

AUSTAUSCHPROZESSE VON ORGANISCHEN
UMWELTCHEMIKALIEN MIT BIOGENEN TENSIDEN IN
QUELLFÄHIGEN TONMINERALEN

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES
EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

VORGELEGT BEIM FACHBEREICH GEOWISSENSCHAFTEN DER
JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
FRANKFURT AM MAIN

VON DIPLOM-CHEMIKER KLAUDIUS PETER SKRZYPEK AUS
TARNOWITZ

FRANKFURT AM MAIN IM JUNI 2003

vom Fachbereich Geowissenschaften der Johann Wolfgang Goethe-Universität als
Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. U. Schmidt

Gutachter: Prof. Dr. W. Püttmann

Prof. Dr. A. B. Woodland

Datum der Disputation: 11.12.2003

INHALTSVERZEICHNIS

1. Zusammenfassung	5
2. Einleitung	8
2.1. Hinweise auf Verdrängungsprozesse in Böden	8
2.2. Verbleib von Umweltchemikalien in Böden	10
2.3. Gleichgewichtsprozesse in Böden	11
2.4. Die Quellfähigkeit der Tonminerale	14
3. Untersuchte Stoffgruppen	17
3.1. Umweltchemikalien	17
3.1.1. Phthalate	17
3.1.1.1. Verwendung und Produktion	20
3.1.1.2. Emissionen	21
3.1.1.3. Vorkommen in der Umwelt	22
3.1.1.4. Toxizität	24
3.1.1.5. Abbauwege	25
3.1.2. PAK	28
3.1.2.1. Vorkommen in der Umwelt	31
3.1.2.2. Toxizität	34
3.1.2.3. Abbauwege	36
3.2. Tonmaterial	37
3.2.1. Die innerkristalline Quellung der Smektite	42
3.2.2. Quellfähigkeit mit organischen Kationen	43
3.2.3. Quellfähigkeit mit organischen Molekülen	45
3.2.4. Reaktionen im Zwischenschichtraum der Smektite	49
3.2.5. Bentonite als Abdichtungsmaterialien	50
4. Analytische Verfahren	53
4.1. Eingesetzte Chemikalien und Tonmaterial	53
4.1.1. Auswahl der Chemikalien	53
4.1.2. Auswahl des Tonmaterials	54
4.2. Tonmineralogische Untersuchungen	55
4.2.1. Röntgenographie	55
4.2.2. Bestimmung der Smektitart	56
4.2.2.1. Green-Kelly-Test	57
4.2.2.2. Quellverhalten mit Ethylenglykol	57
4.2.2.3. Quellverhalten mit Glycerin	58
4.2.2.4. Quellverhalten mit anorganischen Kationen	58
4.2.2.5. Quellverhalten mit organischen Kationen und Alkoholen	58

4.2.2.6. Quellverhalten mit Phthalaten und PAK	59
4.2.3. Oberflächenbestimmung	60
4.2.4. Korntrennung	60
4.3. Kinetische Untersuchungen	61
4.3.1. Leeransätze	61
4.3.2. Phthalate	63
4.3.2.1. Adsorption	63
4.3.2.2. Desorption	64
4.3.2.3. Austausch	65
4.3.3. PAK	66
4.3.4. Verteilungskoeffizienten	67
4.4. Gaschromatographie	67
4.5. Kohlenstoff-Bestimmungen	68
4.5.1. Gesamtkohlenstoffgehalt	69
4.5.2. Anorganischer Kohlenstoffgehalt	70
5. Ergebnisse und Diskussion	71
5.1. Tonmineralogische Untersuchungen	71
5.1.1. Identifizierung des Smektit und Oberflächenbestimmung des Bentonits Ikomont CA	71
5.1.2. Greene-Kelly-Test	72
5.1.3. RFA-Analyse	72
5.1.4. Quellverhalten mit Ethylenglykol und Glycerin	73
5.1.5. Quellverhalten mit anorganischen Kationen	75
5.1.6. Quellverhalten mit organischen Kationen und Alkoholen	79
5.1.7. Quellverhalten mit Phthalaten	79
5.1.8. Quellverhalten mit PAK	87
5.1.9. Quellverhalten mit verseiften biogenen Tensiden	87
5.2. Kinetische Untersuchungen	89
5.2.1. Leeransätze	89
5.2.2. Phthalate	90
5.2.2.1. Erste Versuchsreihe	90
5.2.2.2. Zweite Versuchsreihe	98
5.2.2.3. Dritte Versuchsreihe	102
5.2.2.4. Vierte Versuchsreihe	111
5.2.2.5. Fünfte Versuchsreihe	116
5.2.3. PAK	119
5.2.3.1. Erste Versuchsreihe	120
5.2.3.2. Zweite Versuchsreihe	127
5.2.3.3. Dritte Versuchsreihe	129

5.2.3.4. Vierte Versuchsreihe	132
5.2.4. Verteilungskoeffizienten	136
5.3. Kohlenstoff-Bestimmungen	139
6. Abschließende Betrachtung der Ergebnisse und Ausblick	145
7. Tabellenanhang	154
8. Anhang	186
8.1. Abbildungsverzeichnis	186
8.2. Tabellenverzeichnis	190
8.3. Abkürzungsverzeichnis	194
8.4. Literaturverzeichnis	196
Danksagung	211
Lebenslauf	212

1. ZUSAMMENFASSUNG

Zur Erkundung der Depotfunktion von quellfähigen Tonmineralen für organische Umweltchemikalien und der möglichen Verdrängung dieser Chemikalien durch biogene Tenside wurden kinetische Untersuchungen mit Hilfe von Batch-Experimenten durchgeführt. Dabei wurde zunächst das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von ausgesuchten Umweltchemikalien an mineralische Festphasen und danach die Verdrängung dieser Chemikalien durch biogene Tenside untersucht. Als Umweltchemikalien dienten in den Experimenten Di-(n-butyl)phthalat (DBP) und Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), die in industriellem Maßstab hauptsächlich als Weichmacher in Kunststoffen verwendet werden und fünf ausgewählte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die bei pyrolytischen Prozessen sowie der unvollständigen Verbrennung organischen Materials entstehen. In den durchgeführten Versuchsreihen dienten ein smektitreicher Bentonit, Quarzsand und Gemische aus diesen beiden Stoffen mit verschiedenen Gewichtsanteilen der Bentonit- und Sandphase sowie Seesand als Adsorbermedium für die Umweltchemikalien. Diese Variationen sollten das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Festphasen bezüglich der drei untersuchten Prozesse (Adsorption, Desorption und Austausch) mit den Chemikalien verdeutlichen. Untersuchungen am verwendeten Bentonit ergaben, daß sein Hauptbestandteil ein Calcium-Montmorillonit war. Der Montmorillonit ist ein quellfähiges, dioktaedrisches Tonmineral aus der Gruppe der Smektite. Die Quellfähigkeit dieses Smektits wurde in Quellversuchen mit Ethylenglykol und Glycerin mittels Röntgendiffraktometrie festgestellt. Die chemische Zusammensetzung des Minerals wurde mit Röntgenfluoreszenzmessungen analysiert. Mit dem Greene-Kelly-Test wurde der Montmorillonit als smektitischer Anteil im Bentonit identifiziert.

Im Laufe einer jeden Versuchsreihe sind nacheinander drei Prozesse mit jeder Probe im Labor untersucht worden:

1. **Adsorption** von Umweltchemikalien (Phthalate und PAK) an Sandproben mit unterschiedlichen Tongehalten und an reinen Tonproben.
2. **Desorption** der adsorbierten Umweltchemikalien aus den Sand/Ton-Gemischen und Tonproben in vier Schritten.
3. **Austausch** dieser Chemikalien aus den Sand/Ton-Gemischen und Tonproben gegen biogene Tenside.

Im ersten Schritt der Batch-Experimente wurden die beiden Phthalate bzw. die PAK (Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Fluoranthen) aus einer wässrigen Lösung

an die mineralischen Festphasen **adsorbiert**. Die Phthalate wurden in einem 1:1 Verhältnis in den Experimenten eingesetzt, die fünf PAK als ein Gemisch oder auch einzeln. Für die PAK-Adsorption wurde auch eine Wasser-Aceton-Mischung beim Adsorptionsversuch verwendet, da sich dadurch ihre Löslichkeit erheblich verbessern ließ und die kinetischen Reihenversuche bezüglich der Gleichgewichtseinstellung wesentlich gleichmäßiger verliefen. Die Proben wurden 20 Stunden lang bis zur Einstellung des Gleichgewichts im Überkopfmischer geschüttelt. Die festen Phasen wurden danach von den wässrigen Phasen getrennt und zur Ermittlung der Einstellung des Desorptionsgleichgewichts weiterverwendet. Die wässrigen Phasen wurden mit organischen Lösemitteln extrahiert und der Gehalt an Umweltchemikalien gaschromatographisch quantifiziert.

Die verbliebenen Festphasen wurden jeweils viermal mit frischem, destilliertem Wasser 20 Stunden lang zur Ermittlung des Gleichgewichts der **Desorption** geschüttelt, wobei nach Abtrennung der wässrigen Phasen diese auf ihren Organikgehalt hin wie oben beschrieben untersucht wurden.

An diese vier Desorptionsschritte schloß sich das **Verdrängungsexperiment** einer Versuchsreihe an. Hierbei wurden verseifte, langkettige biogene Tenside (Alkoholate und Carbonsäuresalze mit geradzahlgiger Anzahl der Kohlenstoffatome) zu jeder Probe hinzugegeben und jede Festphase nochmals mit frischem Wasser im Überkopfmischer geschüttelt. In diesem Schritt sollte überprüft werden, ob die in den Festphasen verbliebenen Phthalate und PAK durch Zugabe von biogenen Tensiden in höherem Maße in der wässrigen Phase wiedergefunden werden als dies aus dem jeweiligen Desorptionsgleichgewicht zu erwarten war.

Mit den Ergebnissen konnten Adsorptionsisothermen (nur für Phthalate) aufgenommen und Angaben zur Einstellung des Desorptionsgleichgewichts oder dessen Störung nach Austauschexperimenten gemacht werden.

Die Auswertung der Adsorptionsexperimente ergab, daß Festphasen mit Bentonitanteil befähigt sind, einen höheren Anteil an Phthalaten und PAK zu adsorbieren als reine Sandproben. Bei kleinen Phthalatkonzentrationen wurde DEHP aufgrund einer stärkeren Affinität zur Festphase besser adsorbiert als DBP. Stiegen die Phthalatzugaben, so wurde DBP in höherem Maße als DEHP adsorbiert. Dies wurde durch eine bessere Einlagerung der DBP-Moleküle in die innerkristallinen Zwischenschichten des Montmorillonit-Minerals ermöglicht (Interkalation). Röntgenographisch wurde ein deutlich vergrößerter Wert für den Schichtabstand im Montmorillonit nachgewiesen als im ursprünglichem Zustand (bis zu 18 Å gegenüber 15,3 Å). Die Desorptionsisothermen zeigten für Festphasen mit Quarzsandanteilen häufig ein ungleichmäßiges Verhalten. So wurde häufig im zweiten und dritten Desorptionsschritt eine unerwartet hohe Menge an Phthalaten in der wässrigen Lösung

gefunden. Reine Bentonitproben zeigten dagegen eine gleichmäßige Konzentrationsabnahme der Phthalate nach jedem Desorptionsschritt. Der eingesetzte Bentonit war in der Lage, Phthalate stärker von der Desorption zurückzuhalten als Quarzsand. Die Einstellung des Desorptionsgleichgewichts erfolgte mit reinem Bentonit schneller als bei Sandproben oder Sand-Bentonit Gemischen.

Bei Austauschexperimenten, in denen die ursprünglich eingesetzte Menge an Phthalaten unter 1 mg lag, wurden keine Verdrängungsprozesse festgestellt. Stiegen die Konzentrationen der Phthalate (bis zu ca. 200 mg), so kam es aufgrund der größeren Oberflächenbelegung im Montmorillonit zu Verdrängungsprozessen der Phthalate durch biogene Tenside. Die Extraktion der wässrigen Lösung ergab nach dem Austauschexperiment eine höhere Menge an Phthalaten als es aus dem Desorptionsexperimenten erwartet worden war.

Insgesamt wurde mehr DBP als DEHP nach den Austauschexperimenten in der wässrigen Lösung gefunden. Da DBP besser als DEHP in die Zwischenschichten des Montmorillonits eingebaut wurde, konnte auch diese Feststellung damit erklärt werden, daß biogene Tenside die Phthalate aus den innerkristallinen Zwischenschichten verdrängen.

Bei PAK wurden Verdrängungsprozesse nur im Falle von Phenanthren festgestellt. Bei anderen in den Experimenten eingesetzten PAK (vorwiegend Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren) war offenbar der Dampfdruck so groß, daß vor dem Austauschexperiment nicht mehr genügend organisches Material in der Bodenprobe adsorbiert war.

Bei parallel durchgeführten Versuchen mit reinem Quarzsand und mit Seesand als Festphase wurde dagegen weder bei Phthalaten noch PAK eine wesentliche Störung des Desorptionsgleichgewichts in der Größenordnung der bentonithaltigen Proben nach dem Verdrängungsexperiment festgestellt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß Verdrängungsprozesse bevorzugt auf Oberflächen von Tonmineralen stattfinden.

Insgesamt konnte mit dieser Arbeit gezeigt werden, daß Gleichgewichtseinstellungen von Umweltchemikalien an Tonmineralen durch biogene Tenside gestört werden können. Durch die Einwirkung der biogenen Tenside kommt es zu einer verstärkten Desorption der Umweltchemikalien aus den Tonmineralen.

2. EINLEITUNG

Die Ziele der durchgeführten Untersuchungen bestanden darin festzustellen, in wieweit quellfähige Tonminerale (Smektite) ein Depot für organische Umweltchemikalien darstellen und ob diese Umweltchemikalien durch Verdrängungsprozesse mit biogenen Tensiden wieder remobilisiert werden können. Systematische Untersuchungen von solchen

Verdrängungsreaktionen aus quellfähigen Tonen sind bisher nicht beschrieben worden.

Nach Isaacson & Sawhney (1983) ist die Sorption von umweltrelevanten Chemikalien ein wichtiger Prozeß beim Transport dieser Chemikalien. Es ist bekannt, daß in Böden sowohl die Mineralphasen als auch die organischen Bodenbestandteile im Sorbens eine bedeutende Rolle bei der Sorption von organischen Stoffen spielen (Ball & Roberts 1991). Weiterhin wurde festgestellt, daß organische Chemikalien unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen in Böden sorbiert werden (Brusseau et al. 1991; Grathwohl et al. 1993). Bei Säulenexperimenten mit Böden waren die Konzentrationen der Schadstoffe schon nach kurzer Zeit geringer als dies unter Gleichgewichtsbedingungen zu erwarten gewesen wäre.

Tonminerale können nach Nzung et al. (1996) und Brixie & Boyd (1994) unmittelbar Einfluß auf die Größe der Sorptionskoeffizienten von organischen Chemikalien in Böden nehmen und Ursache der Nicht-Gleichgewichtsbedingungen sein. Die Autoren zeigen, daß Menge und Art von organischen Tonen in Böden die Sorption und Auswaschung von organischen Umweltchemikalien beeinflussen.

