

Berichte
aus dem Arbeitsbereich Umweltschutztechnik
der Technischen Universität Hamburg-harburg

Nr. 1

Sediment-Wasser-Gleichgewichte:
Verhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe
und der Dichlorbenzole an Gewässersedimenten

Reinhard Wienberg

Ulrich Förstner

Thomas Haug

Wolfgang Kienz

Dezember 1987

ISSN 0933-3711

INHALT

Abstract / Kurzfassung

1. Einleitung
2. Sediment-Wasser-Gleichgewichte: Literaturübersicht
 - 2.1. Sorptions- und Desorptionsvorgänge
 - 2.1.1. Sorptionsmechanismen
 - 2.1.2. Sorptionskinetik
 - 2.1.3. Sorptionsmodelle
 - 2.2. Gewässersedimente als Sorbenten
 - 2.2.1. Korngrößenverteilung
 - 2.2.2. Tonminerale, Oxide und Hydroxide
 - 2.2.3. Organisches Material
 - 2.3. Organische Moleküle als Sorbate
 - 2.3.1. Chemisches Verhalten
 - 2.3.2. Azidität und Basizität
 - 2.3.3. Wasserlöslichkeit
 - 2.3.4. Molekülgröße: der Parachor
 - 2.3.5. Der Oktanol-Wasser-Verteilungs-Koeffizient
 - 2.4. Sorbateigenschaften der Stoffe dieser Studie
 - 2.4.1. Flüchtige Haloalkane und -alkene
 - 2.4.2. Dichlorbenzole
 - 2.4.3. Parathion und HCB
 - 2.4.4. Tenside
 - 2.5. Untersuchungen an natürlichen Proben
 - 2.5.1. Flüchtige Haloaliphaten
 - 2.5.2. Dichlorbenzole
3. Sediment-Wasser-Gleichgewicht: experimentelle Untersuchungen
 - 3.1. Material
 - 3.1.1. Sorbatstoffe und Chemikalien
 - 3.1.2. Die verwendeten Sedimente und ihre Eigenschaften
 - 3.2. Methoden
 - 3.2.1. Gaschromatographie

- 3.2.2. β -Scintillometrie
- 3.2.3. Durchführung der Sorptions- und Desorptionsexperimente
- 3.2.4. Variation der Randbedingungen

- 3.3. Ergebnisse
 - 3.3.1. Sorptionskinetik
 - 3.3.2. Sorptionsisothermen/Verteilungskoeffizienten
 - 3.3.3. Einfluß von verschiedenen Randbedingungen auf die Sorption
 - 3.3.3.1. Temperatur
 - 3.3.3.2. pH-Wert
 - 3.3.3.3. Salinität
 - 3.3.3.4. Kurzkettige Karbonsäuren (Essigsäure)
 - 3.3.3.5. Komplexbildner (NTA)
 - 3.3.3.6. Lösungsvermittler
 - 3.3.4. Einfluß von Tensiden auf die Sorption hydrophober Schadstoffe
 - 3.3.4.1. Sorption von TBS und TCAB am Sediment
 - 3.3.4.2. Einfluß der Tenside auf die Ladungseigenschaften der Sedimente (Zeta-Potentiale)
 - 3.3.4.3. Einfluß der Tenside auf die hydrophobe Sorption

- 4. Diskussion

- 5. Literatur

ABSTRACT

Sediment-Water-Equilibria.- On the Sorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons and of the Dichloro Benzenes by Sediments.

Sorption of selected organic contaminants by aquatic sediments was examined. The sorbates used were dichloro methane, trichloro methane, 1,1,1-trichloro ethane, trichloro ethene, tetrachloro ethene and 1,2-, 1,3- as well as 1,4-dichloro benzene. For comparison parathion and hexachloro benzene were also introduced to the experiments. The sediments were taken from a freshwater tidal marsh of the Elbe river near the city of Hamburg.

Sorption equilibria were accomplished in less than one hour. Sorption was generally reversible and could be described adequately by linear partition coefficients. Sorption increased with increasing organic carbon content of the sediments. The sorption coefficients of a compound based on the organic carbon fraction, K_{oc} , however, were quite equal for all sediments tested. Sorption experiments under varied conditions brought out the following results: (1) Sorption decreased with increasing temperature. The sorption enthalpies are about 8.6 kJ/mol for all sediments and dichlorobenzenes. (2) The pH has no effect on the sorption of the dichlorobenzenes. (3) Increasing the salinity enhances the sorption. (4) Acetic acid, NTA, as well as methanole introduced to concentrations up to some g/l, showed no effect. (5) Detergents caused a marked desorption at concentrations above their critical micelle concentrations. The anionic compound TBS, however, enhanced the sorption of an acidic sediment (pH 3.5), when the concentration of the detergent was increased. The cationic TCAB exhibited at concentrations somewhat below the critical micelle concentration a marked increase of the sorption of DCB, Parathion and HCB. These phenomena can be explained by the surface charge characteristics of the sediment particles.

KURZFASSUNG

Untersucht wurde das Sorptionsverhalten von Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und von 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol sowie -zum Vergleich- von Parathion und Hexachlorbenzol an Sedimenten aus einem Süßwasserwatt der Elbe bei Hamburg.

Die Sorptions/Desorptionsgleichgewichte stellen sich in weniger als einer Stunde ein. Die Sorption verläuft reversibel. Sie läßt sich in der Regel gut durch lineare Verteilungskoeffizienten beschreiben. Die Sorption nimmt mit steigendem Kohlenstoffanteil der Sedimente zu. Der auf den organischen Kohlenstoffanteil bezogene Verteilungskoeffizient K_{oc} zeigt dagegen bei allen Sedimenten annähernde Übereinstimmung. Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Randbedingungen auf die Sorption ergaben: (1) Mit steigender Temperatur nimmt die Sorption ab. Die Sorptionsenthalpien liegen für 1,3-DCB bei allen Sedimenten um 8,6 kJ/mol. (2) Der pH hat keinen Einfluß auf die Sorption von DCB. (3) Bei steigenden Chloridkonzentrationen nimmt die Sorption zu. (4) Essigsäure, NTA und Methanol zeigen bis in den g/l-Bereich keinen Effekt. (5) Tenside führen ab den kritischen Mizellarkonzentrationen zu einer starken Desorption. Allerdings war bei dem anionischen TBS an einem stark sauren Sediment eine starke Sorptionssteigerung mit steigender Tensidkonzentration festzustellen. Außerdem verursachte das kationische Tensid TCAB wenig unterhalb der kritischen Mizellarkonzentration eine ausgeprägte Zunahme der Sorption von DCB, Parathion und HCB. Diese Erscheinungen werden mit dem Einfluß der Tenside auf die elektrischen Ladungseigenschaften der Sedimentpartikelchen erklärt.

1. EINLEITUNG

"Die Gesellschaft Deutscher Chemiker hat vom Umweltbundesamt im Auftrag des Bundesministeriums des Innern und in Abstimmung mit den zuständigen Länderressorts den Auftrag für die Erarbeitung einer wissenschaftlich-technischen Studie "Halogenorganische Verbindungen in Gewässern" durch ihre Fachgruppe Wasserchemie übernommen. Ziel dieser Studie ist es, die Problematik dieser Verbindungen aufzuhellen, um Verbesserungsmaßnahmen und gesetzliche Schritte einzuleiten. Im ersten Teil der Studie werden Herkunft, Eigenschaften, Verwendung und Verbleib einiger wichtiger ausgewählter Halogenorganischer Verbindungen behandelt und ihr Verhalten in der Umwelt unter den verschiedensten Bedingungen beispielhaft aufgezeigt. Ausgewählt wurden Dichlormethan (Methylenchlorid), Trichlormethan (Chloroform), 1,1,1-Trichlorethen (Tri), Perchlorethen (Per) und die Dichlorbenzole. Von diesen beansprucht Chloroform besonderes Interesse, weil es bei der Desinfektion mittels Chlor und auch bei der Abwasserbehandlung (z.B. der oxidativen Cyanidgiftung durch Chlor) entstehen kann und als kanzerogen gilt. Die übrigen Verbindungen machen von der Gesamtproduktion der nicht an Ort und Stelle verarbeiteten Stoffe (wie z.B. Vinylchlorid zu PVC) den Hauptanteil derjenigen Halogenorganischen Verbindungen aus, die über die Verwendung in die Gewässer gelangen" (GdCh, 1983).

Bei der Bearbeitung der Studie erhielten wir den Auftrag, im Rahmen des Teilbereichs "Verhalten und Verbleib in der Umwelt" (Koordinator: Prof. Dr. K. Ballschmitter) das Kapitel "Geoakkumulation (Sedimentation)" zu bearbeiten. Um den Verbleib in der Umwelt bilanzieren zu können, ist es notwendig zu wissen, welche Anteile in den Sedimenten als Senke deponiert werden, und in welchem Maße Rücklösungsprozesse stattfinden.

Auf Grund der vorliegenden Erfahrungswerte ist bei den Stoffen der HOV-Studie allerdings nicht mit sehr weitreichenden Anreicherungsprozessen zu rechnen. Dabei ist die vergleichsweise geringe Anreicherung verbunden mit hoher Mobilität (SCHWARZENBACH & al., 1983); es erhebt sich die Frage, wie weit über das System Wasser-Sediment-Grundwasser eine Belastung des genutzten Grundwassers zu erwarten ist. Im Gegensatz zu den als relativ gering mitgeteilten Konzentrationen

in Sedimenten aus Flüssen (siehe Kapitel 2.5.1.) werden an anderen Matrices (z.B. Klärschlamm: Konzentrationen von TRI im Wasser: 1,8 mg/l, im Schlamm 3000 mg/kg_{tr}, SELENKA und BAUER, 1977) doch erhebliche Anreicherungen beobachtet. Angesichts der z.T. hohen Bakterientoxizität (Minderung der Schlammatmung bei einigen Substanzen schon im unteren ppm-Bereich, SELENKA und BAUER, 1977) ist zu fragen, ob, und wenn ja, auf Grund welcher Sedimenteigenschaften, bedenkliche Akkumulationen stattfinden können.

Bei der Durchsicht der Literatur wurde die Notwendigkeit deutlich, zusätzlich eigene experimentelle Arbeiten durchzuführen. Diese Arbeiten hatten zum Ziel, an ausgesuchten Sedimenten Adsorptions- und Desorptionsisothermen für die Stoffe der HOV-Studie zu bestimmen. Durch verschiedene Methoden sollte die Bedeutung der Sedimentbestandteile so weit untersucht werden, daß eine Prognose über Sorptions- und Desorptionsverhalten auf Grund der Sedimenteigenschaften versucht werden kann. Dabei waren die wichtigsten Umweltvariablen in die Untersuchungen mit einzubeziehen: Welchen Einfluß haben pH, Temperatur, Salzgehalt auf die Sorptions- bzw. Desorptionsvorgänge? Wie verhalten sich die Stoffe der HOV-Studie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Lösungsvermittlern, Tensiden, Chelatbildnern, Karbonsäuren? Mit diesen Untersuchungszielen wurde beim BMFT das Forschungsprojekt "Sediment-Wasser-Gleichgewichte: Verhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe und der Dichlorbenzole an Gewässersedimenten und ihren Bestandteilen" beantragt und bewilligt; die Ergebnisse werden mit diesem Bericht vorgelegt.

Der Abschlußbericht umfaßt zwei Teile: im ersten wird ein Literaturüberblick über Sorptionsvorgänge gegeben. Die Einbeziehung von Lösungsvermittlern und Tensiden sowie - zum Vergleich - auch von schwerer flüchtigen Stoffen, wie Parathion und Hexachlorbenzol, machten es nötig, diesen Teil nicht auf die hydrophobe Sorption flüchtiger Stoffe zu beschränken, sondern den Versuch eines umfassenden Überblicks der Literatur zu machen. Der zweite, experimentelle Teil untersucht die Stoffe der HOV-Studie, sowie in einigen Aspekten zusätzlich Parathion und Hexachlorbenzol.

2. SEDIMENT-WASSER-GLEICHGEWICHTE: LITERATURÜBERSICHT

Die Fließgewässer und ihre Sedimente werden durch Einleitung anthropogener Schadstoffe mit einer Vielzahl organischer Substanzen belastet. So unübersehbar die Zahl möglicher Kontaminanten ist, so sind es doch nur wenige Grundprozesse, die ihr Verhalten in der aquatischen Umwelt bestimmen, und man kann diese wiederum zu Verteilungsprozessen einerseits und Transformationsprozessen andererseits zusammenfassen.

Im Idealfall, wie er für einige Schadstoffe im System Schwebstoff/Wasser annähernd zu finden ist, stellen sich bei gegebener Konzentration quantitativ bestimmbare Gleichgewichte durch Sorption und Desorption ein. Jeder weitere Verteilungsprozeß, der die Konzentration in einem der beiden Kompartimente verändert, verschiebt auch diese Gleichgewichte: die Konzentration im Wasser wird durch Verflüchtigung oder Sorption am Gewässersediment verändert, außerdem kann auch die Schwebstoffkonzentration wechseln. Darüber hinaus werden die Konzentrationen durch Transformationsprozesse bestimmt: chemische und mikrobielle Umsetzungen führen einerseits zum Abbau von Kontaminanten, andererseits können Metaboliten entstehen, die als langlebige Schadstoffe die Umwelt belasten.

Die organisch-chemischen Austauschvorgänge in aquatischem Milieu sind also komplex und dynamisch, oft laufen sie auch nur unvollständig ab. Zwei Beispiele seien genannt:

1. Die Sorption der organischen Schadstoffe steht nicht immer mit einer Desorption im dynamischen Gleichgewicht. Häufig verläuft die Desorption wesentlich langsamer (Tage bis Monate) als die Sorption, und die Schwebstoffe oder Sedimente können "ererbte Zustände" über lange Zeit erhalten.

2. Das gewachsene Sediment steht meist nicht mehr im Gleichgewicht mit dem Oberflächenwasser. Der Austausch Porenwasser - Oberflächenwasser ist, wenn überhaupt, oft sehr gering. Lediglich die oberste Sedimentschicht steht im direkten Kontakt mit dem Wasser. Ansonsten stellen sich horizont- bzw. schichtenabhängige Gleichgewichte zwischen dem Porenwasser und dem Sediment ein.

Obwohl die Austauschprozesse kompliziert sind, ist es ein Ziel ökotoxikologischer Forschung, Transport und Verbleib von Schadstoffen in solchen Modellen zu beschreiben, die Vorhersagen über das Schicksal neuer oder bekannter Stoffe unter verschiedenen Umweltbedingungen erlauben. Ein solches kinetisches Modell müßte alle relevanten Verteilungs- und Transformationsprozesse berücksichtigen. Ein vereinfachtes Modell geht nach MILL, 1980, von zwei Grundannahmen aus:

1. Die Konzentrationen der Chemikalien und ihre Verlustraten werden an jedem Ort und zu jeder Zeit durch Kombinationen voneinander unabhängiger Verteilungsprozesse und Umsetzungsraten bestimmt.
2. Für jeden Einzelprozeß existiert eine quantitative Beziehung zwischen der Konzentration der Chemikalie und den jeweiligen relevanten Umweltbedingungen.

Unter diesen Annahmen würde für die Netto-Umsetzungsrate (1) und für jeden Einzelprozeß (2) gelten:

$$R_T = \sum k_n [C] [P_n] \quad (1)$$

R_T = Netto-Umsetzungsrate

R_n = Umsetzungsrate des n-ten Prozesses

k_n = Geschwindigkeitskonstante des n-ten Prozesses

[C] = Konzentration des Schadstoffes

[P_n] = Abhängigkeit des n-ten Prozesses von den jeweils relevanten Umweltbedingungen, ausgedrückt als eine k_n kompartible Konzentration

Für eine vertrauenswürdige Voraussage des Verhaltens eines Schadstoffes nennt MILL, 1980, folgende Voraussetzungen:

1. Daten über chemisches Verhalten und relevante Beziehungen zur Umwelt müssen vorhanden sein. Dazu sind Testverfahren erforderlich, mit denen die kinetischen Daten erhalten werden, die für einen spezifischen Prozeß von Bedeutung sind, und für quantitative Beziehungen wie Gleichung (2) herangezogen werden können.

2. Über die Verhältnisse und Prozesse am betrachteten Ort müssen detaillierte Kenntnisse vorhanden sein, oder sich ermitteln lassen (Tabelle 1).
3. Es müssen Methoden entwickelt werden, um die einzelnen kinetischen Prozeßgleichungen so zu verknüpfen, daß Informationen über die Konzentrationen von Stoffen als Funktion von Ort und Zeit gegeben werden.

Tabelle 1: Umweltmedien und Prozesse. Aus: MILL, 1980

<u>Luft</u>	<u>Wasser</u>
Meteorologischer Transport Photolyse Oxidation Auswaschung	Sorption/Desorption Bio-Aufnahme Verflüchtigung Photolyse Hydrolyse Oxidation biochemischer Abbau
<u>Boden und Sedimente</u>	
Sorption/Desorption Bio-Aufnahme Oberflächenabfluß Verflüchtigung Versickerung chemische Transformationen biochemischer Abbau	Hydrolyse Oxidation Photolyse Reduktion

Im folgenden sollen von den in Tabelle 1 genannten Prozessen die Sorption/Desorption behandelt werden.

2.1. Sorptions- und Desorptionsvorgänge

Die meisten Untersuchungen über das Verhalten von organischen Stoffen an geeigneten Adsorbentien wurden an Böden durchgeführt. Die Ergebnisse müssen - mit der

nötigen Vorsicht - auf die generell ähnlich aufgebauten Gewässersedimente übertragen werden. Bei Sedimenten wurde überwiegend in Seen und im marinen Bereich gearbeitet; Untersuchungen über Fließgewässersedimente sind vergleichsweise rar.

2.1.1. Sorptionsmechanismen

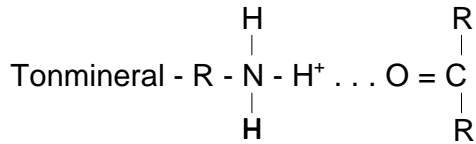
Die Anlagerung eines gelösten Stoffes (des Adsorbates) an der Grenzfläche von der Lösung zum Feststoff (der Adsorbent oder Sorbent, hier das Gewässersediment oder seine Bestandteile) wird als Adsorption oder Sorption bezeichnet. Gelegentlich wird noch Adsorption und Absorption unterschieden; bei letzterer wird das Sorbat nach erfolgter Adsorption ins Innere eines Sorbenten übernommen. Der Terminus Absorption wird vor allem für die Inkorporation in biologische Matrices verwandt. In dem Mischsubstrat Gewässersediment mit belebten und unbelebten Bestandteilen ist eine derartige Unterscheidung nicht sinnvoll, und im weiteren wird nur der Terminus Sorption und für den gegenläufigen Vorgang Desorption verwandt.

Grundsätzlich werden zwei Arten der Sorption unterschieden: die Chemisorption und die Physisorption, die in ihrer Bindungsenergie wesentlich differieren.

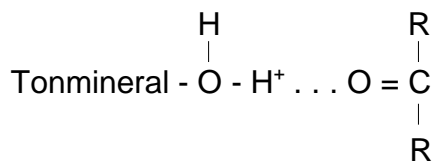
Die **Chemisorption** ist charakterisiert durch hohe Enthalpien von 60 bis 200 KJ/mol. Als Bindungsmechanismen kommen kationische, anionische und koordinative Bindungen sowie Kation-Dipol-Bindungen in Betracht. Die Desorption erfordert Aktivierungsenergien, die die Sorptionsenthalpien überschreiten. Steht diese Energie nicht zur Verfügung, ist die Bindung irreversibel.

Die Stärke von Ion-Dipol-Bindungen ist abhängig von der Ladung der Oberfläche und von der Stärke der Dipole des Sorbates (VOICE & WEBER, 1983). So können zwischen Metallkationen mit hoher Elektronenaffinität, z.B. Übergangsmetalle mit unaufgefüllten d-Orbitalen und polaren, organischen Molekülen mit elektronenliefernden Gruppen, Ion-Dipol-Bindungen entstehen (HUANG, 1980). Ion-Dipol-Kräfte hängen stark von der räumlichen Orientierung der Dipole ab. In wässriger Lösung steht die direkte Ion-Dipol-Beziehung in Konkurrenz zur starken Ion-Wasser-Wechselwirkung. MORTLAND, 1970, schreibt für "urea and amide type molecules", daß "usually little or none of these compounds will be adsorbed on clay minerals from a

2. die "organic-organic hydrogen bonding", bei der ein austauschbares organisches Kation, wie z.B. ein kationisches Tensid, ein geringer basisches Molekel direkt zu binden vermag



3. die Bindung des organischen Moleküls am Tonmineral-Sauerstoff oder -Hydroxyl



Die **Physisorption** ist viel schwächer als die Chemisorption, die Enthalpien liegen im Bereich von 4 bis 8 KJ/mol. Sie ist das Ergebnis der Wirkung Van der Waals'scher Kräfte, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dauernden oder zeitweiligen Dipol-Molekülen. Bei den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ziehen sich zwei gleichgerichtete, nebeneinander liegende Dipole elektrostatisch an. Die Anziehung zwischen zwei Punktladungen ist, vergleichbar mit zwei Magneten, stark von der räumlichen Orientierung der Dipole beeinflusst, und wird als Richteffekt bezeichnet. Die Kraft ist temperaturabhängig und nimmt mit der Distanz der Ladungen stark ab. Der Richteffekt gewinnt bei Molekeln mit großem Dipolmoment und sehr kleiner Polarisierbarkeit, wie z.B. einfachen Aldehyden und Ketonen, an Bedeutung (ALLINGER & al, 1980).

Die Wechselwirkungen zwischen Dipol und induziertem Dipol beruhen darauf, daß ein Dipolmolekel in einem polarisierbaren Molekel ein elektrisches Feld induzieren kann. Diese elektrostatische Kraft ist im Gegensatz zum Richteffekt unabhängig von der Orientierung und immer anziehend. Diese Wechselwirkung wird als Induktionseffekt bezeichnet. Sie gilt als temperaturabhängig. Die Bedeutung unter den Van der Waals'schen Kräften soll gering sein. Außer diesen elektrostatischen, zählen zu den Van der Waals Kräften die elektrokinetischen Wechselwirkungen, die LONDON - Dispersionskräfte. Die Theorie von LONDON, 1930, beschreibt die Existenz oszillierender, temporärer Dipol- und Quadrupolmomente durch resonant schwingende

Elektronenwolken: Atome und dipollose Molekeln sind wegen der ständigen Elektronenbewegung in jedem Augenblick elektrisch unsymmetrisch und haben Dipolmomente, die sich nur im zeitlichen und räumlichen Mittel aufheben. Jedes derartige Elektronensystem wirkt als fluktuierender Dipol polarisierend auf die Elektronensysteme seiner Nachbaratome oder -molekeln. Nähert sich also ein Molekül aus der Lösung der Oberfläche eines Feststoffes, kommt es durch die Wechselwirkungen der Elektronen zur Induzierung zusätzlicher Dipol- bzw. Quadrupolmomente, die sich so ordnen, daß ein optimaler energetischer Zustand entsteht; dadurch bilden sich an den Phasengrenzflächen Anziehungskräfte aus. Diese Wechselwirkung ist temperaturunabhängig und nicht absättigbar, sie addiert sich auf und nimmt mit größer werdendem Abstand der beiden Interagenten rasch ab. Je unpolarer das nichtionische Molekül ist, desto größer wird der Anteil dieses Dispersionseffektes.

Obwohl die Van der Waals'schen Kräfte sehr schwach sind, kommt es durch ihre additive Wirkung bei größeren Molekülen doch zu erheblicher Bindungsstärke. So werden beispielsweise bei Paraffinen mit Kettenlängen von 70 und mehr C-Atomen die Hauptvalenzkräfte übertroffen (STAAB, 1975). GREENLAND, 1965, nimmt an, daß Van der Waals'sche Kräfte bei langkettigen kationischen Tensiden den Sorptionsprozeß dominieren.

Bei der **hydrophoben Wechselwirkung** handelt es sich um keinen neuen Bindungstyp. Diese Wechselwirkung, von HAMAKER & THOMPSON, 1972, ausführlich beschrieben, beruht auf der Tendenz von nicht- oder leicht polaren Molekeln, aus wäßriger Lösung zu "entfliehen" und sich mittels Dispersionskräften an hydrophoben Bereichen des Sorbenten zu binden; dabei spielt die Struktur des Wassers eine wesentliche Rolle: Im flüssigen Zustand soll einerseits wie beim Eis ein H₂O-Molekül tetraedrisch über Wasserstoffbrücken mit vier weiteren H₂O-Molekülen verbunden sein; in den Zwischenräumen dieser lockeren Struktur sind andererseits ungeordnete, dichter gepackte H₂O-Agglomerate eingelagert. Werden hydrophobe Substanzen gelöst, ordnen sich mehr H₂O-Moleküle zur tetraedrischen Struktur und können die Stoffe in den entstehenden Zwischenräumen einlagern. Der Lösungsenthalpie steht eine durch höhere Strukturierung negative Entropie gegenüber. Werden die Moleküle aus dem Wasserverband "herausgequetscht" und über die Feststoffoberfläche verteilt, wird die Sorption thermodynamisch durch den Entropie-

gewinn begünstigt, wobei hydrophobe Anlagerungsplätze des Sorbenten bevorzugt werden.

MORTLAND, 1970, erwähnt einen zweiten, thermodynamischen Prozeß, der die Sorption, insbesondere großer Molekeln (Molekulargewicht > 200) begünstigt: für die Anlagerung eines Polymers müssen viele kleine Wassermolekeln desorbieren. Durch Zunahme der Bewegungsfreiheitsgrade der H₂O-Molekeln und allgemein der Transversalenergie kommt es zu einer thermodynamischen Begünstigung des Prozesses. GREENLAND, 1965, konnte einen solchen Entropieeffekt für die Anlagerung eines Glycerin-Polymers an Montmorillonit feststellen.

Als Reaktionspartner für hydrophobe Molekeln dienen hydrophobe Sedimentoberflächen wie Wachse, Fette, Harze, aliphatische Seitenketten von Humin- und Fulvinsäuren sowie Ligninderivate mit hohem Kohlenstoffgehalt und wenigen polaren Gruppen (WEED & WEBER, 1974). Die hydrophobe Sorption ist pH-unabhängig (WALKER & CRAWFORD, 1968 und HANCE, 1969) und steigt mit der Molekelgröße, einer abnehmenden Wasserlöslichkeit, dem Methylierungsgrad und dem Molekulargewicht des organischen Materialanteils (HUANG, 1980).

2.1.2. Sorptionskinetik

Das Sorptionsgleichgewicht von hydrophoben Verbindungen an Feststoffphasen stellt sich in den meisten Fällen schnell ein. Laboruntersuchungen an Böden und Sedimenten haben gezeigt, daß die Sorptionseinstellung zu 90 % in weniger als einer Stunde und oftmals innerhalb von Minuten verläuft (VOICE & WEBER, 1983, WIENBERG & al., 1987).

Versuche mit wäßrigen Lösungen flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) an verschiedenen Sedimentarten ergaben Gleichgewichtseinstellungen in weniger als 30 Minuten (MILDE & al., 1982). Andererseits fand WIRTH, 1985, daß die Sorption von Lindan an Na-Bentonit, einem smectitischen Tonmaterial, sehr langsam verläuft, und ein Gleichgewicht auch nach 20 Tagen nicht erreicht wurde.

Die Sorptionskinetik von PCB an aufweitbaren Smectiten wurde von DI TORO, HORIZEMPA und CASEY, 1982, aufgenommen: ein schnelles Erreichen eines Gleichgewichtszustandes wird innerhalb der ersten 15 Minuten erreicht, im Verlauf weiterer 2 Stunden steigt sie jedoch noch langsam weiter an. HAMAKER & THOMPSON, 1972, verweisen darauf, daß ein "steady state which can be mistaken for equilibrium" sehr schnell erreicht werden kann, wenn der Sorptions-prozeß langsam ablaufende Phasen enthält oder das Sorbens feinporöse Strukturen besitzt. Dieser "zweistufige" Mechanismus findet bei HUANG & LIAO, 1970 und KARICKHOFF, 1980, folgende Erklärung: Es wird angenommen, daß die Sorption an äußeren Partikeloberflächen schnell verläuft, während die Anlagerung von Molekeln an inneren Flächen bedeutend langsamer erfolgt. Dies gilt insbesondere, wenn der Ton in trockenem Zustand zugegeben wird, und die inneren Sorptionsplätze erst sehr langsam durch die Aufquellung des Tons zugänglich werden. Nach VOICE und WEBER, 1983, läuft die Kinetik der Desorption im Vergleich zur Sorption langsamer ab.

Die Reversibilität einer Sorption, also die Desorbierbarkeit von den Sedimentteilchen, hängt von der Stärke der Bindung zum Sorbenten ab. Die Molekeln, die über schwache physisorptive Kräfte assoziiert sind, gelten im allgemeinen als vollständig reversibel sorbiert. Jeder Gleichgewichtszustand muß sich damit sowohl durch Sorp-

tion als auch durch Desorption erreichen lassen; weichen beide Punkte voneinander ab, spricht man von einer Hysterese.

Hystereseerscheinungen entstehen z.B., wenn die Desorption langsamer als die Sorption verläuft. Das Gleichgewicht ist noch nicht erreicht, da noch vermehrte Anteile im Sorbens gebunden sind. Daneben kann es durch milieubedingte Veränderungen zu Verschiebungen des Sorptionsverhaltens von Stoffen kommen. Stärkere Bindungen in Richtung Chemisorption können sich ergeben (HAMAKER & THOMPSON, 1972), so daß "chemical bound residues" entstehen.

Eine Voraussage für das Reversibilitätsverhalten hydrophober Sorbate fällt schwer. Während sich die Sorption flüchtiger, aliphatischer CKW in Desorptionsversuchen an Gewässersedimenten als vollständig reversibel zeigte (HAUG, 1985), stellten DI TORO, HORZEMPA und CASEY, 1982, für Hexachlorbiphenyl signifikante irreversible Anteile an marinen Sedimenten fest. Über die ermittelten Verteilungskoeffizienten für die Sorption $K_{p(S)}$ und Desorption $K_{p(D)}$ wurde das irreversible Verhältnis über $K_{p(D)}/K_{p(S)}$ bestimmt. Die berechneten Werte lagen in Größenordnungen zwischen 1,4 und 3,4 und zeigten damit deutliche irreversible Anteile. WIRTH, 1985, kommt für Lindan an verschiedenen Tonmineralen ebenfalls zu nichtreversiblen Anteilen der Sorption.

2.1.3. Sorptionsmodelle

Bei Sorptionsuntersuchungen wird üblicherweise so vorgegangen, daß bekannte Feststoffmengen mit wäßrigen Lösungen der interessierenden Stoffe equilibriert werden. Jeweils der Anteil, der an den Feststoffen sorbiert vorliegt, und derjenige, der sich in Lösung befindet, wird unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt. Die Darstellung der Beziehung dieser beiden Fraktionen wird als Sorptionsisotherme bezeichnet. Mehrere mathematische Modelle beschreiben diese Beziehungen, keines ist jedoch generell anwendbar, da sie von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgehen (Tabelle 2).

Das **Langmuir-Modell** wurde ursprünglich zur Beschreibung des Verhaltens von Gasen an Feststoffen entwickelt, und geht davon aus, daß (1) die Sorptionsenergie konstant und unabhängig von der Oberflächenbedeckung ist, und (2) die Sorption nur an lokalisierbaren Sorptionsplätzen stattfindet, (3) keine Interaktionen zwischen sorbierten Molekülen wirken und (4) die höchstmögliche Sorption eine vollständige monomolekulare Belegung der Sorptionsplätze darstellt (LANGMUIR, 1918). Dementsprechend nähert sich die sorbierte Menge unter Gleichgewichtsbedingungen mit steigender Sorbatmenge asymptotisch einem Maximalwert. Die Langmuir-Isotherme ist besonders dann adäquat, wenn Ionenaustausch der vorherrschende Mechanismus ist, und die maximale Sorption durch die Austauschkapazität begrenzt ist, oder wenn sehr hohe Sorbatkonzentrationen in die Untersuchung einbezogen werden.

Bei Sorbatkonzentrationen bis zur halben Wasserlöslichkeit (bzw. etwa 30 mg/l) beschreibt jedoch in den meisten Fällen die **Freundlich-Isotherme** (FREUNDLICH, 1926) das Sorptionsverhalten besser. Es handelt sich dabei um ein rein empirisches Modell ohne theoretische Begründung. Der Term K_f kann allerdings als Maß für die Sorptionskapazität, $1/n$ als Hinweis für die Sorptionsintensität herangezogen werden (GRIFFIN & CHOU, 1981). In vielen Fällen ist $1/n$ etwa 1, und man erhält das Modell der **linearen Sorption** oder **konstanten Verteilung**. K_f wird dabei zum "linearen Verteilungskoeffizienten", K_p .

Als weitere Modelle sind in Tabelle 2 noch die BET-Isotherme und die Sorptionsberechnung nach GIBBS aufgeführt. BRUNAUER, EMMET & TELLER, 1938, erweiterten mit ihrem **BET-Modell** die Langmuir-Isotherme, indem auch mehrschichtige Sorption zugelassen wird; dabei kann eine weitere Schicht bereits aufgebaut werden, bevor die erste vollständig ist.

Die **GIBBS-Isotherme** geht von der Beobachtung aus, daß viele Stoffe die Spannung der Wasseroberfläche durch Anreicherung an den Grenzflächen reduzieren, und damit die Grenzflächen vergrößern. Das Modell nach GIBBS, 1878, erfordert exakte Messungen der Oberflächenspannung und ist für die Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten schwer anwendbar.

Tabelle 2: Isothermen für die Sorption organischer Substanzen an Feststoffphasen

Art der Isotherme	Gleichung
LANGMUIR, 1918	$q_e = \frac{Q \cdot b C_e}{1 + b C_e}$
in linearisierter Form	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q}$
FREUNDLICH, 1926	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$
lineare Sorption:	$q_e = K_p \cdot C_e$
BET, 1938	$\frac{C_e}{(C_s - C_e) q_e} = \frac{1}{BQ} + \frac{B-1}{BQ} \cdot \frac{C_e}{C_s}$
GIBBS, 1878	$\Gamma_i = - \frac{a_i}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da_i}$

- C_e Konzentration der organischen Substanz in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen
- q_e am Feststoff sorbierter Anteil
- Q° maximal mögliche Sorption (vollständige, monomolekulare Belegung; bei der BET-Isotherme ist eine Sorption in mehreren Schichten möglich)
- b Sorptionskoeffizient; Ausdruck für Sorptionsenthalpie
- $K_f, 1/n$ empirische Konstanten
- K_p linearer Verteilungskoeffizient
- C_s Konzentration der gesättigten Lösung
- B Konstante, Ausdruck für die Sorptionsenergie
- Γ_i "surface excess", grenzflächengebundener Anteil des Sorbates
- a_i Aktivität des Sorbates i
- τ Oberflächenspannung
- R Gaskonstante
- T absolute Temperatur

2.2. Gewässersedimente als Sorbenten

2.2.1. Korngrößenverteilung

Einen wesentlichen Einfluß auf die Sorption organischer Substanzen an Gewässersedimenten hat die Korngrößenverteilung. Dies ist für Schwermetalle seit längerem bekannt; bereits 1964 wies DE GROOT auf den Zusammenhang zwischen dem Anteil der Sedimentfraktion < 6 µm und den Schwermetallgehalten in der Gesamtprobe hin. Korngrößeneffekte werden ausführlich von FÖRSTNER und WITTMANN, 1983, behandelt. Bei unpolaren, organischen Spurenstoffen (Kohlenwasserstoffe, PAH, HCB und PCB) stellte HELLMANN, 1983, ebenfalls die höchsten Konzentrationen im feinkörnigsten Anteil fest: sie finden sich überwiegend in der Fraktion < 20 µm. Der Gehalt in der Fraktion 20 - 60 µm war im allgemeinen kleiner als 5 %, in der Fraktion 60 - 200 µm kleiner als 1 %. Diese Ergebnisse ließen sich nur bei Naßsiegung im Ultraschallbad erzielen, bei Trockensiegung war kein Konzentrationsunterschied nachzuweisen.

