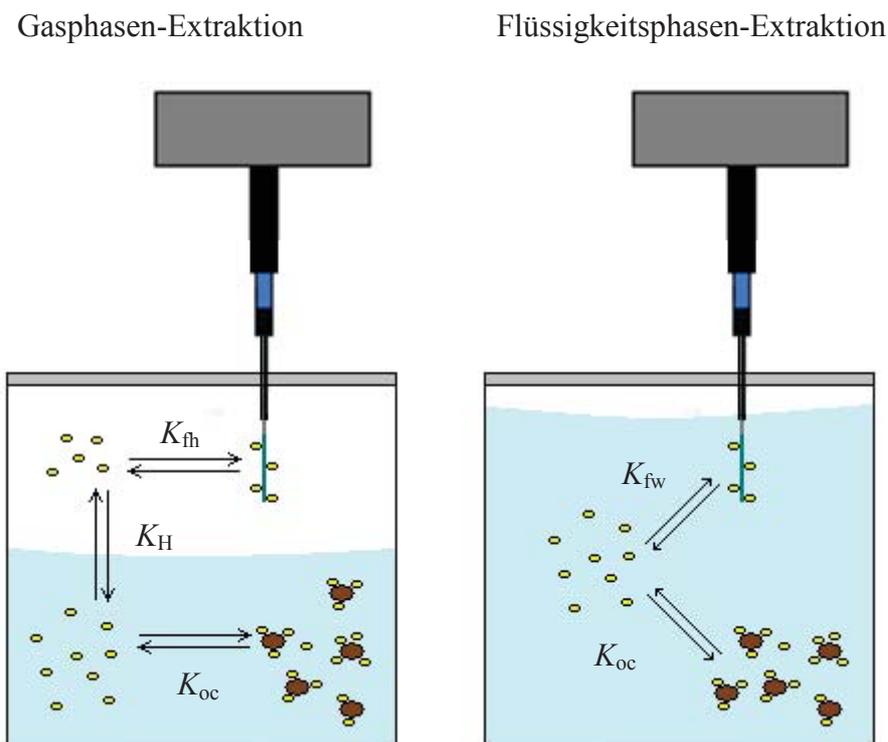


Abb. 3.2.2.2b SPME-Extraktion-Modi.

Die Abbildung 3.2.2.2b zeigt für einen Stoff die verschiedenen Verteilungskoeffizienten zwischen zwei Phasen. Während bei Flüssigkeitsphasen-Extraktion der Verteilungskoeffizient eines Stoffes zwischen wässriger Phase und Faser ( $K_{fw}$ ) keine signifikante Bedeutung besitzt,

müssen bei der Gasphasen-Extraktion die Verteilungskoeffizienten eines Stoffe zwischen Faser und Gasphase ( $K_{fh}$ ) und Gasphase und Wasser ( $K_H$ ) berücksichtigt werden.

$$K_{oc} = \left( \frac{c_{\text{Stoff ohne Sorbens}} - c_{\text{Stoff mit Sorbens}}}{c_{\text{Stoff ohne Sorbens}}} \right) \cdot \frac{1}{c_{\text{Sorbens}} \cdot f_{oc}} \cdot \left( \frac{K_{fh} \cdot V_f + K_H \cdot V_{\text{gas}}}{V_w} + 1 \right) \quad (3.2.2.2.f)$$

Die Gleichung 3.2.2.2f wurde durch den Term mit den Verteilungskoeffizienten und dazugehörigen Volumina ergänzt. Das Volumen der Faser ( $V_f$ ), das Volumen der Gasphase ( $V_{\text{gas}}$ ) und das Volumen der wässrigen Phase ( $V_w$ ) müssen in die  $K_{oc}$ -Berechnung mit einbezogen werden.

### 3.2.3 Weitere Methoden

In diesem Kapitel werden weitere Methoden aufgeführt, die im Rahmen der Arbeit zur Charakterisierung der Modellstoffe oder Sorbensmaterialien angewendet wurden.

#### 3.2.3.1 Bestimmung des gesamtorganischen Kohlenstoffgehalt (TOC)

Die Proben wurden mit dem RC-412 von LECO (Mönchengladbach, Deutschland) von Frau Sonntag aus dem Department Monitoring- und Erkundungstechnologien bestimmt. Bei dieser Elementanalyse handelt es sich um eine Verbrennungsmethode, welche in 2 Verbrennungsphasen durchgeführt wird. Die erste Phase umfasst den Temperaturbereich von 200 °C – 530 °C, in der hauptsächlich der organische Kohlenstoff (total organic carbon, TOC) verbrannt wird. In der zweiten Phase wird der anorganische Kohlenstoff (total inorganic carbon, TIC) im Temperaturbereich von 530 °C - 800 °C verdampft. Die Summe beider Gehalte gibt den gesamten Kohlenstoffgehalt der Probe wieder.

#### 3.2.3.2 Bestimmung von UV/VIS-Spektren

Die Messung des Absorptionsmaximums der untersuchten Stoffe wurde am Spectra Max Plus 384 und am Spectra Max M2 von Molecular Devices (Sunnyvale, USA) durchgeführt. Die Spektrenaufnahme erfolgte mit einer Schrittweite von 1 nm im Bereich von 200 nm – 450 nm. Die Proben wurden unter den gleichen Bedingungen, wie die Flüssigkeitschromatographie-Proben, hergestellt und in Präzision Küvetten aus Quarzglas Suprasil von Hellma (Müllheim, Deutschland) mit einem Durchmesser von 1 cm überführt.

### 3.3 Weitere Messgeräte

Für die Durchführung der experimentellen Arbeiten wurden die folgenden Messgeräte verwendet:

Tabelle 3.3.1 Weitere Messgeräte.

Gerät, Typ	Hersteller
pH- Meter	Firma Schott
Analysenwaage AG 245	Mettler/Toledo
Analysenwaage JL-200	Chyo
Ultraschallbad Transsonic TS 540	Elma
Leitfähigkeitsmessgerät LF 196	WTW – (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten)
Bidestillen, 2102/2104	GFL - (Gesellschaft für Labortechnik)

### 3.4 Programme

Die im Rahmen der Doktorarbeit verwendeten Programme sind in der Tabelle 3.4.1 aufgeführt. Für die Berechnung der  $pK_s$ -Werte der organischen Säuren und Basen wurden die Programme ACD/Labs 12.0 und SPARC verwendet. Der *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient wurde für Stoffe ohne experimentellen  $K_{ow}$  mittels KOWwin ermittelt. Mit Hilfe des Programms ChemProp vom UFZ-Department Ökologische Chemie wurden weitere stoffspezifischen Parametern bestimmt (z.B.: Abraham-Deskriptoren). STATISTICA diente zur Durchführung von multiplen Regressionen und deren statistischen Beurteilungen.

Tabelle 3.4.1 Verwendete Programme.

Programm	Version
Advanced Chemistry Development ACD/Labs 12.0	Version 12.01
Chemprop	Version 6.3
KOWWIN (EPISUITE)	Version 1.67 (Version 3.20)
SPARC	Version 4.50
STATISTICA	Version 10.00 bis 12.00

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Kommerzielle HPLC-Säulenmaterialien als Sensoren der Sorption

In diesem Kapitel der Arbeit wird das Sorptionsverhalten von organischen Stoffen gegenüber kommerziell erhältlichen stationären HPLC-Phasen untersucht. Die Diol-, Amino- und Cyanophasen sind durch ihre jeweilige funktionelle Gruppe (Hydroxyl-, Amino- und hydrophobe Gruppen) charakterisiert und kommen als strukturelle Einheit in natürlichen organischen Bestandteilen vor. Die funktionellen Gruppen der HPLC-Phasen können Wechselwirkungen eingehen, welche das Sorptionsverhalten in der Umwelt wiedergeben. Im Rahmen der Arbeit wurde die indirekte Methode zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  (OECD-Richtlinie 121) angewendet und die Kalibrierung mit Stoffen aus unterschiedlichen Stoffklassen erweitert. Weiterhin wurden für die untersuchten Substanzen die Kapazitätsfaktoren der Diol- und Amin-Phase in die Kalibrierung implementiert, um die Komplexität des Sorptionsprozesses besser zu erfassen.

#### 4.1.1 Erweiterung der Kalibriermethode der OECD Richtlinie 121

Im Rahmen der Erweiterung des Satzes an Kalibriersubstanzen der OECD Richtlinie 121 für eine stoffklassenübergreifende Kalibrierung wurden 22 Substanzen aus 10 Stoffklassen eingesetzt. Der Stoffdatensatz beinhaltet sieben Referenzsubstanzen aus dem Kalibrierdatensatz der OECD Richtlinie 121. Die sieben Referenzsubstanzen sind Phenol, Anilin, Atrazine, Triadimenol, Naphthalen, Pyrazophos, Phenanthren und umfassen mit 1,32 bis 4,09 einen  $K_{oc}$ -Kalibrierbereich von ca. 3 logarithmischen Einheiten. Der Kalibrierdatensatz wurde durch Carbonsäuren, aliphatische Amine, alkylierte Benzene, aromatische Alkohole und weitere Aromaten und Pestizide erweitert.

In Abbildung 4.1.1.1 ist für die 22 Kalibriersubstanzen der Sorptionskoeffizient ( $\log K_{oc}$ ) gegen den Kapazitätsfaktor ( $\log k_{CN}$ ) der Cyanopropyl-Phase nach dem Kalibrierungsverfahren der OECD Richtlinie 121 aufgetragen. Die sieben Kalibriersubstanzen, welche aus der OECD Richtlinie 121 eingesetzt werden, sind in Abbildung 4.1.1.1 als schwarze Datenpunkte gekennzeichnet und liegen im linearen Kalibrierbereich. Die weiteren Kalibriersubstanzen, die mit weißen Datenpunkten gekennzeichnet sind, besitzen in Teilen der  $K_{oc}$ -Wertebereiche eine große Streuung an Kapazitätsfaktoren.

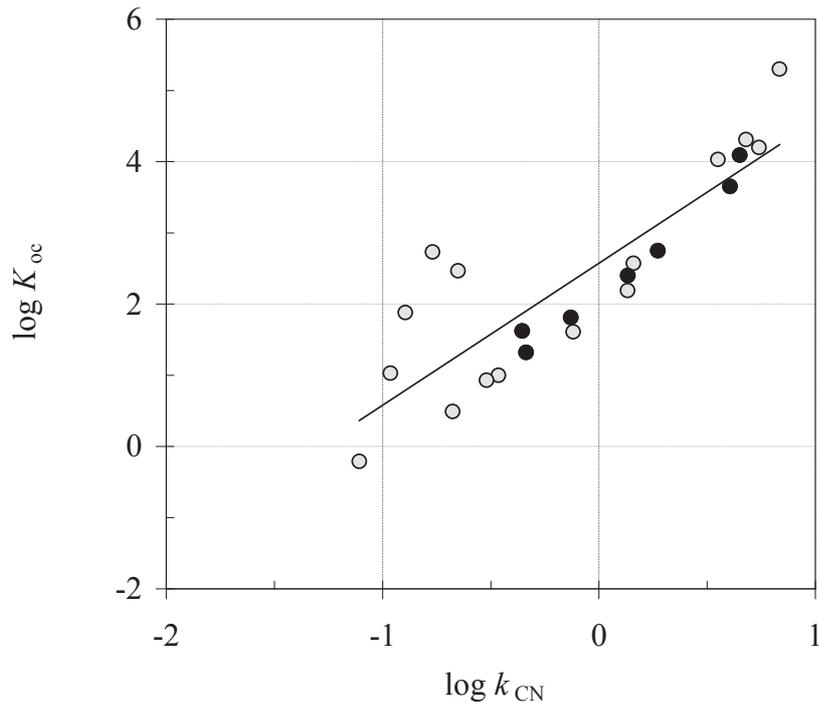


Abb. 4.1.1.1 Kalibrierung  $\log K_{oc}$  gegen  $\log k_{CN}$  für 22 Referenzsubstanzen.

Während die Kalibriersubstanzen mit vorwiegend hydrophoben Domänen in einem linearen Bereich liegen, weisen die Amine und Carbonsäuren zu kleine Kapazitätsfaktoren gegenüber dem Sorptionskoeffizienten auf. Diese Ergebnisse bestätigten die Erkenntnisse von Szabo et al. (1994, 1999) und der OECD 121, dass nur für neutrale Stoffe mit vorwiegend hydrophoben Wechselwirkungen das Sorptionsverhalten mit der Cyanopropyl-Phase gut charakterisiert werden kann. Stoffe mit vorwiegend polaren und ionischen Domänen können mit diesem einfachen Modell in ihrem Sorptionsverhalten nur unzureichend beschrieben werden. Die Streuung der 22 Kalibriersubstanzen für die Cyanopropyl-Phase liefert mit  $r^2 = 0,74$  einen unzureichenden Korrelationskoeffizienten (Gleichung 4.1.1.1).

$$\log K_{oc} = 1,99 (\pm 0,26) \cdot \log k_{CN} + 2,57 (\pm 0,16) \quad (4.1.1.1)$$

$$n = 22, r^2 = 0,74, q^2_{LOO} = 0,68, s = 0,73, F(1,20) = 58,100$$

Für eine verbesserte Beschreibung der Komplexität an Wechselwirkungen bei dem Sorptionsprozess wurden für den Kalibrierdatensatz die Kapazitätsfaktoren weitere Phasen ermittelt. Die Kapazitätsfaktoren der Diol-Phase ( $k_{OH}$ ) und der Amino-Phase ( $k_{NH}$ ) wurde zu den Kapazitätsfaktoren der Cyanopropyl-Säule addiert und als logarithmierte Summe gegen den Sorptionskoeffizienten  $\log K_{oc}$  aufgetragen.

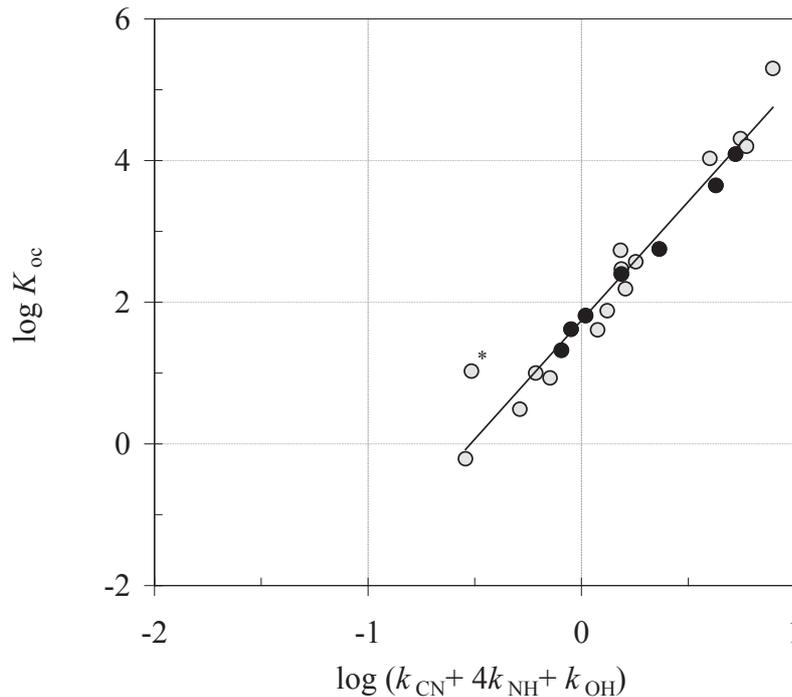


Abb. 4.1.1.2 Kalibrierung der 22 Referenzsubstanzen mit Berücksichtigung der Amin- und Diolphase.

Die Gleichung 4.1.1.2 zeigt durch die Berücksichtigung von polaren Wechselwirkungen eine signifikante Verbesserung der linearen Regression ( $r^2 = 0,87$ ).

$$\log K_{oc} = 2,66 (\pm 0,23) \cdot \log (k_{CN} + k_{NH} + k_{OH}) + 2,20 (\pm 0,11) \quad (4.1.1.2)$$

$$n = 22, r^2 = 0,87, q^2_{LOO} = 0,84, s = 0,52, F(1,20) = 133,28$$

$$\log K_{oc} = 3,35 (\pm 0,17) \cdot \log (k_{CN} + 4 \cdot k_{NH} + k_{OH}) + 1,74 (\pm 0,08) \quad (4.1.1.3)$$

$$n = 22, r^2 = 0,95, q^2_{LOO} = 0,93, s = 0,33, F(1,20) = 369,62$$

Durch eine empirische Annahme, dass der Kapazitätsfaktor  $k_{NH}$  vierfach in die Summe eingeht, wurde nochmals eine Erhöhung des Regressionskoeffizienten für die lineare Kalibrierung mit den 22 Kalibriersubstanzen ( $r^2 = 0,95$ , Gleichung 4.1.1.3) erreicht. Mit verbesserten Modellen (Gleichung 4.1.1.1 bis 4.1.1.3) verkleinert sich der Unterschied zwischen dem Trend der Regression von experimentellen und berechneten Werten ( $r^2$ ) und den absoluten Werten einer Regression ( $q^2$ ). Der geringe Unterschied zwischen  $r^2$  und  $q^2$  ist ein Merkmal für ein valides Modell.

Die Abbildung 4.1.1.2 zeigt für die 22 Kalibriersubstanzen im  $\log K_{oc}$ -Bereich von -0,21 bis 5,30 einen linearen Verlauf. Die Propansäure, welche mit einem Stern in Abbildung 4.1.1.2 gekennzeichnet ist, besitzt als einziger Stoff einen Datenwert, der mit zirka 0,5 log-Einheiten weiter entfernt von der linearen Regressionsgeraden liegt. Die empirische Annahme der Kapazitätsfaktorensumme der Gleichung 4.1.1.5 zeigt durch die Berücksichtigung von Wechselwirkungen von polaren Stoffen mit polaren Phasen, dass die Beschreibung der Komplexität des Sorptionsprozesses durch weitere Stoffklassen unter OECD-Bedingungen verbessert wird.

Die Berücksichtigung polarer Wechselwirkungen durch die Amino- und Diol-Phasen ermöglicht eine Kalibrierung zusätzlicher polarer Stoffe. Dieser erweiterte Kalibrierdatensatz lässt somit die  $K_{oc}$ -Bestimmung von polaren Stoffen mit unterschiedlichen funktionellen Klassen (z.B.: Amine, Alkohole, organische Säuren) zu. Der Vorteil der summarischen Kapazitätsfaktoren-Methode ist, dass mit diesem Verfahren die Anzahl an bestimmdbaren Substanzklassen deutlich erhöht werden und der Kalibrierdatensatz erweitert werden konnte.

Für die Untersuchung von umweltrelevanten Stoffklassen ist zu prüfen, ob sich diese Stoffe im erweiterten Kalibrierdatensatz befinden oder eine Anpassung der Kalibrierung durchgeführt werden muss.

Durch die Erweiterung der Kalibrierung müssen für alle Substanzen die Kapazitätsfaktoren der drei stationären Phasen ermittelt werden. Dies bedeutet einen größeren finanziellen und zeitlichen Aufwand für die  $K_{oc}$ -Bestimmung. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist es, dass für die Stoffe, die in die Kalibrierung aufgenommen werden sollen, valide Referenzwerte des Sorptionskoeffizienten vorliegen müssen. In der Gesamtheit der Methodenbetrachtung liefert das Verfahren verlässliche experimentelle Daten und ist gegenüber der Batchmethode für eine Vielzahl an Stoffe weniger zeitaufwendig. Über die Anwendung des Verfahrens entscheidet demnach der wirtschaftliche Aspekt.

### 4.1.2 Zusammenfassung

Der Vorteil dieser Bestimmungsmethode ist, dass der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  unter umweltrelevanten Versuchsbedingungen ermittelt wurde und weitere Parameter wie zum Beispiel die pH-Wert-Abhängigkeit untersucht werden kann. Aufgrund einer kommerziell erhältlichen stationären Phase ist eine hohe Reproduzierbarkeit des Verfahrens gegeben. Ein großer Nachteil der Bestimmungsmethode ist die einfache Struktur der Sorbensmatrizes, welche die Komplexität der Umwelt- bzw. Bodenmatrix nur unzureichend abbilden. Auch die

---

intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Stoff und Sorbens werden in diesem Ansatz nicht berücksichtigt. Die Anwendung des Verfahrens ist für hydrophobe Stoffe ( $\log K_{oc} < 5$ ) begrenzt, da ein Analysenlauf des Stoffes maximal 10 Stunden dauert. In der Summe ist die Bestimmung der Kapazitätsfaktoren mit den drei unterschiedlichen HPLC-Säulen zeitaufwendiger, als wenn nur ein Sorbensmaterial eingesetzt wird. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Versuchsreihen ein Sorbens gesucht, welches die natürlichen Sorptionsprozesse besser repräsentiert.

## 4.2 Batchversuche

Für die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  werden Batchversuche durchgeführt, welche auf der Grundlage eines verifizierten Analysenverfahrens beruhen. Für die Ermittlung der Sorptionsisothermen werden verschiedene Versuchsparmeter für unterschiedliche Stoffe ermittelt und mit der Literatur verglichen.

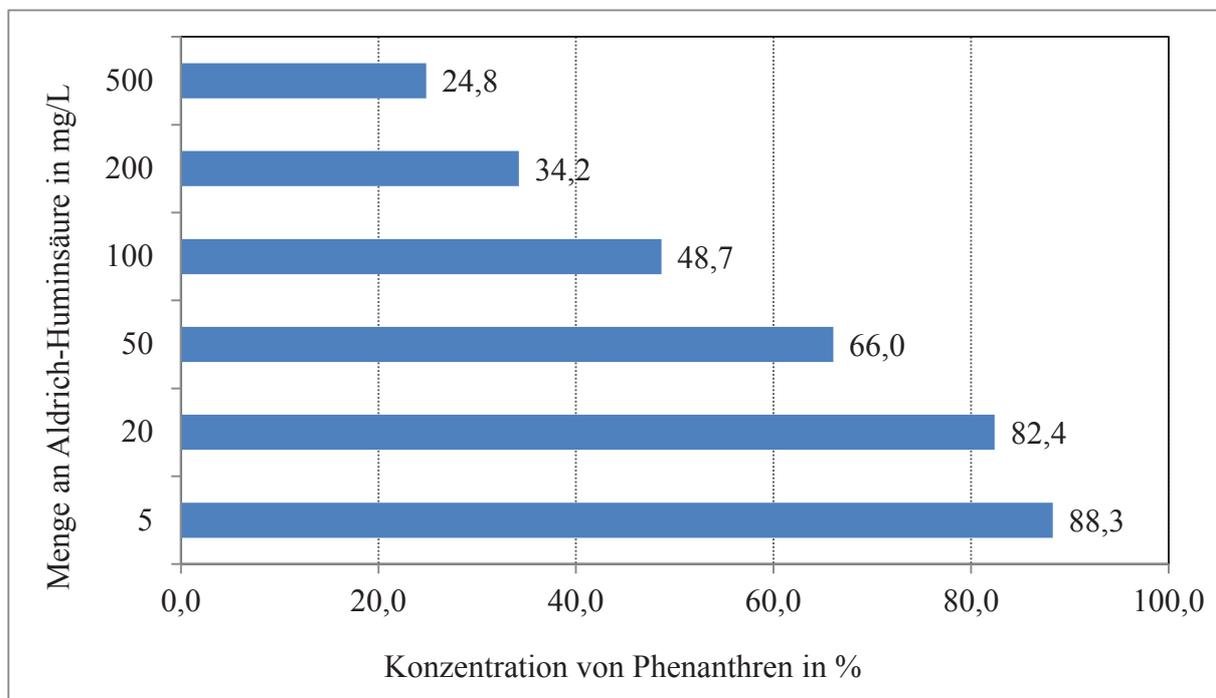
### 4.2.1 Versuchsparmeter zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten

Die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten beruht auf der Erstellung von Sorptionsisothermen. Für die Aufnahme der Sorptionsisothermen müssen stoffspezifische Versuchsparmeter bestimmt werden. Die Grundlage der Versuchsparmeter bilden die Sorbensmenge, die Abreicherung durch die SPME-Faser und die Sorptionskinetik.

#### 4.2.1.1 Sorbensmenge für die Sorptionsversuche

Wie bereits im Kapitel 3.2.2.1 beschrieben, ist eine definierte Menge an Sorbens für die Sorptionsversuche von grundlegender Bedeutung. Für die Durchführung der Sorptionsversuche wurden in Abhängigkeit vom Sorptionsvermögen eines Stoffes, die Sorbensmenge im Bereich von 50 mg bis 10000 mg eingesetzt. In Abbildung 4.2.1.1a wird für

Abb. 4.2.1.1a Verschiedene Mengen an Aldrich-Huminsäure für Phenanthren.



Phenanthren die Konzentration in der wässrigen Phase gegenüber verschiedener Mengen an Aldrich-Huminsäure dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Konzentration von Phenanthren

in der wässrigen Phase mit steigender Sorbensmenge abnimmt. Während mit einer Sorbensmenge von 5 mg noch 88 % des Phenanthrens in Lösung vorliegt, sind bei einer Sorbensmenge von 500 mg Aldrich-Huminsäure noch 25 % des polyaromatischen Kohlenwasserstoffs in der wässrigen Phase vorhanden. Für die Durchführung weiterer Sorptionsversuche mit Phenanthren und der Aldrich-Huminsäure wurde eine Sorbensmenge von 100 mg verwendet. Mit 100 mg Aldrich Huminsäure wurde eine Sorptionsrate von 51 % erreicht, die für die Batchgefäße mit Sorbens ein ausreichendes Signal der Konzentration in der wässrigen Phase bedeuten. Weiterhin ermöglicht ein signifikanter Unterschied zwischen der Konzentration von Phenanthren in der wässrigen Phase ohne Sorbens und mit Sorbens die Erstellung einer Sorptionsisotherme mit geringer Unsicherheit der Messwerte. In Tabelle 4.2.1.1a sind für ausgewählte organische Stoffe die ermittelten Mengen an Aldrich-Huminsäure, der SPME-Fasertyp, die Sorptionsraten und der  $\log K_{ow}$  aufgeführt.

Tab. 4.2.1.1a Verschiedene Mengen an Aldrich-Huminsäure.

Stoff	Sorbensmenge in mg <sup>1</sup>	Fasertyp	Sorptionsrate	$\log K_{ow}$ <sup>2</sup>
Heptan-2-on	20.000...50.000	PDMS 7 $\mu$ m	10 % - 27 %	1,73
2-Nitrotoluol	50.000	PDMS 7 $\mu$ m	52 % - 75 %	2,36
Terbuthylazin <sup>3</sup>	1500	PDMS 7 $\mu$ m	44 % -65 %	2,69
n-Octanol	20.000	PDMS 7 $\mu$ m	71 % - 86 %	2,81
Tetrachlorethen	20.000	PDMS 7 $\mu$ m	45 % - 69 %	2,97
1-Brompentan	10.000-20.000	PDMS 7 $\mu$ m	30 % - 65 %	3,14
2,6-Dichlortoluol	20.000...50.000	PDMS 7 $\mu$ m	85 % - 92 %	3,83
Diphenylether	5.000	PDMS 7 $\mu$ m	79 % - 87 %	4,05
Fluoren	200...500	PDMS 7 $\mu$ m	41 % – 81 %	4,02
Phenanthren	100	PDMS 7 $\mu$ m	50 % – 55 %	4,35
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol <sup>4</sup>	10	PDMS 7 $\mu$ m	25 % - 40 %	4,57

<sup>1</sup> Sorbensmenge bezogen auf einen Liter Wasser. <sup>2</sup> KOWWIN v1.67 <sup>3</sup> Rakete (2010) <sup>4</sup> Weber (2009)

Aus Tabelle 4.2.1.1a wird ersichtlich, dass für die Stoffe mit zunehmenden  $\log K_{ow}$  eine geringere Sorbensmenge für die Sorptionsversuche notwendig ist. In der Regel werden die Sorptionskoeffizienten mit Sorptionsraten zwischen 20 % und 80 % eines Stoffes ermittelt. Sorptionsversuche mit weiteren Sorbentien werden in Anlehnung an die beschriebenen Sorptionsversuche durchgeführt.

#### 4.2.1.2 Abreicherung und Extraktionszeit der SPME-Faser

In den Batchversuchen mit der Festphasenmikroextraktion (SPME) wird die SPME-Faser als Extraktionsmedium eingesetzt. Um eine ausreichende Menge eines organischen Stoffs mit einem GC/MS-System zu detektieren, müssen abhängig von den organischen Substanzen unterschiedliche Fasermaterialien eingesetzt werden. Die verwendeten SPME-Fasern wurden stoffklassenspezifisch nach der Supelco-Anwendungstabelle ausgewählt. In der Tabelle 3.2.2.1 im Kapitel Material und Methoden sind die SPME-Fasern mit einer Beschreibung aufgeführt. Zur Durchführung von den Sorptionsversuchen wurden vorwiegend die PDMS-Fasern verwendet. Für die Batchversuche gilt die Bedingung, dass das Gleichgewicht eines Stoffes zwischen wässriger Phase und Sorbensphase nicht gestört werden soll. Demnach darf die SPME-Faser nur einen bestimmten Anteil der Sorptivkonzentration aus der wässrigen Phase entfernen. Dieser Anteil der Abreicherung ( $D$ ) sollte 5 Prozent der Konzentration der wässrigen Phase nicht übersteigen [Vaes et al. (1997)]. Die Menge eines Stoffes, welche durch die SPME-Faser aus der wässrigen Lösung extrahiert wird, hängt unter anderem von der Polarität der Substanz, des SPME-Fasertyps und der Extraktionszeit ab.

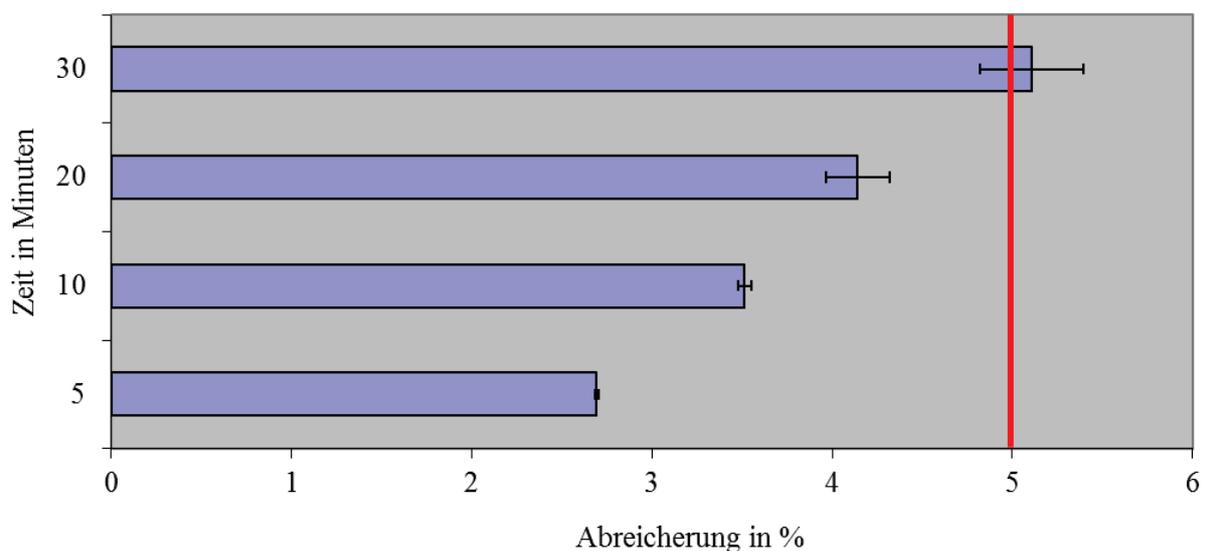


Abb. 4.2.1.2a Abreicherung von Phenanthren durch 30 µm PDMS-Faser.

In Abbildung 4.2.1.2a ist die Abreicherung von Phenanthren aus der wässrigen Phase in Abhängigkeit von der Extraktionszeit dargestellt. Aus Abbildung 4.2.1.2a wird ersichtlich, dass mit zunehmender Extraktionszeit sich die Abreicherung erhöht und nach 30 Minuten Extraktionszeit die Grenze der Abreicherung von 5 Prozent mit der 30 µm PDMS-Faser überschritten wird. Damit die Abreicherung die 5 % Prozent nicht überschreitet, wurde in

meinen Sorptionsversuchen eine Extraktionszeit von maximal 10 Minuten und eine PDMS-Faser mit einer Schichtdicke von 7  $\mu\text{m}$  verwendet. Es ist davon auszugehen, dass die hydrophoben aromatischen Kohlenwasserstoffe die höchste Affinität zur Sorption an der PDMS-Faser unter den ausgewählten Stoffen besitzen. In Tabelle 4.2.1.2a sind aus verschiedenen Arbeiten ausgewählte hydrophobe organische Stoffe mit den Extraktionszeiten zwischen 5 min und 30 min und einer Abreicherung kleiner 5 Prozent aufgeführt.

Tab. 4.2.1.2a Extraktionszeiten und Abreicherung von hydrophoben organischen Stoffen.

Stoff	Extraktionszeit	Fasertyp	Abreicherung in %	$\log K_{ow}$ <sup>1</sup>
n-Butylbenzol <sup>2</sup>	5 min	PDMS 100 $\mu\text{m}$	0,6 – 0,8	4,01
n-Pentylbenzol <sup>2</sup>	5 min	PDMS 100 $\mu\text{m}$	0,7 – 1,2	4,50
Phenanthren	10 min	PDMS 7 $\mu\text{m}$ / 30 $\mu\text{m}$	0,9 - 3,2	4,53
Pyren <sup>3</sup>	10 min	PDMS 7 $\mu\text{m}$	2,8 - 3,4	4,93
Brombenzol <sup>2</sup>	30 min	PDMS 100 $\mu\text{m}$	1,4 - 2,8	2,88
n-Nonan <sup>2</sup>	30 min	PDMS 100 $\mu\text{m}$	0,5 – 0,8	4,37

<sup>1</sup> KOWWIN v1.67; <sup>2</sup> Diplomarbeit Vogler (2008); <sup>3</sup> Diplomarbeit Weber (2009)

Die unpolaren organischen Stoffe sorbieren stärker an der Faser als polarere Stoffe. Aus diesem Grund können die ermittelten Extraktionszeiten der hydrophoben Stoffes auf weniger hydrophobe Stoffe übernommen werden.

### 4.2.1.3 Sorptionskinetik

Wie bereits im Kapitel 3.2.2 und in der Anlage A3.2.2 beschrieben, dient die Bestimmung der Sorptionskinetik als Grundlage für die Aufnahme von Sorptionsisothermen. Im Rahmen meiner Dissertation und der betreuten Diplomanden wurde der Sorptionskoeffizient für 20 organische Stoffe ermittelt. In Tabelle 4.2.1.3a sind die Gleichgewichtszeiten von 9 ausgewählten Stoffen für verschiedene Matrizes mit einem  $K_{ow}$ -Bereich von 2,73 bis 5,16 aufgeführt.

Tab. 4.2.1.3a Gleichgewichtszeiten ausgewählter organischer Stoffe.

Stoff	Sorbens	Gleichgewichtszeit	Sorbensmenge	log $K_{ow}$
Phenanthren	ALHS	6 h	200 mg	4,53
Toluol	ALHS	5 h <sup>[1]</sup>	20000 mg <sup>[1]*</sup>	2,73
n-Pentylbenzol	ALHS	5 h <sup>[1]</sup>	250 mg <sup>[1]*</sup>	4,90
Anthracen	ALHS	16 h <sup>[2]</sup>	30 mg <sup>[2]*</sup>	4,45
Anthracen	Eliott-Fulvosäure	< 0,5 h <sup>[2]</sup>	200 mg <sup>[2]</sup>	4,45
1-Methylnaphthalen	Eliott-Boden	8 h <sup>[3]</sup>	80 mg <sup>[3]</sup>	3,87
2- <i>n</i> -Hexylpyridin	ALHS	7 h <sup>[3]</sup>	120 mg <sup>[3]*</sup>	3,81
Bisphenol A,	ALHS	9 h <sup>[3]</sup>	1000 mg <sup>[3]*</sup>	3,32
Fluoranthen	ALHS	2 h <sup>[3]</sup>	30 mg <sup>[3]*</sup>	5,16
Diphenylsulfid	ALHS	6 h <sup>[3]</sup>	200 mg <sup>[3]*</sup>	4,45

[1] Diplomarbeit Susann (2008); [2] Diplomarbeit Weber (2009); [3] Diplomarbeit Machulik (2009) [4] Diplomarbeit Rakete (2010)

\* Die Sorbensmenge sind auf das gelöste Sorbens pro Liter bezogen.

ALHS.... Aldrich-Huminsäure;

Die ermittelte Gleichgewichtszeit aus der Tabelle 4.2.1.3a ist sehr unterschiedlich und hängt von der Sorbensmatrix und vom untersuchten Stoff ab. Für die Sorbentien Aldrich-Huminsäure, Eliott-Fulvosäuren und Eliott-Boden liegt die Gleichgewichtszeit zwischen 0,5 h und 16 h. Die Sorbensmenge für die Versuche der Sorptionskinetik lag zwischen 30 mg und 20000 mg. Die Versuche zur Bestimmung der Sorptionsisothermen wurden mit einer Gleichgewichtszeit von 24 h durchgeführt. Die längere Gleichgewichtszeit soll für alle Stoffe ein Gleichgewicht garantieren.

## 4.2.2 Vergleich der $K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Sorbensmatrizes

Für die Untersuchung des Sorptionsverhaltens organischer Stoffe an Huminsäuren, Fulvosäuren und Böden wurden für ausgewählte Komponenten die Sorptionskoeffizienten ermittelt und miteinander verglichen. In Tabelle 4.2.2.1 sind die Sorptionskoeffizienten von Phenanthren aufgeführt, welche mit verschiedenen Sorbentien bestimmt wurden.

Tab. 4.2.2.1 Sorptionskoeffizienten für Phenanthren.

Sorptionsmatrix	$\log K_{oc}$ für Phenanthren
Peat-Huminsäure	4,35 ( $\pm 0,07$ )
Peat-Fulvosäure	3,84 ( $\pm 0,39$ )
Peat	4,13 ( $\pm 0,03$ ) <sup>1</sup>
Elliott-Fulvosäure	3,47 ( $\pm 0,15$ )
Elliott-Huminsäure	4,61 ( $\pm 0,10$ )
Aldrich-Huminsäure	4,59 ( $\pm 0,25$ )
Aldrich-Huminsäure (Gasphase)	4,64 ( $\pm 0,35$ )
River-Huminsäure	3,53 ( $\pm 0,39$ )
River-Fulvosäure	3,51 ( $\pm 0,17$ )
Literatur	4,34 ( $\pm 0,22$ )

<sup>1</sup> Diplomarbeit Stefan Rakete (2010);

Aus Tabelle 4.2.2.1 wird für die  $\log K_{oc}$ -Werte der verschiedenen Sorptionsmatrizes ersichtlich, dass die Sorptionskoeffizienten von Phenanthren mit Huminsäuren aus Böden und Böden einen ähnlichen  $\log K_{oc}$ -Wertebereich besitzen. Für Fulvosäuren und die River-Huminsäure wurden signifikant kleinere Sorptionskoeffizienten ermittelt, was auf eine geringere Sorptionskapazität zurückzuführen ist. Die geringere Sorptionskapazität ist durch kleinere Struktureinheiten mit einem höheren Anteil an polaren Gruppen zu erklären.

Tab. 4.2.2.2 Sorptionskoeffizienten verschiedener Sorptionsmatrizes.

Stoff	AL-HS	Peat-HS	Peat-FS	Peat /Boden
	$\log K_{oc}$			
Anthracen	4,76 ( $\pm 0,05$ ) <sup>1</sup>	4,30 ( $\pm 0,05$ ) <sup>1</sup>	3,57 ( $\pm 0,05$ ) <sup>1</sup>	4,77 ( $\pm 0,03$ )
Fluoranthren	5,69 ( $\pm 0,18$ )	4,88 ( $\pm 0,05$ ) <sup>1</sup>	4,41 ( $\pm 0,05$ ) <sup>1</sup>	5,36 ( $\pm 0,03$ )
Pyren	5,26 ( $\pm 0,02$ ) <sup>1</sup>	5,11 ( $\pm 0,02$ ) <sup>1</sup>	4,29 ( $\pm 0,05$ ) <sup>1</sup>	5,17 ( $\pm 0,04$ )

AL-HS...Aldrich-Huminsäure; Peat-HS... Peat-Huminsäure; Peat-FS... Peat-Fulvosäure

<sup>1</sup> Diplomarbeit Weber(2009); <sup>2</sup>Masterarbeit Machulik(2010).

Für eine vereinfachte Charakterisierung des Sorptionsprozesses sind die Huminsäuren aufgrund ähnlicher Sorptionskoeffizienten als Modellsorbensmatrix gut geeignet. Die Tabelle 4.2.2 bestätigt die Annahme aus Tabelle 4.2.1, dass die Huminsäuren die Sorptionseigenschaft der Böden besser widerspiegelt als andere Matrices.

### 4.2.3 Vergleich der $K_{oc}$ -Werte mit Literaturwerten der Aldrich-Huminsäure

Auch die Aldrich-Huminsäure als Huminsäure, die nicht aus den gleichen Böden extrahiert wurde, zeigt in Tabelle 4.2.3.1 erstaunlich gute Übereinstimmung mit Sorptionskoeffizienten aus eigenen Versuchen mit Böden oder Literaturwerten.

Tab. 4.2.3.1 Vergleich der Sorptionskoeffizienten zwischen Aldrich-Huminsäure und Literatur.

Nr.	Stoff	Aldrich-Huminsäure	Literatur <sup>1</sup>
		log $K_{oc}$	
1	Toluol	2,11 ( $\pm 0,27$ ) <sup>3</sup>	1,92 ( $\pm 0,66$ )
2	Tetrachlorethen	2,24 ( $\pm 0,19$ )	2,38 ( $\pm 0,41$ )
3	Ethylbenzol	2,00 ( $\pm 0,08$ ) <sup>3</sup>	2,18 ( $\pm 0,13$ )
4	n-Propylbenzol	2,60 ( $\pm 0,09$ ) <sup>3</sup>	2,87
5	n-Butylbenzol	3,38 ( $\pm 0,11$ ) <sup>3</sup>	3,39 ( $\pm 0,01$ )
6	1,2,4,5-Tetrachlorbenzen	4,08 ( $\pm 0,05$ ) <sup>2</sup>	3,93
7	Phenanthren	4,59 ( $\pm 0,25$ )	4,34 ( $\pm 0,22$ )
8	Anthracen	4,76 ( $\pm 0,05$ ) <sup>2</sup>	4,31 ( $\pm 0,18$ )
9	Fluoranthen	5,69 ( $\pm 0,18$ )	4,79 ( $\pm 0,15$ )
10	Pyren	5,26 ( $\pm 0,02$ ) <sup>2</sup>	4,84 ( $\pm 0,06$ )

<sup>1</sup> gemittelte log  $K_{oc}$ -Literaturwerte aus Batchversuchen mit Boden und Sedimenten als Sorbens; <sup>2</sup> Diplomarbeit Maud Weber (2009)

<sup>3</sup> Diplomarbeit Susann Vogler (2008)

Aufgrund der hohen Übereinstimmungen zwischen den Sorptionsergebnissen der Aldrich-Huminsäure und den Literaturwerten in der Tabelle 4.2.2.3 wurde die Aldrich-Huminsäure als Sorptionsmatrix für die Batchversuche bevorzugt verwendet.

### 4.3 Sorptionsversuche von HPLC-Säulen mit immobilisierten Huminstoff

In dieser Arbeit wurde eine Säulenmethode mit einer immobilisierten Huminstoff-Matrix als stationäre Phase zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  verwendet. Dieses Verfahren wurde in zahlreichen Studien zur Abschätzung des Sorptionsverhaltens für verschiedene Stoffe eingesetzt [Jonassen (2003); Kollist-Siigur et al. (2001); Szabo et al. (1994, 1999)]. Für die Herstellung der immobilisierten HPLC-Säule wurde aufgrund der mehrstufigen organischen Synthese die meiste Zeit benötigt. In den Batchversuchen zeigte die Aldrich-Huminsäure anhand der  $\log K_{oc}$ -Werte ein Sorptionsverhalten, welches denen von natürlichen Böden am besten abbildet. In den nachstehenden Sorptionsversuchen wurde die Aldrich-Huminsäure auf ein Silikagel aufgebracht und dieses Sorbens für die Sorptionsversuche eingesetzt. Die Verifizierung der Säulenmethode mit der Aldrich-Huminsäure bildet die Grundlage für dieses Analysenverfahren und ermöglicht valide  $K_{oc}$ -Werte. Der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  wurde für einen Datensatz von 105 Stoffen ermittelt und mit dem  $K_{oc}$ -UFZ-Modell verglichen. Weiterhin wurde mit dem Datensatz eine Abraham-Gleichung mit den Abraham-Deskriptoren aufgestellt und mit weiteren Abraham-Modellen aus der Literatur verglichen. Für weitere 30 umweltrelevante Stoffe wurde ein  $K_{oc}$ -Wert ermittelt, da für diese Substanzen noch keine bzw. bedingt aussagekräftige Sorptionskoeffizienten vorliegen.

#### 4.3.1 Verifizierung der $K_{oc}$ -Werte von der Aldrich-Huminsäure Säulenmethode

Um valide  $K_{oc}$ -Werte in dieser Arbeit zu erhalten, wird ein verifiziertes Analysenverfahren verwendet. Für die Verifizierung der Methode wurden verschiedene Säulen- und Versuchsparameter ermittelt, beurteilt und mit Literaturdaten verglichen.

##### 4.3.1.1 Stabilitätsprüfung anhand der theoretischen Bodenzahl, des Säulendrucks und eines Kontrollstoffes

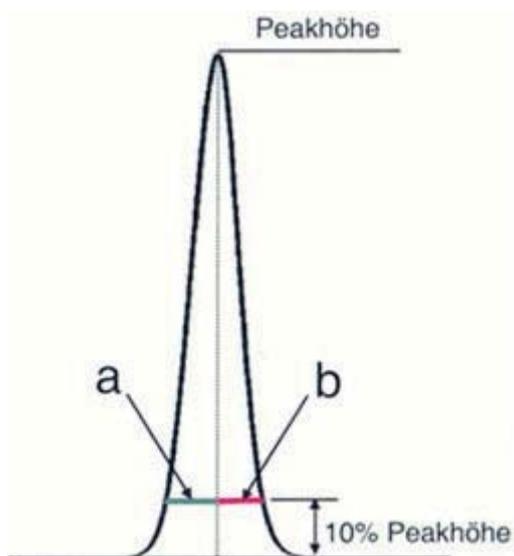
Zur Überprüfung der Stabilität der eingesetzten Huminsäure-Säule wurden die theoretische Bodenzahl  $N$ , der Säulendruck und der Kapazitätsfaktor von Chlorbenzol als Kontrollstoff über einen bestimmten Analysenzeitraum ermittelt.

Theoretische Bodenzahl  $N$ 

Für die Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Trennung der Aldrich Huminsäure Säule wurden an unterschiedlichen Analysentagen die theoretische Bodenzahl  $N$  für den Stoff Chlorbenzol und Acetophenon ermittelt. Die Bodenzahl in der Chromatographie ist eine Maßzahl, die die Leistungsfähigkeit der Trennung wiedergibt [Kolb (2006)].

$$N = 41,7 \cdot \frac{\left(\frac{t_R}{w_{0,1}}\right)^2}{\frac{b_{0,1}}{a_{0,1}} + 1,25} \quad (4.3.1.1)$$

Die Bodenzahl  $N$  lässt sich mit der Momentenmethode nach der Gleichung 4.3.1.1 aus der Retentionszeit  $t_R$  einer Substanz, der Basisbreite des dazugehörigen Peaks  $w_{0,1}$ , auf einer zehntel Peakhöhe und den Peakabschnitten  $a_{0,1}$  und  $b_{0,1}$  auf der Peakhöhe von 10 % bestimmen [Foley et al. (1983)].



In Abbildung 4.3.1.1a ist ein Peak einer retardierenden Substanz zu sehen. In der Höhe von 10 % des Peaks wird die Peakbreite  $w$  durch eine Senkrechte im Peakmaximum in die Teilstücke  $a_{0,1}$  und  $b_{0,1}$  geteilt. Mit Hilfe einer grafischen Auswertung der Parameter  $a$ ,  $b$  und  $w$  wird die Bodenzahl ermittelt [Foley et al. (1983)].

Abb. 4.3.1.1a Bestimmung der Bodenzahl [Kolb (2006)].

Die Überprüfung der theoretischen Bodenzahl wurde anhand einer mehrfachen Messung von Chlorbenzol und Acetophenon an einem Analysentag durchgeführt. Die Mehrfachbestimmung der theoretischen Bodenzahl an einem Analysentag unterliegt einer Messunsicherheit, welche als Standardabweichung in Form eines Balkens in der Abbildung 4.3.1.1b gekennzeichnet ist.

Die theoretische Bodenzahl  $N=7975$  wurde in den ersten Analysentagen bei der Inbetriebnahme des Analysensystems ermittelt und dient in Abbildung 4.3.1.1b als Vergleichsgröße.

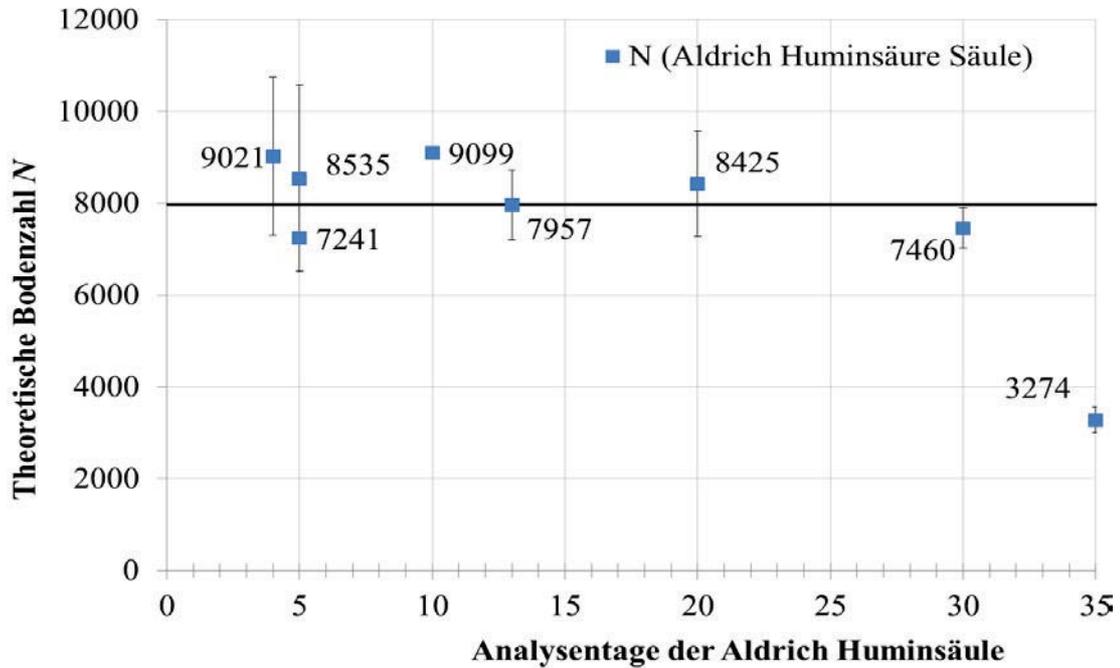


Abb. 4.3.1.1b Theoretische Bodenzahl einer Aldrich-Huminsäure Säule.

Weiterhin wird aus Abbildung 4.3.1.1b ersichtlich, dass die ermittelten theoretischen Bodenzahlen bis zum 30. Analysentag im Bereich der Bezugsbodenzahl  $N=7975$  liegen und somit die Trennleistung der Säule erhalten blieb. Erst nach 35 Analysentagen wurde eine verminderte theoretische Bodenzahl und demnach eine Abnahme der Stabilität der stationären Phase ermittelt.