2.1. HINWEISE AUF VERDRÄNGUNGSPROZESSE IN BÖDEN

Bracke & Püttmann (1992, 1993) untersuchten die Basisabdichtung der Hausmülldeponie Geldern-Pont. Der dort verwendete smektitreiche Reuverton war schon ursprünglich mit anthropogenen organischen Stoffen belastet. Es handelte sich hierbei um Phthalate (Weichmacher in Kunststoffen), lineare Alkylbenzole (LAB, Begleitprodukte der Waschmittelherstellung) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, Rückstände aus Verbrennungsprozessen). Die Untersuchung der Basisabdichtung ergab, daß diese Verbindungen nur noch im unteren Profilbereich zu finden waren, obwohl man eine Anreicherung im oberen, deponiewärtigen Teil erwartet hatte. Gleichzeitig reicherten sich im oberen Profil der Basisabdichtung amphiphile Zersetzungsprodukte von Wachsestern an (langkettige n-Alkane, n-Alkohole und n-Aldehyde). Denkbar ist es, daß es in der Basisabdichtung zu Austauschreaktionen gekommen ist, aufgrund derer die aromatischen Komponenten verdrängt worden sind.

Weiss (1991) wies darauf hin, daß Austauschreaktionen von organischen Stoffen in quellfähigen Tonen stattfinden können, sobald in die Zwischenschichten der Tone eine Substanz eindringt, die eine stärkere Wechselwirkung mit den Schichtoberflächen aufweist als die primär eingelagerte Substanz. Stoffe, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, eignen sich für solche Prozesse besonders gut. Ein Nachweis solcher Verdrängungsprozesse könnte helfen, Phänomene in der Umweltanalytik zu erklären, die den Verbleib und Transport von Umweltchemikalien betreffen.

Beispiele für noch wenig erforschte Bodenmechanismen sind schon häufiger in der Literatur beschrieben worden. Das Pestizid Atrazin, das schon seit 1991 in der BRD nicht mehr auf Felder ausgebracht werden darf, belastet das Grundwasser noch immer vielerorts (Bliefert 1994, Lackhoff & Niessner 2002), obwohl für die Halbwertszeit von Atrazin in Böden ein Wert von 71 Tagen angegeben wird (Rippen 1995) und Restgehalte weitgehend biologisch abgebaut sein müßten. Typische Atrazin-Konzentrationen in Gewässern bewegen sich von einigen hundert Nanogramm/L bis zu 1 µg/L (Lackhoff & Niessner 2002), im Regenwasser wurden in den USA bis zu 40 µg/L gemessen (Goolsby et al. 1997). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, daß Atrazin in den Böden in einem Depot eingelagert wird und dem biologischen Abbau entzogen ist, aber nach und nach aus dem Depot durch andere Chemikalien verdrängt wird. Die Verlagerung in tiefere Bodenschichten hat eine Steigerung der Halbwertszeit von bis zu mehreren Jahren zur Folge (Schottler & Eisenreich 1997). Weitere Hinweise auf Verdrängungsprozesse an Oberflächen erhielten Gu et al. (1996) bei der Adsorption von organischem Material an Oberflächen von Eisenoxid. Dabei wurde festgestellt, daß schwächer adsorbierte Chemikalien durch andere stärker adsorbierte von der Oxidoberfläche verdrängt werden konnten.

Galil & Novak (1995) berichten über die Freisetzung von Fulvinsäuren, die zur organischen Bodensubstanz gehören, aus mineralischen Festphasen von Böden nach dem Kontakt mit Pentachlorphenol (PCP). Bei steigenden Zugaben an PCP stiegen auch die Konzentrationen an ins wässrige Milieu freigesetzten Fulvinsäuren. Gleichzeitig wurden tonmineralische Kolloide in der wässrigen Phase stabilisiert. PCP wurde seinerseits an den Ton-Kolloiden adsorbiert. Hiermit werden auch weitere Möglichkeiten des Transports von Umweltchemikalien in Böden aufgezeigt. Einerseits wird durch die Freisetzung der Fulvinsäuren die Hydrophobizität des Mediums vergrößert und gleichzeitig die Wasserlöslichkeit der Chemikalien erhöht und somit auch ihre Mobilität.

Austauschphänomene können also einerseits Transportprozesse durch Sorption an Ton-Kolloide beschleunigen, andererseits werden aber Pestizide auch von Fulvinsäuren komplexiert und so dem Kreislauf entzogen (Gamble et al. 1986).

Wams (1987) stellte die Frage, was mit in den Deponien enthaltenem Diethylhexylphthalat (DEHP) geschieht. Aufgrund von anaeroben Bedingungen kann man eine Biodegradation des als schwer abbaubar geltendem DEHP ausschließen. Das im Sickerwasser und an Partikel adsorbierte Molekül kann nach Erreichen des Adsorption/Desorption-Gleichgewichts

durchaus in tiefere Bodenschichten und sogar bis zum Grundwasser verlagert werden. Parallelen dazu sieht der Autor bei Pestiziden, die nach jahrelanger Anwendung in der Landwirtschaft durch Verlagerungsprozesse in Böden zur Kontamination des Grundwasser führen. Diese Untersuchungsergebnisse sind insofern von Wichtigkeit für die hier vorgelegte Arbeit, als daß sie aufzeigen, daß Verdrängungsprozesse zu den permanent ablaufenden Mechanismen in den Böden und Sedimenten gehören.

2.2. VERBLEIB VON UMWELTCHEMIKALIEN IN BÖDEN

Es wird angenommen, daß in Böden organische Chemikalien hauptsächlich an Huminstoffe adsorbiert werden, die im Bereich der Tonmineral-Wasser Oberflächen eine organophile Region schaffen (Johnston 1996). Karimi-Lotfabad et al. (1996) beschreiben zwei Wege des möglichen primären Einbaus von organischen Schadstoffen in den Böden: Verteilung in der organischen Bodenmatrix und die Adsorption an die mineralische Phase. Beide Prozesse und die damit verbundene Problematik des weiteren zeitlichen Verbleibs von Umweltchemikalien in Böden sind in verschiedener Hinsicht untersucht worden.

Chiou et al. (1979) beschrieben das Phänomen der starken Affinität von nichtionischen organischen Stoffen zu organischen Bestandteilen des Bodens eher als einen Auflösungsprozeß denn als eine Adsorption. Allerdings bleiben solche Prozesse auf die obersten Bodenhorizonte beschränkt, da dort die organischen Bestandteile einen hohen prozentualen Anteil darstellen.

Genauere Untersuchungen von Grathwohl (1990) zeigen, daß die Sorption von nichtionischen Chemikalien mit dem steigenden Sauerstoffanteil der funktionellen Gruppen der organischen Boden- und Sedimentbestandteile abnimmt. Polare funktionelle Gruppen der organischen Bodenpartikel reduzieren demnach die Adsorptionskapazität für hydrophobe Chemikalien. Ein weiteres Modell, das den Verbleib von organischen Chemikalien in Böden zu erklären versucht, beschäftigt sich genauer mit den organischen Bestandteilen der Böden und Sedimente. McCarthy & Zachara (1989) definieren Kolloide als Bestandteile des Grundwassers, die neben der wässrigen und der festen Phase eine dritte Phase darstellen. Sie fungieren als Mittler zwischen den beiden anderen Phasen, sind also auch im Grundwasser mobil (Backhus & Gschwend 1990). Zu den Kolloiden werden Partikel unterhalb von 10 µm Durchmesser gezählt, wie Huminstoffe, Mikroorganismen, Mikroemulsionen von nichtwässrigen Flüssigkeiten, mineralische Niederschläge, Gesteins- und Mineralfragmente und somit auch Tonpartikel. Organische und anorganische Schadstoffe können von Kolloiden adsorbiert und so in der mobilen wässrigen Phase stabilisiert und transportiert werden. Generell wird die Bindung der Chemikalien an die Huminstoffe durch ihre Hydrophobizität kontrolliert. Ein bestimmter Teil der Huminstoffe, die organischen Kolloide im Porenwasser, ist in der Lage, Pyren und Phenanthren zu binden (Chin & Gschwend 1992). Auf diesem Weg

können diese Chemikalien aus der Festphase wieder in die wässrige Phase (Porenwasser) transportiert werden und somit Organismen wiederum schädigen. Eine Berechnung von Backhus & Gschwend (1990) zeigt, daß organische Kolloide die Belastung des Grundwassers verdoppeln, wenn die adsorbierten Schadstoffe die Hydrophobizität von Perylen haben. Weitere Untersuchungen zeigten auch, daß die Bindungsaffinität von Huminstoffen und PAK von der Zusammensetzung und Struktur der Huminstoffe abhängen (Perminova et al. 1999). Ganz allgemein kann man für die organische Substanz von Böden und Sedimenten feststellen, daß mit steigendem aromatischen Charakter die Bindungsaffinität zu den PAK steigt (Kleineidam et al. 1999a). Auch die Entstehung, Zusammensetzung und Deponierung von Sedimenten wurden mit in die Untersuchungen aufgenommen, da davon der Gehalt an organischem Kohlenstoff und die Zusammensetzung der organischen Substanz des Sediments abhängen (Kleineidam et al. 1999b). So können kohlenstoffhaltige Partikel der organischen Phase die Sorptionskapazität stärker beeinflussen als die organische Substanz, die Sandkörner umgibt (Karapanagioti et al. 2000). Andere Arbeiten unterscheiden genauer unter den kohlenstoffhaltigen Partikeln der Sedimente. Organische Chemikalien wie PAK werden stärker an „harte“ Partikel (z. B. Kohle, Koks) adsorbiert, während bei eher „weichen“ Partikeln (z. B. Teer) mit verstärkter Desorption und somit größerer Bioverfügbarkeit der Chemikalien zu rechnen ist (Ghosh et al. 2003). Dagegen zeigen andere Untersuchungen, daß auch aliphatische Bereiche der natürlichen organischen Substanz signifikant das Sorptionsverhalten beeinflussen können und aromatische Bereiche auch z. B. für PAK nicht unbedingt sorptionsbestimmend sein müssen (Chefetz et al. 2000, Kopinke et al. 2001, Salloum et al. 2002). Ein weiterer bestimmender Faktor für die Sorption von Umweltchemikalien könnte dagegen das Molekulargewicht von gelösten Huminstoffen sein (Kopinke et al. 2001).

Diese Modelle korrigieren die bis dahin gültige Vorstellung einer einfachen Verteilung im Zweiphasensystem Lösung-Sorbent, das von einem festen Einschluß der Chemikalien in den organischen Bestandteilen von Boden und Sediment ausging. Auch muß die organische Substanz der Böden und Sedimente differenzierter betrachtet werden. Sie verhält sich nicht homogen, sondern eher heterogen, was Aussagen über Sorptionsprozesse schwieriger macht. Mit solchen Untersuchungsergebnissen wurden Beobachtungen erklärbar, die eine deutlich höhere Konzentration an Chemikalien (Polychlorierte Biphenyle, PCB) im Porenwasser anzeigten, als es eigentlich durch einfache Diffusionsprozesse zu erwarten war.

2.3. GLEICHGEWICHTSPROZESSE IN BÖDEN

Untersuchungen über die Einstellung des Gleichgewichts der Sorption in Böden beschäftigten sich mit der genauen Qualifizierung der organischen Bodensubstanz. Die extrem variierenden Zeiten, die zur Einstellung eines Gleichgewichts benötigt werden (von einigen Tagen bis zu

Jahren), erforderten neue Erklärungsmodelle. So wurde die organische Bodensubstanz in zwei Hauptklassen unterteilt: eine amorphe und eine eher starre, deren unterschiedliche Konsistenz für die enormen Unterschiede der Adsorption verantwortlich gemacht wird. In amorpher organischer Bodensubstanz stellt sich ein Gleichgewicht viel eher ein als in der starren (Huang & Weber 1998). Auch können Übergangsstadien zwischen den beiden Formen die Verteilungsgleichgewichte von Chemikalien stören (Young & Weber 1995).

Auch die Desorptionsprozesse in Böden wurden einer genaueren Analyse unterzogen. Cornelissen et al. (1998) berichten, daß die Desorption von organischen Chemikalien von Böden und Sedimenten in zwei Stufen abläuft: eine schnelle Desorption (Minuten bis Stunden) auf die eine viel langsamere Stufe folgt (Wochen bis Jahre). Diese zweite Stufe wird durch Diffusionsprozesse aus der organischen Bodensubstanz und deren hydrophoben Mikroporen kontrolliert. Als Ursache wird vermutet, daß organische Chemikalien in Lücken der organischen Bodenmatrix eingebaut werden, aus denen nur noch eine sehr langsame Diffusion und somit Desorption möglich ist. Nach Untersuchungen von Farrell et al. (1999) sind Mikroporen mit einem Durchmesser < 2 nm bestimmend für die langsame Desorption. Die Mikroporen können teilweise von mineralischen Niederschlägen blockiert werden und so Diffusion und letztendlich die Desorption der organischen Chemikalien wesentlich verlangsamen. Steigt die Hydrophobizität der organischen Chemikalien (z. B. bei höhermolekularen PAK), so wird auch ihre Diffusion durch die organischen Bodensubstanz verlangsamt und ihre Desorption ins Porenwasser verzögert (Shor et al. 2003). Dieses Modell erklärt auch die Unterschiede im Sorptionsverhalten zwischen der amorphen und starren organischen Substanz.

Viele Wissenschaftler bezeichnen eine solche, nur bedingt durch Modelle berechenbare langsame Desorption von der Festphase, als ein „Nicht-Gleichgewicht“ des Dreiphasensystems Boden-Wasser-Kolloide. Solche „Nicht-Gleichgewichtssysteme“ erweisen sich als besonders wichtig, da sie die Abbaugeschwindigkeit von Umweltchemikalien kontrollieren bzw. über Jahre verzögern können (Harmon & Roberts 1994, Pignatello & Xing 1996).

Weiterhin wurde in jüngerer Zeit über die irreversible Sorption von neutralen Kohlenwasserstoffen im Sediment berichtet (Kan et al. 1998). Ein signifikanter Teil der Chemikalien wird irreversibel an das Sediment gebunden, der auch mit dem organischen Kohlenstoffgehalt in Beziehung gesetzt werden kann. Als Erklärungsmöglichkeiten gelten einmal eine heterogene Adsorption, bei der die Chemikalie nicht in gleicher Weise an organische Bestandteile des Bodens gebunden wird. Die zweite Erklärung zieht eine sehr langsame, über Jahre hin verzögerte Diffusion der Chemikalien in Betracht. Irreversible Sorption von natürlicher organischer Substanz an Hematit in schwach saurem Milieu stellten auch Gu et al. (1994) fest. Bucheli & Gustafsson (2000) berichten ferner über ein Verteilungsmodell von PAK in Ruß. Aus Experimenten ging hervor, daß PAK aufgrund ihrer viel höheren Affinität zum Ruß als zu allen anderen Bestandteilen des Bodens, schnell aus der

wässrigen in die Rußphase übergehen. In der Gegenwart von Ruß in Bodenpartikeln kann selbst die Adsorption der PAK an den gelösten organischen Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) vernachlässigt werden. Wichtig ist dabei jedoch die Art der Ruß-, Holzkohle- und ähnlicher Partikel im Bezug auf die Oberflächengröße und die Oberflächenchemie, da es dadurch bedingt zu größeren Schwankungen der Verteilungskoeffizienten kommen kann (Accardi-Dey & Gschwend 2002). Dagegen können an DOC gebundene PAK über längere Distanzen in der wässrigen Phase transportiert werden (Næs et al. 1998).