Tabelle 3: Paraquat-Verteilung in verschiedenen Korngrößenfraktionen eines Gewässersediments (Georgia localstream I) (Gewicht der Gesamtprobe: 1000 g; K_p^i : Verteilungskoeffizient berechnet aus der Langmuir-Isotherme; KAK: Kationenaustauschkapazität). Aus: KARRICKHOFF & BROWN, 1978.

Fraktion	µm Korngröße	K_p^i (median)	mg Total Paraquat	ppm Sediment Paraquat- konz.	Paraquat in % der KAK
Sand		400	0,8	1	0,26
Sand	> 64	530	0,8	1	0,26
Grubschluff	64 - 20	25 000	0,9	21	0,35
Mittelschluff	20 - 5	35 000	1,7	52	0,69
Feinschluff	5 - 2	250 000	4,6	330	3,3
grober Ton	2 - 0,2	750 000	13,6	1 000	4,6
mittlerer Ton	0,2- 0,08	750 000	0,4	760	4,6
feiner ton	< 0,08	750 000	0,06	150	4,6

Untersuchungen von KARICKHOFF und BROWN, 1978, mit dem hochsorptiven kationischen Herbizid Paraquat zeigten ähnliche Korngrößeneffekte. Nach Tabelle 3 ist der größte Anteil in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ zu finden. Ebenso nimmt der Verteilungskoeffizient mit abnehmender Teilchengröße stark zu.

Die Korngrößeneffekte zeigen, daß vor allem die **kolloidalen Bestandteile** der Sedimente die Wechselwirkungen zwischen dem Sorbenten und den organischen Molekülen bestimmt; besondere Bedeutung haben Tonpartikel, die organische Substanz des Sediments, und daneben kristalline und amorphe Oxide und Hydroxide des Siliziums, Eisen und Aluminiums.

2.2.2. Tonminerale, Oxide und Hydroxide

Das Verhalten der Tonminerale wird vor allem durch die negativen Schichtladungen, Aufweitbarkeit und Oberfläche, Art der Zwischenschichtkationen und die Austauschkapazität bestimmt. Dementsprechend sind starke Wechselwirkungen mit ionischen und stark polaren organischen Stoffen zu erwarten, am stärksten, wie bei den Schwermetallen, wenn sie als Kationen vorliegen. Daneben treten an den seitlichen Bruchstellen der Tonplättchen positive Ladungen auf, so daß auch eine schwächere, pH-abhängige Anionenaustauschkapazität vorliegt; dies erklärt zum Teil die Sorption organischer Säuren an Tonteilchen. Sowohl das Verhalten der Tonminerale, als auch der Sorbatmoleküle wird vom pH bestimmt: mit abnehmendem pH und zunehmender Protonierung der Tonoberflächen werden Anionen und Säuren besser gebunden. Derjenige pH, bei dem die Anzahl negativer und positiver Ladungen gleich und die Nettoladung somit 0 wird, bezeichnet man als Ladungsnullpunkt bzw. isoelektrischen Punkt. Dieser liegt für die Tonminerale der Gewässersedimente recht niedrig und wird unter Umweltbedingungen kaum unterschritten (STUMM & MORGAN, 1970, und SOMASUNDARAMA & AGAR, 1967) (Tabelle 4). Für einige amorphe und kristalline **Oxide und Hydroxide** von Silizium, Eisen und Aluminium liegt der Ladungsnullpunkt dagegen im neutralen oder basischen Bereich. Nach WHITE, 1976, kommen sie als separate Phasen oder als "Coatings" an den Oberflächen von Schichtsilikaten vor. Sie sind sehr verbreitet, werden aber oft wenig beachtet. Einige der kristallinen Substanzen besitzen eine geringe Oberfläche, während z.B. die des

amorphen Allophans sehr groß (500 m²/g) und positiv geladen ist. Daher ist zu erwarten, daß diese Gruppe von Sorbenten wichtige Interaktionspartner für saure und anionische Substanzen darstellen.

Tabelle 4: Ladungsnulldunkte verbreiteter Sorbenten in Gewässersedimenten. Aus: STUMM & MORGAN, 1970; Calcit-Werte aus SOMASUNDARAM & AGAR, 1967

Material	Ladungsnulldpunkt
α -Al ₂ O ₃	9,1
α -Al(OH) ₃	5,0
γ -Fe ₂ O ₃	6,7
Fe(OH) ₃ ; amorph	8,5
MnO ₂	2 - 4,5
SiO ₂	2,0
Kaolinit	4,6
Montmorillonit	2,5
Calcit	8 - 9,5

2.2.3. Organisches Material

Der "master factor" für Sediment-Wasser-Gleichgewichte ist der Gehalt an organischem Material. Die Huminstoffe machen den größten und wichtigsten Anteil aus. Nach REUTER und PERDUE, 1977, bestehen im limnischen Bereich etwa 60 - 80 % der gelösten organischen Substanz aus Huminstoffen, extrem heterogenen Polymeren mit variablen Molekulgewichten (1 000 bis 1 000 000). Beim Huminstoffmolekül unterscheidet man zwischen hochgradig verknüpften Kernbereichen mit hohem aromatischen Anteil und Randbereichen aus Aminosäuren, Peptiden, Kohlehydraten und deren Umwandlungsprodukten. Beide Strukturen sind über eine Vielzahl funktionaler Gruppen miteinander verbunden.

Das Sorptionsverhalten des organischen Materials wird geprägt

1. durch die große Oberfläche der Huminstoffe. GAPON, 1947, gibt für Huminstoffe aus Böden etwa 1900 m²/g an, dies ist mehr als das Doppelte eines vollständig aufgeweiteten Montmorillonits;

2. durch die hohe Kationenaustauschkapazität (170 bis 590 meq/100g: MARSHALL, 1964) und daneben auch durch ein erhebliches Vermögen zum Anionenaustausch, z.B. für organische Säuren wie 2,4-D oder 2,4,5-T (WERSHAW & al., 1969, und HAQUE, 1975);

3. durch zahlreiche hydrophobe Sorptionsplätze für schwach oder nicht polare organische Moleküle.

Die überragende Bedeutung des organischen Materials wurde von LAMBERT, 1965, 1966, 1967 und 1968, durch die Untersuchung zahlreicher Böden und Sedimente gezeigt. Er definierte einen auf das organische Material (K_{om}) bzw. auf den organischen Kohlenstoff (K_{oc}) normierten, linearen Verteilungskoeffizienten:

$$K_{om} = \frac{K_p}{f_{om}} \quad K_{oc} = \frac{K_p}{f_{oc}}$$

(f_{om} bzw. f_{oc} : Anteil des organischen Materials bzw. des organischen Kohlenstoffes am Sediment). Diese Verteilungskoeffizienten waren für viele Substanzen und einen weiten Bereich von f -Werten recht konstant; Abweichungen überschritten in der Regel nicht den Faktor 2, Differenzen, wie sie methodisch bedingt auch zwischen verschiedenen Bearbeitern auftreten (Abb. 1). Im Gegensatz dazu finden sich in der neueren Literatur einige Einschränkungen. Bei sehr niedrigen f_{oc} -Werten scheint nach HASSET, 1981, die Sorption von α -Naphthol vor allem von der Tonfraktion abhängig zu sein. Erst wenn das Verhältnis % oc-Gehalt/% Montmorillonit-Gehalt einen Wert von 0,1 überschritt, konnte er eine Korrelation zwischen Sorption und organischem Kohlenstoffgehalt angeben. Nach SHIN & al., 1970 nimmt die Sorption von DDT zu, und nicht ab, wenn man den organischen Anteil des Bodens teilweise entfernt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt PIERCE & al., 1974; er folgert, daß von dem gesamten organischen Material die unlösliche Huminstofffraktion (die nur unter

extrem oxidierenden Bedingungen zu entfernt werden kann) die höchste Bedeutung hat. WILKEN & WIRTH, 1985, bestimmten für Torf, Klärschlamm und Elbeschwebstoffe bei Hexachlorbenzol K_{oc} -Werte zwischen 39 000 und 87 000, während sie bei den Tonen Kaolinit, Illit und Na-Bentonit mit oc-Anteilen von nur 0,18 bis 1,13 % weit darüber (100 000 bis 250 000) lagen. WIENBERG & al., 1985, fand bei einer Reihe von natürlichen Tonen (oc-Gehalte von 0,0 bis 0,86 %) keinerlei Einfluß des organischen Materials auf die Sorption von HCB, Parathion, Toluol und 2,4-D. Eine mögliche Erklärung liefert STEVENSON, 1972: in natürlichen, oc-reichen Sedimenten liegen die Tone überwiegend als **Organo-Ton-Komplexe** mit organischen Coatings an äußeren und z.T. auch an inneren Oberflächen vor. Das Sorptionsverhalten dieser Komplexe wird ausschließlich von der organischen Substanz bestimmt, der Einfluß der Tonminerale ist "maskiert". Unterschreitet der f_{oc} jedoch etwa 1 - 2 % bei gleichzeitig hohem Tonanteil, wird die Sorption durch die Tonoberflächen bestimmt, die keine "coatings" tragen.

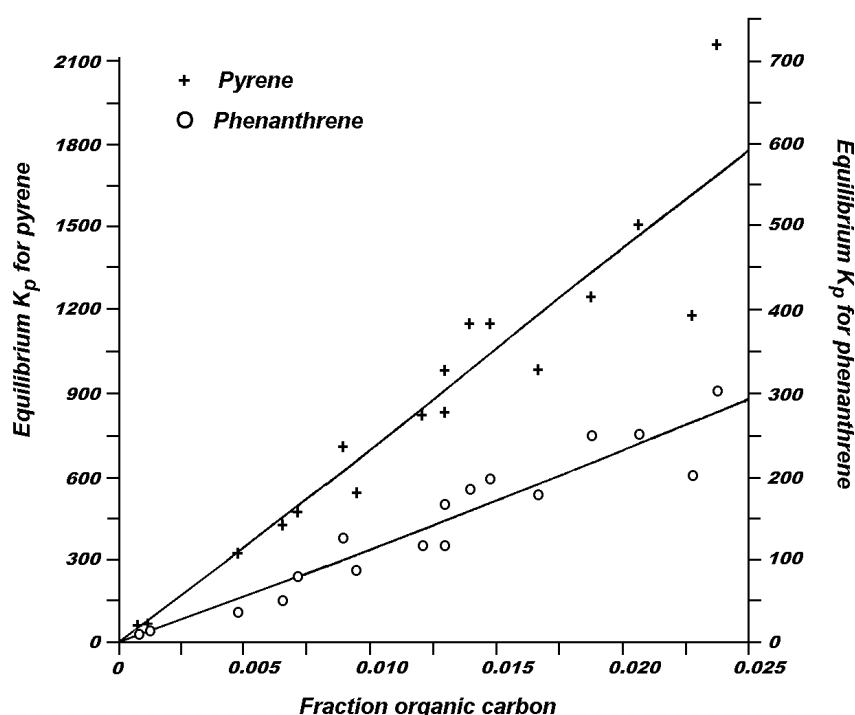


Abbildung 1: Einfluß des Gehalts an organischem Material auf die Sorption hydrophober organischer Schadstoffe, dargestellt am Beispiel von Pyren und Phenanthren (Aus: KARICKHOFF, 1981)

2.3. Organische Moleküle als Sorbate

Die Sorptionseigenschaften der organischen Sorbatmoleküle werden nach BAILEY & WHITE, 1970, von folgenden Eigenschaften gesteuert: chemisches Verhalten, Konfiguration und Konstitution, Azidität und Basizität (ausgedrückt als der jeweilige pK_a bzw. pK_b), Ladungsverteilung, Wasserlöslichkeit, Polarität, Polarisierbarkeit und Molekülgröße.

2.3.1. Chemisches Verhalten

Das chemische Verhalten des Sorbates ist bestimmt durch die Art, Anordnung und Zahl der Substituenten, funktionellen Gruppen und ungesättigten Bindungen im Molekül. Die funktionellen Gruppen bestimmen, ob eine Substanz sauer oder basisch reagiert, oder einen amphoteren Charakter besitzt. Von ihnen ist es abhängig, ob Wasserstoffbrücken oder koordinative Bindungen - chelatartige Bindungen mit Übergangsmetallen - gebildet werden. Von der Art und Anordnung der Substituenten werden diese Eigenschaften verstärkt oder abgeschwächt. Der aromatische Charakter einer Verbindung beeinflusst die Sorbateigenschaften durch die Ausbildung unterschiedlicher Resonanzstrukturen. Die molekulare Konfiguration bestimmt die Orientierung der Moleküle an äußeren und inneren Sorbentoberflächen, insbesondere zu den Kraftfeldern der Tonoberflächen. Sterische Anordnungen bestimmen mit, wie H-Brückenfähige funktionelle Gruppen mit silikatischen Oberflächen in Wechselwirkung treten.

2.3.2. Azidität und Basizität

Da es sich bei den sorptionsaktivsten Bestandteilen der Gewässersedimente um vorwiegend geladene Kolloidteilchen handelt, ist zu erwarten, daß besonders starke Wechselwirkungen mit ebenfalls geladenen Sorbatmolekülen zu beobachten sind. Dabei spielen für die Sorbatmoleküle ihre Säuren- bzw. Basenstärke, ausgedrückt als ihr jeweiliger pK_a bzw. pK_b , die entscheidende Rolle.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt die Dissoziationskonstante der Säuren, K_a :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Entsprechend wird für die konjugierte Säure einer Base, H^+B , die Dissoziationskonstante K_a berechnet:

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[H^+B]}$$

Analog zum pH wird der pK_a als negativer, dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstanten einer Säure definiert. Wenn der pK_a einer Säure oder Base gleich dem pH der Lösung ist, liegen 50 % der Moleküle ionisiert vor. Die Abbildung 2 (aus GREEN, 1974) verdeutlicht die pH-Abhängigkeit der Dissoziation am Beispiel zweier Pestizide, der Base Prometron und der Säure Dinoseb. Der pK_a beträgt 4,28 bzw. 4,40. Es zeigt sich, daß bei der Base mit Abnahme des pH durch zunehmende Protonierung der Anteil der ionischen Form ansteigt; umgekehrt steigt bei der Säure der Anteil undissoziierter Moleküle.

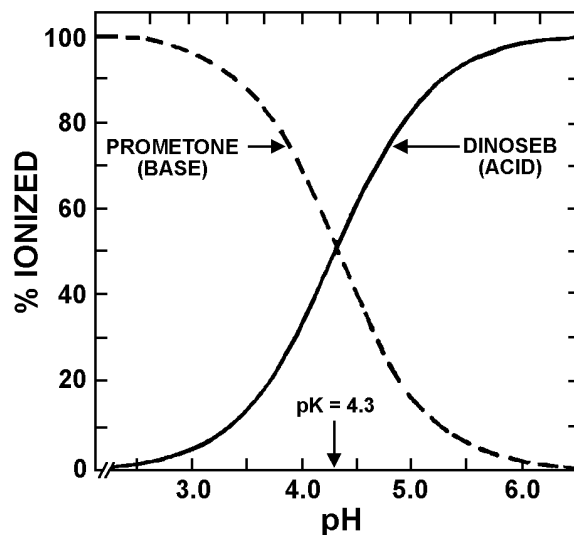


Abbildung 2: Ionisierung von Prometron und Dinoseb in Abhängigkeit vom pH (aus: GREEN, 1974)

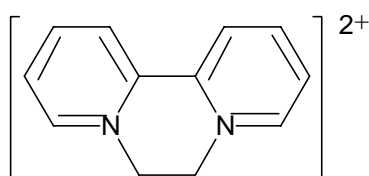
Am Beispiel von Prometron und Dinoseb soll der Einfluß von Ladungsnullpunkt, pK_a und pH näher erklärt werden. Dazu soll angenommen werden, daß der Ladungsnullpunkt des Sediments unterhalb des pK_a liege, also zum Beispiel bei pH 2. Dann lassen sich folgende pH-Bereiche abgrenzen: Bei der **Base** Prometron liegen oberhalb von pH 4,3 die Moleküle zunehmend ungeladen vor; die Sorption erfolgt auf Grund der schwachen Van der Waals'schen Kräfte. Unterhalb von pH 4,3 können die zunehmend protonierten Moleküle sehr stark durch Coulomb'sche Bindung sorbiert werden. Mit weiter sinkendem pH konkurriert die Base jedoch mit den Hydroniumionen und wird unterhalb des Ladungsnullpunktes von ihnen verdrängt.

Bei der **Säure** Dinoseb wird oberhalb des pK_a wegen der gleichen (negativen) Ladung von Sorbent und Sorbat keine Sorption oder sogar negative Sorption (die Sorbatkonzentration in der Doppelschicht ist niedriger als in der Lösung) zu finden sein. Allenfalls in Fällen hoher Anionenaustauschkapazität (z.B. bei Allophanreichen Böden) ist eine gewisse Sorption feststellbar. Unterhalb des pK_a - die Säure liegt zunehmend undissoziiert vor - wird sie durch polarisierte Ladungen (H-Brückenbindung) und Van der Waals'sche Kräfte gebunden. Am höchsten ist das Sorptionspotential, wenn auch der Sorbent ungeladen ist, also im Bereich des Ladungsnullpunktes. Im darunter liegendem pH-Bereich müssen die ungeladenen Säuremoleküle mit Anionen aus der Lösung um Sorptionsplätze konkurrieren. Es zeigt sich also, daß sich sowohl die organischen Säuren als auch die Basen auf Grund unterschiedlicher Mechanismen pH-abhängig gleichsinnig verhalten. Dies wird auch von zahlreichen Autoren bestätigt. Beobachtete Abweichungen sind nach WEBER, 1972, durch zusätzlich wirkende Einflußgrößen wie Löslichkeit, Polarität, Molekülgröße oder sterische Verhältnisse zu erklären.

Eng mit den Ladungsverhältnissen und dem pH verknüpft ist die **Kationenaustauschkapazität**. Sie nimmt mit abnehmendem pH ebenfalls ab, bei den Huminstoffen wesentlich stärker als bei den Tonteilchen. HELLING & al., 1964, bestimmten die Austauschkapazität der Tonfraktion und der organischen Substanz an 60 Böden Wisconsins. Der (lineare) Anstieg der Austauschkapazität der organischen Substanz betrug zwischen pH 2,5 und 8 nahezu 50 mval/100 g pro pH-Schritt. Soweit Kationenaustausch der wirksame Sorptionsmechanismus ist, ist die stärkste Sorption in einem pH-Bereich zu erwarten, bei dem einerseits genügend protonierte Sorbatmo-

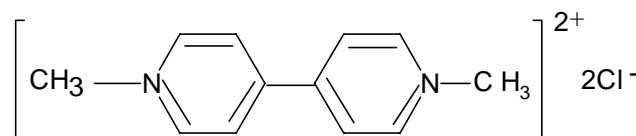
leküle vorhanden sind, andererseits noch ausreichend viele Austauschplätze zur Verfügung stehen. Ist die Austauschkapazität der sorptionsbegrenzende Faktor, so wird ein relativ scharf abgegrenztes Sorptionsmaximum in der Nähe des pK_a -Wertes erwartet. Stehen dagegen Austauschplätze im Überschuß zur Verfügung, wird sich dieses Maximum auf einen breiten Bereich zwischen Ladungsnullpunkt und pK_a erstrecken.

Kationische Substanzen.- Einige quarternäre Ammoniumverbindungen sind starke Basen und im Wasser vollständig ionisiert. Am besten untersucht sind die beiden Bipyridylium-Herbizide Paraquat und Diquat, die divalente Kationen bilden:



Diquat

$2Br^-$



$2Cl^-$

Paraquat

Zusammenfassende Darstellungen über ihr Verhalten an Böden und Sedimenten finden sich bei HAYES & al., 1975, BURNS & HAYES, 1974, sowie KHAN, 1974. Sie werden unter anderem wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit zur chemischen Entkrautung von Gräben und Bächen eingesetzt. Als divalente Kationen werden sie an Tonen sehr stark entsprechend der Kationenaustauschkapazität sorbiert. Die Bindung ist auf Grund der Molekülgröße und zusätzlich wirkender Van der Waals'scher Kräfte besonders fest an inneren Tonoberflächen; die Paraquat/Tonmineral-Wechselwirkungen sind so stark, daß beim Montmorillonit die Zwischenschichten bis auf die Molekülgröße des Sorbats kollabieren und das Hydratationswasser aus den Zwischenschichten entweicht. Die so gebundenen Moleküle sind auch durch konzentrierte Lösungen anorganischer Austauschkationen kaum Maße rücktauschbar, lediglich von den Außenflächen von Tonteilchen läßt sich Paraquat durch eine konzentrierte Ammoniumchloridlösung entfernen. Auch an das organische Material der Böden und Sedimenten werden Paraquat und Diquat durch Kationenaustausch stark gebunden. TUCKER & al., 1967, unterscheiden bei Paraquat und Diquat zwei Bindungsformen: mit Ammoniumchlorid austauschbare (loosely bound) und fest gebundene Substanz. Letztere läßt sich erst durch mehrstündiges Kochen mit 18 N H_2SO_4

am Rückfluß gewinnen. Die lose gebundene Fraktion ist offenbar überwiegend identisch mit dem huminstoffgebundenen Anteil.

2.3.3. Wasserlöslichkeit

BRIGGS, 1981, betrachtet die Wasserlöslichkeit als "Verteilung zwischen sich selbst und Wasser", und verbindet sie mit anderen Verteilungskoeffizienten wie dem K_{oc} und dem K_{ow} über die Beziehung nach COLLANDER, 1950

$$\log K_1 = a \log K_2 + b \quad (1)$$

und erhält dabei für **nicht ionische Stoffe** die Beziehung

$$\log K_{om} = 0,9 - 0,52 \log WS \quad (2)$$

(WS = Wasserlöslichkeit in mol/l). Diese Beziehung steht in guter Übereinstimmung mit der empirischen Gleichung von CHIOU et al., 1979:

$$\log K_{om} = 0,74 - 0,55 \log WS \quad (3)$$

BRIGGS, 1981, führt in seine Gleichung noch das Korrekturglied $0,01 T_m - 0,25$ für die Energie ein, die nötig ist, um bei festen Sorbaten die Kristallstruktur aufzubrechen, wobei T_m der Schmelzpunkt, angegeben in °C, ist. Die von ihm angegebene empirische Berechnung lautet:

$$\log K_{om} = 0,8 - 0,51 \log WS + (0,01 T_m - 0,25) \quad (4)$$

KENAGA und GORING, 1979, berechneten aus einer großen Zahl von Literaturdaten folgende Beziehung:

$$\log K_{oc} = 3,64 - 0,55 \log WS \quad (5)$$

wobei die Wasserlöslichkeit in mg/l eingesetzt wurde. Berechnet man nun $K_{oc} = 1,724 K_{om}$, und geht von einem mittleren Molekulargewicht von 200 für die geprüften Sorbate aus, läßt sich die Gleichung (5) umrechnen zu:

$$\log K_{om} = 1,13 - 0,55 \log WS \quad (6)$$

was noch in guter Übereinstimmung mit der Gleichung (2) steht.

SMITH und BOMBERGER, 1979, haben eigene, sowie Daten von KARICKHOFF et al., 1979, KENAGA und GORING, 1979, zusammengefaßt (Abb.3).

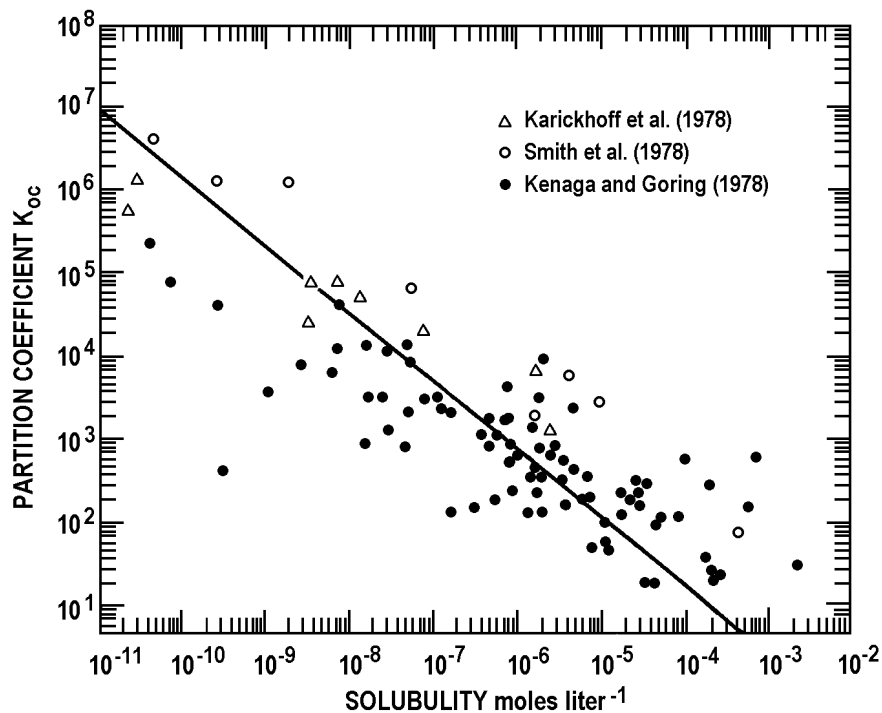


Abbildung 3: Auf den organischen Kohlenstoff bezogene Verteilungskoeffizienten Boden/ bzw. Sediment/Wasser, K_{oc} , für verschiedene organische Substanzen in Abhängigkeit von ihrer Wasserlöslichkeit (SMITH und BOMBERGER, 1979, entnommen bei Mill, 1980)

Ausgehend von der Wasserlöslichkeit können die Verteilungskoeffizienten für die meisten **unpolaren** Chemikalien mit einer Genauigkeit von etwa ein bis zwei

Zehnerpotenzen vorausgesagt werden, allerdings gelegentlich mit erheblichen Abweichungen. So finden sich in der Abbildung 3 zwei Stoffe mit gleichem Verteilungskoeffizienten (ca. $5 \cdot 10^2$), die sich in ihrer Wasserlöslichkeit um mehr als 6 Zehnerpotenzen unterscheiden. Solche Unterschiede weisen darauf hin, daß hier offensichtlich sehr unterschiedliche Stoffe erfaßt wurden. BAILEY und WHITE, 1970, zeigten ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Sorption von der Wasserlöslichkeit, beschränkten dies jedoch jeweils auf einzelne Stoffklassen. Dabei ergeben die nicht ionischen unpolaren Substanzen ganz allgemein gute inverse Sorptions-Wasserlöslichkeitsbeziehungen. Bei den polaren, nicht ionischen Stoffen sind die Literaturdaten widersprüchlich. So fanden zahlreiche Bearbeiter bei der Gruppe der Phenylharnstoffherbizide ebenfalls eine inverse Sorptions-Wasserlöslichkeitsbeziehung, während BAILY und WHITE, 1970, eine direkte Abhängigkeit nachwiesen. HANCE, 1965, wiederum konnte keinerlei Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen finden. WARD und UPCHURCH, 1965, untersuchten 52 strukturell ähnliche N-Phenylcarbamate, Acetanilide und Aniline an Modelladsorbentien. Eine statistische Analyse zeigte steigende Sorption mit sinkender Wasserlöslichkeit, jedoch nur 60 % der Variation wurde durch die Löslichkeit bestimmt. Die übrigen 40 % bezogen die Autoren auf solche Faktoren wie spezifische sterische oder elektronische Unterschiede im Molekulaufbau.

Bei **ionischen Sorbaten** spielt die Ladung, der pK_a und der pH eine weit wichtigere Rolle als die Wasserlöslichkeit, und eindeutige Beziehungen sind bei ihnen selten. Wasser ist ein gutes Lösungsmittel für diese Stoffklassen; so ist Paraquat, wie oben berichtet, sehr gut wasserlöslich, wird aber auf Grund seiner Ladung im starken Maße vom Sediment sorbiert. Sorption ist also das "Netto-Resultat" der Sorbat-Wasser, Sorbat-Sediment und Wasser-Sediment Wechselbeziehungen. Die relativen Anteile aller Komponenten des Systems sind also mehr zu beachten als allein solche Größen wie die Wasserlöslichkeit.

2.3.4. Molekülgröße: der Parachor

BRIGGS, 1981, beschreibt eine "Loch Theorie der Löslichkeit"; sie geht davon aus, daß die Moleküle in das Lösungsmittel ein Loch machen müssen, sollen sie in Lösung gehen. Je größer das Molekül, desto größer auch das Loch, und desto geringer die Wasserlöslichkeit, solange nicht Wasserstoffbrückenbindungen oder andere Lösungsmittel-Substanz-Wechselwirkungen dominieren. Als Maß für die Molekülgröße wählte LAMBERT, 1966, den Parachor. SUGDEN, 1929, definierte den Parachor einer organischen Substanz mit dem Ziel, einen Ausdruck für das Volumen eines Moleküls zu erhalten, der, anders als das Molvolumen, unabhängig von äußeren Bedingungen wie Druck und Temperatur ist. Dazu verknüpfte er das Molvolumen V einer flüssigen Substanz mit ihrer Oberflächenspannung:

$$V = \frac{M}{D} \quad ; \quad P = \frac{M}{D-d} \gamma^{1/4}$$

Dabei ist P der Parachor, M das Molekulargewicht, D und d die Dichten des flüssigen und des gasförmigen Stoffes bei beliebiger, aber gleicher Temperatur und γ die Oberflächenspannung bei der gegebenen Temperatur. Da in der Regel d viel kleiner als D ist, kann vereinfacht werden zu:

$$P = V \gamma^{1/4}.$$

LAMBERT, 1966, zeigte, daß bei einer Reihe von Herbiziden eine gute, lineare Abhängigkeit des $\log K_{om}$ vom Parachor besteht. BRIGGS, 1981, fand dagegen, daß diese Beziehung für andere Stoffe nicht zutrifft. HANCE, 1969, nahm an, daß eine direkte Beziehung zum Parachor nur für solche Stoffe gilt, die nicht dissoziiierbar sind, und auch keine Wasserstoffbrücken ausbilden. Er führte ein Korrekturglied N ein, wobei N die Anzahl möglicher H-Brücken angibt. Seine empirische Formel lautet:

$$\log K_{om} = 0,0067 (P - 45 N) - 0,65 \quad (1)$$

BRIGGS, 1981, wies für 38 Stoffe (Aniline, Anilide, Nitrobenzole, verschiedene Phenylharnstoffe und Alkylphenylcarbamate) bei folgendem empirischen Ansatz eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit Einzelmessungen nach:

$$\log K_{om} = 0,0062 (P - 100n) + 0,58 \quad (2)$$

Dabei ist $n = 1$ für jedes nicht an einen aromatischen Ring gebundene oder konjugierte O-Atom (aber einschließlich des Äthersauerstoffs bei Phenoxyverbindungen), 1 für jedes einfach gebundene N, 1 für jeden heterozyklischen aromatischen Ring und 0,25 für jedes an ein gesättigtes C-Atom gebundenes Halogen. Da der Parachor additiv die Eigenschaften der Molekülbestandteile wiedergibt, wird er in vereinfachter Form berechnet. Dabei werden den Atomen und Mehrfachbindungen folgende Zahlenwerte zugeordnet und summiert:

C = 9; O = 20; H = 15; N = 17,5; P = 40; S = 49; F = 26; Cl = 55; Br = 68; Doppelbindung = 18; Dreifachbindung = 40.

2.3.5. Der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

Ein anderer Weg, sorptionsbestimmende chemische Eigenschaften mit einem einfachen Zahlenwert zu charakterisieren, wurde von LEO und HANSCH, 1971, beschrieben: um die sogenannte hydrophil-hydrophobe Balance eines Stoffes zu bestimmen, wird seine Verteilung zwischen Wasser und einer nicht mischbaren organischen Phase gemessen. Als besonders geeignet erwies sich dabei n-Oktanol. Verteilungskoeffizienten n-Oktanol/Wasser K_{ow} liegen inzwischen in großer Zahl vor, und wurden von HANSCH und LEO, 1979, in einer Übersichtsarbeit zusammengetragen.

BRIGGS, 1973, stellte an 30 Chemikalien fest, daß folgende empirische Beziehung hergestellt werden konnte:

$$\log K_{om} = 0,52 \log K_{ow} + 0,62 \quad (1)$$

Eine neuere Arbeit des gleichen Autors (BRIGGS, 1981) bestätigt diese Beziehung. In der Tabelle 5 sind die entsprechenden empirischen Gleichungen für 13 einzelne Stoffklassen angegeben.

Tabelle 5: Beziehungen zwischen den Verteilungskoeffizienten Boden/Wasser bzw. Sediment/Wasser (bezogen auf das organische Material), K_{om} , und den entsprechenden Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, K_{ow} , für 13 einzelne Stoffklassen. Aus: BRIGGS, 1981.

$\log K_{om} = a \log K_{ow} + b$					
chemical group	a	b	n	r	range, $\log K_{ow}$
anilines	0.48	0.80	8	0.94	0.90 - 2.78
anilides	0.52	0.62	14	0.86	1.16 - 2.54
nitrobenzenes	0.45	0.93	6	0.98	1.37 - 3.25
dimethylphenylureas	0.53	0.57	14	0.94	0.96 - 2.92
methylmethoxyphenylureas	0.92	-0.44	4	0.97	2.30 - 3.09
methylphenylureas	0.59	0.42	5	0.97	1.17 - 2.94
cycloalkylphenylureas	0.40	0.77	4	0.86	1.65 - 2.95
phenylureas	0.57	0.68	15	0.95	0.80 - 2.80
N-phenylcarbamates	0.48	0.59	8	0.84	1.76 - 3.80
N-alkylcarbamates	0.50	0.62	5	0.99	-0.57 - 2.92
organophosphates	0.58	0.32	7	0.97	0.79 - 4.26
halogenated compounds	0.54	0.76	10	0.96	1.11 - 7.4
remaining compounds	0.57	0.60	5	0.99	1.46 - 3.82
all compounds	0.53	0.64	105	0.95	-0.57 - 7.4

Die Werte weichen nur wenig von Gleichung (1) ab (mit Ausnahme von Methylmethoxyphenylharnstoff). Eine ähnliche Abhängigkeit fanden SCHWARZENBACH et al., 1981, für eine weite Spanne von $\log K_{ow}$ -Werten:

$$\log K_{oc} = 0,72 \log K_{ow} + 0,49 \quad (2)$$

Diese beiden Beziehungen, und die von KARICKHOFF et al., 1979,

$$\log K_{oc} = 1 \log K_{ow} - 0,21 \quad (3)$$

unterscheiden sich vor allem im oberen K_{ow} -Bereich.

2.4. Sorbateigenschaften der Stoffe dieser Studie

2.4.1. Flüchtige Haloalkane und -alkene

Bei den flüchtigen Haloalkanen und -alkenen sind nur geringe Wechselwirkungen mit Schwebstoff- und Sedimentoberflächen zu erwarten. So führt im Fall von z.B. Chlor-methan sein hoher Dampfdruck, die niedrige Wasserlöslichkeit und der niedrige Oktanol/ Wasser-Verteilungskoeffizient vor allem zu einem schnellen Austrag aus dem aquatischen System in die Luft. Allerdings sollen nach McCONNEL et al., 1975, Sedimente mit viel organischem Detritus eine relativ hohe Sorptionskapazität besitzen.

Verteilungsgleichgewichte wurden von einigen Autoren für diese Stoffklasse zwischen Böden und Wasser gemessen. CHIOU, PETERS und FREED, 1979, stellten für eine Reihe dieser Stoffe an einem schwach humosen, schluffigen Lehm lineare Sorption fest mit einer gut absicherbaren Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten organischer Bodenanteil/Wasser und dem Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten bzw. der Wasserlöslichkeit (Abbildung 4 und 5).