HPLC-Säulendruck

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Stabilität einer HPLC-Säule ist der Säulendruck während des Analysenzeitraums. Tritt während der Analyse eine Erhöhung des Säulendrucks

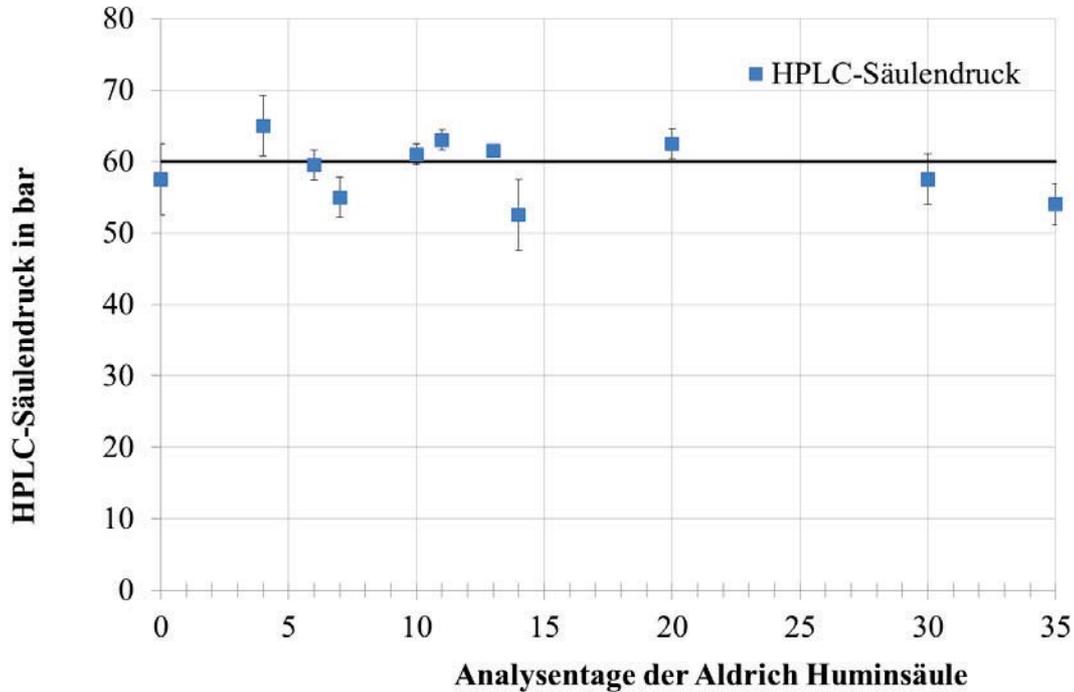


Abb. 4.3.1.1c Säulendruck in Abhängigkeit vom Analysenzeitraum.

auf, kann man diese auf das Verstopfen der HPLC-Säule zurückführen. Die mobile Phase besitzt einen erhöhten Widerstand zum passieren der stationären Phase. Die Senkung des Säulendrucks kann unter anderem auf dem Säulenbluten beruhen, welches mit dem Verlust der Funktionalität der stationären Phase einhergeht. Unterschiedliche Drücke einer HPLC-Säule treten bei einem Wechsel der mobilen Phase auf. Für die nachstehende Betrachtung wurde an verschiedenen Analysentagen der Mittelwert des Säulendrucks am Analysenbeginn und am Analysenende einer Messreihe bestimmt. Als Vergleichsgröße in Abbildung 4.3.1.1c wurde ein Säulendruck von 60 bar bei der Inbetriebnahme des Analysensystems ermittelt. Aus Abbildung 4.3.1.1c wird weiterhin ersichtlich, dass innerhalb des Analysenzeitraums von 30 Analysentagen der Säulendruck nicht signifikant von  $60 \pm 5$  bar abweicht und demnach die HPLC-Säule für Bestimmung von Kapazitätsfaktoren geeignet ist.

Kontrollsubstanz

Für die Überprüfung der ermittelnden Kapazitätsfaktoren der Stoffe wurde der Kapazitätsfaktor von Chlorbenzol stichprobenartig für ausgewählte Messreihen bestimmt und der dazu gehörige Sorptionskoeffizient ermittelt. Die Abbildung 4.3.1.1d zeigt, dass Chlorbenzol für eine Analysenzeit von mindestens 15 Analysentagen einen Sorptions-

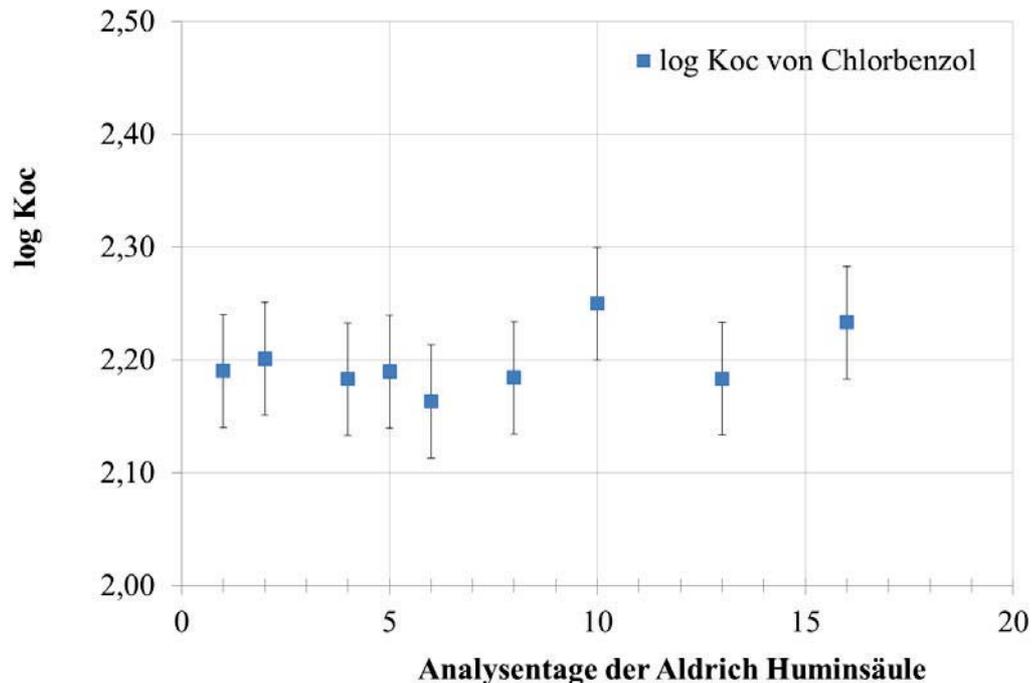


Abb. 4.3.1.1d log  $K_{oc}$  von Chlorbenzol in Abhängigkeit vom Analysenzeitraum.

koeffizienten von  $\log K_{oc} = 2,20 \pm 0,10$  besitzt. Diese analysentagabhängigen  $K_{oc}$ -Werte besitzen demnach keinen signifikanten Unterschied und beweisen die Reproduzierbarkeit und Stabilität des HPLC-Säulensystems bei der Ermittlung der Sorptionskoeffizienten.

#### 4.3.1.2 Totzeit und Porosität

Bei der Betrachtung der Totzeit muss man zwischen der „wahren“ Totzeit und der experimentellen Totzeit unterscheiden. Die „wahre“ Totzeit ist die Zeit, die eine Substanz benötigt, um das gesamte HPLC-System ohne jede Wechselwirkung (z.B.: Porendiffusion) zu durchlaufen. Dies trifft nur auf die mobile Phase zu, da das Porensystem mit mobiler Phase gefüllt ist und eine Bewegung nur durch die Brown'sche Bewegung erfolgt. Die Bewegung der mobilen Phase ist im Detektor nicht erkennbar. Als weitere Methode zur Bestimmung der experimentellen Totzeit wird eine Substanz eingesetzt, die keine chemischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase aufweist. Die Verweilzeit der Substanz in der

Säule ist länger, da mit dem Konzentrationsgradient folgend die Substanz in die Poren hineinwandern muss. Für die Bestimmung der Totzeit in diesen Säulenversuchen wurde die Änderung der mobilen Phase von Puffer auf Wasser als Grundlage verwendet. Bei der Injektion von Wasser in das HPLC-System wird ein Injektionspeak im Chromatogramm sichtbar, welcher zur Bestimmung der Totzeit verwendet wird. Die ermittelte Totzeit wird durch die Bestimmung der experimentellen Porösität des HPLC-Systems anhand von Literaturdaten verifiziert.

Tab. 4.3.1.2a Totzeit und Porösität.

HPLC-Säulentyp	exp. Porösität $\varepsilon$	Standardabweichung	Totzeit in min
AlHu	0,77	0,01 (n= 20)	1,55...1,65
EsHu	0,75	0,01 (n= 8)	1,55...1,60
PeFu	0,75	0,02 (n= 8)	1,49...1,60
BM	0,76	0,002 (n= 8)	1,58...1,59
Diol	0,74	0,01 (n= 9)	2,99...3,12
CN	0,76	0,02 (n= 9)	3,11...3,27
Amino	0,77	0,02 (n= 6)	3,13...3,27
Literatur	0,7...0,85 <sup>[1]</sup>	-	-

AlHu...Aldrich-Huminsäure immobilisiert;

BM...Basismatrix

PeFu...Torf Fulvosäure immobilisiert

EsHu...Elliott Soil Huminsäure immobilisiert

Diol...Dihydroxylpropyl-Säule

CN...Cyanopropyl-Säule

Amino...Aminopropyl-Säule;

In der Tabelle 4.3.1.2a sind die verwendeten HPLC-Phasen mit den experimentell ermittelten Porositäten aufgeführt. Aus der Tabelle 4.3.1.2a wird ersichtlich, dass die ermittelte Porosität ( $\varepsilon$ ) für die verwendeten HPLC-Phasen im Bereich zwischen 0,74 und 0,77 liegen. Diese ermittelten Porositäten zeigten im Vergleich mit Literaturdaten [Macherey-Nagel] für kommerzielle Silikagel-Phasen, dass die Ergebnisse im Bereich einer plausiblen Porosität  $0,7 \leq \varepsilon \leq 0,85$  liegen. Das Verfahren zur Bestimmung der Totzeit wurde anhand von Literaturdaten verifiziert und ist als geeignet zu betrachten. Liefert die ermittelte Porosität Werte kleiner 0,5 so handelt es sich entweder um ein nicht poröses Material, oder die Komponente ist zu groß für die Poren und wird deshalb schneller durch das HPLC-System transportiert. Für Komponenten mit der Porosität größer 1 wandert der fragliche Stoff nicht mit der Geschwindigkeit der mobilen Phase, sondern wurde effektiv von der stationären Phase etwas festgehalten und verspätet eluiert. Die Testsubstanzen, die eine Porosität von kleiner 0,5 und größer 1 liefern, sind für die Bestimmung der Totzeit nicht geeignet. [Kolb (2006)]

### 4.3.1.3 Organischer Kohlenstoffanteil $f_{oc}$ und weitere Säulenparameter

Neben der Totzeit des HPLC-Systems ist der Anteil des organischen Kohlenstoffs einer Sorbensmatrix für die Ermittlung des Sorptionskoeffizienten von besonderer Bedeutung. Bei Sorbentien mit Kohlenstoffgehalten  $f_{oc} > 0,001 \text{ g/g}$  wird die Sorption eines Stoffes an organischen Bestandteilen eines Bodens als relevanter Sorptionsprozess betrachtet [Matthess et al. (1994)].

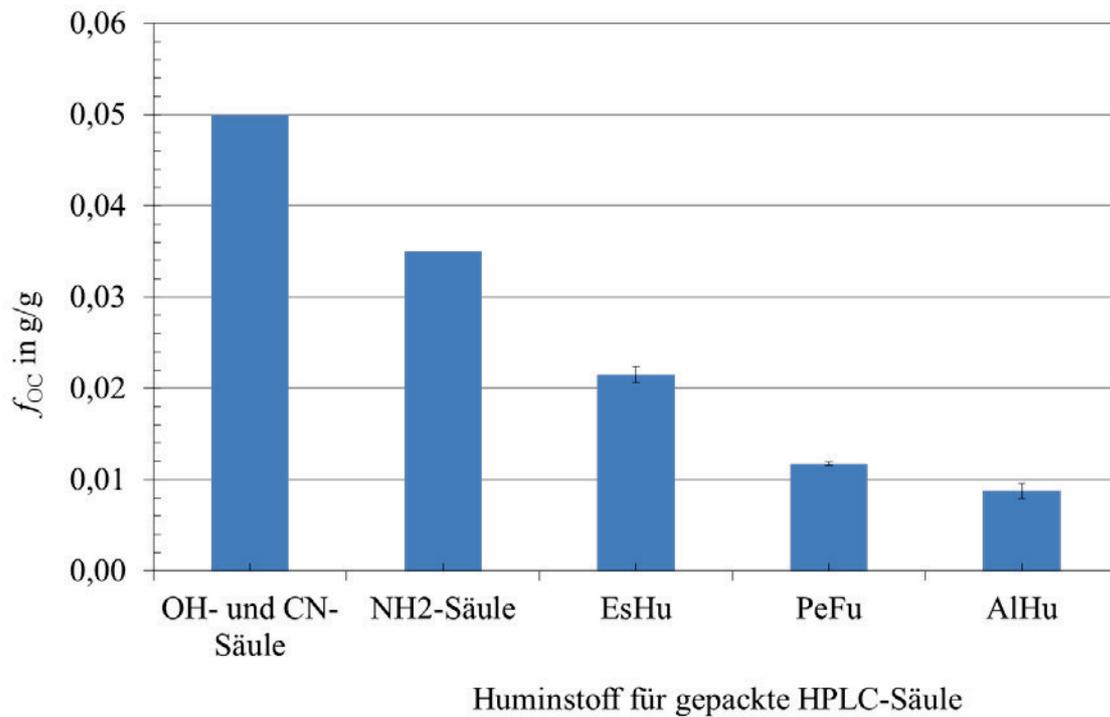


Abb. 4.3.1.3 Organischer Kohlenstoffanteil verschiedener Sorbentien.

Die kommerziellen HPLC-Säulen (EC-250/4.6-Nucleosil-100-5) von Macherey-Nagel besitzen laut Katalog einen Kohlenstoffanteil von 3,5 % bis 5 %. Aus Abbildung 4.3.1.3 wird ersichtlich, dass für die Amino-Säule ein Kohlenstoffanteil von 0,035 g/g und für die Diol- und Cyano-Säule ein Kohlenstoffanteil von 0,05 g/g ermittelt wurde. Die Bedingung  $f_{oc} > 0,001 \text{ g/g}$  ist für die kommerziellen HPLC-Phasen erfüllt. Der organische Kohlenstoffanteil der hergestellten Huminstoff-gebundenen HPLC-Säulen ist bis zu fünfmal kleiner als der organische Kohlenstoffanteil der kommerziellen HPLC-Säulen. Die gepackten Huminstoff-Sorbentien AlHu, EsHu und PeFu besitzen  $f_{oc}$ -Werte von 0,0087 g/g bis 0,0215 g/g, welche die Bedingung des organischen Kohlenstoffanteils auch erfüllen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen zwischen dem organischen Stoff und dem organischen Anteil aller HPLC-Sorbentien in diesen Sorptionsversuchen als die dominanten Wechselwirkungen angesehen werden. Die in Abbildung 4.3.1.3 dargestellten organischen

Kohlenstoffanteile der selbsthergestellten Huminstoff-gebundenen HPLC-Säulen basieren auf Mehrfachbestimmungen und sind mit Fehlerindikatoren versehen. Die Fehlerindikatoren beruhen auf den Standardabweichungen der TOC-Bestimmungen der unterschiedlichen Sorbentien. Die 0,9 % bis 5 % TOC der verwendeten Sorbentien liegen im Bereich des organischen Kohlenstoffanteils von natürlichen Böden (TOC: 0,2 %...10 % [Delsite (2001)]).

#### 4.3.1.4 Leitfähigkeiten des wässrigen Puffersystems

Ein Parameter zur Betrachtung der Sorptionsversuche unter umweltrelevanten Bedingungen ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit in mS/cm, welche die Gesamtheit der in einer Probe gelösten Ionen definiert und somit einen Hinweis auf den Mineralisationsgrad des Wassers gibt. Die HPLC-Säulenversuche wurden hauptsächlich bei pH 7 durchgeführt. Dafür wurde ein Gemisch von Dinatriumhydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat verwendet. Für die Durchführung der Versuche unter umweltrelevanten Bedingungen wurden die Leitfähigkeit der Pufferkonzentrationen von 2 mM, 6 mM, 20 mM und 100mM ermittelt.

Tab. 4.3.1.4a Leitfähigkeit verschiedener Pufferkonzentrationen und die Kapazitätsfaktoren für Chlorbenzol und Diuron.

Konzentration an Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Leitfähigkeit in mS/cm	T in °C	$k'$ Chlorbenzol (Stdabw.)	$k'$ Diuron (Stdabw.)
2 mM	0,77	22,2	0,66 (0,01)	1,99 (0,10)
6 mM	1,18	23,1	0,72 (0,02)	1,98 (0,01)
20 mM	2,89	22,6	0,71 (0,06)	1,92 (0,02)
100 mM	13,28	23,4	0,69 (0,01)	1,99 (0,01)

Aus Tabelle 4.3.1.4a wird ersichtlich, dass mit steigenden Pufferkonzentrationen die elektrische Leitfähigkeit ansteigt und die Kapazitätsfaktoren von Chlorbenzol und Diuron keine signifikanten Unterschiede bei den unterschiedlichen Pufferkonzentrationen aufweisen. Für die Auswahl einer geeigneten Pufferkonzentration für die Sorptionsversuche wurden die ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten mit den Literaturwerten für natürliche Wässer verglichen.

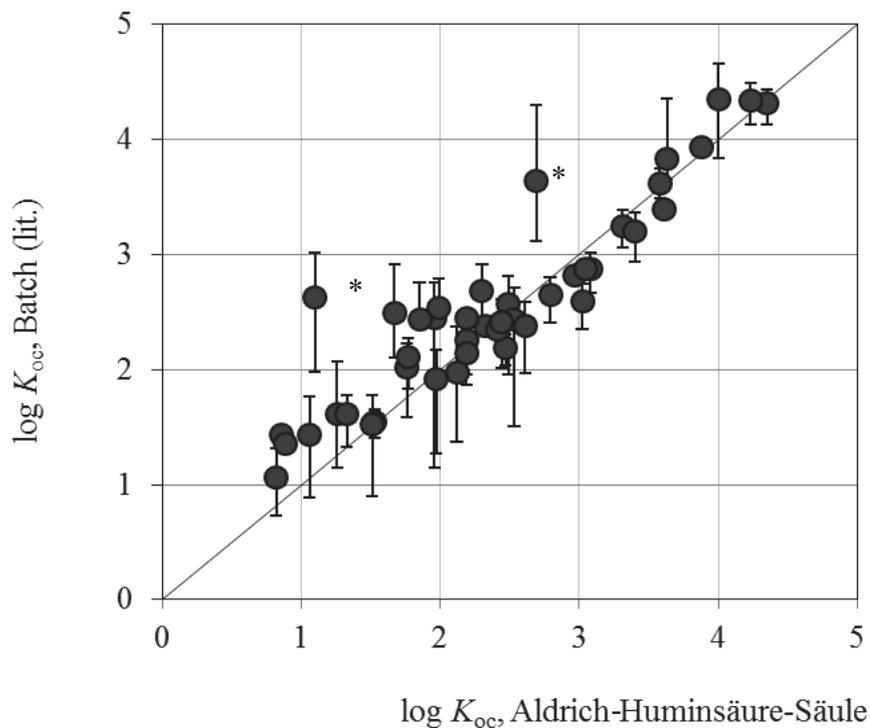
Tab. 4.3.1.4b Elektrische Leitfähigkeit verschiedener natürlicher Wässer [Matthess (1994)].

Wassertypen	Leitfähigkeit in mS/cm	T in °C
Entionisiertes Wasser	0,001	25
Regenwasser	0,05	25
Grundwasser	0,4 bis 3,2	25
Flusswasser	< 1,5	25
Trinkwasser	0,5 bis 1,0	25
Meerwasser	50 bis 54	25

Die beiden Tabellen in diesem Kapitel zeigen, dass ein 6 mM bis 20 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Puffer mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 1 mS/cm bis 3 mS/cm den umweltrelevanten Bedingungen von Grund- und Flusswasser entsprechen und demnach als mobiles, wässriges System eingesetzt werden können.

#### 4.3.1.5 Vergleich der experimentellen $K_{oc}$ -Werte mit Literaturwerten

Zur Verifizierung des HPLC-Säulenverfahrens mit der Aldrich-Huminsäure wurde für 44 Stoffe ein Vergleich zwischen experimentell bestimmten Sorptionskoeffizienten und

Abb. 4.3.1.5a Vergleich der  $K_{oc}$ -Werte mit Literaturwerten der Aldrich-Huminsäure.

$K_{oc}$ -Werten aus der Literatur durchgeführt. Es wurden aus verschiedenen Publikationen (siehe Anhang 4.3.1.5) die Sorptionskoeffizienten entnommen, welche auf experimentell bestimmten Daten aus Batchversuchen mit Böden basieren. Die polaren und unpolaren Stoffe aus 12 Stoffklassen umfassen einen  $\log K_{oc}$ -Wertebereich von 0,85 bis 4,40. Der Stoffdatensatz beinhaltet vorwiegend umweltrelevante Substanzen wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe und Pestizide, und auch alkylierte und halogenierte Benzole sind Bestandteil der untersuchten Gruppe. Für 36 Stoffe wurde ein  $K_{oc}$ -Mittelwert ermittelt, da mehr als ein Sorptionskoeffizient zur Verfügung stand. Bei Bildung des  $K_{oc}$ -Mittelwertes wurde eine Standardabweichung ermittelt, welche in der Abbildung 4.3.1.5a als Fehlerintervall zu sehen ist. Die mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Stoffe besitzen einen Sorptionskoeffizienten, welcher einen Unterschied von mehr als einer logarithmischen Einheit zwischen experimentellen Sorptionskoeffizienten und Literaturdaten aufweisen. Die  $K_{oc}$ -Werte der Aldrich-Huminsäure-Säulenmethode von 2-Chloranilin und Terbutryn sind mit 1 bis 1,5 log-Einheiten niedriger als die Literaturwerte. Aus der Abbildung 4.3.1.5a wird weiterhin ersichtlich, dass für  $\log K_{oc} > 2$  die HPLC-Methode ähnliche Sorptionskoeffizienten wie die Literatur liefert. Für 11 Stoffe mit  $\log K_{oc} < 2$  sind die Sorptionskoeffizienten der Säulenmethode mit 0,24 bis 1,53 log-Einheiten kleiner als die Sorptionskoeffizienten der Literaturwerte. Für 2-Chloranilin, Ametryn, Anilin, Benzen, Prometon und N,N-Dimethylbenzamid liegt eine hohe Streuung der Literaturwerte mit einer Standardabweichung größer als die Hälfte des jeweiligen  $K_{oc}$ -Wertes zu grunde. Für Phenylurea und Benzylalkohol konnte nur ein Literaturwert zum Vergleich herangezogen werden. Weiterhin konnten für Thiophene, Toluol, Acetophenon und Benzotrinitril ähnliche Sorptionskoeffizienten ermittelt werden. Durch die vorherigen Aussagen ist für Stoffe mit  $\log K_{oc} < 2$  statistisch gesehen nicht von einem Trend mit geringen Sorptionskoeffizienten der Säulenmethode gegenüber Literaturwerten auszugehen. Als Schlußfolgerung dieser Verifizierung kann das HPLC-Verfahren mit der Aldrich-Huminsäure eingesetzt werden, um die  $K_{oc}$ -Werte für neutrale organische Stoffe zu bestimmen.

### 4.3.2 Vergleich der $K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Huminstoffmatrizes

Auf der Suche nach einem geeigneten Sorbens für die Sorptionsversuche wurden für die HPLC-Säulenversuche verschiedene Huminstoffe eingesetzt und die Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  ermittelt. In der Tabelle 4.3.2.1 sind für 7 Stoffe die  $K_{oc}$ -Werte der Aldrich-Huminsäure, Elliott-Huminsäure und Peat-Fulvosäure als Sorbensmatrix dargestellt. Diese Sorptionskoeffizienten werden mit Literaturwerten verglichen. Aus der Tabelle 4.3.2.1 wird ersichtlich, dass zwischen den  $K_{oc}$ -Werten der Aldrich-Huminsäure und den Literaturwerten die größten Übereinstimmungen innerhalb der Fehlergrenzen vorliegen. Die gemittelte Differenz zwischen den Literaturwerten und den  $K_{oc}$ -Werten der Aldrich-Huminsäure liegt bei 0,19 log-Einheiten. Bei den Literaturwerten handelt es sich hauptsächlich um  $K_{oc}$ -Werte aus experimentellen Batchversuchen mit Bodenmatrix. Im Vergleich der Sorptionskoeffizienten sind die  $K_{oc}$ -Werte der Elliott-Huminsäure und der Peat-Fulvosäure 0,3 bis 1,5 log-Einheiten kleiner als die Literaturwerte. Während die  $K_{oc}$ -Werte für die Elliott-Huminsäure durchschnittlich 0,75 log-Einheiten niedriger sind, liegen die  $K_{oc}$ -Werte der Peat-Fulvosäure mit durchschnittlich 1,11 log-Einheiten deutlich unter den Literaturwerten.

Tab. 4.3.2.1 Vergleich der  $K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Säulen Sorbentien.

Stoff	AlHu-Säule	EsHu-Säule	PeFu-Säule	Literatur
Octan-1-ol	2,17 ( $\pm 0,02$ )	1,19 ( $\pm 0,22$ )	0,11 ( $\pm 0,52$ )	1,76 <sup>1</sup>
Benzaldehyd	1,45 ( $\pm 0,02$ )	1,27 ( $\pm 0,01$ )	1,07 ( $\pm 0,07$ )	1,62*
Ethylacetat	0,79 ( $\pm 0,61$ )	0,10 ( $\pm 0,22$ )	1,09 ( $\pm 0,14$ )	0,36 <sup>2</sup>
o-Xylol	2,41 ( $\pm 0,01$ )	1,43 ( $\pm 0,01$ )	1,28 ( $\pm 0,05$ )	2,34 <sup>3</sup>
Chlorbenzol	2,19 ( $\pm 0,02$ )	1,21 ( $\pm 0,02$ )	0,89 ( $\pm 0,30$ )	2,25 <sup>1</sup>
Brombenzol	2,32 ( $\pm 0,03$ )	1,31 ( $\pm 0,00$ )	1,38 ( $\pm 0,03$ )	2,38 <sup>2</sup>
1,4-Dibrombenzol	3,46 ( $\pm 0,09$ )	2,24 ( $\pm 0,02$ )	1,88 ( $\pm 0,01$ )	3,32*

<sup>1</sup> Meylan et al. (1992); <sup>2</sup> Kollig et al. (1993); <sup>3</sup> R. A. Kango and J. G. Quinn, Chemosphere 19, 1269 1989 ; \* Mittelwert aus den Modellen von Huuskonen, LSER Poole, Nguyen und PCKOCWIN

Auch in diesem Vergleich werden die Ergebnisse aus den Batchversuchen bestätigt, dass das Aldrich-Huminsäure-HPLC-Verfahren eine geeignete Methode zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  und Charakterisierung des Sorptionsverhaltens von organischen Stoffen in natürlichen Böden und Sedimenten ist. Aus diesem Grund wird für die weiteren  $K_{oc}$ -Bestimmungen nur das Aldrich-Huminsäure-HPLC-Verfahren verwendet.

### 4.3.3 Abschätzung des Sorptionsverhaltens mittels $\log K_{ow}$

Der  $\log K_{ow}$  ist ein Maß für die Hydrophobie und berücksichtigt nur die hydrophoben Wechselwirkungen. In zahlreichen Veröffentlichungen wurden für verschiedene Stoffklassen lineare Beziehungen zwischen  $\log K_{oc}$ - und  $\log K_{ow}$ -Werte erstellt. In der Abbildung 4.3.3.1 sind für 85 neutrale organische Stoffe die experimentellen Sorptionskoeffizienten gegen die n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten dargestellt.

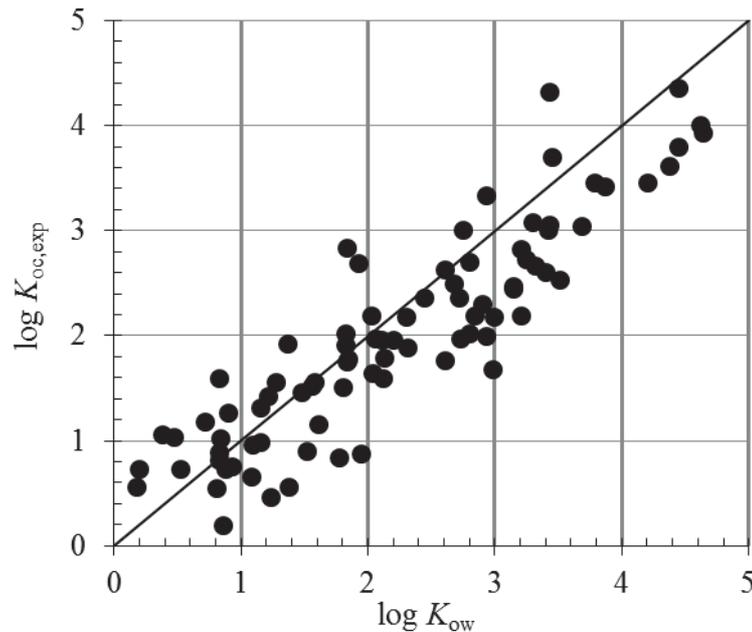


Abb. 4.3.3.1  $\log K_{oc,exp}$ - $\log K_{ow}$ -Plot der Stoffe.

Der lineare Zusammenhang zwischen  $\log K_{oc}$ - und  $\log K_{ow}$ -Werte wird in der Gleichung 4.3.3.1 wiedergegeben. Das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  beträgt für den einfachen linearen Zusammenhang mit 0,81 einen akzeptalen Wert zur ersten Abschätzung des Sorptionskoeffizienten von neutralen organischen Stoffen.

$$\log K_{oc,exp} = 0,77 (\pm 0,04) \cdot \log K_{ow} + 0,28 (\pm 0,10) \quad (4.3.3.1)$$

$$n = 85, r^2 = 0,81, s = 0,44, F(1,83) = 346$$

Wird der Datensatz mit weiteren 58 Stoffen (organischen Basen und Säuren) erweitert, erhöht sich wie erwartend die Streuung der Regressionsgeraden. Wie bereits erwähnt, berücksichtigt der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient nur die hydrophoben Wechselwirkungen.

$$\log K_{oc,exp} = 0,59 (\pm 0,04) \cdot \log K_{ow} + 0,61 (\pm 0,10) \quad (4.3.3.2)$$

$$n = 143, r^2 = 0,614, s = 0,61, F(1,141) = 224,8$$

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzen des Sorptionsverhaltens beschrieb Hölting et al. (1996). In Tabelle 4.3.3.1 ist die Einteilung nach Hölting zum Abschätzen des Sorptionsverhaltens von neutralen organischen Stoffen dargestellt. Die Beurteilung der Sorption und des Transportes eines Stoffes beruht auf dem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $\log K_{ow}$  als Kriterium und berücksichtigt nur die hydrophoben Wechselwirkungen, welche nicht ausreichend für die Beurteilung eines Sorptionsprozesses sind.

Tab. 4.3.3.1 Abschätzung des Sorptionsverhaltens anhand von  $K_{ow}$  [Hölting et al. (1996)].

$\log K_{ow}$	Sorption	Transport
< 3	gering	schnell
3-4	mittel bis gut	verzögert
> 4	Sehr gut	gering

Aus diesem Grund wird eine differenzierte Abschätzung des Sorptionsverhaltens durch die Berücksichtigung des jeweiligen Sorptionskoeffizienten erreicht. Die erweiterte Beurteilung beinhaltet zusätzliche polare Wechselwirkungen. In der folgenden Abschätzung werden die Stoffe mit ihren  $\log K_{ow}$  und  $\log K_{oc}$ -Werten in verschiedene Sorptionsklassen eingeteilt. Aus Abbildung 4.3.3.1 wird für die 105 organischen Stoffe ersichtlich, dass für die Mehrzahl der Verbindungen ( $n=75$ ) der  $\log K_{oc}$  geringer ist als der  $\log K_{ow}$ . Für diesen Stoffdatensatz ist der Sorptionskoeffizient im Durchschnitt um 0,3 log-Einheiten geringer als der n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient. Betrachtet man den gemittelten Unterschied beider Koeffizienten aller Stoffe, liegt dieser bei 0,5 log-Einheiten. Für die Betrachtung von komplexen Wechselwirkungen während des Sorptionsprozesses ist der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  gut geeignet.

Tab. 4.3.3.2 Erweiterte Abschätzung des Sorptionsverhaltens anhand von  $K_{ow}$  und  $K_{oc}$  [nach Hölting et al. (1996)].

$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$	Sorption	Transport
< 3	< 2	gering	Schnell
3-4	2-3	mittel bis gut	Verzögert
> 4	> 3	Sehr gut	Gering

Als weiterer Sorptionsparameter wurde der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  in das Modell nach Hölting et al. (1996) implementiert. Die Einteilung der Sorptionskoeffizienten erfolgte in

$\log K_{oc} < 2$  für gering sorbierende Stoffe,  $\log K_{oc} = 2$  bis 3 für mittel bis gut sorbierende Stoffe und  $\log K_{oc} > 3$  für sehr gut sorbierende Stoffe. Die Tabelle 4.3.3.2 zeigt unter Verwendung von  $K_{ow}$ -Werten und  $K_{oc}$ -Werten eine erweiterte Abschätzung des Sorptionsverhaltens nach Hölting et al. (1996).

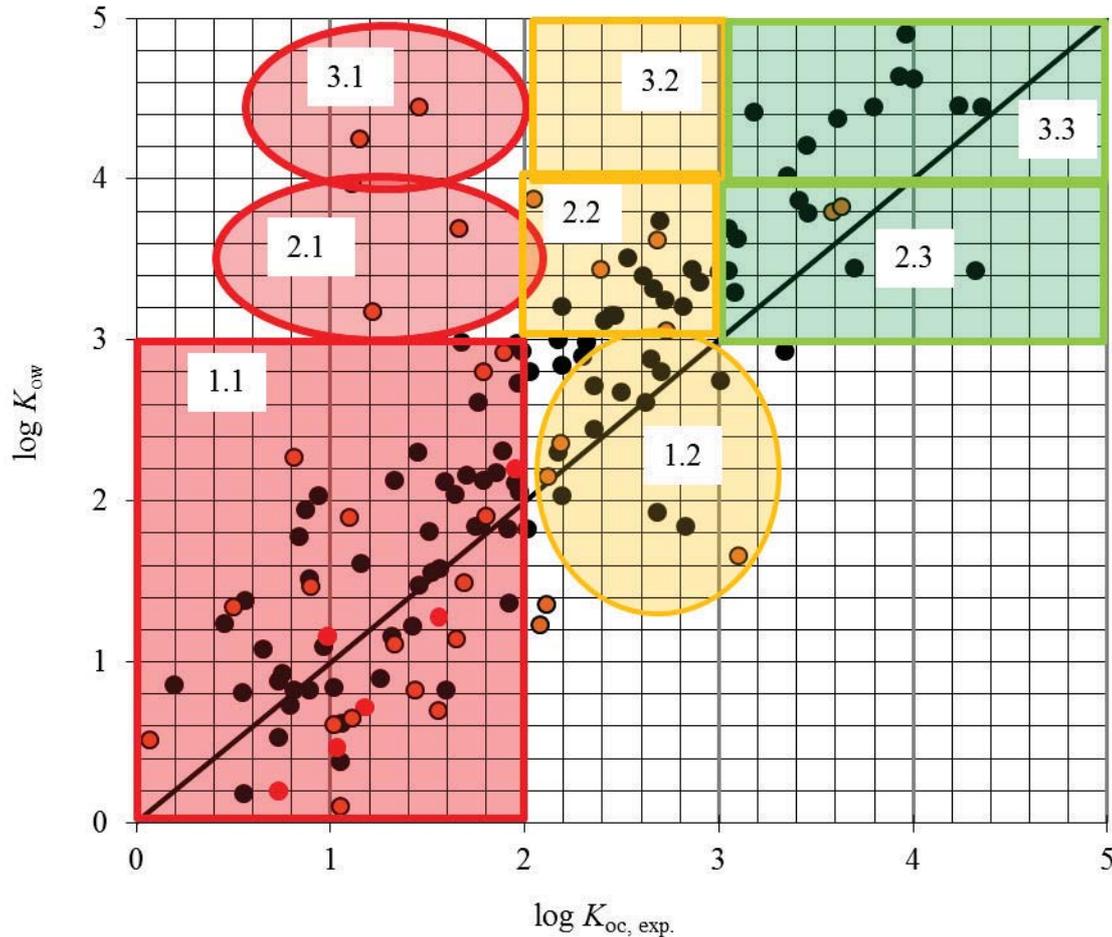


Abb. 4.3.3.2  $\log K_{ow}$ - $\log K_{oc}$ -Plot der Stoffe (bei pH 7).

In Abbildung 4.3.3.2 sind 143 Stoffe mit dem  $\log K_{ow}$ - und  $\log K_{oc}$ -Werten graphisch dargestellt. Dieser Stoffdatensatz zeigt, dass die erweiterte Abschätzung nach Hölting die ionisch vorliegenden Stoffe nur unzureichend charakterisieren, da der  $\log K_{ow}$  nur neutrale hydrophobe Wechselwirkungen berücksichtigt. Die organischen Säuren mit einer ionogenen Spezies (siehe Sorptionsklasse 2.1) bei pH =7 besitzen einen  $\log K_{ow} > 3$  und einen  $\log K_{oc} < 2$ . Weiterhin weisen die Stoffdaten der ionischen Stoffe und Umweltstoffe, in der Abbildung 4.3.3.2 als orange Punkte, eine hohe Streuung auf. Aus diesem Grund wurden für eine verbesserte Abschätzung des Sorptionsverhaltens von organischen Stoffen die  $K_{ow}$ -Werte und  $K_{oc}$ -Werte in verschiedene Sorptionsklassen eingeteilt. In Abbildung 4.3.3.2 sind die Sorptionsklassen in drei farbige Sorptionsbereiche eingeteilt. Die organischen Stoffe mit einem geringen Sorptionsvermögen liegen in der roten Domäne. Die Stoffe, die mittel bis gut

sorbieren, liegen in einem orangen Bereich und Substanzen mit einem sehr guten Sorptionsvermögen sind grün umrahmt. Die in Abbildung 4.3.3.2 farblich hervorgehobenen Sorptionsklassen sind in Tabelle 4.3.3.3 ausführlich beschrieben. In dieser Tabelle werden die organischen Stoffe nach  $\log K_{ow}$  und  $\log K_{oc}$  unterteilt und in verschiedene Sorptionsklassen eingeteilt. Weiterhin werden Aussagen zur Stoffcharakteristik und deren Sorptionsverhalten erhalten. Die Stoffe mit einem  $\log K_{ow} < 3$  werden in die zwei Sorptionsklassen 1.1 und 1.2 unterteilt. Die Stoffe der Sorptionsklasse 1.1 beinhalten sehr polare Stoffe, welche ionisch vorliegen können und somit ein geringes Sorptionsvermögen gegenüber der organischen Bodenmatrix besitzen. Auch die Sorptionsklasse 1.2 besteht aus polaren Stoffen, welche aufgrund ihrer komplexeren Strukturen ein mittel bis gutes Sorptionsverhalten haben.

Tab. 4.3.3.3 Modell zur Abschätzung des Sorptionsverhaltens anhand von  $K_{ow}$  und  $K_{oc}$ .

$\log K_{ow}$	$\log K_{oc,exp.}$	Merkmale	Sorptionsverhalten	Sorptions- -klasse
< 3	< 2	Sehr polare Stoffe, möglicherweise ionisch	gering	1.1
	2-3	polare Stoffe mit komplexerer Struktur	mittel bis gut	1.2
3 - 4	< 2	Stoff liegt ionisch vor. $pK_s$ -Wert und pH-Wert beachten	gering	2.1
	2-3	Strukturell einfacher Stoff *	mittel bis gut	2.2
	> 3	Strukturell komplexer Stoff	sehr gut	2.3
> 4	< 2	Stoff liegt ionisch vor. $pK_s$ -Wert und pH-Wert beachten	gering	3.1
	2-3	unpolarer Stoff	mittel bis gut	3.2
	> 3	Sehr unpolarer Stoff	Sehr gut	3.3

Die Stoffe mit einem  $\log K_{ow}$  zwischen 3 und 4 werden in die Sorptionsklassen 2.1, 2.2 und 2.3 unterteilt. Die Sorptionsklasse 2.1 besitzt einen  $\log K_{oc} < 2$ , welches untypisch für neutrale Stoffe mit polaren und unpolaren Molekülbereichen ist. Die Stoffe der Sorptionsklasse 2.1 liegen vorwiegend ionisch vor und können aufgrund ihrer Molekülladung nur bedingt hydrophobe Wechselwirkungen eingehen. Die Sorptionsklassen 2.2 bzw. 2.3 beinhalten strukturell einfachere Stoffe bzw. strukturell komplexe Stoffe, die ein gutes bis sehr gutes

Sorptionsvermögen besitzen. Die Stoffe mit einem  $\log K_{ow} > 4$  werden in die Sorptionsklassen 3.1, 3.2 und 3.3 eingeteilt. Diese unpolaren Stoffe liegen in der Sorptionsklasse 3.1 vorwiegend ionisch vor, genau wie die Stoffe in der Sorptionsklasse 2.1, und besitzen demnach mit  $\log K_{oc} < 2$  ein verringertes Sorptionsvermögen. Die unpolaren Stoffe aus den Sorptionsklassen 3.2 und 3.3 besitzen mit steigendem  $\log K_{oc}$ -Werten einen höheren hydrophoben Charakter. Im Kapitel 4.3.7 sind für toxische und umweltrelevante Stoffe neue  $K_{oc}$ -Werte zusammengestellt. Zudem wurde das Sorptionsverhalten dieser Verbindungen nach dem Modell zur Abschätzung des Sorptionsverhaltens anhand der Tabelle 4.3.3.2 ermittelt.

#### 4.3.4 Vergleich der $K_{oc}$ -Werte mit den Berechnungen des UFZ-Modells

Für 85 Stoffe wurden die Sorptionskoeffizienten mit dem UFZ-Modell berechnet und mit den experimentellen Sorptionskoeffizienten verglichen. Der Stoffdatensatz wurde in 4 Domänen unterteilt. 32 Stoffe liegen nach Modelldefinition komplett innerhalb des Modellanwendungsbereichs. Weitere 14 Stoffe liegen mit ihrer Struktur innerhalb des Modellgrenzbereichs.

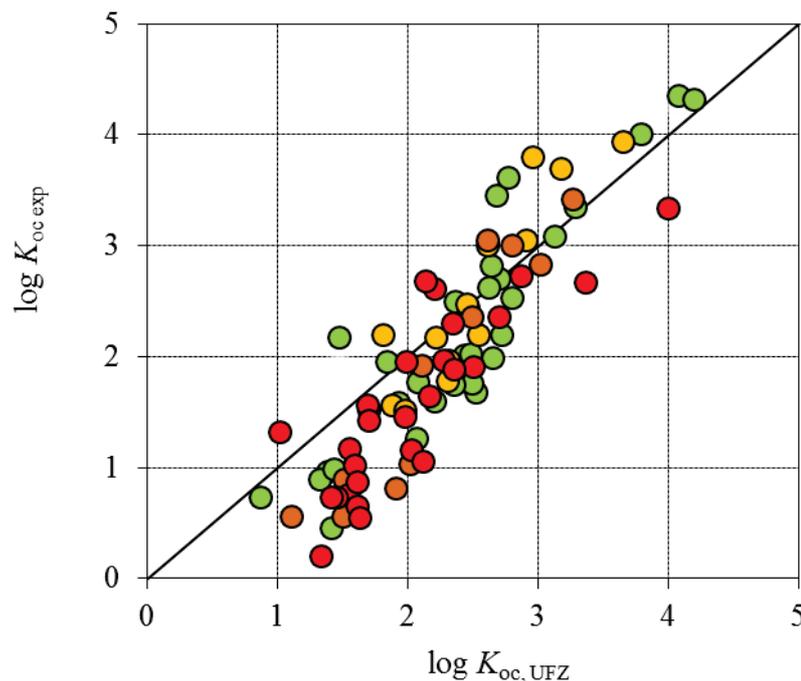


Abb. 4.3.4.1 Vergleich der exp.  $K_{oc}$ -Werte mit berechneten UFZ-Modellwerten (grün = Stoff im Modell, gelb = Stoff innerhalb des Modellgrenzbereichs, orange = Stoff außerhalb des Modellgrenzbereichs, rot = Stoff außerhalb des Modellbereichs)

Für diese Stoffe wird die Struktur durch den Anwendungsbereich mit den Atomtypen C, H, N, O, P, S, F, Cl und Br in speziellen Fällen im UFZ-Modell hauptsächlich berücksichtigt. Weiterhin besitzt der Stoffdatensatz 39 Stoffe, die durch verschiedene Atomtypen oder Molekülstrukturen im UFZ-Modell unzureichend wiedergegeben werden. 11 Stoffe des Datensatzes mit unzureichender struktureller Ähnlichkeit besitzen eine moderate Strukturübereinstimmung und liegen außerhalb des Modellgrenzbereichs. Für 28 Stoffe liegen die Strukturen der Stoffe komplett außerhalb des Modellanwendungsbereichs. Die Abbildung 4.3.4.1 zeigt 85 Stoffe in vier verschiedene Anwendungsbereiche unterteilt. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Sorptionskoeffizienten der Stoffe unabhängig von ihrer Domäne eine große Streuung besitzen, welches mit einem Standardfehler von 0,55 bestätigt wird. Der gemittelte Wert der absoluten Residuen beträgt für die 85 Stoffe gleich 0,46 log-Einheiten. Der maximale positive Fehler und maximale negative Fehler betragen für diese Modellberechnungen 1,13 und -0,84. Bezogen auf den ganzen Wertebereich unterliegen die berechneten Werte keinem systematischen Trend zur Überschätzung und Unterschätzung der experimentellen  $K_{oc}$ -Werte. Nur für Stoffe mit einem  $\log K_{oc}$ -Wert  $< 3$  wird aus der Abbildung deutlich, dass die Mehrheit der experimentellen Sorptionskoeffizienten kleiner als die berechneten  $K_{oc}$ -Werte sind. Das Modell überschätzt demnach die  $K_{oc}$ -Werte im polaren Anwendungsbereich. Vor allem für alkylierte, halogenierte und polyaromatische Kohlenwasserstoffe liefert das UFZ-Modell Sorptionskoeffizienten mit hoher Übereinstimmung.

$$n= 85, r^2= 0,80, q^2= 0,69, se= 0,55, F(1,83)= 154 \quad (4.3.4.1)$$

Der Regressionskoeffizient  $r^2$  liefert im Trend für die berechneten und experimentellen Sorptionskoeffizienten mit 0,80 einen moderaten Wert. Im Vergleich dazu liefert  $q^2$  für die Regression der absoluten Werte mit 0,69 einen signifikant kleineren Wert. Aufgrund der Vielzahl an strukturellen Unterschieden der Stoffe, mit großen Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten  $K_{oc}$ -Werten, kann das Modell nur bedingt auf die Gesamtheit der Stoffklassen angewendet werden. Aus diesem Grund ist das UFZ-Modell zur Vorhersage von Sorptionskoeffizienten nur für bestimmte Stoffklassen einsetzbar.

### 4.3.5 Aufstellen eines $K_{oc}$ -Modells nach Abraham

Für das Aufstellen eines  $K_{oc}$ -Modells nach Abraham wurden die Sorptionskoeffizienten von 117 Stoffen in einen Trainingssatz mit 85 Stoffen und in einen Testsatz mit 32 Stoffen eingeteilt. Der Trainingssatz basiert auf Stoffen aus verschiedenen Stoffklassen, welche strukturell einfachen Substanzen und komplexe Verbindungen beinhalten. Das ermittelte  $K_{oc}$ -Modell wird anschließend auf einen Testsatz mit 32 Stoffen aus den gleichen Stoffklassen angewendet. Die Stoffklassen sind in der Tabelle 4.3.5.1 mit der Anzahl an Stoffen für Trainingssatz und Testsatz aufgeführt.

Tab. 4.3.5.1 Stoffklassenübersicht für das ermittelte Abraham-Modell.

	Stoffklasse	Anzahl an Stoffen im Trainingssatz	Anzahl an Stoffen im Testsatz
1	Alkohole	4	1
2	Aldehyde und Ketone	3	-
3	Ether und Ester	8	2
4	Alkylierte Benzene	6	4
5	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	3	1
6	halogenierte aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe	7	3
7	Schwefelverbindungen	3	-
8	Cyanoverbindungen	2	-
9	Pharmazeutika	2	-
10	Pestizide	12	4
11	Epoxide	4	4
12	Nitroaromaten und – alkane	4	1
13	Aromatische Amine /Amide	9	1
14	Anilin und Anilinderivate	7	-
15	Benzo- und Hydrochinone	8	7
16	Carbonsäurehalogenide	3	4
Gesamtsumme:		85	32

Die 85 Vertreter aus 16 Stoffklassen zeigen, dass das  $K_{oc}$ -Abraham-Modell auf einer breiten Basis an verschiedenen Strukturen beruht und demnach für eine Vielzahl an Stoffklassen angewendet werden kann. In Tabelle 4.3.5.2 sind die verschiedenen Wertebereiche der

Abraham-Deskriptoren des Trainingsatzes ( $n=85$ ) aufgeführt. Aus Tabelle 4.3.5.2 wird ersichtlich, dass für die Stoffe ein hoher Wertebereich für die Deskriptoren  $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$ , und  $V$  abgedeckt wird und für das Modell alle Deskriptoren mehr als 50 % der Stoffe einen Wert besitzen.

Tab. 4.3.5.2 Übersicht über den Wertebereich der stoffspezifischen Deskriptoren.

	$E$	$S$	$A$	$B$	$V$
Wertebereich	-0,06...2,64	0,16...2,04	0,003...0,99	0,04...1,48	0,61...2,32
Stoffe mit Werte $\neq 0$	85	85	45	82	85

Mit Hilfe der Abraham-Deskriptoren/ $\log K_{oc}$ -Plots aus Abbildung 4.3.5.1 soll auch gezeigt werden, dass die Modellberechnungen auf einer validen Verteilung der Modellparameter basieren. Weiterhin liegen der Abraham-Modell-Berechnung für 66 Stoffe experimentelle Abraham-Parameter zu Grunde. Für die Deskriptoren in Abbildung 4.3.5.1 liegt eine ausreichende Verteilung vor. Das Abraham Modell dieser Arbeit basiert demnach auf ausreichenden Daten für eine stabile und valide Vorhersage.

Abb. 4.3.5.1 Verteilung der Abraham-Deskriptoren  $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$  und  $V$  gegenüber  $\log K_{oc}$ .

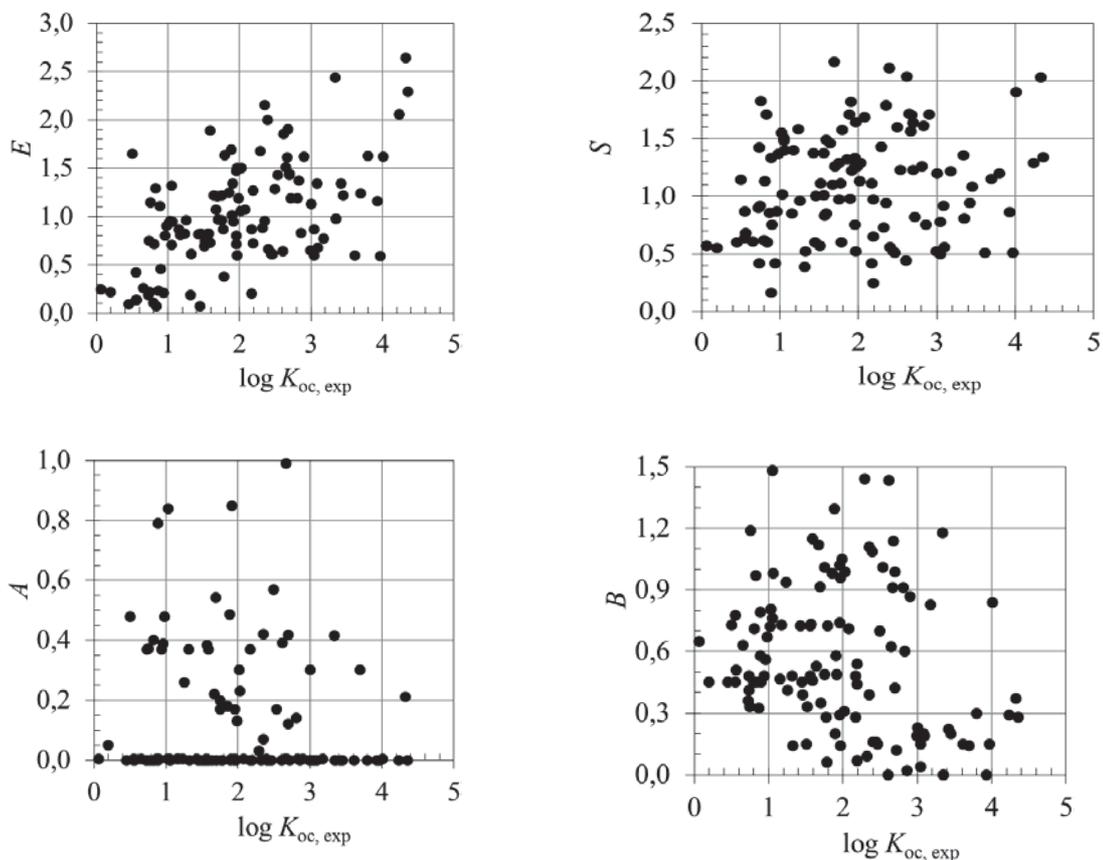
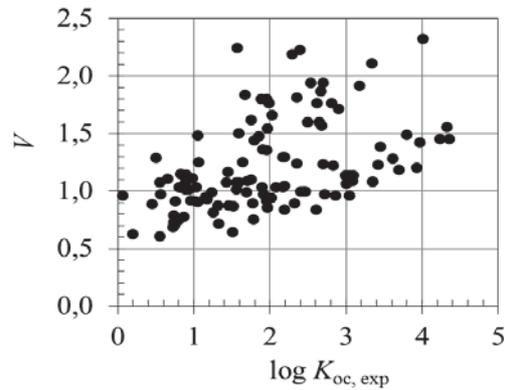
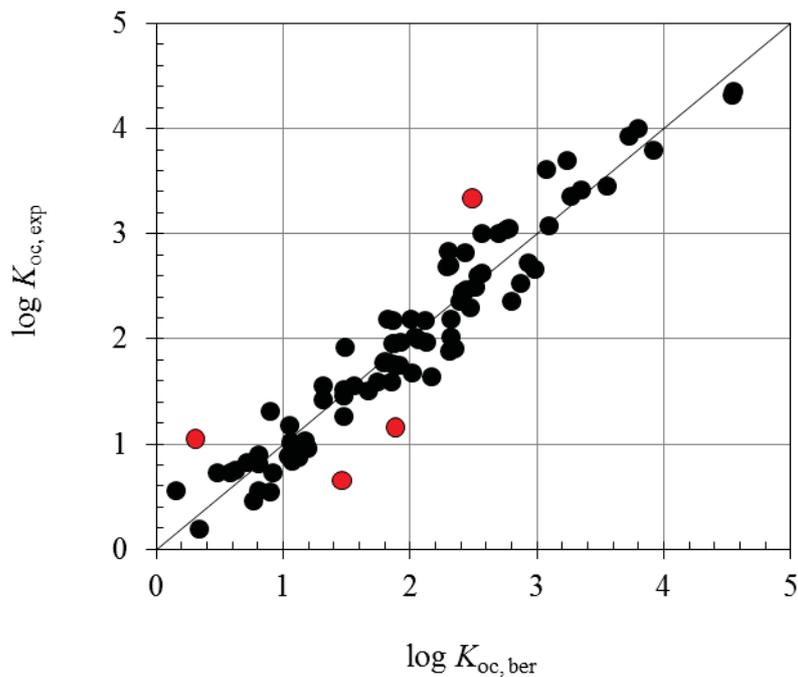


Abb. 4.3.5.1 Verteilung der Abraham-Deskriptoren  $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$  und  $V$  gegenüber  $\log K_{oc}$ .