Diese ins Detail gehenden Erforschungen des Verhaltens von Umweltchemikalien in Böden zeigen, daß die organische Bodenmatrix nicht mehr als ein Ganzes zu betrachten ist.

Trotzdem bleiben diese Erklärungsmodelle nur auf die oberen Bodenhorizonte beschränkt und auf Böden und Sedimente mit hohem Kohlenstoff-Gehalt. Böden mit geringen Kohlenstoffgehalten und tiefere Bodenhorizonte können hiermit kaum erfaßt werden.

Ansätze zu einer genaueren Erforschung der Böden und Sedimente im Hinblick auf ihre Sorptionsfähigkeit sind von Weber et al. (1992) beschrieben worden. Böden und Sedimente können demnach nicht als homogene Einheiten betrachtet werden, sondern müssen selbst im mikroskopischen Maßstab als heterogen definiert werden. So kann z. B. die Heterogenität der Partikelgrößen den Transport von Schadstoffen stark beeinflussen. Andere Ansätze zeigen, daß Bodenfraktionen mit geringerer Dichte ($>1,7 \text{ g cm}^3$) besser PAK sorbieren als Fraktionen höherer Dichte. Desorption erfolgt aus solchen Bodenfraktionen mit geringer Dichte nur verzögert (Rockne et al. 2002).

Es sind aber schon Untersuchungen beschrieben worden, die sich mit der schlechten Extrahierbarkeit von PAK aus Böden beschäftigen. Benz[a]pyren und Anthracen waren aus Bodenschichten ab 50 cm Tiefe überhaupt nicht mehr extrahierbar, wofür man intensive Bindungen mit den Schichtsilikaten vermutete (Kloster et al. 1992). Ziechmann (1980) dagegen schreibt, daß insbesondere höhermolekulare PAK über feste Bindungen in der Huminmatrix festgelegt werden können und mit Standardanalytik nicht mehr nachweisbar sind. In diese Richtung weisen auch Ergebnisse von Karickhoff et al. (1981), die feststellen, daß verschiedene Kohlenstoffgehalte der Böden mit verschiedenen Fraktionen der Partikelgröße korreliert werden können. Die Wichtigkeit der Smektite wird auch in Zusammenhang mit der Sorption von Pestiziden deutlich. Ist der Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden klein, so sind Smektite aufgrund ihrer großen Oberflächen die bestimmende Größe für die Adsorption der organischen Chemikalien (Means et al. 1982). Die Sorption findet jedoch verstärkt auf chemisch oder kristallographisch bevorzugten Seiten der Oberflächen statt. Flächen mit hoher Ladungsdichte wirken z. B. anziehend auf geladene Teilchen, saure Flächen wirken protonierend (Gilchrist et al. 1993). Grundsätzlich wird aber festgestellt, daß die tonmineralische Fraktion der Böden am wirksamsten Chemikalien sorbieren kann. Atrazin wird z. B. vornehmlich von Smektiten und Kaoliniten adsorbiert (Laird et al. 1994).

Zusammenfassend lassen sich für die Adsorption von Umweltchemikalien die Bodenprozesse in vier Kategorien einteilen:

1. Nach Adsorption an organischen Partikeln in Böden (Huminsäuren) kann eine verzögerte Desorption der Organik beobachtet werden (Brusseau et al. 1991, Huang & Weber 1998, Cornelissen et al. 1998).
2. Bindung von Chemikalien an kolloidal vorliegende Huminstoffe und der Transport in die wässrige Phase (McCarthy & Zachara 1989, Chin & Gschwend 1992).
3. Adsorption von organischen Chemikalien auf Tonminerale, die in humusarmen Böden die entscheidende Adsorptionsgröße darstellen (Means et al. 1982, Laird et al. 1994).
4. Tonminerale können durch Katalyse zur Oligomerisation von adsorbierten Stoffen führen (Karimi-Lotfabad et al. 1996) und auch molekulare Umlagerung und Zersetzung von organischen Stoffen bewirken (Jasmund & Lagaly 1993).

Der experimentelle Nachweis von Verdrängungsphänomenen in Schichtsilikaten würde einen weiteren Weg des Verbleibs von schwerflüchtigen organischen Substanzen in Böden aufzeigen und Bodenmechanismen erklären helfen. Voraussetzung für Verdrängungsprozesse in Schichtsilikaten ist in erster Linie die Einlagerung von organischen Chemikalien in die innerkristallinen Zwischenschichten der Smektite. Die oben aufgeführten Arbeiten sind eher von einer kinetischen Fragestellung der Sorptionsprozesse in Böden ausgegangen. Die genaue Analyse des Bodenmaterials im Hinblick auf die chemisch-mineralogische Zusammensetzung und die damit verbundenen möglichen Wechselwirkungen mit Umweltchemikalien unterbleibt meist. Es gibt jedoch zahlreiche tonmineralogische Untersuchungen, die vielfältige Reaktionen von Smektiten mit organischen Chemikalien belegen. Solche „Interkalationsverbindungen“ können in Bodenprozessen eine nicht unwesentliche Rolle spielen.

2.4. DIE QUELLFÄHIGKEIT DER TONMINERALE

Zu den Untersuchungen, die sich mit der Quellfähigkeit der Schichtsilikate unter Einfluß von ungeladenen organischen Substanzen beschäftigten, gehören u. a. die Arbeiten von Greene-Kelly, Bradley, G. W. Brindley und A. Weiss. Sie dokumentieren, welche beeindruckende Anzahl von Substanzklassen in der Lage sind, in die Zwischenschichten der quellfähigen Smektite einzudringen und die ursprünglichen Schichtabstände wesentlich zu verändern.

War es früher üblich, die Organika in direktem Kontakt mit dem Smektit (üblicherweise Montmorillonit) zu bringen und unter Wasserausschluß im Unterdruck zu arbeiten, so haben die Forschungen von Brindley gezeigt, daß Smektite durchaus in der Lage sind, auch aus wässriger Phase ungeladene organische Chemikalien in die Zwischenschichten einzulagern. Solche Prozesse waren bis dahin nur auf organische Kationen, vor allem langkettige Ammoniumkationen beschränkt.

So untersuchten Brindley & Rustom (1958) die Quellung von Montmorillonit mit einer wässrigen Lösung eines Polyethylenglycolesters der Ölsäure. Bei diesen Experimenten wurde festgestellt, daß die Zwischenschichten des Montmorillonits mit bis zu zwei organischen Lagen des Esters besetzt werden können, was nach Trocknung des Tonmaterials einem d -Wert von 13,9 bzw. 17,3 Å entsprach.

Hoffmann & Brindley (1960) untersuchten die Adsorption von Nitrilen, Ketonen, Estern, Ethern und Alkoholen, die unterschiedlich lange aliphatische Reste trugen, am Ca-Montmorillonit aus wässriger Lösung. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse zeigten, daß mit allen dieser Substanzklassen eine Quellung des Montmorillonits möglich ist. Die Wissenschaftler stellten fest, daß mit den jeweiligen Substanzen sich ein-, zwei- und sogar dreischichtige organische Moleküllagen in den Zwischenschichten des Montmorillonits bildeten. Damit konnte gezeigt werden, daß die Quellfähigkeit der Smektite nicht nur auf organische Kationen beschränkt ist, und daß sie auch in der wässrigen Phase für Organika erhalten bleibt. Die Adsorption der Substanzen stieg mit einer längeren aliphatischen Kette sogar an. Diese Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die Quellfähigkeit der Smektite und die mit ihr einher gehenden Phänomene, wie z. B. die Retardation von Chemikalien, aber auch Prozesse, die in den innerkristallinen Zwischenschichten ablaufen, für die heutige Umweltproblematik bisher nur am Rande berücksichtigt wurden. Derartige Verdrängungsmechanismen können aber durchaus zur Beeinträchtigung der Grundwasserqualität durch Umweltchemikalien beitragen.

Eine Verbindung von kinetischen Untersuchungen mit der röntgenographischen Überprüfung der Mineralquellung durch organische Chemikalien richtet ein genaueres Augenmerk auf Prozesse, die innerhalb des Adsorptionsmediums stattfinden. Reine Kinetik kann allein schon wegen der Heterogenität des Bodenmaterials viele Oberflächenphänomene nicht erklären.

In der vorliegenden Arbeit sollten Störungen des Desorptionsgleichgewichts durch Verdrängung von primär in einen Bentonit eingelagerten Umweltchemikalien durch biogene Tenside nachgewiesen werden. Hierfür wurden die Umweltchemikalien nach zwei Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Die Verbindungen aus der Klasse der Phthalsäureester, Di-(n-butyl)phthalat (DBP) und Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), gehören zu den wichtigsten industriellen

Verbindungen. Ihre hauptsächliche Verwendung finden sie als Weichmacher in Kunststoffen (Römpf 1993).

2. Die Verbindungen aus der Gruppe der PAK gehören zu den ubiquitär verbreiteten Umweltchemikalien, deren Verbreitung vor allem auf anthropogene Ursachen zurückzuführen ist. PAK entstehen bei der Pyrolyse organischer Substanz verschiedenster Art, vor allem bei Verbrennungsprozessen unter Sauerstoffmangel bei Temperaturen zwischen 650 und 900°C (Hites et al. 1977). Hauptemissionsquellen für PAK sind nach einer Untersuchung der U. S. Environmental Protection Agency (1974) stationäre Verbrennungsanlagen (Abfallverbrennung, Hochöfen, Großfeuerung, Kokereiindustrie, Holzverbrennung).

3. UNTERSUCHTE STOFFGRUPPEN

3.1. UMWELTCHEMIKALIEN

Als Umweltchemikalien dienten bei der Durchführung der kinetischen Untersuchungsreihen Verbindungen aus der Klasse der Phthalsäuredialkylester (Phthalate) und ausgewählte Vertreter aus der Klasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Bei den Phthalaten handelt es sich um die Ester der Phthalsäure und der jeweiligen Alkohole die im Phthalat als Seitengruppen fungieren. Die Phthalate gehören zu den technisch wichtigsten und am weitesten verbreiteten Industriechemikalien, die vornehmlich in Kunststoffen und Lacken als Weichmacher fungieren. Der Umgang mit ihnen ist im Hinblick auf ihre mögliche östrogene Wirkung und auf das langsame biologische Abbauverhalten unter anaeroben Bedingungen problematisch. PAK entstehen als Nebenprodukte bei Verbrennungsprozessen. Genauso wie die Phthalate gehören sie zu Verbindungen, die ubiquitär in der Umwelt verbreitet sind. Charakteristisch für die PAK ist die hohe Toxizität und Karzinogenität vor allem der höhermolekularen Vertreter. Da auch PAK in Böden nur langsam abgebaut werden, stellen sie eine wichtige Verbindungsklasse für umweltwissenschaftliche Fragestellungen.

3.1.1. PHTHALATE

Bei den eingesetzten Phthalsäureestern handelt es sich um Verbindungen mit identischen Alkylgruppen. Beim Di-(n-butyl)phthalat (im Folgenden wird die Abkürzung DBP benutzt) sind die Alkylketten (Butylreste) unverzweigt, während die Octylreste des Di-(2-ethylhexyl)phthalats (im Folgenden wird die Abkürzung DEHP benutzt) in zweiter Position verzweigt sind. Abbildung **3.1.** zeigt die chemischen Strukturformeln der verwendeten Phthalate, während Tabelle **3.1.** ihre wichtigsten Eigenschaften auflistet, anhand derer man eine physikalische Kurzcharakterisierung erstellen kann: Beide Stoffe haben eine niedrige Schmelztemperatur (-35°C für DBP und -50°C für DEHP) und einen hohen Siedepunkt (340 bzw. 385°C). Beide Verbindungen sind über einen beachtlich großen Temperaturbereich flüssig. Ihre Konsistenz ist ölig und beide Verbindungen sind farb- und geruchlos. Beide Substanzen haben einen geringen Dampfdruck, der für DBP mit etwa 10^{-2} bis 10^{-3} Pa

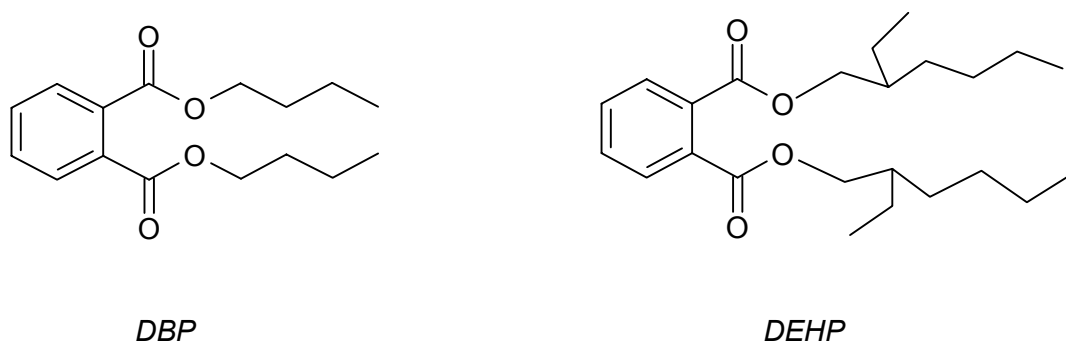


Abb. 3.1. Strukturformeln von DBP und DEHP.

angegeben wird, während für DEHP meist ein niedrigerer Wert von etwa 10^{-5} Pa angegeben wird. Demnach ist DEHP schwerer flüchtig als DBP. Zwar ist die Wasserlöslichkeit der beiden Phthalate relativ gering, doch gibt es hier deutliche Unterschiede. Während für DBP ein einheitlicher Bereich zwischen 10 und 12 mg/L angegeben wird, liegt der Bereich für DEHP aufgrund der längeren unpolaren Alkylketten bei nur einigen $\mu\text{g/L}$, also drei Potenzen niedriger. Höhere Werte für die Wasserlöslichkeit von DEHP (bis zu $500\mu\text{g/L}$) sind nicht zuverlässig, da es sich dabei eher um stabile Mikroemulsionen handelt (Rippen 1992b, Kördel & Müller 1995). Auch Staples et al. (1997) und Cousins & Mackay (2000) kritisieren die Angaben zur Löslichkeit von DEHP und anderen Phthalaten mit hohem Molekulargewicht als zu hoch. Nach Darstellung der Autoren sind die Unterschiede von bis zu mehreren Potenzen auf die jeweilige Meßmethode zurückzuführen. Die tatsächliche Wasserlöslichkeit von DEHP liegt nach neuesten Modellberechnungen etwa zwischen $1,1\ \mu\text{g/L}$ und $2,6\ \mu\text{g/L}$. Ähnliche Werte sind schon beschrieben worden ($0,6\ \mu\text{g/L}$, Boese 1984). Zuverlässige Werte für die Wasserlöslichkeit liegen nach Cousins & Mackay (2000) bei $9,9\ \text{mg/L}$ für DBP und bei $2,49\ \mu\text{g/L}$ für DEHP. Die Bestimmung der genauen Wasserlöslichkeit ist jedoch eminent wichtig, da nur gelöste Moleküle dem biologischen Abbau unterliegen und dieser stellt die wichtigste Phthalat-Senke dar. Auch Angaben über den Octanol/Wasser Verteilungskoeffizienten sind kritisch zu betrachten. Werte, die um 7,5 für den $\log K_{OW}$ für DEHP liegen, sind nach Meinung von Staples et al. (1997) die wahrscheinlichsten. Auch Cousins & Mackay geben mit 7,73 einen ähnlichen Wert für den $\log K_{OW}$ an. Große Unterschiede ergeben sich in dem Sorptionsverhalten der beiden Phthalate. Aus den K_{OC} -Werten der Tabelle 3.1. wird ersichtlich, daß DEHP eine viel höhere Affinität zum organischen Material des Sediments besitzt als DBP. Als Erklärung kann man anführen, daß DEHP aufgrund seiner längeren, verzweigten Alkylketten stärkere Wechselwirkungen mit der organischen Bodenmatrix aber auch mit Bodenmineralen ausbilden kann als DBP. Das Adsorptionsverhalten von Phthalaten verhält sich invers zu ihrer Wasserlöslichkeit. Trotz ihres geringen Dampfdrucks können nicht unerhebliche Mengen an Phthalaten durch Ausgasen aus Kunststoffen in die Umwelt gelangen. Dies liegt zum einen daran, daß die Phthalate in Kunststoffen nicht chemisch

Tab. 3.1. Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften von Di-(n-butyl)phthalat und Di-(2-ethylhexyl)phthalat.