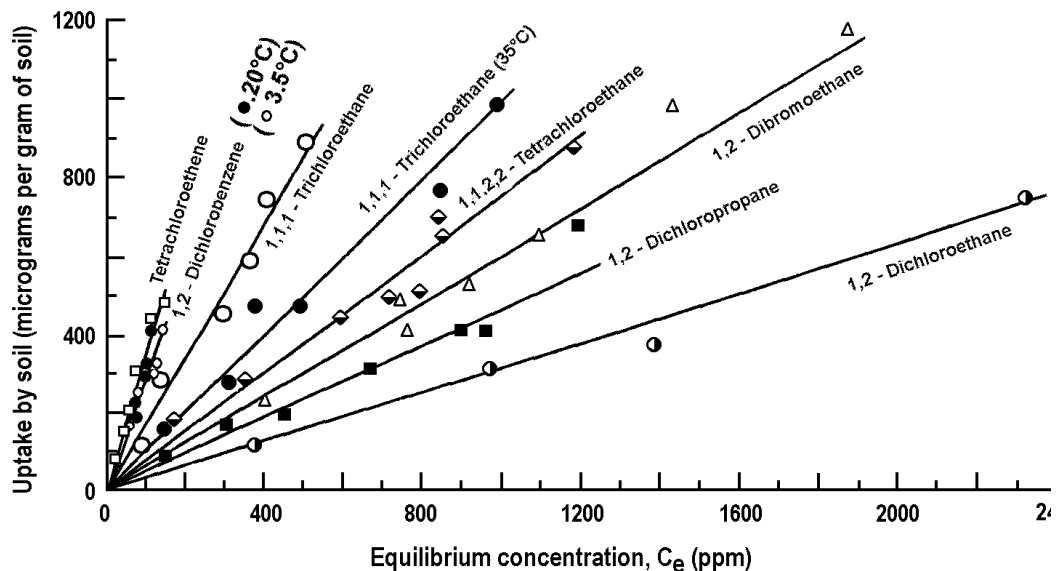


Abbildung 4: Boden-Wasser-Gleichgewichte: Isothermen für einige flüchtige HOV und 1,2-Dichlorbenzol. Boden: "Willa- mette silt loam", ein schwach humoser, schluffiger Lehm (Aus: CHIOU, PETERS und FREED, 1979)

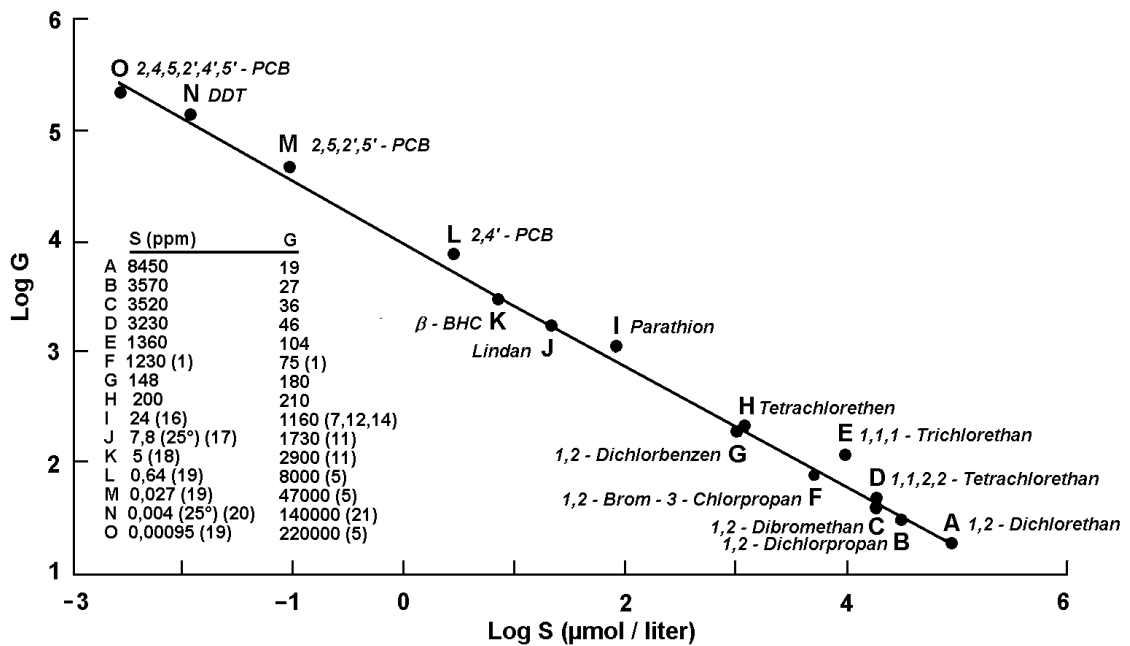


Abbildung 5: Verteilungskoeffizient organisches Material des Bodens/Wasser, K_{om} , in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit der Sorbate (nicht-ionische organische Substanzen) (Aus: CHIOU, PETERS und FREED,1979)

Umfangreiche Versuche zum Sorptions- und Desorptionsverhalten flüchtiger Chlor-kohlenwasserstoffe an Böden führten FRIESEL, MILDE und STEINER, 1984, durch. Auch sie bestätigten, daß die Sorption reversibel und linear verläuft; als wichtigster Sorbentfaktor beeinflußt vor allem der Anteil des organischen Materials die Verteilungskoeffizienten. Für eine Reihe von Böden werden folgende aufs organische Material bezogene Verteilungskoeffizienten K_{om} mitgeteilt: Trichlorethan: 58; Tetrachlorethan: 138; 1,1,1,-Trichlorethan: 62 (bzw. $\log K_{om}$: 1,76; 2,14; 1,79).

2.4.2. Dichlorbenzole

Durch seine aromatische Struktur ist der Kohlenwasserstoffring sehr stabil und reaktionsträge. Die freie Beweglichkeit der sechs π -Elektronen ist energetisch günstig und wird als resonanzstabilisiert bezeichnet. Die beiden Chloratome besitzen einen starken induktiven Effekt, der über die freien π -Elektronen des Benzolringes z.T. kompensiert werden kann und desaktivierend wirkt. Zum polaren Wasser hin bildet das Chloratom nur schwache zwischen-molekulare Wasserstoffbrücken aus, weil es

sich auf Grund seines großen Durchmessers nur wenig intermolekular annähern kann. Weiterhin können die beiden Chloratome die Sorptionsmöglichkeiten durch sterische Hinderung einschränken. Die Polarität der Dichlorbenzole weichen stark voneinander ab. Während das 1,2-DCB als Gesamtmolekel ein starker Dipol ist (2,56 D) und 1,3-DCB noch über ein erhebliches Dipolmoment verfügt (1,59 D), heben sich beim 1,4-DCB die beiden Cl-C-Bindungsmomente (0 D) gegenseitig auf (McCLELLAN, 1963).

Die Dichlorbenzole haben eine relativ geringe Wasserlöslichkeit (ca.70 bis 140 mg/l); korrespondierend dazu liegt der log Verteilungskoeffizient Oktanol / Wasser, $\log K_{ow}$, bei allen drei Isomeren bei etwa 3,4. An einem Boden (schwach humoser, schluffiger Lehm) fanden CHIOU, PETERS und FREED, 1979, lineare Sorption (Abbildung 4). CHIOU, PORTER und SCHMEDDING, 1983, bestimmten folgende $\log K_{om}$ -Werte: 1,2-Dichlorbenzol: 2,27; 1,3-Dichlorbenzol : 2,23; 1,4-Dichlorbenzol: 2,20.

HABERER et al., 1985, bestimmten die Sorptionsisothermen von 1,4-Dichlorbenzol an 3 Standardböden (LUFA Speyer) sowie an einem Beckensediment des Wasserwerkes Wiesbaden-Schierstein und an einem schlammigen Sediment aus dem Rhein beim Wasserwerk (Abb.6). Entnimmt man die Werte der Abbildung 6, und unterstellt man, daß die bei HABERER et al., 1985, angegebenen Glühverluste dem organischen Anteil der Böden und Sedimente entsprechen, lassen sich folgende $\log K_{om}$ -Werte abschätzen: Böden: 2,2 - 2,5; Becken-sediment: 2,8; Rheinsediment: 3,1. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen SCHWARZENBACH und WESTALL, 1981. An einer Lockergesteinssiebfraktion < 125 μm mit einem organischen Kohlenstoffanteil von 0,15 % ermittelten sie einen Verteilungskoeffizienten von 260, entsprechend einem $\log K_{oc}$ von 2,41. (Beachte: K_{oc} entspricht $1,724 \cdot K_{om}$; der entsprechende $\log K_{om}$ -Wert ist 2,18). FRIESEL, MILDE und STEINER, 1984, fanden bei den Dichlorbenzolen ebenso wie bei den o.g. Haloalkanen und -alkenen reversible, lineare Sorption am Boden mit folgenden K_{om} -Werten: 1,2-DCB: 307; 1,4-DCB: 277; 1,4-DCB: 249 (die entspr. $\log K_{om}$ -Werte sind 2,49, 2,44, 2,40).

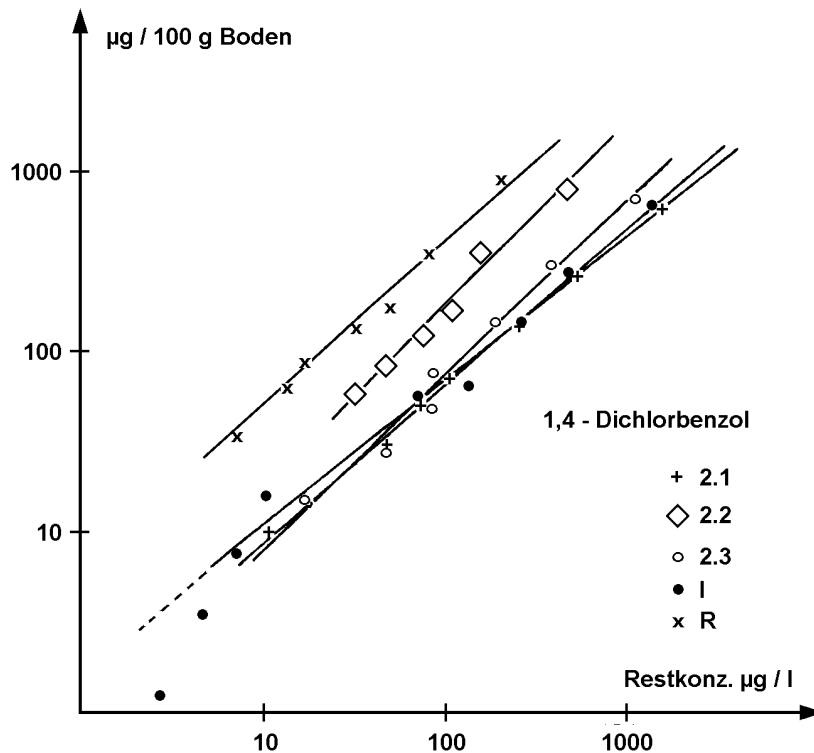
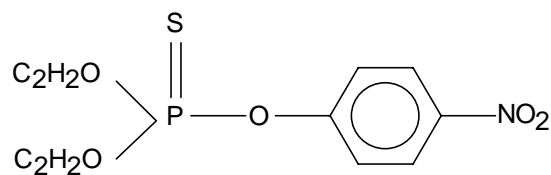


Abbildung 6: Sorptionsisothermen von 1,4-Dichlorbenzol an Standardböden (2.1.-2.3.), Beckensediment (I) und Rheinschlamm (R) bei 10°C (Aus: HABERER et al., 1985)

2.4.3. Parathion und HCB

Parathion und HCB wurden zum Vergleich mit den flüchtigen Chlor-aliphaten und den Dichlorbenzolen für einige Versuche in dieser Studie mit herangezogen, Parathion als "Modell" für eine nicht-ionische Substanz, die auf Grund ihrer Thio- und Nitrogruppen in der Lage sein sollte, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen.

O,O - Dimethyl - O - 4- nitrophenylthiophosphat



(Ethyl -) Parathion

In wassergesättigten Böden wird Parathion locker über Wasserstoffbrücken an das Hydratationswasser von Austausch-kationen gebunden. Dementsprechend spielt die Art der Kationenbelegung bei Tonmineralen für die Sorptionsverhalten eine wichtige Rolle; die Sorptivität von Parathion nimmt nach SALTZMAN, 1977, in der Reihenfolge $Li > Al > Mg > Na > K > Ca$ ab (Tab. 6). Diese Reihe steht in keiner Übereinstimmung mit irgendeiner Ionen-Serie (z.B. bzgl. Größe, Valenz, Hydratationsenergie, Elektronegativität); die Interaktionen sind also komplex und andere Faktoren (z.B. Dispersion, sterische Effekte, Art der Hydrationshülle) scheinen den Sorptionsprozeß zu bestimmen. Die Sorption an Tonmineralien ist nach SALTZMAN, 1977, vollständig reversibel.

Die Sorption von Parathion korreliert im starken Maße mit dem Gehalt an organischem Material (Abbildung 7). Dabei zeigt sich nach SALTZMAN et al.,1972, bei Böden - im Gegensatz zu den Tonmineralen - eine starke Sorptions/Desorptions-Hysterese (Abb. 8).

Aus Abbildung 7 können folgende K_{om} -Werte geschlossen werden: 2000 (bei 2 % om) bis 3300 (bei 4,6 % om) ($\log K_{om}$: 3,3 bis 3,5). KARICKHOFF, 1981, teilt zur Sorption von Parathion an Böden folgende $\log K_{om}$ -Werte mit: 3,7 bis 4,0.

Tabelle 6: Freundlich-Konstante für die Sorption von Parathion an Montmorillonit. Aus: SALTZMAN, 1977.

Kation	Li	Na	K	Ca	Mg	Al
K_f	560	200	185	125	200	470
1/n	0,8	0,97	1,02	1,04	0,93	0,80

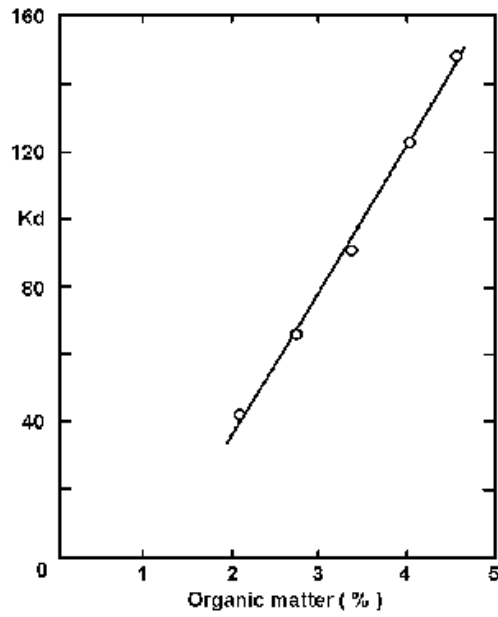


Abbildung 7: Verteilungskoeffizient Boden/Wasser für Parathion in Abhängigkeit vom Gehalt an organischem Material (Aus: SALTZMAN, 1977)

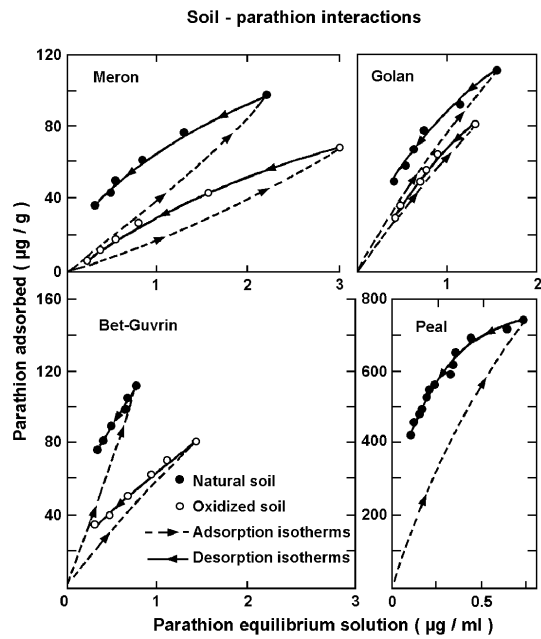


Abbildung 8: Sorptions/Desorptions-Hysteresis bei Parathion an verschiedenen Böden (Aus: SALTZMAN, 1972)

Hexachlorbenzol wurde als Modellsubstanz für eine unpolare, äußerst gering wasserlösliche ($\approx 6 \mu\text{g/l}$) und sehr lipophile Substanz ($\log K_{ow}$: 5,44) herangezogen. In Wasserlöslichkeit und Lipophilie ist es vergleichbar mit Pentachlorbiphenyl und DDT. Geht man von der empirischen Beziehung zwischen Wasserlöslichkeit und K_{oc} nach KENAGA und GORING, 1979, (siehe Kapitel 2.3.3.) aus, ergibt sich ein Erwartungswert für den $\log K_{oc}$ von 4,9. Tatsächlich gibt BRIGGS, 1981, einen $\log K_{om}$ von 4,25 (entspr. $\log K_{oc}$: 4,48) an. Im Gegensatz dazu finden RIPPEN et al., 1982, nur Werte zwischen K_{oc} 400 bis 500; allerdings wurden im OECD-Labor-Ringtest nach RIPPEN et al., 1982, Werte um 21 000 bis 35 000 ($= \log K_{om}$: 4,32 bis 4,54) erhalten. An Torf, Klärschlamm und Elbeschwebstoffen fanden WILKEN und WIRTH, 1985, K_{oc} -Werte zwischen 39 000 und 87 000 (entsprechend $\log K_{om} = 4,59$ bis 4,94).

2.4.4. Tenside

Tenside können auf Grund ihres amphiphilen Charakters sowohl mit unpolaren Sorbatmolekülen als auch mit hydrophilen und hydrophoben Feststoffoberflächen in Wechselwirkung treten. Erfahrungen liegen vor allem aus den verschiedenen Anwendungsbereichen vor: Sorptionsverhalten an Textilfasern, Waschmittelhilfsstoffen wie Zeolithe und Bentonite, sowie an Arzneimittelhilfsstoffen. Zu letzterem liegt eine umfangreiche Übersichtsarbeit von RUPPRECHT, 1978, vor, bei der vor allem die Sorption von Tensiden aus wässrigen Lösungen an hydrophilen und hydrophoben Kieselgelen behandelt wird.

Kationische Tenside, wie das in dieser Studie eingesetzte Cethyltrimethylammoniumbromid, werden vor allem durch Kationenaustausch an Tonmineralen und Huminstoffe gebunden. Schematische Darstellungen über die möglichen Anordnungen von Alkylammoniumionen an aufweitbaren Tonmineralien gibt WEISS, 1969. Die Form der Ausbildung ist dabei abhängig von der Art des Tonminerals, der Kettenlänge des Alkylrestes, der Verzweigung und Anwesenheit sowie Eigenschaften weiterer Alkylreste (Abb. 9). Dabei werden die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste durch die zusätzlich wirkenden Van der Waals'schen Kräfte stark aneinander gebunden und liegen untereinander dicht gepackt vor. Auch an den äußeren Sorptionsplätzen lagern sich die kationischen Tenside an, den kationischen "Kopf"

zur negativ geladenen Oberfläche gerichtet, der hydrophobe "Schwanz" ragt in die Lösung. Mit steigender Tensidkonzentration wird die Oberfläche des Sorbenten zunehmend hydrophober, bis die Austauschkapazität erreicht ist. Bei weiter steigender Tensidkonzentration können weitere Moleküle in einer Doppelschicht durch hydrophobe Interaktion gebunden werden. In diesem Fall wird der "Schwanz" zur Festoberfläche gerichtet, der hydrophile "Kopf" ragt ins Wasser. Die Oberfläche des Feststoffes wird auf diese Weise positiv umgeladen (KALB und CURRY, 1967) (Abb. 10) und wieder hydrophil.

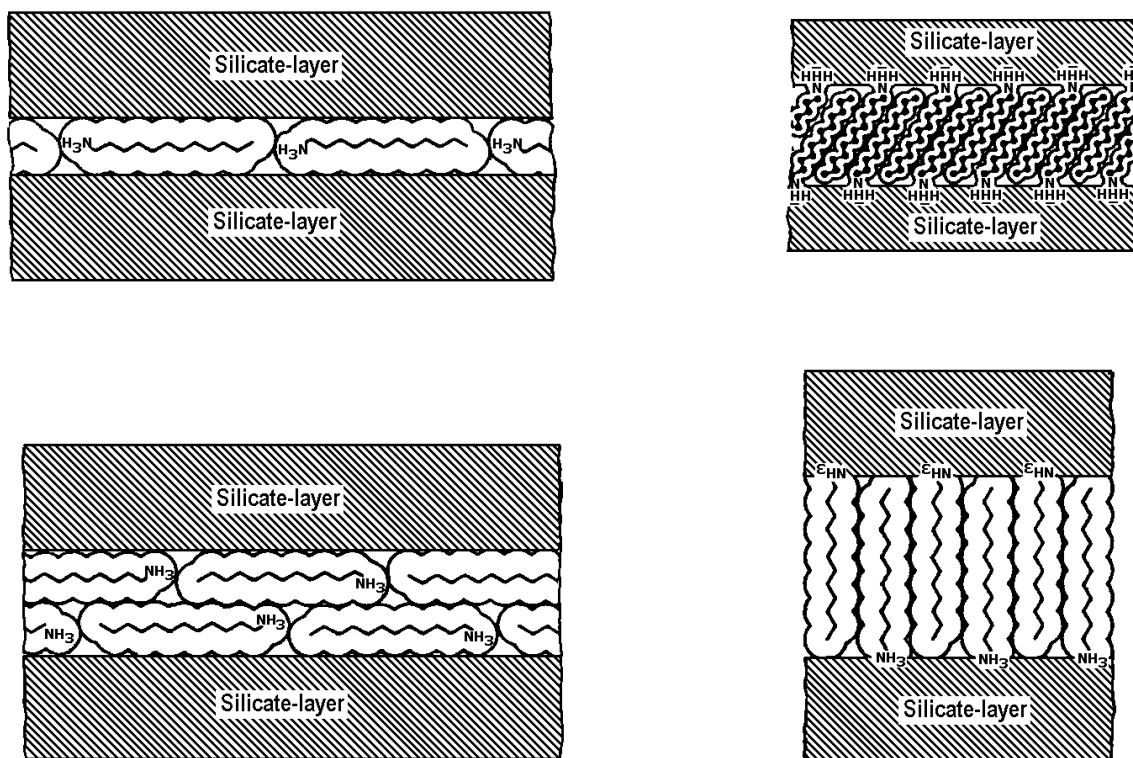


Abbildung 9: Einlagerungsmöglichkeiten von Alkylammoniumionen in den Zwischenschichten aufweitbarer Tonminerale (Aus: WEISS, 1969)

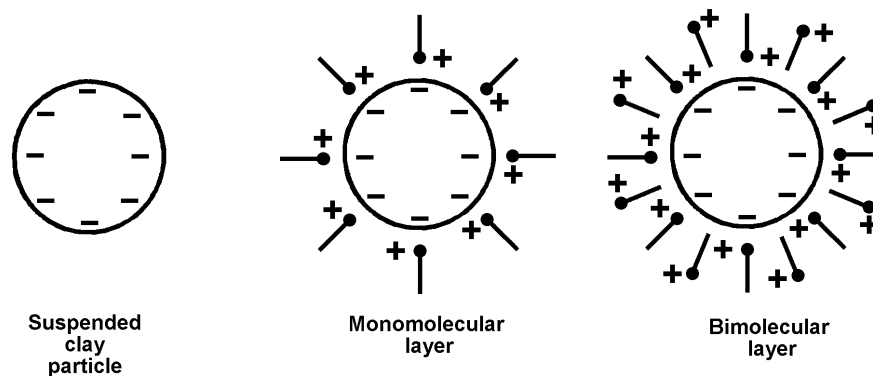


Abbildung 10: Sorptionsmöglichkeit von kationischen Tensiden an äußeren Tonoberflächen (Aus: KALB und CURRY, 1967)

Die Bindung von anionischen Tensiden durch Coulombsche Kräfte dürfte wegen der geringen Anionenaustauschkapazität von Sedimenten nur eine geringe Rolle spielen. An hydrophobe Oberflächen werden dagegen beide Typen ionogener Tenside mit ihrem hydrophoben "Schwanz" gebunden, und zwar umso stärker, je länger die Kohlenwasserstoffkette ist (HON NAM und HANYA, 1980). So sorbiert nach RUPPRECHT, 1978, eine hydrophobe, mit Methylgruppen belegte Kieselsäure sowohl anionische als auch kationische Tenside, wobei stets die jeweiligen Gegenionen mitgebunden werden. Er zieht daraus den Schluß, daß die Bindung der Tensidionen in diesem Fall unmittelbar durch Anlagerung der Kohlenwasserstoffketten an die Grenzflächen erfolgt und die polaren Gruppen der Tenside zur Wasserphase orientiert sind.

Nichtionogene Tenside, wie z.B. Polyethylenglycol-sorbitanfettsäureester, werden nach RUPPRECHT, 1978, im stärkeren Ausmaß an unpolare als an polare Oberflächen gebunden (Abb. 11). Die bei Sättigung maximal sorbierte Menge nimmt mit Verlängerung des polaren Polyethylenglycol-Anteils ab, da der Platzbedarf offensichtlich vom Polyglycolrest entscheidend bestimmt wird. Im Fall hydrophiler Kieselsäure kommt es wahrscheinlich zu einer Zwei-schicht-sorption: die erste Schicht ist

mit dem Polyäthylenglycol-rest über Wasserstoffbrücken mit der Kieselsäureoberfläche verbunden, die zweite Schicht wird über hydrophobe Bindung aus der Wasserphase angelagert.

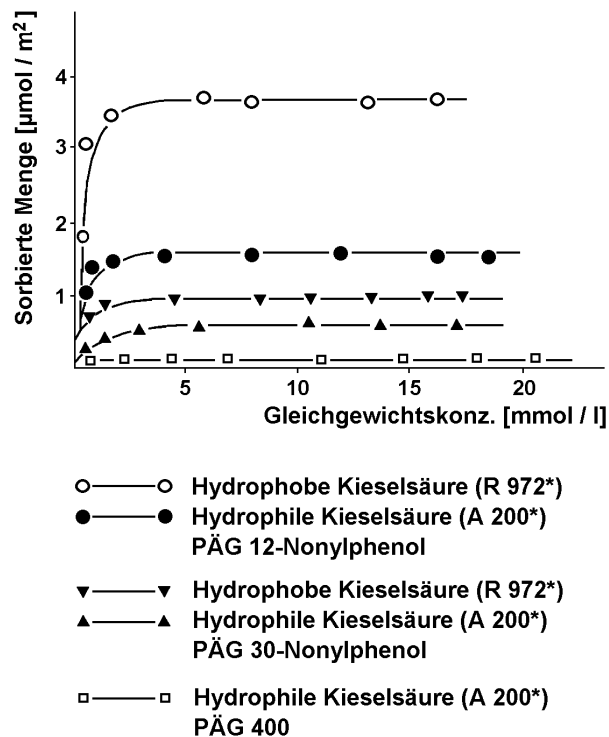


Abbildung 11: Sorption von PÄG-Nonylphenolen an modifizierte kolloide Kieselsäure aus wäßrigen Milieu (* Handelsprodukte der Fa. DEGUSSA) (Aus RUPPRECHT, 1978)

Erst in jüngster Zeit wurde auch das Sorptionsverhalten von Tensiden an Gewässersedimenten bearbeitet. Nach HON-NAMI und HANYA, 1980, wurden in japanischen Flüssen bis zu 100 mg LAS/kg trockenes Sediment gemessen. Nach MATTHIJS und DE HENAU, 1985, finden sich ähnliche Konzentrationen auch in belasteten belgischen Gewässern. DE OUDE, 1983, schätzt mit Hilfe von Rechenmodellen Tensidkonzentrationen im Fluß, und seine Abbildungen zeigen Maximalkonzentrationen um 0,4 mg/l. Demnach wären Sedimentanreicherungen von 2 - 3 Zehnerpotenzen denkbar. Experimentelle Untersuchungen mit einem Alkylbenzolsulfonat (C-Kettenlänge: 13) führten MATTHIJS und DE HENAU, 1985, durch. Bei ihren Sedimenten (OC-Anteil um 1 %) finden sich Freundlich-Parameter $1/n$ um 0,85 und K_F um 250. Bei Tensidkonzentrationen um 2 mg/l wäre demnach ein K_{oc} um 24 000 ($\log K_{om}$: 4,62)

zu erhalten. Durch Fehlinterpretation ihrer eigenen Daten kommen die Autoren zu einer erheblichen irreversiblen Sorption; tatsächlich zeigen die Daten vollständige Reversibilität.

Nach INOUE et al., 1978, wird der biochemische Abbau von LAS durch Sorption an Böden inhibiert. Besonders in Klärwerken und in der Nähe von Abwässern dürfte die unerwartet starke Tensidsorption erhebliche Konzentrationen verursachen. McEVOY und GIGER, 1985, fanden in Klärschlämmen 3 - 12 g LAS/kg_{tr}. Sie stellen somit die mengenmäßig wichtigste Gruppe anthropogener Kontaminanten im Schlamm dar (Abb. 12).

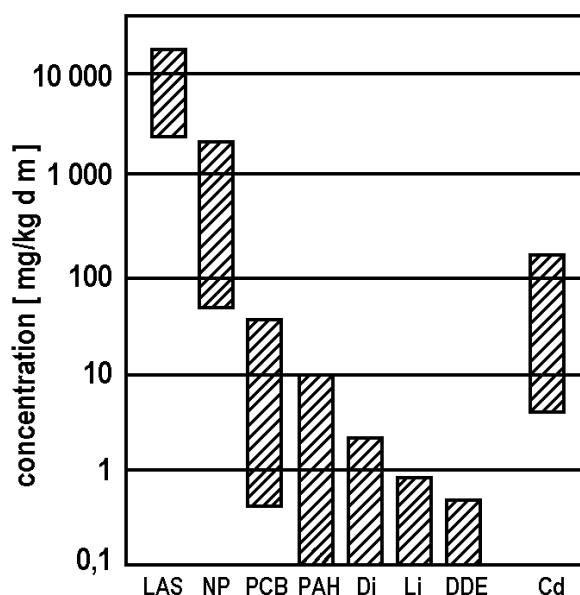


Abbildung 12:

Konzentration verschiedener Schadstoffe (bzw. -gruppen) in stabilisiertem Klärschlamm (mg/kg_{tr}). LAS: lineares Alkylbenzolsulfonat; NP: 4-Nonylphenole; PCB: polychlorierte Biphenyle; PAH: Polyaromaten; Di: Dieldrin; Li: Lindan; DDE: 1,1,bis-(4-Chlorphenyl)-2,2 Dichlorethan; Cd: Cadmium (Aus:McEVOY und GIGER, 1985)

Untersuchungen über die Sorption von organischen Schadstoffen an Gewässersedimenten in einer Mehrkomponentenlösung unter Beteiligung von Tensiden liegen uns nicht vor. Dagegen wurde an Böden von KANNELLOPOULOS, WISSON und KIRKLAND, 1979, die Sorption eines Harnstoff-Herbizids (Metoxuron) bei gleichzeitiger Anwesenheit relativ hoher Tensidkonzentrationen untersucht. Dabei zeigten nichtionische und anionische Tenside geringe oder keine Wirkung, das kationische Tensid Adogen 462 verursachte dagegen eine erheblich höhere Sorption des Herbizids.

2.5. Untersuchungen an natürlichen Proben

Für die Untersuchungen an Gewässersedimenten sind vor allem solche Beispiele interessant, bei denen die entsprechenden Wasserkonzentrationen mit bestimmt wurden. Leider liegen hierzu bislang keine Daten von Schwebstoff/Wasser-Messungen für die Modellstoffe vor.

2.5.1. Flüchtige Haloaliphaten

Das BATTELLE COLUMBUS LABORATORY, 1977, führte eine Studie über die Konzentration von 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen in Luft, Wasser, Sediment und Boden in der Umgebung von 6 Produzenten bzw. Nutzern in den Vereinigten Staaten durch. Die in Tabelle 7 wiedergegebenen Meßwerte zeigen sehr große Schwankungen. Die Medianwerte, $K_p = 0,07$ für Trichlorethen und $K_p = 0,05$ für 1,1,1-Trichlorethan, liegen außerordentlich niedrig.

Tabelle 7: Konzentrationen von 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen in Sediment und Wasser in der Umgebung von Industrieanlagen in den USA. Daten aus: BATELLE COLUMBUS LABORATORY, 1977.

Firma	Meßpunkt	1,1,1-Trichlorethan µg/kg			Trichlorethen µg/kg		
		Sediment	Wasser	K_p	Sediment	Wasser	K_p
DOW Chemical	A 1	6,1	117	0,050	0,21	126	0,002
	A 5	0,34	0,8	0,430	ND	5	-
	A 7	0,31	0,1	3,100	0,04	0,9	0,040
Vulcan Materials	E 1	0,13	2	0,065	0,25	5	0,050
	E 3	2,6	169	0,015	3,2	24	0,130
Ethyl Corp.	C 2	0,81	0,4	2,020	ND	0,4	-
	C 3	ND	20	-	116	37	3,140
PPG Industries	F 1	2,2	132	0,017	146	353	0,410
	F 3	1,1	58	0,019	15	179	0,084
BOEING	J 4	0,04	6	0,007	0,42	8	0,053
	J 5	ND	6	-	ND	5	-
Background	D 1	0,67	0,4	1,680	2,2	<0,05	-
		0,23	0,4	0,580	ND	<0,05	-
$K_{p,median}$				0,050			0,070
K_p				0,730			0,490

In der Studie fehlen Angaben über die oc-Gehalte der untersuchten Sedimente. Jedoch selbst wenn man von nur rund 1 % organischem Material im Sediment aus-

geht, liegen die entsprechenden K_{om} -Werte bei etwa 5 bis 7, und somit um eine Zehnerpotenz unter dem Erwartungswert nach Kapitel 2.4.1. (geht man - trotz der großen Schwankungen - von den Mittelwerten aus, erhält man mit K_{om} -Werten um 50 - 70 eine bessere Übereinstimmung).