Mit dem Programm ChemProp (Version 6.1) wurde eine multiple Regression durchgeführt. Der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  wurde auf der einen Seite als abhängige Variable verwendet und die stoffabhängigen Abraham-Deskriptoren  $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$  und  $V$  auf der anderen Seite als unabhängigen Variablen eingesetzt.

Abb. 4.3.5.2 Plot von  $\log K_{oc,exp}$  gegen  $\log K_{oc,ber}$ .

Die Abbildung 4.3.5.2 zeigt den Plot des Trainingssatzes von 85 Stoffen aus experimentell ermittelten Sorptionskoeffizienten ( $\log K_{oc,exp}$ ) und die vom Abraham-Modell berechneten Sorptionskoeffizienten ( $\log K_{oc,ber}$ ). Die Mehrheit der Stoffe besitzt zwischen experimentellen und berechneten Sorptionskoeffizienten eine hohe Übereinstimmung. Die vier rotmarkierten Stoffe in Abbildung 4.3.5.2 werden nach dem Programm ChemProp (Version 6.1) als

Ausreißer im Trainingsatz definiert. Für 8-Phenyltheophyllin, Butyl-2,3-epoxypropylether, Epoxystyrol und Phenazone liegen die Abweichungen (Residuen) zwischen experimentellen und berechneten Sorptionskoeffizienten über der zweifachen Standardabweichung. Ein möglicher Grund für die erhöhten Abweichungen der Sorptionskoeffizienten können die berechneten Abraham-Deskriptoren sein, welche für 3 Stoffe verwendet werden mussten. Für eine valide multiple Regressionsanalyse wurde für die weiteren Berechnungen ein Trainingsatz mit 81 Stoffen verwendet, der eine Signifikanz der unabhängigen Parameter  $c$ ,  $e$ ,  $s$ ,  $b$  und  $v$  besitzt. Der Phasenparameter  $a$  liefert keine Signifikanz. Die Abbildung 4.3.5.3 zeigt für den Trainingsatz ( $n=81$ ) mit einem  $\log K_{oc}$ -Bereich von 0,70...4,32 eine hohe Übereinstimmung zwischen  $\log K_{oc,exp}$  und  $\log K_{oc,ber}$ .

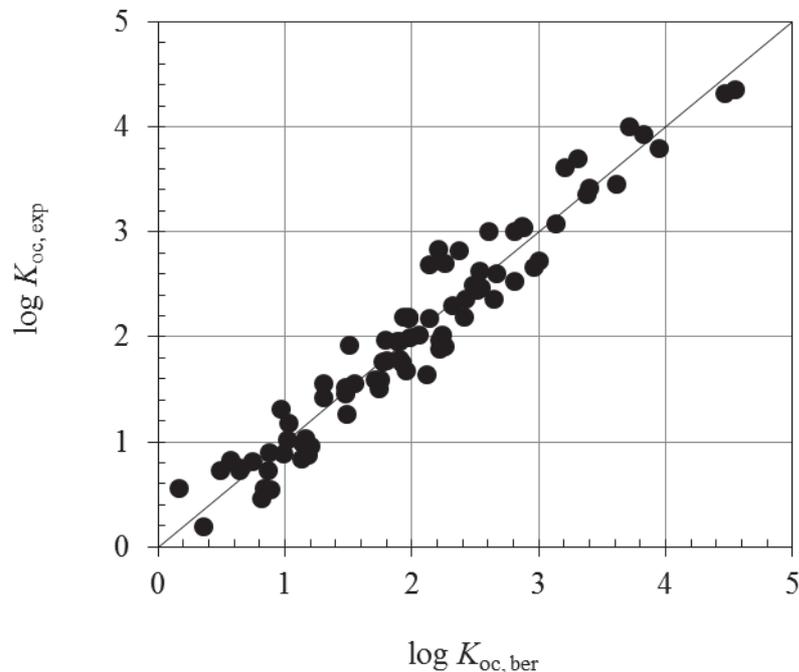


Abb. 4.3.5.3 Plot von  $\log K_{oc,exp}$  gegen  $\log K_{oc,ber}$  ( $n=81$ , ohne Ausreißer).

Der Differenz zwischen experimentellen und berechneten Sorptionskoeffizienten beträgt für Dreiviertel der Stoffe ( $n=62$ ) maximal 0,3 log-Einheiten und liegt demnach im Bereich des Standardfehlers des Modells ( $se= 0,24$ ,  $se(cv)= 0,26$ ). Für die restlichen Stoffe ( $n=19$ ) existiert ein maximaler Unterschied von 0,62 log-Einheiten. Aus der Abbildung 4.3.5.4 wird ersichtlich, dass die Residuen des Modells gegenüber dem experimentellen Sorptionskoeffizienten keinem systematischen Trend unterliegen. Die Streuung der positiven und negativen Residuen verteilt sich über den gesamten Wertebereich und bestätigt die

Validität des Modells. Für die zusätzliche Überprüfung der Stabilität des Abraham-Modellansatzes wurde eine Kreuzvalidierung durchgeführt.

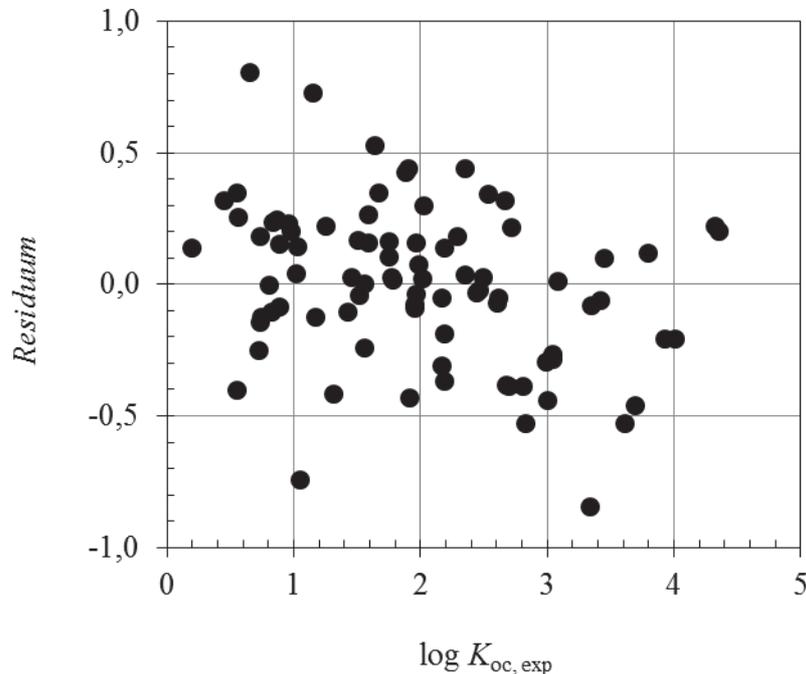


Abb. 4.3.5.4 Plot der Residuen gegenüber der  $\log K_{oc,exp}$ -Werte.

Für jeden der Stoffe wurde eine Abraham-Gleichung mit den restlichen Stoffen des Datensatz mit Hilfe von ChemProp generiert. Der Regressionskoeffizient  $r$  ist das Bestimmtheitsmaß der multiplen Determination und misst den Anteil der Gesamtstreuung der abhängigen Variablen im Trend, der durch die (multiplen) unabhängigen Variablen erklärt wird. Die Regressionskoeffizienten und die Standardfehler der drei Modelle in Tabelle 4.3.5.3 liefern zufriedenstellende Ergebnisse. Das  $r^2$  und  $q_{cv}^2$  des Abraham-Modells ohne Ausreißer ( $n=81$ ) zeigen gegenüber der beiden weiteren Abraham-Modelle mit 0,94 und 0,93 die höheren Werte mit einer sehr guten Übereinstimmung. Es besteht für das Modell ( $n= 81$ ) kein signifikanter Unterschied zwischen dem Trend der Werte und den absoluten Werten der Regression. Das Modell kann somit als valide angesehen werden. Die Standardfehler ( $se$  und  $se_{cv}$ ) sind mit 0,24 und 0,26 für das Modell ohne Ausreißer ( $n= 81$ ) am kleinsten. Die statistischen Parameter aus Tabelle 4.3.5.3 zeigen, dass das Erstellen eines Abraham-Modells anhand experimenteller und berechneter stoffspezifischer Abraham-Deskriptoren sehr zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Für die Berechnung des Sorptionskoeffizienten wird das Modell mit den vorwiegend experimentellen Abraham-Deskriptoren bevorzugt, da für diese Modellberechnung die besten statistischen Parameter berechnet wurden. Liegen für einen Stoff

keine experimentellen Abraham-Deskriptoren vor, wurden mit Hilfe der Software ACD/Labs die Abraham-Deskriptoren berechnet.

Tab. 4.3.5.3 Phasenparameter und statistische Kenngrößen der multiplen Regressionen für den Trainingsatz ( $n=85$ ,  $n=81$  und  $n=81$  mit berechneten Abraham-Parametern).

Parameter	$c$	$e$	$s$	$a$	$b$	$v$
Phasenparameter	0,15	1,12	-0,58	0,02	-2,61	2,30
Standardfehler	0,12	0,11	0,13	0,17	0,14	0,15

$$n=85; r^2=0,91; se=0,30; q_{cv}=0,89; se(cv)=0,33; F(5,79)=838$$

Parameter	$c$	$e$	$s$	$a$	$b$	$v$
Phasenparameter	0,26	1,09	-0,67	0,09	-2,81	2,39
Standardfehler	0,10	0,09	0,10	0,14	0,12	0,13

$$n=81; r^2=0,94; se=0,24; q_{cv}=0,93; se(cv)=0,26; F(5,75)=1260$$

Parameter	$c$	$e$	$s$	$a$	$b$	$v$
Phasenparameter	0,22	1,61	-0,67	-0,13	-2,81	2,02
Standardfehler	0,13	0,13	0,13	0,18	0,15	0,16

$$\text{ber. Abraham-Parameter: } n=81; r^2=0,90; se=0,31; q_{cv}=0,88; se(cv)=0,34; F(5,75)=719$$

Die weitere Interpretation der Phasenparameter beruht auf dem Abraham-Modell ohne Ausreißer ( $n=81$ ) mit vorwiegend experimentellen Abraham-Deskriptoren. Für das Abraham Modell ohne Ausreißer liegen die Standardfehler bei 0,09 bis 0,14 und sind statistisch gesehen moderate Werte. Der Standardfehler besitzt für  $b$ ,  $v$ ,  $e$  und  $s$  im Vergleich zu ihren Phasenparametern eine untergeordnete Bedeutung. Für  $a$  und die Systemkonstante  $c$  hat der Standardfehler eine Signikanz. Während für  $c$  der Standardfehler bei 38 % liegt, übersteigt dieser den Phasenparameter  $a$  in seinem Wert. Der Phasenparameter  $a$  ist demnach in diesem Abraham-Modell ein nicht signifikanter Parameter.

Die Phasenparameter  $b$  und  $v$  liefern mit -2,81 und 2,39 die größten Beiträge im multiplen Regressionsmodell. Die Wechselwirkungen der Stoffe mit mobiler und stationärer Phase und unterscheiden sich stark voneinander. Auch für  $s$  und  $e$  wurden mit -0,67 und 1,09 Werte berechnet, welche die Unterschiede von Wechselwirkungen der Stoffe zwischen beiden Phasen zeigt. Nur für  $a$  wurde ein Phasenparameter nahe Null berechnet.

Der Phasenparameter  $b$  besitzt absolut gesehen mit  $-2,81$  den größten Beitrag im Abraham-Modell ohne Ausreißer ( $n=81$ ). Der „kleine“ negative  $b$ -Phasenparameter zeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen Stoff und wäßriger Phase in Bezug auf die Wasserstoffbrückenbindungsdonorstärke viel stärker sind als die zwischen Stoff und stationären organischen Kohlenstoffphase. Die wäßrige Phase ist demnach ein besserer Wasserstoffbrückenbindungsdonor. Der Eluent besteht aus Wasser mit Phosphatpuffer, der durch eine Vielzahl an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomen charakterisiert ist und zu einer höheren Tendenz an Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Analyten zu bilden neigt als die organische Huminsäure-Matrix. Die Parameter  $e$ ,  $s$  und  $\nu$  können nicht unabhängig voneinander interpretiert werden, da der  $e$ -Term durch die folgenden Wechselwirkungen charakterisiert ist. Der  $e$ -Term betrachtet die Van-der-Waals-Wechselwirkungen als Keesom-Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen, Debye-Wechselwirkung zwischen Dipol und induzierten Dipol und Londonschen-Dispersionswechselwirkungen zwischen zwei induzierten Dipolen. Anhand dieser Wechselwirkungen werden die Dipolarität und Polarisierbarkeit, welche im Phasenparameter  $s$  betrachtet werden, miterfasst. Weiterhin sind die Van-der-Waals-Wechselwirkungen für den  $\nu$ -Parameter von entscheidender Bedeutung, da durch die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Stoff und Phase die Energie zur Bildung eines Hohlraumes herab gesetzt wird. Die Phasenparameter  $e$  ( $1,09$ ) und  $\nu$  ( $2,39$ ) sind für die Huminsäure-Säule positiv und der  $s$ -Term ( $-0,67$ ) negativ.

Die Dipolarität  $s$  besitzt mit  $-0,67$  einem negativen Wert und zeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen Stoff und wäßriger Phase in Bezug auf die Polarisierbarkeit und Dipolarität stärker sind als die zwischen Stoff und organischen Phase. Durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs von  $3,5$  gegenüber der des Wasserstoffes mit  $2,1$  weist die wässrige Phase einen hohen Dipolcharakter auf. In der Huminsäure-Matrix ist eine Vielzahl an Atomen vorhanden, welche aufgrund der Komplexität der Matrixstruktur nur zu einem lokalen Dipolcharakter neigt.

Der positive Phasenparameter  $e$  ( $1,09$ ) und der positive  $\nu$ -Term ( $2,39$ ) beruht darauf, dass die Energie, die benötigt wird, um einen Hohlraum in einer Phase für einen Stoff zu bilden, für die organische Phase geringer ist als in der wäßrigen Phase. Die mobile Phase besteht aus  $100\%$  wässrigen Puffer und bildet dementsprechend starke Wasserstoffbrückenbindungen unter den Wassermolekülen. Um in der wässrigen Phase einen Hohlraum zur Lösung des Analyten auszubilden, ist im Vergleich zur Huminsäure-Phase eine relativ hohe Energie notwendig.

Der  $a$ -Term besitzt im vorliegenden Modell einen positiven Wert, welches formal gesehen die folgende Aussage liefert. Die Wechselwirkungen zwischen Stoff und organischer Phase in

Bezug auf die Wasserstoffbrückenbindungsakzeptorstärke sind stärker als die zwischen Stoff und wässriger Phase. Die organische Phase ist demnach ein besserer Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor. Praktisch liefert der Phasenparameter  $a$  liefert mit 0,09 einen geringen positiven Parameterwert, was zu der Aussage führt, dass die Wechselwirkungen zwischen Stoff und organischer Phase in Bezug auf die Wasserstoffbrückenbindungsakzeptorstärke gleich mit den Wechselwirkungen zwischen Stoff und wässriger Phase ist. Weiterhin ist  $a$  ein nicht signifikanter Parameter im Modell, welcher demnach eine große Unsicherheit besitzt. Auch weitere Abraham-Literaturmodelle aus der Tabelle 4.3.6.1 weisen dem Phasenparameter  $a$  gegenüber den anderen Phasenparametern eine untergeordnete Bedeutung zu. In den Modellen von Nguyen (2005), Endo et al. (2009) und Bronner et al. (2011) ist der Phasenparameter  $a$  aufgrund des hohen Standardfehlers auch nicht signifikant und besitzt demnach nur eine geringe Bedeutung für die Ermittlung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$ .

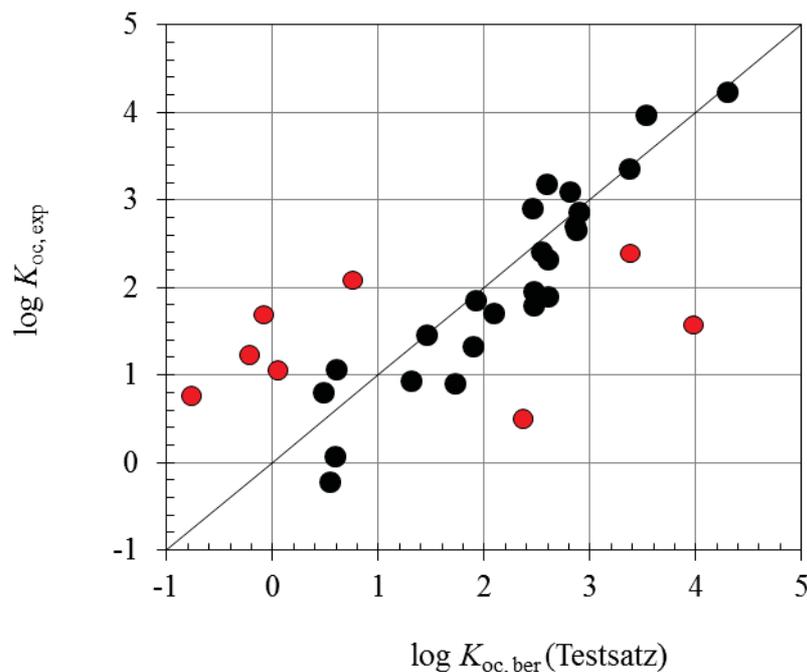


Abb. 4.3.5.5 Plot von  $\log K_{oc,exp}$  gegen  $\log K_{oc,Abraham}$  für einen Testsatz ( $n=32$ ).

Für die Modelle von Poole (1999) und Kipka (2011) besitzt der Phasenparameter eine Unsicherheit von 28 % bis 30 %.

---

Mit der ermittelten Abraham-Gleichung des Trainingsatzes ( $n=81$ ) und den Phasenparametern aus der Tabelle 4.3.5.3 wurden der Sorptionskoeffizient für einen Testsatz von 32 Stoffen ermittelt. Bei den Stoffen handelt es sich vorwiegend um Substanzen, welche im Trainingsdatensatz des Abraham-Modells vorhanden sind. Die Modellberechnungen in der Abbildung 4.3.5.5 liefern unterschiedliche Ergebnisse für den Testsatz. Während Alkohole, Ester, Pestizide, alkylierte und halogenierte Kohlenwasserstoffe  $K_{oc}$ - Ergebnisse mit geringen Residuen lieferten, wurden für Epoxide, Benzo- und Hydrochinone größere Unterschiede zwischen experimentellen und berechneten Sorptionskoeffizienten von mehr als einer log-Einheit ermittelt. Die Berechnung der Stoffe basiert auf berechneten Abraham-Parametern, welches eine erhöhte Unsicherheit der berechneten Sorptionskoeffizienten zu Folge hat.

### 4.3.6 Vergleich mit weiteren Abraham-Literaturmodellen

In der Literatur existiert eine Vielzahl an Abraham-Modellen zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten. In diesem Kapitel werden Fünf verschiedene Abraham-Modelle zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten näher betrachtet und mit den Modellen dieser Arbeit verglichen. Es existieren Abraham-Modelle von Poole (1999), Nguyen (2005) und Kipka (2011) welche auf einer Sammlung von  $K_{oc}$ -Literaturwerten basieren. Als Sorptionsmatrizes wurden vorwiegend natürliche Böden und Sedimente verwendet. Die Abraham-Modelle von Endo et al. (2009) und Bronner et al. (2011) wurden auf der Grundlage von Säulenmethoden mit einem Boden als Sorbens aufgestellt. In der Tabelle 4.3.6.1 sind die Phasenparameter der verschiedenen Modelle und die statistischen Kenngrößen der Berechnung mit experimentellen Sorptionskoeffizienten dieser Arbeit aufgeführt.

Tab. 4.3.6.1 Vergleich verschiedener Abraham-Modelle für 85 Stoffe(SE...Standardfehler).

Modell	$\nu$	$b$	$a$	$s$	$e$	$c$	$r^2$	$q^2$	$se$	$F$
Poole <sup>[1]</sup> (SE)	2,09 (0,10)	-2,27 (0,11)	-0,31 (0,09)	- -	0,74 (0,04)	0,21 (0,09)	0,86	0,82	0,42	368
Nguyen <sup>[2]</sup> (SE)	2,28 (0,14)	-1,98 (0,14)	0,15 (0,15)	-0,72 (0,14)	1,1 (0,10)	0,14 (0,10)	0,87	0,84	0,39	439
Kipka <sup>[3]</sup> (SE)	1,47 (0,08)	-1,70 (0,09)	-0,36 (0,10)	-0,28 (0,08)	1,08 (0,06)	0,67 (0,09)	0,87	0,79	0,46	257
Endo <sup>[4]</sup> (SE)	3,71 (0,22)	-3,94 (0,35)	-0,10 (0,25)	1,27 (0,29)	0,31 (0,20)	-1,04 (0,24)	0,85	0,77	0,48	518
Bronner <sup>[5]</sup> (SE)	2,99 (0,11)	-3,44 (0,18)	-0,21 (0,14)	-0,61 (0,11)	0,81 (0,08)	-0,29 (0,12)	0,86	0,65	0,59	319
Hammer (SE) n=85	2,30 (0,15)	-2,61 (0,14)	0,02 (0,17)	-0,58 (0,13)	1,12 (0,11)	0,15 (0,12)	0,91	0,89	0,30	838
Hammer (SE) n=81	2,39 0,13	-2,81 0,12	0,09 0,14	-0,67 0,10	1,09 0,09	0,26 0,10	0,94	0,93	0,24	719

[1] Poole & Poole.(1999). *J. Chromatogr. A*, 845, 381-400.

[2] Nguyen(2005). *Environ. Sci. Technol.*, 205, 39 (4), 913-924.

[3] Kipka et al. (2011). *Environmental Toxicology and Chemistry*. Vol. 30, No. 9, pp. 2013-2022.

[4] Endo et al. (2009) *Environ. Sci. Technol.*, 43 (9), 3094-3100.

[5] Bronner et al. (2011). *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 1307-1312.

Betrachtet man die statischen Kenngrößen aller aufgeführten Abraham-Modelle kommt man zu dem Schluß, dass das Modell von Hammer die geringsten Standardfehler (0,30) und mit 0,91 und 0,89 die Regressionskoeffizienten  $r^2$  und  $q^2$  mit den höchsten Werten besitzt.

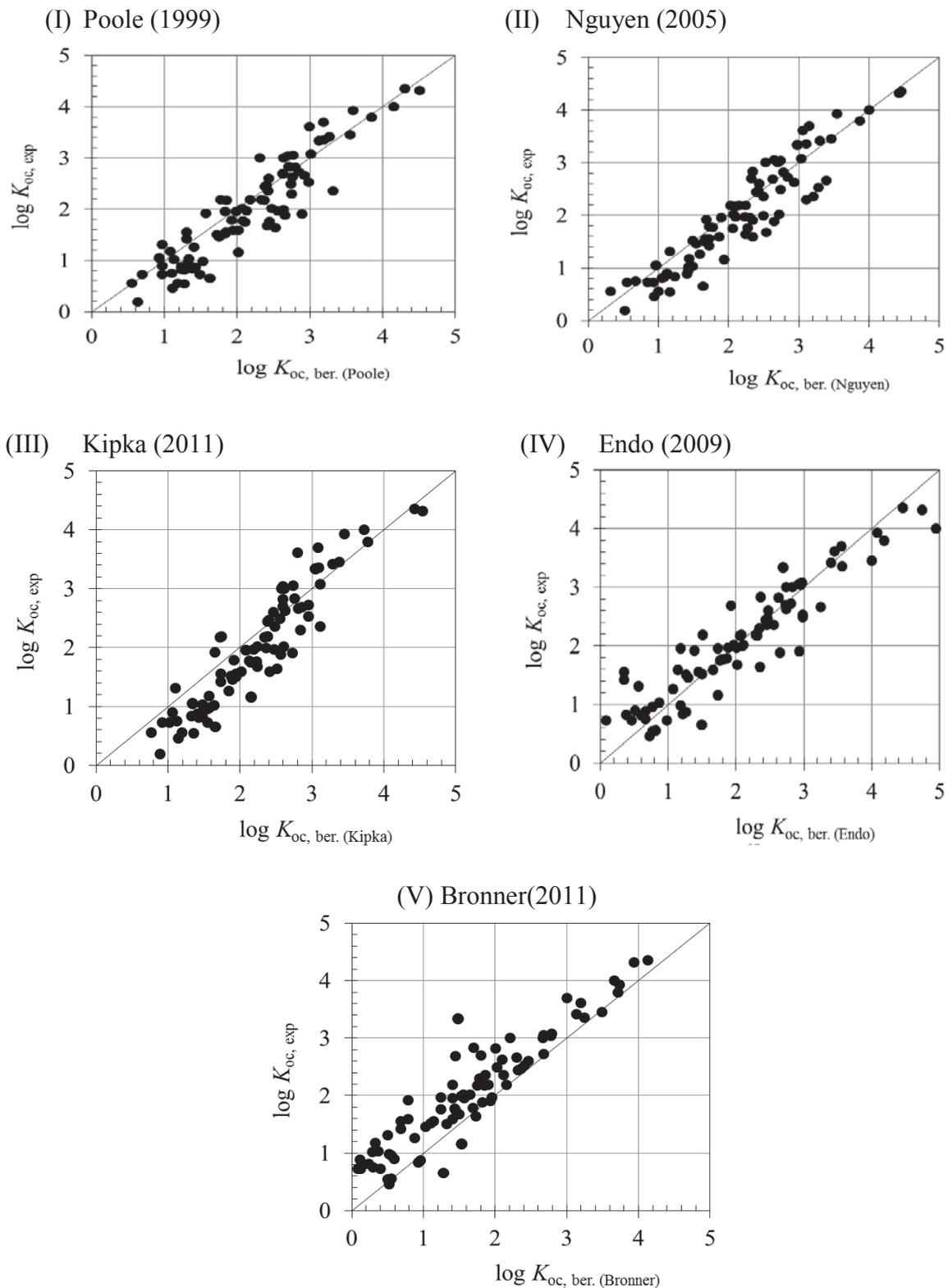
Die Regressionskoeffizienten  $r^2$  der weiteren Literaturmodelle liegen zwischen 0,85 und 0,87. Vergleicht man die absoluten Werte der Regression anhand des  $q^2$  wird deutlich, dass nur für die Modelle von Nguyen und Poole minimale Unterschiede zwischen  $r^2$  und  $q^2$  vorliegen.

Für Kipka, Endo und Bronner liegen die Unterschiede zwischen  $r^2$  und  $q^2$  bei 0,08 bis 0,21 Einheiten, was für eine geringere Stabilität bezüglich der absoluten Werte der Modelle spricht. Auch sind die Standardfehler des Modells von Nguyen gegenüber den anderen Modellen mit 0,39 am geringsten.

Aus Tabelle 4.3.6.1 wird ersichtlich, dass für das Modell von Hammer die Phasenparameter  $v$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $s$ ,  $e$  und die Systemkonstante  $c$  im gleichen Wertebereich wie die Parameter der Literaturmodelle liegen. Auch die gleichen Vorzeichen der Phasenparameter zeigen, dass es sich um die Verteilung eines Stoffes in ähnlichen stationären Matrizes handelt (z.B.: Wasser/Boden und Wasser/organischen Huminsäuren an Silkagel). Auch bei den Literaturmodellen haben die Phasenparameter  $b$  und  $v$  die größten Werte im multiplen Regressionsmodell. Wie bereits erwähnt, besitzen die aufgeführten Abraham-Modelle aus der Tabelle 4.3.6.1 einen geringeren Phasenparameter  $a$  gegenüber den anderen Phasenparametern. und hat demnach eine untergeordnete Bedeutung. In den Modellen von Nguyen, Endo et al. und Bronner ist der Phasenparameter  $a$  aufgrund des hohen Standardfehlers auch nicht signifikant. Für die Modelle von Poole und Kipka besitzt der Phasenparameter eine Unsicherheit von 28 % bis 30 %. Abschließend kann man sagen, dass für die Ermittlung des Sorptions-koeffizienten  $K_{oc}$  der Phasenparameter  $a$  nur eine geringe Bedeutung hat. Für die Phasenparameter  $s$ ,  $e$  und die Systemkonstante  $c$  wurden für die meisten Literaturmodelle Phasenparameter erhalten, welche die Unterschiede von Wechselwirkungen der Stoffe zwischen beiden Phasen zeigen. Ausnahmen sind einzelne Phasenparameter und Systemkonstanten der Modelle von Nguyen, Endo und Bronner, welche keine signifikanten Werte liefern. Im Vergleich aller Literaturmodelle besitzt das Modell von Nguyen die Phasenparameter, welche den Werten von Hammer am Besten wiedergeben.

Für weitere Bewertung des aufgestellten Abraham-Modells wurden in der Abbildung 4.3.6.1 die experimentellen Sorptionskoeffizienten dieser Arbeit gegen die berechneten  $K_{oc}$ -Werte der verschiedenen Literaturmodellen aus Tabelle 4.3.6.1 aufgetragen und miteinander verglichen.

Abb. 4.3.6.1 Vergleich der  $\log K_{oc,exp}$  mit den berechneten  $\log K_{oc}$  der Literaturmodellen.



Aus der Abbildung 4.3.6.1 wird ersichtlich, dass für die unterschiedlichen Literaturmodelle sich die Plote zwischen experimentellen und berechneten Sorptionskoeffizienten stark unterscheiden. Für Bronner (2011) liegen die experimentellen Sorptionskoeffizienten hauptsächlich über den berechneten  $\log K_{oc}$ -Werten. In der Abbildung 4.3.6.1 Plot V sieht man eine systematische Unterschätzung der experimentellen Sorptionskoeffizienten. Auch für Kipka (2011) liegt eine systematische Abweichung für Teilbereiche vor. Für Sorptionskoeffizienten kleiner drei liegen die berechneten Sorptionskoeffizienten über den experimentellen Sorptionskoeffizienten. Die  $\log K_{oc}$ -Werte in diesem Teilbereich werden durch Kipka (2011) überschätzt. Das Modell von Endo et al. (2009) besitzt über den gesamten Wertebereich verteilt eine hohe Streuung der Sorptionskoeffizienten, die durch einen hohen Standardfehler von 0,49 bestätigt wird. Auch die Modelle von Poole (1999) und Nguyen (2005) zeigen für die Mehrzahl der Stoffe ein größeren berechneten Sorptionskoeffizienten als die experimentellen  $\log K_{oc}$ -Werte. Zusammenfassend kann man sagen, dass die größte Übereinstimmung mit dem Modell von Nguyen (2005) vorliegt. Die Übereinstimmung mit den Literaturmodellen zeigt, dass das HPLC-Säulenverfahren ein standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von bodenähnlichen Sorptionskoeffizienten ist. Die großen Unterschiede der Sorptionskoeffizienten eines Stoffe in der Literatur müssen somit nicht mehr beachtet werden. Der Vorteil des experimentellen HPLC-Säulenverfahren ist, dass eine gezielte Erweiterung des Abraham-Modells mit umweltrelevanten, toxischen und aktuellen Stoffklassen möglich ist.

### 4.3.7 Neue $K_{oc}$ -Werte für umweltrelevante und toxische Stoffe

Eine Möglichkeit der Anwendung des HPLC-Säulenverfahrens mit einer Aldrich-Huminsäure-immobilisierten-Silikagel-Säule ist die Bestimmung von Sorptionskoeffizienten für umweltrelevante Komponenten oder Stoffe ohne experimentell ermittelten Sorptionskoeffizienten. In diesem Kapitel wurden Sorptionskoeffizienten für 30 Stoffe ermittelt, die aufgrund ihrer umweltrelevanten oder toxischen Eigenschaften ein Gefährdungspotential für die Umwelt und den Menschen besitzen können. Es wurden für 22 Stoffe die Sorptionskoeffizienten bestimmt, die in Chemoassays eine Reaktivität [Böhme (2010)] zeigten, und 8 Stoffe wiesen in Bioassays ein toxisches Verhalten auf [Schramm (2012)] oder waren als CMR-Stoff gekennzeichnet. Für einen Teil der Stoffe liegen keine oder nur unzureichende  $K_{oc}$ -Werte vor, weshalb die Sorptionskoeffizienten des Säulenverfahrens für eine verbesserte Charakterisierung des Sorptionsverhaltens im Rahmen einer Risikoabschätzung sorgen können. Die 30 Stoffe sind in die vier Stoffklassen Epoxide, Benzochinone, Hydrochinone und halogenierte Verbindungen unterteilt. In der Tabelle 4.3.7.1 sind der  $\log K_{ow}$  eines Stoffes, der dazugehörige experimentell bestimmte  $\log K_{oc}$ , die Sorptionsklasse und das mögliche Sorptionsverhalten aufgeführt. Mit Hilfe des  $K_{oc}$ - und  $K_{ow}$ -Wertes wurde das Abschätzen des Sorptionsverhaltens der Stoffe nach dem Verfahren aus Kapitel 4.3.3 durchgeführt. Die Methode ermöglicht eine verbesserte Einordnung eines Stoffes bezüglich der Umweltrelevanz bzw. Umweltgefährlichkeit. Aus der Tabelle 4.3.7.1 wird ersichtlich, dass für 3 Stoffe ein sorptionsrelevantes Verhalten nach der Modellabschätzung aus der Tabelle 4.3.3.2 zu erwarten ist. Für 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-benzochinon, Epoxiconazol und Chalconepoxid wurden  $\log K_{oc}$ -Werte zwischen 2,39 und 3,18 ermittelt, welche ein gutes Sorptionsvermögen gegenüber der Umweltmatrix besitzen.

Das heißt nach dem Freiwerden des Stoffes in der Umwelt bevorzugt der Stoff die Bodenmatrix und sorbiert an diesem Medium. Für die restlichen 27 Stoffe liegt kein umweltrelevantes Sorptionsverhalten vor, weshalb davon auszugehen ist, dass diese Stoffe bevorzugt im wässrigen Medium gelöst vorliegen.

Tab. 4.3.7.1  $K_{oc}$ -Werte für umweltrelevante und toxische Stoffe.

Nr.	Stoff	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$	Sorptionsverhalten	Sorptionsklasse
1	Thymochinon	2,20	1,95	gering	1.1
2	p-Benzochinondioxim	1,49	1,69	gering	1.1
3	2- Methoxybenzochinon	-0,06	1,23	gering	1.1
4	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon	-1,12	0,76	gering	1.1
5	para-Benzochinon	0,20	0,73	gering	1.1
6	Methyl-p-benzochinon	0,72	1,17	gering	1.1
7	2,6-Di-methoxy-p-benzochinon	-0,06	1,57	gering	1.1
8	2,5-Di-methylbenzochinon	1,28	1,56	gering	1.1
9	2,6-Di-methylbenzochinon	1,22	1,42	gering	1.1
10	2,5-Dichloro-1,4-benzochinon	1,23	2,08	gering	1.1
11	2,6-Di-t-butyl-p-benzochinon	4,42	3,18	gut	3.2
12	2-Chloro-1,4-benzochinon	0,84	1,02	gering	1.1
13	1,2-Epoxybutan	0,86	0,20	gering	1.1
14	2,3-Epoxypropylisopropylether	0,52	0,07	gering	1.1
15	Butyl-2,3-epoxypropylether	1,08	0,66	gering	1.1
16	(2,3-Epoxypropyl)-methacrylat	0,81	0,55	gering	1.1
17	Allyl-2,3-epoxypropylether	0,45	-0,22	gering	1.1
18	Epoxiconazole	3,44	2,39	gut	2.2
19	Epoxystyrol	1,59	1,16	gering	1.1
20	Chalconepoxid	3,36	2,90	gut	2.2
21	2-Bromoacetanilide	0,86	0,50	gering	1.1
22	1-Bromo-333-trifluoroacetone	1,85	0,87	gering	1.1
23	2-Bromo-4-nitroacetophenone	0,52	1,91	gering	1.1
24	Benzylbromid	1,08	1,89	gering	1.1
25	Fumarylchloride	0,81	1,05	gering	1.1
26	Benzylidenacetone	0,45	1,64	gering	1.1
27	1-Bromopinacolone	0,63	0,90	gering	1.1
28	2-Phenylhydrochinon	1,73	1,79	gering	1.1
29	2-Methoxyhydrochinon	3,67	1,03	gering	3.1
30	4-Methoxybrenzcathechin	3,44	1,92	gering	3.1

#### 4.4 pH-Wert-Abhängigkeit des $K_{oc}$ für organische Basen

In diesem Kapitel der Arbeit wurde die pH-Wert-Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten von organischen Basen untersucht. Für die Sorptionsversuche wurden 40 organische Stickstoffbasen mit einem  $pK_s$ -Bereich von 0,50 bis 10,69 eingesetzt. Diese Stoffe umfassen einen  $\log K_{ow}$ -Bereich von -0,02 bis 5,51 und gehören zu den Stoffklassen der Pyridine, Triazine, Aniline; Pyrazole, Imidazole und aliphatischen Aminen. Die Abbildung 4.4.1 zeigt einen  $\log K_{ow}$  -  $pK_s$ -Plot der eingesetzten organischen Basen. Der Stoffdatensatz umfasst einen Wertebereich für  $pK_s$  von 0 bis 11 und einen  $\log K_{ow}$ -Bereich von 1 bis 5.

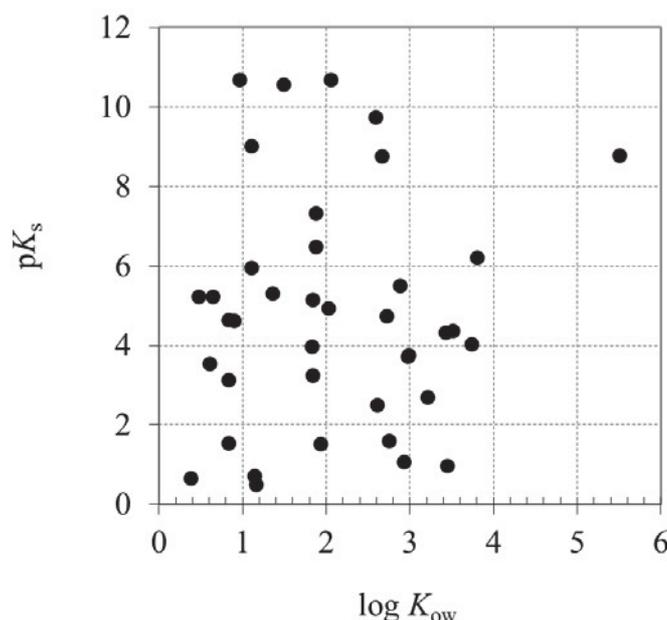


Abb. 4.4.1 Plot von  $\log K_{ow}$  gegen  $pK_s$  für 40 organische Stickstoffbasen.

Für die Untersuchung der pH-Wert-Abhängigkeit der organischen Basen wurde die Sorptionskoeffizienten bei den pH-Werten 3, 5 und 7 ermittelt. Für die Betrachtung der Ergebnisse der Sorptionsversuche wurden die organischen Basen aufgrund ihres  $pK_s$ -Wertes in drei Gruppen eingeteilt. Die erste Gruppe der organischen Basen liegt im untersuchten pH-Bereich 3 bis 7 hauptsächlich als neutrale Spezies, die zweite Gruppe als neutrale und kationische Spezies und die letzte Gruppe vorwiegend nur als kationische Spezies vor. Mit Hilfe der Berechnungsgleichungen der Säurekonstante  $pK_s$  aus dem Kapitel 1.3.1 liegt eine organische Base im pH-Bereich 3 bis 7 zu mindestens 99 % neutral vor, wenn diese einen  $pK_s \leq 1$  hat. Es existiert nur die kationische Spezies einer organischen Base im pH-Bereich 3 bis 7, wenn dieser Stoff einen  $pK_s \geq 9$  hat. Für organische Basen mit  $1 \leq pK_s \leq 9$  können im pH-Bereich 3 bis 7 die neutrale und die kationische Form der organischen Base vorliegen. Im Rahmen der

weiteren Betrachtungen dieser Arbeit wird bei der Stoffbezeichnung neutral organische Spezies und kationische organische Spezies auf die Nebenbedingung des verwendeten pH-Wertbereichs 3 bis 7 verzichtet.

#### 4.4.1 $pK_s$ -Wert und weitere Parameter

##### $pK_s$ -Wert

Für die Betrachtung der pH-Wert Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten organischer Basen besitzt der  $pK_s$ -Wert eine wichtige Funktion. Für die Beurteilung der Ergebnisse wurden die  $pK_s$ -Werte der Stoffe auf Validität geprüft. Den  $pK_s$ -Werten der 40 organischen Basen liegen vorwiegend experimentelle Werte zu Grunde. Die Abbildung 4.4.1.1 zeigt für 27 organische Stickstoffbasen einen Vergleich von experimentellen  $pK_s$ -Werten aus der Literatur und den berechneten  $pK_s$ -Werten des Programms ACD/Labs.

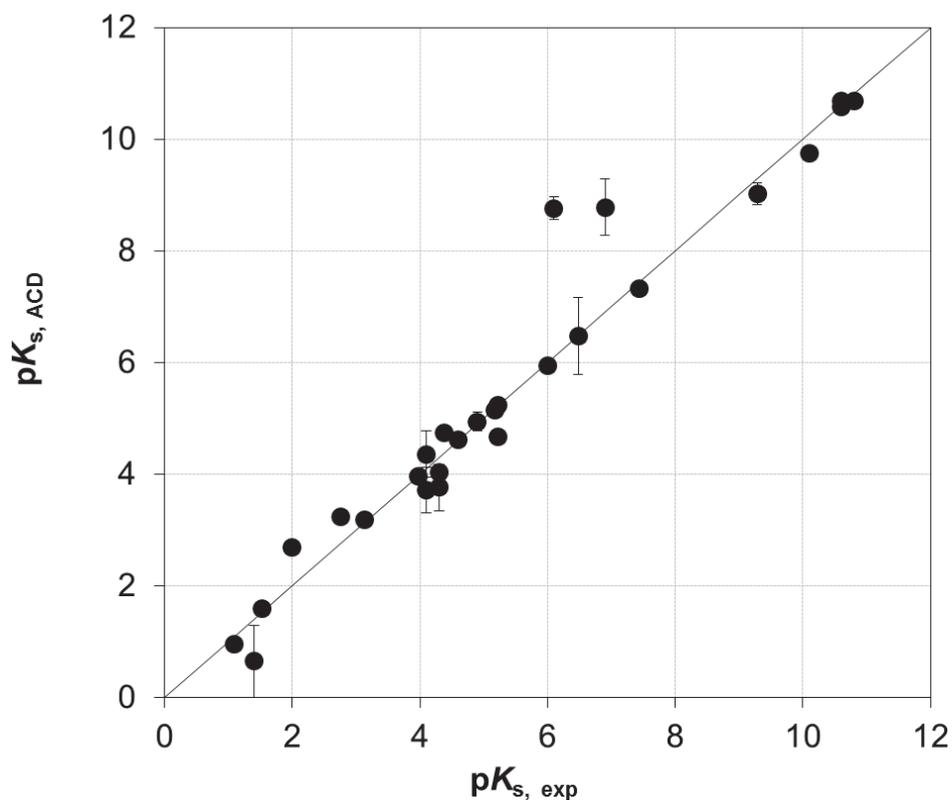


Abb. 4.4.1.1 Plot von  $pK_{s, exp}$  gegen  $pK_{s, ACD}$  für 27 organische Basen.

Aus Abbildung 4.4.1.1 wird ersichtlich, dass für 25 organische Basen der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten  $pK_s$ -Werten kleiner als 0,3 log-Einheiten ist. Für zwei Stoffe wurde ein größerer Unterschied festgestellt. Während 25 organische Basen auf bzw. in der Nähe der 1:1-Achse liegen, wurde für Spiroxamine und Dibenzylamin ein Unterschied von 2 log-Einheiten bestimmt. Betrachtet man die Gesamtheit der Vergleichs-

werte im Rahmen der Unsicherheit, so ergeben experimentelle und berechnete  $pK_s$ -Werte eine uniforme Wertemenge für den Stoffdatensatz.

Für die weiteren 13 organischen Basen wurden die berechneten  $pK_s$ -Werte des Programms ACD/Labs verwendet, da keine experimentellen Literaturdaten zur Verfügung standen. Das genaue Verfahren zur  $pK_s$ -Berechnung zeigt den geringen Fehlerbereich (Standardabweichung) bei der Angabe des  $pK_s$ -Wertes durch ACD/Labs. Für die 40 organischen Basen wurde für den  $pK_s$ -Wert ein gemittelter Standardfehler von  $\pm 0,21$  bestimmt. Weiterhin zeigt das Programm ACD/Labs abhängig von der organischen Base unterschiedlich große Standardabweichungen. Während für 32 einfache organische Basen die Standardabweichung zwischen  $\pm 0,10$  und  $\pm 0,30$  liegt, konnte für 8 strukturell komplexe organische Basen eine erhöhte Unsicherheit von  $\pm 0,41$  bis  $\pm 0,70$  ermittelt werden. Im Rahmen der Verifizierung der 27  $pK_s$ -Werte der Software ACD/Labs durch die experimentellen  $pK_s$ -Werte aus der Literatur wurde die Software ACD/Labs als geeignet betrachtet um  $pK_s$ -Werte zu berechnen. Lag für eine organische Base kein experimenteller  $pK_s$ -Wert vor, wurde mit Hilfe der Software ACD/Labs ein  $pK_s$ -Wert ermittelt.

### UV-Spektren

Für die Charakterisierung und Beurteilung des Detektionsverhalten neutraler und kationischer Spezies im HPLC-System wurden die UV-Spektren ausgewählter Stoffe bei dem pH-Wert 3 und 7 aufgenommen.

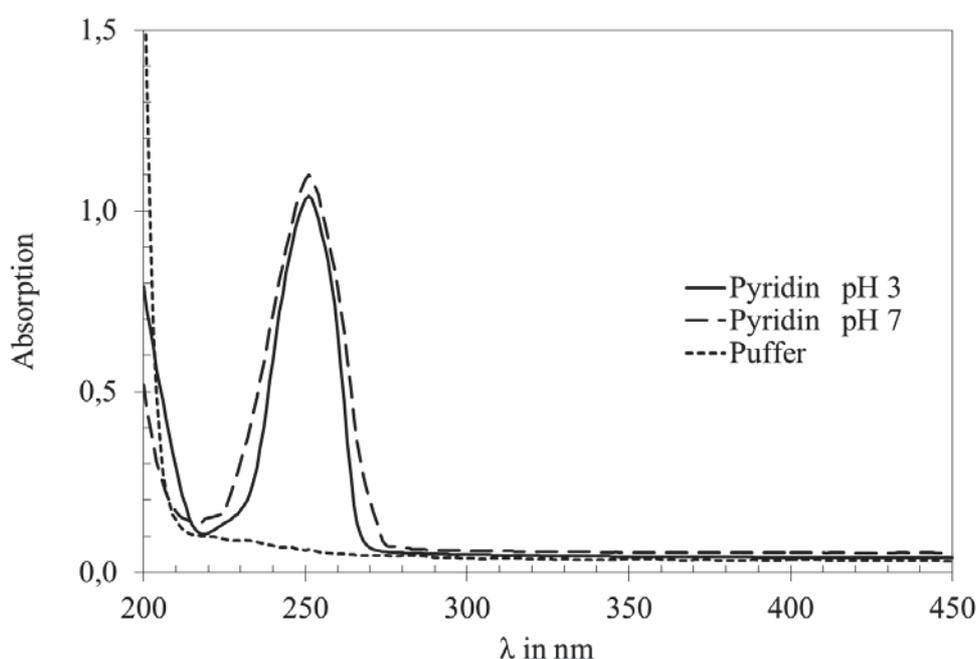


Abb. 4.4.1.2a UV-Spektren für Pyridin bei dem pH-Wert 3 und pH-Wert 7.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen ausgewählte organische Basen aus verschiedenen Stoffklassen, die unterschiedliche  $pK_s$ -Werte besitzen. In Abbildung 4.4.1.2a und Abbildung 4.4.1.2b sind die UV-Spektren von Pyridin ( $pK_s = 5,23$ ) und 2-Phenylimidazol ( $pK_s = 6,48$ ) bei pH 3 und pH 7 aufgeführt. Die Abbildung 4.4.1.2a zeigt für Pyridin einen fast identischen Verlauf des UV-Spektrums für die neutrale und ionische Spezies. Die Absorptionsmaxima wurden für den pH 3 bei 251 nm und für pH 7 bei 259 nm ermittelt. Auch für 2-Phenylimidazol wurden bei 258 nm für den pH 3 und bei 259 nm für den pH 7 die Absorptionsmaxima bestimmt.

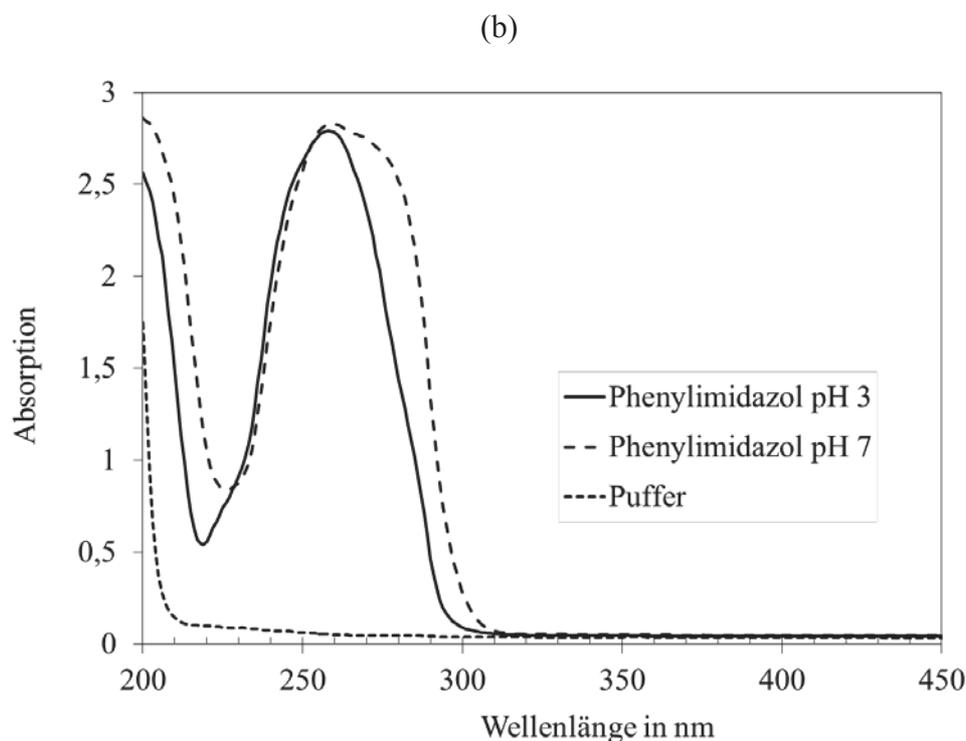


Abb. 4.4.1.2b UV-Spektren für 2-Phenylimidazol bei dem pH-Wert 3 und pH-Wert 7.