	Di-(n-butyl)phthalat, DBP	Di-(2-ethylhexyl)phthalat, DEHP
CA-Bezeichnung	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutylester	1,2-Benzenedicarboxylic acid bis(2-ethylhexyl)-ester
Synonyme Namen	Phthalsäuredi-n-butylester; Dibutylphthalat; 1,2-Benzoldicarbonsäure, Dibutylester;	Di-sec.-octylphthalat; Phthalsäuredi-(2-ethylhexyl)ester; Phthalsäure-di-sec.-octylester;
Summenformel	$C_{16}H_{22}O_4$	$C_{24}H_{38}O_4$
Molare Masse [g/mol]	278,34 (c, g); 278,35 (b)	390,56 (d); 390,57 (g)
Dichte	1,04359 g/cm ³ bei 20°C (c); 1,047 g/cm ³ (b, g);	0,9843 g/cm ³ (d) 0,986 g/ml (g)
Schmelzpunkt	-35°C (c)	-50°C (d)
Siedepunkt	340°C bei 1,013 bar (c)	385°C bei 1,013 bar (d);
Dampfdruck	10 ⁻² Pa (a) 2,6x10 ⁻³ Pa bei 20°C (c) 4,6x10 ⁻³ Pa bei 25°C (g) 9,3x10 ⁻⁶ – 2,5x10 ⁻⁴ mmHg (i)	4,54x10 ⁻⁵ Pa (a) 1,3x10 ⁻³ Pa bei 20°C (d); 4,5x10 ⁻⁵ Pa bei 25°C (g); 4,1x10 ⁻⁸ – 1,4x10 ⁻⁴ mmHg (i)
H	0,26x10 ⁻⁴ bei 20°C (c)	0,3x10 ⁻³ bei 20°C (d)
log K_{ow}	4,61 (c); 4,57 (f); 3,74-5,15 (i); 4,27 (j)	7,48 (d); 5,3-8,7 (f); 4,2-8,39 (i); 7,73 (j)
K_{oc}	6309 (Sediment) (h)	630957 (Sediment) (h)
Wasserlöslichkeit	11 mg/L (a) 12 mg/L bei 10 – 30°C (c) 10,1 mg/L (f); 9,9 mg/L (j) 10 mg/L bei 20°C (g) 1,5 – 13,0 mg/L (i)	0,023 mg/L (a) 29x10 ⁻⁶ g/L bei 20°C (d) 4x10 ⁻⁵ g/L (f); 0,00249 mg/L (j) 0,05 – 0,5 mg/L (g) 0,0006 – 1,2 mg/L (i)

Daten aus: (a) Kördel & Müller 1995; (b) CRC Handbook of Chemistry and Physics 1981/1982; (c) Rippen 1992a; (d) Rippen 1992b; (e) Wams 1987; (f) Brauer 1996; (g) Römpf Lexikon Umwelt 1993; (h) Ritsema et al. 1989; (i) Staples et al. 1997; (j) Cousins & Mackay 2000;

H = Henry-Koeffizient $c(\text{Luft})/c(\text{Wasser})$; **K_{ow}** = Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser

Adsorption **K_{oc}** = $(C_s/C_w) (1/f_{oc})$. Dabei sind: **K_{oc}**: Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Wasser und Festphase mit Berücksichtigung des organischen Kohlenstoff-Gehaltes der Festphase; **C_s**: mittlere Konzentration der Substanz in der Festphase; **C_w**: mittlere Konzentration der Substanz in der wässrigen Phase; **f_{oc}**: organischer Kohlenstoff-Gehalt des Sediments (nach Ritsema et al. 1989).

gebunden, sondern durch wesentlich schwächere physikalische Kräfte adsorbiert vorliegen. Des Weiteren steigt mit erhöhter Temperatur auch der Dampfdruck der Phthalate an, was zu einer verstärkten Ausgasung während der Nutzung der Kunststoffe führt.

3.1.1.1. VERWENDUNG UND PRODUKTION

Verwendung finden Phthalsäureester in erster Linie als Weichmacher in Kunststoffen und Lacken. Kaiser et al. (1998) geben einen Anteil von bis zu 67% an Phthalaten in PVC an. DEHP wird weiterhin als Entschäumer bei der Papierherstellung, als Emulgator für Kosmetika, Parfüme und Pestizide, als Dielektrikum in Kondensatoren, als Ersatzstoff für polychlorierte Biphenyle und in Pumpenöl eingesetzt. Etwa 7000-9000 t jährlich werden als Dielektrikum für Kondensatoren produziert (Wams 1987). DBP findet seine Hauptverwendung als Weichmacher in Kunststoffen, dabei entfallen 25% auf PVC und 75% auf andere Polymerisate (Lacke, Klebstoffe). Weitere Verwendung findet DBP in Druckertinten, als Formulierungshilfsmittel in Insektiziden, bei Papierbeschichtungen und als Beton-Zusatzstoff (luftentziehendes Agens) (Rippen 1992a).

Die weltweite Jahresproduktion an Phthalaten wird mit durchschnittlich 2,7 Mio. Tonnen in den 80er Jahren angegeben (Römpp 1993). Davon entfielen allein auf DEHP 50%. Die jährliche weltweite Produktionsmenge von DEHP wird von Frische et al. (1979) mit 1-3 Mio. Tonnen beziffert, von Wams (1987) mit 3-4 Mio. Tonnen. Etwa 95% des Jahresverbrauchs werden als Weichmacher vor allem in PVC verwendet. Der Anteil an DEHP in PVC wird mit 20 bis 40% angegeben (Wams 1987). Ritsema et al. (1989) geben für 1975 eine Gesamtproduktionsmenge an Phthalaten von 1,6 Mio Tonnen und für 1980 von 2,0 Mio Tonnen. In der BRD sind in den 70er Jahren Produktionsmengen von bis über 300000 t DEHP jährlich erreicht worden, in den 80er Jahren bis zu 251000 t (Rippen 1992b).

Rippen (1992a) gibt die jährliche Produktionsmenge an DBP 1975 mit 230000 t weltweit an, und für die Bundesrepublik Deutschland mit 37000 t. Bis 1986 fiel die Produktionsmenge auf 22100 t in der BRD. Kaiser et al. (1998) geben als Produktionsmengen für das Jahr 1994 in der BRD 21636 t DBP und 251506 t DEHP an. Insgesamt wurden 1994 in der BRD 413745 t Phthalate produziert. Für DBP scheinen sich die Produktionszahlen seit dem Ende der 80er Jahre bei etwa 22000 t jährlich konstant zu halten. Im Ullmann (1992) wird die Weltproduktion an Phthalaten mit 3,25 Mio. Tonnen angegeben, davon entfallen 2,12 Mio. Tonnen auf das DEHP (65%). Weiterhin wird ein Ansteigen des jährlichen Verbrauchs um 2,5% prognostiziert. Parkerton & Konkel (2000) geben für das westliche Europa eine jährliche Produktion von 400000 t Phthalate an, für die USA und Japan jeweils 125000 t in den neunziger Jahren des 20. Jahrhunderts an. Lin et al. (2003) schätzen die globale Produktion von Phthalaten auf 4 Mio. t. pro Jahr.

3.1.1.2. EMISSIONEN

Phthalate, eingesetzt als Weichmacher in Kunststoffen, gehen mit dem Kunststoff keine chemische Bindung ein, sondern werden physikalisch gebunden. Die Einbindung der Phthalate ist also hierbei nur locker und reversibel, so daß Phthalate aus Kunststoffprodukten ständig freigesetzt werden. Der Eintrag von Phthalaten erfolgt hauptsächlich über die Verdunstung, Verdampfung und Auswaschung aus Kunststoffen sowohl bei ihrer Herstellung, ihrem Gebrauch als auch nach Entsorgung der Stoffe. Emissionsraten können nicht generell angegeben werden, sondern werden anhand empirischer Anhaltspunkte grob geschätzt. So wird für PVC-Produkte geschätzt, daß innerhalb ihrer Lebensdauer etwa 1% an DEHP in die Atmosphäre abgegeben bzw. in die Hydrosphäre ausgewaschen wird. Dominierend ist der Luftpfad, gefolgt von häuslichen und industriellen Abwässern, gefolgt vom Eintrag aus Deponien (Kaiser et al. 1998, Wams 1987).

Die Verluste von DEHP bei der PVC-Produktion durch Emissionen werden mit 0,03-2% beziffert, bei der DEHP-Herstellung gelangt etwa 1% in die Umwelt. Der während der Nutzung der Kunststoffe in die Umwelt gelangende Anteil an DEHP ist nur schwer abzuschätzen. Einmal hängt dieser Anteil von der Konzentration des DEHP im Kunststoff ab, dann vom Medium, mit der die Kunststoffe in Verbindung stehen (Wasser, Luft, Nahrung, Blut in Konserven) und von der Umgebungstemperatur. So werden die Emissionen in die Luft mit 0,35% angegeben und ins Wasser mit 0,15%. 15% des in Farben und Lacken eingesetzten DEHP entweicht in die Atmosphäre. Insgesamt beziffert Wams (1987) den jährlichen durchschnittlichen DEHP-Verlust mit 0,8% der Produktionsmenge. Rippen (1992b) gibt dagegen einen Anteil von 1-5% der jährlichen Produktionsmenge der in die Umwelt gelangt (10000-150000 t).

Der in die Umwelt gelangte Anteil von DBP bei Produktion, Verteilung, Verarbeitung und Verwendung wird auf 5% geschätzt (Rippen 1992a). Das macht etwa 500 t jährlich in der BRD aus, wobei die Verarbeitung (etwa 100 t) und die Verwendung (etwa 400 t) den Hauptanteil ausmachen. Aus Lacken entweichen etwa 15% der jährlich eingesetzten Menge an DBP (Rippen 1992a). Durch feuchte Deposition über Regenwasser fallen auf dem Gebiet der BRD nach Schätzungen etwa 280 t DBP und 380 t DEHP an (Kaiser et al. 1998). Der Eintrag der Phthalate aus deren Verarbeitung in die Umwelt wird im Römpf (1993) jährlich mit ca. 92000 t angegeben, während die Emissionen aus deponierten Abfällen etwa 200000 t jährlich ausmachen.

Aufgrund des unterschiedlichen Dampfdruckes ergeben sich gravierende Unterschiede von DEHP und DBP in ihrer Verflüchtigungsneigung. So ist die Verflüchtigung von DEHP aus Blättern sehr gering, während DBP einen Verlust von 43% innerhalb eines Tages aufweist (Lokke & Bro-Rasmussen 1981). Bei 20°C wird aus einer 0,5 mm dicken PVC-Folie etwa 10% des DEHP in 58 Jahren emittiert, bei 25°C sind es nur noch 27 Jahre (Rippen 1992b). Bei DBP wird der Wert bei 20°C schon nach 240 Tagen erreicht (Rippen 1992a). Bei

Weich-PVC kann ein dreifach höherer Verlust durch die höhere Flüchtigkeit von DBP gegenüber dem DEHP angenommen werden (Kaiser et al. 1998).

Eine noch ungewisse Problematik im Hinblick auf Phthalatmissionen stellt die wachsende Mülldeponierung von Kunststoffen dar (Giam et al. 1978, Kaiser et al. 1998). So sind von den zwischen 1960 und 1985 erzeugten 61 Mio. t Kunststoffprodukten bis Anfang der neunziger Jahre erst 21 Mio. t als Abfall angefallen. In niederländischen Deponien sollen etwa 100000 t DEHP lagern, wovon etwa 1000 t jährlich in das Sickerwasser gelangen. Über den weiteren Transport des DEHP durch das Sickerwasser gibt es jedoch noch keine Erkenntnisse (Wams 1987).

3.1.1.3. VORKOMMEN IN DER UMWELT

DEHP und DBP sind Umweltchemikalien, die von ihren gemessenen Konzentrationen her andere Chemikalien wie z. B. polychlorierte Biphenyle (PCB) oder DDT deutlich übersteigen (Giam et al. 1978). Ganz unabhängig davon, ob die Konzentrationen in belasteten (Städte, Industrie) oder unbelasteten (Nordpazifik) Gebieten gemessen werden, zeigen beide Phthalate höhere Werte als andere organische Chemikalien. So liegen die Konzentrationen in der Luft von PCB und DDT im Bereich von einigen hundert Pikogramm bis zu einigen Nanogramm, während für beide Phthalate Spitzenkonzentrationen von einigen hundert Nanogramm in belasteten Gebieten (Verbrennungsanlagen, Städte) bestimmt worden sind (jeweils pro m³). Im Regenwasser liegen die durchschnittlichen Konzentrationen von einzelnen organischen Stoffen zwischen 0,02 und 3,11 ng/L, während für Phthalate durchschnittliche Konzentrationen von 31 (DBP) bzw. 55 (DEHP) ng/L gemessen werden (Römpp 1993, Wams 1987, Rippen 1992a, Atlas & Giam 1981). Auch Konzentrationen von 1,9 µg DEHP/L im Niederschlag werden genannt (Kaiser et al. 1998).

Bei der Untersuchung von Bodenproben aus der Nähe von phthalatverarbeitenden Betrieben sind keine größeren Schwankungen der Phthalatkonzentration im Vergleich zu einem als unbelastet angenommenen Boden festgestellt worden. Die Konzentrationen an den „belasteten“ Standorten betragen 50-200 µg/kg Trockensubstanz (TS) jeweils an DEHP und an DBP, während die Konzentration am unbelasteten Standort jeweils etwa 30-77 µg/kg TS betrug. Phthalate werden also über den Luftpfad und weiterhin durch trockene und nasse Deposition gleichmäßig verteilt und erreichen auch an unbelasteten Standorten hohe Konzentrationen (Müller & Kördel 1995, Kaiser et al. 1998, Rippen 1992a und b).