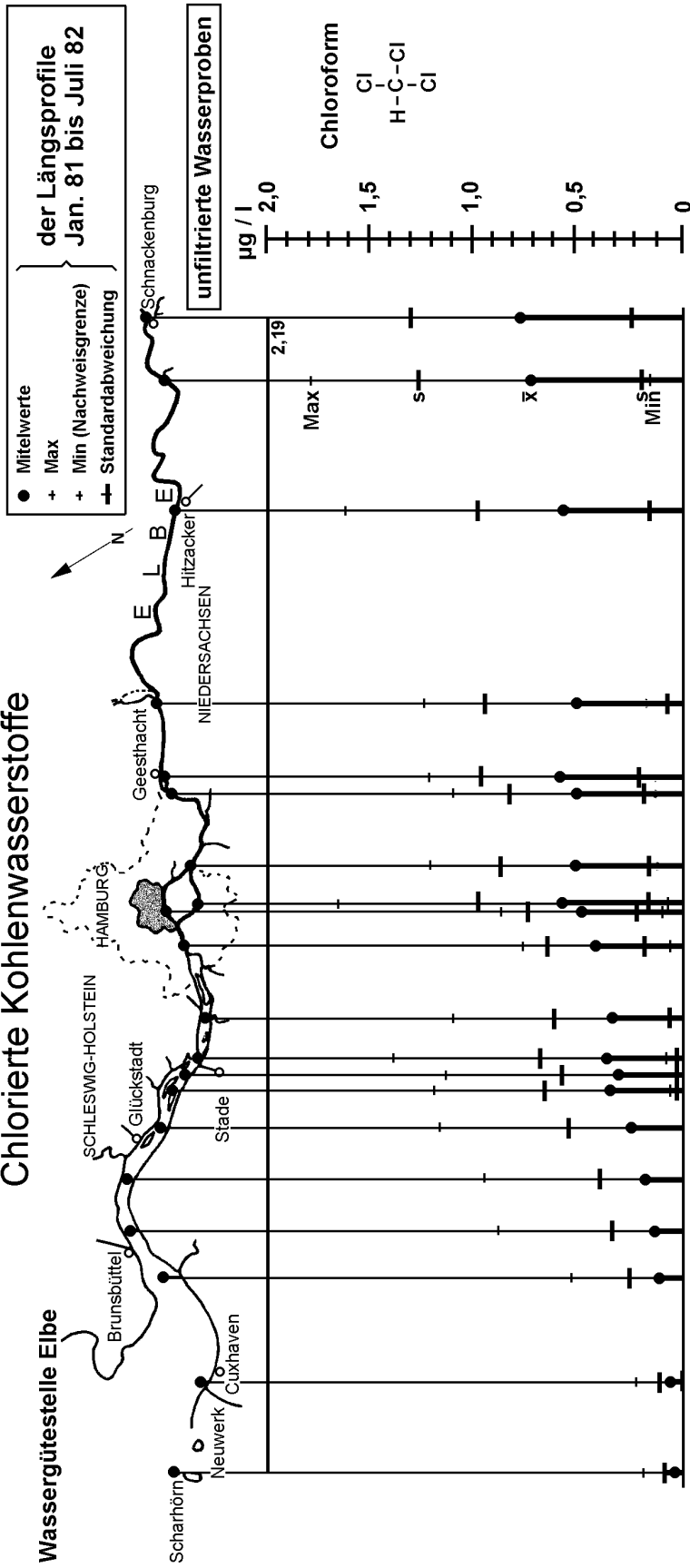
In der Studie "Chlorierte Kohlenwasserstoffe - Daten der Elbe von Schnackenburg bis zur See - 1980-1982" der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE-ELBE, 1983) wurden neben Wasserproben auch eine Reihe von Elbsedimenten auf die Stoffe Trichlormethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen untersucht. Es wurden bevorzugt Bereiche untersucht, in denen eine Aufladung mit feinkörnigem Material stattfindet. Die Bestimmung der Chlorkohlenwasserstoffgehalte wurde jeweils an der Gesamtprobe durchgeführt. Da bestimmte chlorierte Kohlenwasserstoffe (u.a. die hier untersuchten Modellstoffe) bei einer Korngrößenfraktionierung, z.B. durch eine Siebung, entweichen können, ist eine Untersuchung einer bestimmten Fraktion - wie beispielsweise bei den Schwermetalluntersuchungen - in diesem Fall nicht sinnvoll. Da jedoch das Anlagerungsvermögen von Kohlenwasserstoffen an Schwebstoffe bzw. Sedimente im starken Maße auch von der Sedimentbeschaffenheit abhängt, wurde für jede Probe an einem abgetrennten Teil eine Korngrößenbestimmung durchgeführt. Zusätzlich wurde jeweils der Glühverlust als Maß für den organischen Anteil am Sediment bestimmt.

Für die nachfolgenden Interpretationen wurde die Untersuchungsregion in drei Abschnitten aufgeteilt: Der Abschnitt A umfaßt das Längsprofil von Schnackenburg bis Geesthacht und liegt außerhalb des Tiedeeinflusses; der Abschnitt B reicht von Geesthacht bis Wedel unterhalb von Hamburg mit der Zone größerer Belastungen aus dem Großraum Hamburg; im unteren Tidebereich zwischen Wedel und Scharhörn tritt durch zunehmende Verdünnung mit geringer belastetem Nordseewasser eine Konzentrationsabnahme der zivilisatorisch eingetragenen Stoffe ein (Abschnitt C). In Abbildung 13 sind die gelösten Trichlormethangehalte (ungefilterte Wasserproben) wiedergegeben (mit Mittelwerten, Extremwerten und Standardabweichungen aus den monatlichen Messungen). Während die Trichlormethangehalte bei Schnackenburg im Mittel $0,77 \mu\text{g/l}$ und bei Glückstadt $0,26 \mu\text{g/l}$ betragen, gehen die Werte im marinen Bereich bei Scharhörn auf $0,04 \mu\text{g/l}$ zurück.

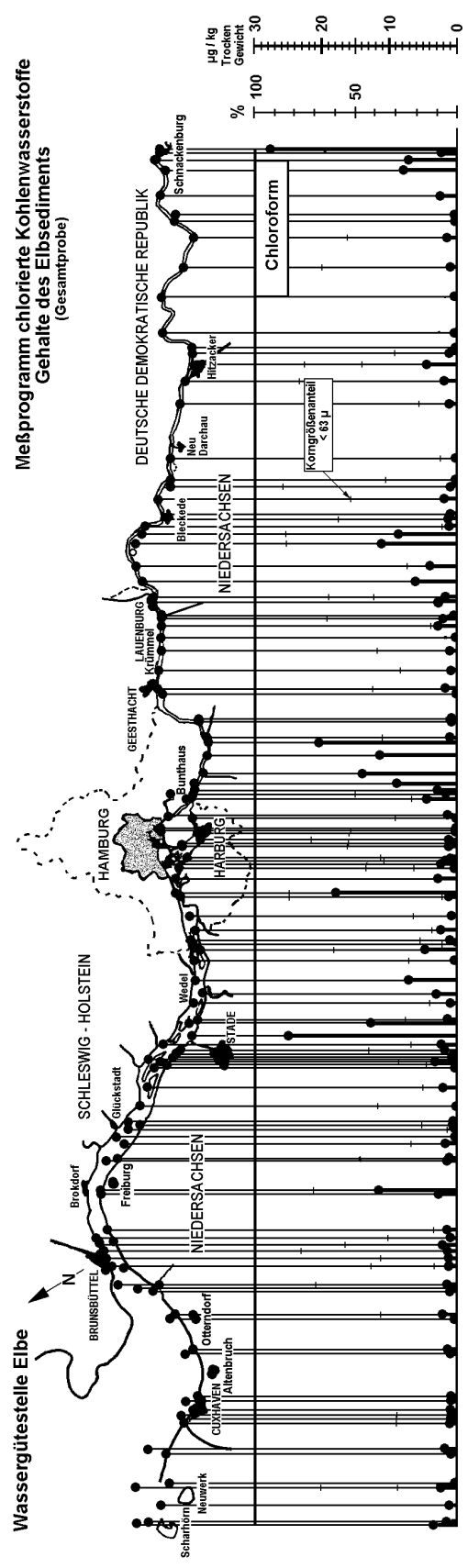
In den Sedimentproben wurden von den niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffen nur die Verbindungen Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Trichlorethen, und Tetrachlorethen nachgewiesen. Für die anderen im Meßprogramm enthaltenen halogenorganischen Verbindungen lagen die Werte überwiegend unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 µg/kg Trockengewicht. Großräumig lagen die mittleren Konzentrationen an Trichlormethan in der Größenordnung von rd. 3 µg/kg Trockengewicht. An einzelnen Probenentnahmestellen wurden deutlich höhere Konzentrationen gemessen, die auf örtliche Einleitungen hindeuten. In unmittelbarer Nähe von solchen Einleitungen, z.B. vom Bützflechter Anleger und in der Glückstädter Nebeneibe, wurden Trichlormethankonzentrationen festgestellt, die um das Hundertfache über diesem Niveau lagen. Bemerkenswert ist, daß diese örtlichen Verschmutzungen räumlich sehr eng begrenzt vorliegen und nicht auf größere Gebiete ausstrahlen (Bericht ARGE-ELBE). Für Trichlorethen wurde im großräumigen Mittel eine Belastung des Sediments in der Größenordnung von rd. 2 µg/kg Trockensubstanz nachgewiesen. Interessant ist, daß z.B. bei Zollenspieker an derselben Probenentnahmestelle, an der erhöhte Trichlormethan- (und Tetrachlormethan-) Gehalte angetroffen wurden, ebenfalls deutlich erhöhte Trichlorethenkonzentrationen im Sediment vorlagen. Die Tetrachlorethenkonzentrationen im Sediment lagen überwiegend in der Größenordnung von 1 µg/kg Trockensubstanz. An einzelnen Probenentnahmestellen im hamburgener Bereich wurden leichte Erhöhungen festgestellt (Bericht ARGE-ELBE).

Eine statistische Auswertung ergibt für die Verhältnisse zur Feinkornfraktion keine signifikante Abhängigkeit; im Verhältnis zum organischen Anteil in den Sedimenten, ausgedrückt durch den Glühverlust, ist häufig eine schwach signifikante Korrelation feststellbar. Der Bericht der ARGE-ELBE stellt fest, " daß aus der Tatsache dieser relativ schwachen Anhängigkeiten nicht geschlossen werden kann, daß sich diese Stoffe nicht an Schwebstoffen anreichern; vielmehr ist die Ursache für die nur schwache Korrelation darin zu sehen, daß regional starke Belastungsunterschiede unabhängig von der Beschaffenheit der Sedimente auftreten, die die Statistik ent-

Chlorierte Kohlenwasserstoffe



Messprogramm chlorierte Kohlenwasserstoffe Gehalte des Eisesediments (Gesamprobe)



sprechend beeinflussen". In der Tabelle 8 sind die Effekte der Korngröße und des organischen Anteils (Glühverlust) auf die Anreicherungsfaktoren fest/gelöst zusammengestellt, wobei besonders auf die heterogenen Einflußfaktoren hinzuweisen ist, die nur zu einer groben Abschätzung führen können (s. ARGE-ELBE-Bericht S. 76).

Trotz einer gewissen Affinität der hier aufgeführten Verbindungen zu den feinkörnigen Feststoffkomponenten, insbesondere zu den organischen Anteilen, ist der Zusammenhang auch hier nicht sehr signifikant. Vielmehr deuten nach der Interpretation der ARGE-ELBE diese Befunde darauf hin, daß sich die niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffe nicht direkt an die Sedimentkomponenten anlagern, sondern vermutlich überwiegend im Porenwasser vorkommen. Auch für die weit verbreitet angewendeten Lösungsmittel Trichlorethen und Tetrachlorethen ergeben sich keine gravierenden Anreicherungen in den Sedimenten. Aus der Tabelle 8 läßt sich ablesen, daß die Anreicherung in den feinkörnigen Komponenten besonders ausgeprägt ist für den Flußabschnitt Wedel-Scharhörn (Trichlormethan und Trichlorethen) bzw. Geesthacht-Wedel (Tetrachlorethen), während die Anreicherung in den organischen Komponenten (mit eindeutiger Korrelation) im Flußabschnitt Geesthacht-Wedel für alle drei Substanzen am höchsten ist. Nicht bestätigt wurde durch die Werte der Tabelle 8 die theoretische Abfolge der Verteilungskoeffizienten fest/gelöst; im Gegenteil - die Adsorptionskoeffizienten in der Elbe gehen in der Reihenfolge Trichlormethan - Trichlorethen - Tetrachlorethen zurück, wobei insbesondere der sehr niedrige Anreicherungsfaktor für Tetrachlorethen auffällt. Diese Diskrepanz kann damit zusammenhängen, daß die Sedimentkonzentrationen nicht nur durch Sorption/Desorption, sondern durch alle ablaufenden Verteilungs- und Transformationsprozesse bestimmt wird. BOUWER und McCARTHY, 1983, fanden unter anaeroben Verhältnissen sowohl in Labor- als auch in Durchfußversuchen ein Verschwinden von Tetrachlorethen, dafür wurde aber Trichlorethen gefunden.

Ein biologischer Abbau von Tetrachlorethen im Sediment unter reduzierenden Bedingungen könnte also durch Dechlorierung zu einer relativen Anreicherung von Trichlorethen führen. Zum anderen können die äußerst niedrigen Sedimentkonzentrationen der Battelle-Studie auch mit einer Unterschätzung der extremen Flüchtigkeit dieser Substanzen zusammenhängen. Bei der Battelle-Studie wurden die Pro-

2.5.2. Dichlorbenzole

Umfangreiche Erhebungen zur Herkunft, Verbreitung und zum Verbleib von Chlorbenzolen wurden im Bereich des Niagara-Flusses und seiner Einmündung in den Ontario-See durchgeführt (ELDER & al., 1981; OLIVER & NICOL, 1982; DURHAM & OLIVER, 1983). Ein Sedimentkern aus dieser Mündungszone des Niagara-Flusses (Abbildung 14 nach Daten von DURHAM & OLIVER, 1983) zeigt extreme Belastungssituationen, vor allem mit 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol, in den vierziger und dann insbesondere in den sechziger Jahren an. Es scheint, als ob diese Verschmutzung des Niagara-Flusses und größerer Teile des Ontario-Sees - die Konzentrationen von Chlorbenzolen in den Sedimenten des Ontario-Sees waren bei Messungen 1980/1981 ca. zwanzigmal höher als in den Sedimenten des Oberen Sees, des Huron-Sees und des Erie-Sees (OLIVER & NICOL, 1982) - vor allem auf den Einfluß der Hooker Electrochemical Company zurückzuführen war, die 1915 die erste Chlorbenzol-Anlage in den USA in Betrieb nahm (8.200 Tonnen/Jahr). Diese an den Niagara-Fällen gelegene Firma war auch an dem Umweltskandal von Love Canal beteiligt. Der Rückgang der Chlorbenzolbelastung könnte auf die veränderten Produktionsbedingungen von Phenolen Ende der sechziger Jahre zurückzuführen sein (OLIVER & NICOL, 1982).

In den Tabellen 9 und 10 sind die **Verteilungskoeffizienten** zwischen festen und gelösten Phasen der drei untersuchten Dichlorbenzole für die Station Niagara-on-the-Lake an der Mündung des Niagara-Flusses in den Ontario-See nach Daten aus den Jahren 1980 und 1981 abgeschätzt. In den Schwebstoffen sind die Dichlorbenzole um einen Faktor von ca. 10.000 gegenüber den Wasserkonzentrationen (unfiltriertes Wasser) angereichert; der etwas höhere Anreicherungsfaktor für 1,4-Dichlorbenzol in den Sedimentproben von derselben Station könnte dadurch erklärt werden, daß ältere Sedimente mit höheren Gehalten an dieser Verbindung (siehe Daten des Profilkerns in Abbildung 14) erfaßt wurden (allerdings wäre dann auch ein höherer Verteilungskoeffizient von meta-Dichlorbenzol zu erwarten gewesen). Nimmt man einen Verteilungskoeffizienten von ca. 1×10^4 für die Dichlorbenzole an Schwebstoffen und Sedimenten an, so kann man auf Konzentrationen von ca. 100 ng/l an meta- und para-Dichlorbenzol im Wasser des Niagara-Flusses an dessen Mündung in den Ontario-See während der sechziger rückschließen. In der Höhe lagen die

Durchschnittskonzentrationen von 1,4-Dichlorbenzol im Frühjahr und Herbst 1980 im Niagara-Wasser unmittelbar unterhalb des Abwasserzuflusses der Chemiefirma bei Niagara Falls, N.Y. (OLIVER & NICOL, 1982).

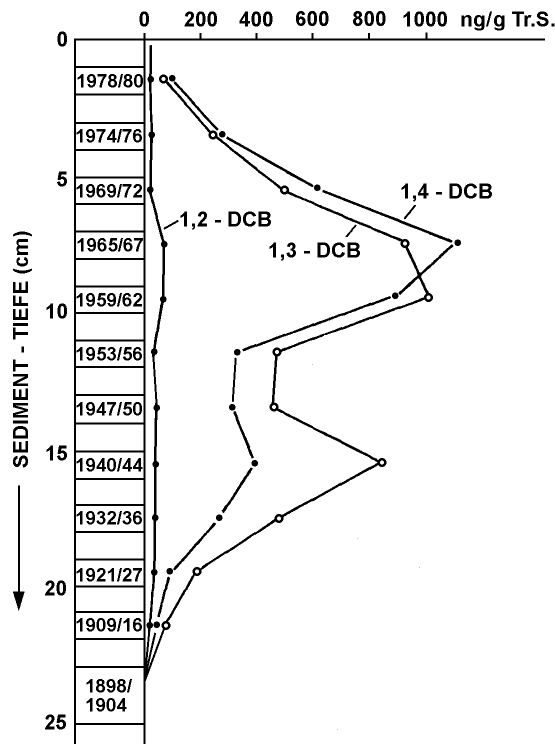


Abbildung 14:

Konzentrationen von ortho- meta- und para-Dichlorbenzol in einem Sedimentkern aus dem Ontario-See (Station 208, ca.12 km vor der Niagara-Mündung) (Nach Daten von DURHAM & OLIVER, 1983).

Tabelle 9: Mittelwerte von Dichlorbenzol im **Schwebstoff** (C_{ss} ; 28 Proben, 1980; aus: KUNTZ & WARRY, 1983) und im Wasser (C_w ; 6 Proben, je 3 im Frühjahr und im Herbst 1980; aus: OLIVER & NICOL, 1982) bei Niagara-on-the-Lake.

	C_{sed} $\mu\text{g}/\text{kg}$	C_w $\mu\text{g}/\text{kg}$	C_{ss}/C_w 1/kg
1,2-DCB	148	0,012	$1,2 \times 10^4$
1,3-DCB	95	0,006	$1,6 \times 10^4$
1,4-DCB	180	0,019	$1,0 \times 10^4$

Tabelle 10: Konzentrationen von Dichlorbenzolen in **Sedimentproben** (C_s ; mehrere Fraktionen; drei Proben 1981) und im Wasser (C_w) bei Niagara-on-the-Lake (Aus: FOX, CAREY & OLIVER, 1983).

	C_{sed} $\mu\text{g}/\text{kg}$	C_w $\mu\text{g}/\text{kg}$	C_{ss}/C_w 1/kg
1,2-DCB	72	5,5	$1,3 \times 10^4$
1,3-DCB	76	5,2	$1,5 \times 10^4$
1,4-DCB	330	10,5	$3,1 \times 10^4$

Die starke Anreicherung von Dichlorbenzolverbindungen - insbesondere von 1,4-Dichlorbenzol - in den Sedimenten des Niagara-Flusses und dessen Mündungsgebiet im Ontario-See hat entsprechende Konzentrationserhöhungen in den benthischen Organismen zur Folge. Die Tabelle 11 (nach Daten von FOX & al., 1983) zeigt noch eine leichte Konzentrationserhöhung der drei Dichlorbenzole in den Tubificiden verglichen mit dem umgebenden Sediment an. In den Amphipoden gehen die Konzentrationen zwar deutlich zurück, doch liegen die Biokonzentrationsfaktoren mit Werten um ca. 1.000 (gegenüber den Gehalten im Wasser des Ontario-Sees) um das 10- bis 20-fache höher als die in Fischen (Forellen) gemessenen DCB-Anreicherungen (OLIVER & NICOL, 1982). Daraus läßt sich eine beträchtliche Bedeutung des Sedimentpfades bei der Anreicherung von Dichlorbenzol in benthischen Organismen ableiten.

Tabelle 11: Konzentrationen von Dichlorbenzol-Verbindungen in Sedimenten und benthischen Organismen in der Mündung des Niagara-Flusses in den Ontario-See (Nach FOX & al., 1983).

	1,2-DCB ng/l	1,3-DCB ng/g	1,4-DCB ng/l	
Sediment	24	63	307	Stationen 207,208, 209
Oligochaeten*	28	93	400	Stationen 208 und 209
Amphipoden**	(8)	40	84	Stationen 207,208, 209

* vorherrschend: *Tubifex tubifex*

** vor allem: *Pontoporeia hoyi*; geringere Anteile von *Gammarus* sp (für 1,2-DCB nur an Station 207 meßbar)

3. SEDIMENT-WASSER-GLEICHGEWICHTE: EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

3.1. Material

3.1.1. Sorbatstoffe und Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden als Sorbate eingesetzt: Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol (alle von Fa. E. MERK, Darmstadt, Reinheitsgrad "p.A."). Parathion-Ethyl wurde von der Firma Promochem bezogen. Daneben wurde mit C-14-markierten Sorbaten gearbeitet: (U-C¹⁴)-1,3-Dichlorbenzol, spezifische Aktivität 2,3 m Ci/mmol; (U-C¹⁴)-Hexachlorbenzol, spezifische Aktivität 62 m Ci/mmol, (Ring-2,6-C¹⁴)-Parathion-Ethyl, spezifische Aktivität 21 m Ci/mmol; Vertreiber der Radiochemikalien: Fa. Amersham und Buchler, Braunschweig.

Als Tenside wurden eingesetzt: Das nichtionische TWEEN 20, Polyoxy[20]ethylensorbitanmonolaurat; TCAB, das kationische Tensid N,N,N-Trimethyl-N-Cethylammoniumbromid (beide "zur Synthese", E. MERK, Darmstadt) sowie das anionische TBS, Tetra-propylenbenzolsulfat (als 5 %-ige Lösung "für die Bestimmung der MBAS nach den DEV", E. MERK).

Alle anderen in dieser Studie verwandten Chemikalien sind - soweit nicht anders vermerkt - ebenfalls von der Fa. E. MERCK bezogen worden und haben den Reinheitsgrad "p.A.".

3.1.2. Die verwendeten Sedimente und ihre Eigenschaften

Die Sedimente stammen aus einem Süßwasserpriel des unter Naturschutz stehenden Tideauwaldes Heuckenlock an der Süderelbe bei Hamburg. Dieses Gebiet wird im Flutstrom noch durch den Hamburger Hafen und seine Emissionen belastet; andererseits finden sich keine Einleitungen in unmittelbarer Nähe und der Priel wird nicht bebaggert. Eine Reihe von Untersuchungen in der Vergangenheit wurden am

Heuckenlock durchgeführt (z.B. MANG, 1978, PFANNKUCHE & al., 1975, ZIELKE, 1983, FRITZ, 1983) und auch gegenwärtig arbeiten mehrere Hamburger Institute in diesem "Modellsystem".

Aus der Mitte des Priels wurde gelbbrauner, mittelkörniger Sand sowie feinkörniger, dunkler, schlickiger Sand entnommen. Wenige Meter daneben fand sich feinkörniger, schwarzer Schlick. Eine weitere Schlickprobe kam aus einer benachbarten Schilfwuchszone; dieses Material enthielt noch viele unzerkleinerte Pflanzenteile.

Die Proben wurden an der Luft getrocknet und der Skelettanteil durch ein 2 mm-Sieb abgetrennt. Vor den weiteren Untersuchungen erfolgte eine Trocknung über Nacht bei 105 Grad Celsius.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt wurde mit Hilfe einer Wösthoff-Apparatur durch Verbrennung im Sauerstoffstrom bei 1000°C und anschließender konduktometrischer Bestimmung des entstandenen Kohlendioxids ermittelt. Die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs erfolgte mit der gleichen Apparatur durch Aufschluß mit 5 % HCl-Lösung. Der organische Kohlenstoff ergibt sich als Differenz aus diesen beiden Werten (alle Messungen als Doppelbestimmungen).

Tabelle 12: Die Sorbenten: Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) und organischer Kohlenstoffanteil (OC), pH, Kationen-austauschkapazität (KAK), sowie Ladungsnullpunkte (IEP)

Sorbent	TC %	OC %	pH	KAK mVal/100g	IEP ph
Sand	0,40	0,39	6,86	3	2 - 3
schlickiger Sand	0,84	0,83	6,89	5	2,5 - 3,5
Schlick I	3,72	3,67	6,92	20	ca. 2
Schlick II	6,00	5,98	3,49	15	3,5 - 4

Tabelle 13: Korngrößenverteilung der Sedimente, in %

Fraktion	Sand	schlickiger Sand	Schlick I	Schlick II
Grobsand (2000 - 630 μm)	6,5	5,2	7,9	8,8
Mittelsand (630 - 200 μm)	52,0	49,3	25,1	27,2
Feinsand (200 - 63 μm)	41,2	44,7	51,9	49,5
Schluff u. Ton (< 63 μm)	0,2	0,7	10,0	13,7

Bei den Sorptionsexperimenten mit den Chloraliphaten betrug der organische Kohlenstoffanteil der Sedimente: Sand: 0,46 %; schlickiger Sand: 0,71 %; Schlick: 2,8 %. Für alle anderen Versuche wurden bei einer späteren Probennahme Sedimente mit etwas abweichenden OC-Anteilen genommen (Tabelle 12).

Die Bestimmung des pH der Sedimente erfolgte in einer Aufschlammung Sediment zu 0,01 N CaCl_2 -Lösung (1 : 2,5). Die Kationenaustauschkapazität wurde durch Ionenaustausch mit NH_4 im Perkolationsverfahren und Bestimmung des überschüssigen NH_4 titrimetrisch nach isolierender Wasserdampfdestillation ermittelt (Tabelle 12).

Die Korngrößenverteilung wurde durch Naßsiebung bestimmt; anders, als in der Bodenkunde üblich, jedoch ohne Zerstörung des Karbonatanteils und des organischen Materials (Tabelle 13).

Die Charakterisierung der pH-abhängigen Ladung des feinkörnigen Materials erfolgte durch die Messung der isoelektrischen Punkte (IEP), also derjenigen pH-Werte, bei denen die Partikelchen durch Protonierung ungeladen vorliegen. Dazu wurden deren Zeta-Potentiale bei verschiedenen pH im erwarteten IEP-Bereich gemessen; zunächst wurde nach einem Sedimentationsverfahren (ohne Verwendung eines Dispergators) eine Sedimentsuspension der Fraktion < 20 μm gewonnen, anschließend das Zeta-Potential mit Hilfe des Zeta-Meters nach RIDDICK, 1968, über die

elektrophoretische Beweglichkeit der Teilchen ermittelt. Die Berechnung erfolgte nach NEY, 1973, ohne Korrektur nach HENRY, 1931, und OVERBEEK, 1943. Die pH-Einstellung erfolgte mit stark verdünnter Perchlorsäure und Natriumperchlorat bei konstanter Ionenstärke. Bei einem Mischsubstrat wie den Gewässersedimenten ist zu erwarten, daß sich die verschiedenen Partikelchen erheblich in ihren Ladungsverhältnissen unterscheiden. Dementsprechend schwankten die Zeta-Potentiale aus einer Probe bei den einzelnen Teilchen bei neutralem pH zwischen -12 und -30 mV. Allerdings waren die Mittelwerte bei Messung von 10 bis 20 Partikelchen sehr gut reproduzierbar (Maximal ± 2 mV). Auch war der IEP - die elektrophoretische Beweglichkeit ist 0, oder gleich viele Teilchen wandern zur Anode wie zur Kathode - mit der Genauigkeit von 0,5 bis 1 pH-Einheit sicher angebbbar (Tabelle 12).

3.2. Methoden

3.2.1. Gaschromatographie

Für die Analysen stand ein Gaschromatograph folgender Ausstattung zur Verfügung:

Gerät:	Packard Instruments Gaschromatograph Gc 433 mit Peakintegration und Plotter;
Trennsäule:	Supelco Glas-Kapillar-Säule SPB-5, Länge 60 m, Innendurchmesser 0,75 mm, Beschichtungsdicke 1,0 μm ;
Stationäre Phase:	SPB-5 (ein Dimethyl-polysiloxan: 5 % Diphenyl-, 94 % Dimethyl-, 1 % Vinyl-Polysiloxan), chemisch gebunden;
Detektor:	ECD (Elektroneneinfangdetektor);
Probeneingabe:	Purge- und Trap-Apparatur.

Das hier verwendete Purge- und Trap-Verfahren wurde von BELLAR und LICHTENBERG, 1974, entwickelt: Ein Ausblasgefäß mit der wäßrigen Probe wird von einem Purge-Gas (purge = reinigen), hier Stickstoff, durchströmt. Flüchtige Be-

standteile werden ausgetrieben und auf einem Stahlrohr an einem starken Sorbens festgehalten (trap = Falle). Als Sorbens dient TENAX, ein poröses, thermisch stabiles Polymer auf der Basis von 2,6-Di-phenyl-p-Phenylenoxid. Es wird oft als Sorbens für unpolare, organische Verbindungen verwendet. Die Probe wird durch thermische Desorption von der TENAX-Falle auf die Säule gegeben.

Die folgende Liste gibt die Versuchs- und Geräteparameter an:

Träger/Purge-Gas:	Stickstoff, Qualität 5,0	
Gasnachreinigung:	Molekularsieb, Aktivkohle	
Gasvordruck:	100 kPascal	
Gasfluß Säule:	10 ml/min	
Gasfluß MakeUp:	30 ml/min	
Gasfluß Purge und Trap:	30 ml/min	
Purge- und Trap-Zyklus	DCB	Haloaliphaten
Purgen:	10 min	5 min
Trocknen:	2 min	2 min
Aufheizen:	2 min	2 min
Injektion:	2 min	2 min
Trap-Temperatur:	20°C auf 250°C	20°C auf 250°C
Temperaturen		
Detektor:	270°C	250°C
Injektion:	230°C	150°C
Zusatzheizung 6-Wege-Ventil:	200°C	150°C
Temperaturprogramm:	15 min 60°C, dann mit 6°C/min auf 130°C, dann mit 25°C/min auf 250°C	14 min 35°C, dann mit 20°C/min auf 135°C, 5 min 135°C

Die Eichung erfolgte, indem 2 µl frisch angesetzter methanolischer Standardlösung (500; 50; 5 und 0,5 µg/ml Haloalkane und -alkene bzw. 68; 6,8; 0,68; 0,068 µg/ml Dichlorbenzole) zu 5 ml CKW-freiem Wasser in die Purge-Apparatur gegeben wurden. Messungen in Triplikaten ergaben relative Standardabweichungen, die in den

Extremen von 0,1 % bis 4,1 % reichten. Der Gesamtfehler der gaschromatographischen Analyse wird bei genauem Einhalten der Versuchsparameter und ständiger Überprüfung der Gültigkeit der Eichkurven und der Standards kleiner als 4 % eingeschätzt, der Fehler bei Dichlormethan auf Grund der geringeren ECD-Empfindlichkeit und wegen Verschleppungserscheinungen bei geringen Konzentrationen auf kleiner als 8 %.

3.2.2. β -Scintillometrie

Für die Messung der C-14-Aktivitäten bei den radioaktiv markierten Schadstoffen 1,3Dichlorbenzol, Hexachlorbenzol und Parathion stand ein Flüssigscintillationsmeßgerät der Fa. Searle, das Mark II Liquid Scintillation System Model 6880, zur Verfügung. Für die Quench-Korrektur wurde mit einer Serie von 11 unterschiedlich gelöschten Proben gleicher und bekannter Aktivität eine Eichung durchgeführt. Die Löschkorrektur wurde über einen externen Standard vorgenommen. Die Richtigkeit der Quench-Korrektur wurde durch C-14 dotierte Sedimentextrakte überprüft und ergab gute Übereinstimmung.

Als Scintillatorgel wurde Instantgel der Fa. Packard Technologies eingesetzt, ein Flüssigscintillator für wäßrige Proben auf Dioxan-Basis. Bis zu 5 ml wäßriger Probe konnten in 10 ml des Scintillators gemessen werden. Für einige Untersuchungen wurde die nichtgelbildende Scintillationslösung Unisolve 100 der Fa. Zinsser Analytik, Stuttgart, verwendet. Dieser Scintillator ist auf Pseudocumolbasis aufgebaut.

Durch einen internen Rechner im Scintillationsmeßgerät wurden die gemessenen Impulse entsprechend der Eichung und des Ergebnisses der Messung mit dem internen Standard in Zerfälle pro Minute, dpm, umgerechnet (60 Bq entsprechend 1 dpm). Der Hintergrund (vor allem durch Eigenimpulse des Gerätes oder natürliche Zerfälle) betrug etwa 20 - 25 dpm. Jede Messung dauerte so lange, bis 40 000 dpm gemessen wurden, oder höchstens 10 Minuten. Für einwandfreie Messungen soll die Aktivität zumindest dreimal dem Untergrund entsprechen.

Im Vergleich zur Gaschromatographie sind die Scintillationsmessungen wesentlich weniger aufwendig und genauer. Bei der Analyse ist die Genauigkeit im wesentli-

chen durch Pipett- und Wägefehler bestimmt. Bei gleichmäßiger Arbeitsweise betragen die Abweichungen von Mehrfachproben weniger als 1 %.

3.2.3. Durchführung der Sorptions- und Desorptionsversuche

Bei den Sorptions- und Desorptionsversuchen wurden bekannte Sedimentmengen mit wäßrigen Lösungen der Schadstoffe equilibriert und anschließend die jeweiligen Konzentrationen im Sediment und im Wasser ermittelt. Die **Herstellung der wäßrigen Lösungen** erfolgte folgendermaßen: Die 5 Haloalkane und -alkene wurden durch Mikroliterspritzen in 1 l CKW-freies Wasser (deionisiert, pH 6,6 - 6,8) gegeben, so daß die Konzentration um 10 und 1 mg/l betragen. Weiterhin wurde durch Verdünnung eine Lösung mit 0,1 mg jeder Komponente hergestellt. Anschließend wurden die Lösungen vorsichtig gerührt und die Konzentrationen gaschromatographisch überprüft. Ähnlich wurde bei 1,2- und 1,4-Dichlorbenzol verfahren; die Ausgangskonzentration betrug 30 bis 50 mg/l, und die Verdünnung entsprach der Reihe 1 : 10 : 100 : 1000. Bei den Untersuchungen an 1,3-Dichlorbenzol und Parathion wurde jeweils die C-14 markierte Substanz mit inaktiver gleicher Substanz verdünnt, so daß die spezifische Aktivität genau bekannt war. Ansonsten wurde wie oben verfahren; die Ausgangskonzentrationen betragen 30 mg/l 1,3-Dichlorbenzol bzw. 10 mg/l Parathion. Die Verdünnungsstufen betragen im ersten Fall 1 : 10 : 100 : 1000, im zweiten Fall 1 : 5 : 25 : 125. Die genaue Konzentration ließ sich über die bekannte spezifische Aktivität scintillometrisch bestimmen. Bei Hexachlorbenzol wurde wie bei KROGMANN, 1986, verfahren: 5 µg C-14 HCB gelöst in 5 ml n-Hexan wurden in eine liegende 500 ml Steilbrustflasche gegeben. Durch horizontales Drehen um die Längsachse der Flasche ließ sich das Hexan verdunsten und das C-14 HCB somit auf die Glaswände auftragen. Anschließend wurde mit Wasser aufgefüllt und vorsichtig gerührt. Nach 1 - 2 Tagen war die HCB gesättigte Lösung (ca. 5 - 6 µg/l) gebrauchsfertig.

Die Sorptionsversuche wurden in 30 ml fassenden Glas-Zentrifugengläsern durchgeführt. Die Sedimenteinwaage betrug bei den Versuchen mit Chloralkanen und -alkenen 15 g, mit Dichlorbenzol und Parathion 2 g und bei Hexachlorbenzol 200 mg. In die Zentrifugengläser wurden bei Chloraliphaten 20 ml, sonst 25 ml der Schadstofflösungen gegeben; bei Hexachlorbenzol wurden die Verdünnungen (1 : 5

: 25 : 125) aus der gesättigten Lösung erst im Zentrifugenglas hergestellt. Die Gläser wurden mit Glasstopfen mit Teflonmanschetten verschlossen, dann 2 Stunden (Chloraliphaten), 4 Stunden (Dichlorbenzole) oder 20 Stunden (Parathion und HCB) über Kopf geschüttelt, anschließend bei 3000 upm 20 Minuten zentrifugiert (Kühlzentrifuge, 20°C) und die Konzentration der Schadstoffe im klaren Überstand gaschromatographisch bzw. scintillometrisch bestimmt.

Für anschließende **Desorptionmessungen** wurde der Überstand bei den Chloraliphaten dekantiert und die Restwassermenge durch Wägung festgestellt. Bei den anderen Sorbaten wurde der Überstand bis auf einen Rest von 5 ml entnommen (Kontrolle durch Wägung) und mit schadstofffreiem Wasser wieder auf insgesamt 25 ml aufgefüllt. Anschließend wurde wiederum 2, 4 oder 20 Stunden (s.o.) geschüttelt, und die Equilibriumkonzentration der Lösung ermittelt. Bis zu drei aufeinander folgende Desorptionsschritte wurden ausgeführt.

Bei den C-14 markierten Sorbaten wurde nach dem letzten Desorptionsschritt (oder, wenn keine Desorption erfolgte, nach der Adsorption) die Sedimentkonzentration bestimmt. Dazu wurde statt mit Wasser mit 20 ml des nicht gelbildenden Scintillators Unisolve 100 aufgefüllt, um den am Sediment sorbierten Anteil zu extrahieren. Die Probe wurde mit Ultraschall behandelt, zentrifugiert, und die Aktivität des Überstandes (5 ml) gemessen. Vorversuche ergaben gute Extraktionserfolge (mehr als 90 % Wiederfindung).