Der Verlauf des UV-Spektrums für 2-Phenylimidazol in Abbildung 4.4.1.2b zeigt das der Absorptionspeak bei dem pH-Wert 7 breiter ist und rechts vom Peak-Maximum eine Peakschulter aufweist. Diese Verbreiterung des Peaks kann durch das Vorhandensein sekundärer Gleichgewichtseffekte erläutert werden. Diese sekundären Gleichgewichtseffekte zwischen ionisierter und neutraler Form können die chromatographischen Wechselwirkungen der Stoffe beeinflussen [Kromidas (2011)].

Kapazitätsfaktor  $k'$ 

Für die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten von ionischen Stoffen ist der Kapazitätsfaktor der neutralen und ionischen Spezies von großer Bedeutung. Die ionisierte Form eines Stoffes hat in der RP-HPLC ohne ionische Wechselwirkungen mit der mobilen Phase stets einen niedrigeren Retentionsfaktor gegenüber der neutralen Form [Kromidas (2011)]. Liegen die neutrale und die ionische Form in einer Probe vor ist davon auszugehen, dass eine Peakverbreiterung durch sekundäre Gleichgewichtseffekte auftreten kann. Die Gleichungen 2.3.2.2a und 2.3.2.2b aus dem Kapitel 2.3.2.2 beschreiben die Bestimmung der Kapazitätsfaktoren eines Stoffes mit dem jeweiligen Ionisierungsgrad. Für 10 ausgewählte Stoffe wurde der Kapazitätsfaktor bei dem pH-Wert 5 berechnet und mit den experimentellen Kapazitätsfaktoren verglichen.

Die Tabelle 4.4.1.1 zeigt für die 10 ausgewählten Stoffe die  $pK_s$ -W, die Retentionsfaktoren der protonierten Form ( $k_0$ ), der Retentionsfaktor der neutralen Form ( $k_1$ ), der Deprotonierungsgrad  $d$ , der experimentelle ( $k_{\text{exp}, 5}$ ) und berechnete Kapazitätsfaktor ( $k_{\text{ber}, 5}$ ). Wie bereits in der Literatur beschrieben ist der Kapazitätsfaktor der neutralen Spezies  $k_0$  mindestens doppelt so groß wie der Kapazitätsfaktor der ionischen Spezies  $k_1$ .

Tab. 4.4.1.1 Vergleich von experimentellen und berechneten Kapazitätsfaktoren für pH 5.

Stoffe	$pK_s$ -Wert	$k_1$	$k_0$	$d^*$	$k_{\text{ber}, 5}$	$k_{\text{exp}, 5}$
4-Chloranilin	4,61	0,310	1,070	2,45	0,850	2,106
Aniline	4,61	0,047	0,177	2,45	0,139	0,273
4-Amino-3-nitropyridin	4,64	0,090	0,270	2,29	0,215	0,548
2,4,6-Trimethylanilin	4,74	0,538	2,356	1,82	1,711	3,250
Chinolin	4,94	0,780	1,635	1,15	1,237	1,945
3,4-Dimethylanilin	5,15	0,265	0,574	0,71	0,393	0,627
Pyridinol	5,22	0,031	0,073	0,60	0,047	0,046
Pyridin	5,23	0,063	0,257	0,59	0,135	0,160
Benzimidazol	5,30	0,200	1,345	0,50	0,582	1,850
4-Nitrobenzylpyridin	5,51	0,727	4,619	0,31	1,646	11,602

$$* d = 10^{pH - pK_s}$$

Der berechnete Kapazitätsfaktor ( $k_{\text{ber}, 5}$ ) nach Gleichung 2.3.2.2a von Kromidas ist für 8 Stoffe signifikant geringer als der experimentell Kapazitätsfaktor ( $k_{\text{exp}, 5}$ ) bei pH 5. Die Berechnung von Kromidas berücksichtigt keine Wechselwirkungen zwischen den Stoffen und der

stationären Phase. Nur für Pyridin und Pyridinol weisen die berechneten und experimentellen Kapazitätsfaktoren ähnliche Werte auf.

#### 4.4.2 pH-Wert-Abhängigkeit von neutralen organischen Basen ( $pK_s \leq 1$ )

Der Stoffdatensatz beinhaltet 9 organische Basen, welche im untersuchten pH-Wertbereich überwiegend neutral vorliegen. Aus Tabelle 4.4.2.1 wird ersichtlich, dass für 2,5-Dichloranilin ( $pK_s = 1,6$ ) als Stoff mit dem größten  $pK_s$ -Wert der 9 Stoffe mindestens 96,2 % (pH 3) der organischen Base neutral vorliegen. In diesem Kapitel besitzen die kationischen Spezies der organischen Basen bei der Betrachtung der Ergebnisse keine Bedeutung. Die Sorptionskoeffizienten aus Tabelle 4.4.2.1 zeigen bei den 3 pH-Werten bis auf 8-Phenyltheophyllin keinen signifikanten Unterschied innerhalb des gemittelten Fehlerbereichs ( $F_{\text{gem}(K_{\text{oc}})}$ ). Der nicht signifikante oder ein nur geringer Einfluss einer pH-Wert veränderten Sorptionsmatrix auf die Sorption von neutralen organischen Basen wurde in der schon Literatur mehrfach ermittelt.

Tab. 4.4.2.1 Sorptionskoeffizienten von neutralen organischen Basen.

Nr.	Stoff	$pK_s$	$\log K_{\text{oc}} \pm F_{(K_{\text{oc}})}$			$f_n(\text{pH}=3)$
			pH 3	pH 5	pH 7	
1	Acetanilid	0,50	$1,08 \pm 0,11$	$1,06 \pm 0,07$	$0,88 \pm 0,16$	0,997
2	Phenazon	0,65	$0,91 \pm 0,27$	$1,02 \pm 0,24$	$0,96 \pm 0,04$	0,996
3	Chloridazon	0,71	$1,68 \pm 0,17$	$1,73 \pm 0,14$	$1,60 \pm 0,01$	0,995
4	2,4,5-Trichloranilin	0,96	$3,60 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,06$	$3,66 \pm 0,01$	0,991
5	8-Phenyltheophyllin	1,06	$2,66 \pm 0,08$	$3,36 \pm 0,04$	$3,30 \pm 0,01$	0,989
6	Theophylline	1,45	$1,20 \pm 0,15$	$1,24 \pm 0,05$	$1,38 \pm 0,12$	0,973
7	2,2-Dithiodipyridin	1,52	$2,63 \pm 0,12$	$3,00 \pm 0,06$	$2,64 \pm 0,02$	0,968
8	Metamitron	1,54	$1,44 \pm 0,10$	$1,45 \pm 0,13$	$1,54 \pm 0,03$	0,966
9	2,5-Dichloranilin	1,60	$2,88 \pm 0,01$	$2,98 \pm 0,10$	$2,97 \pm 0,05$	0,962

Der Unterschied des Sorptionskoeffizienten für 8-Phenyltheophyllin von pH 3 gegenüber pH 5 und pH 7 liegt bei 0,7 log-Einheiten. Ein ionischer Matrixeffekt kann ausgeschlossen werden, da bei einem pH-Wert von 3 die Silanol- und Carboxyl-Gruppen der Matrix neutral vorliegen. 8-Phenyltheophyllin ist eine organische Base, für die nur ein berechneter  $pK_s$ -Wert von der Software ACD/Labs vorliegt. Der Fehlerbereich für den ACD- $pK_s$ -Wert von 8-Phenyltheophyllin ist mit  $\pm 0,7$  im Vergleich zu den anderen organischen Basen sehr hoch.

Der Sorptionskoeffizient von 8-Phenyltheophyllin ist demnach für pH 3 mit einer größeren Unsicherheit zu betrachten. Für die Annahme, dass für 8-Phenyltheophyllin ein realer  $pK_s$ -Wert = 1,76 vorliegt, existiert fast die Hälfte des Stoffes in ionischer Form. Dies führt zu einem verminderten Sorptionsvermögen des Stoffes und erklärt den um 0,70 kleineren  $\log K_{oc}$ .

#### 4.4.3 pH-Wert-Abhängigkeit von kationisch vorliegenden organischen Basen ( $pK_s \geq 9$ )

In einem weiteren Kapitel wurde das vom pH-Wert abhängige Sorptionsverhalten von 6 kationisch vorliegenden organischen Basen untersucht. Der Anteil der neutralen Fraktion  $f_n$  in der Tabelle 4.4.3.1 zeigt, dass die Stoffe vorwiegend kationisch (> 98,4 %) vorliegen. Für 5 Stoffe konnte mit ansteigendem pH-Wert von pH 3 auf pH 5 oder pH 7 eine Zunahme des Sorptionskoeffizienten festgestellt werden. Hierbei muss aber zwischen den einzelnen Stoffen differenziert werden.

Tab. 4.4.3.1 Sorptionskoeffizienten von kationisch vorliegenden organischen Basen.

Nr.	Stoff	$pK_s$	$\log K_{oc} \pm F_{(K_{oc})}$			$f_n(\text{pH}=7)$
			pH 3	pH 5	pH 7	
1	Spiroxamin	8,78	$2,62 \pm 0,09$	$2,47 \pm 0,05$	$2,58 \pm 0,04$	0,016
2	Diallylamin	9,02	$0,65 \pm 0,03$	$2,10 \pm 0,02$	$1,47 \pm 0,15$	0,009
3	Fenpropidin	9,75	$1,17 \pm 0,01$	$1,99 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,01$	0,002
4	Cyclohexylamin	10,57	$0,53 \pm 0,15$	$2,58 \pm 0,09$	$2,73 \pm 0,02$	0,000
5	Butylamin	10,69	$0,30 \pm 0,21$	$0,92 \pm 0,13$	$0,64 \pm 0,16$	0,000
6	Hexylamin	10,69	$0,70 \pm 0,35$	$2,40 \pm 0,03$	$2,47 \pm 0,01$	0,000

Ein größerer Sorptionskoeffizient bei pH 5 und pH 7 beruht auf der Annahme, dass zusätzliche ionische Molekül-Matrix-Wechselwirkungen vorliegen, welche ein vergrößertes Sorptionsverhalten der organischen Basen hervorrufen. Bei einem pH-Wert 5 und 7 liegen Carbonylgruppen teilweise deprotoniert vor und können ionische Wechselwirkungen eingehen. Für das primäre Butylamin, primäre Hexylamin, primäre Cyclohexylamin, sekundäre Diallylamin und das planare Fenpropidin ist das protonierte Stickstoffatom nur bedingt durch die funktionellen Gruppen abgeschirmt. Die ionischen Bestandteile der Matrix können demnach ionische Wechselwirkungen mit den kationisch vorliegenden organischen Basen eingehen.

Spiroxamin (B36) ist ein komplexes Molekül, bei dem das protonierte Stickstoffatom der tertiären Aminogruppe anhand einer Ethyl-, Propylgruppe und des Dioxan-Molekürestes von den ionischen Matrixwechselwirkungen gut abgeschirmt ist. Der Sorptionskoeffizient der kationischen Spezies von Spiroxamin zeigt demnach bei den 3 pH-Werten keine zusätzliche ionische Molekül-Matrix-Wechselwirkungen. Spiroxamin ist ein sehr hydrophober Stoff ( $\log K_{ow} = 5,51$ ), welcher für die kationische Spezies mit  $\log K_{oc} = 2,42$  bis  $2,71$  ein plausibles Sorptionsverhalten liefert.

#### **4.4.4 pH-Wert-Abhängigkeit von organischen Basen, welche neutral und kationisch vorliegen ( $2 \leq pK_s \leq 9$ )**

Der Stoffdatensatz der dritten Gruppe umfasst 25 organische Basen, welche im pH-Bereich von 3 bis 7 vorwiegend mit neutraler und ionischer Spezies vorliegen können. Der  $pK_s$ -Wert umfasst einen Bereich von 2,50 bis 7,33, so dass die organischen Basen differenziert betrachtet werden müssen. Obwohl die organischen Basen 1 bis 5 ( $pK_s = 2,50$  bis  $3,54$ ) in der Tabelle 4.4.4.1 bei einem pH 3 in neutraler und ionischer Form vorliegen, konnte kein signifikanter Unterschied des Sorptionskoeffizienten für den gesamten pH-Wertbereich ermittelt werden. Diese Ergebnisse sind darauf zurückzuführen, dass bei einem pH-Wert von 3 die Sorptionsmatrix ungeladen vorliegt und keine ionischen Wechselwirkungen mit der kationischen Spezies der organischen Base eingehen kann. Diese Stoffe können den neutralen organischen Basen ( $pK_s \leq 1$ ) aus Kapitel 4.4.2 zugeordnet werden. Für weitere 16 Stoffe aus der Tabelle 4.4.4.1 wurde das Maximum des Sorptionskoeffizienten bei dem pH-Wert von 5 festgestellt. Für diese organischen Basen mit dem  $pK_s$ -Bereich von 3,71 bis 5,95 ist die Zunahme des Sorptionskoeffizienten vom pH-Wert 3 auf den pH-Wert 5 am größten. Die starke Zunahme der Sorptionskoeffizienten basiert neben den neutralen Wechselwirkungen auf dem Maximum an ionischen Bindungen zwischen den kationischen Basenmolekülen und den anionischen Carboxyl-Gruppen der Aldrich-Huminsäure. Mit der weiteren Zunahme des pH-Wertes auf 7 verringert sich für diese Stoffe die Anzahl der geladenen organischen Spezies. Demnach nehmen die ionischen Bindungen zwischen den kationischen Basenmolekülen und den anionischen Carboxyl-Gruppen der Aldrich-Huminsäure ab, und nur die neutralen Wechselwirkungen charakterisieren den Sorptionskoeffizienten bei dem pH-Wert 7. Für die verbleibenden 4 organischen Stoffe wurde mit ansteigendem pH-Wert eine stetige Zunahme der Sorptionskoeffizienten ermittelt. Für 2-Hexylpyridin, 2-Phenylimidazol, Dibenzylamin und 2,4,6-Trimethylpyridin mit einem  $pK_s$ -Bereich von 6,21 und 7,33 liegt das

Maximum an ionischen Bindungen zwischen den kationischen Basenmolekülen und den anionischen Carboxyl-Gruppen der Aldrich-Huminsäure bei einem pH-Wert zwischen 6 und 7. Demnach bestätigen die Ergebnisse den stetigen Anstieg des Sorptionskoeffizienten im untersuchten pH-Wertbereich.

Tab. 4.4.4.1 Sorptionskoeffizienten von neutral und ionisch vorliegenden organischen Basen.

Nr	Stoff	pK <sub>s</sub>	log K <sub>oc</sub> ± F <sub>gem(Koc)</sub>			f <sub>n</sub> (pH=5)
			pH 3	pH 5	pH 7	
1	Sebuthylazin	2,50	2,63 ± 0,09	2,91 ± 0,16	2,58 ± 0,01	0,997
2	Terbuthylazin	2,69	3,03 ± 0,01	3,07 ± 0,09	2,78 ± 0,01	0,995
3	Methyl-3-pyridincarboxylat	3,13	0,76 ± 0,14	1,01 ± 0,09	1,06 ± 0,03	0,987
4	6-Nitroquinolin	3,24	2,73 ± 0,08	2,95 ± 0,08	2,79 ± 0,02	0,983
5	3-Methyl-1H-pyrazol	3,54	0,82 ± 0,30	0,64 ± 0,01	0,92 ± 0,03	0,966
6	Ametryn	3,71	2,09 ± 0,03	2,61 ± 0,02	1,91 ± 0,01	0,951
7	Prometone	3,76	1,65 ± 0,07	2,35 ± 0,01	1,60 ± 0,02	0,946
8	Terbutryn	4,03	2,44 ± 0,04	3,44 ± 0,01	2,66 ± 0,01	0,903
9	2- Aminoanthracen	4,32	3,74 ± 0,04	4,39 ± 0,02	4,28 ± 0,03	0,827
10	Prometryn	4,36	2,30 ± 0,07	2,94 ± 0,04	2,49 ± 0,01	0,814
11	4-Chloranilin	4,61	1,44 ± 0,15	2,27 ± 0,03	1,97 ± 0,04	0,711
12	Anilin	4,61	0,62 ± 0,21	1,38 ± 0,01	1,19 ± 0,04	0,711
13	4-Amino-3-nitropyridin	4,64	0,90 ± 0,09	1,68 ± 0,05	1,38 ± 0,07	0,696
14	2,4,6-Trimethylanilin	4,74	1,67 ± 0,06	2,46 ± 0,04	2,32 ± 0,05	0,645
15	Chinolin	4,94	1,84 ± 0,01	2,23 ± 0,08	2,16 ± 0,02	0,534
16	3,4-Dimethylanilin	5,15	1,37 ± 0,10	1,74 ± 0,01	1,70 ± 0,05	0,415
17	Pyridinol	5,22	0,44 ± 0,01	0,61 ± 0,11	0,81 ± 0,14	0,376
18	Pyridin	5,23	0,74 ± 0,18	1,15 ± 0,21	1,35 ± 0,07	0,371
19	Benzimidazol	5,30	1,25 ± 0,01	2,21 ± 0,03	2,07 ± 0,03	0,334
20	4-Nitrobenzylpyridin	5,51	1,81 ± 0,01	3,01 ± 0,07	2,61 ± 0,02	0,236
21	2-Methylpyridin	5,95	0,83 ± 0,01	1,56 ± 0,02	1,26 ± 0,14	0,101
22	2-Hexylpyridin	6,21	1,57 ± 0,01	2,37 ± 0,01	3,06 ± 0,25	0,058
23	2-Phenylimidazol	6,48	1,39 ± 0,03	2,49 ± 0,05	2,75 ± 0,01	0,032
24	Dibenzylamin	6,76	1,44 ± 0,09	2,05 ± 0,01	2,50 ± 0,08	0,017
25	2,4,6-Trimethylpyridin	7,33	1,03 ± 0,07	1,59 ± 0,02	2,42 ± 0,02	0,005

#### 4.4.5 Modell zur Ermittlung der Sorptionskoeffizienten für organische Basen

Auf der Grundlage der Gleichung 4.4.5.1 von Kromidas (2011) wurde ein empirisches Modell zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens von organischen Basen mit neutralen und ionischen Formen entwickelt.

$$k = \frac{k_0 + k_1 \cdot d}{1 + d} \quad \text{und} \quad d = 10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \quad (4.4.5.1)$$

Die Gleichung 4.1.1.1 im Kapitel 4.1 beschreibt nach OECD-Richtlinie 121 einen linearen Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor  $\log k$  und dem Sorptionskoeffizienten  $\log K_{oc}$ . Aufgrund eines empirischen Analogieschlusses werden in Gleichung 4.4.5.1 die Retentionsfaktoren durch die jeweiligen Sorptionskoeffizienten ersetzt. Die logarithmierte Formel ist in der Gleichung 4.4.5.2 dargestellt.

$$\log K_{oc}(\text{pH}) = \log \left( \frac{K_{oc,ion} + K_{oc,n} \cdot d}{1 + d} \right) \quad (4.4.5.2)$$

Zur Ermittlung des pH-Wert abhängigen  $K_{oc}(\text{pH})$ -Wertes werden die Sorptionskoeffizienten der ionischen ( $K_{oc,ion}$ ) und neutralen Spezies ( $K_{oc,n}$ ) sowie der Deprotonierungsgrad  $d$  benötigt.

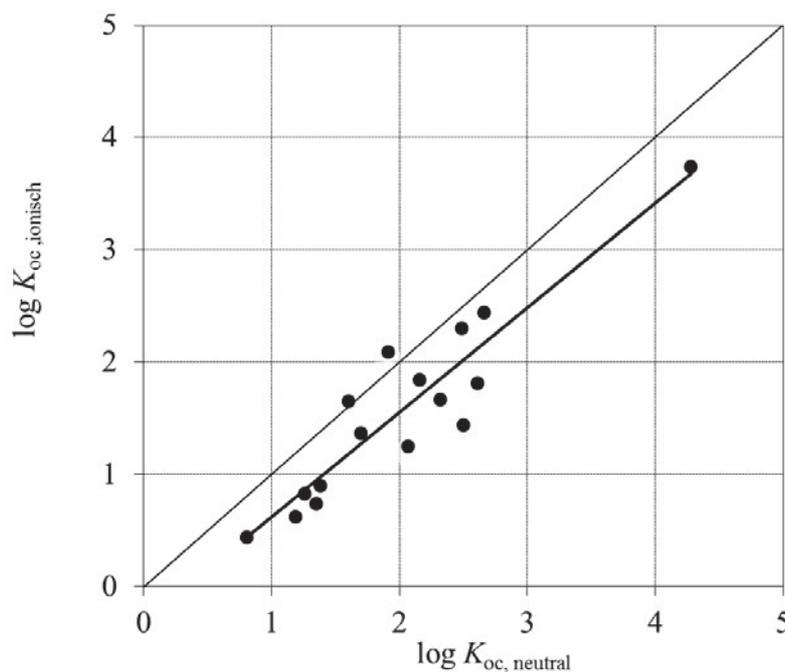


Abb. 4.4.5.1 Linearer Zusammenhang zwischen Sorptionskoeffizienten der neutralen und ionischen Spezies (n=16).

Für 16 Stoffe ( $pK_s \approx 5,0$ ), welche im pH-Bereich 3 bis 7 als neutrale oder ionische Spezies vorliegen, wurden die jeweiligen Sorptionskoeffizienten bei pH 3 ( $K_{oc,ion}$ ) oder pH 7 ( $K_{oc,n}$ ) gegeneinander aufgetragen. Als Näherung wird ein Sorptionskoeffizient eines Stoff als „rein“ neutral oder „rein“ ionisch betrachtet, wenn mindestens 90 Prozent einer Spezies vorliegen. Ein linearer Zusammenhang zwischen  $K_{oc,ion}$  und  $K_{oc,n}$  ist für die Stoffe in der Abbildung 4.4.5.1 dargestellt. Mit Hilfe der linearen Regression wurde die Gleichung 4.4.5.3 aufgestellt.

$$\log K_{oc,ion} = 0,932 \cdot \log K_{oc,n} - 0,311 \quad (4.4.5.3)$$

$$n=16, r^2=0,86, s=0,33, F(1,14)=85$$

Das zugehörige Bestimmtheitsmaß zeigt mit 0,858 einen guten linearen Zusammenhang und kann für die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten der ionischen ( $K_{oc,ion}$ ) und neutralen Spezies ( $K_{oc,n}$ ) verwendet werden.

$$K_{oc,ion} = 10^{(0,932 \cdot \log K_{oc,n} - 0,311)} \quad (4.4.5.4)$$

Liegt ein Stoff im untersuchten pH-Bereich nicht in „rein“ ionischer Spezies ( $K_{oc,ion}$ ) vor, kann die Gleichung 4.4.5.4 in die Gleichung 4.4.5.2 eingesetzt werden. Der Sorptionskoeffizient des jeweiligen pH-Wertes wird anhand des  $K_{oc}$ -Wertes der neutralen Spezies und des Deprotonierungsgrades  $d$  berechnet.

$$\log K_{oc}(\text{pH}) = \log \left( \frac{(10^{(0,932 \cdot \log K_{oc,n} - 0,311)}) + K_{oc,n} \cdot d}{1 + d} \right) \quad (4.4.5.5)$$

$$n=55, r^2=0,92, s=0,27, F(1,53)=649$$

Für 13 Stoffe welche im pH-Bereich einen neutralen Sorptionskoeffizienten besitzen, wurde die  $K_{oc}$ -Werte bei 3 pH-Werten mit der Gleichung 4.4.5.5 berechnet und mit den experimentellen  $\log K_{oc}$ -Werten verglichen. Für weitere 16 Stoffe aus der Abbildung 4.4.5.1 konnten die Sorptionskoeffizienten bei pH 5 verwendet werden. Das zugehörige Bestimmtheitsmaß zeigt mit 0,921 einen guten Trend zwischen experimentellen und berechneten Sorptionskoeffizienten.

In Abbildung 4.4.5.2 sind die experimentellen Sorptionskoeffizienten von 13 Stoffen bei 3 pH-Werten und 16 Stoffen bei einem pH-Wert gegen die berechneten pH-abhängigen Sorptionskoeffizienten aus Gleichung 4.4.5.5 aufgetragen.

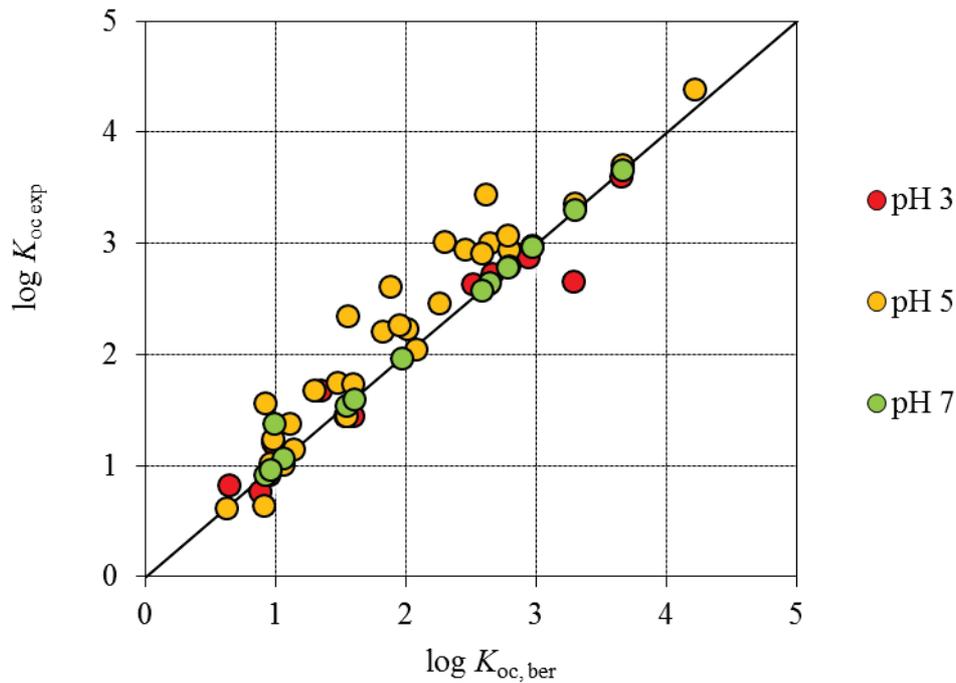


Abb. 4.4.5.2 Vergleich der berechneten und experimentellen Sorptionskoeffizienten für 55  $K_{oc}$ -Werte (pH).

Die Sorptionskoeffizienten bei pH-Wert 7 basieren weitestgehend auf der neutralen Form der organischen Stoffe und werden wenig überraschend durch das Modell aus Gleichung 4.4.5.5 sehr gut abgebildet. Das Modell berechnet für die Sorptionskoeffizienten bei pH 3 und pH 5 gegenüber den experimentellen Werten vorwiegend geringere Sorptionskoeffizienten. In diesem pH-Wertbereich liegen die organischen Basen teilweise als ionische Spezies vor. Diese können mit anionisch vorliegenden funktionellen Gruppen der Matrix ionische Wechselwirkungen eingehen. Diese Wechselwirkungen werden im Modell der Gleichung 4.4.5.5 nicht berücksichtigt. Die Gleichung 4.4.5.5 wird durch einen empirischen Term aus dem Produkt aus ionischem Anteil der Base  $f_{i,Base}$  und dem ionisierten Anteil der Matrix  $f_{i,Matrix}$  ergänzt. Die Anteile der ionischen Formen wird mit Hilfe der  $pK_s$ -Werte und dem jeweiligen pH-Wert ermittelt.

$$\log K_{oc}(pH) = \log \left( \frac{(10^{(0,932 \cdot \log K_{oc,n} - 0,311)}) + K_{oc,n} \cdot d}{1 + d} \right) + f_{i,Matrix} \cdot f_{i,Base} \quad (4.4.5.6)$$

$$n = 55, r^2 = 0,93, s = 0,25, F(2,52) = 340$$

Der  $pK_s$ -Wert der Säuregruppen der Matrix wird gemäß der Literatur als 4,5 angenommen. Das Modell aus Gleichung 4.4.5.6 liefert für die 3 pH-Werte eine gute Übereinstimmung. Die

Korrelationen der einzelnen pH-Wert abhängigen Sorptionskoeffizienten sind in Tabelle 4.4.5.1 und Abbildung 4.4.5.3 aufgeführt.

Der Trend des Bestimmtheitsmaßes zeigt unter Berücksichtigung des Matrix-Parameters für die 55  $K_{oc}$ -Werte einen minimal verbesserten Korrelationskoeffizienten. Dieses multiple Regressionsmodell bezieht die möglichen Wechselwirkungen zwischen Stoff und Sorbensphase mit ein. Auch die  $K_{oc}$ -Werte bei pH 5 besitzen nun eine höhere Streuung um die Ausgleichsgerade.

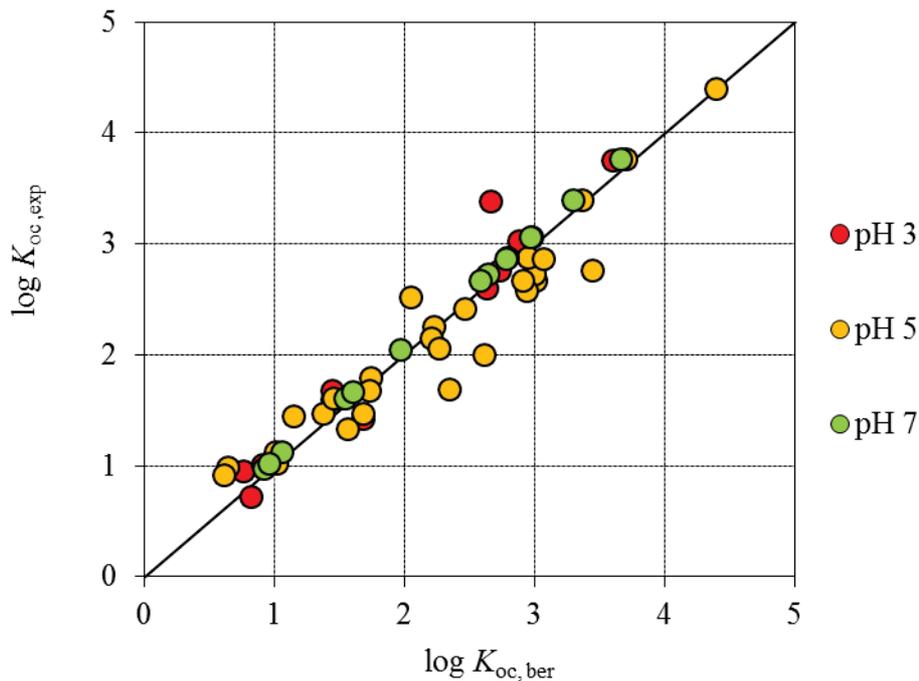


Abb. 4.4.5.3 Vergleich der modellierten und der experimentellen Sorptionskoeffizienten mit Berücksichtigung der Matrix für 55  $K_{oc}$ -Werte (pH).

Liegt eine organische Base im untersuchten pH-Wertbereich als neutrale Spezies vor, kann der pH-Wert abhängige Sorptionskoeffizient durch Gleichung 4.4.5.5 oder Gleichung 4.4.5.6 ermittelt werden. Wenn eine organische Base im untersuchten pH-Wertbereich als ionische Spezies vorliegt, kann diese mit dem Modell aus Gleichung 4.4.5.7 nicht berücksichtigt werden.

#### 4.4.6 Vergleich der experimentellen $K_{oc}$ -Werte mit den Literaturmodellen von Franco

In diesem Kapitel werden die 120 experimentellen, pH-Wert abhängigen  $K_{oc}$ -Werte dieser Arbeit mit vorhergesagten  $K_{oc}$ -Werten des Literaturmodells von Franco aus dem Jahr 2008 verglichen. Die Abbildung 4.4.6.1 stellt den Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Sorptionskoeffizienten für 40 Stoffe bei 3 pH-Werten dar.

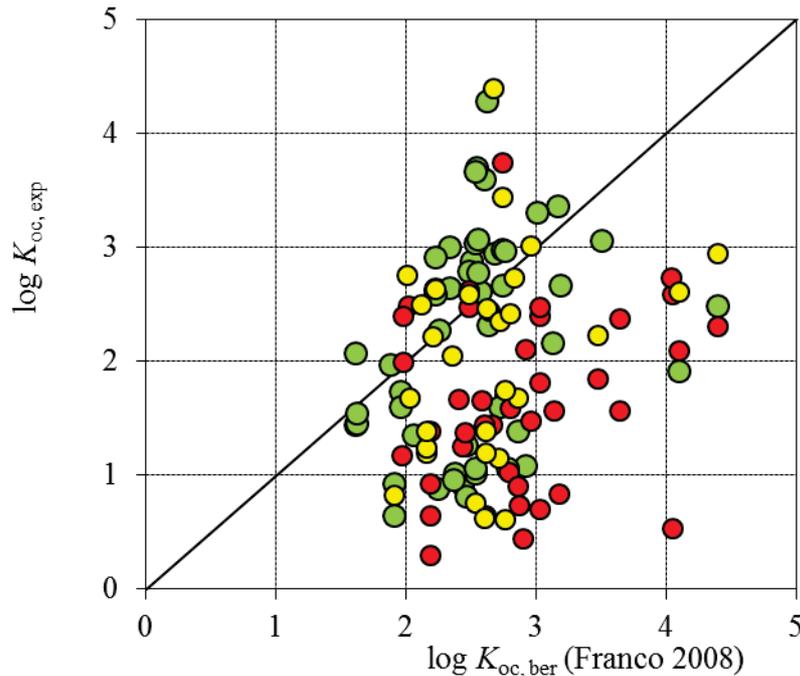


Abb. 4.4.6.1 Vergleich der experimentellen  $K_{oc}$ -Werte mit den vorhergesagten  $K_{oc}$ -Werten des Literaturmodells von Franco et al. (2008). (grüner Kreis= neutrale Spezies, gelber Kreis= neutrale und ionische Spezies, roter Kreis= ionische Spezies)

Der Datensatz teilt sich in 51 Sorptionskoeffizienten der neutralen Spezies, 40 Sorptionskoeffizienten der ionischen Spezies und in 29  $K_{oc}$ -Werte bei dem beide Spezies vorliegen. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die berechneten  $K_{oc}$ -Werte nach Franco et al. (2008) vorwiegend in Form eines Bandes zwischen  $\log K_{oc}= 2$  bis 4 vorliegen. Die experimentellen Sorptionskoeffizienten im Bereich 0,5 bis 3 werden durch das Franco-Modell größtenteils stark überschätzt. Für zirka der Hälfte der  $K_{oc}$ -Werte der neutralen Spezies konnten Werte mit hoher Übereinstimmung berechnet werden. Weiterhin wird aus der Graphik ersichtlich, dass die Sorptionskoeffizienten der ionischen Spezies (rote Kreise) bzw.

die  $K_{oc}$ -Werte, wenn ionische und neutrale Spezies vorliegen (gelbe Kreise), nur unzureichend gut durch Franco et al. (2008) modelliert werden konnten. Diese Erkenntnis wird durch die schlechten statistischen Parameter aus der Gleichung 4.4.6.1 bestätigt. Praktisch gesehen liegt keine signifikante Regression zwischen experimentellen und berechneten Werten vor

$$n= 120; r^2= 0,08; se= 1,17; q^2= -0,69; F(1,118)= 73,7 \quad (4.4.6.1)$$

Das Modell von Franco et al. (2008) ist demnach zur Vorhersage der pH-Wert abhängigen Sorptionskoeffizienten für die in dieser Arbeit verwendeten organischen Basen nur unzureichend geeignet.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Verfahren zur Bestimmung von  $K_{oc}$ -Werten nach OECD Richtlinie 121 ist zur Abschätzung der Sorptionskoeffizienten einzelner Stoffklassen gut geeignet. Die komplexen Wechselwirkungen eines Stoffes mit einer Matrix bei dem Sorptionsprozess konnten durch die Erweiterung des Kalibrierdatensatzes und den zusätzlichen stationären Phasen besser dargestellt werden. Die empirische Annahme der Kapazitätsfaktorensomme aus Cyano-Phase, Diol-Phase und Amino-Phase berücksichtigt die Wechselwirkungen von polaren Stoffen mit polaren Phasen und kann zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten weiterer Stoffklassen (z.B.: Amine, Alkohole) unter OECD-Bedingungen angewendet werden. Der Vorteil dieser Bestimmungsmethode ist, dass der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  unter umweltrelevanten Versuchsbedingungen ermittelt wurde und weitere Parameter wie zum Beispiel die pH-Wert-Abhängigkeit untersucht werden können. Auch eine hohe Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist gewährleistet, da die verschiedenen HPLC-Säulen kommerziell erhältlich sind. Ein großer Nachteil der Bestimmungsmethode ist die einfache Struktur der Sorbensmatrizes, welche die Komplexität der Umwelt- bzw. Bodenmatrix nur bedingt wiedergeben können. Weiterhin ist die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten mittels der drei unterschiedlichen HPLC-Säulen zeitaufwendiger als Sorptionsversuche mit einem Sorbensmaterial. Aus diesem Grund wurde in weiteren Sorptionsversuchen ein Sorbens gesucht, welches die natürlichen Sorptionsprozesse besser abbildet.

Für das Beurteilen des Sorptionsverhaltens von organischen Verbindungen an natürlichen Sorbentien wurden in Batchversuchen die Sorptionskoeffizienten bestimmt. Mit dem Festlegen der Sorptionsparameter (z.B.: Sorptionskinetik, Sorbensmenge, Extraktionszeit) liegt ein valides Verfahren zur Aufnahme von Sorptionsisothermen vor. Von den verschiedenen Sorptionsmatrizes bilden die Huminsäuren den Sorptionsprozess von organischen Stoffen an natürlichen Böden am besten ab. Die Aldrich-Huminsäure wurde als Sorbens für die Durchführung von Säulenversuchen ausgewählt, da für diese Sorptionsmatrix die Sorptionskoeffizienten mit Literaturdaten am besten übereinstimmen.

Für die Anwendung eines weiteren Analysenverfahrens wurde die Säulenmethode mit einer immobilisierten Aldrich-Huminsäure-Silikagel-HPLC-Säule durchgeführt. Die Aldrich-Huminsäure-immobilisierte-stationäre-Phase wurde durch eine mehrstufige organische Synthese unter inerten Bedingungen hergestellt. Zur Verifizierung der eingesetzten Huminsäure-Säule wurden die Stabilität der Matrix mit der theoretischen Bodenzahl  $N$ , des Säulendrucks und der Kapazitätsfaktor eines Kontrollstoffes erfolgreich überprüft. Die

Porosität der Säulenmatrix, der organische Anteil des Sorbens und die Leitfähigkeit der mobilen Phase wurden als weitere Versuchsparameter überprüft, und es wurde darauf geachtet, dass umweltrelevante Bedingungen bei den Sorptionsversuchen vorliegen. Das HPLC-Verfahren wurde durch die hohe Übereinstimmung zwischen experimentellen  $K_{oc}$ -Werten der Aldrich-Huminsäure und den  $K_{oc}$ -Literaturwerten aus Batchversuchen mit Böden für neutrale organische Stoffe verifiziert. Auch beim Vergleich der Sorptionsergebnisse von verschiedenen Huminstoff-Matrizes besitzt die Aldrich-Huminsäure die  $K_{oc}$ -Werte mit der größten Übereinstimmung mit Literaturdaten. Zur Beurteilung des Sorptionsverhaltens eines Stoffes in der Umwelt wurde die Einteilung von Hölting erweitert. Zum Treffen einer Aussage über das Sorptionsverhalten eines Stoffes wurde neben dem  $\log K_{ow}$  auch der  $\log K_{oc}$  verwendet und für ionische Stoffe in Sorptionsklassen eingeteilt. Für 30 umweltrelevante und toxische Stoffe ohne Sorptionskoeffizient wurde ein  $K_{oc}$ -Wert ermittelt und das Sorptionsverhalten nach dem erweiterten Hölting-Modell abgeschätzt. Dabei zeigten 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-benzochinon, Epoxiconazol und Chalconepoxid nach dem Modell ein relevantes Sorptionsverhalten ( $\log K_{oc} = 2,39$  bis  $3,18$ ). Für einen  $K_{oc}$ -Datensatz von 85 Stoffen wurde mit dem Aldrich-Huminsäure-Säulenverfahrens ein Abraham-Modell aufgestellt. Das Modell liefert die signifikanten Phasenparameter  $e$ ,  $s$ ,  $b$ ,  $v$  und hohe Regressionskoeffizienten ( $r^2 = 0,91$ ,  $q^2_{cv} = 0,89$ ). Demnach ist das aufgestellte Abraham-Modell für 16 Stoffklassen sehr gut geeignet, die Sorptionskoeffizienten vorherzusagen. Auch der Vergleich mit dem Abraham-Modell von Nyguyen (2005) zeigt, dass die Aldrich-Huminsäure die Sorptionseigenschaften von Böden sehr gut abbilden kann. Für eine Vielzahl an Stoffen lagen keine Literaturwerte vor, so dass mit Hilfe der HPLC-Säulenmethode zeitnah weitere Stoffklassen in das Abraham-Modell implementiert werden können.

Für 40 organische Basen mit einem  $pK_s$ -Bereich von 0,50 bis 10,69 und einem  $\log K_{ow}$ -Bereich von -0,02 bis 5,51 wurde der Sorptionskoeffizient bei 3 pH-Werten ermittelt. Für 9 organische Basen, welche im untersuchten pH-Wertbereich ausschließlich neutral vorliegen, wurde kein signifikanter Einfluss des pH-Werts auf den Sorptionskoeffizienten ermittelt. Für kationisch vorliegende organische Basen wurde mit steigendem pH-Wert ein zunehmender Sorptionskoeffizient bestimmt. Eine Erhöhung des Sorptionskoeffizienten bei pH 5 und pH 7 beruht auf zusätzlichen ionischen Molekül-Matrix-Wechselwirkungen zwischen organischen Basen und Sorbens. Auch für die organischen Basen, welche im pH-Bereich von 3 bis 7 mit beiden Spezies vorliegen, konnte bei dem pH-Wert 5 oder pH-Wert 7 die größten Sorptionskoeffizienten ermittelt werden. Die starke Zunahme der Sorptionskoeffizienten kann

neben hydrophoben Wechselwirkungen auf dem Maximum an ionischen Bindungen bei pH 5 oder pH 7 zwischen der kationischen Spezies der Base und den anionischen Carboxyl-Gruppen der Aldrich-Huminsäure basieren. Für 16 organische Basen, welche im pH-Wertbereich bei pH 7 neutral und bei pH 3 ionisch vorliegen, wurde ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log K_{oc,n}$  und  $\log K_{oc,ion}$  aufgestellt. Für die Annahme, dass für einen Stoff der Sorptionskoeffizient einer Spezies ermittelt wurde, gilt die Näherung dass mindestens 90 Prozent der Spezies vorliegen müssen.

Das Modell zur Berechnung des pH-abhängigen Sorptionskoeffizienten beruht auf 55  $\log K_{oc}(pH)$ -Werten von organischen Basen. Für die Anwendung des Modells muss eine organische Base im untersuchten pH-Wertbereich als neutrale Spezies vorliegen. Bei einem Vergleich der experimentellen Sorptionskoeffizienten mit den berechneten Werten von Franco stellte sich heraus, dass das Literaturmodell zur Vorhersage des  $K_{oc}(pH)$  nur bedingt geeignet ist.

In zukünftigen Arbeiten kann das erstellte Abraham-Modell für eine noch bessere praxisbezogene Anwendung auf weitere umweltrelevante Stoffklassen erweitert werden. Zur Erstellung eines Gesamtmodells für ionisch und neutral vorliegende organische Basen müssen pH-abhängige Sorptionskoeffizienten weiterer Basen ermittelt werden.

## 6 Literatur

- Abraham MH 1987. The Use of Characteristic Volumes to Measure Cavity Terms in Reversed Phase Liquid-Chromatography. *Chromatographia* 23: 4, 243-246.
- Abraham MH, Zhao YH 2004. Determination of Solvation Descriptors for Ionic Species: Hydrogen Bond Acidity and Basicity. *J. Org. Chem.* 69: 4677-4685.
- Abraham MH, Ibrahim A, Zissimos MA, 2004b. Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements. *J. Chromatogr. A.* 1037, S. 29-47.
- Arey JS, Green WH, Gschwend PM 2005. The electrostatic origin of Abraham's solute polarity parameter in. *J. Phys. Chem. B* 109: 7564-7573.
- Atkins PW, Beran JA 1998. Chemie einfach alles. Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH – New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto.
- Barriuso E, Andrades MS, Benoit P, Houot S 2010. Pesticide desorption from soils facilitated by dissolved organic matter coming from composts: experimental data and modelling approach. *Biogeochemistry.* 106: 117-133.
- BfR-Pressestelle 2007. REACH - Die neue Chemikalienpolitik in Europa.
- BImSchV.23. Immissionsschutz Bund. 1996. Dreiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten vom 16. Dezember. *BGBl.* I S.
- Bintein S, Devillers, J 1994. QSAR for organic chemical sorption in soils and sediments. *Chemosphere.* 28: 1171-1188.
- Böhme A 2010. Der kinetische Glutathion-Chemoassay - Ein alternatives Testsystem zur Identifizierung reaktiver Toxizitätspotentiale. *Dissertation.* Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- Bronner G, Goss KU 2011. Sorption of Organic Chemicals to Soil Organic Matter: Influence of Soil Variability and pH Dependence. *Environ. Sci. Technol.* 45: 1307–1312.
- Bundesamt für Risikobewertung - Pressestelle 2007. REACH - Die neue Chemikalienpolitik in Europa.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 2002. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli.
- Colborn T, Vom Saal FS, Soto AM 1993. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ. Health Perspect.* 101: 378-384.
- DellSite A. 2001. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent /Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 30, No. 1.: 188-437.
- DePaolis F; Kukkonen J 1997. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere.* 34: 1693–1704.
- Droge STJ, Goss K-U 2013. Sorption of Organic Cations to Phyllosilicate Clay Minerals: CEC-Normalization, Salt Dependency, and the Role of Electrostatic and Hydrophobic Effects. *Environmental Science & Technology*, 47: 24, 14224-14232.

- Dömötöröva M, Sejakova ZS, Kocan A, Conka K, Chovancová J, Fabišíková A 2012. PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and indicator PCBs in soil from five selected areas in Slovakia. *Chemosphere* 89: 480–485.
- Dupuy N, Douay F 2001. Infrared and chemometrics study of the interaction between heavy metals and organic matter in soils *Spectrochimica Acta Part A*. 57:1037–1047.
- Endo S, Grathwohl P, Haderlein SB, Schmidt TC 2009. LFERs for soil organic carbon - water distribution coefficients ( $K_{oc}$ ) at environmentally relevant sorbate concentrations. *Environmental Science and Technology*, 43: (9), 3094-3100.
- Ensslin W Krahn R, Skupin, S 2000. Böden untersuchen. Band 52 von Biologische Arbeitsbücher, ISSN 0406-3333. Verlag. Quelle und Meyer, S.57.
- EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG. Des Europäischen Parlaments und des Rates: betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft.
- Europäische Union 2008. Amtsblatt der Europäischen Union – *Rechtsvorschriften*, L 333/11.
- Europäische Union 2002. Amtsblatt der Europäischen Union – *Rechtsvorschriften*, L 319/3.
- European Commission 1996. European Workshop on the impact of endocrine disruptors on human health and wildlife, Weybridge, 2-4 Dec 1996, Report Eur 17549, *Environment and Climate Research Programme*, DG XII; European Commission.
- EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG. Des Europäischen Parlaments und des Rates für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.
- Franco A, Fu W, Trapp, S 2008. Estimation of the soil-water partition coefficient normalized to organic carbon for ionizable organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 27, No. 10: 1995–2004.
- Franco A, Fu W, Trapp, S 2009. Influence of soil pH on the sorption of ionizable chemicals: Modeling advances. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 28, No. 3: 458–464.
- Foley PJ, Dorsey JG, 1983. Anal. Chem. Equations for calculation of chromatographic figures of merit for ideal and skewed peaks. 55: 730-737.
- Fritsche AK 2003. Untersuchung ausgewählter Chlorbenzolen, in Flusssedimenten und Laborversuchen zum Transportverhalten. *Diplomarbeit*, TU Dresden.
- Fritsche AK 2006. Endbericht: Verbundprojekt Feinsedimentdynamik und Schadstoffmobilität in Fließgewässern.
- Gawlik BM, Sotiriou N, Feicht EA, Schulte-Hostede S, Kettrup A 1997. Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient  $K_{oc}$  of non-ionic organic compounds – A Review. *Chemosphere*, 34, No. 12: 2525-2551.
- Gawlik BM, Feicht EA, Karcher W, Kettrup A, Muntau H 1998. Application of the european reference soil set (EUROSOILS) to a HPLC-Screening method for the estimation of soil adsorption coefficients of organic compounds. *Chemosphere*, Vol. 36, No. 14: 2903-2919.
- Gawlik BM, Muntau H 1999. EUROSOILS II. Laboratory Reference Materials for Soil-related Studies. ISBN 92-828-7882-1; European Communities.

- Gawlik BM, Kettrup A, Muntau H 2000. Estimation of soil adsorption coefficients of organic compounds by HPLC screening using the second generation of the European reference soil set. *Chemosphere*, 41: 1337-1347.
- George AJ 1997. An Introduction to Hydrogen Bonding. *Oxford University Press*, ISBN 978-0195095494.
- Georgi A 1997. Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen. *Dissertation*, Sektion Sanierungsforschung. Uni Leipzig.
- Gevao B, Semple KT, Jones KC 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, 108, 3-14.
- Gibbons SE, Wang C, Ma Y 2011. Determination of pharmaceutical and personal care products in wastewater by capillary electrophoresis with UV detection. *Talanta*, 84: 1163–1168.
- Gunasekara AS, Xing B 2003. Sorption and Desorption of Naphthalene by Soil Organic Matter: Importance of Aromatic and Aliphatic Components. *J. Environ. Qual.*, 32: 240–246.
- Haarstad K, Bavor HJ, Maehlum T 2012. Organic and metallic pollutants in water treatment and natural wetlands: a review. *Water Science & Technology*, 65: 76-100.
- Hammer H 2007. Untersuchungen zum Umweltverhalten ausgewählter Nitromoschusduftstoffe an natürlichen Sedimenten. *Diplomarbeit*, TU Dresden.
- Hawthorne SB, Miller DJ, Kreitinger JP 2006. Measurement of total polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in sediments and toxic units used for estimating risk to benthic invertebrates at manufactured gas plant sites. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, No. 1: 287–296.
- Hernandez-Ruiz S, Abrell L, Wickramasekara S, Chefetz B, Chorover J 2012. Quantifying PPCP interaction with dissolved organic matter in aqueous solution: Combined use of fluorescence quenching and tandem mass spectrometry. *Water research*, 46: 943 -954.
- Hölting B, Coldewey WG 1996. Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. – 5. überarb. und erw. Aufl., 441 S.; Stuttgart (Enke).
- Howard PH, Meylan WM 1992. Soil/Sediment Adsorption Constant Program (PCKOC). *Crc Pr Inc Verlag*; 78 Seiten; ISBN-13: 978-0873717823.
- IGeL: Säure-Basen-Analyse im Rahmen der orthomolekularen Medizin. Institut für Allgemeinmedizin Frankfurt, S.1 – 11.
- IHSS 2007. Homepage: <http://www.humicsubstances.org/> (Stand: 12/2007).
- IPEV 2004. Nahrungsmitteltabelle, Institut für Prävention und Ernährung, Ismaning.
- Jonassen KEN 2003. Determination of physical-chemical constants in sorption of poly-cyclic aromatic compounds to soil organic matter. *Ph.D. Thesis*, University Roskilde, Denmark.
- Joss A, Siegrist H, Ternes TA 2008. Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micro-pollutants? *Water Science & Technology*, 57.2: 251-255.
- Kah M, Brown CD 2006. Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils. *Rev. Environ Contam Toxicol*, 188:149217.
- Kalvins M, Eglite L 2002. Immobilisation of humic substances. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203: (2002) 47–54.