Neben dem Luftpfad gelangen Phthalate hauptsächlich durch den Eintrag kommunaler und industrieller Abwässer in den Boden (Brauer 1996). Aufgrund der hohen Werte für ihre Adsorptionskoeffizienten und vor allem wegen der starken Affinität zu Huminstoffen des DEHP werden beide Phthalate eher als immobil im Boden klassifiziert. Bei den üblichen Konzentrationen der Phthalate kann es zu keiner Grundwassergefährdung kommen (Kaiser et

al. 1998, Kördel & Müller 1995, Brauer 1996). Trotzdem konnten Kördel & Müller (1995) bei 3 Ackerböden in der Nähe von Emittenten (permanent belastete Böden) eine Verlagerung von DEHP als auch von DBP bis in Tiefen von 70 cm feststellen. Diese Verlagerungen konnten weder mit der Bearbeitung des Ackerbodens (Pflügen) noch mit dem Transport über Makroporen und Schrumpfrisse des Bodens selbst erklärt werden. Die Konzentrationen in 70 cm Tiefe erreichten immer noch mehr als die Hälfte der Konzentrationen der oberen 10 cm des Oberbodens. Allerdings können Phthalate mit Huminsäuren wasserlösliche Komplexverbindungen bilden, die eine Mobilisierung ermöglichen (Kaiser et al. 1998). Nach der Aufbringung von Klärschlamm steigen Phthalatgehalte in Böden deutlich und erreichen Konzentrationen von mehreren Tausend (DEHP) bzw. mehreren Hundert (DBP) $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS (Müller & Kördel 1995, Kaiser et al. 1998, Rippen 1992a). DEHP ist damit neben Toluol, Benzol, Nonylphenolen und dem Tensid LAS der in Häufigkeit und Menge bedeutendste organische Schadstoff mit potentieller Schädigung (Drescher-Kaden et al. 1990).

Typische Konzentrationen in Flußsedimenten liegen für DEHP bei 12-105 mg/kg TS, während die von DBP mit 0,3 bis zu 0,9 mg/kg TS deutlich darunter bleiben. Auffällig ist, daß beide Phthalate sich mit dem Lauf von Flüssen im Sediment anreichern. Im Rhein steigt die Konzentration von etwa 0,05 mg DEHP/ kg TS an der Quelle bis zu etwa 30 mg DEHP/ kg TS an der Mündung an. Beim DBP sind es 1979 bei Rüdlingen (Schweiz) 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS, in Deutschland bei Leopoldshafen im selben Jahr 73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS, bei Andernach schon 210 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS. In den Niederlanden werden dagegen 1977 im Rheinsediment zwischen 500 und 15500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS an DBP gemessen (Ritsema et al. 1989, Kördel & Müller 1995).

Für Fließgewässer sind Konzentrationen von 0,1-0,3 $\mu\text{g}/\text{L}$ für DEHP und 0,1-0,4 $\mu\text{g}/\text{L}$ für DBP typisch, Höchstwerte für DBP liegen bei 2,8 $\mu\text{g}/\text{L}$. Belastungen in Niederländischen Flüssen im Zeitraum von 1977-1983 werden mit bis zu 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ DEHP angegeben. In Binnengewässern wird eine Konzentration von bis zu 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ und in Meerwasser von bis zu 0,7 $\mu\text{g}/\text{L}$ DEHP angegeben (Wams 1987, Ritsema et al. 1989, Rippen 1992a).

Rippen (1992a) gibt Konzentrationen von DBP für Sickerwässer von Hausmüll- und industriellen Deponien an. So sind in 3 Hausmülldeponien in den Niederlanden 1973/74 Konzentrationen zwischen 5 und 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ gefunden worden. In den USA sind bei Sickerwässern von Hausmülldeponien vor 1988 12000-150000 $\mu\text{g}/\text{L}$ gefunden worden, während bei industriellen Deponien Konzentrationen von nur 22 $\mu\text{g}/\text{L}$ nachgewiesen wurden. Auf die Depotbildung der Phthalate vor allem in der Technosphäre weisen Kaiser et al. (1998) hin. Ende der siebziger Jahre wurde geschätzt, daß dieses Depot etwa 10-20 Mio. t DEHP umfaßt und innerhalb von 25 Jahren auf 100 Mio. t ansteigen könnte.

Frühere Vermutungen über eine Akkumulation der Phthalate in der Umwelt (Giam et al. 1978) scheinen sich durch neuere Erkenntnisse zu bestätigen. Kaiser et al. (1998) schreiben DEHP eine deutliche Akkumulationsneigung zu, die allerdings nicht so stark ist wie z. B. die von chlorierten Kohlenwasserstoffen. In der aquatischen und terrestrischen Nahrungskette

wird die Akkumulation durch die biologische Transformation begrenzt (Staples et al. 1997). Auch toxische Wirkungen aufgrund der Akkumulation wurden nicht beobachtet. Jedoch wurde für DBP und DEHP die Akkumulation in Böden aufgrund eines irreversiblen Einbaus der Moleküle in die organische Matrix des Bodens vermutet (Kaiser et al 1998).

3.1.1.4. TOXIZITÄT

DBP und DEHP gehören zur Liste der „priority pollutants“ der US-Environmental Protection Agency (US-EPA). Zwar besitzen Phthalate keine große akute Toxizität, jedoch wurden viele subchronische und chronische Effekte identifiziert (Ritsema et al. 1989, Wams 1987). Dabei wird DEHP in der Literatur vielfach als die toxischste Phthalatverbindung charakterisiert (Kaiser et al. 1998). Die akute LD_{50} bei Säugetieren (Maus, Ratte, Kaninchen) beträgt für DEHP bei oraler Einnahme etwa $30-35 \text{ g kg}^{-1}$ Körpergewicht, während die chronische LD_{50} etwa 28 mal kleiner ist. Es wird vermutet, daß ein metabolischer Schritt auftreten muß, bevor DEHP toxische Effekte ausübt. Dies ist bei einer kontinuierlich verabreichten Dosis eher wahrscheinlich, als bei einer einzigen Aufnahme. DEHP gelangt bei oraler Aufnahme in die Leber und wird dort metabolisiert. Als chronische Effekte werden genannt: Schwellung und Gewichtszunahme der Leber, Beeinträchtigung der Wirkungsweise der hepatischen Enzyme, Beeinflußung des Energiemetabolismus. DEHP zeigt eine teratogene Wirkung, es kommt zu Wachstumsverlangsamung beim Fötus, Skelettanomalien und Störung des Fortpflanzungssystems bei Säugern. Die Funktionsweise der B-Lymphozyten kann beeinträchtigt werden. DEHP zeigt eine geringe bis keine mutagene Wirkung, während die kancerogene Wirkung umstritten ist. Es wird jedoch vermutet, daß DEHP indirekt die Bildung von Ozon und anderen stark reaktiven Substanzen begünstigt, die ihrerseits die DNS schädigen können. Ein geschätzter „no-effect-level“ wird hierbei mit $116 \mu\text{g pro kg Körpergewicht und Tag}$ angegeben (Wams 1987, Ritsema et al. 1989, Rippen 1992b, Ullmann 1993).

Für DBP wurde eine embryotoxische Wirkung und eine geringe Teratogenität festgestellt. Eine „no-effect-dose“ für die subakute und subchronische Toxizität bei Mensch und Säugetier wird mit $18 \text{ mg pro kg Körpergewicht und pro Tag}$ angegeben (Rippen 1992a, Ullmann 1992). Neuerdings sind in der Literatur Hinweise auf ein östrogenes Potential von DBP aufgetreten (Kaiser et al. 1998). So zeigen DBP und BBP (Benzobutylphthalat) eine in vitro östrogene Wirkung, indem beide Substanzen das Wachstum menschlicher Brustkrebszellen und die transcriptionale Aktivität des östrogenen Rezeptors stimulieren.

In weiteren Untersuchungen wurde gerade auf die stärkere Toxizität von Phthalaten wie DBP und BBP aufgrund ihrer höheren Wasserlöslichkeit und biologischen Verfügbarkeit gegenüber Phthalaten mit längeren Alkylketten, wie dem DEHP hingewiesen (Adams et al. 1995, Staples et al. 1997). Europäische Phthalathersteller haben DEHP vorsorglich in den

90er Jahren als „fortpflanzungsschädigend“ eingestuft. In den Sicherheitsdatenblättern der deutschen Phthalathersteller werden DBP und DEHP als „möglicherweise fortpflanzungsschädigend“ und als „möglicherweise fruchtschädigend“ klassifiziert.

Aufgenommen werden Phthalate hauptsächlich über die Nahrung, über Luft in Fabriken, Häusern und Autos, aber auch über Bluttransfusionen, wenn Blutkonserven in PVC-Taschen aufbewahrt werden (bis zu 300 mg DEHP bei einer Transfusion). Insbesondere Lebensmittel mit einem hohen Fettanteil (Fleisch, Fisch und Milchprodukte) haben eine hohe DEHP-Konzentration. Die durchschnittliche Tagesaufnahme über die Nahrung wird in den Niederlanden mit 0,5 bis 0,8 mg angegeben. Aus Japan stammen Werte mit bis zu 2 mg pro Tag. Die tägliche Aufnahme über die Luft wird mit 1-5 mg/Tag beziffert. In industrieller Umgebung steigt die tägliche Aufnahme auf ca. 20 mg (Wams 1987).

Die akzeptierbare tägliche Dosis von DBP wird mit 12,6 mg pro Mensch und Tag angegeben. Diese Dosis basiert auf der „no-effect-dose“ von 18 mg (Rippen 1992a). In Kanada wird als Trinkwasser Richtkonzentration 4 µg/L angegeben und für DEHP bei 0,6 µg/L. Bei DEHP liegt die akzeptierbare tägliche Dosis bei 42 mg je Mensch und Tag. Die US-EPA schlug 1983 einen Grenzwert für Abwasser Direkteinleitungen von maximal 300 µg/L und Tag an DBP vor. Für DEHP wurde der Wert auf maximal 530 µg/L und Tag vorgeschlagen. In der BRD wurde für DEHP ein MAK-Wert von 10 mg/m³ gemessen an Gesamtstaub festgelegt (Rippen 1992b, Ullmann 1992).

Neuere Untersuchungen zeigen, daß Phthalate mit höherem Molekulargewicht (z. B. DEHP) aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit keine Gefahr für die aquatische Umwelt darstellen (Parkerton & Konkel 2000). Höhermolekulare Phthalate werden im Wasser vor allem an feste und gelöste Stoffe („dissolved organic matter“) adsorbiert (Cousins & Mackay 2000). Sie liegen demnach zum größten Teil nicht bioverfügbar vor. So war die Konzentration des DBP in Fischen wesentlich größer als die von DEHP (Lin et al. 2003).

3.1.1.5. ABBAUWEGE

Unter gängigen Umweltbedingungen werden die chemisch stabilen Phthalate weder durch Hydrolyse noch durch Photolyse abgebaut (Brauer 1996, Römpf 1993). Wams (1987) gibt eine Halbwertszeit für die Hydrolyse von DEHP von etwa 100 Jahren, Rippen (1992b) von mehr als einem Jahr. Staples et al. (1997) geben für die Hydrolyse von DBP eine Halbwertszeit von 22 Jahren an und von DEHP von etwa 2000 Jahren. Auch die saure Hydrolyse spielt keine große Rolle beim Abbau der Phthalate. Als wichtigste Konzentrationssenkungen für Phthalate werden der biologische Abbau und die atmosphärische Photooxidation angesehen (Staples et al. 1997, Brauer 1996). Die Halbwertszeiten für die atmosphärische Photooxidation betragen für DBP bis zu 6 Tage, für DEHP bis zu 2 Tage,

DBP-Konzentrationen (400 mg/L) werden in wässrigem Medium recht schnell nach einer Verzögerungszeit von 40 Stunden abgebaut (Wang et al. 1995).

Im Süßwassersediment werden 85% mikrobielle Transformation von DBP in 14 Tagen unter aeroben Bedingungen beobachtet. In Böden werden 100 Tage für eine vollständige Transformation unter aeroben und anaeroben Bedingungen benötigt. Allerdings wird von einem Rückgang der Abbaugeschwindigkeit in Gartenböden berichtet nach einem Übergang von aerob zu anaerob von 4,8 auf 22 Tage (Shanker et al. 1985).

Fürs DEHP werden grundsätzlich längere Abbauperioden angegeben. So ist die Abbauraten im Flußwasser nach 10 Tagen sehr gering (Ritsema 1989), die Halbwertszeit wird mit 4,5 Wochen angegeben (Wams 1987). Nach Brauer (1996) wird DEHP unter aeroben Bedingungen in etwa einem Jahr in Ackerböden vollständig abgebaut. Maag & Loekke (1990) geben dagegen Halbwertszeiten von 27 bis 51 Tagen für den Abbau in Böden an. Anaerobe Bedingungen erhöhen die Persistenz der Phthalate in Böden. Zwar berichten Eaton & Ribbons (1982) über einen anaeroben Abbau von DBP mit *Micrococcus*-Bakterien doch sind die Halbwertszeiten erhöht. So steigt die Halbwertszeit für den Abbau von DEHP in Gartenböden von 18,5 auf 48 Tage beim Übergang vom aeroben zum anaeroben Abbau (Shanker et al. 1985). Rippen (1992 b) gibt an, daß unter anaeroben Bedingungen DEHP kaum oder überhaupt nicht transformiert wird. Nach Shelton et al. (1984) ist der anaerobe Abbau höhermolekularer Phthalate wie dem BBP (Benzylbutylphthalat) und DEHP im Klärschlamm nicht möglich. Lediglich DBP wird nach einer Woche zu 90% abgebaut. Dagegen berichten Scholz et al. (1997) über den Abbau von DEHP, DBP und DINP (Di-isononylphthalat) im mineralischem Medium mit Faulschlammanteil der nach 28 Tagen etwa 80% für alle Komponenten betrug.

Kördel & Müller (1995) stellen fest, daß schwer abbaubare Phthalate, zu denen DEHP gehört, im Boden nicht persistent sind. Ein permanenter Eintrag über z. B. den Luftweg führt jedoch zu einer Hintergrundkonzentration, die bei ca. 50 µg/kg Boden liegt. Brauer (1996) schließt dagegen eine Anreicherung in Böden zumindest für DEHP nicht aus. Kaiser et al. (1998) sehen DBP und DEHP als leicht abbaubar unter aeroben Bedingungen an, so daß eine Anreicherung in der Umwelt nicht stattfinden kann. Demgegenüber stellte Wams (1987) fest, daß Phthalate zwar als biologisch leicht abbaubar gelten, es dennoch zu hohen Konzentrationen in der Umwelt kommt. Als Beispiel nennt er den Rhein, in welchem die Phthalate die Gruppe mit den höchsten Konzentrationen unter den organischen „micropollutants“ bilden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Phthalate von Mikroben unter aeroben Bedingungen als Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt werden können. In Gewässern, Böden und im Sediment ist der biologische Abbau die wichtigste Phthalatsenke. Die vollständige Transformation von DBP in Gewässern erfolgt innerhalb weniger Tage, im aeroben Wassersediment innerhalb einiger Wochen, während in Böden unter anaeroben Bedingungen mit bestimmten Bakterienkulturen der vollständige Abbau nach 100 Tagen

erreicht wird. Für DEHP wird eine Halbwertszeit von etwa einem Monat in Flußwasser angegeben, während die Transformationsraten im Sediment nach etwa einem Monat nur einige Prozent betragen. Unter anaeroben, kalten und nährstoffarmen Umweltbedingungen findet kein Abbau von DEHP statt, was zu einer Akkumulation führen kann (Rippen 1992a, b).