Aus den Wägeprotokollen und den gaschromatographischen bzw. scintillometrischen Bestimmungen ließen sich die Konzentrationen des sorbierten Anteils, der Gleichgewichtslösung und der **Verluste** berechnen. Letztere betragen pro Sorptions- bzw. Desorptionsschritt 5 - 10 %. Sie sind im wesentlichen auf Kapillarkräfte der Lösungen, die zwischen Schliff und Teflonmanschette hindurchdiffundieren, zurückzuführen. So gingen bei Schüttelzeiten von 20 Stunden für die Desorptionsschritte im Mittel zwischen 0,8 und 1,2 g Lösung verloren, bei 25 g Einwaage entspricht dies ca. 4 %. Die übrigen Verluste entstehen vor allem durch Verdunstung. Im Gegensatz zu Diffusions- und Verdunstungsverlusten spielt Sorption an den Wandungen der verwendeten Glas-Zentrifugengläser keine Rolle; lediglich bei

HCB war eine geringe Sorption festzustellen, die jedoch bei der hohen Sorptivität der Sedimente nicht ins Gewicht fällt.

Bei den nicht radioaktiven Sorbaten war eine Bestimmung des sedimentgebundenen Schadstoffanteils nicht mit vertretbarem Aufwand möglich, ließ sich jedoch aus der Massenbilanz unter Einrechnung der Erfahrungswerte für die Verluste berechnen.

Für die flüchtigen Chloraliphaten und die Dichlorbenzolen wurde an den vier Sedimenten auch die **Sorptionskinetik** bestimmt. Die Untersuchung erfolgte, indem Sorptionsversuche unter Variation der Schüttelzeiten durchgeführt wurden (0,5; 1; 2; 4; und 20 Stunden, bei den Dichlorbenzolen noch mit Zwischenzeiten). Die Sorbatkonzentration betrug in diesen Versuchen jeweils 1 mg/l der Chloraliphaten bzw. 100 µg/l der Dichlorbenzole.

3.2.4. Variation der Randbedingungen

Sorptionsversuche zum Einfluß verschiedener Randbedingungen wurden nach der gleichen Methode wie oben beschrieben durchgeführt. Allerdings wurde jeweils nur eine Sorbatkonzentration vorgelegt. Desorptionsversuche entfielen. Ein Versuch bestand jeweils aus einem Gradienten bzw. einer Verdünnungsreihe der zu untersuchenden Größe. Es wurde jeweils an allen 4 Sedimenten gearbeitet, jeder Versuch in Triplikaten durchgeführt. Als Sorbat wurde überwiegend 1,3-Dichlorbenzol, daneben Parathion und Hexachlorbenzol eingesetzt. Die nicht aktiven 1,2- und 1,4-Isomere des DCB wurden nur an markanten Teilpunkten in ihrem Verhalten überprüft.

Temperatur. - Die Proben wurden bei $5 \pm 0,2^\circ\text{C}$; $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ und $40 \pm 0,2^\circ\text{C}$ in einem wassertemperierten Horizontalschüttler, Frequenz 300/min, equilibriert.

pH.- Der pH wurde durch je 2 ml Pufferlösung (Tab. 14) im Bereich von 1,2 bis 12,6 in neun Stufen eingestellt.

Salinität. - Die Sorptionsversuche unter variiertem Salinität erfolgten in synthetischem Meereswasser (Rezeptur Tab. 15) und hatten unverdünnt eine Chlorid-Ionen-Konzentration von 3,4 % ; folgende Stufen wurden eingesetzt: 0,14 %, 0,4 %, 1,1 %, 2,0 % und 3,1 %. Bei den getrennten Versuchen mit Natriumchlorid allein betragen die verwendeten Konzentrationen 6,1 %, 0,61 %, 610 ppm, 61 ppm und 6,1 ppm.

Methanol, Essigsäure, Nitritotriessigsäure (NTA) und Tenside.

Für die Prüfung wurden die jeweils höchsten Konzentrationen mit Wasser angesetzt. Die weiteren Konzentrationen ergaben sich über entsprechende Verdünnungsreihen (Tab. 16). Zum Sediment wurde zunächst jeweils 5 ml der radioaktiven Sorbatlösung gegeben und dann 20 ml der in Tabelle 16 angegebenen Lösung zugefügt. Die Ausgangskonzentrationen der Sorbate betragen nach dieser Verdünnung 100 µg/l DCB, 2 mg/l Parathion, 1 µg/l HCB. Das kationische Tensid TCAB mußte bei Konzentrationen über 100 mg/l mit Hilfe von Methanol als Lösungsvermittler in Lösung gebracht werden. Um einen biochemischen Abbau der Tenside zu vermeiden, war ein Zusatz von Natriumazid erforderlich. Vorversuche zeigten keinen Einfluß von Natriumazid auf die Sorptionsvorgänge. Für die Untersuchung des Einflusses von Tensiden auf die Sorption hydrophober Schadstoffe ist auch die Sorption der Tenside selbst an den Sedimenten von Interesse. Dazu wurden Versuche mit Tensiden durchgeführt. Die Sedimente waage betrug dabei jeweils 2 g und die Konzentration der ionischen Tenside 10; 1; 0,1 und 0,01 g/l (Versuche mit TWEEN 20 stehen noch aus). Die Analyse erfolgte beim anionischen TBS nach DEV, H 23, bei TCAB nach FREIER, 1964, photometrisch als Bromphenolblau Komplex. Zur Charakterisierung der Oberflächenladung der Tensid/Sediment-Sorptionskomplexe wurden wie in Kapitel 3.1.2. beschrieben deren Zeta-Potentiale in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration gemessen.

Tabelle 14: Zusammensetzung der eingesetzten Pufferlösungen
(Nach MERCK, o.J.*)

pH (25 °C)	Zusammensetzung
1,2	25 ml 0,2 M Kaliumchloridlösung und 42,5 ml 0,1 N Salzsäure
3,1	50 ml Kaliumhydrogenphthalatlösung ¹⁾ und 18,8 ml 0,1 N Natronlauge
4,2	50 ml Kaliumhydrogenphthalatlösung ¹⁾ und 3,0 ml 0,1 N Natronlauge
5,5	50 ml Kaliumhydrogenphthalatlösung ¹⁾ und 36,6 ml 0,1 N Natronlauge
6,5	50 ml 0,1 M Kaliumhydrogenphosphatlösung und 13,9 ml 0,1 N Natronlauge
7,4	50 ml 0,1 M Kaliumhydrogenphosphatlösung und 39,1 ml 0,1 N Natronlauge
8,4	50 ml Borsäure ²⁾ und 8,6 ml 0,1 N Natronlauge
10,9	51,5 ml Glycin ³⁾ und 48,5 ml 0,1 N Natronlauge
12,6	30 ml Glycin ³⁾ und 70 ml N Natronlauge

- 1) Kaliumhydrogenphthalatlösung: 20,42 g Kaliumhydrogenphthalat z.A. in 1000 ml destilliertem Wasser lösen
- 2) 6,18 g Borsäure z.A. in 0,1 M Kaliumchloridlösung zu 1000 ml gelöst
- 3) 7,507 g Glycin z.A. und 5,84 g Natriumchlorid z.A. mit destilliertem Wasser auf 1000 ml auffüllen

* Man mischt jeweils die in der Tabelle aufgeführten Mengen und füllt mit destilliertem Wasser auf 1000 ml auf.

Tabelle 15: Zusammensetzung des synthetischen Meerwassers

Einwaage in 500 ml destilliertem Wasser	
NaCl	21,0 g
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	6,0 g
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	5,0 g
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	1,0 g
KCL	0,8 g
NaHCO ₃	0,2 g
NaBr	0,1 g
H ₃ BO ₃	0,06 g
Sr(NO ₃) ₂	0,03 g

Tabelle 16: Übersicht über die eingesetzten Lösungskonzentrationen für Methanol, Essigsäure, NTA und Tenside

	Essigsäure	NTA	Kation. Tensid	Anion. Tensid	Nichtion. Tensid
Methanol					
12,3 g/l	10 g/l	1 g/l	10 g/l	10 g/l	10 g/l
1,0 g/l	1 g/l	100 mg/l	4 g/l	4 g/l	4 g/l
100 mg/l	100 mg/l	10 g/l	2 g/l	2 g/l	2 g/l
10 mg/l	10 g/l	4 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l
	1 g/l	1 mg/l	100 mg/l	100 mg/l	400 mg/l
		400 µg/l	10 mg/l	5 mg/l	100 mg/l
		100 µg/l	1 mg/l	250 µg/l	5 mg/l
		40 µg/l	100 µg/l	12,5 µg/l	250 µg/l
			1 µg/l	0,63 µg/l	12,5 µg/l

3.3. Ergebnisse

3.3.1. Sorptionskinetik

Bei den Sorptionsversuchen mit den flüchtigen CKW und den Di-chlorbenzolen unter variierter Schüttelzeit zeigte sich, daß eine Gleichgewichtseinstellung sehr schnell vor sich geht. Aus den Abbildungen 15 bis 17 ist ersichtlich, daß sie bei den flüchtigen Chloraliphaten bereits nach 30 min erfolgt ist und die Sorption mit längeren Schüttelzeiten nicht mehr zunimmt. Auch bei 1,3-Dichlorbenzol ist nach einer halben Stunde Equilibrierzeit bei allen drei geprüften Sorbenten das Gleichgewicht erreicht. Auch nach 20-stündiger Schüttelzeit lagen die Verteilungsgleichgewichte höchstens geringfügig höher, was wahrscheinlich nur durch zeitabhängig zunehmende Verdunstungsverluste vorgetäuscht worden sein dürfte (Abb. 18).

Auch bei einem Desorptionsversuch mit 1,3-Dichlorbenzol wurde die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung geprüft. Wie aus Abbildung 18 zu ersehen ist, lassen sich keine Unterschiede zwischen Sorptionskinetik und Desorptionskinetik erkennen.

3.3.2. Sorptionsisothermen/Verteilungskoeffizienten

Bei den **flüchtigen Chloraliphaten** nahm die Sorption in der Reihenfolge Methylenchlorid < Chloroform < 1,1,1-Trichlorethan < Trichlorethen < Tetrachlorethen zu. Die Sorption läßt sich sehr gut als "lineare Sorption" durch den linearen Verteilungskoeffizienten darstellen (Tab. 17). Wie zu erwarten, nimmt die Sorption bezogen auf die Sedimente in der Reihenfolge Sand < schlickiger Sand < Schlick zu. Bezieht man die Verteilung jedoch auf den Kohlenstoffanteil der Sorbenten, so ergibt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit eine sehr gute Übereinstimmung (lediglich die K_{oc} -Werte für Tetrachlorethen am schlickigen Sand scheinen zu hoch zu liegen). Demnach wäre auch bei den Gewässersedimenten wie bei den Böden und anderen untersuchten Sorbenten der OC-Anteil der überragende "Master factor", der die Sorptivität des Sediments bestimmt. Die Sorptionsisothermen sind in Abbildung 19 unter Einbeziehung aller Daten auch aus Desorptionsversuchen dargestellt.

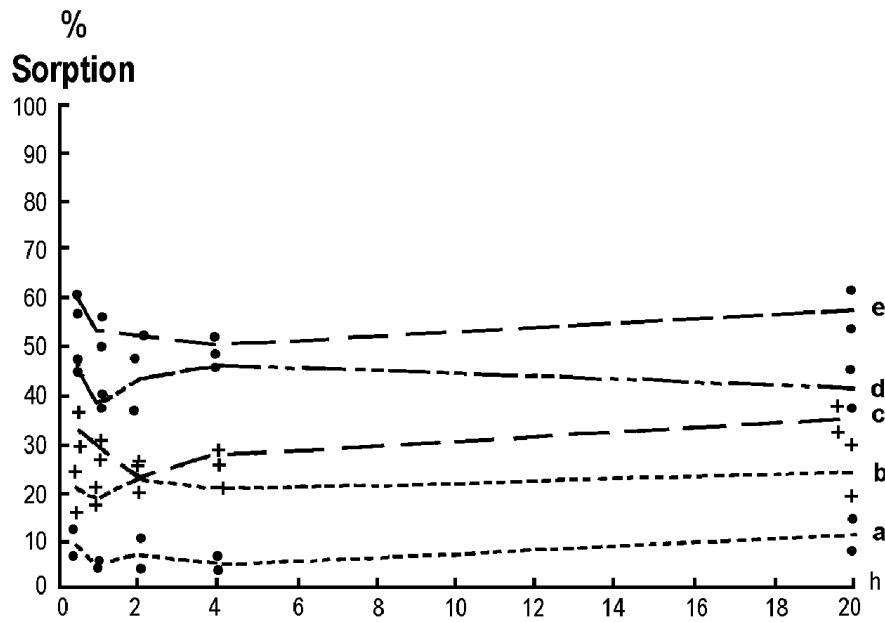


Abbildung 15: Sorptionskinetik für flüchtige Chloraliphaten, dargestellt am Beispiel "Sand" (a Dichlormethan; b Trichlormethan; c 1,1,1-Trichlorethan; d Trichlorethen; e Tetrachlorethen)

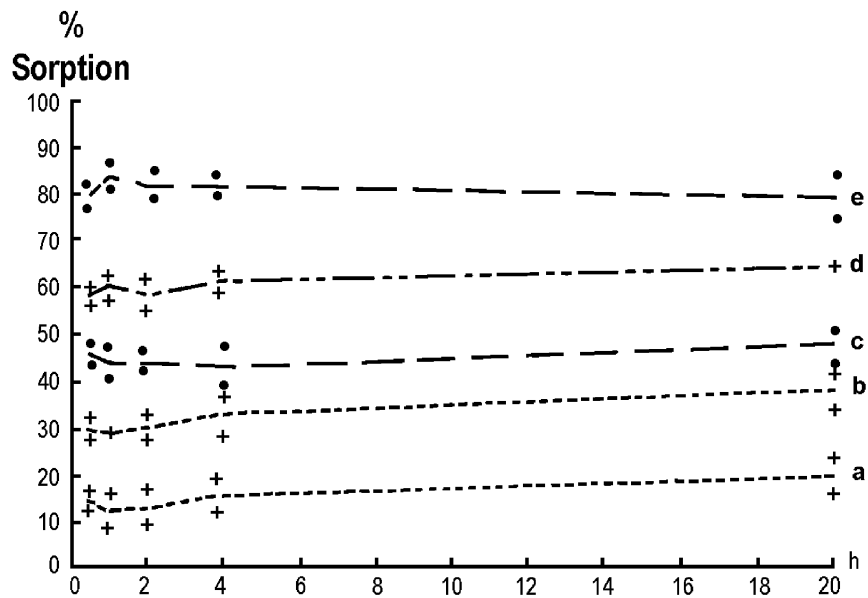


Abbildung 16: Sorptionskinetik für flüchtige Chloraliphaten, dargestellt am Beispiel "Schlickiger Sand" (a Dichlormethan; b Trichlormethan; c 1,1,1-Trichlorethan; d Trichlorethen; e Tetrachlorethen)

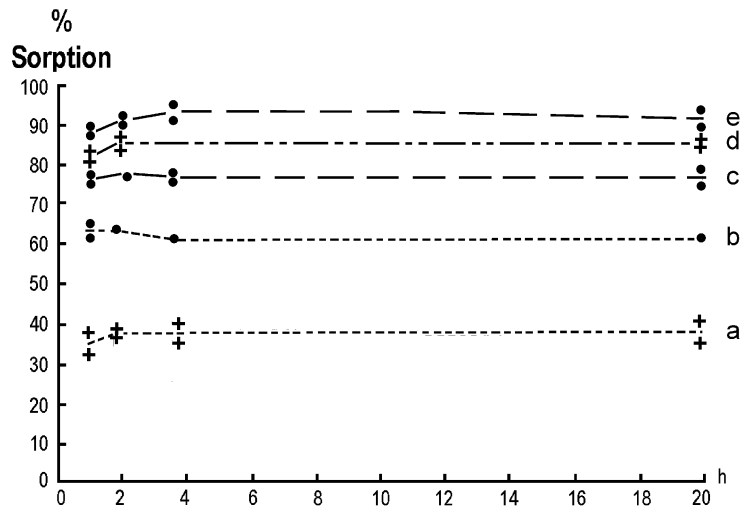


Abbildung 17: Sorptionskinetik für flüchtige Chloraliphaten, dargestellt am Beispiel "Schlick" (a Dichlormethan; b Trichlormethan; c 1,1,1-Trichlorethan; d Trichlorethen; e Tetrachlorethen)

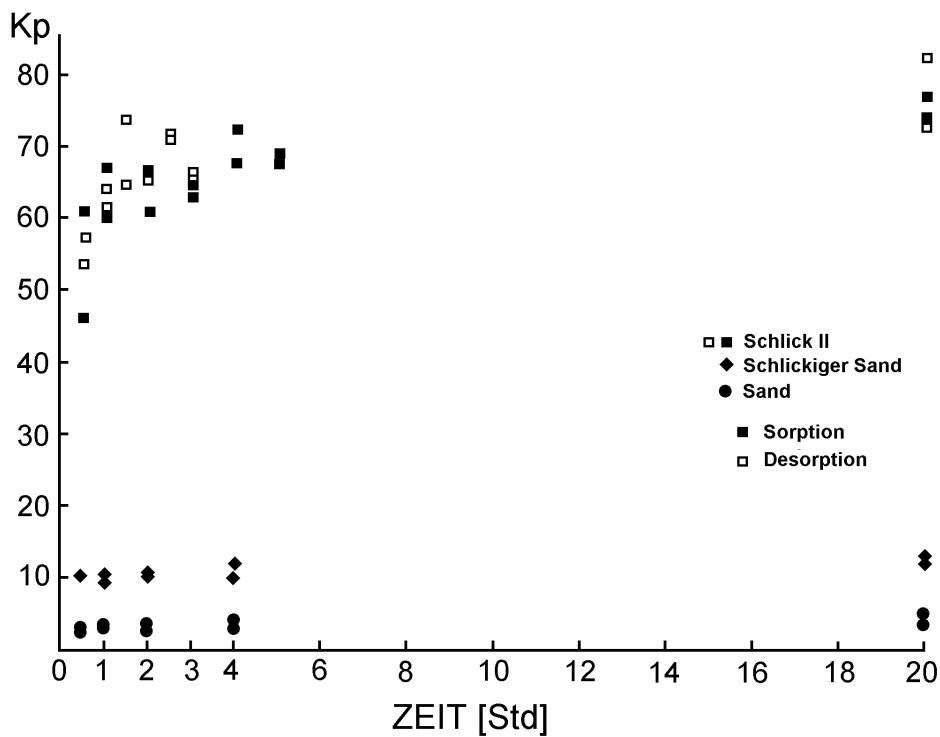


Abbildung 18: Sorptionskinetik für 1,3-Dichlorbenzol. Sorbent: □■: Schlick II; ◆: Schlickiger Sand; ●: Sand

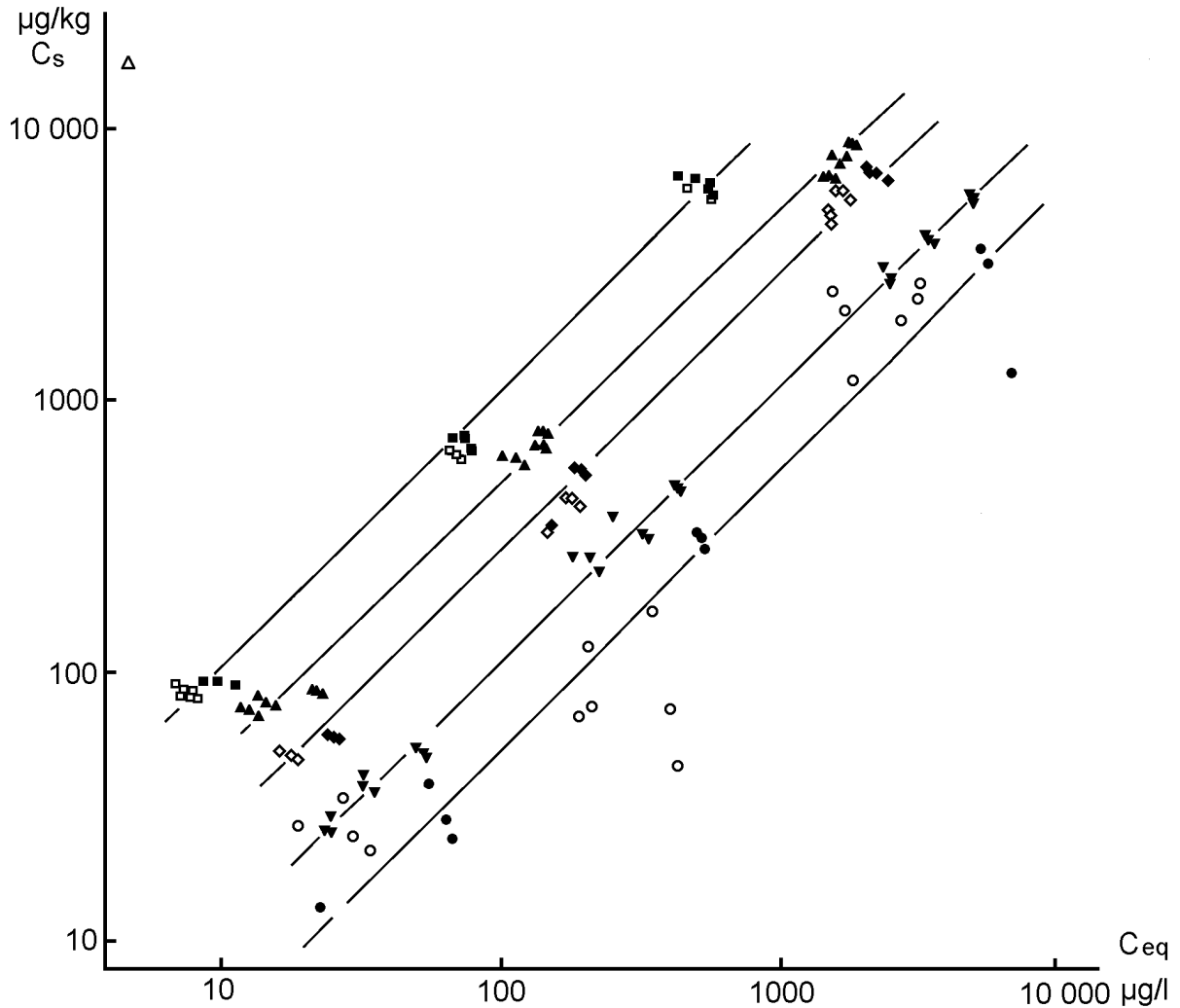


Abbildung 19: Sorption/Desorption flüchtiger Chloraliphaten am Schlick
 (Sorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole)
 ○●: Dichlormethan; ▼▽: Trichlormethan;
 ◇◆: 1,1,1-Trichlormethan; ▲△: Trichlorethen;
 □■: Tetrachlorethen

Es zeigt sich, daß die Isothermen sowohl durch die Sorption als auch durch die Desorption beschrieben werden können, die Sorption verläuft vollständig reversibel.

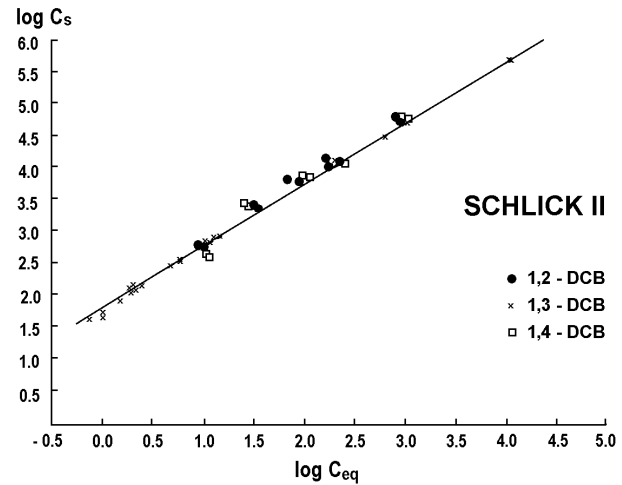
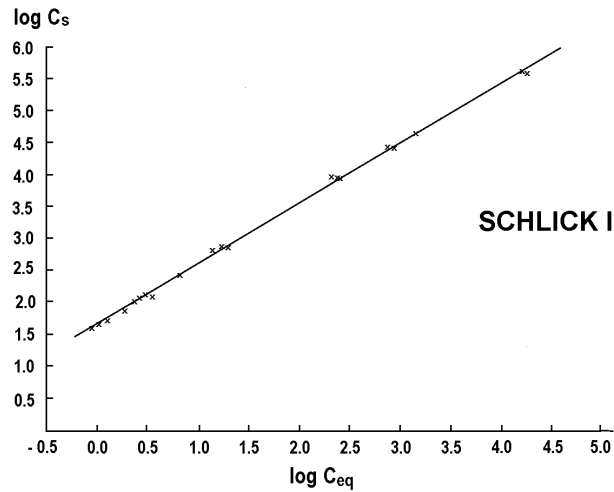
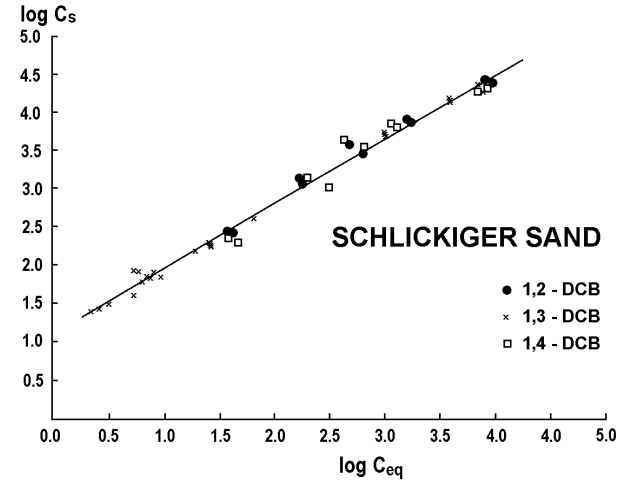
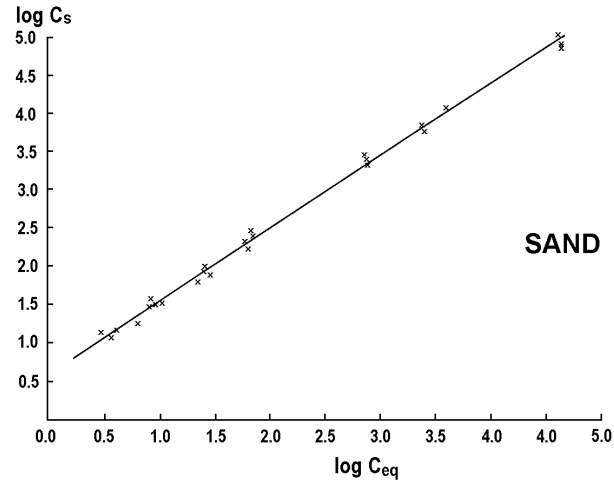
Die Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte stellten sich nach Abbildung 19 in der Regel gut reproduzierbar ein, lediglich bei Dichlormethan streuen die Werte stärker. Wegen der geringen Sorptivität ($K_p < 1$) ist die Ausgangskonzentration der Sorbatlösung und die Gleichgewichtskonzentration C_{eq} fast gleich; da aber die Differenz dieser beiden Werte wesentlich in die Berechnung eingeht, schlagen sich bereits geringe prozentuale Meßfehler als große Differenzen im K_p -Wert nieder.

In Abbildung 20 bis Abbildung 23 sind die Sorptionsisothermen für die drei **Dichlorbenzol**-Isomere dargestellt, die entsprechenden Freundlich-Parameter für die Freundlich Isotherme (siehe Kap. 2.1.3.) finden sich in der Tabelle 18. Es zeigt sich, daß sich die drei Dichlorbenzol-Isomeren in ihrem Sorptionsverhalten nicht unterscheiden (lediglich die Meßwerte streuen bei den gaschromatographisch bestimmten 1,2- und 1,4-Isomeren stärker als beim scintillometrisch bestimmten 1,3-Dichlorbenzol).

Die Sorptivität der Sedimente nimmt wie bei den flüchtigen Chloraliphaten in der Reihenfolge der OC-Gehalte zu: Sand < schlickiger Sand < Schlick I < Schlick II ; bezüglich der OC-Anteile unterscheidet sich die Sorptivität der Sedimente für Dichlorbenzole dagegen erwartungsgemäß nicht. Die Freundlich-Parameter liegen etwas unter 1, d.h. die Sorption nimmt mit steigender Sorbatkonzentration ab. Wie jedoch Abbildung 24 zeigt, ist diese Tendenz erst bei Konzentrationen ab 1 mg (und dann auch nur schwach ausgeprägt) zu erkennen. Es ist also gerechtfertigt (zumindest bei Konzentrationen < 1 mg/l) zur Charakterisierung der Sorption mit linearen Verteilungskoeffizienten, K_p bzw. K_{oc} , zu arbeiten.

Tabelle 17: Lineare Verteilungskoeffizienten K_p für flüchtige Chloraliphaten an Sedimenten (kap. 3.2.3.), organischer Kohlenstoffgehalt, OC und K_{oc} -Werte

Stoff	Sand			Schlickiger Sand			Schlick		
	K_p	OC (%)	K_{oc}	K_p	OC (%)	K_{oc}	K_p	OC (%)	K_{oc}
Dichlormethan	0,10	0,46	21,7	0,20	0,71	28,2	0,75	2,8	26,8
Trichlormethan	0,40	0,46	86,9	0,57	0,71	80,3	2,22	2,8	79,3
1,1,1-Trichlor-ethan	0,45	0,46	97,8	1,05	0,71	147	4,59	2,8	164
Trichlorethen	1,01	0,46	220	1,92	0,71	270	7,86	2,8	281
Tetrachlor-ethen	1,44	0,46	313	6,07	0,71	855	13,47	2,8	481



Abbildungen 20 - 23: Sorptionsisothermen für die Dichlorbenzole an Sand (oben links), schlickigem Sand (oben rechts), Schlick I (unten links) und Schlick II (unten rechts) (alle Angaben in $\mu\text{g/l}$ Gleichgewichtslösung, C_{eq} , bzw. $\mu\text{g/kg}$ Sedimente, C_s)

An Schlick II wurden mit 1,3-Dichlorbenzol auch Desorptionsversuche durchgeführt. Die Abbildung 25 und die dort ebenfalls angegebenen Freundlich-Parameter der Sorptions- und der Desorptionsisotherme zeigen fast völlige Übereinstimmung; die Sorption ist also völlig reversibel.

(Die Bestimmung der Reversibilität ist gerade bei flüchtigen Stoffen ein Problem. Wird lediglich der Sorbatanteil in wässriger Lösung gemessen und die Sedimentkonzentration aus der Differenz Einsatzkonzentration und Gleichgewichtskonzentration des Sorbats berechnet, werden Verluste und Verflüchtigung der sorbierten Menge zugerechnet. Bei der Berechnung der Verteilungskoeffizienten können dadurch bei mehreren aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten Hystereseerscheinungen vorgetäuscht werden: Wird die Flüchtigkeit **unterschätzt**, ergibt sich bei solcher Berechnung zwangsläufig ein höherer K_p -Wert für die Desorption als für die Sorption, die Sorption ist nur scheinbar irreversibel).

Parathion und **Hexachlorbenzol** sind wesentlich sorptiver als die bisher behandelten Sorbate; grundsätzlich zeigt sich jedoch ein gleiches Verhalten: Die Sorptivität der Sedimente steigt entsprechend deren OC-Anteil (Abb. 26, 27). Der auf den organischen Kohlenstoffanteil bezogene Verteilungskoeffizient unterscheidet sich nicht mehr als um den Faktor 2.

Desorptionsversuche mit Hexachlorbenzol an Schlick II ergaben fast identische Sorptions- und Desorptionsisothermen, die Sorption ist also reversibel. Die Sorption von Hexachlorbenzol lässt sich gut nach dem Modell der konstanten Verteilung als linearer Verteilungskoeffizient darstellen; bei Parathion liegt der Freundlich-Parameter $1/n$ dagegen etwas unter 1, bei höheren Sorbatkonzentrationen wird die Sorption also geringer (Tab. 18).

Tabelle 18: Sorption von Dichlorbenzolen, Parathion und Hexachlorbenzol an Gewässersedimenten. Parameter der Freundlich-Isotherme K_F und $1/n$, Korrelationskoeffizient r , sowie die linearen Verteilungskoeffizienten Sediment/Wasser K_p und organischer Kohlenstoff des Sediments K_{oc}

Sorbat/Sorbens	K_F	$1/n$	r	K_p	K_{oc}
<u>1,3-DCB</u>					
Sand	3,9	0,946	0,9986	3,7	950
Schl. Sand	12,1	0,931	0,9987	11,2	1350
Schlick I	49,0	0,940	0,9995	46,2	1260
Schlick II	67,6	0,952	0,9995	64,6	1080
<u>1,2-DCB</u>					
Schl. Sand	14,5	0,921	0,9959	9,4	1120
Schlick II	70,2	0,992	0,9945	69,0	1150
<u>1,4-DCB</u>					
Schl. Sand	8,6	0,990	0,9859	8,5	1010
Schlick II	67,8	0,995	0,9751	70,8	1180
<u>Parathion</u>					
Sand	17,7	0,882	0,9750	18,0	4621
Schl. Sand	21,1	0,946	0,9916	21,7	2610
Schlick I	90,2	0,886	0,9985	108,9	2967
Schlick II	128,0	0,874	0,9978	158,1	2643
<u>HCB</u>					
Sand	169	1,033	0,9956	166	42500
Schl. Sand	321	1,040	0,9949	293	35400
Schlick I	2177	1,003	0,9973	2169	59100
Schlick II	2534	0,980	0,9935	2770	46300

Dies mag mit den Konzentrationen den eingesetzten Sorbate zu erklären sein; Hexachlorbenzol wurde entsprechend seiner Wasserlöslichkeit bis 6 µg/l, Parathion dagegen bis 10 000 µg/l geprüft.

An dieser Stelle sei auf ein analytisches Problem hingewiesen: durch die hohe Sorptivität von HCB wird die Lösungskonzentration im Versuch sehr gering und die Grenzen der Analytik werden schnell erreicht. Dem begegnet man, indem die Sorbentmenge herabgesetzt wird, dies ist jedoch wegen der Heterogenität des Sediments problematisch. Außerdem konnten WILKEN und WIRTH, 1986, zeigen, daß bei sehr geringen Sorbentmengen die Sorptivität sich verändert, sie nimmt stark zu. Für Sorptionsversuche sind also die Extreme wie z.B. Methylenchlorid und HCB für den Experimentator schwierig, die Dichlorbenzole sind dagegen vergleichsweise leicht zu handhaben.