- Kamlet MJ, Abboud JL, Taft RW 1977. The solvatochromic comparison method. 6. The  $\pi^*$  scale of solvent polarities. *J. Am. Chem. Soc.*, 99: 6027-6038.
- Kango RA, Quinn JG, 1989. Adsorption studies of xylenes and ethylbenzene on soil and humic acid by a purge and trap gas chromatographic method. *Chemosphere* 19: 1269-1276.
- Kasozi GN, Nkedi-Kizza P, Li Y, Zimmerman AR 2012. Sorption of atrazine and ametryn by carbonatic and non-carbonatic soils of varied origin. *Environmental Pollution*, 169: 12-19.
- Karickhoff SW, Brown DS, Scott TA 1979. Sorption of hydrophobic pollutants von natural sediments. *Water Research*, 13: 241-248.
- Kloas W 2002. Amphibians as a model for the study of endocrine disruptors. *International review of cytology- A survey of cell biology*. 216: 1-57.
- Kloas W 1999. Amphibians as a model to study endocrine disruptors: II. Estrogenic activity of environmental chemicals in vitro and in vivo. *The Science of the Total Environment*, 225: 59 -68.
- Kolb B 2006. Gaschromatographie in Bildern. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Kollig HP. 1993. Environmental Fate Constants for Organic Chemicals Under Consideration for EPA's Hazardous Waste Identification Projects. EPA/600/R-93/132, *Environmental Research Lab.*, U.s. EPA, Athens, GA.
- Kollist-Siigur K, Nielsen T, Grøn C, Hansen PE, Helweg C, Jonassen KEN, Jørgensen O, Kirso U 2001. Sorption of Polycyclic Aromatic Compounds to Humic and Fulvic Acid HPLC Column Materials. *J. Environ. Qual.*, 30: 526–537.
- Kopinke FD, Poerschmann J, Stottmeister U 1995. Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 941-950.
- Kördel W; Stutte J, Kotthoff G 1993. HPLC-screening method for the determination of the adsorptioncoefficient on soil – comparison of different stationary phases *Chemosphere*, 27: No.12, 2341-2352.
- Kördel W; Stutte J, Kotthoff G 1995. HPLC-screening method to determine the adsorption coefficient in soil-comparison of immobilized humic acid and clay mineral phases for cyanopropyl columns. *The Science of the Total Environment*, 162: 119-125.
- Kromidas S 2011. Handbuch Validierung in der Analytik. Wiley-VCH, aktualisierte und stark erweiterte Auflage 2011, ISBN 3527329382.
- Kühne R, Schüürmann, G 2012. CHEMPROP – Chemical properties estimation software system. *6<sup>th</sup> SETAC World Congress*.
- Kümmel R und Worch E 1990. Adsorption aus wässrigen Lösungen. 1. Auflage, VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Lee SS, Nagy KL, Park C, Fenter P 2011. Heavy Metal Sorption at the Muscovite - Fulvic Acid Interface. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 9574–9581.
- Machulik U 2009. Sorption organischer Stoffe an Huminsäuren und ausgewählten Böden. *Diplomarbeit*, Universität Leipzig.

- Mackay D, Shiu WY, Ma KC, Lee, SC 2006. Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals Volume I-IV, Second Edition, Taylor & Francis: Boca Raton.
- Marschner B 1998. Sorption von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) im Boden. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 162: 1-14.
- Matsuo H, Sakamoto H, Arizono K, Shinohara R 2011. Behavior of Pharmaceuticals in Waste Water Treatment Plant in Japan. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 87: 31–35.
- Mattheß G 1994. Die Beschaffenheit des Grundwassers. - Lehrbuch der Hydrogeologie. – Bd. 2, 3. Aufl., S. 499; Berlin - Stuttgart (Borntraeger).
- McCarthy JF, Jimenez BD 1985. Interactions between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dissolved Humic Material: Binding and Dissociation. *Environ. Sci. Technol.*, 1905: 19, 1072-1076.
- Meylan W, Howard PH, Boethling RS 1992. Molecular topology/fragment contribution method for predicting soil sorption coefficients. *Environ. Sci. Technol.*, 26: (8), 1560-1567.
- Meyer VR 2006. Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie. Aktualisierte 9. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Niederer C, Goss K-U, Schwarzenbach RP 2006. Sorption Equilibrium of a Wide Spectrum of Organic Vapors in Leonardite Humic Acid: Modeling of Experimental Data. *Environ. Sci. & Technol.*, 40: 17, 5374-5379.
- Niederer C, Goss K-U, Schwarzenbach RP 2006. Sorption Equilibrium of a Wide Spectrum of Organic Vapors in Leonardite Humic Acid: Experimental Setup and Experimental Data. *Environ. Sci. Technol.*, 40:, 5368-5373.
- NRW 2015. Kalkung. Landwirtschaftskammer, S.1-5.
- OECD 121 2001. OECD Guideline for the testing of chemicals. - Estimation of the Adsorption Coefficient ( $K_{oc}$ ) on Soil and on Sewage Sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC).
- Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Tillmann M, Markert B 2000. Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and Octylphenol as Xeno-estrogens. *Ecotoxicology*. 9: 383-397.
- Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U 2001. Endocrine disruption in invertebrates. *Pure Appl. Chem.*, 75, 11–12, 2207–2218.
- Oulton LR, Kohn T, Cwiertny DM 2010. Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for waste water management. *J. Environ. Monit.*, 12: 1956–1978.
- Pan B, Ning P, Xing B 2008. Dissolved Organic Matter Conformation and Its Interaction with Pyrene As Affected by Water Chemistry and Concentration. *Environ. Sci. Technol.* 42: 1594–1599.
- Paradelo M, Perez-Rodriguez P, Fernandez-Calvino D, Arias-Estevez M, Lopez-Periago JE 2012. Coupled transport of humic acids and copper through saturated porous media. *European Journal of Soil Science*, 63: 708–716.

- Pawliszyn J, Arthur CL, 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, 62: (19), 2145–2148.
- Perrin DD, Clark BJ 1965. Prediction of the strengths of organic bases. *Quarterly Reviews*. 295-320.
- Piccolo A 2001. Molecular sizes and association forces of humic substances in solution. In *Humic Substances and Chemical Contaminants*; Clapp, C. E., Hayes, M. H. B., Senesi, N., Bloom, P. R., Jardine, P. M., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, WI, 2001; pp 89-118.
- Pignatello JJ 1989. Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. – In: SAWHNEY, B.L. & BROWN, K. (Eds.): *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. – *Soil Sci. Soc. Am. Special Publ.* 22.
- Pignatello JJ 2000. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, 69: *Academic Press*.
- POPs 2014. <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>. (Stand 01.01.2014).
- Pörschmann J, Zhang Z, Kopinke FD, Pawliszyn J 1997. Solid phase microextraction for determining the distribution of chemicals in aqueous matrices. *Anal. Chem.* 69: 597 – 600.
- PSAV 2011. Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung -Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel (Stand: 20.12.2011).
- Purdom CE, Hardiman PA, Bye VVJ, Eno NC, Tyler CR, Sumpter JP 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 8: 275-285.
- Rakete S 2010. Sorption organischer Verbindungen an natürlichen Matrices. *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Rav-Acha C, Rebhun M 1992. Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effect on adsorption and transport in the aquatic environment. *Water Research*. 26: 1645 – 1654.
- Sabljić A, Güsten H, Verhaar H, Hermens J, 1995. QSAR modelling of soil sorption. Improvements and symmetries of  $\log K_{oc}$  vs.  $\log K_{ow}$  - correlations. *Chemosphere*, 31: 11/12, 4489-4514.
- SC (2011): Stockholm Convention on persistent organic pollutants. (Stand 01.01.2014).
- Schramm F 2012. Reaktive Toxizität von kleinen Heterozyklen, Carbonylen, Harnstoffderivaten und weiteren elektrophilen Organika sowie von Stoffgemischen im Ciliaten-Bioassay. TU Bergakademie Freiberg.
- Schorn M 2006. Kompatibilitätsprüfung bei Individualrezepturen - Unverträglichkeiten beim Herstellen erkennen, *PZ Prisma*, 14. Jahrgang, 2: 89-101.
- Schulze D, Krüger A, Segebade C 2000. Stability and mobility of metal-humic complexes isolated from different soils, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 244: No. 1, 51-53.
- Schüürmann G, 1997. A software system for automatic chemical property estimation from molecular structure. In: Chen F, Schüürmann G (eds) *Quantitative Structure-Activity Relationships in Environmental Sciences - VII*. 1996, SETAC Press, Pensacola (FL), USA, pp.93-114.

- Schüürmann G, Ebert R-U, Kühne R 2006. Prediction of the Sorption of Organic Compounds into Soil Organic Matter from Molecular Structure. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40: 7005-7011.
- Schüürmann G, Ebert R-U, Kühne R 2006. Prediction of physicochemical properties of organic compounds from 2D molecular structure – Fragment methods vs. LFER models. *Chimia* 60: 691-698.
- Schüürmann (2007): Predicting fate-related physicochemical properties. In Risk assessment of chemicals; 2nd Edition; van Leeuwen, C.J., Vermeire, T. G. (Eds.); Springer: Dordrecht 2007; pp 375-426.
- Schwarzenbach RP, Westall J 1981. Transport of non polar organic compounds from surface to groundwater: laboratory sorption studies. *Environmental Science and Technology*, 15: 1360-1367.
- Schwarzenbach RP 2003. Environmental organic chemistry. John Wiley & Sons Verlag - New York.
- Schwöbel J, Ebert R-U, Kühne R, Schüürmann G 2009. Modelling the H bond donor strength of -OH, -NH, and -CH sites by local molecular parameters. *J. Comput. Chem.* 30: 1554-1464.
- Sharma P, Rolle M, Kocar B, Fendorf S, Kappler A 2011. Influence of Natural Organic Matter on As Transport and Retention. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 546–553.
- Shin HS, Monsallier JM, Choppin GR 1999. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid, *Talanta* 50: 641–647.
- Sigma-Aldrich 2007. Produktdatenblatt Humic Acid salt. 53680-50G.
- Simpson JA, Kingery WL, Hayer MHB, Spraul M, Humpfer E, Dvortsak P, Kerssebaum R, Godejohann M, Hofmann M 2002. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften* 89: 84-88.
- Stevenson F J 1982. Humus Chemistry. *John Wiley & Sons* – New York.
- Stevenson F J 1994. Humus Chemistry, 2nd Ed. *John Wiley & Sons*, New York.
- Supelco. Anwendungsdatenblatt der SPME-Fasern. Broschüre Nr.10942.
- StMUGV 2011. Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz. Lehrnort Boden – Schadstoffe im Boden.
- Sutton R, Sposito G 2005. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environmental Science & Technology*, 39: 9009-9015.
- Szabo G 1990. Adsorption coefficient ( $K$ ) and HPLC Retention factors of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*. 21: Nos. 4-5, 495-505.
- Szabo G, Guzzi J 1995. Examination of silica-salicylic acid and silica-hydroxyquinoline HPLC stationary phases for estimation of the adsorption coefficient of soil for some aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 30: No. 9, 1717-1727.
- Szabo G, Guzzi J, Kördel W, Zsolnay A, Major, V Keresztes P 1999. Comparison of different HPLC stationary phases for determination of soil-water distribution coefficient,  $K_{oc}$ , values of organic chemicals in RP-HPLC system. *Chemosphere*, 39: No. 3, 431-442.
- Szlinder-Richert JS, Usydus Z, Drgas A 2012. Persistent organic pollutants in sediment from the southern Baltic: risk assessment. *Journal Environmental Monitoring*. 14: 2100-2107.

- 
- Thurman EM 1986. Organic Geochemistry of Natural Waters. Kluwer *Academic Publishers*, Dordrecht.
- Ullah SM, Gerzabek MH 1991. Influence of Fulvic and Humic Acids on Cu- and V-Toxicity to *Zea mays*(L.). Institut für Landwirtschaft des Österreichischen Forschungszentrums Seibersdorf Ges.m.b.H.
- Umweltbundesamt 2011. Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. *Presseinformation Nr. 66/2011*.
- Umweltbundesamt 2012. Schmerzmittel belasten deutsche Gewässer. *Presseinformation Nr. 07/2012*.
- Vogler S 2009. Sorption organischer Stoffe an Huminsäuren. *Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg.
- Von Oepen B, Kördel W, Klein W 1989. Soil preparation for the estimation of adsorption coefficients ( $K_{oc}$ ) of organic chemicals. *Chemosphere*, 18: 7-8, 1495-1511.
- Von Oepen B, Kördel W, Klein W 1991. Sorption of Nonpolar and Polar Compounds to Soils: Processes, Measurements and Experience with the Applicability of the Modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere*, Vol. 22: 3-4, 285- 304.
- Wauchope RD, Yeh S, Linders JBHJ, Kloskowski R, Tanaka K, Rubin B, Katayama A, Kördel W, Gerstl Z, Lane M, Unsworth JB 2002. Review Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag Sci.* 58: 419-445.
- Weber M 2009. Sorption organischer Verbindungen an Fulvin- und Huminsäuren. *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Worch E 2003. Kurzanleitung Programm TransMod. TU Dresden.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremde Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr. Gerrit Schüürmann

und

Tina Hammer

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Heiko Hammer

02.10.2015

## Anhang

A1	Fehlerbetrachtung der experimentellen $K_{oc}$ -Bestimmung .....	A1-1
A3.1.1	Strukturen weiterer Modellstoffe.....	A3.1-1
A3.1.2	Sorbentien, Synthese- und Versuchsmaterialien .....	A3.1-7
A3.2.1	SOP RP-Säulenversuche.....	A3.2-1
A3.2.2	SOP GC-MS Methode .....	A3.2-7
A4.1.1	Retentionszeiten zur Erweiterung der OECD Richtlinie 121 .....	A4.1-1
A4.2.2	$K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Sorbensmatrizes .....	A4.2-1
A4.3.1.1	Berechnung der theoretischen Bodenzahl.....	A4.3-1
A4.3.1.2	Verifizierung der Totzeit .....	A4.3-3
A4.3.1.3	Parameter der Humin- und Fulvosäure immobilisierte HPLC-Säulen .....	A4.3-4
A4.3.1.5	Vergleich der $K_{oc}$ -Werte des Säulenverfahrens und der Literaturwerte .....	A4.3-6
A4.3.2	Vergleich der $K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Huminstoffmatrizes.....	A4.3-8
A4.3.3	$K_{oc}$ - und $K_{ow}$ -Werte für Modell zur Betrachtung des Sorptionsverhaltens	A4.3-9
A4.3.5	Parameter des Abraham-Modells .....	A4.3-12
A4.3.6	Vergleich mit weiteren Abraham-Literaturmodellen .....	A4.3-20
A4.3.7	Verwendung von Stoffen mit neuem Sorptionskoeffizienten .....	A4.3-24
A4.4	Anwendung organischer Stickstoffbasen .....	A4.4-1
A4.4.1	$pK_s$ - und $\log K_{ow}$ -Daten organischer Stoffe.....	A4.4-5
A4.4.2	Sorptionskoeffizienten der organischen Basen (n=40) bei einem pH- Wert von 3, 5 und 7 .....	A4.4-9
A4.4.6	Vergleich der Sorptionskoeffizienten mit den Modellen von Franco.....	A4.4-15

## A1 Fehlerbetrachtung der experimentellen $K_{oc}$ -Bestimmung

Im Kapitel Fehlerbetrachtung werden die Fehler für die experimentell bestimmten  $K_{oc}$ -Werte der Säulen- und Batchmethode an einem Beispiel hergeleitet.

### Fehlerbetrachtung der $K_{oc}$ -Bestimmung (HPLC-Säulenmethode)

In diesem Kapitel der Arbeit soll eine Fehlerbetrachtung für die Bestimmung des  $K_{oc}$  von Chlorbenzol für die HPLC-Säulenmethode durchgeführt werden. Die Berechnungsgrundlage des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  bei HPLC-Säulenversuchen wird in der Gleichung 4.5.1.1 wiedergespiegelt.

$$\log K_{oc} = \log \left( (k_{SOM} - k_{blank}) \cdot \frac{V_M}{V_s \cdot f_{oc} \cdot \rho_{Sorb}} \right) \quad (4.5.1.1)$$

Der Gesamtfehler des Sorptionskoeffizienten wird durch die Berechnung der Standardabweichung für den  $K_{oc}$ -Wert ermittelt. Die Standardabweichung für den Sorptionskoeffizienten setzt sich unter Verwendung der Gleichung 4.4.1.1 und dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung wie folgt zusammen:

$$\frac{\sigma_{K_{oc}}}{K_{oc}} = \sqrt{\frac{\sigma_{k(SOM)}^2}{k_{SOM}^{MW}} + \frac{\sigma_{k(blank)}^2}{k_{blank}^{MW}} + \frac{\sigma_{V(M)}^2}{V_M} + \frac{\sigma_{V(S)}^2}{V_s} + \frac{\sigma_{\rho}^2}{\rho} + \frac{\sigma_{f(oc)}^2}{f_{oc}}} \quad (4.5.1.2)$$

In der Praxis hat der Analytiker niemals die Möglichkeit für die Standardabweichung ( $\sigma$ ) die erforderlichen, unendlichen viele Messwerte zu erhalten. Er verwendet deshalb statt der Standardabweichung  $\sigma$  nur ihren Schätzwert  $s$ .

$$\frac{s_{K_{oc}}}{K_{oc}} = \sqrt{\frac{s_{k(SOM)}^2}{k_{SOM}} + \frac{s_{k(blank)}^2}{k_{blank}} + \frac{s_{V(M)}^2}{V_M} + \frac{s_{V(S)}^2}{V_s} + \frac{s_{\rho}^2}{\rho} + \frac{s_{f(oc)}^2}{f_{oc}}} \quad (4.5.1.3)$$

Die Standardabweichung für das Gesamtvolumen der Säule  $s_{V(S)}$  ist ein Versuchsparameter der aus mathematischen Größen ermittelt wird und deshalb keine Bedeutung für die Bestimmung des Gesamtfehlers besitzt.

Das Volumen der mobilen Phase wird mit Hilfe der Totzeit  $t_0$ , dem Volumenstrom  $\dot{V}$  und mit der Gleichung  $V_M = t_0 \cdot \dot{V}$  ermittelt.

$$\frac{s_{Koc}}{K_{oc}} = \sqrt{\frac{s_{k(SOM)}^2}{k_{SOM}} + \frac{s_{k(blank)}^2}{k_{blank}} + \frac{s_{V(M)}^2}{V_M} + \frac{s_{\rho}^2}{\rho} + \frac{s_{f(oc)}^2}{f_{oc}}} \quad (4.5.1.4)$$

Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit der Totzeit ( $n=10$ ) und einer präzisen Doppelkolbenhubpumpe für das Einstellen des Volumenstroms besitzen beide Parameter minimale Unsicherheiten. Demnach ist die Bestimmung der Standardabweichung des Volumens der mobilen Phase zu vernachlässigen.

$$\frac{s_{Koc}}{K_{oc}} = \sqrt{\frac{s_{k(SOM)}^2}{k_{SOM}} + \frac{s_{k(blank)}^2}{k_{blank}} + \frac{s_{\rho}^2}{\rho} + \frac{s_{f(oc)}^2}{f_{oc}}} \quad (4.5.1.5)$$

Die Reindichte (Bettdichte) der gepackten Säule wird unter Verwendung der Gleichung  $\rho_{sorb} = m_{sorb} / V_{sorb}$  mit der Masse ( $m_{sorb}$ ) und dem Volumens ( $V_{sorb}$ ) des verwendeten Sorbens berechnet. Während die Wägung des Sorbensmasse vorwiegend einen sehr kleinen systematischen Fehler der Waage besitzt, wird das Sorbensvolumen aus dem Gesamtvolumen und dem Volumen der mobilen Phase ermittelt. Beide Volumina besitzen wie oben beschrieben einen zu vernachlässigen Fehler.

$$\frac{s_{Koc}}{K_{oc}} = \sqrt{\frac{s_{k(SOM)}^2}{k_{SOM}} + \frac{s_{k(blank)}^2}{k_{blank}} + \frac{s_{f(oc)}^2}{f_{oc}}} \quad (4.5.1.6)$$

Der relative Fehler bzw. die Gesamtstandardabweichung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  wird durch die Retentionszeit einer Substanz für die Huminstoff-Säule, die Retentionszeit einer Substanz für die Basismatrix und durch den Anteil der organischen Matrix bestimmt. Die experimentellen Werte für  $k_{SOM}$ ,  $k_{blank}$  und  $f_{oc}$  basieren auf einer dreifachen Bestimmung, ermittelt. Die Messwerte der 3 Parameter sind für Chlorbenzol in der Tabelle 4.5.1.1 aufgelistet.

Tab. 4.5.1.1 Standardabweichungen der relevanten Messgrößen für die  $K_{oc}$ -Bestimmung.

	$k_{SOM}$	$k_{blank}$	$f_{oc}$ in g/g
Messwert 1	1,858	0,182	0,0080
Messwert 2	1,819	0,170	0,0084
Messwert 3	1,961	0,195	0,0085
Mittelwert	1,879	0,182	0,0083
Standardabweichung $s$	0,073	0,012	2,65E-04
Varianz $s^2$	0,005	1,56E-04	7,00E-08
Rel. Fehler (siehe Gl. 4.4.1.2)	2,9E-03	8,5E-04	8,4E-06

Vergleicht man die relativen Fehler der drei untersuchten Parameter, wird ersichtlich, dass die Fehler der Kapazitätsfaktoren um mehrere Potenzen größer sind als der Anteil des organischen Kohlenstoffs. Aus diesem Grund wird der Fehler des Anteil am organischen Kohlenstoff in den weiteren Betrachtungen nicht weiter berücksichtigt. In Tabelle 4.5.1.2 sind die Fehlergrenzen der  $K_{oc}$ -Bestimmung aufgeführt.

Tab. 4.5.1.2 Bestimmung der Fehlergrenzen für die  $K_{oc}$ -Bestimmung von Chlorbenzol.

	$k_{SOM}$	$k_{blank}$	$K_{oc}$	$\log K_{oc}$
Untergrenze	1,819	0,195	148,2	2,17
Obergrenze	1,961	0,170	163,7	2,21
Mittelwert	1,879	0,166	154,1	2,19

Für die Bestimmung der unteren Fehlergrenze wurde der größte  $k_{blank}$  vom niedrigsten  $k_{SOM}$  subtrahiert und der Sorptionskoeffizient  $K_{oc}$  ermittelt. Zum Erhalt der oberen Fehlergrenze subtrahiert man den kleinsten  $k_{blank}$  vom größten  $k_{SOM}$ . Der Mittelwert des Sorptionskoeffizienten wird für weiterführende Berechnungen verwendet. Die Angabe des Sorptionskoeffizienten erfolgt vorwiegend in logarithmischer Form. Während für Chlorbenzol der ermittelte Fehler für den Sorptionskoeffizienten mit 0,02 log-Einheiten gering ist, erhöht sich die Unsicherheit des  $K_{oc}$ -Wertes für polare Stoffe mit einem geringeren Rückhaltevermögen.

### Fehlerbetrachtung der $K_{oc}$ -Bestimmung (GC/MS-Batchmethode)

Der Fehler des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  für die Batchmethode wird durch die Anwendung des Gesetzes der Fehlerfortpflanzung auf die Gleichung 4.5.2.1 bis 4.5.2.3 ermittelt. Dafür werden die Fehler der verschiedenen Messgrößen (z.B: Masse, Konzentration) sowie die Standardabweichung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  ermittelt.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (4.5.2.1)$$

$$K_d = \frac{q}{\beta} \quad (4.5.2.2)$$

$$q = \frac{m}{V} \cdot (\beta_0 - \beta) \quad (4.4.2.3)$$

Für die Fehlerbestimmung werden die Standardabweichungen des Sorptionskoeffizienten ( $\sigma_{Koc}$ ) der Konzentration ( $\sigma_\beta$ ) und Beladung ( $\sigma_q$ ) sowie der Fehler der Masse ( $\sigma_m$ ), des Volumens ( $\sigma_V$ ) und des Anteils an organischen Kohlenstoff ( $\sigma_{foc}$ ) addiert.

$$F_{Koc} = \sqrt{\sigma_{Koc}^2 + \sigma_q^2 + \sigma_\beta^2 + \sigma_V^2 + \sigma_m^2 + \sigma_{foc}^2} \quad (4.5.2.4)$$

In der Praxis hat der Analytiker niemals für die Standardabweichung ( $\sigma$ ) die erforderlichen, unendlichen viele Messwerte zur Verfügung. Er verwendet deshalb statt der Standardabweichung  $\sigma$  nur ihren Schätzwert  $s$  für die Fehlerabschätzung.

$$F_{Koc} = \sqrt{s_{Koc}^2 + s_q^2 + s_\beta^2 + s_V^2 + s_m^2 + s_{foc}^2} \quad (4.5.2.5)$$

Der Fehler bzw. die Standardabweichung für die bestimmte Masse ( $s_m$ ) an Sorbens resultiert aus dem Gerätefehler der Analysenfehlerwaage. Die Ungenauigkeit der Analysenwaage liegt bei 0,1 mg für die Messung einer Probe. Die kleinsten eingewogenen Massen lagen bei 10 mg, so dass der Massefehler von maximal einem Prozent ( $0,1 \text{ mg} / 10 \text{ mg} \cdot 100 = 1\%$ ) liegt.

Der Fehler bzw. die Standardabweichung für das Volumen der wässrigen Matrix ( $s_v$ ) im Reaktionsgefäß (Vail) entsteht hauptsächlich durch den Gerätefehler der verwendeten Pipette. Die wässrige Matrix wurde mit der Hilfe einer 10 mL Messpipette ins Vail pipettiert, welche einen Volumenfehler von  $\pm 0,1$  mL besitzt. Für einen Vorgang des Pipettierens entsteht demnach ein maximaler Fehler von 1 %.

Der Fehler für den Anteil an organischen Kohlenstoff in der Huminsäure wird durch die Berechnung der Standardabweichung ( $s_{foc}$ ) aus den TOC-Messwerten ermittelt.

Tab. 4.5.2.1 Standardabweichungen der TOC-Bestimmung.

	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Stdabw.	Rel. Stdabw.
TOC in %	0,3956	0,3936	0,3946	0,001	0,1 %

Der Fehler des Sorptionskoeffizienten beruht weiterhin auf den Fehlern bzw. der Standardabweichungen der verwendeten Konzentration ( $s_\beta$ ) und der Beladung ( $s_q$ ). Die Beladung der Huminsäure berechnet sich nach der Gleichung 4.4.2.3 über die Konzentration mit und ohne Huminsäure. Demnach wird auch die Standardabweichung der Beladung durch die Standardabweichung der Anfangs-, Gleichgewichtskonzentration ermittelt:

$$s_q = \sqrt{s_{\beta 0}^2 + s_\beta^2} \quad (4.4.2.6)$$

Die Standardabweichungen wurden unter Verwendung einer Kalibrierung mit einer oberen und unteren Konzentrationsgrenze nach Dörfel und Eckschlager ermittelt. Die statistische Auswertung erfolgte unter Verwendung der DIN 32645. Die Standardabweichung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  ( $s_{Koc}$ ) wird aus dem Mittelwert und den Messwerten ermittelt. Die Gleichung 8 wird für die Bestimmung des Fehlers des Sorptionskoeffizienten verwendet.

$$F_{Koc} = \sqrt{s_{Koc}^2 + s_{\beta 0}^2 + 2 \cdot s_\beta^2 + s_v^2 + s_m^2 + s_{foc}^2} \quad (4.4.2.7)$$

Die Messergebnisse mit dem jeweiligen Fehler wird angegeben mit  $K_{oc} \pm F_{Koc}$ . Der Fehlerbereich des logarithmierten Sorptionskoeffizienten wird dargestellt durch  $\log(K_{oc} \pm F_{Koc})$ .

Die Fehlerbetrachtung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  am Beispiel vom Chlorbenzol zeigt, dass der  $K_{oc}$ -Fehler (Tab. 4.5.2.2), welcher aus einer Mehrfachbestimmung ( $n=8$ ) ermittelt wurde, den überwiegenden Betrag für den Fehler liefert. Aus diesem Grund werden in den folgenden Betrachtungen, die Fehler der weiteren Parameter nicht berücksichtigt.

$$F_{K_{oc}} = \sqrt{s_{K_{oc}}^2} \quad (4.4.2.8)$$

Tab. 4.5.2.2 Übersicht der Standardabweichungen der relevanten Messgrößen.

	Standardabweichung	Varianz	Bemerkungen
Masse	0,010	0,01	(Gerätefehler)
Volumen	0,010	0,01	(Gerätefehler)
TOC	0,001	0,01	(Doppelbestimmung)
Ausgangskonzentration	0,008	0,0065	(Doppelbestimmung)
Gleichgewichtskonzentration	0,004	0,0016	( $n=8$ )
$K_{oc}$	99,9	0,37	( $n=8$ )

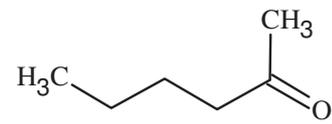
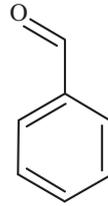
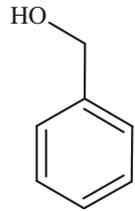
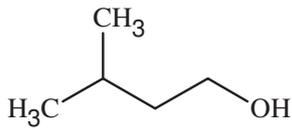
Die Tabelle 4.4.2.3 zeigt die Untergrenze und Obergrenze für die  $K_{oc}$ -Bestimmung mittels der Batchmethode und einem GC/MS-System. Für die Ermittlung der Untergrenze wird vom  $K_{oc}$ -Mittelwert ( $n=8$ ) die Standardabweichung ( $n=8$ ) abgezogen und für die Obergrenze die Standardabweichung addiert.

Tab. 4.5.2.3 Bestimmung der Fehlergrenzen für die  $K_{oc}$ -Bestimmung von Chlorbenzol.

	$K_{oc}$	$\log K_{oc}$
Untergrenze	64,9	1,81
Obergrenze	264,7	2,42
Mittelwert	164,8	2,21

Aus der Tabelle 4.4.2.3 ist weiterhin zu entnehmen, dass der Fehlerbereich (0,2 log – 0,4 log) für den  $K_{oc}$ -Wert von Chlorbenzol für die Batchmethode bedeutend größer ist als der Fehlerbereich (0,02 log) für das HPLC-Säulenverfahren, was vorwiegend an der hohen Schwankung der  $K_{oc}$ -Messwerte des Batchverfahrens liegt.

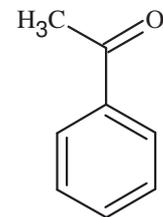
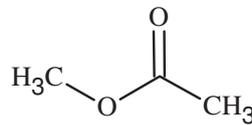
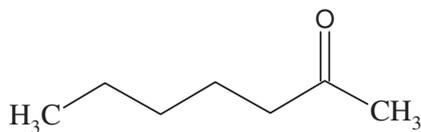
### A3.1.1 Strukturen weiterer Modellstoffe

*n*-Butan-1-ol*n*-Hexan-1-ol*n*-Octan-1-ol

3-Methylbutan-1-ol

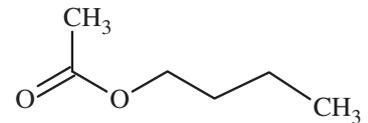
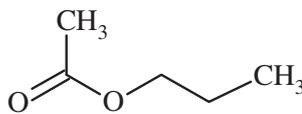
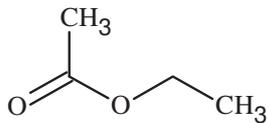
Benzylalkohol

Benzaldehyd

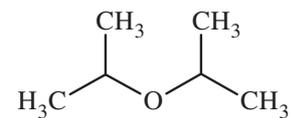
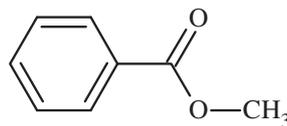
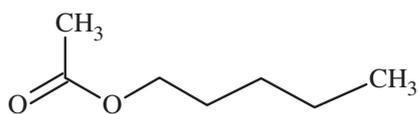
*n*-Hexan-2-on*n*-Heptan-2-on

Methylacetat

Acetophenon

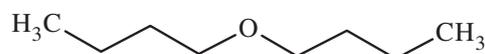
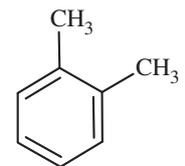
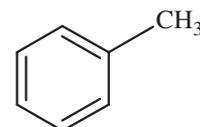
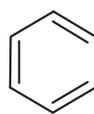
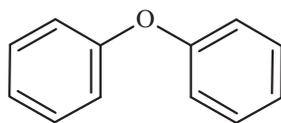
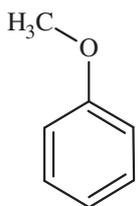


Ethylacetat

*n*-Propylacetat*n*-Butylacetat*n*-Pentylacetat

Methylbenzoat

Diisopropylether

Di-*n*-butylether

Methylphenylether

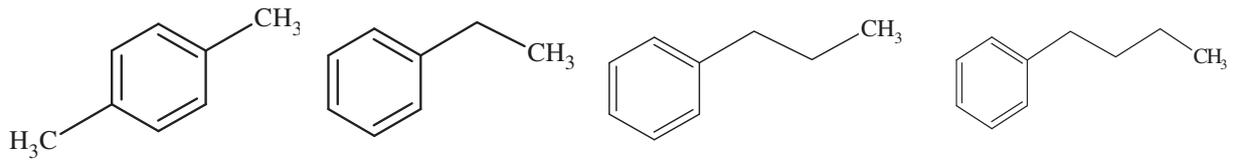
Diphenylether

Benzol

Toluol

o-Xylol

Fortsetzung A3.1.1 Strukturen weiterer Modellstoffe.

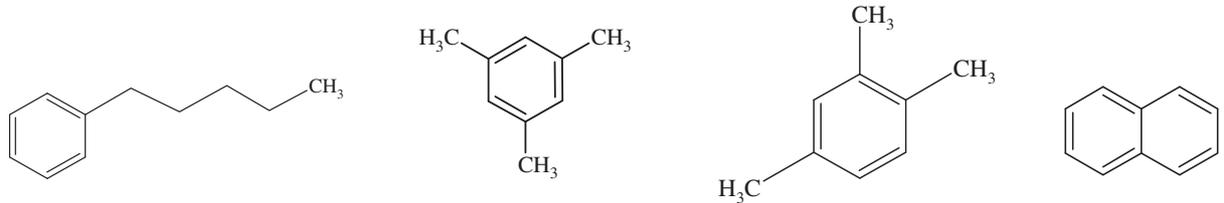


p-Xylol

Ethylbenzen

n-Propylbenzen

n-Butylbenzen

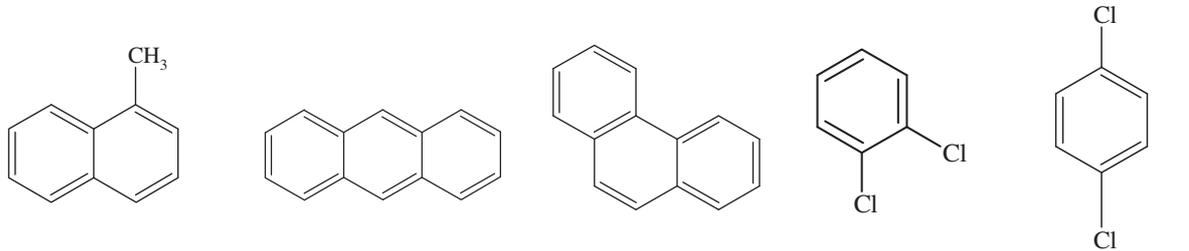


n-Pentylbenzen

1,3,5-Trimethylbenzen

1,2,4-Trimethylbenzen

Naphthalen



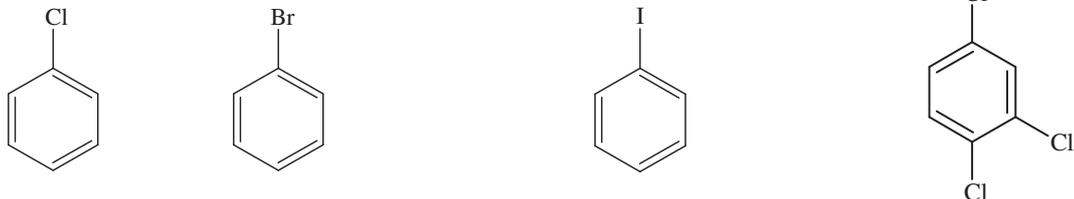
1-Methylnaphthalen

Anthracen

Phenanthren

1,2-Dichlorbenzen

1,4-Dichlorbenzen

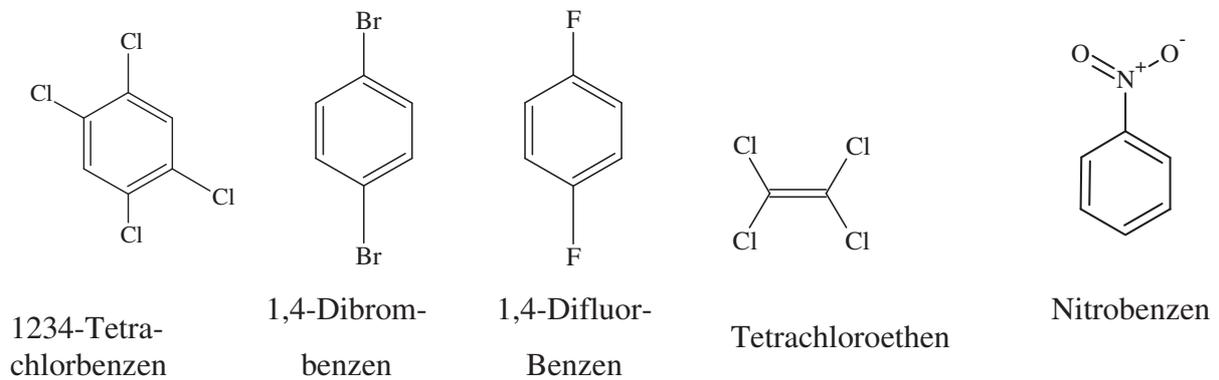


Chlorbenzen

Brombenzen

Iodbenzen

1,2,4-Trichlorbenzen



1234-Tetrachlorbenzen

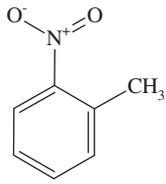
1,4-Dibrombenzen

1,4-Difluorbenzen

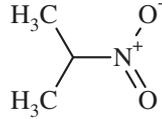
Tetrachloroethen

Nitrobenzen

Fortsetzung A3.1.1 Strukturen weiterer Modellstoffe.



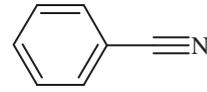
2-Nitrotoluen



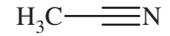
2-Nitropropan



1-Cyanopropan



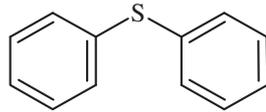
Benzonitril



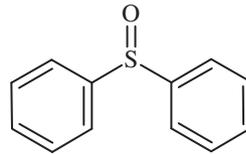
1-Cyanopropan



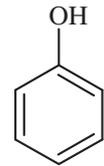
Thiophen



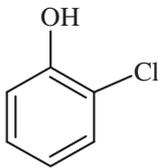
Diphenylsulfid



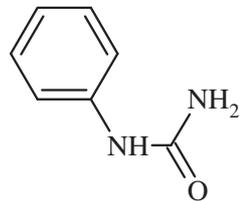
Diphenylsulfoxid



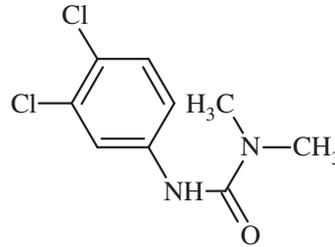
Phenol



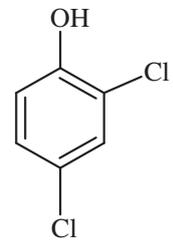
2-Chlorophenol



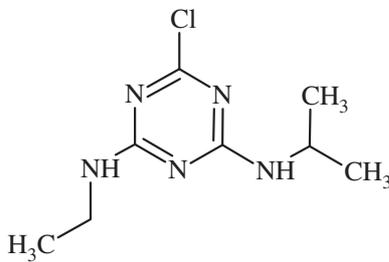
Phenylurea



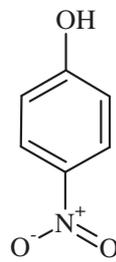
Diuron



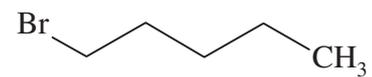
2,4-Dichlorophenol



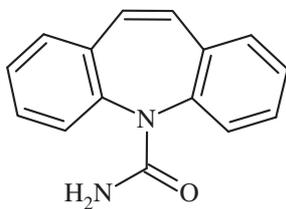
Atrazin



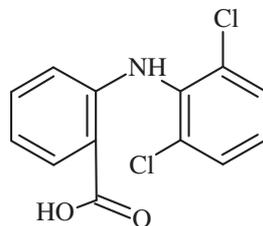
4-Nitrophenol



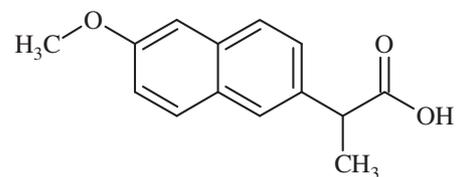
1-Brompentan



Carbamazepin

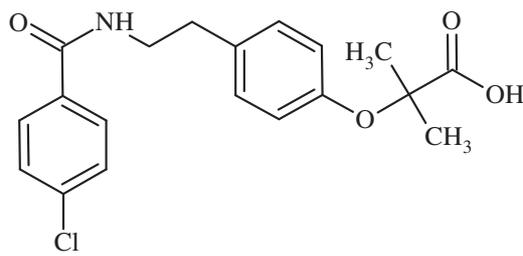


Diclofenac

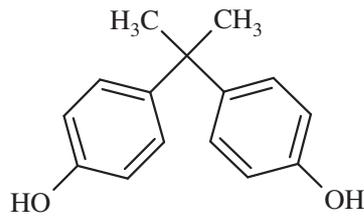


Naproxen

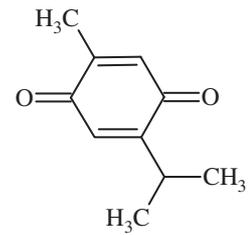
Fortsetzung A3.1.1 Strukturen weiterer Modellstoffe.



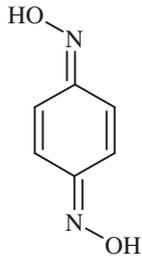
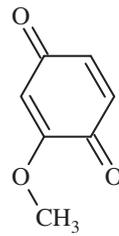
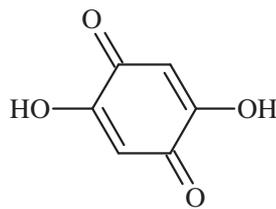
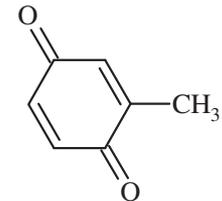
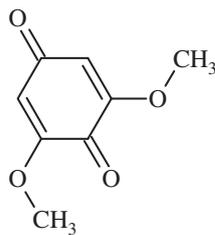
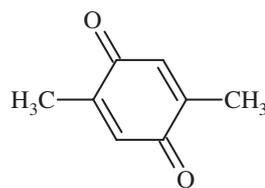
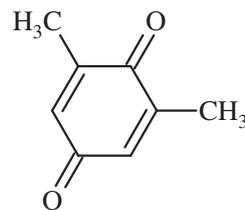
Bezafibrat



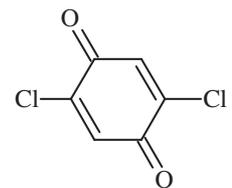
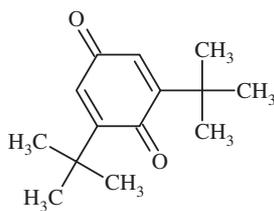
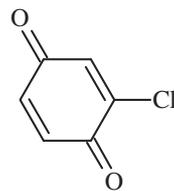
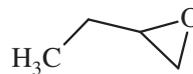
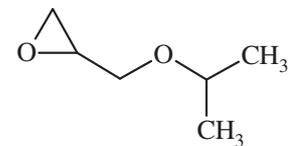
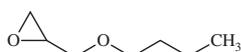
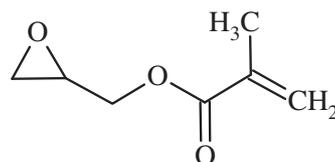
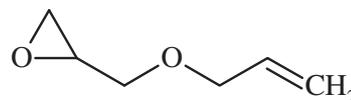
Bisphenol A



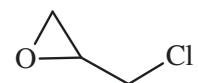
Thymochinon

*p*-Benzo-  
chinondioxim2- Methoxy-  
benzochinon2,5-Dihydroxy-1,4-  
benzochinonMethyl-*p*-benzochinon2,6-Di-methoxy-  
*p*-benzochinon2,5-Di-methyl-  
benzochinon

2,6-Di-methyl-benzochinon

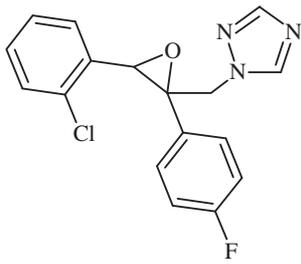
2,5-Dichloro-  
1,4-  
benzochinon2,6-Di-*t*-butyl-*p*-  
benzochinon2-Chloro-1,4-  
benzochinon1,2-  
Epoxybutan2,3-Epoxypropyl-  
isopropyletherButyl-2,3-epoxy-  
propylether(2,3-Epoxypropyl)-  
methacrylat

Allyl-2,3-epoxypropylether

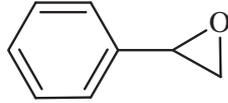


Epichlorhydrin

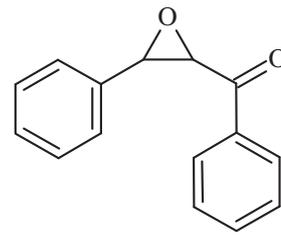
Fortsetzung Abbildung 3.1.1.1 Datensatz A - Strukturen von organischen Stoffen.



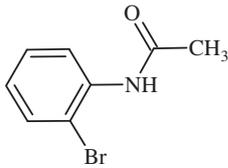
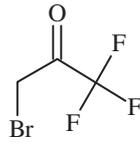
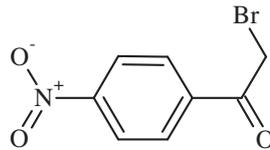
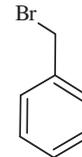
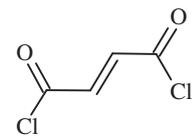
Epoxiconazole



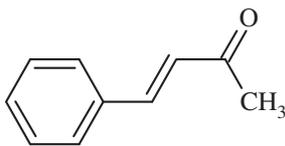
Epoxystyrol



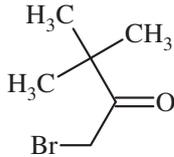
Chalcone epoxid

2-Brom-  
acetanilide1-Bromo-333-  
trifluoroacetone2-Bromo-4-  
nitroacetophenonBenzy-  
bromid

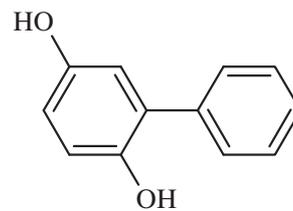
Fumarylchlorid



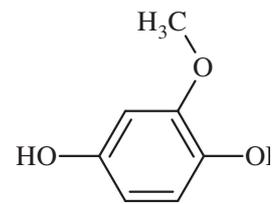
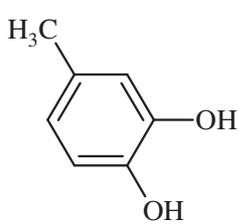
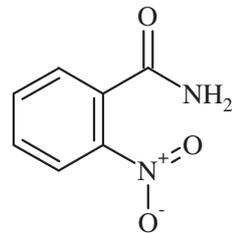
Benzyliden-aceton



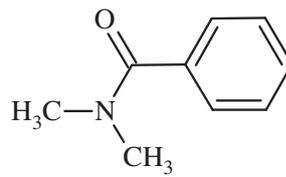
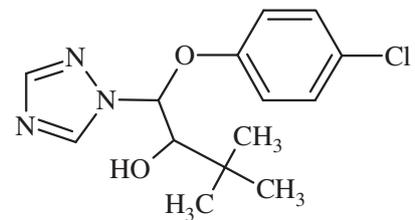
1-Bromopinacolone



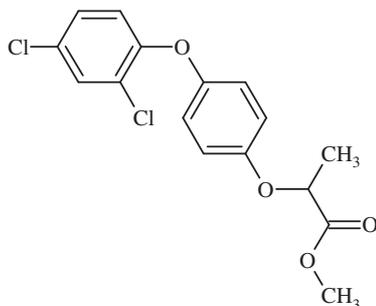
2-Phenylhydrochinon

2-Methoxy-  
hydrochinon4-Methoxy-  
brenzcatechin

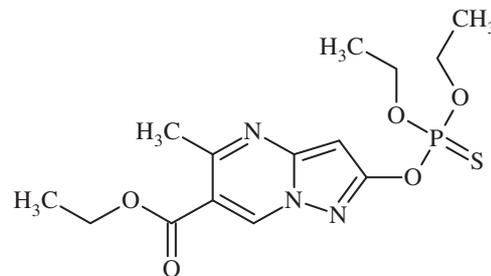
2-Nitro-benzamid

N,N-  
Dimethylbenzamid

Triadimenol

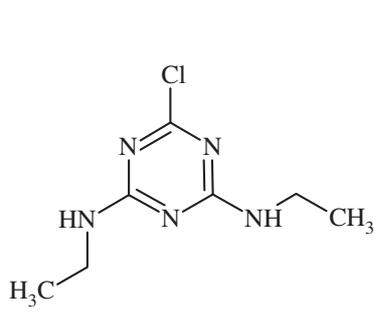


Diclofop-Methyl

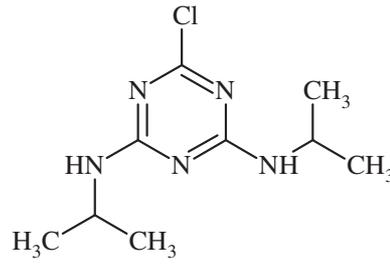


Pyrazophos

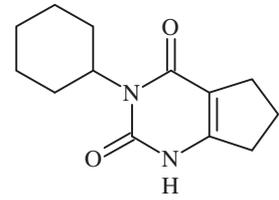
Fortsetzung Abbildung 3.1.1.1 Datensatz A - Strukturen von organischen Stoffen.



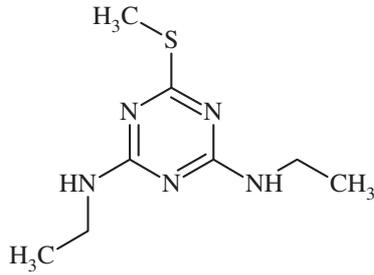
Simazin



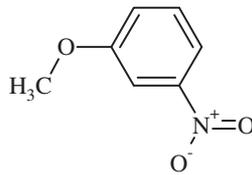
Propazin



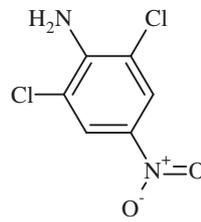
Lenacil



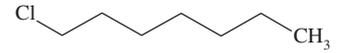
Simetryn



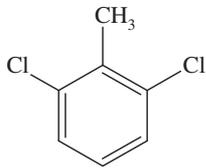
3-Nitroanisol



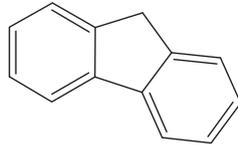
2,6-Dichloro-4-nitroanilin



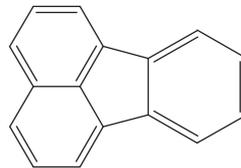
1-Chlorheptan



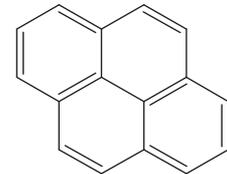
2,6-Dichlortoluol



Fluoren



Fluoranthen



Pyren

### A3.1.2 Sorbentien, Synthese- und Versuchsmaterialien

Die verwendeten Sorbensmaterialien sind mit Hersteller- und Produktangaben in der Tabelle A3.1.2 aufgeführt.

Tab. A3.1.2 Sorbentien und der Säulen- und Batchversuche.

Sorbensmatrix	Unternehmen	Produktnummer
Elliott Boden	IHSS	1BS102M
Elliott Huminsäure	IHSS	1S102H
Pahokee Torfboden	IHSS	2BS103P
Pahokee Huminsäure	IHSS	1S103H
Pahokee Fulvosäure	IHSS	1S103F
Aldrich Huminsäure	Sigma Aldrich	H16752-100G
EC 250/4.6 Nucleosil 100-5 NH <sub>2</sub>	Macherey-Nagel	720095.46 RP
EC 250/4.6 Nucleosil 100-5 OH	Macherey-Nagel	720143.46
Zorbax CN 250 x 4,6 mm x 5 µm	Phenomenex	884950-507

Für die Sorptionsuntersuchungen wurden verschiedene Synthese-, Versuchsmaterialien und Lösungsmittel eingesetzt, die in der Tabelle A3.1.3 mit ihrer Reinheit und Hersteller aufgeführt sind.

Tab. A3.1.3 Synthese- und Versuchsmaterialien der Säulen- und Batchversuche.