3.1.2. PAK

PAK sind eine Teilgruppe der mehrkernigen benzoiden Kohlenwasserstoffe. Die chemische Grundstruktur aller PAK besteht aus mehreren unalkylierten und meist auch unsubstituierten, kondensierten (annelierten) Benzolringen. Die Elektronenstruktur der PAK ist gegeben durch ein σ -Elektronengerüst und ein das gesamte Molekülgerüst überlagerndes, delokalisiertes π -Elektronengerüst. Alle Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert und sind wie auch das Benzol resonanzstabilisiert. Werden zwei Benzolringe anneliert, entsteht die einfachste PAK-Verbindung, das Naphthalin. Weitere Ringeinheiten können nun linear oder gewinkelt an das Zweiringsystem addiert werden. Im ersten Fall spricht man von Acenen (z. B. Anthracen), im zweiten Fall handelt es sich um eine peri-Kondensation mit dem einfachsten Vertreter Phenanthren (**Abb. 3.3.**). Alle PAK sind Bestandteile des Steinkohlenteers, darunter Naphthalin (10%), Phenanthren (5%) und Fluoranthren (3,3%) als die prozentual anteilsreichsten (Rippen 1993b).

Die große Bedeutung der PAK für die Umweltwissenschaften liegt in ihrem ubiquitären Vorkommen, dem langsamen biologischen Abbau, der hohen Akkumulationsneigung und der Toxizität und Karzinogenität vor allem der höhermolekularen Vertreter dieser Gruppe. Die PAK können in allen Umweltbereichen nachgewiesen werden. Sie sind als Spurenkomponenten in Böden und Sedimenten, in der Luft und in Pflanzen nachweisbar. Nach Untersuchungen der US-EPA (1974) haben etwa 97% der emittierten PAK ihren Ursprung in stationären Verbrennungsanlagen, wie z. B. Abfallverbrennungsanlagen, Hochöfen, Heizkesseln und in der Kokereiindustrie. Vor allem bei Verbrennungsprozessen unter Sauerstoffmangel bei 650-900°C wird ihre Entstehung begünstigt (Laflamme & Hites 1978). Natürliche, im Gegensatz zu den anthropogenen eher weniger bedeutende PAK-Quellen sind Waldbrände, landwirtschaftliche Verbrennungen, Vulkanausbrüche und Gewitter. In geringen Mengen können Algen, Pflanzen und Bakterien PAK synthetisieren, in Böden können aus Terpenoiden und Pigmenten durch chemische Umsetzungsreaktionen PAK entstehen (Rippen 1993a, Leischner 1996). Die industrielle Herstellung der PAK beläuft sich nur bei wenigen niedermolekularen Vertretern dieser Gruppe auf wenige tausend Tonnen pro Jahr. Lediglich Naphthalin macht hierbei eine Ausnahme mit einer globalen Produktionsmenge von etwa 1 Mio. t im Jahr (Rippen 1993b). Ihre Hauptverwendung finden

sie als Insektizide, Fungizide, als Vorprodukte von Farbstoffen, Fluoreszenzfarbstoffen, Gerbstoffen, sie werden aber auch zu Weichmachern oder Lösemitteln weiterverarbeitet. Bei allen ausgewählten PAK handelt es sich um kristalline Feststoffe mit einem typischen Geruch der niedermolekularen Vertreter nach Mottenpulver. In Abbildung 3.3. sind die chemischen Strukturen der verwendeten PAK und drei weiterer Vertreter dargestellt. In Tabelle 3.2. sind ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften aufgelistet anhand derer man eine Kurzcharakterisierung erstellen kann: Die Wassellöslichkeit ist außer beim Naphthalin (ca. 30 mg/L) eher gering und liegt für Acenaphthen (etwa 3,5 mg/L), Fluoren (etwa 1,9 mg/L) und Phenanthren (etwa 1,2 mg/L) nur geringfügig unter der von DBP. Lediglich

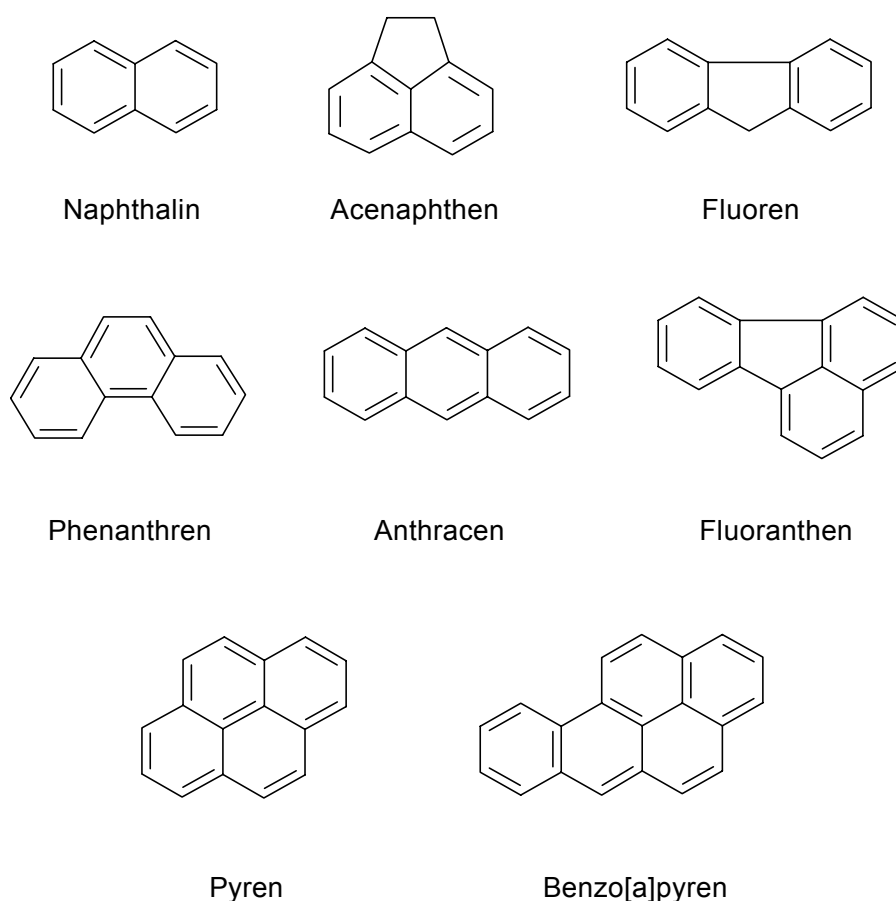


Abb. 3.3. Strukturformeln ausgewählter PAK.

Fluoranthen hat mit 0,2 mg/L eine deutlich geringere Wasserlöslichkeit und liegt zwischen DBP und DEHP. Folgerichtig gehören Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren zu den mobilsten PAK im Grundwasser (Stupp & Püttmann 2001). Die Schmelzpunkte liegen in einem eher engen Bereich, der von 80°C beim Naphthalin bis zu 117°C beim Fluoren reicht. Demgegenüber erstreckt sich der Siedebereich von 218°C (Naphthalin) bis zu 384°C

Tab. 3.2. Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten PAK.

	Naphthalin	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Fluoranthren
Summenformel	C ₁₀ H ₈	C ₁₂ H ₁₀	C ₁₃ H ₁₀	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₆ H ₁₀
Molare Masse	128,19 g/mol (a)	154,21 g/mol (b)	166,23 g/mol (c)	178,24 g/mol (d)	202,26 g/mol (e)
Dichte	1,16 g/cm ³ bei 20°C (f)	1,1789 g/cm ³ bei 20°C (b)	1,203 (j)	1,172 g/cm ³ bei 20°C (d)	1,18 g/cm ³ bei 20°C (e)
Schmelzpunkt	80,2°C bei 1013 hPa (a, f)	96°C (b, i)	117°C (c); 116°C (i)	101°C (d, i)	110-111°C (e, i)
Siedepunkt	218°C bei 1013 hPa (a, f)	278°C bei 1013 hPa (b) 279°C (i)	295°C bei 1013 hPa (c) 293°C (i)	339°C (d); 340°C (i)	384°C (e)
Dampfdruck	11,3 Pa bei 25°C (a)	0,31 Pa bei 25°C (b)	0,096 Pa bei 25°C (c)	22x10 ⁻³ Pa bei 25°C (d)	1,3x10 ⁻³ Pa bei 25°C (e)
H	0,019 bei 25°C (a)	0,0062 bei 25°C (b)	0,0041 bei 25°C (c)	0,00117 bei 25°C (d)	0,27x10 ⁻³ bei 25°C (e)
K_{OC}	850 – 1300 (Sediment)(a)	4600 (Sediment) (b)	7300 (Sediment) (c)	14000 – 19000 (Sediment) (d)	38000 (Sediment) (e)
log K_{OW}	3,33 (a); 3,35 (h); 3,37 (g);	3,92 (h); 4,20 (b); 4,33 (g);	4,18 (g,); 4,32 (c); 4,47 (i)	4,45 (d); 4,46 (g); 4,57 (h); 4,63 (i)	5,13 (e); 5,22 (h); 5,33 (g);
Wasserlöslichkeit	30,0 mg/L (i) 31,7 mg/L bei 25°C (h, k) 32 mg/L bei 25°C (a)	3,47 mg/L (g) 3,8 mg/L (b) 3,9 mg/L bei 25°C (h) 3,93 bei 25°C (k)	1,83 mg/L (i) 1,9 mg/L bei 25°C (c, h) 1,98 mg/L (g, k)	1,1 mg/L bei 15-30°C (d) 1,18 mg/L bei 25°C (h) 1,29 mg/L bei 25°C (g, k); 1,6 mg/L (i)	0,21 mg/L bei 20°C (e) 0,26 mg/L (g) 0,26 mg/L bei 25°C (h, k)

Daten aus: (a) Rippen 1993b; (b) Rippen 1994a; (c) Rippen 1994c; (d) Rippen 1993c; (e) Rippen 1994b; (f) Römpp 1993; (g) Brauer 1996; (h) Miller et al. 1985; (i) Starke et al. 1991; (j) Chemfinder, Database & Internet Searching (2003); (k) Mackay & Shiu (1977).

H = Henry-Koeffizient c(Luft)/c(Wasser); **K_{OW}** = Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ; Adsorption **K_{OC}** = (C_s/C_w) (1/f_{OC}). Dabei sind: **K_{OC}**: Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Wasser und Festphase mit Berücksichtigung des organischen Kohlenstoff-Gehaltes der Festphase; C_s: mittlere Konzentration der Substanz in der Festphase; C_w: mittlere Konzentration der Substanz in der wässrigen Phase; f_{OC}: organischer Kohlenstoff-Gehalt des Sediments.

(Fluoranthen). Die Dichte aller verwendeten PAK liegt etwa bei 1,16-1,18 g/cm³. Ganz augenfällig werden die Unterschiede beim Dampfdruck und der Wasserflüchtigkeit (Henry-Koeffizient H) der einzelnen Substanzen. Weisen Fluoranthen und Phenanthren ähnliche Werte wie DBP und DEHP auf (ca. 10⁻³ Pa), so sind vor allem Naphthalin (etwa 11 Pa) und Acenaphthen (etwa 0,3 Pa) wesentlich leichter flüchtig. Dem entspricht auch der fallende Wert für den Henry-Koeffizienten von 0,019 beim Naphthalin bis zu 0,27x10⁻³ beim Fluoranthen. Große Unterschiede ergeben sich auch in der Adsorbierbarkeit der Substanzen. Je höher die Molmasse, desto besser wird die jeweilige Komponente adsorbiert, um so lipophiler ist die Verbindung. Dies drückt auch der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten der Stoffe im System n-Octanol/Wasser (K_{OW}) aus. Die kleinsten Werte haben Naphthalin (etwa 3,35) und Acenaphthen (etwa 4,2), während die höhermolekularen Vertreter Werte von etwa 4,5 (Phenanthren) bzw. 5,2 (Fluoranthen) aufweisen.

3.1.2.1. VORKOMMEN IN DER UMWELT

Noch in den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde die PAK-Bodenbelastung eher natürlichen Verbrennungsprozessen zugeschrieben, wie z. B. Waldbränden (Blumer 1961, Blumer & Youngblood 1975). Jedoch beschränkten sich die Untersuchungen nur auf Proben von Oberböden. Weiterhin wurden hohe Konzentrationen der PAK fernab von industriellen Gebieten auf indigene Faktoren zurückgeführt, ohne stichhaltige Erklärungen für die Entstehungsmechanismen dieser Stoffe zu liefern. Nach Untersuchungen von Hites et al. (1977) an Sedimentkernen stellte sich aber heraus, daß diese Belastung erst seit etwa 1850 stetig zugenommen hat. Neuere Untersuchungen an See- und Flußsedimenten bestätigen diesen Befund der steigenden PAK-Belastung seit etwa der Mitte des 19. Jahrhunderts (Fernandez et al. 2000, Lima et al. 2003). Infolgedessen mußten anthropogene Ursachen für den kontinuierlichen Anstieg der PAK-Konzentration angenommen werden. Diese Befunde können mit der im gleichem Zeitraum stetig zunehmenden Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Öl) erklärt werden. Somit läßt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Energiegewinnung durch den Menschen und der zunehmenden Belastung durch PAK herstellen. Die Abnahme der PAK-Konzentration vor 1850 konnte keinesfalls dem mikrobiellen Abbau im Sediment zugeschrieben werden. Organische Schadstoffe wie z. B. polychlorierte Dibenzop-Dioxine und Furane und PAK können in der Umwelt auch durch natürliche Prozesse entstehen, doch werden ihre Bodenkonzentrationen durch anthropogene Einträge in der Hauptsache bestimmt (Jones 1991). Aus Untersuchungen von Seesedimenten bis zu einer Tiefe von 48 cm, was der Zeit von 1899 bis 1993 entsprach, wurde das Maximum der PAK-Belastung in einer Tiefe von 12-16 cm festgestellt. Dies entsprach etwa den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts (Harkey et al. 1995). An Sedimenten des Michigan-Sees (USA) wurde die maximale PAK-Belastung auf die Jahre um 1942 zurückdatiert (Schneider et al.