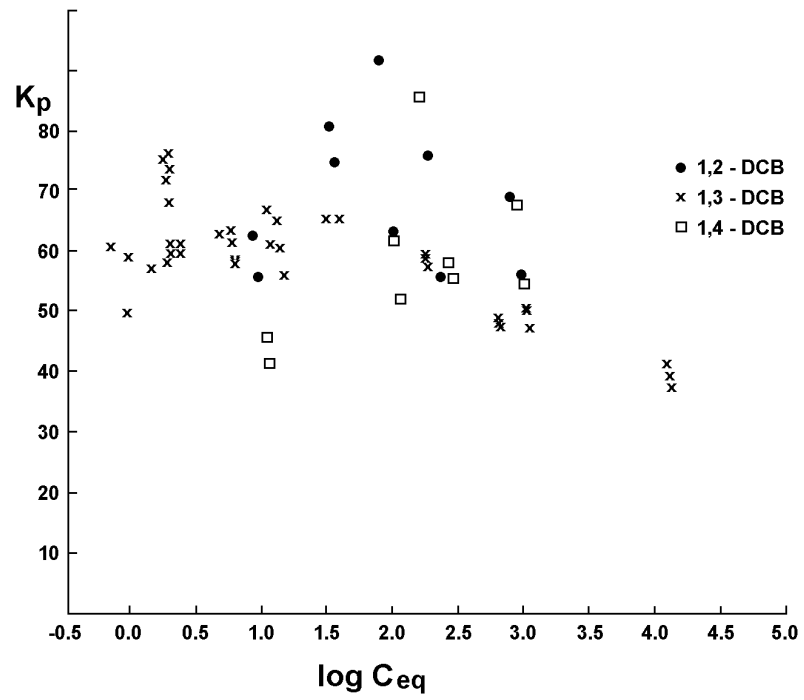


Abbildung 24: Sediment/Wasser-Verteilungskoeffizient, K_p , in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration in Wasser, dargestellt für die Sorption der Dichlorbenzole an Schlick II (C_{eq} in $\mu\text{g/l}$)

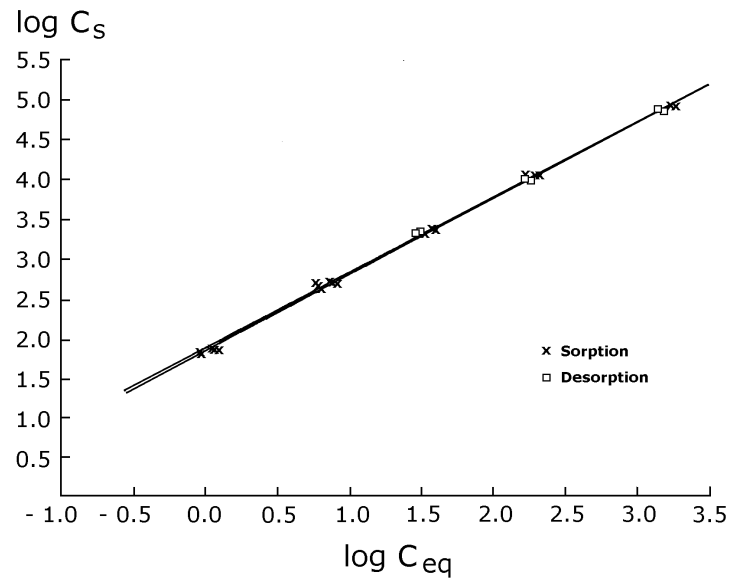


Abbildung 25: Sorptions- und Desorptionsisotherme für 1,3-DCBan Schlick II. Die Freundlich-Parameter lauten:

	K _F	1/n
Sorption	73,6	0,969
Desorption	79,7	0,958

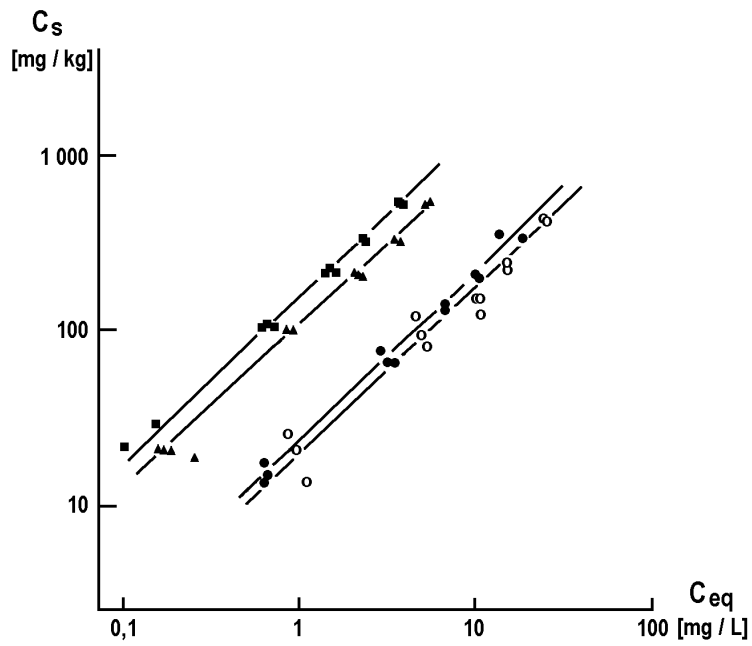


Abbildung 26: Sorptionsisothermen für Parathion an ■ Schlick II; ▲ Schlick I; ● schlickigem Sand und ○ Sand

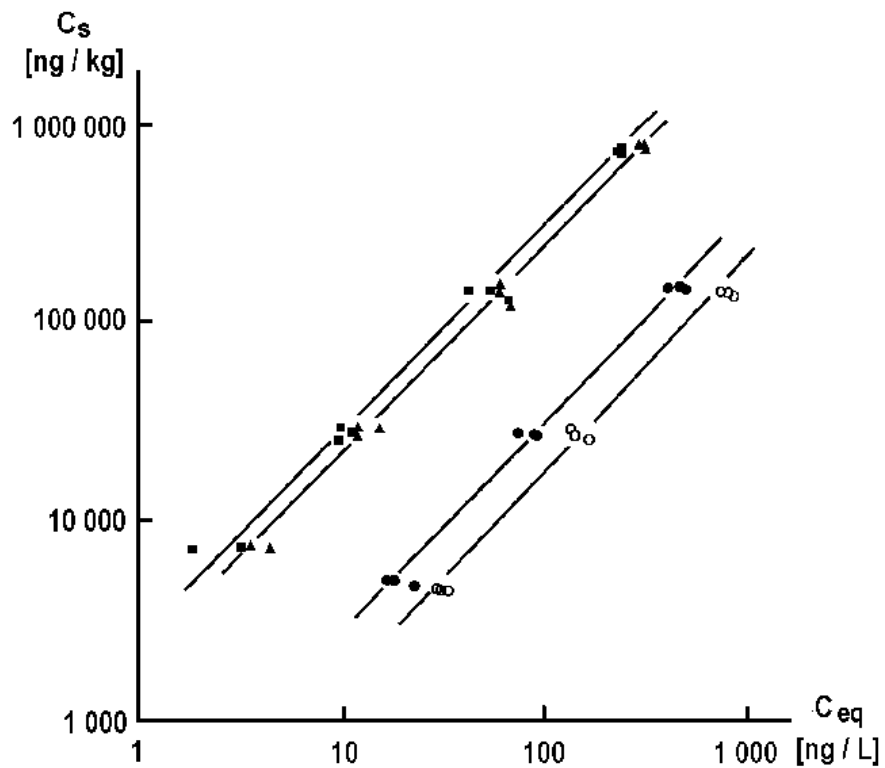


Abbildung 27: Sorptionsisothermen für Hexachlorbenzol an ■ Schlick II; ▲ Schlick I; ● schlickigem Sand und ○ Sand

3.3.3. Einfluß verschiedener Randbedingungen auf die Sorption

3.3.3.1. Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur auf die Sorption von 1,3-DCB ist für alle Sedimente bei 5°C, 20°C und 40°C untersucht worden. Dabei entsprechen 5°C und 20°C ungefähr dem Jahresschwankungsbereich eines natürlichen Gewässers. Die 40°C-Messung wird als zusätzlicher Wert für die Berechnung der Sorptionswärmen und Regressionsgeraden herangezogen.

Bei allen vier Sedimenten ist ein Temperatureinfluß feststellbar: Die Sorption nimmt mit sinkender Temperatur zu (Abb. 28). Dies entspricht der Natur der Sorption mit einem in der Regel exothermen Reaktionsverlauf. Nach HAMAKER und THOMPSON, 1972, ist ein geringer Temperatureinfluß ein Hinweis auf schwächere Bindungskräfte.

Mit den Verteilungskoeffizienten aus den Regressionsgeraden werden über die Clausius-Clapeyron-Gleichung die isosterischen Sorptionswärmen berechnet, um Aussagen über die Stärke der Bindung machen zu können. (Die Gültigkeit der Beziehung setzt reversibel ablaufende Prozesse voraus.)

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{H}{R} \cdot \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$$

H = isosterische Sorptionswärme (J/mol)

K_{p1} = K_p -Wert bei T_1

K_{p2} = K_p -Wert bei T_2

T_1/T_2 = Temperatur in Kelvin

R = Gaskonstante

Wegen der Beeinflussung des Systems durch das Lösungsmittel können die ermittelten Werte keine alleinige Aussage über die DCB-Sediment-Beziehung machen, sondern sie erscheinen als Nettobilanz von drei Teilprozessen, DCB-Sediment-, DCB-H₂O- und H₂O-Sediment-Reaktion (GREEN, 1974).

In Abbildung 28 sind die berechneten Sorptionswärmen zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die Werte erwartungsgemäß im Bereich der Physisorption in den Größenordnungen von Van der Waals'schen Kräften liegen (4 - 8 kJ/mol). Nach HAUFFE und MORRISON, 1974, werden damit für die Reaktionen keine Aktivierungsenergien benötigt; die Sorption gilt als rasch ablaufend und reversibel. Alle vier Sedimente haben trotz sehr unterschiedlicher Sediment/ Wasser- Verteilungskoeffizienten annähernd identische Sorptionswärmen. Sie unterscheiden sich somit nicht in ihren Sorptionseigenschaften bezüglich DCB, lediglich die Zahl der Bindungsplätze ist unterschiedlich groß.

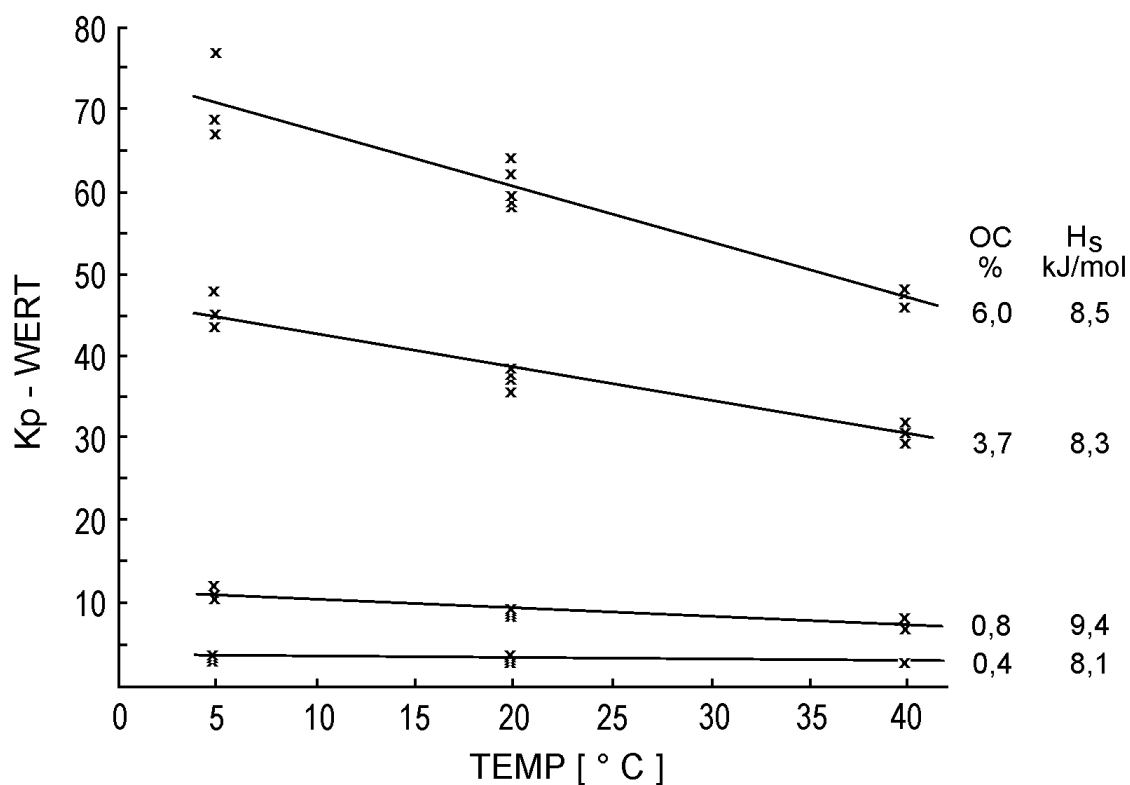


Abbildung 28: Einfluß der Temperatur auf die Verteilungs-koeffizienten Sediment/Wasser für die Sorption von 1,3-DCB (Sedimente von oben nach unten: Schlick II, Schlick I, schlickiger Sand und Sand). OC: Anteil des organischen Kohlenstoffs am Sediment; H_s: Sorptionsenthalpie

3.3.3.2. Einfluß des pH-Wertes

Der pH-Effekt wurde am 1,3-DCB mit einem pH-Gradienten im Bereich von stark sauer (pH 1,2) bis stark alkalisch (pH 12,7) überprüft, an den anderen beiden Isomeren nur bei pH 1,2 und pH 10. Die verwendeten Puffer besaßen überwiegend anorganische Zusammensetzung, um Wechselwirkungen mit den Dichlorbenzolen gering zu halten.

Eine starke Gelbfärbung der Schüttellösungen im basischen und im sauren Bereich konnte beobachtet werden. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten zeigten jedoch keine pH-Abhängigkeit (Abb.29). Die Färbung der Schüttellösung deutete auf vermehrte Anteile säuren- und basen-löslicher Fulvo- und Huminsäuren in Lösung hin. Damit verbundene, vermehrte hydrophobe Sorptionsplätze für DCB in saurem und basischem Milieu scheinen jedoch geringe Bedeutung zu besitzen. Sie lassen sich aus den Verteilungskoeffizienten nicht interpretieren.

Auf neutrale Moleküle, wie DDT und chlorierte Kohlenwasserstoffe hat der pH keinen Einfluß (HAMAKER & THOMPSON, 1972), weil bei der Sorption hydrophober Stoffe an hydrophoben Sorptionsplätzen keine Konkurrenz durch Ionen auftritt. Die Bindung an hydrophoben Bereichen des Sorbenten ist die häufigste Erklärung. Am sehr viel polarereren Lindan konnte WIRTH, 1985, ebenfalls keine pH-Effekte beobachten. Lediglich für stärker polare Substanzen, die Wasserstoffbrücken auszubilden vermögen, konnte, wie am Beispiel Diuron mit einer stark polaren Ketogruppe nachgewiesen, ein pH-Einfluß festgestellt werden (HAMAKER & THOMPSON, 1972).

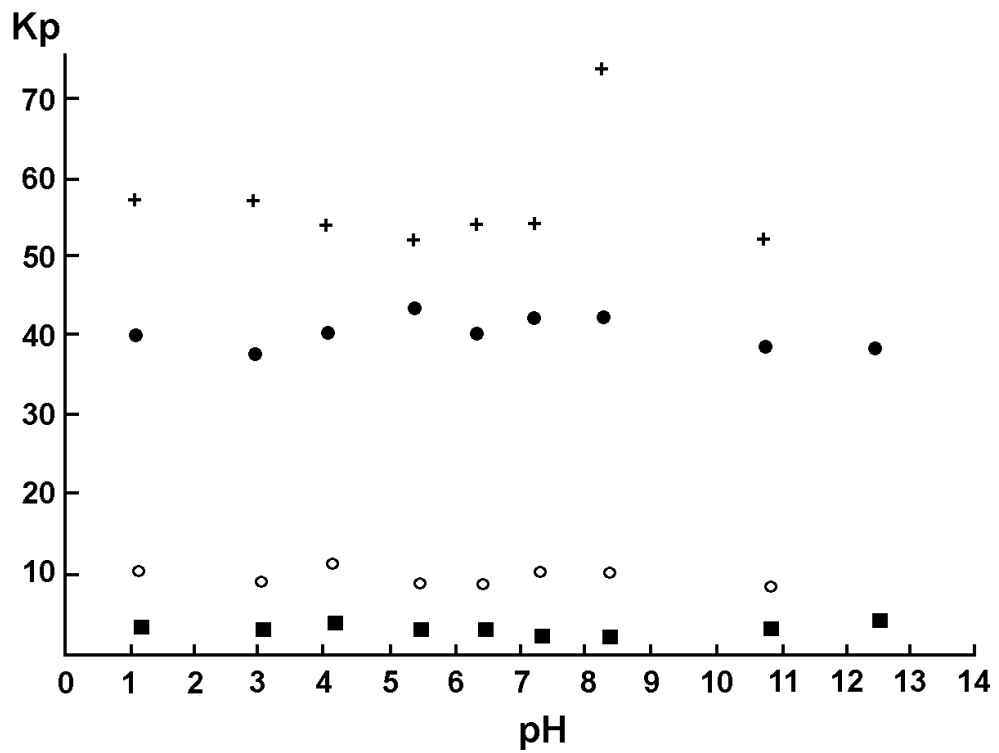


Abbildung 29: Einfluß des pH auf die Verteilungskoeffizienten Sediment / Wasser für die Sorption von 1,3-DCB. Sedimente: + Schlick II; ● Schlick I; ■ Sand; □ schlickiger Sand

3.3.3.3. Einfluß der Salinität

Die Sorptionsverläufe im salzhaltigen Milieu sind in den Abbildungen 30 und 31 dargestellt. Die angegebenen Salinitäten beziehen sich auf die Konzentrationen der Chloridionen in Lösung. Die Salzkonzentration wurde kontinuierlich gesteigert, beim Versuch mit Meerwasser bis zur annähernd marinen Konzentration, beim Versuch mit Natriumchlorid bis 65 %. Beide Abbildungen zeigen für alle Sedimente eine Sorptionszunahme mit steigender Salinität.

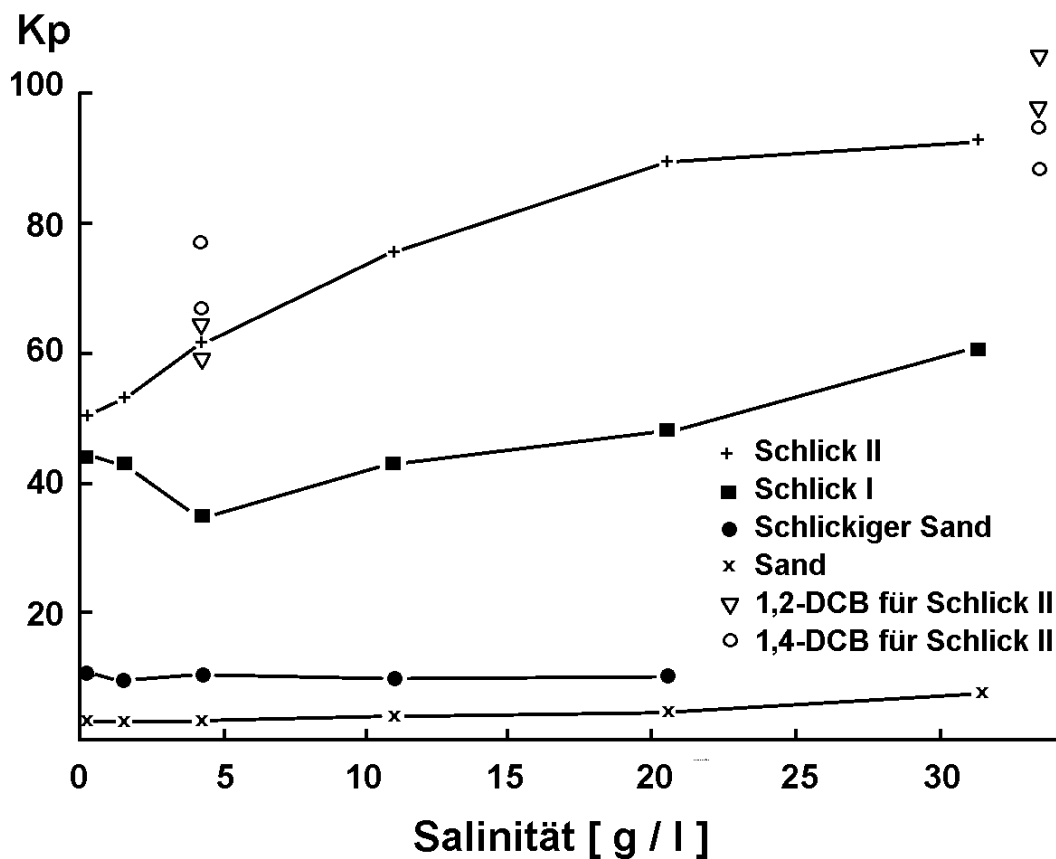


Abbildung 30: Einfluß von Seewasser auf die Verteilungskoeffizienten Sediment / Wasser für die Sorption von 1,3-Dichlorbenzol

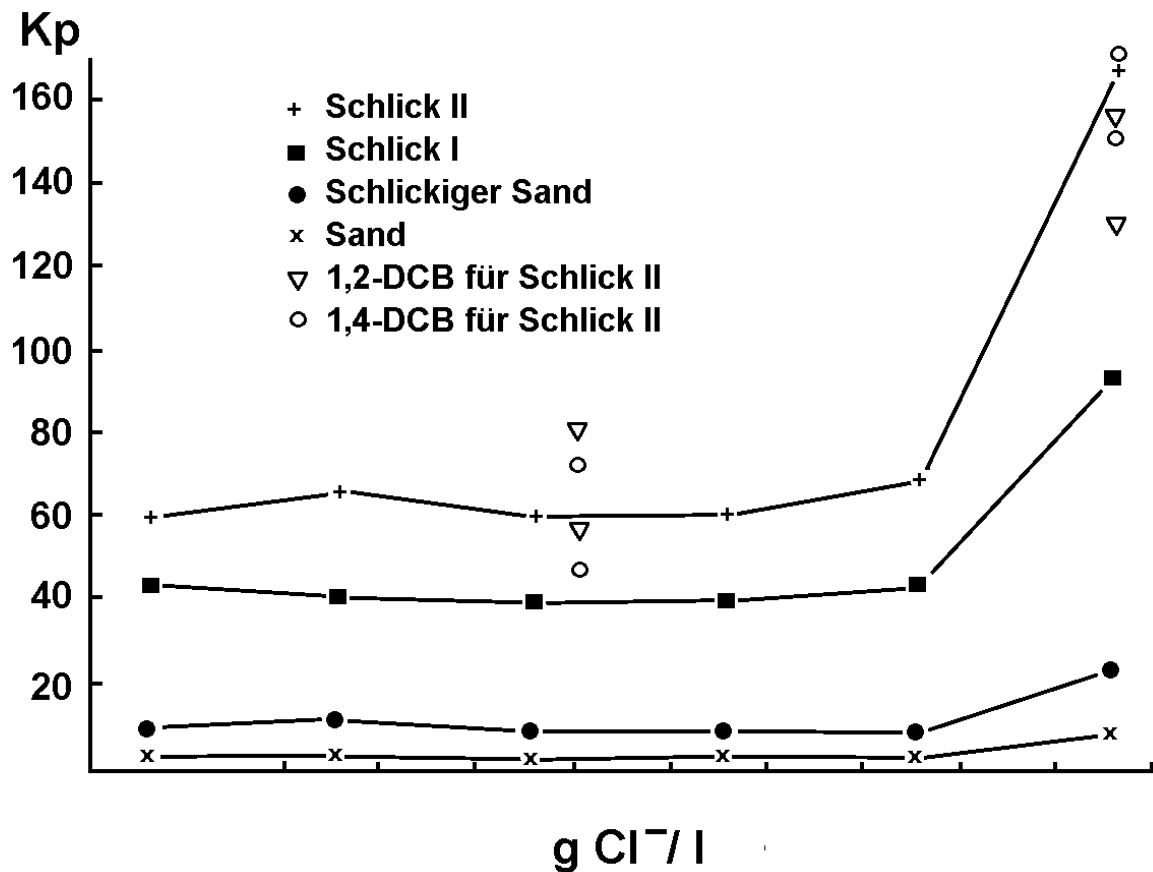


Abbildung 31: Einfluß von Natriumchlorid auf die Sorption von 1,3-Dichlorbenzol an Gewässersedimenten

Die Kurven haben eine exponentiell ansteigende Tendenz. Der absolute Zuwachs ist am stärksten beim Schlick II, bezieht man ihn auf den organischen Kohlenstoffgehalt, ist der relative Zuwachs allerdings für alle Sedimente gleich groß. Nimmt man die Meerwasser-Werte und fügt sie in die NaCl-Grafik ein, liegen sie in guter Übereinstimmung mit der Kurve.

1,2- und 1,4-DCB haben K_p -Werte in vergleichbaren Größenordnungen zum 1,3-DCB und unterliegen damit dem gleichen Einfluß des Elektrolyts. Eine steigende Elektrolytkonzentration vermindert die Dicke der elektrischen Doppelschicht geladener Kolloidteilchen. Damit kommt es zu einer Agglomeration hochmolekularer, gelöster Huminstoffe (YARIV & CROSS, 1979) und somit zur Ausflockung. An den Huminstoffen sorbierte DCB-Molekeln werden mit ausgefällt und aus der Lösung entfernt. Sie gehen als zusätzlicher Beitrag zur DCB-Konzentration ins Sediment ein.

Aus der Literatur konnten keine Angaben zum Sorptionsverhalten der DCB in Abhängigkeit von der Salinität herangezogen werden. Für HCH und für HCB erhielten WIRTH, 1985, sowie WILKEN und WIRTH, 1985, bei Zugabe von 3,0 % NaCl zu Schwebstoffmaterial eine Sorptionszunahme. HUANG, 1971, untersuchte den Einfluß von NaCl auf die Sorption der Pestizide Dieldrin, Heptachlorbenzol und DDT an Montmorillonit und fand lediglich für Dieldrin einen leichten Anstieg der Sorption bei 3,0 % Salinität.

3.3.3.4. Kurzkettige Karbonsäuren (Essigsäuren)

Der Einfluß von Essigsäure wurde an allen vier Sedimenten überprüft. Die maximal eingesetzte Säurekonzentration betrug 10 g/l. Im untersuchten Bereich war für alle drei Isomeren kein Einfluß zu erkennen (Abb. 32).

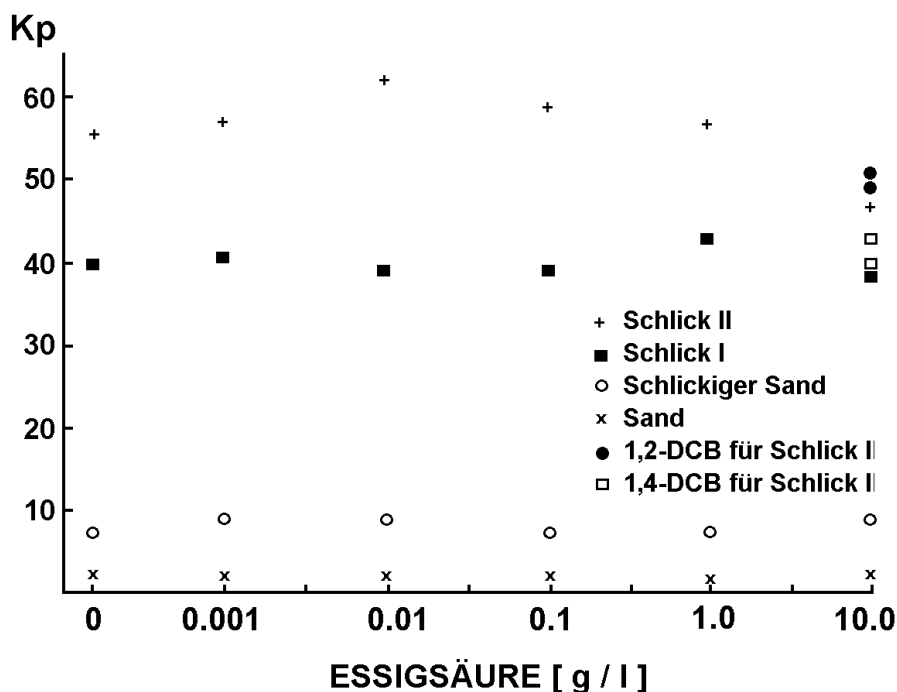


Abbildung 32: Einfluß von Essigsäure auf die Verteilungskoeffizienten Sediment/Wasser für die Sorption von 1,3-Dichlorbenzol

Essigsäure entsteht unter anaeroben Bedingungen bei vielen Abbau-prozessen als Zersetzungsprodukt. Hohe Konzentrationen im Gewässersediment sind daher vor allem bei frisch abgelagerten organischen Schlämmen zu erwarten. WIENBERG,

1984, fand im Sickerwasser von Mülldeponien bis zu 5,6 g/l Essigsäure bzw. 22,3 g/l C₂ bis C₆-Säuren. Die hier überprüften Konzentrationen sind also durch-aus umweltrelevant.

Essigsäure befindet sich höchstens an Anionenaustauschplätzen und konkurriert mit den Dichlorbenzolen nicht um hydrophobe Sorptionsplätze. Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Schadstoffen und Essigsäure sind, wie Abbildung 32 auch belegt, nicht zu erwarten.

3.3.3.5. Komplexbildner (NTA)

Nitrilotriessigsäure gehört zur Gruppe organischer Komplexbildner und wird zur Zeit in der BRD vorrangig als Phosphatersatzstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln diskutiert, während es in Ländern wie Kanada, Norwegen, Schweden und den Niederlanden bereits seit längerem Anwendung findet (LINCKENS & REICHERT, 1982). Im Rahmen einer NTA-Studie laufen Untersuchungen zur Auswirkung des

Einsatzes auf die aquatische Umwelt (BERNHARDT, 1984). Dabei hat sich gezeigt, daß das Sorptionsverhalten von Schwermetallen bereits bei Konzentrationen von 0,3 mg/l NTA signifikant beeinflusst wird (FÖRSTNER & al., 1983).

Bei den Sorptionsversuchen mit 1,3-DCB lagen die eingesetzten NTA-Konzentrationen in Mengen bis 1 g/l in der Schüttellösung vor. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 33: Im gesamten Konzentrationsbereich konnten keine Effekte beobachtet werden.

NTA bildet mit Metallen über koordinative Bindungen Komplexe aus, die je nach Partikeloberfläche und Milieubedingungen an geladenen Oberflächen sorbieren. Die Sorption von DCB wird nicht beeinträchtigt, weil dabei offensichtlich hydrophobe Sorptionsplätze nicht berührt werden, und auch keine DCB-NTA-Interaktionen stattfinden.

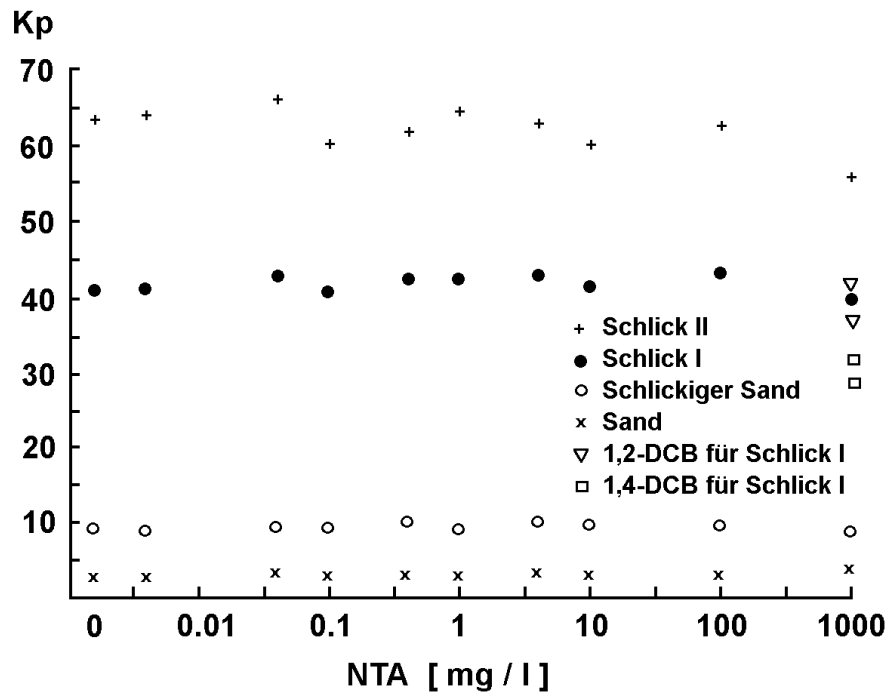


Abbildung 33: Einfluß von NTA (Nitrilotriessigsäure) auf die Verteilungskoeffizienten Sediment / Wasser für die Sorption von 1,3-Dichlorbenzol

3.3.3.6. Lösungsvermittler (Methanol)

Durch den vielfältigen Einsatz von Lösungsvermittlern treten sie auch in erheblichem Umfang in Gewässern auf. Methanol ist in Wasser vollständig löslich und somit eine Modellsubstanz für ein polares Lösungsmittel.

Um der Hypothese nachzugehen, daß es unter dem Einfluß von Lösungsvermittlern zu verminderter Sorption und somit evtl. zu einer Remobilisierung hydrophober Schadstoffe mit verstärkter Ausbreitung im Sediment und Aquifer kommen könne, wurde Methanol den DCB-Lösungen in Konzentrationen bis zu 10 g/l zugesetzt. Die Ergebnisse des Sorptionsversuchs veranschaulicht Abbildung 34. Es zeigt sich keinerlei Beeinflussung der Dichlorbenzole durch die Anwesenheit von Methanol.

Methanol kann durch seine OH-Gruppen Wasserstoffbrücken ausbilden, lagert sich an hydrophilen Sorptionsplätzen an und steht mit DCB-Bindungsplätzen nicht in Konkurrenz. Auch scheinen (im untersuchten Konzentrationsbereich) keine Sorbat-Methanol-Interaktionen stattzufinden.

Das Ergebnis erlaubt es, DCB-Lösungen in Form methanolischer Lösungen den Versuchen zuzugeben. Die einfachere Handhabung und die Stabilität der DCB in Methanol bis zu einem Monat (WARNER & al., 1984) erleichtern die Versuche. Desweiteren konnte das schwerlösliche, kationische Tensid mit Methanol in Lösung gebracht werden.

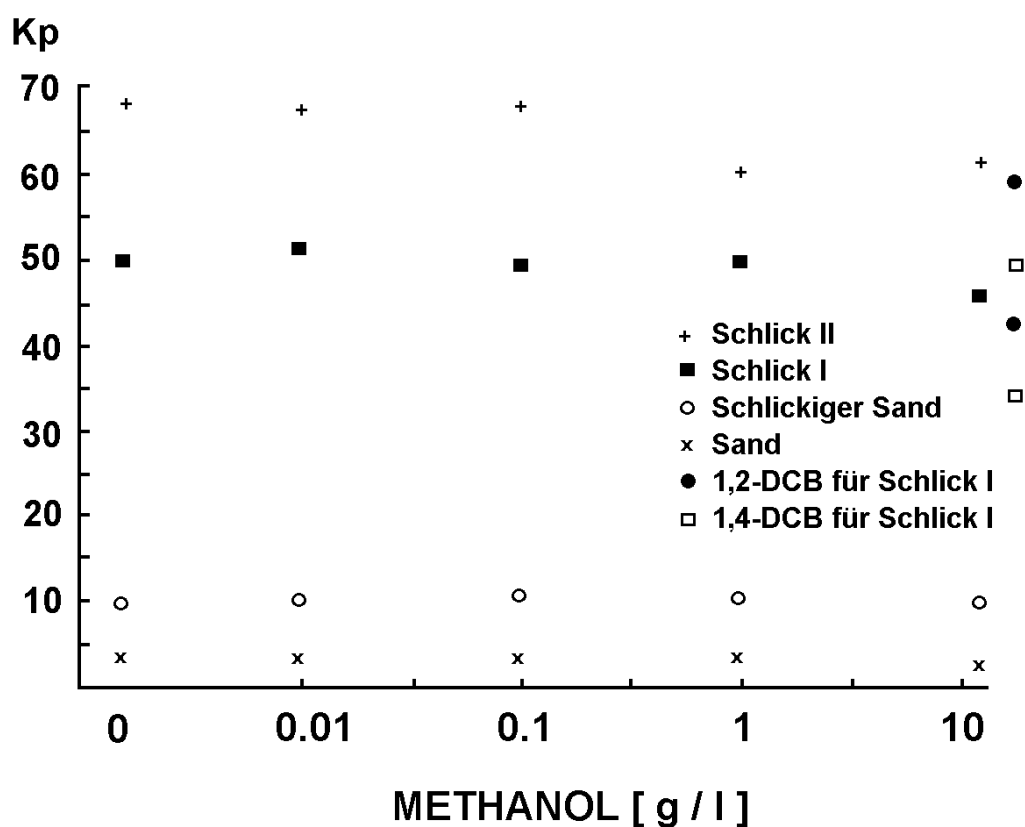


Abbildung 34: Einfluß von Methanol auf die Verteilungskoeffizienten Sediment/Wasser für die Sorption von 1,3-Dichlorbenzol

3.3.4. Einfluß von Tensiden auf die Sorption hydrophober Schadstoffe

3.3.4.1. Sorption von TBS und TCAB an den Sedimenten

Die Sorption von Tensiden an Sedimenten ist Gegenstand gegenwärtig laufender Untersuchungen. Da Sorption immer das Nettoresultat von Sorbat-Lösungsmittel-, Sorbat-Sorbent- und Sorbent-Lösungsmittel Interaktionen ist, interessiert sowohl die Tensidkonzentration am Sediment als auch in der Lösung, will man den Einfluß der Tenside auf die Sorption hydrophober Schadstoffe untersuchen. In Tabelle 19 sind die ermittelten Werte dargestellt.