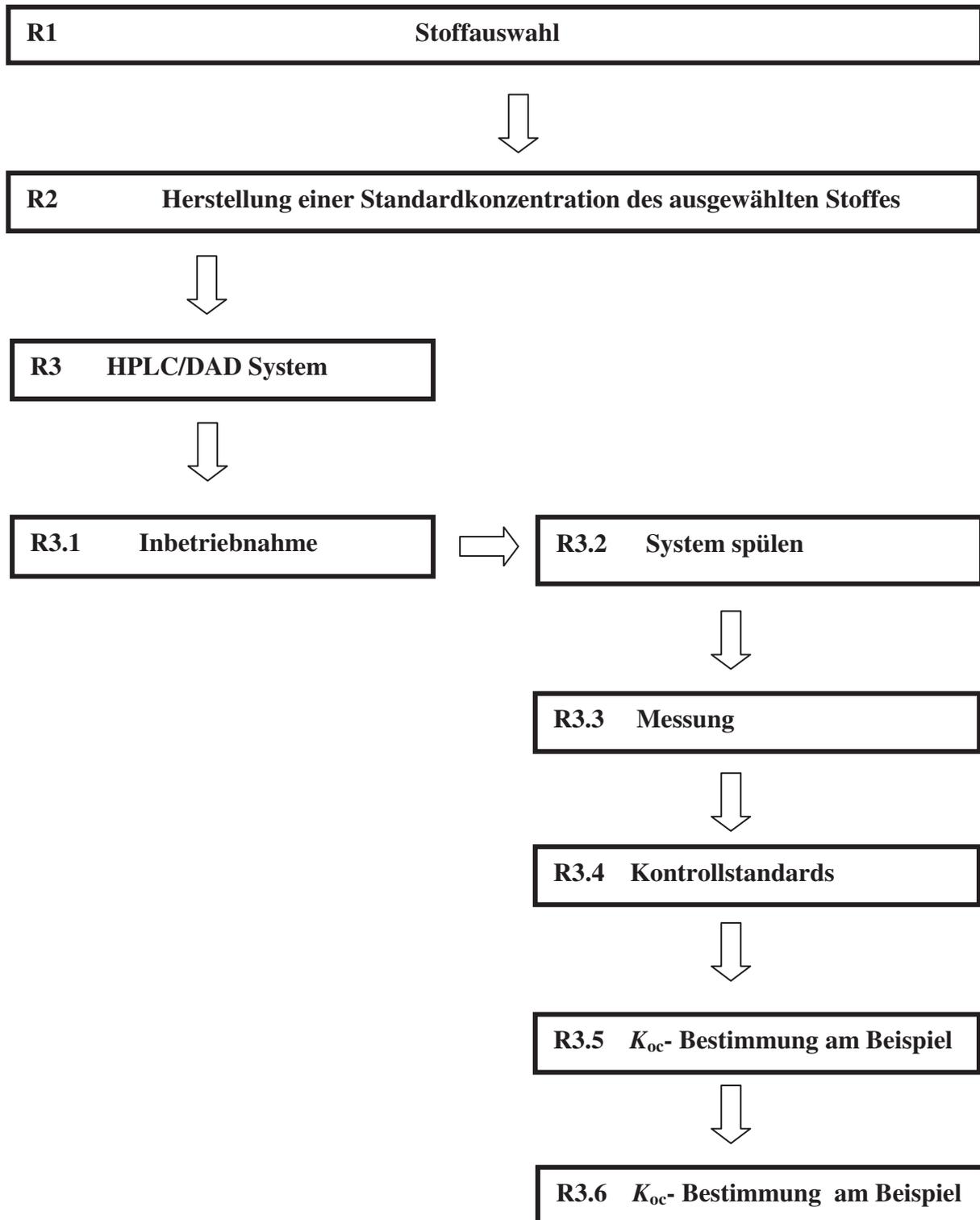
Versuchsmaterial	CAS-Nr.	Unternehmen	Reinheitsgrad
Toluol	108-88-3	Merck	HPLC Reinheit
3-Aminopropyltriethoxysilan	919-30-2	Merck	> 98 %
Methanol	67-56-1	Merck	HPLC Reinheit, ≥ 99,9 %
Huminsäure	68131-04-4	Aldrich	techn. Produkt (Na-Salz)
Zitronensäure monohydrat	5949-29-1	Sigma	ACS Reagenz, 98- 102 %
2-Propanol	67-63-0	Merck	zur Analyse
Acetonitril	75-05-8	Merck	HPLC Reinheit, ≥ 99,9 %
Natriumchlorid	7647-14-5	Merck	zur Analyse, ≥ 99,5 %
Natriumazid	26628-22-8	Merck	> 99 %, zur Synthese
Salzsäure	7647-01-0	Merck	konz., 25 %
Natriumhydroxid	1310-73-2	Merck	konz., 32 %

Weiterhin wurden für die Durchführung der Sorptionsversuche verschiedene Sorbentien und Versuchs- und Verbrauchsmaterialien eingesetzt, die in der Tabelle A3.1.4 aufgeführt sind.

Tab. A3.1.4 Versuchsmaterialien für Säulen- und Batchversuche.

<b>Sorbens</b>	<b>Unternehmen</b>	<b>Produktnummer</b>
Nucleosil 500-10	Macherey-Nagel	712700.010
Phosphat Puffer Tabletten	Sigma	MFCD00131855
7 µm PDMS Faser	Supleco	57302-U
100 µm PDMS Faser	Supleco	57342-U
85 µm PA Faser	Supleco	52294-U
65 µm PDMS/DVB Faser	Supleco	57346-U
DB5 – 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm	Agilent	122-5052
DB5 UI – 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm	Agilent	122-5532UI

### A3.2.1- SOP- Bestimmung von Sorptionskoeffizienten mittels Säulenversuche und eines RP-HPLC/DAD-Systems



### **R1 Stoffauswahl**

Für die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten mittels einer Säulenmethode und eines HPLC/DAD Systems sollten die ausgewählten Stoffe folgende Kriterien erfüllen:

1. Der zu untersuchende Stoff sollte im wässrigen löslich sein bzw. mit Methanol in Lösung überführt werden.
2. Der zu untersuchende Stoff sollte ein gewisses Sorptionsvermögen besitzen, welches durch die Lipophilie eines Stoffes abgeschätzt werden kann. Der  $\log K_{ow}$  eines Stoffes sollte im Bereich zwischen 1 und 5 liegen, da sehr hydrophile Stoffe ein zu geringes Retentionsverhalten besitzen und der Stoff mit der Totzeit analysiert wird. Bei stark hydrophoben Stoffen ist das Retentionsverhalten des Stoffes so groß, dass die maximale Dauer von 10 h überschritten wird
3. Die Flüchtigkeit des Stoffes sollte immer mit berücksichtigt werden.

### **R2 Herstellung eines Standards des ausgewählten Stoffes**

Für die Analyse wird eine Konzentration von 10 - 100 mg/L eines Stoffes für das System benötigt. Dafür wird z. B.: 1 mg eines Stoffes in einen 10 mL Messkolben eingewogen und unter Beachtung der Löslichkeit mit Puffer aufgefüllt. Besitzt der Stoff eine geringe Löslichkeit wird Methanol als Lösungsvermittler eingesetzt. Für die HPLC Analyse überführt werden anschließend 2 mL abgenommen und in ein Schraubkappenvial überführt und in den Autosampler gestellt.

### **R3 HPLC/DAD System**

Für die Durchführung der Säulenversuche der organischen Verbindungen wurde ein HPLC/DAD-System der Firma Hitachi Europe (Maidenhead, Großbritannien) im Umkehrphasenmodus eingesetzt. Das HPLC-System besteht aus den folgenden Komponenten: Interface (D-7000), Diode Array Detektor (DAD, L-4500), Autosampler (LaChrom, L-7200), Pumpe (LaChrom, L-7100) und Säulenofen.

### **R3.1 Inbetriebnahme**

Das HPLC-System wird in der folgenden Reihenfolge eingeschaltet:

1.	Interface (D-7000)
2.	Diode Array Detektor (DAD, L-4500)
3.	Autosampler (LaChrom, L-7200)
4.	Pumpe (LaChrom, L-7100)
5.	Säulenofen *
6.	PC

\* Mit der Hilfe der Fernbedienung wird manuell die Säulentemperatur eingestellt  
z.B. für 25 °C - (MANUELL → 25 → ENTER)

Die Software HSM 1000 wird durch einen Doppelklick des Icons auf dem Desktop aktiviert. Das Drücken des Icons mit dem weißen **i** auf blauem Hintergrund wird zu Verbindung von Hardware und Software benötigt. Durch das Drücken von „**Initialise**“ wird der Systemstatus heruntergeladen. Dieser Vorgang dauert 2 bis 5 Minuten. Im Fenster mit den Systemkomponenten werden die Gerätetypen und der Systemstatus „**idle**“ angezeigt.

### **R3.2 System spülen**

Im Anschluss wird das System „**gepurged**“ d.h. von eventuellen Luftblasen befreit. Das Purge-Ventil (weißer Hahn) an der Pumpe wird um 90° nach rechts gedreht. Dann wird der Fluss der Pump mit dem ON Knopf angeschaltet (1 mL/min). Dann wird der PURGE Knopf betätigt und die Kanäle werden so lange gespült bis diese frei von Gasblasen sind.

### **R3.3 Messung**

Bei der Betrachtung der Totzeit muss man zwischen „wahren“ Totzeit und experimentellen Totzeit unterscheiden. Die „wahre“ Totzeit die Zeit ist, die eine Substanz benötigt, um das gesamte HPLC-System ohne jede Wechselwirkung (z.B.: Porendiffusion) zu durch laufen. Dies trifft nur auf die mobile Phase zu, da das Porensystem mit mobiler Phase gefüllt ist und eine Bewegung nur durch Brown'sche Bewegung erfolgt. Zur Bestimmung der Totzeit wurde die Zusammensetzung der mobilen Phase variiert und die Totzeit aus dem Injektionspeak erhalten. Für die Messung einer Komponente wurde die jeweilige Konzentration aus R2

in ein 2 mL Vial überführt, in den Autosampler gestellt und eine Sequenz gestartet. Die zur Komponente dazugehörige Retentionszeit wurde dreifach bestimmt und kann aus dem Chromatogramm ermittelt werden.

### **R3.4 Kontrollstandards**

Für die Kontrolle der Säulenstabilität bzw. zur Überwachung des Säulenblutens wurde stichprobenartig der Kapazitätsfaktor von Chlorbenzol als Kontrollwert bestimmt und die theoretische Bodenzahl ermittelt.

### **R3.5 Herleitung von Gleichungen zur $K_{oc}$ -Bestimmung**

Für die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten erden die folgenden Parameter und Gleichungen benötigt:

- |  |  |                      |   |
|--|--|----------------------|---|
| ▪ Säulenlänge:                                   | $L$  | Säulenradius:        | $r_s$                                     |
| ▪ Schlauchlänge:                                 | $L_{sl}$                                   | Schlauchdurchmesser: | $d_{sl}$                                  |
| ▪ Durchfluss:                                    | $v$  | Säulenvolumen:       | $V_{tot} = V_s = \pi \cdot r_s^2 \cdot L$ |
| ▪ Anteil des organischen Kohlenstoffs:           | $f_{oc}$                                   |                      |   |
| ▪ Schüttdichte:                                  | $\rho_{sd}$                                |                      |   |
| ▪ Schlauchvolumen:                               | $V_{sl} = L_{sl} \cdot r_{sl}^2 \cdot \pi$ |                      |   |
| ▪ Volumen der mobilen Phase :                    | $V_m = t_0 \cdot v - V_{sl}$               |                      |   |
| ▪ Volumen der stationären Phase:                 | $V_{St} = V_s - V_m$                       |                      |   |
| ▪ Porosität:                                     | $\varepsilon = V_m / V_s$                  |                      |   |
| ▪ Kapazitätsfaktor ( $k_w'$ bzw. $k'_{blank}$ ): | $k_w' = (t_r - t_0) / t_0$                 |                      |   |
| ▪ Volumen des organischen Kohlenstoffs:          | $V_{soc} = V_{St} \cdot f_{oc}$            |                      |   |
| ▪ Reindichte:                                    | $\rho_s$                                   |                      |   |

### **Herleitung der $K_{oc}$ -Formel**

Für die Säulenversuche wurden neben Fulvo- und Huminsäure-Säulen kommerziellen HPLC-Säulen. Die Synthese zur Herstellung einer Huminsäure-Säule ist im Kapitel A3.2.3.1 beschrieben. Die Bestimmung der Säulenparametern und Verteilungsgleichgewichten. Die Herleitung der Berechnungsgleichung A3.2.1.8 für die  $K_{OC}$ -Bestimmung wird in diesem Kapitel beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der Durchführung von Säulenversuchen wird in der Standardarbeitsanweisung (SOP) in der Anlage A3.2.1 aufgeführt. Eine grundlegende Verteilung für die Ermittlung des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  ist in der

Gleichung A3.2.1.1 dargestellt. Demnach beschreibt der Verteilungskoeffizient  $K$  die Verteilung eines Stoffes zwischen der stationären und der mobilen Phase. Während  $c_{S,i}$  die Konzentration einer Substanz  $i$  in der stationären Phase ist, wird  $c_{M,i}$  als Konzentration einer Substanz  $i$  in der mobilen Phase definiert.

$$K = \frac{c_{S,i}}{c_{M,i}} \quad \text{A3.2.1.1}$$

Mit der Einführung der Reindichte des Sorbens  $\rho_s$  in die Gleichung A3.2.1.1 erhält der Verteilungskoeffizient  $K$  eine Einheit (Gleichung A3.2.1.2) und wird als  $K'$  bezeichnet.

$$K' = K \cdot \rho_s = \frac{c_{S,i}}{c_{M,i}} \cdot \rho_s \quad \text{A3.2.1.2}$$

Der Kapazitätsfaktors  $k'$  beschreibt die Verteilung der Substanzen zwischen stationärer und mobiler Phase. Während  $n_{S,i}$  die Stoffmenge einer Substanz  $i$  in der stationären Phase ist, wird  $n_{M,i}$  als Stoffmenge einer Substanz  $i$  in der mobilen Phase definiert. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration, Stoffmenge und dem Volumen wird durch die Formel  $c = n \cdot V$  beschrieben. Mit der Einführung des Verteilungskoeffizienten nach Gleichung A3.2.1.1 wird der Zusammenhang zwischen Kapazitätsfaktor und Verteilungskoeffizienten in der Gleichung A3.2.1.3 gezeigt.

$$k' = \frac{n_{M,i}}{n_{S,i}} = \frac{c_{M,i} \cdot V_{M,i}}{c_{S,i} \cdot V_{S,i}} = K' \cdot \frac{V_{M,i}}{V_{S,i}} \quad \text{A3.2.1.3}$$

Setzt man die Gleichung A3.2.1.2 in die Gleichung A3.2.1.3 ein und stellt nach dem Verteilungskoeffizienten  $K$  um, erhält man die Gleichung A3.2.1.4.

$$K = \frac{V_{M,i}}{V_{S,i}} \cdot \frac{k'}{\rho_s} \quad \text{A3.2.1.4}$$

Für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten  $K_{oc}$  wird das Volumen der stationären Phase auf den Anteil der organischen Phase  $V_{soc}$  bezogen. Weiterhin wurde der Kapazitätsfaktor bei einer reinen wässrigen mobilen Phase bestimmt, als  $k'_w$  bezeichnet und in der Gleichung A3.2.1.5 dargestellt.

$$K_{oc} = \frac{k'_w \cdot V_{M,i}}{\rho_s \cdot V_{soc}} \quad \text{A3.2.1.5}$$

Der Kapazitätsfaktor  $k'_{blank}$  beschreibt die Wechselwirkungen des organischen Kohlenstoffs der Huminsäure-Säule, welcher nicht vom organischen Kohlenstoff der Huminstoff – Komponente kommt und wird in der Gleichung A3.2.1.6 berücksichtigt. Aufgrund des großen Werte-Bereiches des Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  wird in der Regel die logarithmierte Form des Sorptionskoeffizienten angegeben.

$$\log K_{oc} = \log \frac{(k'_w - k'_{blank}) \cdot V_{M,i}}{V_{soc} \cdot \rho_s} \quad \text{A3.2.1.6}$$

### **R3.6 $K_{oc}$ - Bestimmung an Hand eines Beispiels (Benzol, pH 7, Diol-Säule )**

Säulenlänge:	$L = 250 \text{ mm}$	(Herstellerangaben)
Säulenradius:	$r_s = 2,3 \text{ mm}$	(Herstellerangaben)
Schlauchlänge:	$L_{sl} = 450 \text{ mm}$	(Herstellerangaben)
Schlauchdurchmesser:	$d_{sl} = 0,1 \text{ mm}$	(Herstellerangaben)
Durchfluss:	$v = 1 \text{ mL/min}$	(Geräteeinstellung)

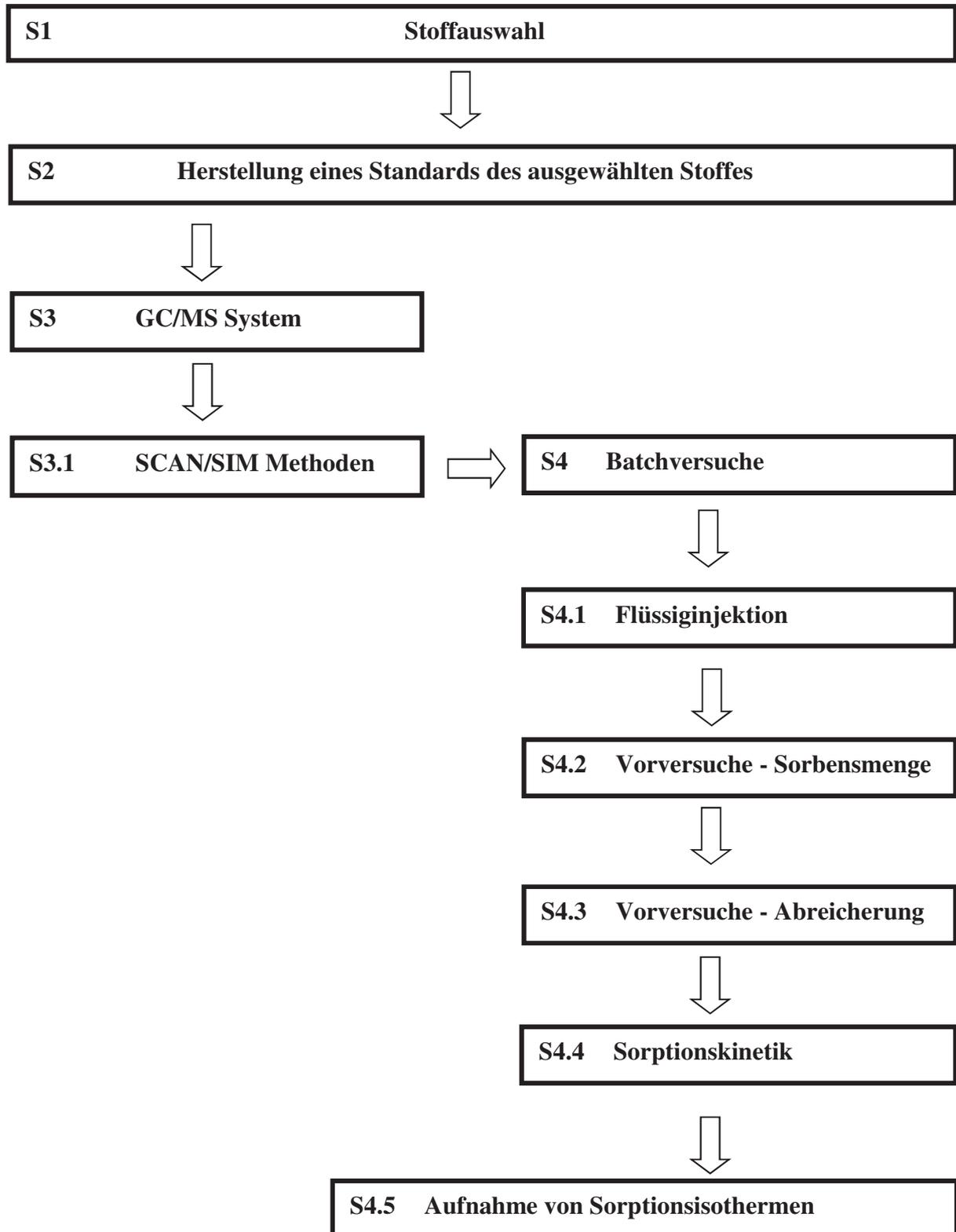
Säulenvolumen:	$V_{tot} = V_s = \pi \cdot r_s^2 \cdot L = 4151,8 \text{ mm}^3 = 4,15 \text{ cm}^3$
Anteil des organischen Kohlenstoffs:	$f_{oc} = 0,05 \text{ g/g}$ (Macherey-Nagel)
Schüttdichte:	$\rho_{sd} = 0,36 \text{ g/ mL}$ (Macherey-Nagel)
Schlauchvolumen:	$V_{sl} = L_{sl} \cdot r_{sl}^2 \cdot \pi = 0,004 \text{ cm}^3$
Volumen der mobilen Phase :	$V_m = 3,03 \text{ min} \cdot 1 \text{ mL/min} - 0,014 = 3,02 \text{ mL}$
Volumen der stationären Phase:	$V_{St} = 4,15 \text{ mL} - 3,02 \text{ mL} = 1,13 \text{ mL}$
Porosität:	$\varepsilon = 3,03 \text{ mL} / 4,15 \text{ mL} = 0,73$
Kapazitätsfaktor ( $k'_w$ bzw. $k'_{blank}$ ):	$k'_w = 0,433$ (gemessen) $k'_{blank} = 0,020$ (gemessen)
Volumen des organischen Kohlenstoffs;	$V_{soc} = 1,13 \text{ mL} \cdot 0,05 = 0,0565 \text{ mL}$
Reindichte:	$\rho_s = 1,33 \text{ g/cm}^3$

$$\log K_{oc} = \log \frac{(k'_w - k'_{blank}) \cdot V_m}{V_{soc} \cdot \rho_s}$$

$$K_{oc} = 29,72 \text{ g/cm}^3$$

$$\log K_{oc} = 1,47$$

## A3.2.2 –SOP -Betimmung von Sorptionskoeffizienten mittels Batchversuche



### **S1 Stoffauswahl**

Für die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten mittels einer Batchmethode und eines SPME-GC/MS Systems sollten die ausgewählten Stoffe folgende Kriterien erfüllen:

1. Der zu untersuchende Stoff sollte verdampfbar sein und sich nicht zersetzen.
2. Der zu untersuchende Stoff sollte bei dem eingesetzten pH-Wert neutral vorliegen, da geladene Spezies momentan mit der SPME Faser nicht erfasst werden können.
3. Der zu untersuchende Stoff sollte ein gewisses Sorptionsvermögen besitzen, welches durch die Lipophilie eines Stoffes abgeschätzt werden kann. Der  $\log K_{ow}$  eines Stoffes sollte im Bereich zwischen 1 und 5 liegen, da sehr hydrophilen Stoffe ein zu geringes Sorptionsvermögen besitzen und damit der Matrixeinfluss die Messung stört. Bei stark hydrophoben Stoffen ist sehr wenig Sorbens notwendig, dass keine Homogenität des Sorbens mehr gegeben ist. Weiterhin können Sorptionseffekte am Versuchsgefäß auftreten.
4. Die Flüchtigkeit des Stoffes sollte immer mit berücksichtigt werden.

### **S2 Herstellung eines Standards des ausgewählten Stoffes**

Für die Analyse eines Stoffes wird eine 1 g/L Stammlösung in 2-Propanol und ein Verdünnungsstandard mit einer Konzentration von 10 mg/L hergestellt.

Für Stoffe die schlecht zu detektieren sind, muss gegebenenfalls die Ionisierungsart (EI, CI), eine Derivatisierung eingeführt (Säuren) oder eine andere Säule eingebaut werden (polare oder unpolare Stoffe).

### **S3 GC/MS System**

Für die quantitative Analyse der organischen Verbindungen wurde ein GC/MSD- System der Firma Agilent (Waldbronn, Deutschland) eingesetzt. Der Gaschromatograph 7590A war mit einem Autosampler der Firma Gerstel (Mülheim a.d. Ruhr, Deutschland) ausgestattet und über eine Transferline (250 °C) mit einem Quadrupol- Massenspektrometer (150 °C) des Typs 5975C verbunden. Für die Ionisierung wurde die elektronische Ionenquelle (EI, 230 °C) bei 70 eV verwendet. Als Trennsäulen wurden eine ultrainerte 30 m und eine 30 m lange DB5-

---

Säule von Agilent (Waldbronn, Deutschland) verwendet. Die Injektor-Temperatur betrug 250 °C und der Injektor wurde im „splitlosen“-Modus betrieben.

### **S3.1 SCAN/SIM Methoden**

Für die Durchführung von Untersuchungen sind Kenntnisse zum GC/MS System von Vorteil. Für eine Einarbeitung in das Analysensystem steht sonst Dipl.-Ing. Uwe Schröter zur Verfügung. Für die Vorgehensweise beim Messen am GC/MS System ist folgende Reihenfolge zu beachten:

1. SCAN Methode am GC/MS-System erstellen
2. Aufnahme eines SCANs mittels eines GC/MS- Systems:
  - Identifizierung der Substanzen
  - Erhalt von charakteristischen SIM Massen der Substanzen
  - Erhalt von Retentionszeiten der Substanzen
3. SIM Methode am GC/MS-System erstellen und gewünschte Injektionsart wählen (Festphasenmikroextraktion/ Flüssig-Injektion)

### **S4 Batchversuche**

Auf der Grundlage der Dissertation von Frau Anett Georgi (Georgi, 1999) wurde eine Vorschrift zur Durchführung von Sorptionsversuchen erstellt. Die Herstellung einer Referenzlösung in einem 1 L Messkolben erfolgt in folgenden Schritten.

In etwa 900 ml bidestillierten Wasser wird eine Phosphat- Tablette der Firma Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Deutschland) unter Rühren aufgelöst. Dem 2 mM Phosphat- Puffer werden 200 mg Natriumazid und 10 mM Natriumchlorid zugegeben. Natriumazid verhindert eine bakterielle Aktivität in der Lösung. Die Zugabe von 10 mM Natriumchlorid dient zur Einstellung 15 mM Ionenstärke. Die Lösung wird mit Hilfe eines pH- Meters (Fa. Schott) und 100 mM Salzsäure bzw. Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 7 eingestellt und in einem 1 L Messkolben mit bidestillierten Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

Für die Herstellung von Humin- bzw. Fulvosäurelösungen wird die gewünschte Menge an Sorbens eingewogen und mit Referenzlösung gelöst. Bei Konzentrationen von 0,5 g/L – 1 g/L Huminsäure kann das Sorbens unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades oder durch Zugabe von Natriumhydroxid in Lösung gebracht werden. Der pH-Wert der Humin- bzw. Fulvosäurelösungen wird mit 0,1 M Salzsäure oder Natriumhydroxid erneut auf den pH-Wert 7 eingestellt. Bei der Verwendung von Huminsäure-Suspension (Huminsäure-Konzentration > 1 g/L) werden diese kurz vor dem Versuchsbeginn im Ultraschallbad homogenisiert und

durch geschüttelt. Die Herstellung der Lösungen wird ausschließlich in braunen Flaschen, braunen Messkolben und braunen Vial durchgeführt, da die Huminstoffe lichtempfindlich sind.

Die Versuche zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten basieren auf Batchversuchen. Der schematische Aufbau eines Batchversuches in Kombination mit einem SPME-GC/MSD-System ist in Abbildung x.x dargestellt.

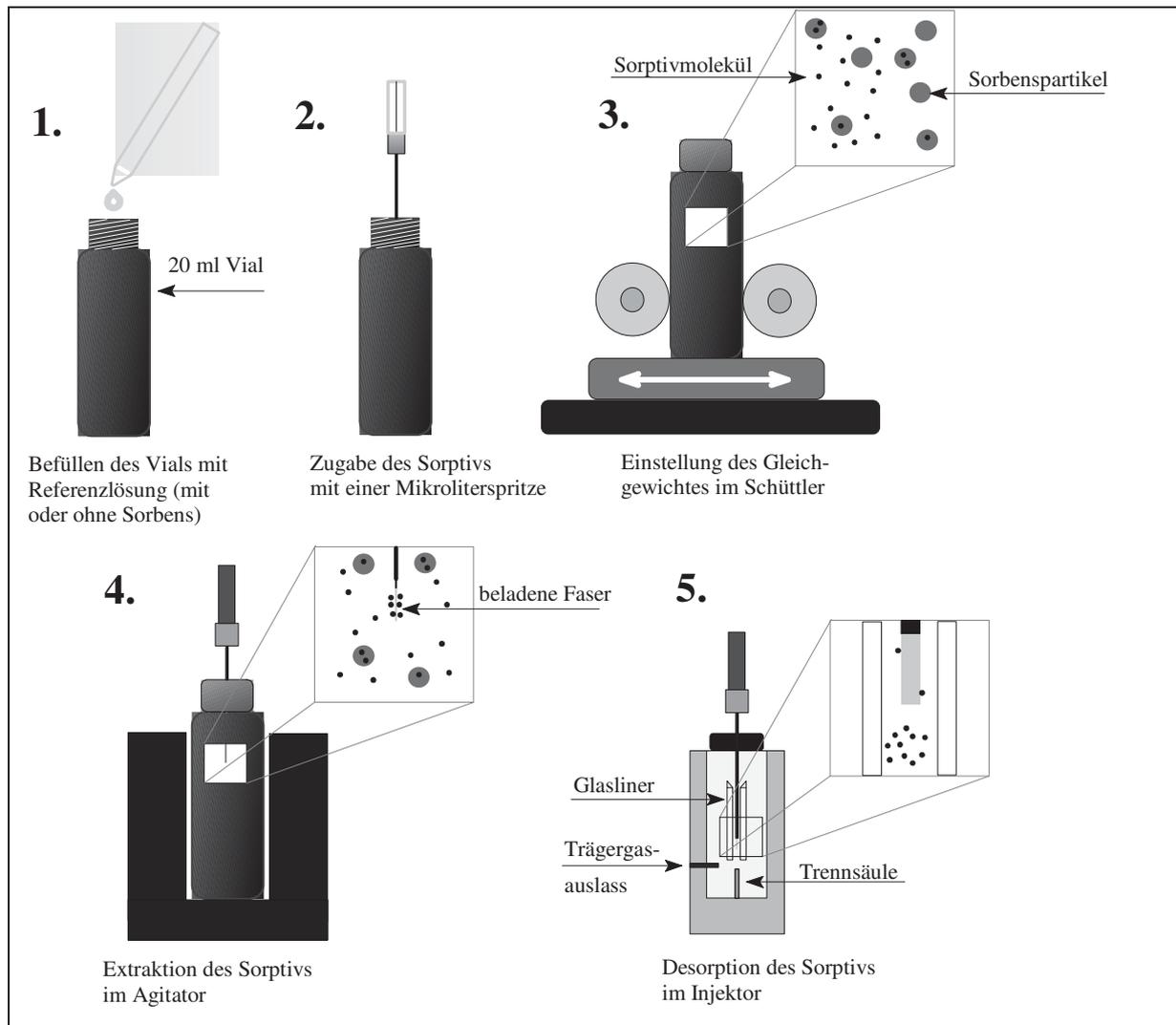


Abbildung A3.2.2: Schematischer Aufbau eines Batchversuchs (Rakete, 2010)

- (1.) Für die Sorptionsversuche mit Sorbentien (Huminsäuren, Fulvosäuren), welche sich in Wasser lösen werden die braunen 20ml Vials mit 19,8 mL Huminsäurelösung oder -suspension oder Referenzlösung gefüllt. Für Sorptionsuntersuchungen mit Boden, Sediment oder Lignin wurden die gewünschten Mengen an Sorbens in das braune Vial eingewogen und 19,8 mL Referenzlösung dazu gegeben.

- (2.) Anschließend werden mit einer Mikroliterspritze 50 µl der Standards in 2-Propanol direkt in die Lösung gespritzt. Bei Sorbentien, die sich durch ihre geringe Dichte an der Wasseroberfläche befinden, wird das Volumen des Stoffes auf die Lösung gegeben, da die Teilchen des Sorbens an der Mikroliterspritze sorbieren.
- (3.) Zur Einstellung des Gleichgewichts eines Stoffes zwischen wässriger und Sorbensphase werden die Vials auf einem Schüttler befestigt und mindestens 24h bei 160 rpm geschüttelt.
- (4.) Im Anschluss wurde eine bestimmte Masse des Sorptivs durch die Festphasen-mikroextraktionfaser (SPME-Faser) aus dem System extrahiert (z.B.: 30 Minuten). Die abgereicherte Masse an Stoff muss unter 5 % der Gesamtmenge liegen (siehe S4.3 Vorversuche – Abreicherung). Es sollte aber so viel Stoff an der Faser verbleiben, dass auch noch eine quantitative Aussage für kleine Konzentrationen getroffen werden kann.
- (5.) Die Desorption des Stoffes an der SPME-Faser erfolgt für drei Minuten im Injektor des Gaschromatographen.

#### **S4.1 Flüssiginjektion**

Unter Verwendung der 1 g/L Stammlösung werden verschiedene Standards in 2-Propanol für eine Kalibrierung hergestellt. Ein Beispiel dafür ist in der Tabelle A3.2.2.1 dargestellt. Die verschiedenen Konzentrationen richten sich danach, wie gut ein Stoff mit dem zur Verfügung stehenden System zu detektieren ist. Dabei ist zu beachten, dass maximal 20 ng absolut des zu untersuchenden Stoffes in das System injiziert werden. Das heißt bei einem Injektionsvolumen von 1 µL kann maximal eine Konzentration von 20 mg/L eingesetzt werden (siehe Tabelle A3.2.2.1). Da sonst eine Überladung der Säule und somit eine Verschmutzung des Messsystems erfolgt!

Für Stoffe die schlecht zu detektieren sind, muss gegebenenfalls die Ionisierungsart (EI, CI), eine Derivatisierung eingeführt (Säuren) oder eine andere Säule eingebaut werden (polare oder unpolare Stoffe).

Tabelle A3.2.2.1 Kalibrierung für die Flüssiginjektion in 2-Propanol

Kalibrierpunkt	Konzentration in mg/L	Absolute Masse in 1 $\mu$ L
BW	0	0
K1	0,01	10 pg
K2	0,05	50 pg
K3	0,1	0,1 ng = 100 pg
K4	0,5	0,5 ng
K5	1	1 ng
K6	3	3 ng
K7	5	5 ng
K8	10	10 ng
K9	20	20 ng

Die Kalibrierung mit der Flüssiginjektion dient als Grundlage zur Bestimmung der absoluten Mengen an Stoff, welcher durch die Mikrofestphasenextraktion aus dem System entfernt werden.

#### **S4.2 Vorversuche – Sorbensmenge**

Bevor für die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten eine Sorptionsisotherme für einen Stoff aufgenommen wird, sind Vorversuche notwendig, welche die Versuchsparmeter festlegen. Demnach können sich die Methoden für verschiedene Stoffklassen unter anderem in der Sorbensmenge, Extraktionszeit, Fasertyp und Gleichgewichtszeit unterscheiden.

Für die Aufnahme einer Sorptionsisotherme besitzt die Wahl einer geeigneten Menge an Sorbens eine wichtige Bedeutung. Demnach sollte die Abnahme der Sorptivkonzentration im Gleichgewicht zwischen 20 und 80 Prozent gegenüber der Ausgangskonzentration in der wässrigen Phase liegen. In diesem Bereich kann erfahrungsgemäß auch für kleine Konzentrationendes Stoffes, ausreichend Sorptiv aus der wässrigen Phase extrahiert und detektiert werden. Die Sorbensmenge des zu untersuchenden Stoffes kann durch den  $K_{ow}$ -Wert-Vergleich mit Stoffen aus Sorptionsversuchen mit bekannter eingesetzter Menge an Sorbens, als Anfangsmenge abgeschätzt werden.

Für den Vorversuch zur Bestimmung der Sorbensmenge wurden jeweils zwei unterschiedliche Mengen an Sorbens mit einer definierten Stoffkonzentration (5 mg/L) in einer Dreifachbestimmung eingesetzt. Zur Kontrolle der Messreihe wurden ein Blindwert und der dreimal ein 5 mg/L Standard zum Vergleich gemessen. Die Herstellung der gefüllten Versuchsgefäße (20 mL Vials) wird wie unter S4 Batchversuche beschrieben durchgeführt.

### **S4.3 Vorversuche – Abreicherung und Fasertyp**

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Festphasenmikroextraktion so eingesetzt, dass durch die SPME- Faser ein zu vernachlässigender Anteil ( $< 5 \%$ ) der Sorptivkonzentration aus dem System entfernt wird (Vaes *et al.* 1997). Die Verteilung des Sorptivs zwischen der Lösung und der Faser hängt unter anderem von der Polarität der Substanz, des Typs der SPME-Faser und der Extraktionszeit ab.

Bei dieser Methode wurde die Extraktion wurde dynamisch durchgeführt und die  $7 \mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$  und  $100 \mu\text{m}$  PDMS-Faser; die  $85 \mu\text{m}$  PA-Faser und die  $65 \mu\text{m}$  PDMS/DVB-Faser als Festphasenmikroextraktionsfaser eingesetzt. Damit für die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten die Abreicherung der Analyten in der wässrigen Phase kleiner als fünf Prozent ist, wurde die Extraktionszeit für die Analyten variiert.

Mit Hilfe einer externen Kalibrierung in 2-Propanol werden die absoluten Stoffmengen ermittelt. In den Versuchen werden 20 mL Vials mit 19,8 mL Referenzlösung befüllt und mit  $50\mu\text{l}$  einer Standardkonzentration ( $1\text{mg/L} \dots 5\text{mg/L}$ ) versetzt. Die Herstellung der gefüllten Versuchsgefäße (20 mL Vails) wird wie unter S4 Batchversuche beschrieben durchgeführt. Nach der Wahl einer passenden Faser wird die Verweildauer der Faser im System mit drei unterschiedlichen Extraktionszeiten (15 min – 1h) in einer Doppelbestimmungen variiert und die extrahierte Sorptivmenge berechnet.

Wenn die Abreicherung von Fünf Prozent überschritten wird, muss die Extraktionszeit verkürzt werden. Ist die Intensität der Peakflächen zu gering, sollte eine weitere Faser anderer Polarität bzw. andere Filmdicke verwendet werden. Die Folge ist, dass so sehr lange Extraktionszeiten vermieden werden.

### **S4.4 Sorptionskinetik**

Mit dem Versuch zur Kinetik der Sorption wird die Zeit ermittelt, die das Sorptiv benötigt, um das Gleichgewicht zwischen wässriger und organischer Phase zu erreichen. Dies ist nötig, da sich der  $K_{oc}$  auf ein Verteilungsgleichgewicht bezieht. Für die Aufnahme der Sorptionskinetik werden die ermittelten Parameter aus den Vorversuchen Sorbensmenge und Abreicherung und Fasertyp verwendet. Für die Versuche wurden  $50 \mu\text{L}$  des  $5/\text{mg/L}$  Standards und eine bestimmten Sorbensmenge, welche im Kapitel S4.2 Vorversuche – Sorbensmenge ermittelt wurde, verwendet. Unter der Durchführung von Doppelversuchen wurden die Gleichgewichtszeiten wie folgt variiert: 5 min, 15 min ,30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 16 h, 24 h, 36 h, 48 h.

Weiterhin wurden ein Blindwert und fünf Standard mit einer Konzentration von 5 mg/L in 2-Propanol. Das Sorptionsgleichgewicht eines Stoffes ist dann im Labor eingestellt, wenn kein signifikanter Konzentrationsunterschied im Verlauf der Sorptionskinetik vorliegt und so die Kurve ein Plateau aufweist.

#### **S4.5 Aufnahme von Sorptionsisothermen**

Für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen dem organischen Sorbens und einer wässrigen Phase wird eine externe Kalibrierung mit Referenzlösung hergestellt. Die Herstellung der gefüllten Versuchsgefäße (20 mL Vails) wird wie unter S4 Batchversuche beschrieben durchgeführt. Die Kalibrierstandards bestehen aus 19,8 mL Referenzlösung und 50 µL der jeweiligen Stoffkonzentration in 2-Propanol. In der Tabelle 3.2.2.2 ist eine externe Kalibrierung mit den einzelnen Konzentrationsstufen dargestellt. Diese Vails werden über Nacht auf dem Schüttler bei 160 rpm gestellt und damit das Gleichgewicht eingestellt. Des Weiteren wird die Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die quantitative Auswertung der Konzentrationsstufen der Sorptionsisotherme durch die externe Kalibrierung bestimmt. Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie des Fehlerintervalls erfolgt nach DIN 32645.

Tabelle 3.2.2.2 Externe Kalibrierung mit Referenzlösung

Nummer	Standard in 2-Propanol in mg/L	absolute Masse in 50 µL Standard in ng	Standardkonzentration im Vail (19,85 mL) in mg/L
BW	0,00	0,0	0,00
1	0,01	0,5	0,0252
2	0,05	2,5	0,1259
3	0,10	5,0	0,2519
4	0,20	10	0,5038
5	0,50	25	1,2594
6	1,00	50	2,5189
7	2,00	100	5,0378
8	3,00	150	7,5567
9	5,00	250	12,5944

Für die Aufnahme einer Sorptionsisotherme müssen zu dem Proben mit Sorbens (Huminstoff bzw. Boden) hergestellt werden. Hierfür werden die gleichen Stoffkonzentrationen wie in der externen Kalibrierung mit Referenzlösung verwendet. Die Menge an Sorbens ist von der untersuchenden Substanz abhängig (siehe S4.2 Vorversuche – Sorbensmenge). Mit Hilfe der externen Kalibrierung kann die freie Konzentration des Stoffes in der wässrigen Phase bestimmt werden. Die Konzentration in der wässrigen Phase wird benötigt, um die Beladung des Sorbens zu berechnen.

$$x_{s,GG} = \frac{V_w}{m_s} (c_{w,0} - c_{w,GG}) \quad (\text{A3.2.2.1})$$

In der Gleichung A3.2.2.1 stellt  $x_{s,GG}$  die Beladung des Sorbens im Gleichgewicht,  $c_{w,0}$  die Ausgangskonzentration des Stoffes und  $c_{w,GG}$  die Konzentration des Stoffes im Gleichgewicht dar. Das Volumen der wässrigen Phase wird durch  $V_w$  und die Menge des eingesetzten Sorbens durch  $m_s$  definiert. Durch das Einsetzen der bekannten Parameter wird die Gleichgewichtsbeladung des Sorbens mit dem untersuchten Stoff für jede Konzentrationsstufe ermittelt. Unter der Zuhilfenahme der Konzentration des Stoffes im Gleichgewicht ( $c_{w,GG}$ ) und der Gleichgewichtsbeladung des Sorbens mit dem untersuchten Stoff ( $x_{s,GG}$ ) wird eine Sorptionsisotherme grafisch erstellt. Unter der Voraussetzung das die lineare Freundlich-Sorptionsisotherme angewendet wird, muss davon ausgegangen werden, dass die Sorption nur an einer Schicht mit monolagigen Sorptionsplätzen stattfindet. Demnach kann die Gleichung A1.1 von Freundlich mit  $n \approx 1$  vereinfacht und durch die lineare Gleichung der Verteilungskoeffizient  $K_d$  als Anstieg der Isotherme erhalten werden.

$$X_s = K_d \cdot C_w^{1/n} \quad (\text{A3.2.2.2})$$

Weiterhin muss darauf geachtet werden, dass die Konzentrationen der Isotherme oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, damit mit Hilfe dieser Werte eine quantitative Aussage gemacht werden kann. Die Abbildung A.3.2.2.2 zeigt den Verlauf einer Sorptionsisotherme von N-Phenyl-2-Naphtylamin. Mit der Einführung einer linearen Trendlinie (durchgezogene Linie) mit dem Schnittpunkt (0;0) werden die Isothermenparameter  $K_d$ , als Anstieg der Geraden, und der Regressionskoeffizient  $R^2$  bestimmt.

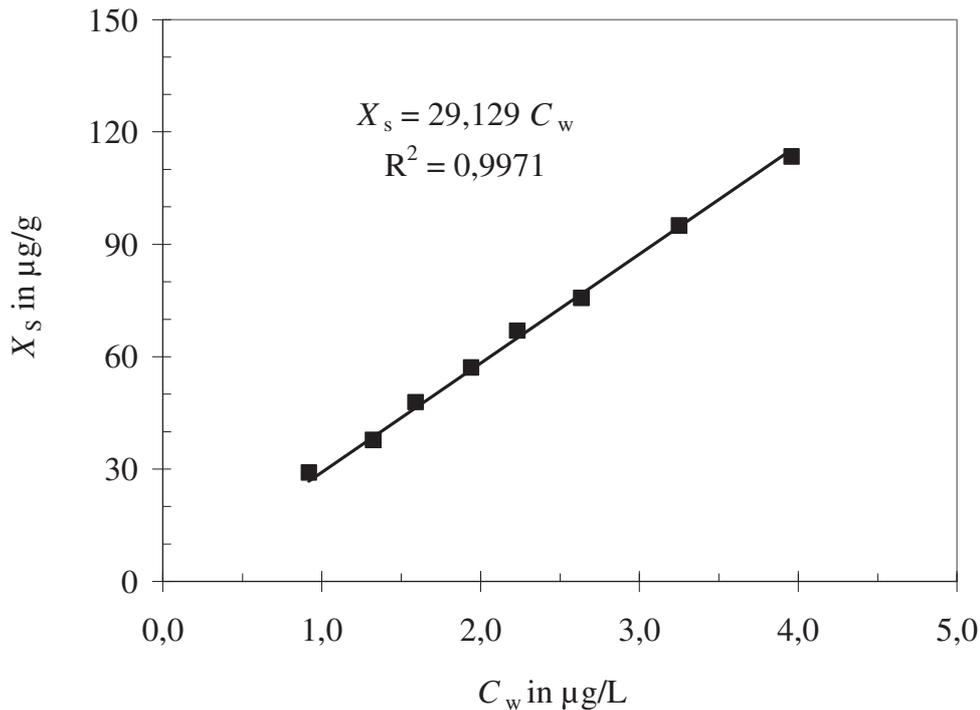


Abbildung A3.2.2.1 Verlauf einer Sorptionsisotherme.

Der Freundlich-Koeffizient  $n$  einer Isotherme wird durch die Logarithmierung der linearen Freundlich-Isotherme und durch umstellen der Gleichung A3.2.2.3 bestimmt.

$$\log X_s = \log K_d + 1/n \cdot \log C_w \quad (\text{A3.2.2.3})$$

Liegt ein Freundlich-Koeffizient im Bereich  $n = 0,95 \dots 1,05$  vor, kann davon ausgegangen werden, dass eine Linearität der Isotherme vorliegt. Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  wird in L/g ermittelt. Für die Bestimmung des auf den organischen Kohlenstoffanteil normierten Sorptionskoeffizienten wird der  $K_d$  in L/kg umgerechnet und mit dem Anteil an organischen Kohlenstoff  $f_{oc}$  nach der Gleichung A3.2.2.4 der  $K_{oc}$ -Wert ermittelt.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (\text{A3.2.2.4})$$

Die Sorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  werden für das Einschätzen des Sorptionverhaltens eines Stoffes vorwiegend logarithmiert dargestellt, da für eine verbesserte Überschaubarkeit und das für die Mehrzahl an Zusammenhängen mit anderen Parametern (z. B.:  $\log K_{ow}$ ) eine logarithmierte Form benötigt wird.

## Anhang A4.1.1 Retentionszeiten zur Erweiterung der OECD Richtlinie 121

Nr.	Stoff	$\log K_{oc}$	$k_{CN}$	$\log k_{CN}$	$k_{NH}$	$k_{OH}$	$\log (k_{CN} + k_{OH} + k_{NH})$	$\log (k_{CN} + k_{OH} + 4 * k_{NH})$
1	Essigsäure	-0,21	0,078	-1,108	0,045	0,028	-0,821	-0,543
2	Oxalsäure	0,49	0,211	-0,676	0,048	0,110	-0,432	-0,288
3	Benzylalcohol	1,00	0,343	-0,465	0,048	0,074	-0,332	-0,214
4	Phenol	1,32	0,460	-0,337	0,065	0,085	-0,214	-0,094
5	Aniline	1,62	0,442	-0,355	0,083	0,123	-0,189	-0,048
6	Atrazine	1,81	0,742	-0,130	0,021	0,222	-0,007	0,020
7	Triadimenol	2,40	1,358	0,133	0,013	0,127	0,176	0,187
8	Hexylamin	2,47	0,223	-0,652	0,309	0,081	-0,212	0,188
9	Naphthalene	2,75	1,871	0,272	0,045	0,265	0,339	0,365
10	Pyrazophos	3,65	4,032	0,606	0,003	0,216	0,629	0,630
11	Pentylbenzol	4,03	3,544	0,549	0,052	0,247	0,585	0,602
12	Anthracene	4,31	4,782	0,680	0,045	0,600	0,735	0,745
13	Fluoranthrene	5,30	6,829	0,834	0,056	0,827	0,887	0,897
14	N-Phenylharnstoff	0,93	0,302	-0,520	0,074	0,113	-0,310	-0,147
15	Propionsäure	1,03	0,109	-0,963	0,040	0,038	-0,729	-0,515
16	Benzol	1,61	0,759	-0,120	0,045	0,251	0,023	0,076
17	Diuron	2,57	1,445	0,160	0,032	0,222	0,230	0,254
18	Phenanthrene	4,09	4,477	0,651	0,055	0,576	0,708	0,722
19	Butylamin	1,88	0,127	-0,895	0,279	0,075	-0,317	0,121
20	Cyclohexylamin	2,73	0,170	-0,769	0,320	0,075	-0,248	0,184
21	Ethylbenzol	2,19	1,357	0,133	0,028	0,142	0,184	0,207
22	Diclofop-methyl	4,20	5,490	0,740	0,033	0,315	0,766	0,774

## A 4.2.2 Sorptionsparameter für Phenanthren

Tabelle 4.2.2.1 Sorptionsparameter für Phenanthren

Sorptionsparameter	Suwannee River-HS $\beta_{w, \text{Phenan}}$ in $\mu\text{g/l}$	Sorptionsparameter	Suwannee River-FS $\beta_{w, \text{Phenan}}$ in $\mu\text{g/l}$	ELLIOTT-FS $\beta_{w, \text{Phenan}}$ in $\mu\text{g/l}$
8 $\mu\text{g/l}$ +75 mg	7,24	8 $\mu\text{g/l}$ +80 mg	k. A.	7,52
8 $\mu\text{g/l}$ +75 mg	7,37	8 $\mu\text{g/l}$ +80 mg	k. A.	k. A.
8 $\mu\text{g/l}$ +75 mg	7,49	8 $\mu\text{g/l}$ +80 mg	7,11	k. A.
8 $\mu\text{g/l}$ +75 mg	7,46	8 $\mu\text{g/l}$ +80 mg	k. A.	k. A.
20 $\mu\text{g/l}$ +75 mg	19,39	20 $\mu\text{g/l}$ +80 mg	17,96	17,84
20 $\mu\text{g/l}$ +75 mg	16,69	20 $\mu\text{g/l}$ +80 mg	18,48	17,63
20 $\mu\text{g/l}$ +75 mg	16,75	20 $\mu\text{g/l}$ +80 mg	k. A.	17,92
20 $\mu\text{g/l}$ +75 mg	16,28	20 $\mu\text{g/l}$ +80 mg	16,90	7,517
NWG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	2,0	NWG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	2,0	2,0
BG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	6,5	BG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	6,5	6,5

k.A. ... keine Angaben möglich.