2001). Weitere Belege für die anthropogenen Ursprünge der PAK Belastung konnten durch Untersuchungen an konservierten Bodenproben aus einer semiurbanen Umgebung des Zeitraumes von 1880-1986 gefunden werden (Jones et al. 1989a). Die Summe der PAK-Bodenkonzentration stieg von 300 und 350 ng/g Trockensubstanz (TS) im ausgehenden 19. Jahrhundert auf etwa 1770 ng/g TS in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts. Die gegenwärtigen Einträge der PAK sind geringer als in der Vergangenheit. Dies ist auf die teilweise Verdrängung der Kohle als Energiequelle durch Öl und Gas zurückzuführen. Messungen von Luftkonzentrationen besagen, daß die PAK Konzentrationen zunächst seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts abnahmen, während dieser Trend jedoch in den 80er Jahren nicht mehr feststellbar war (Fraser et al. 1998, Schneider et al. 2001). Neue Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Belastung der Seesedimente mit PAK seit den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts wieder zunimmt (Fernandez et al. 2000, van Metre et al. 2000, Lima et al. 2003). Dieser neue Trend der PAK-Belastung wird der Zunahme des Automobilverkehrs zugeschrieben. Untersuchungen von Lim et al. (1999) zeigen, daß in einer städtischen Atmosphäre die Konzentration der partikelgebundenen PAK mit 4-7 aromatischen Ringen zu etwa 80-82% dem Autoverkehr zugeschrieben werden muß. Der von Dieselfahrzeugen verursachte Anteil wurde auf etwa 60-84% geschätzt. In der Großstadt Birmingham (Großbritannien) stieg die atmosphärische PAK-Konzentration in der City von 1994 bis 1997 um 41%, während sie am Rande der Großstadt um 59% sank (Dimashki et al. 2001). Larsen & Baker (2003) geben die Quellen der atmosphärischen PAK (Gas- und Partikelphase) in Baltimore (USA) wie folgt an:

16-26% Benzin- und Dieselfahrzeuge

28-36% Kohleverbrennung

15-23% Ölverbrennung

23-35% Holzverbrennung und andere

Die Zusammensetzung der PAK in Großstädten läßt auf ihre Entstehung durch den Automobilverkehr schließen (Verbrennung von Benzin und Dieselbenzin, Okuda et al. 2002). Die durchschnittliche Summenkonzentration von 14 PAK in Oberböden ländlicher Gebiete (bis 5 cm Tiefe) beträgt 720 µg/kg TS, während sich der Wert auf 2325 µg/kg TS bei Miterfassung urbaner Gebiete erhöht (Jones et al. 1989b). Da die endogene PAK Konzentration mit etwa 20-100 µg/kg TS angegeben wird (Fernandez et al. 2000), zeigen diese Ergebnisse deutlich, daß die PAK-Bodenbelastung anthropogenen Ursprungs ist und auch in ländlichen Gebieten immens angestiegen ist, da die PAK langen Transportprozessen unterliegen. Besonders stark belastet mit PAK ist Klärschlamm. Typische Konzentrationen bewegen sich dabei zwischen 1 und 10 mg/kg (Wild et al. 1991). Die längs des Gradienten abgelegen – ländlich – städtisch – industriell variierende PAK-Belastung klassifizierte Hofmann-Kamensky (1993) für die Oberbödenbelastung aus Immissionen in vier Stufen:

Stufe 1	< 2000 µg/kg	ländliche Siedlung, stadtf fern
Stufe 2	> 2000-5000 µg/kg	ländlich Siedlung, stadtnah
Stufe 3	> 5000-13000 µg/kg	peripher industriell/urban
Stufe 4	> 13000 µg/kg	zentral industriell/urban

Weiterhin sinkt mit steigender Anzahl der Ringe die Konzentration des jeweiligen PAK. Erklärt wird dies einerseits mit dem geringeren Vorkommen der höhermolekularen PAK im Erdöl, aber auch mit der schwierigeren Bildung dieser PAK beim Verbrennungsprozeß und ihrem schnelleren Übergang zu Ruß (Fraser et al. 1998).

Eine Zunahme der Konzentration der PAK in Böden und Sedimenten deutet darauf hin, daß zwischen den Einträgen und den Verlusten (durch Auslaugung, Verflüchtigung, biotischen und abiotischen Abbau) ein Ungleichgewicht bestanden haben muß. PAK sind in Böden sehr viel persistenter, als dies frühere laborgestützte Experimente vermuten ließen. Hierbei sind vor allem Untersuchungen kritisch zu beurteilen im Vergleich von Labor und Feld. Die aus Laborversuchen gewonnenen Daten können nur bedingt auf die Verhältnisse vor Ort übertragen werden, langfristige Veränderungen an Böden durch Schadstoffe sind nur bedingt vorhersagbar. Sind PAK erst abgelagert, so sind Abbauprozesse nur noch von geringer Bedeutung. Die Deposition von PAK überwiegt die Verluste deutlich, lange Verweilzeiten von PAK in Böden sind die Regel (Jones et al. 1989a, Jones 1991). Die in die Umwelt eintretenden Mengen an Naphthalin betragen global etwa 20000 t/a, in der BRD sind es etwa 2000 t/a, für Benzo[*a*]pyren betragen die Schätzwerte etwa 17,9 t/a in der BRD (Rippen 1993a, b).

Nach ihrer Emission werden die PAK über die Gasphase großräumig verteilt. PAK mit bis zu fünf Ringen können gasförmig oder in adsorbierter Form transportiert werden, während größere PAK einen zu geringen Dampfdruck haben und nicht mehr stabil genug für den Gasphasentransport sind (Yamasaki et al. 1982, Yaffe et al. 2001). Sie werden an Luftpartikel adsorbiert und mit diesen im Luftraum über weite Distanzen verteilt (Pupp et al. 1974). Etwa bis zu 15% des atmosphärischen Fluoranthens ist an Staubpartikel gebunden (Halsall et al. 2001). Typische atmosphärische PAK-Konzentrationen in ländlichen Gebieten bewegen sich zwischen 0,5 bis zu mehr als 20 ng/m³ (Ngabé & Poissant 2003). Langfristig besitzen Einträge durch atmosphärische Ablagerungen wahrscheinlich die größte Signifikanz in der Beeinflussung der Bodengüte (Jones 1991). Gewässer können vor allem durch Abwässer großer Städte mit PAK belastet werden. Der atmosphärische PAK-Input kann z. B. bei Seen bis auf etwa 21% absinken (Kelly et al. 1991, Smirnov et al. 1998). Gelangen die PAK in den Boden, so werden sie im Sickerwasser gelöst und transportiert oder an organische und mineralische Bodenkomponenten adsorbiert. Leichtflüchtige PAK können darüber hinaus noch in die Gasphase übergehen. Bei den Wechselwirkungen mit der mineralischen Bodenphase zeigen die PAK unterschiedliches Verhalten: höhermolekulare Vertreter zeigen

eine größere Affinität zu kleinen Korngrößen (Feinsilt, Ton) während kleinere Vertreter vorwiegend an Grobsilt, Sand und organische Bestandteile adsorbiert werden (Leischner 1996). Im allgemeinen scheinen PAK besser an Sedimente als an Böden adsorbiert zu werden, was mit der Beschaffenheit des organischen Materials der Sedimente zusammenhängt, das eine geringere Polarität aufweist (Chiou et al. 1998). Böden besitzen eine gewisse Pufferkapazität beim Rückhalt von Schadstoffen, die durch einen permanenten Eintrag irgendwann erschöpft ist. Dies hat zur Folge, daß Böden nicht mehr in der Lage sind, Schadstoffe zurückzuhalten (Jones 1991). Verlagerungen von PAK aus oberen Horizonten in die Unterböden, die höhere PAK Gehalte aufwiesen, wurden schon beschrieben (Hofmann-Kamensky 1993).

Als ein wesentlicher Faktor bei der Adsorption der PAK in Böden muß die organische Matrix betrachtet werden. An Huminstoffe gebundene PAK sind einem Weitertransport und der mikrobiellen Umsetzung entzogen. Dagegen kann der gelöste organische Kohlenstoffgehalt des Bodens (Fettsäuren, Aldehyde, Phenole aber auch mikrobiell produzierte Tenside) die Löslichkeit der PAK und somit auch ihre Mobilität wieder erhöhen. Mit dem Sickerwasser können sie tiefere Bodenhorizonte erreichen, was eventuell sogar zur Grundwassergefährdung führen kann (Hartmann et al. 1993). Ein Waldboden mit niedrigem organischen Kohlenstoffgehalt und geringen Austauschkapazitäten kann Kohlenwasserstoffe spontaner und in höherer Konzentration abgeben als ein Waldboden mit hohem C_{org} -Gehalt und hoher Austauschkapazität (Seip et al. 1986). In L-Horizonten von Waldböden wurden Konzentrationen von bis zu 1200 µg/kg aller PAK festgestellt. Dieser Wert sank in den tieferen B-Horizonten auf bis zu etwa 60 µg/kg ab. Dabei dominieren in den oberen Schichten niedermolekulare PAK wie Naphthalin, Fluoren oder Phenanthren, während die Konzentrationen der höhermolekularen PAK (Chrysen, Benzofluoranthen, Benzo[e]pyren) im Vergleich zum L-Horizont zunehmen. Gründe hierfür sind einerseits Abbau, Verlagerung und Einbau in den Humuskörper der niedermolekularen PAK, während für den Anstieg der höhermolekularen Verbindungen eine Verlagerung mit gelöstem organischen Material verantwortlich zu sein scheint (Hartmann et al. 1993).

3.1.2.2. TOXIZITÄT

Die delokalisierte Elektronenverteilung der PAK, die ihren Charakter ausmacht, ist auch für die relative Reaktionsträgheit dieser Stoffe verantwortlich. Insofern sind die PAK in ihrer ursprünglichen Form eher als toxikologisch unbedenklich zu bezeichnen. Erst ihre Metabolite entfalten ein hochgradig toxisches Potential. Sie können durch chemische Bindungen an einzelne DNS-Bausteine den Wachstumsprozeß der Zelle hemmen, was ab einer gewissen Häufung zur Bildung von Krebszellen und Tumoren führt. Vor allem höhermolekulare PAK können die DNS beschädigen, während kleinere PAK-Vertreter lediglich toxisch wirken

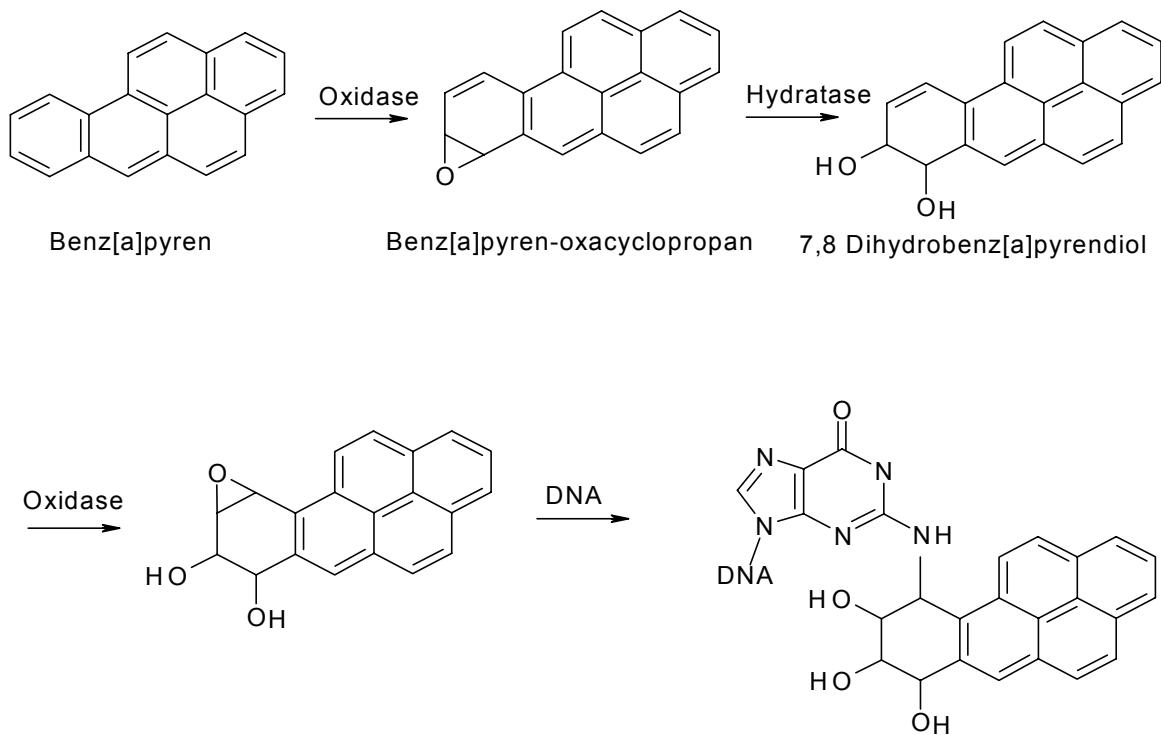


Abb. 3.4. Enzymatische Überführung von Benz[a]pyren in ein Karcinogen (nach Vollhardt 1990).

(Bispo et al. 1999, Békaert et al. 1999). Wohl am besten untersucht ist dieser chemische Prozeß beim Benz[a]pyren, dem PAK mit der höchsten Karzinogenität und Mutagenität. Die karcinogene Wirkung des Benz[a]pyrens kommt wahrscheinlich durch die oxidative Umsetzungen des Moleküls mit einer Oxidase zu einem Epoxid, dem Benz[a]pyren-7,8-oxid oder Benz[a]pyrenoxacyclopropan (**Abb. 3.4.**). Dieses Molekül wird durch eine Epoxid-Hydratase zu einem Diol katalysiert, dem 7,8-Dihydrobenz[a]pyren-trans-7,8-diol. Durch eine weitere Oxidation entsteht das eigentliche Karcinogen, ein neues Oxacyclopropan. Das krebserregende Ereignis ist der nucleophile Angriff der DNS-Base Guanin am Epoxidring. Diese signifikante Strukturänderung eines der Basenpaare kann zu Fehlern bei der DNS-Replikation führen (Vollhardt 1990, Denissenko et al. 1996). Solche Fehler können zu einer Mutation (Veränderung) des genetischen Codes führen, in dessen Folge Zellen rasch und undifferenziert wuchern.

Neben Benz[a]pyren besitzen Dibenz[a, h]anthracen, Benzo[b]fluoranthren und Benzo[j]fluoranthren eine sehr starke karcinogene und eine mäßig starke mutagene Wirkung. PAK-Verbindungen mit bis zu vier Ringen gelten als gering oder nicht mutagen und karcinogen (Leischner 1996). Es gibt jedoch Hinweise darauf, daß Fluoranthren die karcinogene Wirkung von Benzo[a]pyren steigert, obwohl es selbst nicht karcinogen wirkt

(Rippen 1994b).

Die akzeptable tägliche Dosis beim Menschen beträgt für Naphthalin 0,45 mg/Mensch und Tag, der MAK-Wert wurde auf 50 mg/m³ gesetzt (Rippen 1993b). Als Höchstkonzentration im Grundwasser wurde in der Trinkwasserverordnung der BRD ein Wert von 0,2 µg/L als Summe der sechs PAK Fluoranthen, Benzo[*b*]fluoranthen, Benzo[*k*]fluoranthen, Benzo[*a*]pyren, Benzo[*ghi*]perylen und Indeno[*1, 2, 3-cd*]pyren festgelegt. In den Niederlanden wurde eine tägliche Exposition für Menschen beim Phenanthren mit 0,012 und bei Benzo[*a*]pyren mit 0,0011 µg/kg Körpergewicht und Tag festgestellt (Rippen 1993a, c und 1994b). Die Europäische Union schlägt einen Höchstwert von 6 mg/kg TS der PAK Acenaphthen, Phenanthren, Fluoren, Fluoranthen, Pyren, Benzo[*b+j+k*]fluoranthen, Benzo[*a*]pyren, Benzo[*ghi*]perylen und Indeno[*1, 2, 3-cd*]pyren vor. Dieser Wert wird jedoch häufig im Klärschlamm überschritten, Konzentrationen von bis zu 50 mg/kg TS wurden schon gemessen (Stevens et al. 2003).