TCAB wird, wie erwartet, als kationische Substanz offensichtlich durch Ionenaustausch sehr stark gebunden: Mit Ausnahme des Sandes ist selbst bei Ausgangskonzentrationen bis zu 100 mg/l kein De-tergents in der Gleichgewichtslösung nachzuweisen (Nachweisgrenze: 1 mg/l). Beim Schlick II ist selbst noch bei einer Ausgangskonzentration von 1000 mg/l in der Equilibriumslösung nur eine Konzentration um 1 mg/l, im Bereich der Nachweisgrenze, festzustellen. Andererseits nimmt der Verteilungskoeffizient bei den übrigen Sedimenten ab 1000 mg, bei Schlick II bei 10 000 mg sehr stark ab. Bei der höchsten Konzentration liegen die Sediment-Equilibriumskonzentrationen in der Größenordnung der Austauschkapazitäten: Umgerechnet auf TCAB (1 Val entsprechend 365 g) und 1 g Sediment könnten folgende Tensidmengen bei vollständigem Ein-tausch gebunden werden: Sand: 11 mg/g; schlickiger Sand: 18 mg/g; Schlick I: 73 mg/g; Schlick II: 55 mg/g. Lediglich der Sand zeigt eine erheblich höhere Sorption, als es der Austauschkapazität entspricht, was als MehrschichtSORPTION erklärt werden kann. In den anderen Fällen korrespondiert die sorbierte Menge gut mit der Austauschkapazität. Allerdings laufen bei den höchsten Einsatzkonzentrationen gleichzeitig Ionenaustausch, hydrophobe MehrschichtSORPTION und Ausfällungen aus der übersättigten Lösung ab; die Einzelprozesse sind nur schwer voneinander zu trennen.

Tabelle 19: Sorption eines kationischen Tensids (TCAB) und eines anionischen Tensids an Gewässersedimenten: Equilibriumskonzentrationen im Wasser und am Sediment, sowie dazugehörige Verteilungskoeffizienten Sediment/Wasser, K_p

Sediment	mg/l	TCAB			TBS		
	Ausgangskonzentration	K_p	$\mu\text{g/g}$ Sediment	mg/l Wasser	K_p	$\mu\text{g/g}$ Sediment	mg/l Wasser
Sand	10	-	200	<1	12	68	6
	100	154	1770	12	5,9	460	78
	1000	31	12100	400	8,4	5900	700
	10000	4,7	37800	8100	8100	40300	7980
Schlickiger Sand	10	-	200	<1	24	99	4
	100	-	2000	<1	9,5	650	69
	1000	97	16600	170	12	7400	630
	10000	2,2	20100	8990	4,9	39100	8050
Schlick I	10	-	200	<1	20	100	5
	100	1000	1960	2	38	1310	34
	1000	150	17600	120	45	13900	310
	10000	12	73900	6300	5,6	43300	7840
Schlick II (pH > 4)	10	-	200	<1	290	160	0,6
	100	-	2000	<1	110	1470	14
	1000	10000	20000	1-3	16	7800	480
	10000	5,2	41600	7900	39	112000	2890

Das anionische Tensid **TBS** wird im wesentlich geringeren Maße schwächer sorbiert, als TCAB. Die Verteilungskoeffizienten liegen bei Sand, schlickigem Sand und Schlick I zwischen 5 und 45, lediglich bei Schlick II erreichen sie bei der niedrigsten Einsatzkonzentration maximal 290.

Die Equilibriumskonzentrationen liegen unter den gegebenen Versuchsbedingungen in ihrer Größenordnung nur wenig unterhalb der Einsatzkonzentrationen. Die Equilibriumswerte legen Isothermenverläufe nach Freundlich nahe; allerdings schien uns das Zahlenmaterial für Isothermenberechnungen noch unzureichend zu sein.

3.3.4.2. Einfluß von Tensiden auf die Ladungseigenschaften der Sedimente (Zeta-Potentiale)

Das **nichtionische Tensid** übte im gesamten Konzentrationsbereich, 10^{-2} bis 10 g/l TWEEN 20, keinen merkbaren Einfluß auf die Zeta-Potentiale der Sedimentteilchen aus. Die Zeta-Potentiale lagen bei -20 mV, beim Sediment Schlick II entsprechend dem niedrigeren pH der Suspension (um pH 4) bei -13 mV (Abbildung 35 und 36).

Beim **anionischen Tensid** nahm das Zeta-Potential der Proben "Sand" und "schlickiger Sand" im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-1} TBS/l etwa von -20 mV auf -30 mV ab. Das gleiche erfolgte beim Schlick I, jedoch erst im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-1} und 1 g TBS/l. Bei den höheren Konzentrationen veränderte sich das Potential nur noch wenig. Das Sediment Schlick II hatte als Besonderheit bei 1 g/l TBS ein kräftiges Minimum (-60 mV) (Abbildung 36). Bei 10 g/l erreichte das Zeta-Potential wie bei den anderen Proben etwas unter -30 mV.

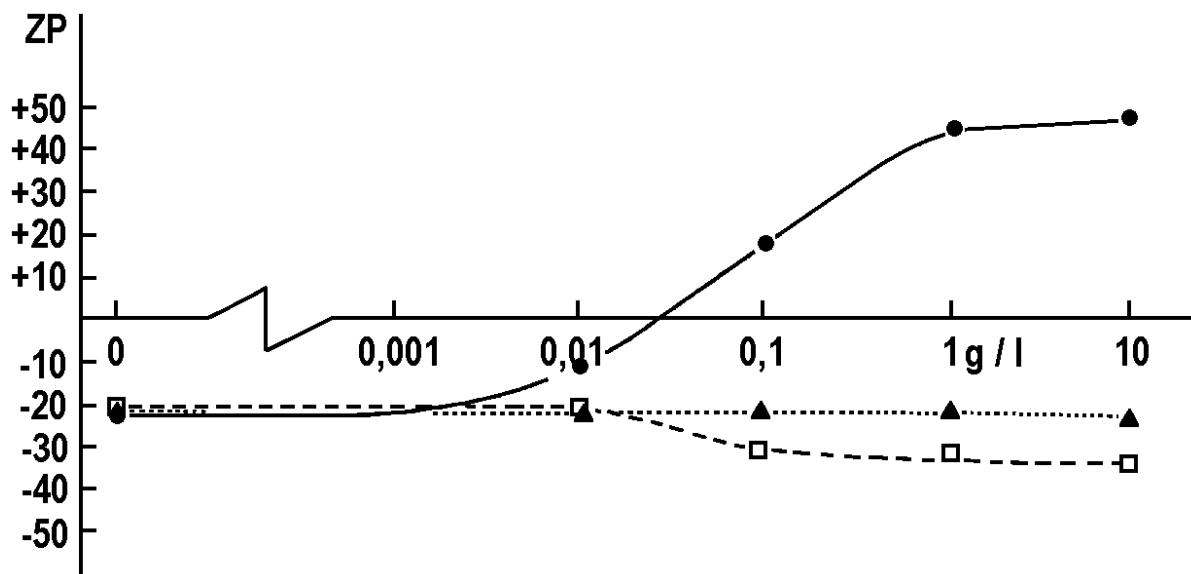


Abbildung 35: Zeta-Potentiale der Sedimentteilchen < 20 µm derschlickigen Sandes unter dem Einfluß eines kation-ischen Tensids (; TCAB), eines anionischen Tensids (; TBS) und eines nichtionischen Tensids (; TWEEN 20)

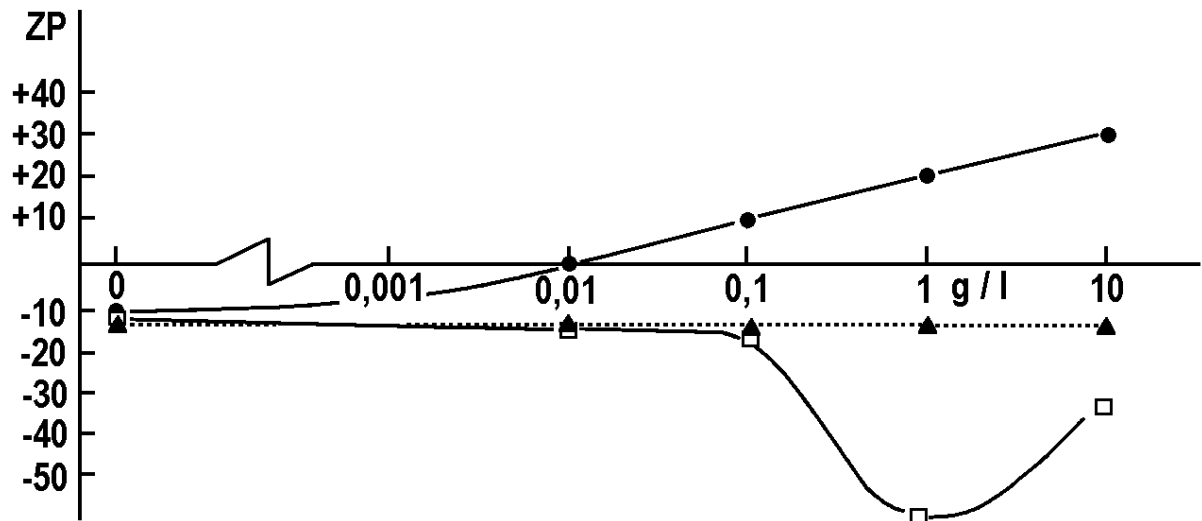


Abbildung 36: Zeta-Potentiale der Sedimentteilchen < 20 μm des Schlickes II unter dem Einfluß eines kationischen Tensids (; TCAB), eines anionischen Tensids (; TBS) und eines nichtionischen Tensids (; TWEEN 20)

Das **kationische Tensid** verursachte bei den Sedimenten eine Ladungsumkehr. Bei Schlick II (pH 4,1) waren die Teilchen bereits bei 0,01 g/l ungeladen, bei den übrigen Sedimenten zwischen 0,01 und 0,1 g/l TCAB. Im höheren Konzentrationsbereich nahm die Ladung auf ca. +33 mV (Schlick II) bzw. +45 mV (übrige Sedimente) zu.

3.3.4.3. Einfluß von Tensiden auf die hydrophobe Sorption

Nichtionisches Tensid: TWEEN 20 hat bis zu 0,1 g/l keinen spürbaren Einfluß auf die Sorption. Ab 1 g/l wird der Verteilungskoeffizient, K_p , von HCB etwas kleiner und somit die Sorption etwas herabgesetzt. Ein Einfluß mit stark erniedrigtem Verteilungskoeffizienten konnte erst bei 10 g/l festgestellt werden (Abbildung 37).

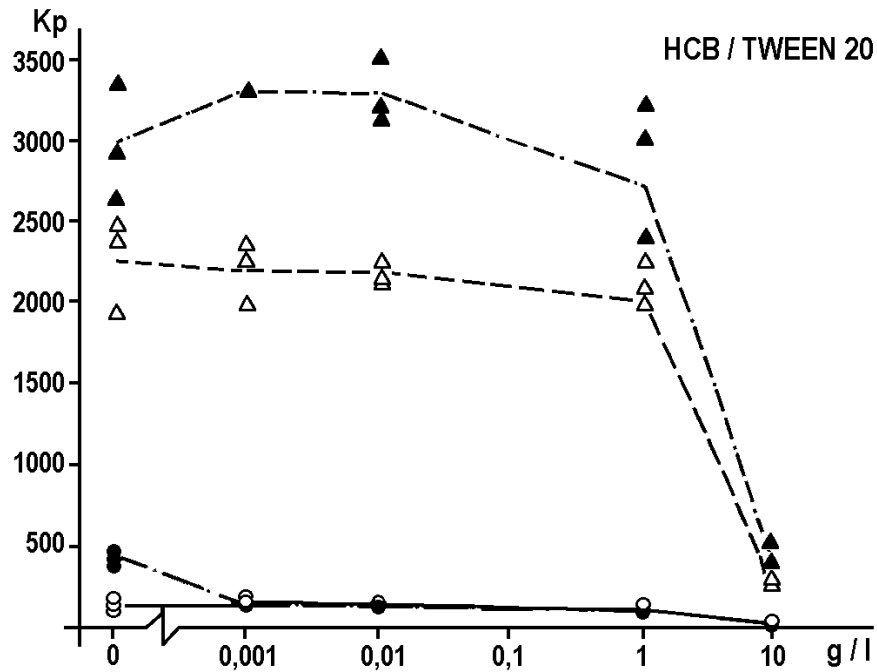


Abbildung 37: Einfluß des nicht-ionischen Tensids TWEEN 20 auf die Sorption von Hexachlorbenzol an Schlick II; Schlick I; schlickiger Sand; Sand

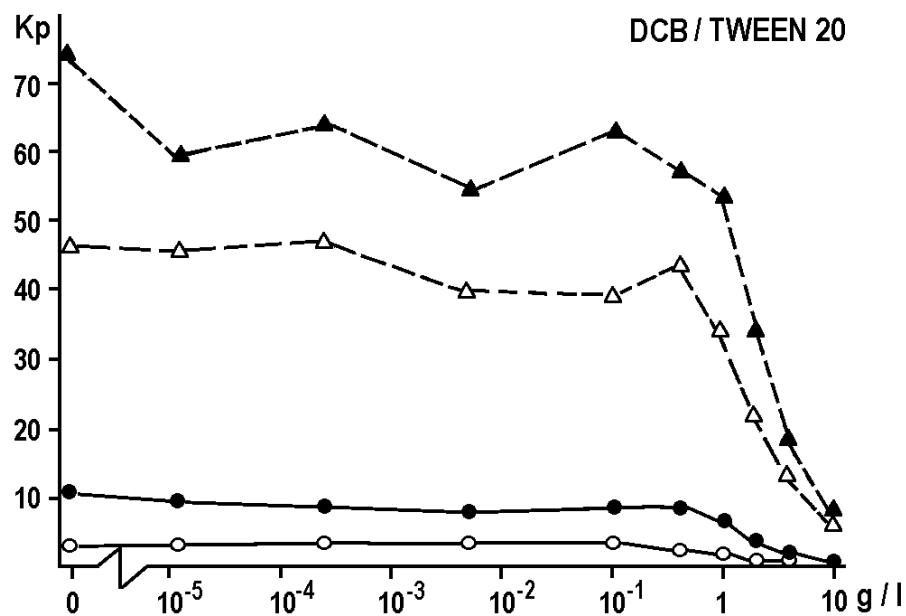


Abbildung 38: Einfluß des nicht-ionischen Tensids TWEEN 20 auf die Sorption von Dichlorbenzol an ▲ Schlick II; △ Schlick I; ● schlickiger Sand; ○ Sand

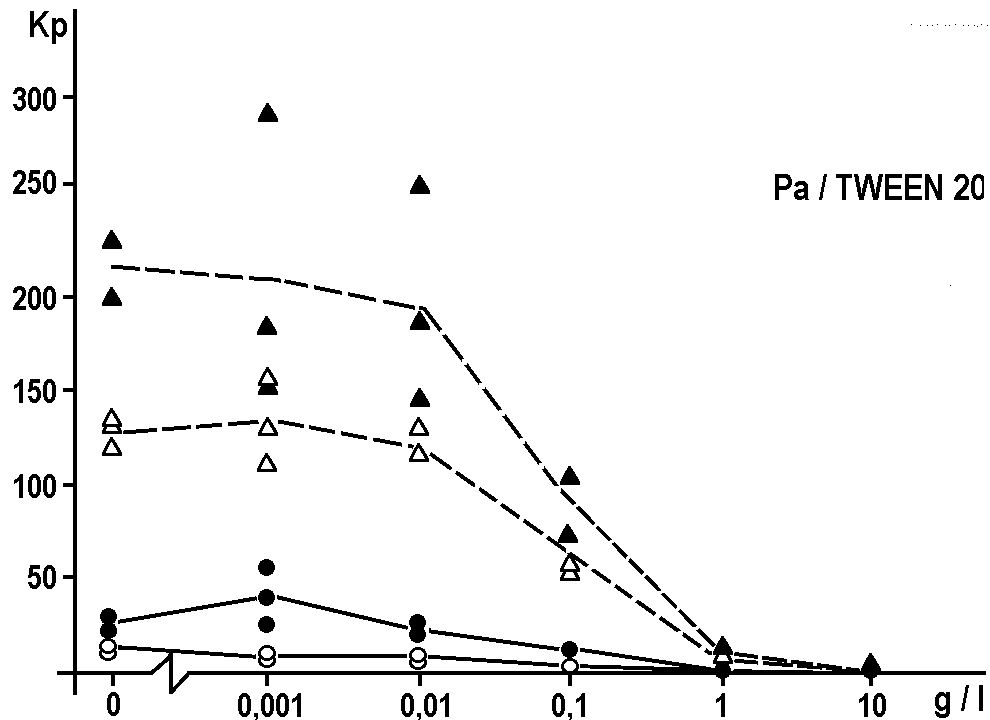


Abbildung 39: Einfluß des nicht-ionischen Tensids TWEEN 20 auf die Sorption von Parathion an ▲ Schlick II; △ Schlick I; ● schlickiger Sand; ○ Sand

1,3-Dichlorbenzol zeigte genau das gleiche Bild (Abbildung 38), während Parathion bei einer Konzentration von 100 mg/l einen deutlicheren Tensideinfluß bei allen vier Sedimenten erkennen ließ (Abbildung 39).

In allen Fällen traten die Effekte also erst bei relativ hohen Tensidkonzentrationen oberhalb 100 mg/l auf. Diese Konzentration-en liegen im Bereich der **kritischen Mizellarkonzentration** (cmc); unterhalb der cmc liegen die Tensidmoleküle in der Lösung vereinzelt oder als Dimere vor, wird die cmc jedoch überschritten, treten die Moleküle zu Agglomeraten, den sogenannten Mizellen zusammen (Abbildung 40). Aus zahlreichen Anwendungsgebieten ist bekannt, daß eine Solubilisierung hydrophober Substanzen erst oberhalb der cmc stattfindet, und dies scheint auch hier zuzutreffen: Als cmc für TWEEN 20 wird von MUKERJEE & al., 1971, 140 mg/l angegeben.

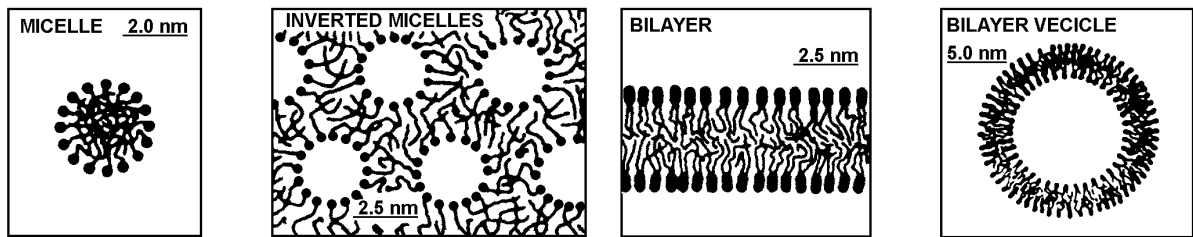


Abbildung 40: Verschiedene mögliche Mizellenstrukturen (Nach ISRAELACH-VILI und NINHAM, 1977)

Kationisches Tensid: Das kationische Tensid, TCAB, Trimethylcetylammoniumbromid zeigt ein anderes Bild: Bei etwa 100 mg/l zunächst ein deutlicher Anstieg der Sorptivität. Dies ist bei allen drei Sorbaten - am deutlichsten ausgeprägt bei 1,3-DCB - und bei allen Sedimenten zu beobachten (Abbildung 41 bis 43). Ein Maximum stellte sich bei 1,3-DCB bei 1000 mg/l TCAB ein, danach nehmen die K_p -Werte rasch sehr stark ab. Bei Parathion und schlickigem Sand findet sich das Maximum ebenfalls bei 1000 mg/l, bei den anderen drei Sedimenten bereits bei 100 mg/l. Hier liegt auch das Maximum für Hexachlorbenzol; erhöht man allerdings die Sorbentkonzentration von 8 g Sediment/l auf 40 g/l, so verschob sich das Maximum (Ausnahme: Sand) auf 1000 mg/l. Bei Konzentrationen oberhalb von 100 bis 1000 mg/l findet sich eine starke Sorptionsminderung bis weit unterhalb der K_p -Werte bei sehr geringen Tensidzusätzen. Die Erklärung für den Einfluß von TCAB auf die hydrophobe Sorption liefern die oben angeführten Zeta-Potentialmessungen. Demnach wird TCAB durch Ionenaustausch stark von den negativ geladenen Sedimentteilchen gebunden. Die Oberflächen werden hydrophobiert und bieten zusätzliche Anlagerungsplätze für hydrophobe Sorbate. Dadurch nehmen die K_p -Werte zu. Überschreitet die TCAB-Konzentration jedoch die kritische Mizellarkonzentration (für TCAB gibt MUKERJEE & al., 1971, 335 mg/l an), findet als gegenläufiger Prozeß eine Solubilisierung statt, die Sorption nimmt sehr stark ab.

Geht man nicht, wie in den Abbildungen 41 bis 43, von den TCAB-Einsatzkonzentrationen aus, sondern legt die TCAB-Wasserequilibriumskonzentrationen nach Tabelle 19 zugrunde, so wird bei 40 g Sediment/Liter die cmc erst oberhalb von 1000 mg TCAB-Einsatz erreicht. Bei einer Sedimentkonzentration von 8 g/Liter finden sich dagegen TCAB-Konzentrationen oberhalb der cmc beim Einsatz von weniger als 1000 mg/Liter. Dies entspricht auch den in den Abbildungen 41 bis 43 dargestellten Ergebnissen.

Anionisches Tensid: Bei Sand, schlickigem Sand und Schlick I nimmt die Sorption mit steigender Menge von TBS - wie beim nicht-ionischen Tensid - ab 100 mg/l TBS zunächst leicht, im darüber-liegenden Konzentrationsbereich stark ab. Bei 10 bzw. 50 g/l war eine Sorption kaum noch meßbar (Abbildung 44 bis 46). Anders verhält sich 1,3-Dichlorbenzol an Schlick II; die Sorption nimmt ab 1 g TBS/l stark zu. Schlick II ist extrem sauer (pH 3,5) und besitzt einen isoelektrischen Punkt im gleichen Bereich (Tabelle 19). Damit kann es im Gegensatz zu den anderen untersuchten Sedimenten eine beträchtliche Anionenaustauschkapazität besitzen.

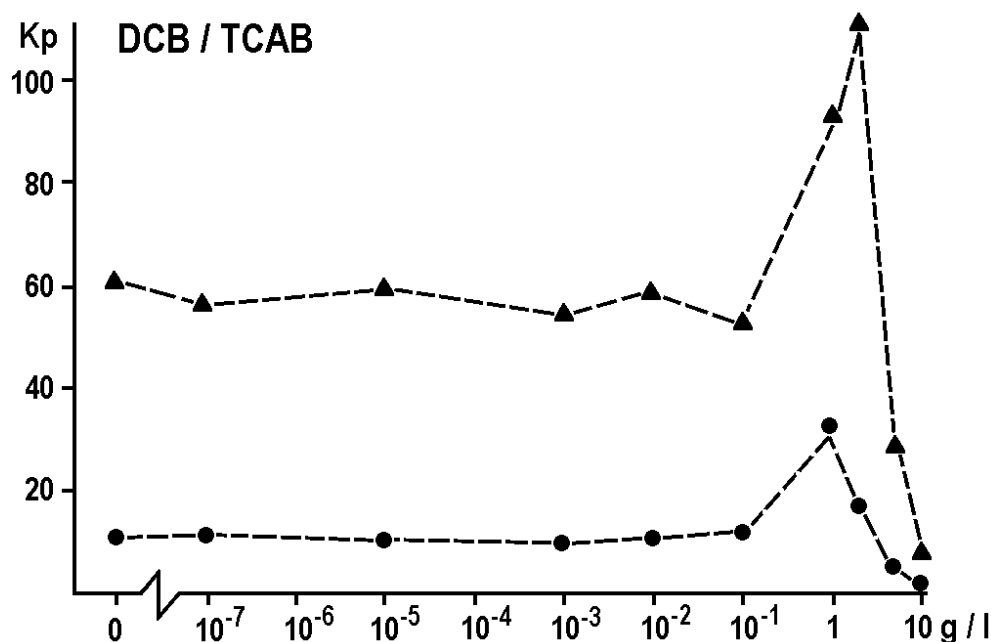


Abbildung 41: Einfluß des kationischen Tensids TCAB auf die Sorption von Dichlorbenzol an ▲ Schlick II; ● schlickiger Sand

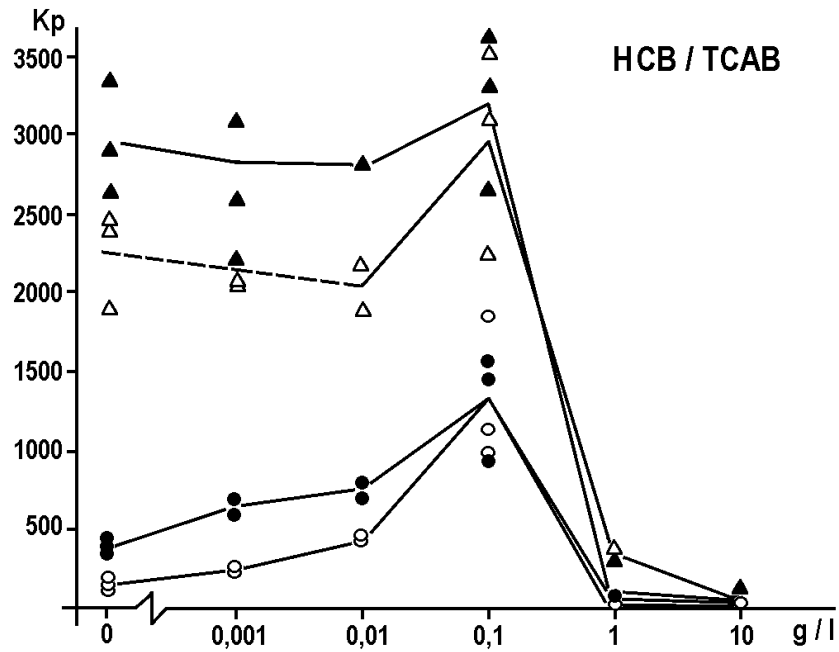


Abbildung 42: Einfluß des kationischen Tensids TCAB auf die Sorption von Hexachlorbenzol an ▲ Schlick II; △ Schlick I; ● schlickigem Sand; ○ Sand

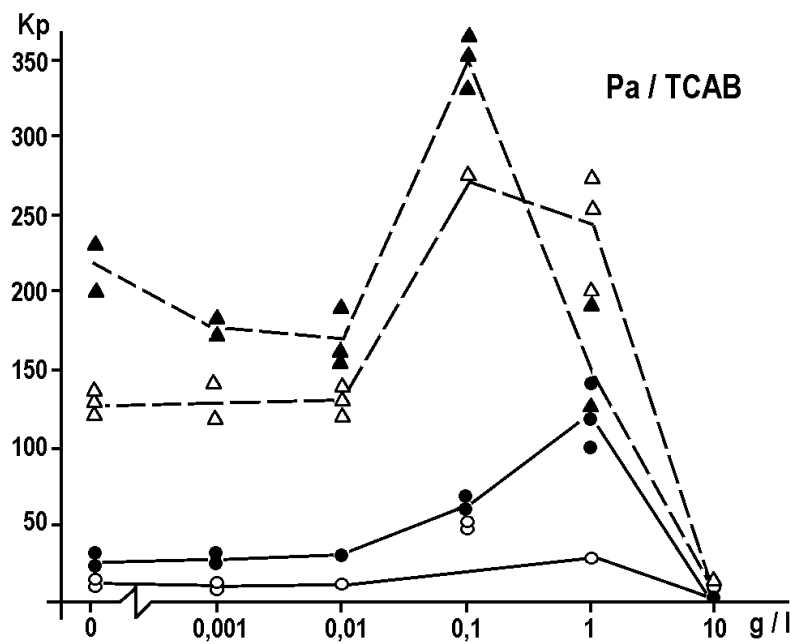


Abbildung 43: Einfluß des kationischen Tensids TCAB auf die Sorption von Parathion an ▲ Schlick II; △ Schlick I; ● schlickigem Sand; ○ Sand

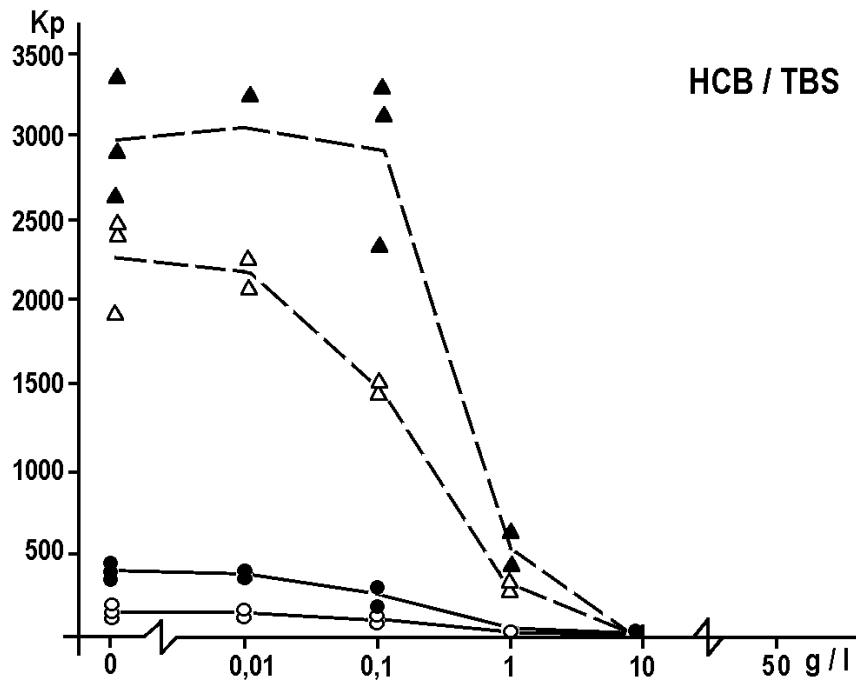


Abbildung 44: Einfluß des anionischen Tensids TBS auf die Sorption von Hexachlorbenzol (0,01 bis 50 g/l) an ▲ Schlick II; △ Schlick I; ● schlickigem Sand; ○ Sand

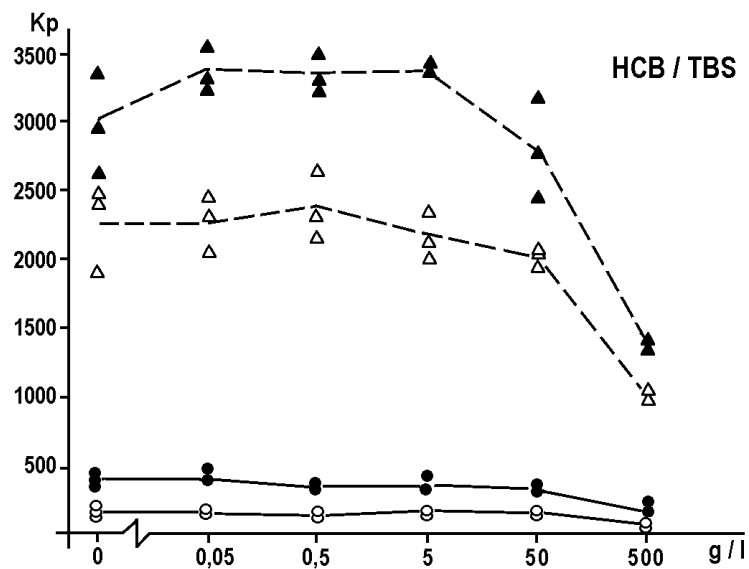


Abbildung 45: Einfluß des anionischen Tensids TBS auf die Sorption von Hexachlorbenzol (0 bis 500 mg/l) an ▲ Schlick II; △ Schlick I; ● schlickigem Sand; ○ Sand

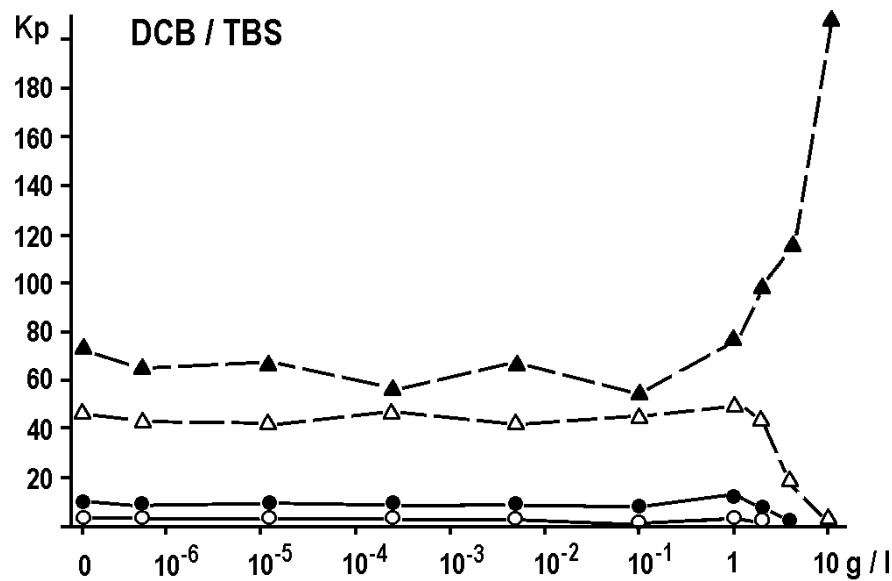


Abbildung 46: Einfluß des anionischen Tensids TBS auf die Sorption von Dichlorbenzol (0,01 bis 50 g/l) an ▲ Schlick II; △ Schlick I; ● schllickigem Sand; ○ Sand

Durch Coulomb'sche Kräfte wird das Tensid, ähnlich wie das kat-ionische Tensid, mit dem Kopf zum Sediment gebunden. Hydrophile Anlagerungsplätze werden damit hydrophobiert, und die Sorption nimmt stark zu. Darüber hinaus weist die starke Abnahme des Zeta-Potentials in Abbildung 36 darauf hin, daß eine MehrschichtSORPTION stattfindet.

Die Sorptionssteigerung bei Schlick II trat nicht beim Versuch mit HCB auf. Die Erklärung ist einfach: Versuchsbedingt muß bei hochsorbptiven Stoffen mit geringeren Sorbentkonzentrationen gearbeitet werden. Dadurch betrug der pH in diesem Versuch nur noch pH 4,3, und das Sediment besaß praktisch keine Anionenaustauschkapazität mehr. Dadurch kann es auch nicht mehr zur Hydrophobisierung ehemals hydrophiler Sedimentoberflächen kommen. Die Sorption nimmt ab 100 mg TBS/l leicht, ab 1 g/l stark ab. Als kritische Mizellarkonzentration gibt MUKERJEE & al., 1971, für TBS 105 mg/l an, sodaß auch in diesem Fall Effekte erst oberhalb der cmc zu erwarten waren.