Tabelle 4.2.2.1 Sorptionsparameter für Phenanthren

Sorptionsparameter	Pahoee PEAT -HS $\beta_{w,Phenan}$ in $\mu\text{g/l}$	Elliott Soil-HS $\beta_{w,Phenan}$ in $\mu\text{g/l}$	ALDRICH -HS $\beta_{w,Phenan}$ in $\mu\text{g/l}$	Sorptionsparameter	ALDRICH -HS (gas) $\beta_{w,Phenan}$ in $\mu\text{g/l}$
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	2,33	2,12	2,46	10 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	5,06
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	2,29	1,98	2,43	10 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,22
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	2,31	2,11	2,35	10 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,90
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	2,43	1,94	2,52	10 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,64
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	5,96	5,28	6,11	25 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	12,99
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	6,98	5,42	6,13	25 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	12,91
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	6,03	5,51	6,61	25 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	12,55
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	6,82	5,11	5,90	-	-
NWG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,3	0,3	0,3	NWG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,3
BG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,9	0,9	0,9	BG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,9

Tabelle 4.2.2.1 Sorptionsparameter für Phenanthren

Sorptionsparameter	Pahokey PEAT -FS $\beta_{w, \text{Phenan}}$ in $\mu\text{g/l}$
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,36
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,29
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,20
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,27
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	10,77
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	10,25
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	10,88
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	10,22
NWG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,3
BG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,9

Tabelle 4.2.2.2a Sorptionsparameter für Phenanthren

Sorptionsparameter	Pahokee PEAT-HS	Pahokee PEAT-FS	ELLIOTT-FS
$\log K_{oc}$ (MW)	4,35	3,84	3,47
$\log K_{oc\_o}$	4,40	4,06	3,57
$\log K_{oc\_u}$	4,28	3,45	3,32
$K_{oc}$ (MW)	22145	6973	2919
$s(K_{oc})$	3030	918	824
$s(K_{oc})$ in %	14	13,2	28,2

Tabelle 4.2.2.2 Sorptionsparameter für Phenanthren

Sorptionsparameter	ELLIOTT SOIL-HS	ALDRICH-HS	ALDRICH-HS (Gas)	Suwannee River-HS	Suwannee River-FS
$\log K_{oc}$ (MW)	4,61	4,59	4,64	3,53	3,51
$\log K_{oc\_o}$	4,71	4,79	4,90	3,73	3,64
$\log K_{oc\_u}$	4,51	4,34	4,29	3,14	3,34
$K_{oc}$ (MW)	40906	38619	43661	3365	3261
$s(K_{oc})$	3011	2664	6525	2000	1092
$s(K_{oc})$ in %	7,4	6,9	14,9	59	33

Tabelle 4.2.2.1 Sorptionsparameter für Phenanthren

Sorptionsparameter	Pahokee PEAT -HS $\beta_{w,z}$ Phenan in $\mu\text{g/l}$	Elliott Soil-HS $\beta_{w,z}$ Phenan in $\mu\text{g/l}$	ALDRICH -HS $\beta_{w,z}$ Phenan in $\mu\text{g/l}$	Sorptionsparameter	ALDRICH -HS (gas) $\beta_{w,z}$ Phenan in $\mu\text{g/l}$
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	2,33	2,12	2,46	10 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	5,06
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	2,29	1,98	2,43	10 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,22
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	2,31	2,11	2,35	10 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,90
5 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	2,43	1,94	2,52	10 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	4,64
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	5,96	5,28	6,11	25 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	12,99
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	6,98	5,42	6,13	25 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	12,91
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	6,03	5,51	6,61	25 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	12,55
13 $\mu\text{g/l}$ +100 mg	6,82	5,11	5,90	-	-
NWG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,3	0,3	0,3	NWG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,3
BG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,9	0,9	0,9	BG [ $\mu\text{g/l}$ ]:	0,9

Tabelle 4.2.2.2 Sorptionsparameter für Phenanthren

Sorptionsparameter	ELLIOTT SOIL-HS	ALDRICH-HS	ALDRICH-HS (Gas)	Suwannee River-HS	Suwannee River-FS
$\log K_{oc}$ (MW)	4,61	4,59	4,64	3,53	3,51
$\log K_{oc\_o}$	4,71	4,79	4,90	3,73	3,64
$\log K_{oc\_u}$	4,51	4,34	4,29	3,14	3,34
$K_{oc}$ (MW)	40906	38619	43661	3365	3261
$s(K_{oc})$	3011	2664	6525	2000	1092
$s(K_{oc})$ in %	7,4	6,9	14,9	59	33

## A 4.2.2 Sorptionsparameter weiterer Stoffe

Komponente: Pyren

Sorbens: Elliott Boden

Tabelle 4.2.2.1a Sorptionsisothermen.

	1. Isotherme	2. Isotherme	1. Isotherme	2. Isotherme
	$\beta$ in nmol/L		$q$ in nmol/g	
1	7,6	7,6	35,8	35,8
2	12,9	12,6	63,2	63,9
3	15,0	14,8	71,9	72,3
4	16,3	16,9	94,4	93,2
5	29,8	31,7	119,3	116,0
6	37,3	40,5	180,0	174,2
7	62,6	66,9	258,2	250,4

Tabelle 4.2.2.1b Verteilungs- und Sorptionskoeffizienten.

Koeffizienten	1. Isotherme	2. Isotherme	
$K_d$	4,361	3,978	in g/l
$K_d$	4361	3978	in g/ml
$K_{oc}$	156300	142594	in g/ml
$\log K_{oc}$	5,19	5,15	

Komponente: Anthracen

Sorbens: Pahokee PEAT

Tabelle 4.2.2.2a Sorptionsisothermen.

	1. Isotherme	2. Isotherme	1. Isotherme	2. Isotherme
	$\beta$ in nmol/L		$q$ in nmol/g	
1	1,5	2,0	50,8	49,0
2	3,6	3,4	71,3	71,8
3	4,9	2,6	94,4	102,9
4	4,9	4,5	150,7	152,1
5	7,1	7,8	199,0	196,2
6	11,9	11,1	349,8	352,9
7	19,4	18,7	491,3	493,8

Tabelle 4.2.2.2b Verteilungs- und Sorptionskoeffizienten

	1. Isotherme	2. Isotherme	
$K_d$	24,8	27,8	in g/l
$K_d$	24810	27754	in g/ml
$K_{oc}$	55391	61965	in g/ml
$\log K_{oc}$	4,74	4,79	

Komponente: Fluoranthen

Sorbens: Pahokee PEAT

Tabelle 4.2.2.2a Sorptionsisothermen.

	1. Isotherme	1. Isotherme
	$\beta$ in nmol/L	$q$ in nmol/g
1	0,9	6,9
2	1,8	8,5
3	2,3	9,7
4	2,7	20,3
5	4,1	25,1
6	4,8	32,7
7	8,3	30,2

Tabelle 4.2.2.2b Verteilungs- und Sorptionskoeffizienten

	1. Isotherme	
$K_d$	6,334	in g/l
$K_d$	6334	in g/ml
$K_{oc}$	227032	in g/ml
$\log K_{oc}$	5,36	

Sorptionsparameter	ALDRICH -HS $\beta_{w, \text{Fluoranthen}}$ in $\mu\text{g/l}$
40 $\mu\text{g/l}$ +200 mg	23,77
40 $\mu\text{g/l}$ +200 mg	19,03
40 $\mu\text{g/l}$ +200 mg	20,40
75 $\mu\text{g/l}$ +500 mg	14,29
75 $\mu\text{g/l}$ +500 mg	14,51
75 $\mu\text{g/l}$ +500 mg	14,35
NWG[ $\mu\text{g/l}$ ):	3,7
BG [ $\mu\text{g/l}$ ):	12,0

Tabelle 4.2.2.2a Sorptionsparameter für Fluoranthen	
Sorptionsparameter	ALDRICH -HS
$\log K_{oc}$ (MW)	5,69
$\log K_{oc\_o}$	5,81
$\log K_{oc\_u}$	5,51
$K_{oc}$ (MW)	485781
$s(K_{oc})$	165642
$s(K_{oc})$ in %	34,1

Komponente: Pyren

Sorbens: Elliott Boden

Tabelle 4.2.2.1a Sorptionsisothermen.

	1. Isotherme	2. Isotherme	1. Isotherme	2. Isotherme
	$\beta$ in nmol/L		$q$ in nmol/g	
1	7,6	7,6	35,8	35,8
2	12,9	12,6	63,2	63,9
3	15,0	14,8	71,9	72,3
4	16,3	16,9	94,4	93,2
5	29,8	31,7	119,3	116,0
6	37,3	40,5	180,0	174,2
7	62,6	66,9	258,2	250,4

Tabelle 4.2.2.1b Verteilungs- und Sorptionskoeffizienten.

Koeffizienten	1. Isotherme	2. Isotherme	
$K_d$	4,361	3,978	in g/l
$K_d$	4361	3978	in g/ml
$K_{oc}$	156300	142594	in g/ml
$\log K_{oc}$	5,19	5,15	

Sorptionsparameter	ALDRICH -HS $\beta_{w, \text{Tetrachlorethen}}$ in $\mu\text{g/l}$
16 $\mu\text{g/l}$ +20 g	7,18
16 $\mu\text{g/l}$ +20 g	8,75
16 $\mu\text{g/l}$ +20 g	7,66
32 $\mu\text{g/l}$ +50 g	10,44
32 $\mu\text{g/l}$ +50 g	9,85
40 $\mu\text{g/l}$ +50 g	19,38
40 $\mu\text{g/l}$ +50 g	19,83
NWG [ $\mu\text{g/l}$ ):	3,0
BG [ $\mu\text{g/l}$ ):	6,9

Tabelle 4.2.2.2a Sorptionsparameter für Tetrachlorethen	
Sorptionsparameter	ALDRICH -HS
$\log K_{oc} (MW)$	2,24
$\log K_{oc\_o}$	2,41
$\log K_{oc\_u}$	2,06
$K_{oc} (MW)$	185
$s(K_{oc})$	70
$s(K_{oc})$ in %	37,9

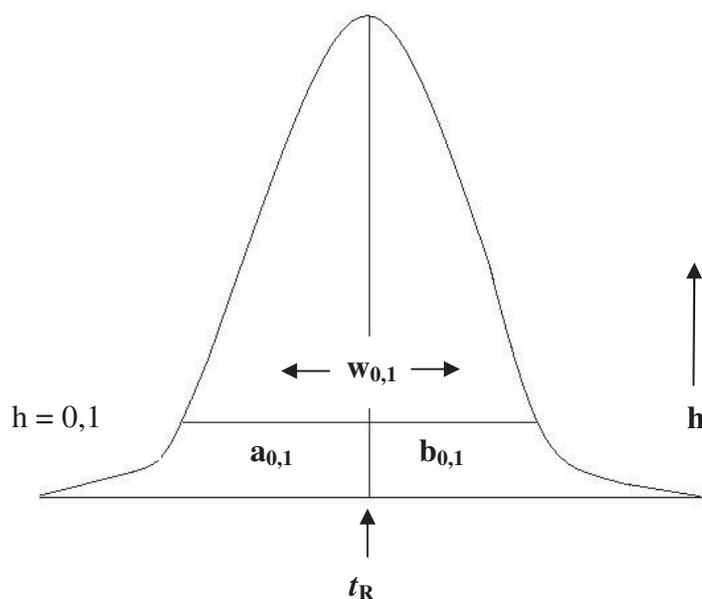
### A.4.3.1.1 Berechnung der theoretischen Bodenzahl

Für die Berechnung der theoretischen Bodenzahl  $N$  wird nach Gleichung A4.3.1.1 aus dem Chromatogramm die Parameter Retentionszeit  $t_R$ , die Peakbreite  $w$ , die Peakfläche  $A$  und die Peakhöhe  $h_P$  benötigt.

$$N = 16 \cdot \left( \frac{t_R}{w} \right)^2 = 5,54 \cdot \left( \frac{t_R}{w_{0,5}} \right)^2 = 2\pi \cdot \left( \frac{h_P t_R}{A} \right)^2 \quad (\text{A4.3.1.1})$$

Die Gleichung A4.3.1.1 gibt nur dann korrekte Resultate, wenn der zu untersuchende Peak eine Gauß-Form hat. Dies ist bei Peaks in der Praxis in der Regel nicht der Fall. Bei asymmetrischen Peaks liefert nur die Momentenmethode annähernd richtige Werte. Dabei wird bei den per Hand bestimmten Parametern bei einer Wellenlänge von 245 nm ein Tailingfaktor  $T$  in der Gleichung A4.3.1.1 mit berücksichtigt, welcher sich aus den Peakabschnitten  $a_{0,1}$  und  $b_{0,1}$  auf der Peakhöhe von 10% ermitteln lässt. Die Parameter zur Berechnung der Bodenzahl sind in der Abbildung A4.3.1.1 aufgeführt.

$$N = 41,7 \cdot \frac{\left( \frac{t_R}{w_{0,1}} \right)^2}{T + 1,25} \quad T = \frac{b_{0,1}}{a_{0,1}} \quad (\text{A.4.3.1.1})$$



## Abb. A4.3.1.1 Peakparameter zur Berechnung der Bodenzahl

In der Tabelle A.4.3.1.1 sind die theoretischen Bodenzahlen von stichprobenartigen Messungen von Chlorbenzol für Huminsäure immobilisierte HPLC-Säulen aufgeführt.

Tab. A4.3.1.1 Bodenzahlen der Aldrich Huminsäure immobilisierten HPLC-Säulen

Analysenzeit	Säulenbezeichnung	Bodenzahl $N$ (MW)	Stdabw. (N)
0	AlHu	8000	0
4	AlHu	9021	1723
5	AlHu	7241	704
5	AlHu	8535	2033
10	AlHu	9099	0
13	AlHu	7957	758
20	AlHu	8425	1149
30	AlHu	7460	434
35	AlHu	3274	-

## Anhang 4.3.1.2 Verifizierung der Totzeit

Die ermittelte Totzeit  $t_0$  kann durch die Bestimmung der experimentellen Porosität des HPLC-Systems gegenüber Literaturdaten verifiziert werden. Mit Hilfe der Gleichung A4.3.1.2d, der Gleichung A4.3.1.2e und der aufgeführten Parameter erfolgte die Ermittlung der experimentellen Porosität.

$v$ .....Volumenstrom der mobilen Phase [mL/min]

$t_0$ .....Totzeit [min]

$d_s$ .....Innendurchmesser der Säule [mm]

$L$ .....Länge der Säule [mm]

$V_{\text{Säule}}$ ...Volumen der Säule [mL]

$V_{\text{mobile Phase}}$ ... Volumen der mobilen Phase [mL]

$V_{\text{Füllmaterial}}$ ...Volumen des Füllmaterials [mL] (stationäre Phase)

Die Berechnung der Porosität soll am Beispiel der AlHu-HPLC-Phase bei pH 7 gezeigt werden. Für die Bestimmung des Volumens der mobilen Phase sind der Durchfluss und die Totzeit notwendig.

$$V_{\text{mobile Phase}} = v \cdot t_0 = 1 \text{ mL/min} \cdot 1,60 \text{ min} = 1,60 \text{ mL} \quad \text{A4.3.1.2a}$$

Als weiteren Parameter wird das Volumen der stationären Phase durch Gleichung A4.3.1.2b ermittelt.

$$V_{\text{Füllmaterial}} = V_{\text{Säule}} - V_{\text{mobile Phase}} = 2,077 \text{ mL} - 1,60 \text{ mL} = 0,4077 \text{ mL} \quad \text{A4.3.1.2b}$$

Die Berechnungsgrundlage des Gesamtvolumen der HPLC entspricht dem eines Zylinder und wird durch die Säulenkenndaten in der Gleichung A4.3.1.2c berechnet.

$$V_{\text{Säule}} = \frac{d_s^2}{4} \cdot \pi \cdot L = \frac{0,46^2 \text{ cm}^2}{4} \cdot \pi \cdot 12,5 \text{ cm} = 2,077 \text{ mL} \quad \text{A4.3.1.2c}$$

Mit Hilfe der beiden Gleichungen A4.3.1.2d und A4.3.1.2e wird die Porosität der HPLC-Systeme durch unterschiedliche Berechnungsgrundlagen ermittelt.

$$\varepsilon_{\text{exp1}} = \frac{V_{\text{Säule}} - V_{\text{Füllmaterial}}}{V_{\text{Säule}}} = \frac{2,077 \text{ mL} - 0,477 \text{ mL}}{2,077 \text{ mL}} = 0,77 \quad \text{A4.3.1.2d}$$

$$\varepsilon_{\text{exp2}} = \frac{4 \cdot v \cdot t_0}{\pi \cdot d^2 \cdot L} = \frac{4 \cdot 1 \text{ mL/min} \cdot 1,6 \text{ min}}{\pi \cdot 0,46^2 \text{ cm}^2 \cdot 12,5 \text{ cm}} = 0,77 \quad \text{A4.3.1.2e}$$

In der Tabelle 4.3.1.2a im Kapitel 4.3.1.2 sind die ermittelten Porositäten der verwendeten HPLC-Phasen aufgeführt.

## Anhang 4.3.1.3 Parameter der Humin-, Fulvosäure immobilisierte HPLC-Säulen und kommerziellen HPLC-Säulen

### Säulenparameter:

$v$ .....	Volumenstrom	$V_S$ ...	Gesamtvolumen der Säule
$t_0$ .....	Totzeit	$V_{st}$ .....	Volumen der stationären Phase
$V_M$ ...	Volumen der mobilen Phase	$f_{oc}$ .....	Anteil des organischen Kohlenstoff des Sorbens
$\epsilon$ .....	Porosität	$V_{SOC}$ ...	Volumenanteil defrostmobils organischen Kohlenstoffs der stationären Phase
$L$ .....	Säulenlänge	$d_s$ .....	Säulendurchmesser

Bezeichnung	AlHu	AmHu	EsHu	PeFu
$L$ in cm	12,5	12,5	12,5	12,5
$d_s$ in cm	4,6	4,6	4,6	4,6
$v$ in ml/min	1	1	1	1
$t_0$ in min	1,55...1,65	1,58...1,59	1,55...1,60	1,57
$V_{\text{Mobile Phase}}$ in ml	1,55...1,65	1,58...1,59	1,55...1,60	1,57
$V_{\text{Sorbens}}$ in ml	0,48	0,48	0,52	0,51
$V_{\text{Säulenvolumen}}$ in ml	2,08	2,08	2,08	2,08
$f_{oc}$ in g/g	0,0080...0,0103	0,0051...0,0054	0,0215	0,0118
$V_{\text{SOC}}$ in ml	0,0041...0,0042	0,0025...0,0033	0,0112	0,0060
$\epsilon$	0,76...0,79	0,76...0,77	0,75	0,75

Säulenparameter:

$v$ .....	Volumenstrom	$V_S$ ...	Gesamtvolumen der Säule
$t_0$ .....	Totzeit	$V_{St}$ .....	Volumen der stationären Phase
$V_M$ ...	Volumen der mobilen Phase	$f_{oc}$ .....	Anteil des organischen Kohlenstoff des Sorbens
$\epsilon$ .....	Porosität	$V_{soc}$ ...	Volumenanteil des organischen Kohlenstoffs der stationären Phase
$L$ .....	Säulenlänge	$d_s$ .....	Säulendurchmesser

Bezeichnung	Amin	CN	Diol
$L$ in cm	25	25	25
$d_s$ in cm	4,6	4,6	4,6
$v$ in ml/min	1	1	1
$t_0$ in min	3,13...3,27	3,02...3,27	2,97...3,12
$V_{Mobile\ Phase}$ in ml	3,13...3,27	3,02...3,27	2,97...3,12
$V_{Sorbens}$ in ml	0,88...1,02	0,88...1,13	1,03...1,18
$V_{Säulenvolumen}$ in ml	4,15	4,15	4,15
$f_{oc}$ in g/g	0,05	0,05	0,035
$V_{soc}$ in ml	0,0565	0,0565	0,0396
$\epsilon$	0,77	0,76	0,74

### Anhang 4.3.1.5 Vergleich der $\log K_{oc}$ -Werte des HPLC-Säulenverfahrens und Literaturwerte

Nr.	Komponente	CAS	$\log K_{ow}$	HPLC		Böden		$K_{oc}$	Stdabw		n	Literatur
				$\log K_{oc}$	$\log K_{oc}$	$\log K_{oc}$	$s(K_{oc})$					
1	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	95-94-3	4,64	3,88	3,93	8511,4	0,0	1	(1)			
2	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	4,02	3,31	3,25	1778,3	639,4	7	(1)			
3	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	3,43	3,02	2,59	389,0	162,0	72	(1)			
4	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	3,42	2,97	2,82	660,7	0,0	1	(1)			
5	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	3,44	2,79	2,65	446,7	191,6	7	(1), (2), (3), (4)			
6	1-Methylnaphthalen	90-12-0	3,87	3,40	3,20	1584,9	718,2	3	(1), (5)			
7	2-Chloranilin	95-51-2	1,90	1,10	2,63	572,0	475,5	5	(1)			
8	2-Chlorophenol	95-57-8	2,15	2,12	1,98	128,7	105,1	5	(1)			
9	2-Nitrobenzamid	610-15-1	-0,12	0,82	1,06	12,9	7,6	5	(6)			
10	Acetophenon	98-86-2	1,58	1,53	1,55	35,5	9,8	10	(1)			
11	Ametryn	834-12-8	2,98	1,96	2,45	280,5	293,1	10	(7)			
12	Aniline	62-53-3	0,90	1,26	1,62	41,4	76,4	9	(8), (9), (10)			
13	Anthracen	120-12-7	4,45	4,35	4,31	20417,4	6968,6	2	(1)			
14	Atrazine	1912-24-9	2,61	1,76	2,02	103,5	64,5	10	(18), (19), (20)			
15	Benzen	71-43-2	2,13	1,33	1,61	40,7	19,5	10	(1), (11)			
16	Benzonitril	100-47-0	1,56	1,52	1,54	34,7	0,0	1	(6)			
17	Benzylalkohol	100-51-6	1,10	0,86	1,43	26,9	0,0	1	(1)			
18	Bromobenzene	108-86-1	2,99	2,32	2,38	239,9	0,0	1	(1)			
19	Chlorobenzene	108-90-7	2,84	2,19	2,25	177,8	105,1	4	(1)			
20	Diclofop-Methyl	13457-48-6	4,51	4,00	4,34	26146,6	19266,1	5	(6)			
21	Diuron	330-54-1	2,68	2,49	2,57	368,1	278,5	10	(7), (16)			
22	Endosulfan	115-29-7	4,76	3,63	3,83	13450,9	8957,4	5	(6)			
23	Ethylbenzene	100-41-4	3,15	2,47	2,19	154,9	46,3	10	(1), (12)			

	Komponente	CAS	log $K_{ow}$	HPLC		Böden		$K_{oc}$	Stdabw		n	Literatur
				log $K_{oc}$	log $K_{oc}$	s( $K_{oc}$ )						
24	N,N-Dimethylbenzamid	611-74-5	0,62	1,06	1,43	33,3	25,5	5	(6)			
25	Naphthalen	91-20-3	3,30	3,08	2,87	741,3	279,8	14	(1)			
26	n-Butylbenzen	104-51-8	4,38	3,61	3,39	2454,7	1,0	2	(1)			
27	n-Butylether	142-96-1	3,21	2,19	2,14	138,0	47,1	2	(13)			
28	Nitrobenzen	98-95-3	1,85	1,77	2,11	128,8	60,6	4	(1), (14), (15)			
29	n-Octan-2-on	111-13-7	2,37	2,19	2,45	281,8	0,0	1	(1)			
30	n-Propylbenzen	103-65-1	3,69	3,04	2,87	741,3	0,0	1	(1)			
31	o-Xylen	95-47-6	3,12	2,41	2,34	218,8	1,0	2	(1), (23)			
32	Phenanthren	85-01-8	4,46	4,23	4,34	21877,6	8611,4	12	(1)			
33	Phenylurea	64-10-8	0,83	0,89	1,35	22,4	0,0	1	(1)			
34	Prometon	1610-18-0	2,99	1,67	2,49	311,9	513,2	10	(19)			
35	Prometryn	7287-19-6	3,51	2,53	2,43	271,6	239,8	10	(24)			
36	Propazin	51338-27-3	4,56	1,99	2,54	460,2	162,7	5	(6)			
37	p-Xylen	106-42-3	3,15	2,44	2,41	257,0	152,7	7	(1), (23), (26)			
38	Pyrazophos	1014-70-6	3,80	3,58	3,62	4305,3	1222,5	5	(6)			
39	Simazin	122-34-9	2,10	1,85	2,43	436,8	136,3	5	(6)			
40	Terbutryn	886-50-0	3,74	2,69	3,64	4315,2	15760,1	6	(21), (22)			
41	Tetrachlorethen	127-18-4	3,40	2,61	2,38	241,7	148,4	6	(1)			
42	Thiophene	110-02-1	1,81	1,51	1,53	33,5	25,7	2	(13)			
43	Toluol	108-88-3	2,73	1,97	1,92	83,2	64,7	5	(1), (25)			
44	Triadimenol	55219-65-3	3,28	2,30	2,68	538,0	285,7	5	(6)			

## Literatur:

(1) ; (2) Delle Site 570; (3) Delle Site 207; (4) Delle Site 54; (5) Delle Site 213; (6) Gawlik 1999 ; (7) Delle Site 256; (8) Mackay; (9) Li 2000 ; (10) Gawlik (1998) ; (11) Delle Site 344; (12) Delle Site 222; (13) Endo(2008); (14) Delle Site 131; (15) Delle Site 606; (16) Delle Site 38; (17) Delle Site 256; (18) Delle Site 62; (19) Delle Site 145; (20) Delle Site 455; (21) Delle Site 217; (22) Delle Site 583; (23) Delle Site 607; (24) Delle Site 304; (25) Delle Site 128; (26) Delle Site 375; (27) Delle Site 128

### Anhang 4.3.2 Vergleich der $\log K_{oc}$ -Werte unterschiedlicher Säulen Sorbentien

Sorbens: PeFu-Säule

Nr.	Komponente	Kapazitätsfaktoren $k'_{SOM}$				Kapazitätsfaktoren $k'_{matrix}$				$K_{oc}$		Log $K_{oc}$	
		0,191	0,191	0,191	0,191	0,182	0,151	0,182	0,8	0,8	3,6		0,8
1	Octan-1-ol	0,191	0,191	0,191	0,191	0,182	0,151	0,182	0,8	0,8	3,6	0,8	0,11
2	Benzaldehyd	0,191	0,223	0,191	0,191	0,063	0,069	0,078	11,4	10,1	13,7	10,1	1,07
3	Acetophenon	0,191	0,255	0,255	0,255	0,000	0,000	0,000	17,0	22,7	22,7	22,7	1,31
4	Ethylacetat	0,191	0,255	0,255	0,255	0,094	0,107	0,075	8,6	16,0	13,2	16,0	1,09
5	o-Xylol	0,293	0,293	0,293	0,293	0,107	0,063	0,069	16,6	19,9	20,5	19,9	1,28
6	Chlorbenzen	0,325	0,255	0,255	0,255	0,170	0,182	0,195	13,8	5,3	6,4	5,3	0,89
7	Brombenzen	0,459	0,427	0,427	0,427	0,165	0,165	0,165	26,2	23,3	23,3	23,3	1,38
8	1,4-Dibrombenzol	8,306	8,713	6,204	6,204	0,000	0,000	0,000	739,9	552,6	776,2	552,6	2,83

Sorbens: EsHu-Säule

Nr.	Komponente	Kapazitätsfaktoren $k'_{SOM}$				Kapazitätsfaktoren $k'_{matrix}$				$K_{oc}$		Log $K_{oc}$	
		0,776	0,712	0,404	0,404	0,182	0,151	0,182	22,0	20,8	20,8		8,2
1	Octan-1-ol	0,776	0,712	0,404	0,404	0,182	0,151	0,182	22,0	20,8	20,8	8,2	1,19
2	Benzaldehyd	0,609	0,571	0,571	0,571	0,094	0,075	0,082	19,1	18,4	18,4	18,2	1,27
3	Acetophenon	1,256	1,154	1,083	1,083	0,182	0,195	0,195	39,9	35,6	35,6	33,0	1,56
4	Ethylacetat	0,128	0,128	0,128	0,128	0,094	0,107	0,075	1,3	2,0	0,8	2,0	0,10
5	o-Xylol	0,846	0,776	0,776	0,776	0,107	0,063	0,069	27,5	26,5	26,5	26,3	1,43
6	Chlorbenzen	0,609	0,641	0,609	0,609	0,170	0,182	0,195	16,3	15,4	17,0	15,4	1,21
7	Brombenzen	0,712	0,712	0,712	0,712	0,165	0,165	0,165	20,3	20,3	20,3	20,3	1,31
8	1,4-Dibrombenzol	5,051	4,744	4,641	4,641	0,132	0,094	0,107	182,8	172,8	172,8	168,5	2,24

### Anhang A4.3.3 $K_{oc}$ - und $K_{ow}$ -Werte für Modell zur Betrachtung des Sorptionsverhaltens

Tab. A4.3.3 $K_{oc}$ - und $K_{ow}$ -Werte für Modell zur Betrachtung des Sorptionsverhaltens							
Nr.	Komponente	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc,exp}$	Nr.	Komponente	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc,exp}$
1	Butan-1-ol	0,88	0,73	28	1234 Tetrachlorobenzene	4,64	3,93
2	Octan-1-ol	3,00	2,17	29	1,4-Dibrombenzol	3,79	3,46
3	3-Methylbutan-1-ol	1,16	1,32	30	1,4-Difluorobenzene	2,13	1,78
4	Benzyl alcohol	1,10	0,96	31	Tetrachloroethene	3,40	2,61
5	Benzaldehyde	1,48	1,45	32	Nitrobenzene	1,85	1,77
6	Hexan-2-one	1,38	0,56	33	2-Nitrotoluene	2,30	2,17
7	Acetophenone	1,58	1,56	34	2-Nitropropane	0,93	0,75
8	Methyl acetate	0,18	0,56	35	1-Cyanopropane	0,53	0,73
9	n-Propyl acetate	1,24	0,45	36	Benzonitrile	1,56	1,52
10	n-Butyl acetate	1,78	0,84	37	Thiophene	1,81	1,51
11	Methyl benzoate	2,12	1,59	38	Diphenylsulfid	4,45	3,80
12	Di-n-butyl ether	3,21	2,19	39	Diphenylsulfoxid	2,06	1,97
13	Diisopropylether	1,52	0,89	40	Phenylurea	0,83	0,89
14	Methyl phenyl ether	2,11	1,95	41	Diuron	2,68	2,49
15	Diphenylether	4,21	3,45	42	Prometryn	3,51	2,53
16	Toluene	2,73	1,97	43	Prometone	2,99	1,67
17	p-Xylene	3,15	2,44	44	Atrazine	2,61	1,76
18	Ethylbenzene	3,15	2,47	45	Carbamazepine	2,45	2,36
19	n-Propylbenzene	3,69	3,04	46	Bisphenol A	3,32	2,66
20	n-Butylbenzene	4,38	3,61	47	Chinolin	2,03	2,19
21	1,3,5-Trimethylbenzene	3,42	3,00	48	2-Aminoanthracen	3,43	4,32
22	Naphthalene	3,30	3,08	49	Aniline	0,90	1,26
23	1-Methylnaphthalene	3,87	3,41	50	2,4,6-Trimethylanilin	2,72	2,35
24	Anthracen	4,45	4,35	51	2,4,5-Trichloranilin	3,45	3,70
25	1,2-Dichlorobenzene	3,43	3,05	52	3,4-Dimethylanilin	1,84	1,75
26	Chlorobenzene	2,84	2,19	53	2,5-Dichloranilin	2,75	3,01
27	Iodobenzene	3,25	2,72	54	Metamitron	0,83	1,59

Nr.	Komponente	Log K <sub>ow</sub>	Log K <sub>oc,exp</sub>	Nr.	Komponente	Log K <sub>ow</sub>	Log K <sub>oc,exp</sub>
55	8-Phenyltheophylline	2,93	3,34	84	2,2-Dithiodipyridin	1,93	2,68
56	4-Chloranilin	1,83	2,02	85	6-Nitroquinoline	1,84	2,83
57	Methyl-3-pyridincarboxylat	0,83	0,81	86	Hexan-1-ol	2,03	0,94
58	Acetanilide	1,16	0,98	87	Ethyl acetate	0,73	0,79
59	Thymochinon	2,20	1,95	88	n-Pentyl acetate	2,30	1,45
60	para-Benzochinon	0,20	0,73	89	Benzene	2,13	1,33
61	Methyl-p-benzochinon	0,72	1,17	90	o-Xylol	3,12	2,41
62	2,5-Di-methylbenzochinon	1,28	1,56	91	n-Pentylbenzene	4,90	3,97
63	2,6-Di-methylbenzochinon	1,22	1,42	92	1,2,4-Trimethylbenzene	3,63	3,09
64	2-Chloro-1,4-benzochinon	0,84	1,02	93	Phenanthrene	4,46	4,23
65	1,2-Epoxybutan	0,86	0,20	94	1,4-Dichlorobenzene	3,44	2,86
66	Butyl-2,3-epoxypropylether	1,08	0,66	95	Bromobenzene	2,99	2,32
67	(2,3-Epoxypropyl)-methacrylat	0,81	0,55	96	1,2,4-Trichlorobenzene	4,02	3,35
68	Epoxystyrol	1,61	1,16	97	Ametryn	2,98	1,96
69	1-Bromo-333-trifluoroacetone		0,87	98	Terbutryn	3,74	2,69
70	2-Bromo-4-nitroacetophenone	1,83	1,91	99	2-Methoxybenzochinon	-0,06	1,23
71	Benzylidenacetone	2,04	1,64	100	2,6-Di-t-butyl-p-benzochinon	4,42	3,18
72	2-methoxyhydrochinon	0,47	1,03	101	Chalcone epoxide	3,36	2,90
73	4-Methoxybrenzcathecin	1,37	1,92	102	N,N-Dimethylbenzamide	0,62	1,06
74	2-Nitrobenzamide	-0,12	0,82	103	Simazine	2,18	1,85
75	Triadimenol	2,90	2,30	104	3-Nitroanisol	2,16	1,70
76	Diclofop-Methyl	4,62	4,00	105	4-Nitrobenzylpyridin (NBP)	2,88	2,65
77	Propazine	2,93	1,99	106	3-Methyl-1H-pyrazole	0,61	1,02
78	Lenacil	2,31	1,88	107	4-Amino-3-nitropyridine	0,83	1,43
79	Simetryn	2,80	2,02	108	Chloridazon	1,14	1,65
80	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	2,80	2,70	109	2-HexylPYRIDINE	1,66	3,10
81	TERBUTHYLAZINE	3,21	2,81	110	Fumarylchloride	0,10	1,05
82	Sebutylazin	2,61	2,62	111	Benzylbromid	2,92	1,89
83	ANTIPYRINE/ Phenazone	0,38	1,05	112	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon	-1,12	0,76

Nr.	Komponente	Log $K_{ow}$	Log $K_{oc,exp}$	Nr.	Komponente	Log $K_{ow}$	Log $K_{oc,exp}$
113	p-Benzochinon dioxim	1,49	1,69	141	2-Methylpyridin	1,11	1,33
114	2-Chloraniline	1,90	1,10	142	Pyridin	0,65	1,11
115	Pyrazophos	3,80	3,58	143	BENZIMIDAZOLE	1,36	2,11
116	Endosulfan	3,83	3,63				
117	1-Bromopinacolone	1,47	0,90				
118	2-Phenylhydrochinon	2,8	1,79				
119	2-Bromoacetanilide	1,34	0,50				
120	Allyl-2,3-epoxypropylether	0,45	-0,22				
121	Epoxiconazole	3,44	2,39				
122	2,3-Epoxypropylisopropylether	0,52	0,07				
123	2,5-Dichloro-1,4-benzochinon	1,23	2,08				
124	2,6-Di-methoxy-p-benzochinon	-0,06	1,57				
125	2-Chlorophenol	2,15	2,12				
126	2,4-Dichlorophenol	3,06	2,73				
127	3,5-Dichlorophenol	3,62	2,68				
128	2,4,6-Trichlorophenol	3,69	1,66				
129	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	4,45	1,45				
130	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	3,88	2,04				
131	Pentachlorophenol	5,12	2,04				
132	4-Nitrophenol	1,91	1,80				
133	Fluorobenzene	2,27	0,81				
134	Acetonitrile	-0,34	0,78				
135	Diclofenac	0,70	1,55				
136	Ibuprofen	3,97	1,11				
137	Naproxen	3,18	1,21				
138	Bezafibrate	4,25	1,15				
139	Octan-2-one	2,36	2,19				
140	Ethylvinylsulfone	-0,26	0,45				

### Anhang A4.3.5 Abraham-Modell Berechnungen für den Trainings- und Testsatz mit experimentellen Deskriptoren

Tab. A4.3.5.1 Parameter des Abraham-Modells für den Trainingsatz (n=85).

Nr.	Komponente	$\log K_{oc}(exp.)$	$E$	$S$	$A$	$B$	$V$	$\log K_{oc}(ber.)$
1	Butan-1-ol	0,73	0,22	0,42	0,37	0,48	0,7309	0,59
2	Octan-1-ol	2,17	0,2	0,42	0,37	0,48	1,2945	1,86
3	3-Methylbutan-1-ol	1,32	0,19	0,39	0,37	0,48	0,8718	0,90
4	Benzyl alcohol	0,96	0,8	0,87	0,39	0,56	0,916	1,19
5	Benzaldehyd	1,45	0,82	1	0	0,39	0,873	1,48
6	Hexan-2-on	0,56	0,14	0,68	0	0,51	0,9697	0,81
7	Acetophenon	1,56	0,82	1,01	0	0,48	1,0139	1,56
8	Methylacetat	0,56	0,14	0,64	0	0,45	0,6057	0,15
9	n-Propylacetat	0,45	0,09	0,6	0	0,45	0,8875	0,77
10	n-Butyl acetat	0,84	0,07	0,6	0	0,45	1,0284	1,07
11	Methyl benzoat	1,59	0,73	0,85	0	0,46	1,0726	1,74
12	Di-n-butyl ether	2,19	-0,01	0,25	0	0,44	1,2945	1,82
13	Diisopropylether	0,89	-0,06	0,16	0	0,58	1,0127	0,81
14	Methyl phenyl ether	1,95	0,71	0,75	0	0,29	0,916	1,86
15	Diphenylether	3,45	1,22	1,08	0	0,2	1,3829	3,55
16	Toluen	1,97	0,6	0,52	0	0,14	0,8573	2,13
17	p-Xylen	2,44	0,61	0,52	0	0,16	0,9982	2,41
18	Ethylbenzen	2,47	0,61	0,51	0	0,15	0,9982	2,44
19	n-Propylbenzen	3,04	0,6	0,5	0	0,15	1,1391	2,76
20	n-Butylbenzen	3,61	0,6	0,51	0	0,15	1,28	3,08
21	1,3,5-Trimethylbenzen	3,00	0,65	0,52	0	0,19	1,1391	2,70
22	Naphthalen	3,08	1,34	0,92	0	0,2	1,0854	3,09
23	1-Methylnaphthalen	3,41	1,34	0,94	0	0,22	1,2263	3,35
24	Anthracen	4,35	2,29	1,34	0	0,28	1,4544	4,55
25	1,2-Dichlorobenzen	3,05	0,87	0,78	0	0,04	0,9612	2,78
26	Chlorobenzen	2,19	0,72	0,65	0	0,07	0,8388	2,33
27	Iodobenzen	2,72	1,19	0,82	0	0,12	0,9746	2,94

Nr.	Komponente	log $K_{oc}$ (exp.)	E	S	A	B	V	log $K_{oc}$ (ber.)
28	1245 Tetrachlorobenzon	3,93	1,16	0,86	0	0	1,206	3,72
29	124-Trichlorobenzon	3,35	0,98	0,81	0	0	1,0836	3,27
30	1,4-Difluorobenzon	1,78	0,38	0,6	0	0,06	0,7518	1,80
31	Tetrachloroethen	2,61	0,64	0,44	0	0	0,837	2,54
32	Nitrobenzen	1,77	0,87	1,11	0	0,28	0,8906	1,80
33	2-Nitrotoluen	2,17	0,87	1,11	0	0,28	1,0315	2,12
34	2-Nitropropan	0,75	0,22	0,92	0	0,33	0,7055	0,62
35	1-Cyanopropan	0,73	0,19	0,9	0	0,36	0,686	0,48
36	Benzonitril	1,52	0,74	1,11	0	0,33	0,8711	1,48
37	Thiophen	1,51	0,69	0,57	0	0,15	0,6411	1,68
38	Diphenylsulfid	3,80	1,63	1,2	0	0,3	1,4877	3,92
39	Diphenylsulfoxid	1,97	1,5	1,64	0	0,96	1,5464	1,93
40	Phenylurea	0,89	1,11	1,33	0,79	0,79	1,0726	1,04
41	Diuron	2,49	1,28	1,6	0,57	0,7	1,5992	2,52
42	Prometryn	2,53	1,43	1,23	0,17	1,01	1,9425	2,87
43	Prometone	1,67	1,07	1,1	0,22	1,12	1,8377	2,02
44	Atrazine	1,76	1,22	1,29	0,17	1,01	1,6196	1,86
45	Carbamazepine	2,36	2,15	1,79	0,42	1,11	1,8106	2,80
46	Bisphenol A	2,66	1,61	1,56	0,99	0,91	1,8643	2,98
47	Chinolin	2,19	1,27	0,97	0	0,54	1,0443	2,00
48	2-Aminoanthracen	4,32	2,64	2,03	0,21	0,37	1,5542	4,54
49	Aniline	1,26	0,96	0,96	0,26	0,41	0,8162	1,48
50	2,4,6-Trimethylanilin	2,35	#NV	#NV	#NV	#NV	1,2389	2,39
51	2,4,5-Trichloranilin	3,70	1,24	1,15	0,3	0,14	1,1834	3,23
52	3,4-Dimethylanilin	1,75	0,96	0,97	0,2	0,49	1,098	1,91
53	2,5-Dichloranilin	3,01	1,13	1,2	0,3	0,23	1,061	2,57
54	Metamitron	1,59	1,89	1,49	0,37	1,15	1,5003	1,86
55	8-Phenyltheophylline	3,34	#NV	#NV	#NV	#NV	2,1119	2,49
56	4-Chloranilin	2,02	1,06	1,13	0,3	0,31	0,9386	2,04
57	Methyl-3-pyridincarboxylat	0,81	0,71	1,13	0	0,71	1,0315	0,81

Nr.	Komponente	log $K_{oc}$ (exp.)	E	S	A	B	V	log $K_{oc}$ (ber.)
58	Acetanilide	0,98	0,9	1,37	0,48	0,67	1,1137	1,19
59	Thymochinon	1,95	#NV	#NV	#NV	#NV	1,3544	1,88
60	para-Benzochinon	0,73	0,75	1,42	0	0,41	0,7908	0,92
61	Methyl-p-benzochinon	1,17	#NV	#NV	#NV	#NV	0,9317	1,05
62	2,5-Di-methylbenzochinon	1,56	#NV	#NV	#NV	#NV	1,0726	1,32
63	2,6-Di-methylbenzochinon	1,42	#NV	#NV	#NV	#NV	1,0726	1,32
64	2-Chloro-1,4-benzochinon	1,02	#NV	#NV	#NV	#NV	0,9132	1,06
65	1,2-Epoxybutan	0,20	0,22	0,55	0,05	0,45	0,6223	0,34
66	Butyl-2,3-epoxypropylether	0,66	#NV	#NV	#NV	#NV	1,1037	1,46
67	(2,3-Epoxypropyl)-methacrylat	0,55	#NV	#NV	#NV	#NV	1,0764	0,90
68	Epoxystyrol	1,16	#NV	#NV	#NV	#NV	0,9483	1,89
69	1-Bromo-3,3,3-trifluoroacetone	0,87	#NV	#NV	#NV	#NV	0,7751	1,12
70	2-Bromo-4-nitroacetophenone	1,91	#NV	#NV	#NV	#NV	1,3631	2,35
71	Benzylidenacetone	1,64	1,22	1,46	0	0,53	1,2527	2,17
72	2-methoxyhydrochinon	1,03	#NV	#NV	#NV	#NV	1,0334	1,17
73	4-Methoxybrenzcathechin	1,92	0,95	1,22	0,85	0,49	0,9747	1,49
74	2-Nitrobenzamide	0,82	1,29	1,71	0,4	0,97	1,147	0,72
75	Triadimenol	2,30	1,68	1,43	0,03	1,44	2,1882	2,48
76	Diclofop-Methyl	4,00	#NV	#NV	#NV	#NV	2,3244	3,80
77	Propazine	1,99	1,19	1,26	0,13	1,05	1,7605	2,06
78	Lenacil	1,88	#NV	#NV	#NV	#NV	1,8025	2,31
79	Simetryn	2,02	1,5	1,29	0,23	0,99	1,6607	2,32
80	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	2,70	#NV	#NV	#NV	#NV	1,2352	2,31
81	TERBUTHYLAZINE	2,81	1,19	1,26	0,14	0,91	1,7605	2,43
82	Sebuthylazin	2,62	#NV	#NV	#NV	#NV	1,7605	2,57
83	ANTIPYRINE/ Phenazone	1,05	1,32	1,5	0	1,48	1,4846	0,31
84	2,2-Dithiodipyridin	2,68	#NV	#NV	#NV	#NV	1,569	2,30
85	6-Nitroquinoline	2,83	#NV	#NV	#NV	#NV	1,2185	2,30

Tab. A4.3.5.1 Parameter des Abraham-Modells für den Trainingsatz (n=85) mit berechneten Daten.

Nr.	Komponente	$\log K_{oc}(exp.)$	$E$	$S$	$A$	$B$	$V$	$\log K_{oc}(ber.)$
1	Butan-1-ol	0,73	0,205	0,449	0,348	0,385	0,7309	0,81
2	Octan-1-ol	2,17	0,205	0,449	0,348	0,385	1,2945	1,92
3	3-Methylbutan-1-ol	1,32	0,19	0,41	0,348	0,403	0,8718	1,04
4	Benzyl alcohol	0,96	0,829	0,875	0,348	0,564	0,916	1,29
5	Benzaldehyd	1,45	0,795	1,048	0,003	0,471	0,873	1,38
6	Hexan-2-on	0,56	0,179	0,598	0,003	0,419	0,9697	1,09
7	Acetophenon	1,56	0,803	1,024	0,003	0,467	1,0139	1,61
8	Methylacetat	0,56	0,08	0,558	0,003	0,424	0,6057	0,18
9	n-Propylacetat	0,45	0,08	0,558	0,003	0,424	0,8875	0,72
10	n-Butyl acetat	0,84	0,08	0,558	0,003	0,424	1,0284	0,98
11	Methyl benzoat	1,59	0,704	0,984	0,003	0,472	1,0726	1,47
12	Di-n-butyl ether	2,19	0,054	0,312	0,003	0,296	1,2945	1,93
13	Diisopropylether	0,89	0,024	0,234	0,003	0,332	1,0127	1,28
14	Methyl phenyl ether	1,95	0,678	0,738	0,003	0,344	0,916	1,62
15	Diphenylether	3,45	1,302	1,164	0,003	0,392	1,3829	2,94
16	Toluen	1,97	0,664	0,553	0,003	0,133	0,8573	2,12
17	p-Xylen	2,44	0,672	0,529	0,003	0,129	0,9982	2,48
18	Ethylbenzen	2,47	0,664	0,553	0,003	0,133	0,9982	2,40
19	n-Propylbenzen	3,04	0,664	0,553	0,003	0,133	1,1391	2,68
20	n-Butylbenzen	3,61	0,664	0,553	0,003	0,133	1,28	2,93
21	1,3,5-Trimethylbenzen	3,00	0,68	0,505	0,003	0,125	1,1391	2,83
22	Naphthalen	3,08	1,152	0,879	0,003	0,159	1,0854	3,28
23	1-Methylnaphthalen	3,41	1,16	0,855	0,003	0,155	1,2263	3,65
24	Anthracen	4,35	1,648	1,181	0,003	0,181	1,4544	4,78
25	1,2-Dichlorobenzen	3,05	0,926	0,8	0,003	0,146	0,9612	2,63
26	Chlorobenzen	2,19	0,791	0,71	0,003	0,126	0,8388	2,20
27	Iodobenzen	2,72	1,301	0,826	0,003	0,126	0,9746	3,09

Nr.	Komponente	log $K_{oc}(exp.)$	$E$	$S$	$A$	$B$	$V$	log $K_{oc}(ber.)$
28	1,2,4,5-Tetrachlorobenzol	3,93	1,196	0,947	0,003	-0,007	1,206	3,67
29	1,2,4-Trichlorobenzol	3,35	1,061	0,895	0,003	0,054	1,0836	3,21
30	1,4-Difluorobenzol	1,78	0,42	0,679	0,003	0,069	0,7518	1,60
31	Tetrachloroethen	2,61	0,7	0,807	0,003	0,071	0,837	2,04
32	Nitrobenzol	1,77	0,896	1,137	0,003	0,269	0,8906	1,92
33	2-Nitrotoluol	2,17	0,904	1,113	0,003	0,265	1,0315	2,28
34	2-Nitropropan	0,75	0,247	0,903	0,022	0,288	0,7055	0,77
35	1-Cyanopropan	0,73	0,184	0,93	0,003	0,348	0,686	0,84
36	Benzonitril	1,52	0,808	1,052	0,003	0,257	0,8711	1,64
37	Thiophen	1,51	0,636	0,477	0,003	0,158	0,6411	1,71
38	Diphenylsulfid	3,80	1,618	1,168	0,003	0,349	1,4877	3,87
39	Diphenylsulfoxid	1,97	1,66	2,414	0,003	0,963	1,5464	2,06
40	Phenylurea	0,89	1,074	1,207	0,93	0,993	1,0726	0,91
41	Diuron	2,49	1,271	1,39	0,359	1,107	1,5992	2,22
42	Prometryn	2,53	2,038	2,029	0,391	1,627	1,9425	2,64
43	Prometone	1,67	1,722	2,025	0,391	1,67	1,8377	1,70
44	Atrazine	1,76	1,85	2,036	0,391	1,434	1,6196	2,18
45	Carbamazepin	2,36	2,108	1,744	0,455	0,954	1,8106	3,32
46	Bisphenol A	2,66	1,613	1,496	1,089	0,824	1,8643	3,27
47	Chinolin	2,19	1,13	1,052	0,003	0,469	1,0443	2,38
48	2-Aminoanthracen	4,32	1,923	1,615	0,25	0,445	1,5542	4,32
49	Anilin	1,26	0,931	1,011	0,25	0,401	0,8162	1,31
50	2,4,6-Trimethylanilin	2,35	0,955	0,939	0,069	0,389	1,2389	2,40
51	2,4,5-Trichloranilin	3,70	1,336	1,248	0,498	0,268	1,1834	2,88
52	3,4-Dimethylanilin	1,75	0,947	0,963	0,25	0,393	1,098	2,03
53	2,5-Dichloranilin	3,01	1,201	1,196	0,33	0,329	1,061	2,31
54	Metamitron	1,59	1,771	2,132	0,18	2,562	1,5003	0,93
55	8-Phenyltheophyllin	3,34	2,439	1,353	0,416	1,178	2,1119	2,61
56	4-Chloranilin	2,02	1,066	1,144	0,418	0,344	0,9386	1,75
57	Methyl-3-pyridincarboxylat	0,81	0,682	1,157	0,003	0,782	1,0315	0,61

Nr.	Komponente	log $K_{oc}(exp.)$	E	S	A	B	V	log $K_{oc}(ber.)$
58	Acetanilide	0,98	0,995	1,51	0,478	0,595	1,1137	1,05
59	Thymochinon	1,95	0,799	1,332	0,003	0,742	1,3544	1,78
60	para-Benzochinon	0,73	0,798	1,419	0,003	0,732	0,7908	0,83
61	Methyl-p-benzochinon	1,17	0,806	1,395	0,003	0,728	0,9317	1,09
62	2,5-Di-methylbenzochinon	1,56	0,814	1,371	0,003	0,724	1,0726	1,30
63	2,6-Di-methylbenzochinon	1,42	0,814	1,371	0,003	0,724	1,0726	1,30
64	2-Chloro-1,4-benzochinon	1,02	0,933	1,552	0,003	0,721	0,9132	1,15
65	1,2-Epoxybutan	0,20	0,246	0,423	0,003	0,42	0,6223	0,90
66	Butyl-2,3-epoxypropylether	0,66	0,26	0,608	0,003	0,631	1,1037	1,23
67	(2,3-Epoxypropyl)-methacrylat	0,55	0,421	0,87	0,003	0,778	1,0764	0,70
68	Epoxystyrol	1,16	0,87	0,849	0,003	0,468	0,9483	1,95
69	1-Bromo-333-trifluoroacetone	0,87	0,23	0,854	0,003	0,323	0,7751	0,94
70	2-Bromo-4-nitroacetophenone	1,91	1,343	1,82	0,003	0,581	1,3631	2,46
71	Benzylidenacetone	1,64	0,939	1,124	0,003	0,489	1,2527	2,07
72	2-methoxyhydrochinon	1,03	0,955	1,016	0,838	0,807	1,0334	1,12
73	4-Methoxybrenzcatechin	1,92	0,941	0,869	0,838	0,677	0,9747	1,47
74	2-Nitrobenzamide	0,82	1,232	2,009	0,455	0,786	1,147	1,04
75	Triadimenol	2,30	1,463	1,697	0,259	1,217	2,1882	2,80
76	Diclofop-Methyl	4,00	1,619	1,902	0,003	0,838	2,3244	3,69
77	Propazine	1,99	1,835	1,997	0,391	1,452	1,7605	2,41
78	Lenacil	1,88	1,691	1,711	0,486	1,294	1,8025	2,19
79	Simetryn	2,02	2,068	2,107	0,391	1,591	1,6607	2,20
80	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	2,70	1,441	1,637	0,418	0,422	1,2352	2,45
81	TERBUTHYLAZINE	2,81	1,844	1,996	0,391	1,467	1,7605	2,43
82	Sebutylazin	2,62	1,85	2,036	0,391	1,434	1,7605	2,46
83	ANTIPYRINE/ Phenazone	1,05	1,574	1,618	0,003	1,228	1,4846	0,78
84	2,2-Dithiodipyrudin	2,68	1,904	1,703	0,003	1,137	1,569	2,54
85	6-Nitroquinoline	2,83	1,37	1,612	0,003	0,601	1,2185	2,56

Tab. A4.3.5.3 Parameter des Abraham-Modells für den Testsatz (n=32)

0	Komponente	$e$	$E$	$s$	$S$	$a$	$A$	$b$	$B$	$v$	$V$	$c$	$\log K_{oc,ber}$	$\log K_{oc,exp}$
1	Hexan-1-ol	1,09	0,21	-0,67	0,42	0,09	0,37	-2,81	0,48	2,39	1,0127	0,26	1,31	0,94
2	Ethyl acetat	1,09	0,11	-0,67	0,62	0,09	0	-2,81	0,45	2,39	0,7466	0,26	0,48	0,79
3	n-Pentyl acetat	1,09	0,07	-0,67	0,6	0,09	0	-2,81	0,45	2,39	1,1693	0,26	1,46	1,45
4	Benzen	1,09	0,61	-0,67	0,52	0,09	0	-2,81	0,14	2,39	0,7164	0,26	1,90	1,33
5	o-Xylol	1,09	0,66	-0,67	0,56	0,09	0	-2,81	0,16	2,39	0,9982	0,26	2,54	2,41
6	n-Pentylbenzen	1,09	0,59	-0,67	0,51	0,09	0	-2,81	0,15	2,39	1,4209	0,26	3,54	3,97
7	1,2,4-Trimethylbenzen	1,09	0,68	-0,67	0,56	0,09	0	-2,81	0,19	2,39	1,1391	0,26	2,81	3,09
8	Phenanthren	1,09	2,06	-0,67	1,29	0,09	0	-2,81	0,29	2,39	1,4544	0,26	4,30	4,23
9	1,4-Dichlorobenzen	1,09	0,83	-0,67	0,75	0,09	0	-2,81	0,02	2,39	0,9612	0,26	2,90	2,86
10	Bromobenzen	1,09	0,88	-0,67	0,73	0,09	0	-2,81	0,09	2,39	0,8914	0,26	2,61	2,32
11	1,2,4-Trichlorobenzen	1,09	0,98	-0,67	0,81	0,09	0	-2,81	0	2,39	1,0836	0,26	3,38	3,35
12	Ametryn	1,09	1,47	-0,67	1,26	0,09	0,17	-2,81	1,02	2,39	1,8016	0,26	2,47	1,96
13	Terbutryn	1,09	1,43	-0,67	1,23	0,09	0,12	-2,81	0,99	2,39	1,9425	0,26	2,87	2,69
14	2-Methoxybenzochinon	1,09	0,82	-0,67	1,58	0,09	0,003	-2,81	0,94	2,39	0,9904	0,26	-0,18	1,23
15	2,6-Di-t-butyl-p-benzochinon	1,09	0,772	-0,67	1,213	0,09	0,003	-2,81	0,83	2,39	1,918	0,26	2,55	3,18
16	Chalcone epoxid	1,09	1,618	-0,67	1,707	0,09	0,003	-2,81	0,87	2,39	1,7127	0,26	2,53	2,90
17	N,N-Dimethylbenzamid	1,09	0,95	-0,67	1,4	0,09	0	-2,81	0,98	2,39	1,2546	0,26	0,60	1,06
18	Simazin	1,09	1,25	-0,67	1,32	0,09	0,18	-2,81	0,98	2,39	1,4787	0,26	1,53	1,85
19	3-Nitroanisol	1,09	0,97	-0,67	1,26	0,09	0	-2,81	0,35	2,39	1,0902	0,26	2,10	1,70
20	4-Nitrobenzylpyridin (NBP)	1,09	1,506	-0,67	1,712	0,09	0,003	-2,81	0,62	2,39	1,5982	0,26	2,82	2,65
21	p-Benzochinon dioxim	1,09	1,209	-0,67	2,166	0,09	0,542	-2,81	0,92	2,39	0,9904	0,26	-0,03	1,69
22	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon	1,09	1,144	-0,67	1,825	0,09	0,371	-2,81	1,19	2,39	0,9082	0,26	-0,85	0,76
23	2,6-Di-methoxy-p-benzoquinon	1,09	0,825	-0,67	0,83	0,09	0,384	-2,81	0,73	2,39	2,2428	0,26	3,94	1,57
24	2,5-Dichloro-1,4-benzoquinon	1,09	1,068	-0,67	1,685	0,09	0,003	-2,81	0,71	2,39	1,0356	0,26	0,78	2,08

	Komponente	<i>e</i>	<i>E</i>	<i>s</i>	<i>S</i>	<i>a</i>	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>B</i>	<i>v</i>	<i>V</i>	<i>c</i>	$\log K_{oc,ber}$	$\log K_{oc,exp}$
25	2,3-Epoxypropylisopropylether	1,09	0,245	-0,67	0,569	0,09	0,003	-2,81	0,65	2,39	0,9628	0,26	0,62	0,07
26	Allyl-2,3-epoxypropylether	1,09	0,387	-0,67	0,648	0,09	0,003	-2,81	0,65	2,39	0,9198	0,26	0,61	-0,22
27	Epoxiconazol	1,09	1,997	-0,67	2,108	0,09	0,003	-2,81	1,09	2,39	2,2237	0,26	3,28	2,39
28	2-Bromoacetamid	1,09	1,65	-0,67	1,14	0,09	0,48	-2,81	0,73	2,39	1,2887	0,26	2,37	0,50
29	Benzylbromid	1,09	1,01	-0,67	0,98	0,09	0	-2,81	0,2	2,39	1,0323	0,26	2,61	1,89
30	Fumarylchlorid	1,09	0,708	-0,67	1,483	0,09	0,003	-2,81	0,76	2,39	0,9054	0,26	0,06	1,05
31	1-Bromopinacolon	1,09	0,458	-0,67	0,755	0,09	0,003	-2,81	0,45	2,39	1,1447	0,26	1,72	0,90
32	2-Phenylhydrochinon	1,09	1,634	-0,67	1,575	0,09	1,089	-2,81	0,73	2,39	1,4416	0,26	2,49	1,79

## Anhang A4.3.6 Vergleich mit dem UFZ-Modell und weiteren Abraham-Literaturmodellen

Tab. A4.3.6 Vergleich mit dem UFZ-Modell und weiteren Abraham-Literaturmodellen.

Nr.	Komponente	(UFZ) Log $K_{oc}$	(Nguyen) Log $K_{oc}$	(Bronner) Log $K_{oc}$	(Endo) Log $K_{oc}$	(Kipka) Log $K_{oc}$	(Poole) Log $K_{oc}$
1	Butan-1-ol	0,87	0,85	0,09	0,09	0,92	0,7
2	Octan-1-ol	1,48	2,11	1,76	2,06	1,72	1,86
3	3-Methylbutan-1-ol	1,02	1,16	0,5	0,56	1,1	0,97
4	Benzyl alcohol	1,39	1,43	0,56	0,77	1,54	1,32
5	Benzaldehyde	1,98	1,54	1,03	1,29	1,9	1,76
6	Hexan-2-one	1,51	1,01	0,55	0,82	1,19	1,18
7	Acetophenone	1,88	1,68	1,14	1,44	1,95	1,85
8	Methyl acetate	1,11	0,32	-0,3	-0,24	0,77	0,56
9	n-Propyl acetate	1,42	0,94	0,52	0,72	1,14	1,11
10	n-Butyl acetate	1,57	1,24	0,93	1,21	1,32	1,39
11	Methyl benzoate	1,93	1,87	1,41	1,66	2,02	1,95
12	Di-n-butyl ether	1,81	2,03	1,91	2,08	1,74	1,77
13	Diisopropylether	1,51	1,12	0,6	0,52	1,06	0,97
14	Methyl phenyl ether	1,84	1,9	1,57	1,73	2,08	1,99
15	Diphenylether	2,69	3,46	3,49	4	3,38	3,55
16	Toluene	2,32	2,1	1,96	2,01	2,19	2,13
17	p-Xylene	2,46	2,4	2,32	2,43	2,38	2,38
18	Ethylbenzene	2,45	2,42	2,36	2,47	2,4	2,41
19	n-Propylbenzene	2,62	2,74	2,78	2,96	2,6	2,69
20	n-Butylbenzene	2,77	3,05	3,2	3,45	2,8	2,99
21	1,3,5-Trimethylbenzene	2,62	2,7	2,67	2,83	2,58	2,64
22	Naphthalene	3,12	3,03	2,79	2,97	3,12	3,02
23	1-Methylnaphthalene	3,27	3,3	3,13	3,4	3,28	3,27
24	Anthracen	4,08	4,46	4,13	4,45	4,43	4,31
25	1,2-Dichlorobenzene	2,91	2,65	2,68	2,92	2,74	2,77

Nr.	Komponente	(UFZ) Log $K_{oc}$	(Nguyen) Log $K_{oc}$	(Bronner) Log $K_{oc}$	(Endo) Log $K_{oc}$	(Kipka) Log $K_{oc}$	(Poole) Log $K_{oc}$
26	Chlorobenzene	2,55	2,24	2,16	2,29	2,38	2,34
27	Iodobenzene	2,87	2,84	2,67	2,81	2,95	2,86
28	1234 Tetrachlorobenzene	3,65	3,55	3,73	4,08	3,45	3,59
29	1,4-Dibrombenzol	3,28	3,11	3,25	3,56	3,09	3,2
30	1,4-Difluorobenzene	2,31	1,72	1,69	1,87	1,92	1,93
31	Tetrachloroethene	2,20	2,44	2,46	2,48	2,47	2,43
32	Nitrobenzene	2,08	1,77	1,44	1,82	2,13	2,08
33	2-Nitrotoluene	2,22	2,1	1,86	2,31	2,34	2,37
34	2-Nitropropane	1,54	0,67	0,3	0,66	1,13	1,1
35	1-Cyanopropane	1,46	0,55	0,13	0,46	1,02	0,97
36	Benzonitrile	1,98	1,49	1,1	1,5	1,88	1,83
37	Thiophene	1,71	1,65	1,32	1,26	1,94	1,72
38	Diphenylsulfid	2,96	3,87	3,71	4,18	3,77	3,84
39	Diphenylsulfoxid	2,28	2,23	1,25	1,89	2,47	2,55
40	Phenylurea	1,33	1,4	0,12	0,66	1,45	1,23
41	Diuron	2,37	2,74	2,02	2,98	2,56	2,73
42	Prometryn	2,80	3,28	2,42	2,98	2,95	2,98
43	Prometone	2,53	2,53	1,5	2,01	2,24	2,41
44	Atrazine	2,49	2,27	1,24	1,77	2,23	2,45
45	Carbamazepine	2,70	3,21	1,87	2,56	3,11	3,32
46	Bisphenol A	3,37	3,39	2,3	3,25	2,81	2,93
47	Chinolin	2,72	2,15	1,41	1,51	2,39	2,17
48	2- Aminoanthracen	4,20	4,42	3,94	4,74	4,53	4,51
49	Aniline	2,07	1,59	0,88	1,07	1,85	1,41
50	2,4,6-Trimethylanilin	2,49	2,49	2,12	2,46	2,48	2,42
51	2,4,5-Trichloranilin	3,17	3,14	3,01	3,56	3,08	3,19
52	3,4-Dimethylanilin	2,35	2,06	1,45	1,76	2,14	2,11
53	2,5-Dichloranilin	2,81	2,53	2,21	2,74	2,62	2,31
54	Metamitron	2,20	2,35	0,78	1,14	2,41	2,02

Nr.	Komponente	(UFZ) Log $K_{oc}$	(Nguyen) Log $K_{oc}$	(Bronner) Log $K_{oc}$	(Endo) Log $K_{oc}$	(Kipka) Log $K_{oc}$	(Poole) Log $K_{oc}$
55	8-Phenyltheophylline	4,00	2,98	1,48	2,69	3,05	3,12
56	4-Chloranilin	2,44	2,06	1,56	1,96	2,24	2,07
57	Methyl-3-pyridincarboxylat	1,91	1,05	0,24	0,6	1,43	1,28
58	Acetanilide	1,43	1,43	0,53	1,18	1,58	1,53
59	Thymochinon	1,99	2,3	1,41	1,19	2,09	1,84
60	para-Benzochinon	1,41	0,93	0,41	0,98	1,55	1,49
61	Methyl-p-benzochinon	1,55	1,43	0,33	-0,05	1,57	1,08
62	2,5-Di-methylbenzochinon	1,70	1,72	0,69	0,35	1,73	1,31
63	2,6-Di-methylbenzochinon	1,70	1,72	0,69	0,35	1,73	1,31
64	2-Chloro-1,4-benzochinon	1,59	1,42	0,28	-0,03	1,64	1,13
65	1,2-Epoxybutan	1,33	0,52	-0,15	-0,16	0,89	0,64
66	Butyl-2,3-epoxypropylether	1,62	1,64	1,28	1,49	1,66	1,63
67	(2,3-Epoxypropyl)-methacrylat	1,63	1,16	0,5	0,77	1,35	1,27
68	Epoxystyrol	2,02	1,93	1,53	1,73	2,15	2,02
69	1-Bromo-333-trifluoroacetone	1,61	1,13	0,96	1,26	1,41	1,43
70	2-Bromo-4-nitroacetophenone	2,50	2,34	1,94	2,93	2,73	2,89
71	Benzylidenacetone	2,17	2,24	1,73	2,35	2,52	2,53
72	2-methoxyhydrochinon	2,02	1,49	0,37	0,87	1,48	1,34
73	4-Methoxybrenzcathechin	2,11	1,69	0,79	1,38	1,65	1,57
74	2-Nitrobenzamide	1,56	1,08	-0,28	0,38	1,48	1,24
75	Triadimenol	2,34	3,1	1,78	2,34	2,84	2,75
76	Diclofop-Methyl	3,79	4	3,66	4,95	3,73	4,16
77	Propazine	2,65	2,5	1,53	2,09	2,36	2,64
78	Lenacil	2,35	2,65	1,82	2,65	2,57	2,66
79	Simetryn	2,49	2,72	1,65	2,11	2,6	2,47
80	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	2,70	2,32	1,81	2,73	2,6	2,63
81	TERBUTHYLAZINE	2,64	2,77	2,01	2,63	2,59	2,8
82	Sebuthylazin	2,62	2,93	2,09	2,74	2,63	2,76
83	ANTIPYRINE/ Phenazone	2,12	0,97	-0,79	-0,42	1,34	0,93

Nr.	Komponente	(UFZ) Log $K_{oc}$	(Nguyen) Log $K_{oc}$	(Bronner) Log $K_{oc}$	(Endo) Log $K_{oc}$	(Kipka) Log $K_{oc}$	(Poole) Log $K_{oc}$
84	2,2-Dithiodipyridin	2,14	2,63	1,44	1,93	2,86	2,62
85	6-Nitroquinoline	3,02	2,34	1,7	2,36	2,76	2,71

### A4.3.7 Verwendung von Stoffen mit neuem Sorptionskoeffizienten.

	Stoff	Untersuchungsgrund	log $K_{ow}$
1	Thymochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	2,20
2	p-Benzochinon dioxim	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	1,49
3	2- Methoxybenzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	-0,06
4	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	-1,12
5	para-Benzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	0,20
6	Methyl-p-benzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	0,72
7	2,6-Di-methoxy-p-benzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	-0,06
8	2,5-Di-methylbenzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	1,28
9	2,6-Di-methylbenzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	1,22
10	2,5-Dichloro-1,4-benzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	1,23
11	2,6-Di-t-butyl-p-benzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	4,42
12	2-Chloro-1,4-benzochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	0,84
13	1,2-Epoxybutan	Toxizität im Bioassay <sup>[1]</sup>	0,86
14	2,3-Epoxypropylisopropylether	Toxizität im Bioassay <sup>[1]</sup>	0,52
15	Butyl-2,3-epoxypropylether	Toxizität im Bioassay <sup>[1]</sup>	1,08
16	(2,3-Epoxypropyl)-methacrylat	Toxizität im Bioassay <sup>[1]</sup>	0,81
17	Allyl-2,3-epoxypropylether	Toxizität im Bioassay <sup>[1]</sup>	0,45
18	Epoxiconazole	Fungizid	3,44
19	Epoxystryrol	Toxizität im Bioassay <sup>[1]</sup>	1,59
20	Chalcone epoxide	Toxizität im Bioassay <sup>[1]</sup>	3,36
21	2-Bromoacetanilide	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	0,86
22	1-Bromo-333-trifluoroacetone	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	1,85
23	2-Bromo-4-nitroacetophenone	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	0,52
24	Benzylbromid	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	1,08
25	Fumarylchloride	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	0,81
26	Benzylidenacetone	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	0,45
27	1-Bromopinacolone	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	0,63
28	2-Phenylhydrochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	1,73
29	2-Methoxyhydrochinon	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	3,67
30	4-Methoxybrenzcatechin	Thiolreaktivität <sup>[2]</sup>	3,44

[1] Schramm (2012) [2] Böhme (2010)

## A.4.4 Verwendung der organischen Stickstoffbasen

Tabelle A.4.4 Verwendung der organischen Stickstoffbasen

Nr.	Stoff	Hauptanwendungen
B1	Pyridin	Katalysator in der Knoevenagel-Kondensation Lösemittel im Labor und in der Technik <sup>1</sup>
B2	2-Methylpyridin	Lösungsmittel bei der Herst.von Harzen, Pharmazeutika, Farbstoffen, Insektiziden <sup>1</sup>
B3	2,4,6-Trimethylpyridin	Organischen Synthesen, Herstellung von Arzneimitteln <sup>1</sup>
B4	3-Pyridinol	Zur Herstellung von oxidativen Haarfärbemitteln, Herbiziden und Insektiziden eingesetzt <sup>1</sup>
B5	Methyl-3- pyridincarboxylat	k. A.
B6	2- <i>n</i> -Hexylpyridin	Extraktion von Säuren aus Benzen <sup>6</sup>
B7	3-Nitro-4-aminopyridin	k. A.
B8	4-(4-Nitrobenzyl)pyridin	Nucleophil bei Chemoassays <sup>7</sup>
B9	Dithiodipyridin	k. A.
B10	Chinolin	Konservierung anatomischen. Präparaten; Herst. von Sparbeizen, Photosensibilisatoren <sup>1</sup>
B11	6-Nitrochinolin	k. A.
B12	2-Phenylimidazol	k. A.
B13	Benzimidazol	Ausgangsstoff für Pharmazeutika <sup>1</sup>
B14	3-Methyl-1H-pyrazole	k. A.
B15	Acetanilid	Weichmacher für Harze, Kunststoffe, geruchs- bindender Stoff in der Riechstoffindustrie <sup>1</sup>
B16	Cyclohexylamin	Zur Herst. von Schädlingsbekämpfungsmitteln Pharmazeutika, in der Kunststoff-Industrie <sup>1</sup>
B17	Anilin	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Isocyanaten, Kautschukchemikalien, Farbstoffen,

		Pflanzenschutzmitteln Pharmazeutika, Pestizide <sup>2</sup>
B18	4-Chloranilin	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Farbstoffen, Herbiziden und Arzneimitteln <sup>2</sup>
B19	<i>n</i> -Hexylamin	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Kautschukchemikalien, Arzneimitteln, Farbstoffen <sup>2</sup>
B20	Diallylamin	k. A.
B21	<i>n</i> -Butylamin	Zwischenprodukt für Kautschuk-Chemikalien, Additive, Korrosionsinhibitoren, Arzneimittel <sup>1</sup>
B22	2,5-Dichloranilin	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Arzneimitteln, Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln <sup>2</sup>
B23	2,4,5-Trichloranilin	Zwischenprodukte zur Herstellung von Pigmenten <sup>3</sup>
B24	3,4-Dimethylanilin	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Farbstoffen und Riboflavin <sup>2</sup>
B25	2,4,6-Trimethylanilin	Zur Herstellung eines Grubbs Katalysators (2. Generation) <sup>5</sup>
B26	2-Aminoanthracen	Postivkontrolle beim Mutagentitätstest nach Ames <sup>4</sup>
B27	Dibenzylamin	k. A.
B28	Ametryn	Herbizid <sup>1</sup>
B29	Prometryn	Herbizid <sup>1</sup>
B30	Prometon	Herbizid <sup>1</sup>
B31	Terbutryn	Herbizid <sup>1</sup>
B32	Terbuthylazin	Herbizid <sup>1</sup>
B33	Sebuthylazin	Herbizid <sup>1</sup>
B34	Metamitron	Herbizid <sup>1</sup>
B35	Chloridazon	Herbizid <sup>1</sup>
B36	Spiroxamin	Fungizid <sup>1</sup>
B37	Fenpropidin	Fungizid <sup>1</sup>
B38	Antipyrin	Generikum <sup>1</sup>
B39	8-Phenyltheophyllin	k. A.
B40	Theophyllin	Therapie akuter Herzinsuffizienz <sup>1</sup>

Literatur:

k. A. .... keine Angaben

<sup>1</sup> RÖMPP Online - Version 3.6 (Stand: Dezember 2009),

<sup>2</sup> GESTIS Stoffdatenbank (Stand: April 2010)

<sup>3</sup> BUA Summary 2,4,5-Trichloroanilin

<sup>4</sup> Mortelmans K, Zeiger E. The Ames *Salmonella*/microsome mutagenicity assay. *Mutat Res.* 2000 Nov 20;455(1-2):29-60.

<sup>5</sup> Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. (1999). "Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands". *Organic Letters* **1** (6): 953–956.

<sup>6</sup> J. Radioanal. Chem. 35,235 - 243 (1977). Nucl. Chem. Div., Inst. Nucl. Sci. and Technol., Nilore, Rawalpindi (Pakistan)

<sup>7</sup> Diana et al (2010)

Arpe, H.-J., *Industrielle Organische Chemie – Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, (2007); S. 417–420; 0012669291 VN 5400 W433(6)

## A4.4.1 pK<sub>s</sub>-Werte und log K<sub>ow</sub>-Werte organischer Basen

Tabelle: A4.4.1 pK<sub>s</sub>-Werte organischer Basen (n=27).

Komponente	SMILES code	CAS-Nr.	pK <sub>a</sub> (ACD)	Std.	pK <sub>a</sub> (exp.)	Lit.
Pyridin	<chem>n(cccc1)c1</chem>	110-86-1	5,23	0,10	5,23	BINTEIN,S & DEVILLERS,J (1994)
2-Methylpyridin	<chem>n(c(ccc1C)c1</chem>	109-06-8	5,95	0,10	6,00	RIDDICK,JA ET AL. (1986)
2,4,6-Trimethylpyridin	<chem>n(c(cc(c1C)C)c1C</chem>	108-75-8	7,33	0,10	7,43	PERRIN,DD (1965)
3-Pyridinol	<chem>n(cccc1O)c1</chem>	109-00-2	4,67	0,10	5,22	Mason (1958)
Methyl-3-pyridincarboxylat	<chem>O=C(OC)c(cccn1)c1</chem>	93-60-7	3,19	0,10	3,13	Green (1956)
Chinolin	<chem>n(c(c(ccc1)cc2)c1)c2</chem>	91-22-5	4,94	0,17	4,90	WEAST,RC ET AL. (1985)
6-Nitroquinoline	<chem>O=N(=O)c2ccc1ncccc1c2</chem>	613-50-3	3,24	0,10	2,76	Armarego (1962)
2-Phenylimidazol	<chem>c1ccccc1C2=NC=CN2</chem>	670-96-2	6,48	0,69	6,48	PERRIN,DD (1965)
Cyclohexylamin	<chem>NC(CCCCC1)C1</chem>	108-91-8	10,57	0,10	10,60	PERRIN,DD (1972)
Aniline	<chem>Nc(cccc1)c1</chem>	62-53-3	4,61	0,10	4,60	PERRIN,DD (1972)
4-Chloraniline	<chem>Nc(ccc(c1)Cl)c1</chem>	106-47-8	3,97	0,10	3,98	PERRIN,DD (1972)
Hexylamin	<chem>NCCCCC</chem>	111-26-2	10,69	0,10	10,60	PERRIN,DD (1965)
Diallylamin	<chem>N(CC=C)CC=C</chem>	124-02-7	9,02	0,20	9,29	PERRIN,DD (1965)
Butylamin	<chem>NCCCC</chem>	109-73-9	10,69	0,10	10,80	PERRIN,DD (1965)
2,5-Dichloranilin	<chem>Nc(c(ccc1Cl)Cl)c1</chem>	95-82-9	1,60	0,10	1,53	Robinson et al (1964), J. NBS Res.
Dibenzylamin	<chem>N(Cc(cccc1)c1)Cc(cccc2)c2</chem>	103-49-1	8,76	0,20	6,10	Hanai (1997)
2,4,6-Trimethylamin	<chem>Nc(c(cc(c1)C)C)c1C</chem>	88-05-1	4,74	0,10	4,38	DEAN,JA (1987)
2,4,5-Trichloranilin	<chem>Nc(c(cc(c1Cl)Cl)Cl)c1</chem>	636-30-6	0,96	0,10	1,09	PERRIN,DD (1972)
3,4-Dimethylamin	<chem>Nc(ccc(c1C)C)c1</chem>	95-64-7	5,15	0,10	5,17	Beale, RN (1954)
Ametryne	<chem>CCNc1nc(NC(C)C)nc(SC)n1</chem>	834-12-8	3,71	0,41	4,10	TOMLIN,C (1994)

Prometone	<chem>O(c(nc(nc1NC(C)C)NC(C)C)n1)C</chem>	7287-19-6	4,36	0,41	4,10	TOMLIN,C (2003)
Prometryne	<chem>CSc1nc(NC(C)C)nc(NC(C)C)n1</chem>	1610-18-0	3,76	0,41	4,30	TOMLIN,C (1997)
Terbutryn	<chem>CCNc1nc(NC(C)C)nc(SC)n1</chem>	886-50-0	4,03	0,10	4,30	TOMLIN,C (1997)
Spiroxamine	<chem>C1CC(C(C)C)CCC12(OCC(CN(C)C)CCC)O2</chem>	118134-30-8	8,78	0,50	6,90	TOMLIN,C (1997)
Fenpropidin	<chem>c1cc(C(C)C)ccc1CC(C)CN2CCCCC2</chem>	67306-00-7	9,75	0,10	10,10	TOMLIN,C (1997)
TERBUTHYLAZINE	<chem>n(c(nc(n1)NC(C)C)O)NCC)c1Cl</chem>	5915-41-3	2,69	0,10	2,00	TOMLIN,C (1997)
ANTIPYRINE/ Phenazone	<chem>c1ccccc1N2C(=O)C=C(C)N2C</chem>	60-80-0	0,65	0,65	1,40	SANGSTER (1994)

Tabelle: A4.4.1  $pK_s$ - und  $\log K_{ow}$ -Werte organischer Basen (n=40).

Komponente	CAS-Nr.	$pK_{a, ACD}$	$pK_{a, exp.}$	$\log K_{ow, est.} (EPI)$	$\log K_{ow, exp.}$	Lit.
1 Pyridin	110-86-1	5,23	5,23	0,80	0,65	b
2 2-Methylpyridin	109-06-8	5,95	6,00	1,35	1,11	b
3 2,4,6-Trimethylpyridin	108-75-8	7,33	7,43	2,45	1,88	b
4 Pyridinol	109-00-2	5,22	5,22	0,32	0,48	b
5 Methyl-3-pyridincarboxylat	93-60-7	3,13	3,13	0,64	0,83	b
6 2-HexylPYRIDINE	1129-69-7	6,21	6,21	3,81	3,81	f(est)
7 4-Amino-3-nitropyridine	1681-37-4	4,64	4,64	0,83	0,83	KowWIN
8 4-Nitrobenzylpyridin (NBP)	1083-48-3	5,51	5,51	2,88	2,88	g
9 2,2-dithiodipyridine	2127-03-9	1,52	1,52	1,93	1,93	KowWIN
10 Chinolin	91-22-5	4,94	4,90	2,14	2,03	b
11 6-Nitroquinoline	613-50-3	3,24	2,76	1,96	1,84	b
12 2-Phenylimidazol	670-96-2	6,48	6,48	1,82	1,88	b
13 BENZIMIDAZOLE	51-17-2	5,30	5,30	1,23	1,36	b
14 3-Methyl-1H-pyrazole	1453-58-3	3,54	3,62	0,61	0,61	f(est)
15 Acetanilide	103-84-4	0,5	0,5	1,10	1,16	b
16 Cyclohexylamin	108-91-8	10,57	10,60	1,63	1,49	b
17 Aniline	62-53-3	4,61	4,60	1,08	0,90	b
18 4-Chloranilin	106-47-8	3,97	3,98	1,72	1,83	b
19 Hexylamin	111-26-2	10,69	10,60	1,82	2,06	b
20 Diallylamin	124-02-7	9,02	9,29	1,52	1,11	b
21 Butylamin	109-73-9	10,69	10,80	0,83	0,97	b
22 2,5-Dichloranilin	95-82-9	1,60	2,05	2,37	2,75	k
23 2,4,5-Trichloranilin	636-30-6	0,96	1,09	3,01	3,45	k
24 3,4-Dimethylanilin	95-64-7	5,15	5,28	2,17	1,84	j
25 2,4,6-Trimethylanilin	88-05-1	4,74	4,38	2,72	2,72	f(est)
26 2-Aminoanthracen	613-13-8	4,32	4,32	3,43	3,43	f(est)
27 Dibenzylamin	103-49-1	8,76	6,10	3,24	2,67	h
28 Ametryn	834-12-8	3,71	4,10	3,32	2,98	b
29 Prometryn	7287-19-6	4,36	4,10	3,73	3,51	b

30	Prometone	1610-18-0	3,76	4,30	3,57	2,99	a
31	Terbutryn	886-50-0	4,03	4,30	3,77	3,74	b
32	TERBUTHYLAZINE	5915-41-3	2,69	2,00	3,27	3,21	d
33	Sebuthylazin	7286-69-3	2,50	2,41	3,31	2,61	e
34	Metamitron	41394-05-2	1,54	1,54	1,44	0,83	c
35	Chloridazon	1698-60-8	0,71	3,38	0,76	1,14	k
36	Spiroxamine	118134-30-8	8,78	6,90	5,51	5,51	f(est)
37	Fenpropidin	67306-00-7	9,75	10,10	6,42	2,59	d
38	ANTIPYRINE/ Phenazone	60-80-0	0,65	1,40	0,59	0,38	b
39	8-Phenyltheophylline	961-45-5	1,06	1,54	2,93	2,93	b
40	Theophylline	58-55-9	1,45	1,64	-0,39	-0,02	h

Literatur:

## A4.4.2 Sorptionskoeffizienten der organischen Basen

Tabelle A4.4.2 Sorptionskoeffizienten der organischen Basen (n=40) bei pH- Wert 3

Komponenten	Kapazitätsfaktoren $k'_{SOM}$		Kapazitätsfaktoren $k'_{Matrix}$		$K_{oc}$	$K_{oc}$	$K_{oc}$	$K_{oc}(MW)$	$s_{Koc}$	$s_{Koc} (%)$	$\log K_{oc}$
1 Pyridin	0,035	0,076	0,000	0,000	3,1	6,7	6,7	5,5	2,1	38,5	0,74
2 2-Methylpyridin	0,076	0,076	0,000	0,000	6,7	6,7	6,7	6,7	0,0	0,0	0,83
3 4-Nitrobenzylpyridin	0,731	0,731	0,000	0,006	64,3	63,8	63,8	63,9	0,3	0,5	1,81
4 2,4,6-Trimethylpyridin	0,131	0,131	0,000	0,000	11,5	11,5	8,8	10,6	1,6	14,9	1,03
5 2,2-dithiodipyridine	6,931	4,931	4,400	0,525	561,5	387,5	339,7	429,6	116,7	27,2	2,63
6 6-Nitroquinoline	7,469	5,631	5,731	0,184	652,0	479,2	487,4	539,5	97,5	18,1	2,73
7 Chinolin	0,780	0,780	0,000	0,000	68,6	68,6	68,6	68,6	0,0	0,0	1,84
8 2-Phenylimidazol	0,300	0,269	0,000	0,000	26,4	23,6	23,6	24,6	1,6	6,5	1,39
9 BENZIMIDAZOLE	0,200	0,200	0,000	0,000	17,6	17,6	17,6	17,6	0,0	0,0	1,25
10 3-Methyl-1H-pyrazole	0,200	0,169	0,101	0,146	8,7	2,0	8,9	6,6	3,9	59,7	0,82
11 4-Amino-3-nitropyridine	0,069	0,100	0,000	0,000	6,0	8,8	8,8	7,9	1,6	20,1	0,90
12 Butylamin	0,069	0,069	0,044	0,057	2,2	1,0	2,7	2,0	0,9	43,2	0,30
13 Hexylamin	0,231	0,231	0,170	0,139	5,4	8,1	1,4	5,0	3,3	67,1	0,70
14 Cyclohexylamin	0,131	0,131	0,107	0,089	2,1	3,8	4,3	3,4	1,1	33,1	0,53
15 Diallylamin	0,131	0,131	0,075	0,082	4,9	4,3	4,3	4,5	0,3	7,7	0,65
16 Dibenzylamin	0,500	0,400	0,119	0,133	33,5	23,5	25,7	27,6	5,2	19,0	1,44
17 1- Aminoanthracen	68,669	61,969	58,169	0,082	6035,7	5443,6	5109,9	5529,7	468,9	8,5	3,74
18 Aniline	0,076	0,076	0,038	0,044	3,4	2,8	6,2	4,1	1,8	43,2	0,62
19 2,4,6-Trimethylamin	0,469	0,531	0,000	0,000	41,2	46,7	53,9	47,3	6,3	13,4	1,67
20 2,4,5-Trichloramin	47,569	43,900	45,731	0,329	4134,9	3832,5	4001,9	3989,8	151,6	3,8	3,60
21 3,4-Dimethylamin	0,231	0,231	0,000	0,000	20,3	20,3	29,1	23,3	5,1	21,8	1,37
22 2,5-Dichloramin	8,931	8,900	0,648	0,209	728,6	764,5	767,3	753,5	21,6	2,9	2,88
23 Ametryn	1,500	1,400	0,006	0,013	131,4	122,0	113,2	122,2	9,1	7,4	2,09
24 Prometryn	2,631	2,169	2,000	0,000	231,4	190,8	175,9	199,4	28,7	14,4	2,30
25 Prometone	0,600	0,469	0,000	0,006	52,8	40,7	40,7	44,7	7,0	15,6	1,65
26 Terbutryn	3,431	3,100	2,900	0,006	301,8	272,1	254,5	276,2	23,9	8,7	2,44
27 Spiroxamine	5,731	4,906	3,738	0,126	493,1	420,4	323,7	412,4	84,9	20,6	2,62

	Komponenten	Kapazitätsfaktoren $k'_{SOM}$			Kapazitätsfaktoren $k'_{Matrix}$			$K_{oc}$	$K_{oc}$	$K_{oc}(MW)$	$s_{Koc}$	$s_{K_{oc}}$ (%)	$\log K_{oc}$
		0,169	0,169	0,169	0,000	0,000	0,000						
28	Fenpropidin		0,169	0,169	0,000	0,000	0,000	14,8	14,8	14,8	0,0	0,0	1,17
29	TERBUTHYL-AZINE	12,900	12,169	12,169	0,195	0,209	0,139	1117,5	1052,0	1075,9	36,2	3,4	3,03
30	Sebuthylazin	6,200	4,600	4,369	0,170	0,146	0,146	530,4	391,8	431,2	86,5	20,1	2,63
31	Antipyrine	0,400	0,300	0,269	0,258	0,209	0,228	12,5	8,0	8,0	4,5	55,4	0,91
32	Metamitron	0,600	0,469	0,469	0,201	0,196	0,196	35,1	24,0	27,7	6,4	23,2	1,44
33	8-Phenyltheophylline	5,300	4,000	4,131	0,138	0,139	0,063	454,0	339,6	383,8	61,5	16,0	2,58
34	Chloridazon	0,600	0,931	0,531	0,151	0,146	0,127	39,5	69,1	48,1	18,3	38,1	1,68
35	4-Chloranilin	0,431	0,231	0,269	0,000	0,000	0,000	37,9	20,3	27,3	9,4	34,2	1,44
36	Theophylline	0,306	0,269	0,300	0,126	0,146	0,057	15,9	10,8	16,0	5,3	32,9	1,20
37	2-HexylPYRIDINE	0,4313	0,43125	0,43125	0,000	0,006	0,006	37,9	37,4	37,6	0,3	0,9	1,57
38	Methyl-3-pyridincarboxylat	0,2	0,16875	0,2	0,119	0,127	0,127	7,1	3,7	5,7	1,8	31,2	0,76
39	Pyridinol	0,0312	0,03125	0,03125	0,000	0,000	0,000	2,7	2,7	2,7	0,0	0,0	0,44
40	Acetanilide	0,3	0,26875	0,26875	0,126	0,146	0,158	15,3	10,8	12,0	3,0	24,8	1,08

Tabelle A4.4.2 Sorptionskoeffizienten der organischen Basen (n=40) bei pH- Wert 5

I	Komponenten	Kapazitätsfaktoren $k'_{SOM}$		Kapazitätsfaktoren $k'_{Matrix}$		$K_{oc}$	$K_{oc}$	$K_{oc}(MW)$	$s_{K_{oc}}$	$s_{K_{oc}}(\%)$	$\log K_{oc}$	
1	Pyridin	0,444	0,444	0,444	0,319	0,333	21,4	11,0	9,8	6,4	45,4	1,15
2	2-Methylpyridin	0,590	0,590	0,590	0,167	0,174	34,8	37,3	36,7	1,3	3,5	1,56
3	4-Nitrobenzylpyridin	10,069	12,931	13,200	0,438	0,463	842,2	1099,0	1120,4	154,8	15,2	3,01
4	2,4,6-Trimethylpyridin	0,569	0,531	0,500	0,094	0,069	41,2	38,5	37,9	1,8	4,5	1,59
5	2,2-dithiodipyridine	12,769	12,431	10,269	0,156	0,519	1109,4	1045,1	857,6	130,8	13,0	3,00
6	6-Nitroquinoline	12,294	9,569	8,769	0,181	0,206	1065,4	824,6	753,2	163,6	18,6	2,95
7	Chinolin	1,950	2,553	1,918	0,189	0,195	153,8	208,0	151,6	32,0	18,7	2,23
8	2-Phenylimidazol	4,169	3,731	3,531	0,338	0,350	344,7	298,5	279,8	33,4	10,9	2,49
9	BENZIMIDAZOLE	2,100	1,931	1,869	0,087	0,150	174,8	162,2	151,2	11,8	7,3	2,21
10	3-Methyl-1H-pyrazole	0,100	0,100	0,100	0,050	0,050	4,4	4,4	4,4	0,0	0,0	0,64
11	4-Amino-3-nitropyridine	0,731	0,700	0,700	0,119	0,188	53,9	45,1	45,6	4,9	10,2	1,68
12	Butylamin	0,131	0,131	0,169	0,056	0,044	7,1	6,6	11,0	2,4	29,1	0,92
13	Hexylamin	4,969	4,500	4,569	1,881	1,819	271,6	235,8	241,9	19,1	7,7	2,40
14	Cyclohexylamin	3,500	5,031	4,969	0,156	0,194	294,1	427,2	420,0	74,8	19,7	2,58
15	Diallylamin	1,569	1,731	1,669	0,180	0,251	122,2	133,6	124,7	6,0	4,7	2,10
16	Dibenzylamin	1,431	1,431	1,500	0,169	0,181	111,1	111,6	116,0	2,7	2,4	2,05
17	1- Aminoanthracen	293,469	267,500	271,769	0,531	0,519	25766,9	23483,8	23860,9	1223,9	5,0	4,39
18	Aniline	0,410	0,410	0,410	0,132	0,132	24,4	23,2	24,4	0,7	2,9	1,38
19	2,4,6-Trimethylanilin	3,600	3,300	3,069	0,075	0,069	310,1	283,7	263,9	23,2	8,1	2,46
20	2,4,5-Trichloranilin	66,131	50,331	56,700	0,219	0,244	5799,3	4407,9	4965,9	700,2	13,8	3,70
21	3,4-Dimethylanilin	0,769	0,769	0,769	0,125	0,138	56,6	53,3	55,5	1,7	3,0	1,74
22	2,5-Dichloranilin	10,169	8,931	13,631	0,119	0,169	879,1	775,2	1184,2	212,6	22,5	2,98
23	Ametryn	5,031	4,769	4,769	0,175	0,200	427,2	402,4	401,9	14,4	3,5	2,61
24	Prometryn	11,131	9,631	9,531	0,175	0,219	963,7	829,6	819,1	80,6	9,3	2,94
25	Prometone	2,769	2,700	2,700	0,175	0,219	228,1	219,9	218,3	5,3	2,4	2,35
26	Terbutryn	31,588	31,000	32,256	0,206	0,231	2760,3	2708,6	2816,9	54,2	2,0	3,44
27	Spiroxamine	3,700	3,800	3,069	0,169	0,169	310,6	317,2	255,1	34,1	11,6	2,47
28	Fenpropidin	1,331	1,300	1,300	0,175	0,200	101,7	96,8	96,8	2,9	2,9	1,99
29	TERBUTHYLAZINE	13,600	11,069	16,000	0,181	0,231	1180,3	956,0	1387,0	215,6	18,4	3,07

Komponenten	Kapazitätsfaktoren $k'_{SOM}$		Kapazitätsfaktoren $k'_{Matrix}$		$K_{oc}$	$K_{oc}$	$K_{oc}(MW)$	$s_{K_{oc}}$	$s_{K_{oc}} (%)$	$\log K_{oc}$			
30 Sebutylazin	9,000	6,400	12,969	0,181	0,194	0,188	775,7	545,9	1124,2	815,3	291,2	35,7	2,91
31 Antipyrine	0,300	0,269	0,400	0,188	0,206	0,219	9,9	5,5	15,9	10,4	5,2	50,2	1,02
32 Metamitron	0,600	0,531	0,400	0,181	0,206	0,175	36,8	28,6	19,8	28,4	8,5	30,0	1,45
33 8-Phenyltheophylline	29,200	24,569	25,269	0,169	0,194	0,169	2553,6	2144,0	2207,8	2301,8	220,4	9,6	3,36
34 Chloridazon	0,969	0,831	0,600	0,181	0,194	0,181	69,3	56,1	36,8	54,1	16,3	30,2	1,73
35 4-Chloranilin	2,431	2,269	2,169	0,181	0,194	0,175	197,9	182,5	175,4	185,3	11,5	6,2	2,27
36 Theophylline	0,400	0,369	0,369	0,181	0,194	0,169	19,2	15,4	17,6	17,4	1,9	11,1	1,24
37 2-HexylPYRIDINE	2,831	2,831	2,869	0,181	0,206	0,225	233,1	230,9	232,5	232,2	1,1	0,5	2,37
38 Methyl-3-pyridincarboxylat	0,2688	0,26875	0,3	0,1625	0,16875	0,15625	9,3	8,8	12,6	10,3	2,1	20,3	1,01
39 Pyridinol	0,2313	0,23125	0,23125	0,18125	0,1875	0,1875	4,4	3,8	3,8	4,0	0,3	7,9	0,61
40 Acetanilide	0,2	0,16875	0,16875	0,050	0,050	0,050	13,2	10,4	10,4	11,4	1,6	14,0	1,06

Tabelle A4.4.2 Sorptionskoeffizienten der organischen Basen (n=40) bei pH- Wert 7

I	Komponenten	Kapazitätsfaktoren $k'_{SOM}$		$k'_{Matrix}$	$K_{oc}$	$K_{oc}$	$K_{oc}(MW)$	$s_{Koc}$	$s_{Koc}(\%)$	$\log K_{oc}$	
1	Pyridin	0,368	0,368	0,132	0,069	20,8	20,8	26,3	3,2	1,29	1,35
2	2-Methylpyridin	0,331	0,431	0,132	0,101	17,5	26,9	10,4	8,3	1,00	1,26
3	4-Nitrobenzylpyridin	5,069	4,731	0,220	0,239	426,5	394,0	398,4	17,6	2,59	2,61
4	2,4,6-Trimethylpyridin	3,069	3,131	0,126	0,189	258,9	264,4	270,9	6,0	2,41	2,42
5	2,2-dithiodipyridine	5,569	5,400	0,403	0,277	454,4	443,5	421,5	16,8	2,63	2,64
6	6-Nitroquinoline	7,631	7,100	0,176	0,176	656,9	609,0	597,5	31,5	2,77	2,79
7	Chinolin	1,818	1,950	0,195	0,189	142,7	154,3	134,4	10,0	2,13	2,16
8	2-Phenylimidazol	6,500	6,531	0,138	0,145	559,6	561,8	547,5	7,7	2,74	2,75
9	BENZIMIDAZOLE	1,400	1,569	0,119	0,189	112,6	126,9	115,3	7,6	2,04	2,07
10	3-Methyl-1H-pyrazole	0,200	0,200	0,101	0,101	8,7	7,6	8,7	0,6	0,89	0,92
11	4-Amino-3-nitropyridine	0,369	0,369	0,101	0,101	23,6	21,4	26,3	2,5	1,33	1,38
12	Butylamin	0,100	0,100	0,035	0,065	5,7	4,4	3,1	1,3	0,48	0,64
13	Hexylamin	3,331	3,431	0,088	0,088	285,3	294,6	300,1	7,5	2,46	2,47
14	Cyclohexylamin	5,931	6,600	0,195	0,465	504,6	552,9	559,9	30,1	2,71	2,73
15	Diallylamin	0,300	0,500	0,040	0,060	22,8	39,6	27,1	29,8	8,7	1,33
16	Dibenzylamin	4,769	4,631	0,585	0,491	368,0	364,2	215,2	315,8	87,1	2,36
17	1-Aminoanthracen	208,93	233,531	0,692	0,472	18316,8	20505,0	18854,1	19225,3	1140,3	4,28
18	Aniline	0,200	0,231	0,038	0,044	14,3	15,9	16,5	1,1	1,16	1,19
19	2,4,6-Trimethylanilin	2,900	2,300	0,088	0,088	247,3	194,6	179,7	207,2	35,5	2,32
20	2,4,5-Trichloranilin	51,863	53,531	0,201	0,252	4544,1	4691,5	4487,5	4574,4	105,3	3,66
21	3,4-Dimethylanilin	0,800	0,669	0,126	0,113	59,3	46,7	45,6	50,5	7,6	1,63
22	2,5-Dichloranilin	12,131	10,300	0,126	0,151	1056,0	894,9	848,7	933,2	108,8	2,92
23	Ametryn	1,100	1,069	0,138	0,151	84,6	81,3	80,7	82,2	2,1	1,90
24	Prometryn	3,731	3,688	0,176	0,176	312,7	309,4	315,5	312,5	3,0	2,49
25	Prometone	0,569	0,600	0,113	0,189	40,1	42,8	36,2	39,7	3,3	1,56
26	Terbutryn	5,400	5,369	0,201	0,101	457,3	454,5	448,5	453,5	4,5	2,65
27	Spiroxamine	3,931	4,600	0,119	0,101	335,3	395,8	401,8	377,6	36,8	2,58
28	Fenpropidin	2,969	3,031	0,119	0,126	250,6	255,6	246,8	251,0	4,4	2,39
29	TERBUTHYLAZINE	7,100	6,931	0,189	0,176	607,9	593,6	597,5	599,7	7,4	2,77

Komponenten	Kapazitätsfaktoren $k'_{SOM}$		Kapazitätsfaktoren $k'_{Matrix}$			$K_{oc}$	$K_{oc}$	$K_{oc}(MW)$	$s_{Koc}$	$s_{Koc} (%)$	$\log K_{oc}$		
30 Sebutylazin	4,631	4,469	4,369	0,132	0,113	0,119	395,7	383,1	373,8	384,2	11,0	2,57	2,58
31 Antipyrine	0,300	0,300	0,269	0,195	0,189	0,176	9,2	9,8	8,1	9,1	0,8	0,92	0,96
32 Metamitron	0,500	0,500	0,500	0,126	0,069	0,113	32,9	37,9	34,0	34,9	2,6	1,51	1,54
33 8-Phenyltheophylline	22,569	23,269	22,800	0,113	0,138	0,094	1975,2	2034,6	1997,2	2002,3	30,0	3,29	3,30
34 Chloridazon	0,569	0,569	0,569	0,132	0,113	0,113	38,4	40,1	40,1	39,5	1,0	1,59	1,60
35 4-Chloranilin	1,131	1,200	1,169	0,132	0,107	0,050	87,9	96,1	98,4	94,1	5,5	1,95	1,97
36 Theophylline	0,300	0,400	0,431	0,101	0,101	0,107	17,5	26,3	28,5	24,1	5,8	1,26	1,38
37 2-HexylPYRIDINE	13,506	8,83125	19,23125	0,805	0,811	0,541	1117,2	705,4	1644,0	1155,6	470,5	2,84	3,06
38 Methyl-3-pyridincarboxylat	0,2438	0,25	0,25625	0,119	0,119	0,119	10,9	11,5	12,0	11,5	0,5	1,04	1,06
39 Pyridinol	0,1	0,1125	0,1	0,031	0,031	0,031	6,0	7,1	6,0	6,4	0,6	0,76	0,81
40 Acetanilide	0,1625	0,20625	0,20625	0,107	0,101	0,107	4,9	9,3	8,7	7,6	2,4	0,72	0,88

### A4.4.6 Vergleich der Sorptionskoeffizienten mit dem Modell von Franco 2008.

Nr.	Komponenten	CAS-Nr.	pH3		pH5		pH7	
			log $K_{oc,exp}$	log $K_{oc,ber}$	log $K_{oc,exp}$	log $K_{oc,ber}$	log $K_{oc,exp}$	log $K_{oc,ber}$
1	Pyridin	110-86-1	0,74	2,87	1,15	2,71	1,35	2,05
2	2-Methylpyridin	109-06-8	0,83	3,17	1,56	3,13	1,26	2,46
3	4-Nitrobenzylpyridin (NBP)	1083-48-3	1,81	3,03	3,01	2,95	2,61	2,57
4	2,4,6-Trimethylpyridin	108-75-8	1,03	3,65	1,59	3,64	2,42	3,50
5	2,2-dithiodipyridine	2127-03-9	2,63	2,79	3,00	2,80	2,64	2,80
6	6-Nitrochinolin	613-50-3	2,73	2,22	2,95	2,33	2,79	2,34
7	Chinolin	91-22-5	1,84	2,83	2,23	2,69	2,16	2,49
8	2-Phenylimidazol	670-96-2	1,39	3,47	2,49	3,47	2,75	3,13
9	BENZIMIDAZOLE	51-17-2	1,25	2,92	2,21	2,78	2,07	2,24
10	3-Methyl-1H-pyrazole	1453-58-3	0,82	2,19	0,64	2,02	0,92	2,01
11	4-Amino-3-nitropyridine	1681-37-4	0,90	2,44	1,68	2,20	1,38	1,61
12	Butylamin	109-73-9	0,30	1,91	0,92	1,91	0,64	1,91
13	Hexylamin	111-26-2	0,70	2,54	2,40	2,54	2,47	2,54
14	Cyclohexylamin	108-91-8	0,53	2,18	2,58	2,18	2,73	2,18
15	Diallylamin	124-02-7	0,65	3,03	2,10	3,03	1,47	3,03
16	Dibenzylamin	103-49-1	1,44	4,05	2,05	4,05	2,50	4,04
17	1-Aminoanthracen	613-13-8	3,74	2,61	4,39	2,91	4,28	2,96
18	Aniline	62-53-3	0,62	2,66	1,38	2,36	1,19	2,12
19	2,4,6-Trimethylamin	88-05-1	1,67	2,75	2,46	2,67	2,32	2,62
20	2,4,5-Trichloranilin	636-30-6	3,60	2,86	3,70	2,86	3,66	2,86
21	3,4-Dimethylamin	95-64-7	1,37	2,90	1,74	2,76	1,70	2,46
22	2,5-Dichloranilin	95-82-9	2,88	2,60	2,98	2,61	2,97	2,61

23	Ametryn	834-12-8	2,09	2,41	2,61	2,62	1,91	2,63
24	Prometryn	7287-19-6	2,30	2,60	2,94	2,55	2,49	2,53
25	Prometone	1610-18-0	1,65	2,45	2,35	2,76	1,60	2,77
26	Terbutryn	886-50-0	2,44	2,51	3,44	2,74	2,66	2,76
27	Spiroxamine	118134-30-8	2,62	4,10	2,47	4,10	2,58	4,09
28	Fenpropidin	67306-00-7	1,17	4,39	1,99	4,39	2,40	4,39
29	TERBUTHYLAZINE	5915-41-3	3,03	2,58	3,07	2,72	2,78	2,72
30	Sebuthylazin	7286-69-3	2,63	2,64	2,91	2,74	2,58	2,74
31	ANTIPYRINE/ Phenazone	60-80-0	0,91	2,48	1,02	2,49	0,96	2,49
32	Metamitron	41394-05-2	1,44	1,97	1,45	1,98	1,54	1,98
33	8-Phenyltheophylline	961-45-5	2,66	2,54	3,36	2,55	3,30	2,55
34	Chloridazon	1698-60-8	1,68	2,23	1,73	2,23	1,60	2,23
35	4-Chloranilin	106-47-8	1,44	2,44	2,27	2,37	1,97	2,36
36	Theophylline	58-55-9	1,20	1,61	1,24	1,62	1,38	1,62
37	2-HexylPYRIDINE	1129-69-7	1,57	3,19	2,37	3,17	3,06	3,01
38	Methyl-3-pyridincarboxylat	93-60-7	0,76	2,03	1,01	1,96	1,06	1,96
39	Pyridinol	109-00-2	0,44	2,60	0,81	2,26	0,61	1,88
40	Acetamilide	103-84-4	1,08	2,16	0,88	2,16	1,06	2,16