TBS selbst ist, vor allem im höheren Konzentrationsbereich, relativ gering sorptiv (siehe Tabelle 19). Dementsprechend liegen die Wasser-Equilibriumskonzentrationen etwas niedriger, als die in Abbildung 44 bis 46 angegebenen Einsatzkonzentrationen. Auf jeden Fall ist jedoch die cmc im Bereich zwischen 100 und 1000 mg TBS-Einsatz erreicht.

4. DISKUSSION

Wie in Kapitel 2.2.3. dargestellt, ist von zahlreichen Bearbeitern festgestellt worden, daß die Sorption hydrophober Schadstoffe an Gewässersedimenten und Böden überwiegend vom Gehalt an organischem Kohlenstoff abhängt. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen, daß dies offensichtlich genauso für die flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe und Dichlorbenzole gilt.

In den Kapiteln 2.3.3. und 2.3.5. sind eine Reihe empirischer Beziehungen zwischen Wasserlöslichkeit (WS), Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) und organischem Kohlenstoff (f_{oc} und K_{oc}) hergeleitet worden, mit denen in der Literatur Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser- und Festkörpermateriale einer gegebenen Gruppe an Verbindungen abgeschätzt werden. Diese ermittelten Werte geben nach KARICKHOFF, 1981, innerhalb eines Faktors 2 die tatsächliche Sorptions an. Die Berechnungen von KARICKHOFF, BROWN & SCOTT, 1979, SCHWARZENBACH und WESTALL, 1981, und KENAGA und GORING, 1979, sollen in die folgende Diskussion eingehen.

K_{oc} -Berechnungen:

KARICKHOFF, BROWN & SCOTT, 1979: $\log K_{oc} = 1 \cdot \log K_{ow} - 0,21$

SCHWARZENBACH & WESTALL, 1979 : $\log K_{oc} = 0,72 \cdot \log K_{ow} + 0,49$

KENAGA & GORING, 1979 : $\log K_{oc} = 3,64 - 0,55 \cdot \log WS$

Den eigenen K_{oc} -Werten werden in Tabelle 20 die nach den Autoren berechneten K_{oc} -Werte gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die Beziehungen von KARICKHOFF, BROWN und SCOTT, 1979, und SCHWARZENBACH und WESTALL, 1981, für Schätzvoraussagen bei DCB sehr gut geeignet sind. Die berechneten Verteilungskoeffizienten nach der Gleichung von KENAGA und GORING, 1979, liegen dagegen deutlich zu niedrig und unterschreiten die experimentell ermittelten Sorptionsstärken z.B. für 1,2-DCB um das Vierfache. Eine Abschätzung nur über die Wasserlöslichkeit einer gegebenen Substanz erscheint nicht ausreichend zu sein. Die Beobachtung findet sich auch bei BRIGGS, 1981, der die schlechte Korrelation auf die fehlende Einrechnung des Schmelzpunktes zurückführt.

Tabelle 20: Wasserlöslichkeit, S und Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser, K_{OW} , für die Stoffe dieser Studie und die daraus aus folgenden, empirisch ermittelten Beziehungen berechnete Verteilungskoeffizienten Kohlenstoffanteil des Sediments/Wasser, K_{OC} ,
 (1) $\log K_{OC} = 3,64 - 0,55 \cdot \log S$ 7)
 (2) $\log K_{OC} = 1 \cdot \log K_{OW} - 0,21$ 4)
 (3) $\log K_{OC} = 0,72 \log K_{OW} + 0,49$ 6)
 sowie die in dieser Arbeit gemessenen K_{OC} -Werte.

	S mg/l	log K_{OW}	log K_{OC} -Literatur			log K_{OC} gemessen
			7)	4)	6)	
Dichlormethan	19600 ²⁾	1,25 ⁶⁾	1,28	1,04	1,39	1,41
Trichlormethan	7950 ²⁾	1,97 ⁶⁾	1,49	1,76	1,92	1,93
1,1,1-Trichlorethan	1300 ²⁾	2,12 ⁶⁾	1,93	1,91	2,03	2,14
Trichlorethen	270 ²⁾	2,29 ⁶⁾	2,30	2,08	2,15	2,41
Tetrachlorethen	160 ²⁾	2,88 ⁶⁾	2,43	2,67	2,58	2,74
1,2-Dichlorbenzol	134 ¹⁾	3,38 ¹⁾	2,46	3,17	2,94	3,05
1,3-Dichlorbenzol	111 ¹⁾	3,38 ¹⁾	2,51	3,17	2,94	3,06
1,4-Dichlorbenzol	69 ¹⁾	3,39 ¹⁾	2,81	3,18	2,95	3,04
Parathion	24 ³⁾	3,81 ¹⁾	2,91	3,60	3,23	3,51
Hexachlorbenzol	0,006	5,44 ⁵⁾	4,86	5,23	4,41	4,66

- 1) HOOFTMANN und DE KREUK, 1982
- 2) STEPHEN, 1963
- 3) CHIOU, PETERS und FREED, 1979
- 4) KARICKHOFF & al., 1979
- 5) BRIGGS, 1981
- 6) SCHWARZENBACH & al., 1981
- 7) KENAGA und GORING, 1979

Insgesamt ist die Sorption der flüchtigen Aliphaten gering (K_p zwischen 0,1 und 13). Die Konzentrationen dieser Stoffe liegen üblicherweise im Mikrogrammbereich im Gewässer, höhere Konzentrationen finden sich bei Verschüttungen oder Einleitungen.

Allerdings können im Fließgewässer auch erhebliche Konzentrationsgradienten auftreten: Nach NEUMAYR, 1981 (Abbildung 47), wurde im Main z.B. in einer Tiefe von 210 cm 168 µg/l Tetrachlorethen und 59 µg/l Trichlorethen festgestellt, während an der Oberfläche lediglich Konzentrationen von 1,2 bzw. 0,5 µg/l zu messen waren. Bei solchen Tiefenkonzentrationen kann es durchaus schon zu bedenklichen Sediment-Akkumulationen im mg/kg-Bereich kommen. Im allgemeinen dürfte aber das Sediment als Senke für diese Stoffe keine große Rolle spielen. Dies bedeutet nicht, daß sie deshalb weniger problematisch als hochsorptive Stoffe wären: mit der geringen Sorptivität ist große Beweglichkeit verbunden. Bei Infiltration des Oberflächenwassers in das Aquifer werden diese Stoffe fast ungehindert mittransportiert und im Grundwasser ausgebreitet, wie SCHWARZENBACH & al., 1981, eindrucksvoll belegen und quantifizieren konnten.

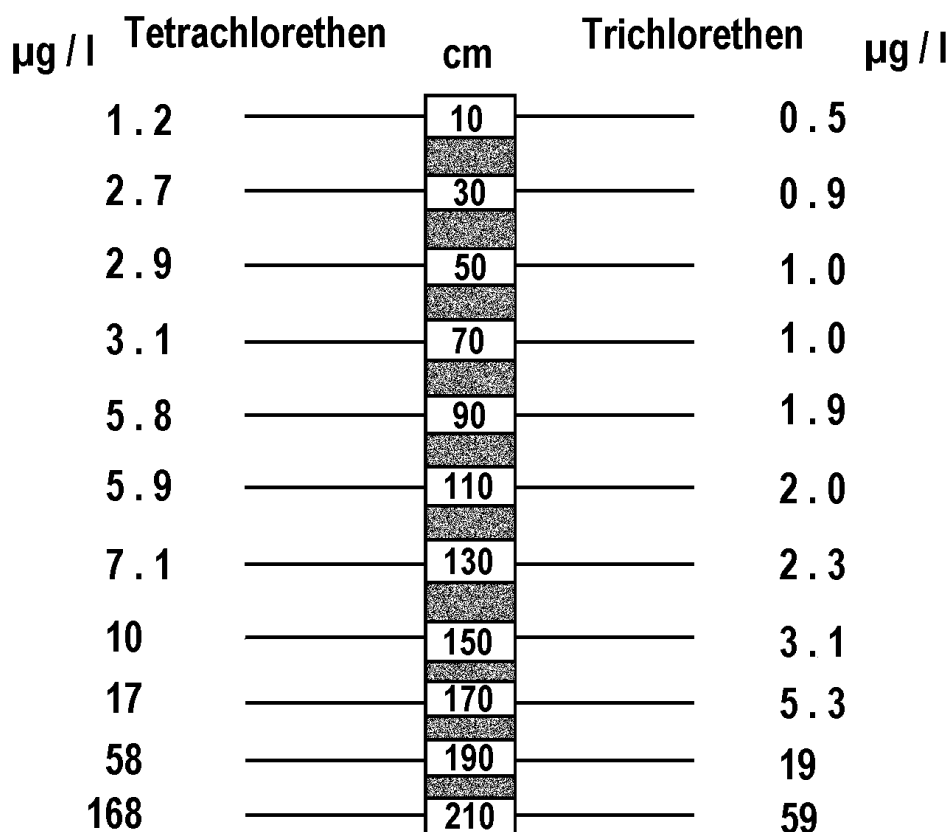


Abbildung 47: Konzentrationsverteilung von Tetrachlorethen und Trichlorethen über ein vertikales Main-Wasserprofil (Sept. 1980, Rüsselsheim) (Aus: NEUMAYR, 1981)

Die Dichlorbenzole werden etwas stärker sorbiert als die Chloraliphaten. Während jedoch die Experimente - in sehr guter Übereinstimmung mit den Erwartungswerten - Anreicherungen je nach OC-Gehalt zwischen $K_p = 4$ und 70 ergaben, ließen sich bei Niagara on the Lake aus den Daten von FOX, CAREY und OLIVER, 1983, Anreicherungen um den Faktor 10^3 abschätzen. Solche Diskrepanzen machen es erforderlich, die Labordaten durch empirische Untersuchungen zur Verteilung der Schadstoffe in allen Kompartimenten des aquatischen Systems zu ergänzen. Dabei ist zu beachten, daß biologische Prozesse, wie z.B. selektive Aufnahme der Stoffe durch sedimentbewohnende Bakterien die physikalischchemischen Prozesse überlagern könnten.

Die Sorption der hydrophoben Stoffe scheint von äußeren Einflüssen wenig beeinflusbar zu sein; pH-Änderungen zeigten keinen Effekt, Temperaturänderungen im umweltrelevanten Bereich bringen wenig Unterschiede. Die Salinität hat erst bei Chloridkonzentrationen nahe dem marinen Bereich eine sorptionssteigernde Wirkung. Lösungsvermittler (Ethanol), Chelatbildner (NTA) und Karbonsäure (Essigsäure) hatten im Konzentrationsbereich bis in den Grammbereich keinen Einfluß.

Beim gleichzeitigen Auftreten von Tensiden und hydrophoben Kontaminanten traten allerdings Effekte auf, die ohne Tenside nicht zu beobachten sind. Durch die Sorption der Tenside können zum einen polare bzw. geladene Oberflächen hydrophobiert werden oder, unter anderen Bedingungen, hydrophobe Oberflächen zu hydrophilen, polaren oder geladenen Oberflächen modifiziert werden. Diese Veränderungen beeinflussen in charakteristischer Weise die Sorption hydrophober Schadstoffe an Gewässersedimenten. So zeigen die Versuche und zahlreiche andere Arbeiten, daß die hydrophobe Sorption pH-unabhängig verläuft. Die vorgetragenen Versuche zeigen andererseits, daß bei zusätzlicher Wirkung ionogener Tenside der pH ein entscheidender Faktor für das Sorptionsverhalten werden kann.

Alle Effekte traten bei hohen Tensidkonzentrationen auf: Tatsächlich liegen die Umweltkonzentrationen wesentlich niedriger. DEOUNDE, 1983, schätzt mit Hilfe von Rechenmodellen Tensidkonzentrationen im "Fluß" und seine Abbildungen zeigen Maximalkonzentrationen um 0,4 mg/l. BOCK und STACHE, 1982, geben für den Rhein und seine Zuflüsse 0,02 bis 0,1 mg/l als Durchschnittswerte, die selten über-

schritten werden, an. Nichtionische Tenside sollen in Konzentrationen um 0,02 bis 0,1 mg/l BiAS auftreten. Nach HUBER, 1979, liegen bis zu 30 ppb kationische Tenside im Main-Wasser am Zufluß zum Rhein vor.

Extrem hohe LAS-Konzentrationen im Klärschlamm geben McEVOY und GIGER, 1985, an (bis zu 12 g/kg TS LAS). In Gewässersedimenten finden sich in japanischen Flüssen nach HON NAMI, 1980, bis zu 100 mg/kg TS. MATTHIJS und DE HENAU, 1985, zitieren unpublizierte Arbeiten, die in belgischen Gewässern ähnliche Konzentrationen zeigen. Die gleichen Autoren führen Sorptionsversuche mit LAS durch. Bei ihren Sedimenten finden sich Freundlich-Parameter $1/n$ um 0,85 und K_F um 250. Daraus läßt sich überschlagsmäßig feststellen, daß auch bei den hochbelasteten Klärschlämmen keine Wasser-Equilibriumwerte auftreten sollten, die auch nur annähernd in den Bereich der cmc kommen. Beim gegenwärtigen Stand der Gewässerbelastung mit Tensiden wären demnach auf Grund unserer Ergebnisse keine Remobilisierungserscheinungen durch Tenside für hydrophobe Schadstoffe zu erwarten.

5. LITERATUR

Allinger, N.L. & al.: Organische Chemie. De Gruyter, Berlin, 1618 S. (1980)

Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE ELBE): Chlorierte Kohlenwasserstoffe - Daten der Elbe - von Schnackenburg bis zur See (1980 - 1982). - Wassergütestelle Elbe, Hamburg, 262 S. (1983)

Bailey, G.W., J.L. White: Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.* **32**, 30-92 (1970)

Battelle Columbus Laboratory: Environmental monitoring near industrial sites: Methylchloroform. EPA 560/6-77-025, US Environmental Protection Agency, Office of toxic substances, Washington, DC, 92 S. (1977)

Bellar, T.A. und J.J. Lichtenberg: Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography. *J. Am. Water Works Assoc.* **66**, 739 -744 (1974)

Bernhardt, H.: Studie über die Auswirkungen des Einsatzes von NTA in Wasch- und Reinigungsmitteln auf die aquatische Umwelt. *Z. Wasser Abwasser* **125** (2), 49 - 56, (1984)

Bock, K.J. und H. Stache: Surfactants. In: O. Hutzinger (ed.): The handbook of environmental chemistry, Vol. 3, Part B. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 163 - 199 (1982)

Bouwer, E.J. und P.L. McCarty: Transformation of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **45**, 1286 - 1294 (1983)

Briggs, G.G.: *Proc. Br. Insectic. Fungic. Conf.* **7**; zitiert nach Briggs (1981) Briggs, G.G.: Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *J. Agric. Food Chem.* **29**, 1050 - 1059 (1981)

Brunauer, S., P.H. Emmett und E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938)

Burns, I.G., H.B. Hayes : Some physico-chemical principles involved in the adsorption of the organic cation paraquat by soil humic materials. *Residue Rev.* **52**, 117-146 (1974)

Chiou, C.T., L.J. Peters und V.H. Freed: A physical concept of soil water equilibria for nonionic organic compounds. *Science* **206**, 831 - 832 (1979)

Chiou, C.T., P.E. Porter und D.W. Schmedding: Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 227 - 231 (1983)

Collander, R.: The distribution of compounds between isobutanol and water. *Acta Chim. Scand.* **4**, 1085 - 1098 (1950)

De Groot, A.J.: Origin and transport of mud in coastal waters from the western Scheldt to the Danish frontier. *Dev. Sedim.*, Amsterdam: Elsevier Pub., 91 - 103 (1964)

De Oude, N.T.: Umweltkonzentration von Detergentien. *Tenside Detergents.* **20**, 314 - 316 (1983)

DIN 38409, Teil 23, 1980: Bestimmung der methylenblauaktiven und der bismutaktiven Substanzen (H 23). DEV, 9. Lieferung, 1981

Di Toro, D.M., L.M. Horzempa und M.C. Casey: Adsorption and desorption of hexachlorobiphenyl. *Environ. Engin. Sci. Progr.*, Manhattan College Bronx, New York, 217 S. (1982)

Durham, R.W. und B.G. Oliver: History of Lake Ontario contamination from the Niagara River by sediment radiodating and chlorinated hydrocarbon analysis. *J. Great Lakes Res.* **9**, 160 - 168 (1983)

Elder, V.A., B.L. Proctor und R.A. Hites: Organic compounds found near dump sites in Niagara Falls, New York. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1237 - 1243, (1981)

Förstner, U. et al.: Einfluß von Nitrotriacessigsäure auf die Sorption von Schwermetallen an definierten Feststoffphasen. *Vom Wasser* **61**, 155 - 167 (1983)

Förstner, U. und G.T. Wittmann: Metal pollution in the aquatic environment. 2nd Ed., Berlin, Heidelberg: Springer, 486 S. (1983)

Fox, M.E., J.H. Carey und B.G. Oliver: Compartmental distribution of organochlorine contaminants in the Niagara River and the western basin of Lake Ontario. *J. Great Lakes Res.* **9**, 287 - 294 (1983)

Freier, R.: Wasseranalyse. Berlin, de Gruyter, 128 S. (1964)

Freundlich, H.: Colloid and capillary chemistry. London, 883 S. (1926)

Friesel, P., G. Milde und B. Steiner: Interactions of halogenated Hydrocarbons with soil. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **319**, 160 - 164 (1984)

Fritz, M.: Untersuchungen eines Wasserkörpers während der Aufenthaltsdauer in einem Prilssystem des Naturschutzgebietes "Heuckenlock". Diplom-Arbeit, Universität Hamburg, 148 S. (1983)

Gapon, J.N.: Specific surface area of soil humus. *Kolloid Z.* **9**, 329 - 334 (1947)

GdCh: Mitteilungen aus der Fachgruppe Wasserchemie. Studie "Halogenorganische Verbindungen in Gewässern". *Wasser Abwasser Forsch.* **16**, (2), 72 - 73 (1983)

- Gibbs, J.W.: On the equilibrium of heterogeneous substances. *Trans. Conn. Acad.* **3**, 108 - 248 und 343 - 524 (1878)
- Green, R.E.: Pesticide - clay - water interactions. In: Guenzi, W.D. (Hrsg.): *Pesticides in soil and water*. Soil Sci. Soc. Amer. Inc., Publ., Madison, Wisconsin, 3 - 37 (1974)
- Greenland, D.J.: Interactions between clays and organic compounds in soils, Part I : Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds. *Soil Fert.* **28**, 415-425 (1965)
- Griffin, R.A. und S.F.J. Chou: Movement of PCB's and other persistent compounds through soil. *Wat. Sci. Tech.* **13**, 1153-1163 (1981)
- Haberer, K., M. Drews, H. Kussmaul und D. Muhlhausen: Verhalten von organischen Schadstoffen bei der künstlichen Grundwasseranreicherung und Entwicklung von speziellen Methoden zu deren Überwachung. Umweltbundesamt, Forschungsbericht UBA. FB 83-053, Berlin, 254 S. (1985)
- Hamaker, J.W., J.M. Thompson: Adsorption. In: Goring, C.A.I., Hamaker, J.W. (Hrsg.): *Organic chemicals in the soil environment*, Vol I. Marcel Dekker, New York, 49 - 143 (1972)
- Hance, R.J.: The adsorption of urea and some of its derivatives by a variety of soils. *Weed Res.* **5**, 98 - 107 (1965)
- Hance, R.J.: Influence of pH, exchangeable cation, and the presence of organic matter in the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *Can. J. Soil Sci.* **49**, 357 - 364 (1969)
- Hansch, C. und A.J. Leo: *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*. New York, Wiley (1979)
- Haque, R.: Role of adsorption in studying the dynamics of pesticides in a soil environment. In: Haque, R., V.H. Freed (Hrsg): *Environmental dynamics of pesticides*. Plenum Press, New York, London, 97 - 114 (1975)
- Hassett, J.J. et al.: Sorption of α -Naphthol: Implications concerning the limits of hydrophobic sorption. *Soil Sci. Soc. Amer., J.* **45**, 38 - 42 (1981)
- Hauffe, K. und S.R. Morrison: *Adsorption*. Berlin, de Gruyter, 190 S. (1974)
- Haug, Th.: *Sediment-Wasser-Gleichgewichte.- Versuche zum Sorptionsverhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe*. Diplom-Arbeit, Fachhochschule Hamburg, Hamburg, 70 S. (1985)
- Hayes, M.H.B., M.E. Pick und B.A. Toms: Interactions between clay minerals and bipyridylum herbicides. *Residue Rev.* **57**, 1 - 25 (1975)

- Heinze, E.: Versuche zum Wanderungsverhalten organischer Umweltchemikalien an verschiedenen Dichtwandmischungen. Diplom- Arbeit, Fachhochschule Hamburg, Hamburg, 108 S. (1985)
- Helling, Ch.S., G. Chesters und R.B. Corey: Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. Soil Sci. Soc. Am. Proc. **28**, 517 - 520 (1964)
- Hellmann, H.: Korngrößenverteilung und organische Spurenstoffe in Gewässersedimenten und Böden. Fresenius Z. Anal. Chem. 316, 286 - 289 (1983)
- Henry, D.C.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 133**, 106 (zitiert nach Riddick, 1968) (1931)
- Hoffmann, H., W. Ulbricht: Physikalische Chemie der Tenside. In: Stache, H. (Hrsg.): Tensidaschenbuch. Carl Hanser Verlag. München, Wien, 1-68
- Hon-Nami, H. und T. Hanya: Jap. J. Limnol **41**, 1 (1980) (zitiert nach Matthijs und De Henau, 1985)
- Hoofmann, R.N. und J.F. de Kreuk: Investigation on the environmental load of chlorinated benzenes (literature study). Report-no.: CI 81/153 a. Netherlands Organization For Applied Scientific Research, TNO, Delft, 193 S. (1982)
- Huang, J.C.: Effect of selected factors on pesticide sorption and desorption in the aquatic system. J. Water Pollut. Conv. **43**, 1739 - 1748 (1971)
- Huang, J.C. und C.S. Liao: Adsorption of pesticides by clay minerals. J. Saint. Eng. Dev., ASCE, **96**, 1057 - 1078 (1970)
- Huang, P.M.: Adsorption processes in soil.- In: Hutzinger, O. (Hrsg.): Handbook of environmental chemistry, Vol 2, Part A: Reactions and processes. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 47-59 (1980)
- Huber, L.: Verhalten von kationenaktiven Tensiden aus Wäscheweichspülern im Wasser und Abwasser. Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei Flußbiologie **31**, 203 - 215, (1979)
- Inoue, K., K. Kaneko und M. Yoshida: Soil Sci. Plant Nutr. **24**, 91 (1978) (zitiert nach Mc Evoy und Giger, 1985)
- Israelachvili, J.N., B.W. Ninham: Intermolecular forces - the long and the short of it. J. Colloid Interface Sci. **58**, 14 - 25 (1977)
- Kalb, G.W., R.B. Curry: Determination of surface area by surfactant adsorption in aqueous suspension. I. Dodecylamine hydrochloride. Clays Clay Minerals **17**, 47-57 (1969)
- Kanelopoulos, A.G., M. Wisson und K. Kirkland: Effects of surfactants on the Adsorption and Leaching of Metoxuran in Soils. In: Geissbühler, H. (ed.): Advances in

pesticide science, Part 3. 4th Intern. Congr. Pesticide Chemistry, Zürich, 24.-28.7.1978. Oxford: Pergamon Press, 766 - 770 (1979)

Karickhoff, S.W. und D.S. Brown: Paraquat sorption as a function of particle size in natural sediments. *J. Environ. Qual.* **7**, 246 - 252 (1978)

Karickhoff, S.W.: Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In: Baker, A. (ed.): *Contaminants and sediments*, Vol 2: Ann Arbor: Ann Arbor Sci. Publ., 193 - 205 (1980)

Karickhoff, S.W.: Sediment empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* **10**, 833 - 846 (1981)

Karickhoff, S.W., D.S. Brown und T.A. Scott: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* **13**, 241 - 248 (1979)

Kenaga, E.E. und C.A.I. Goring: Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning and bioconcentration of chemicals in biota. 3rd Symp. Aquatic Toxicology, New Orleans, 17.- 18. Okt. 1978. Philadelphia, ASTM Publ. (1979)

Khan, S.U.: Humic substances reactions involving bipyridylium herbicides in soil and aquatic environments. *Residue Rev.* **52**, 1 - 26 (1974)

Krogmann, H.: Methoden zur ökotoxikologischen Bewertung von Umweltchemikalien. Eine vergleichende Untersuchung zum Umweltverhalten von PCB und Picloram. Teil 1: Laborversuche zur Adsorption und Desorption von PCB und Picloram. Diss. Univ. Hamburg, *Hamburger Bodenkundliche Arbeiten* **8**, 182 S. (1987)

Kuntz, K.W. und N.D. Warry: Chlorinated organic contaminants in water and suspended sediments of the lower Niagara River. *J. Great Lakes Res.* **9**, 241 - 248 (1983)

Lambert, S.M.: The influence of soil moisture on herbicidal response. *Weeds* **14**, 273 - 275 (1966)

Lambert, S.M.: Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agric. Food Chem.* **15**, 572 - 576 (1967)

Lambert, S.M.: Omega (Ω), a useful index of soil sorption equilibria. *J. Agric. Food Chem.* **16**, 340 - 343 (1968)

Lambert, S.M., E.P. Porter, H. Schieferstein: Movement and sorption of chemicals applied to the soil. *Weeds* **13**, 185 - 190 (1965)

Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* **40**, 1361 - 1402 (1918)

Leo, A.J., C. Hansch und D. Elkins: Partition coefficients and their uses. *Chem. Rev.* **71**, 525 - 616 (1971)

Linckens, A. und J. Reichert: Nitrilotriessigsäure als Phosphatersatzstoff. Vom Wasser **58**, 27 - 33 (1982) London, F.: Theory and system of molecular forces. Z. phys. Chem. **63**, 245 (1930)

Mabey, W.R. et al.: Aquatic fate process data for organic priority pollutants. EPA, WH-353, Washington, DC (1981)

Mang, F.: Die Naturschutzgebiete Heuckenlock und Neßsand bei Hamburg. Eine Kurzdarstellung ihrer besonderen Vegetation (1978)

Marshall, C.E.: The physical chemistry and mineralogy of soils. Vol I: Soil materials. Wiley: New York, London, Sidney, (1964)

Matthijs, E. und H. de Henau: Adsorption and desorption of LAS.- The adsorption and desorption of linear alkylbenzene-sulfonate on river sediments. Tenside Detergents **22**, 299 - 304 (1985)

McClellan, A.L.: Tables of experimental dipole moments. San Francisco, 713 S. (1963)

Mc Connel, G., D.M. Ferguson und C.R. Pearson: Chlorinated hydrocarbons and the environment. Endeavour **34**, 13 - 18 (1975)

Mc Evoy, J. und W. Giger: Accumulation of linear alkylbenzenesulphonate surfactants in sewage sludges. Naturwiss. **72**, 429 - 431 (1985)

Milde, G. et al.: Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Umweltchemikalien im Boden, unveröff. Zwischenbericht (1982)

Mill, T.: Data needed to predict the environmental fate of organic chemicals. In: Haque, R. (ed.): Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals. Ann Arbor, Ann Arbor Sci. Publ., 297 - 322 (1980)

Mortland, M.M.: Clay organic complexes and interactions. Adv. Agron. **22**, 75 - 117 (1970)

Mukerjee, P., K.J. Mysels: Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. Nat. Bur. Stand., NSRDS-NBS 36 (1971)

Neumayr, V.: Verteilungs- und Transportmechanismen von chlorierten KW in der Umwelt. WABOLU-Berichte 3/81 (1981)

Ney, P.: Zeta Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen. Wien, New York: Springer (1973)

Oliver, B.G. und K.D. Nicol: Chlorobenzene in sediments, water and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie and Ontario. Environ. Sci. Technol. **16**, 532 - 536 (1982)

- Overbeek, J.Th.G.: Kolloid Beih. **54**, 287 (1943) (zitiert nach Riddick, 1968)
- Pfannkuche, O., H. Jelinek und E. Hartwig: Zur Fauna eines Süßwasserwattes im Elbe-Aestuar. Arch. Hydrobiol. **76**, 474 - 498 (1975)
- Pierce, R.H.jr., C.E. Olney und G.T.jr. Felbeck: pp'-DDT adsorption to suspended particular matter in sea water. Geochim. Cosmochim. Acta **38**, 1061 - 1073 (1974)
- Poon, C.S., Peters, C.J., Perry,R., Knight, C.P.V.: Assessing the leaching characteristics of stabilized toxic waste by use of thin layer chromatography. Environ. Technol. Letters **5**, - 6 (1984)
- Reuter, J.H. und E.M. Perdue: Importance of heavy metal - oranic matter interactions in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta **41**, 325 - 334 (1977)
- Riddick, Th.M.: Control of colloid stability through zeta potential. Wynnewood, PA, Livingston Publ., 139 S. (1968) Rippen, G. et al.: Screening of the Adsorption Behavior of New Chemicals: Natural Soils and Model Adsorbents. Ecotox. Environ. Safet. **6**, 236 - 245 (1982)
- Rupprecht, H.: Sorption von Tensiden an Festkörperoberflächen und ihre Bedeutung im Bereich der Arzneiformen. Progr. Colloid Polymer Sci. **65**, 29 - 44 (1978)
- Saltzman, S.: Sorption and nonbiological degradation of parathion in soils and clays. D. Sc. Thesis, Univ. Louvain, Belgien (1977)
- Saltzman, S., L. Kliger und B. Yaron: Adsorption - desorption of parathion as affected by soil organic matter. J. Agr. Food Chem. **20**, 1224 - 12236 (1972)
- Schwarzenbach, R. et al.: Das Verhalten halogenierter Verbindungen im Grundwasser und bei der Grundwasserneubildung. DVGW, Vortrag März 1983, 26 S. (1983)
- Schwarzenbach, R.P. und J. Westall: Transport of nonpolar organic compounds from surface water to ground water. Laboratory sorption studies. Environ. Sci. Technol. **15**, 1360 - 1367 (1981)
- Selenka, F. und U. Bauer: Erhebung von Grundlagen zur Bewertung von Organochlorverbindungen im Wasser. Abschlußbericht. Institut für Hygiene, Ruhr Universität Bochum, 217 S. (1977)
- Shin, Y.O., J.J. Chodan und A.R. Wolcott: Adsorption of DDT by soils, soil fractions and biological methods. J. Agric. Food Chem. **18**, 1129 - 1133 (1970)
- Smith, J.H. und D.C. Bromberger: unpublished data (1979) (zitiert nach Mill, 1980)
- Somasundaram, P. und G.E. Agar: The zero point of charge of calcite. J, Colloid Interface Sci. **24**, 433 - 438 (1967)

Srinivasan, K.R., Fogler, H.S.: Removal of trace levels of 2,3,7,8-TCDD from industrial waters by sorption on clay-based sorbents.- Part I: Preparation and characterization of clay based sorbents. Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem. **25**, 90 - 94 (1985)

Srinivasan, K.R., Fogler, H.S.: Part II: Binding of OCDD to clay based sorbents. Am. Chem. Soc., Div Environ. Chem. **25**, 95 - 98 (1985)

Staab, H.A.: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 760 S. (1975)

Stephen, H.T.: Solubility of inorganic and organic compounds. Pergamon Press, London (1963)

Stevenson, F.J.: Organic matter reactions involving herbicides in soil. J. Environ. Qual. **1**, 333 - 343 (1972)

Stumm, W. und J.J. Morgan: Aquatic chemistry. Wiley, New York, 780 S. (1970)

Sudgen, S., zitiert nach Sippel, A.: Über den Parachor, eine Anwendung der Oberflächenspannung zur Konstitutionsforschung chemischer Verbindungen. Z. Angew. Chem. **42**, 849 - 864 (1929)

Tucker, B.V., D.E. Pack und J.N. Ospenson: Adsorption of bipyridylum herbicides in soil. J. Agric. Food Chem. **15**, 1005 - 1008 (1967)

Voice, T.C. und W.J. Weber: Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soil and suspended solids. Water Res. **17**, 1433 - 1441 (1983)

Walker, A. und D.V. Crawford: The role of organic matter in adsorption of the triazine herbicides by soils. Proc. 2nd. Symp. IAEA: Isotopes and radiation in soil organic matter studies. IAEA, Wien, (1968)

Ward, T.M. und R.P. Upchurch: Role of the amino group in adsorption mechanisms. J. Agric. Food Chem. **13**, 334 - 338 (1965)

Warner, B.J. et al.: Method Study 25, Method 602 - Purgeable aromatics. EPA-600/4-84-042, 151 S. (1984)

Weber, J.B.: Interaction of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems. In: Gould, R.F.: Fate of organic pesticides in the aquatic environment. Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 55 - 120 (1972)

Weed, S.B. und J.B. Weber: Pesticide - organic matter interactions. In: Guenzi, W.D. (Hrsg.): Pesticides in soil and water. Soil Sci. Soc. Amer. Inc., Publ., Madison, Wisconsin, 39 - 66 (1974)

Weiss, A.: Organic derivatives of clay minerals, zeolites, and related minerals. In: Eglinton, G., Murphy, M.T.J. (Hrsg.): Organic geochemistry. Springer Verlag, Berlin, S. 737 - 781 (1969)

Wershaw, R.L., P.J. Burcar und M.C. Goldberg: Interactions of pesticides with natural organic material. *Environ. Sci. Technol.* **3**, 271 - 278 (1969)

White, J.L.: Clay pesticide interactions. In: Kaufman, D.D. et al. (eds.): Bound and conjugated pesticide residues. *ACS Symp. Ser.* **29**, 208 - 218 (1976)

Wienberg, R.: Chemie und Biologie der Deponie. Gutachten im Auftrag der Baubehörde Hamburg, Hamburg, 84 S. (1984)

Wienberg, R., E. Heinze und U. Förstner: Experiments on specific retardation of some organic contaminants by slurry trench materials. In: Assink, J.W., van den Brink, J.W. (Hrsg.): Contaminated soil. Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 849 - 857 (1985)

Wienberg, R.: Bericht zum Untersuchungsprogramm am Bohrgut aus Aufschlußbohrungen und Brunnenarbeiten im Rahmen der Sanierungsvorbereitungen für die Deponie Hamburg-Georgswerder. Gutachten im Auftrag der Baubehörde Hamburg, 11 S. (1986)

Wienberg, R. und E. Heinze: Spread of organic contaminants in remedial construction materials as effected by dissolving agents and surfactants. In: Lester, J.N., Pery, R., Sterritt, R.M. (Hrsg.): Proc. Int. Conf. on Chemicals in the Environment, Lisboa, 1.-3. Juli 1986, Selper Ltd., London, 733 - 744 (1986)

Wienberg, R., Förstner, U., Haug, Th., Kienz, W.: Sediment-Wasser-Gleichgewichte.- Verhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe und der Dichlorbenzole an Gewässersedimenten. *Forschungsberichte BMFT*, 117 S. (1987)

Wilken, R.D. und H. Wirth: The adsorption of hexachlorobenzene (HCB) on naturally occurring adsorbents in water. 1st Intern. Symp. Hexachlorobenzene, Lyon, 24.-28. Juni 1985, 14 S. (1985)

Wirth, H.: Zur Sorption von ¹⁴C-markierten Hexachlorcyclohexan (Lindan) im ng/l-Bereich an geogenen Sorbenten. Dissertation Universität Hamburg, Hamburg, 135 S. (1985)

Yariv, S. und H. Cross: *Geochemistry of colloid systems*. Springer, Berlin, 450 S. (1979)

Yaron, B. und S. Saltzman: Soil parathion surface interactions. *Residue Rev.* **69**, 1 - 34 (1979)

Zielke, D.: Geräte und Techniken zur Entnahme von Sedimentproben aus belasteten Gewässern. Diplom-Arbeit, Fachhochschule Hamburg, 91 S. (1983)