3.1.2.3. ABBAUWEGE

Der biologische Abbau gilt als wichtigster Prozeß zur Eliminierung von PAK-Konzentrationen in Böden. Weiterhin sind die Verflüchtigung und die abiotische Zersetzung wichtige Eliminierungspfade, dagegen sind andere Mechanismen wie Aufnahme durch Pflanzen und Migration aus der Ackerkrume eher unwesentlich (Jones et al. 1989a, Jones 1990, Wild et al. 1991). Prozesse wie Photooxidation und die Auswaschung werden fernerhin genannt (Jones et al. 1989a). Die Halbwertszeiten für die Photolyse in der Atmosphäre können mehr als 200 h betragen. Während dieser Zeitspanne können die PAK jedoch über Tausende von Kilometern in abgelegene Gebiete, wie z. B. die Arktis, transportiert werden (Halsall et al. 2001). Sind die PAK an Partikel gebunden, erhöhen sich die Halbwertszeiten (Ngabé & Poissant 2003).

Jones (1990) wies darauf hin, daß die Zunahme der Bodenbelastung durch PAK auf eine größere Persistenz dieser Verbindungen hinweist, als früher angenommen worden ist. Der mikrobielle Abbau der PAK führt grundsätzlich über die Bildung eines Diols mit anschließender Ringspaltung zur Carbonsäure. Bei Abbauprozessen mit Pilzkulturen wird zuerst ein Epoxid gebildet, das dann in ein Diol übergeführt wird (Leischner 1996).

PAK stellen für Mikroben schwer erschließbare Kohlenstoffquellen dar. Der mikrobielle aerobe Abbau kann effektiv für Zwei- und Dreiring Komponenten angewandt werden, PAK ab vier aromatischen Ringen erwiesen sich als viel resistenter und können mit Hilfe von oxidativen Reagenzien (auf der Basis von Wasserstoffperoxid) abgebaut werden (Nam et al. 2001). Niedermolekulare PAK werden von autochthonen Bakterien und Actinomyceten umgesetzt, höhermolekulare nur von ligninabbauenden Bakterienstämmen und Weißfäulepilzen (Leischner 1996).

Untersuchungen von Böden, auf die 1968 ein mit PAK belasteter Klärschlamm aufgebracht worden ist, zeigten deutlich unterschiedliche Halbwertszeiten für die einzelnen Komponenten. PAK mit geringem Molekulargewicht wiesen deutlich kürzere Halbwertszeiten auf als größere Vertreter. Für Naphthalin wurden Halbwertszeiten von 2,1 und 2,3 Jahren ermittelt, für Acenaphthen von 3,2 und 2,3 Jahren. Für Fluoranthren betragen die Werte schon bis zu 7,8 Jahre. Für Benzo[*g, h, i*]perylen wurden bis zu 9,5 und für Coronen bis zu 16,5 Jahre ermittelt (Wild et al. 1991). Dagegen kann nach Hites et al. (1977) der biologische Abbau von PAK in Sedimenten vernachlässigt werden. Diese Feststellung wurde in jüngster Zeit bestätigt (Arzayus et al. 2002). Insofern eignen sich Untersuchungen an Sedimentkernen optimal dafür, die anthropogenen PAK-Emissionen zu ermitteln.

Da vor allem höhermolekulare PAK eine hohe Affinität zur organischen Bodenmatrix besitzen und sehr schlecht wasserlöslich sind, liegen sie auch nicht bioverfügbar vor. Technisch besteht die Möglichkeit, mit Hilfe von Tensid-Öl-Wasser Mikroemulsionen die Schadstoffe wieder aus Böden herauszulösen (Clemens et al. 1993). Die Abbaubarkeit der PAK im anaeroben Milieu wurde noch nicht häufig beschrieben und ist danach nur in sehr eingeschränktem Maße möglich. Naphthalin wird in deutlich geringerem Maße anaerob abgebaut als unter aeroben Bedingungen, Acenaphthen und Phenanthren sind unter anaeroben Bedingungen schlecht oder kaum abbaubar und Fluoranthren akkumuliert im Sediment (Rippen 1993b und c & 1994a und b). Arbeiten von Coates et. al. (1997) berichten von einem anaeroben biologischen Abbau von Naphthalin, Phenanthren, Methylnaphthalin, Fluoren und Fluoranthren unter sulfatreduzierenden Bedingungen. Innerhalb von 37 Tagen wurden mindestens 60% der fünf PAK hauptsächlich zu CO₂ abgebaut. Dagegen konnten Pyren und Benzo[*a*]pyren nicht abgebaut werden, was für die hohe biologische Resistenz der höhermolekularen PAK spricht. Für Anthracen, Phenanthren und Pyren konnte ein Abbau unter anaeroben, denitrifizierenden Bedingungen nach bis zu 80 Stunden nur in kleinsten Konzentrationen (< 0,001 mg/L) beobachtet werden (McNally et al. 1998).

3.2. TONMATERIAL

Für die kinetischen Experimente wurde als Festphase ein Tonmineralgemisch ausgewählt, für das die Bezeichnung Bentonit gebräuchlich ist. Als Bentonit bezeichnet man ein an Tonmineralen reichhaltiges Gestein, dessen Eigenschaften durch seinen Hauptbestandteil, das Mineral Montmorillonit, bestimmt werden. Benannt ist das Mineral nach seiner Fundstätte Montmorillon in Süd-Frankreich (Rösler 1991). Weitere Bestandteile können unter anderem die Minerale Kaolinit, Illit aber auch Quarz sein. Die Bentonite sind meistens in situ Umwandlungsprodukte vulkanischer Tuffe (Jasmund & Lagaly 1993). Unter der Bezeichnung Montmorillonite verstand man noch in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts alle quellfähigen

Minerale der heute so bezeichneten Smektit-Gruppe (Brown 1961), in dieser Arbeit wird der Name Montmorillonit ausschließlich für das Mineral gebraucht.

Die Besonderheiten des Montmorillonits und der Smektite liegen in der enormen Adsorptionskapazität dieser Tonminerale. Bei den Kornfraktionen des Feinbodens (Korngröße ≤ 2 mm des Partikeldurchmessers) stellt die Tonfraktion die Gruppe der kleinsten Partikelgrößen dar. Der Feinboden gliedert sich in drei Untergruppen: Die Sandfraktion stellt mit Korngrößen von 2000 bis 63 μm die gröberen Partikel dar, darauf folgt der Schluff mit Korngrößen von 63 bis 2 μm , und schließlich die Tonpartikel mit Korngrößen $\leq 2\mu\text{m}$ (Finnern 1994). Bei den Tonmineralen gehören die Smektite zu den feinstkörnigen Partikeln und reichern sich in der kleinsten Fraktion $\leq 0,2 \mu\text{m}$ an (Jasmund & Lagaly 1993, **Abb. 3.5.**).

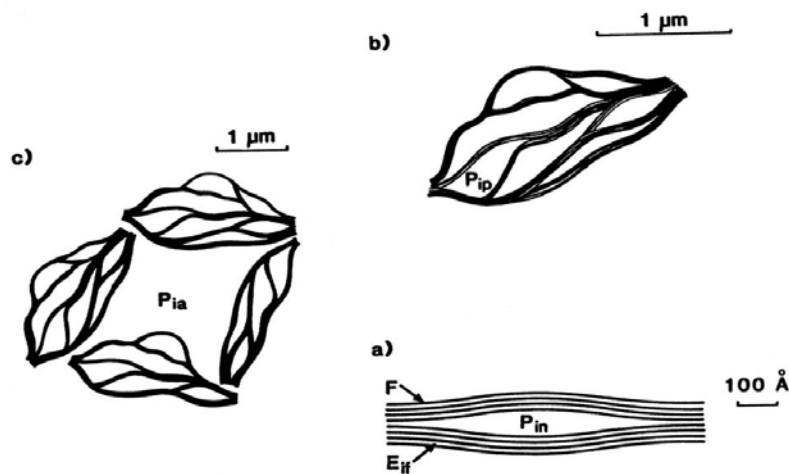


Abb. 3.5. Größenverhältnisse innerhalb der quellfähigen Tone: **a)** Querschnitt durch ein Tonplättchen mit Mineralschicht (F), Zwischenschichtraum (E_{ii}) und innerkristallinem Porenraum (P_{in}); **b)** Tonpartikel mit Partikelporen (P_{ip}); **c)** Klumpen von Partikeln mit resultierendem großem Porenraum (P_{ia}) (aus: Schoonheydt 1995).

Es gibt also einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Gesamtoberfläche eines Minerals und der Adsorptionskapazität. Mit vielen organischen Stoffen wurden vergleichende Adsorptionsversuche unternommen. Deitsch et al. (1998) stellten bei der Sorption von 1,2-Dichlorbenzol und Tetrachlormethan an verschiedene Organobentonite und Torf größere Adsorptionskapazität der Organobentonite fest. Tonminerale spielen aber auch bei der Sorption von Organika in natürlichen Prozessen eine eminent wichtige Rolle. So sind mehr als 90% der sedimentären organischen Substanz der marinen Bereiche fest an die

mineralische Matrix adsorbiert, können von ihr physikalisch nicht mehr getrennt werden und entziehen sich so der Mineralisierung (Hedges & Keil 1995, Keil & Cowie 1999). Gab es früher die Vermutungen, die organische Substanz wäre wie ein homogener Film über die mineralische Tonphase verteilt, so ergaben neuere photoelektronische Untersuchungen, daß die Verteilung eher diskret und irregulär ist (Ransom et al. 1997, Mayer 1999). Dabei ist die organische Substanz unabhängig von der Bodenart ähnlich zusammengesetzt (Kile et al. 1995). Weitere Ergebnisse deuten schließlich darauf hin, daß die organische Substanz nicht als eine von den Tonaggregaten getrennte („diskrete“) Masse existiert, und z. B. eingeschlossen in Mikroporen mit deutlich größeren Ausmaßen als die Tonplättchen vorliegt. Vielmehr bewegt sich die organische Substanz räumlich im Größenbereich der Tonpartikel (ca. 20 nm) und ist mikrostrukturell vor allem im Bereich der Tonpartikel-Kanten an sie gebunden (Furukawa 2000).

Tonminerale bilden stark anisometrische, plättchenförmige Kristalle. Der Anteil der Basisflächen an der äußeren Oberfläche ist um ein Vielfaches größer als der Anteil der Kantenflächen. Die Basisflächen tragen eine negative Schichtladung, die durch die Bildung einer diffusen Kationen-Doppelschicht ausgeglichen wird (Weiss 1988). Die Dicke einer einzelnen Schicht beträgt beim Montmorillonit und beim Illit, beides Dreischichtminerale, etwa 9,1 bis 9,5 Å, beim Kaolinit, einem ungeladenen Zweischichtmineral, 7,1 Å (Weiss 1988, Lagaly 1976). Bausteine der silikatischen Tone sind miteinander zu Schichten verknüpfte $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder und $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder (**Abb. 3.6**). Die freien Spitzen der Tetraeder (Sauerstoffe) zeigen in einer Richtung und gehören gleichzeitig zur Oktaederschicht, mit der die Tetraederschicht kondensiert ist. An alle Sauerstoffe der Oktaederschicht die nicht gleichzeitig zur Tetraederschicht gehören, ist ein Proton gebunden, es liegen also Hydroxidgruppen vor. Bei Zweischichtmineralen (1:1 Minerale) ist eine Tetraederschicht mit einer Oktaederschicht kondensiert, bei Dreischichtmineralen, zu denen die Smektite gehören, sind zwei Tetraederschichten beidseitig an eine Oktaederschicht kondensiert (2:1 Minerale, **Abb. 3.6**). Die silikatische Oberfläche trägt bei Smektiten eine negative Ladung im Gegensatz zu anderen Tonmineralen wie z. B. Kaolinit, Talk oder Pyrophyllit. Diese Ladung kommt durch eine isomorphe Substitution der Schichtbausteine zustande. So können in den oktaedrischen Schichten Mg^{2+} Ionen Al^{3+} Ionen ersetzen. Die so entstehende negative Überschussladung wird auf etwa 10 Sauerstoffatome verteilt. Es handelt sich hier um eine über einen größeren Bereich eher „delokalisierte“ Ladung. Werden dreiwertige Metallionen durch zweiwertige in der Oktaederschicht ersetzt, handelt es sich um dioktaedrische Minerale. Neben Montmorillonit gehören in diese Gruppe z. B. die Smektite Beidellit und Nontronit. In trioktaedrischen Smektiten ist ein zweiwertiges durch ein einwertiges Metallion in der Oktaederschicht ausgetauscht worden. Tabelle 3.3 zeigt eine Übersicht der di- und trioktaedrischen Smektite. Die häufigste Form der Substitution in den tetraedrischen Positionen ist die des Si^{4+} durch ein Al^{3+} Ion. Diese Substitutionsart ist mehr lokalisiert und erstreckt sich über etwa 3 Sauerstoffatome. Die häufigste Substitutionsart beim

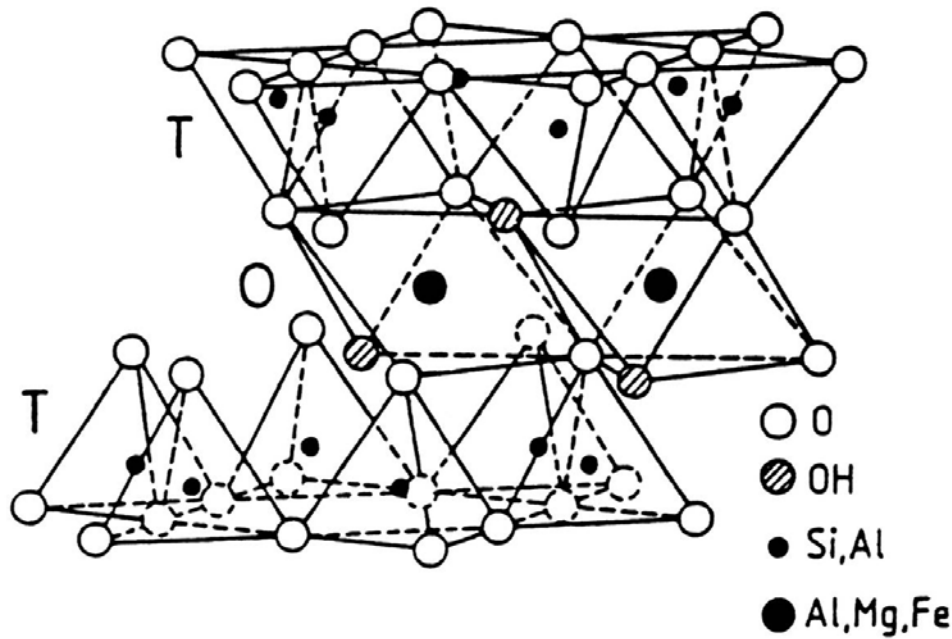


Abb. 3.6. Räumliche Darstellung der Schichtstruktur der Dreischichtminerale (2:1 Tonminerale); deutlich sichtbar werden die (in der obersten Lage auf dem Kopf stehenden) Tetraeder-Pyramiden (T) und die „schräg“ liegenden Oktaeder-Bausteine (O) (nach Jasmund & Lagaly 1993).

Montmorillonit ist die des Al^{3+} durch Mg^{2+} in der Oktaederschicht (Jasmund & Lagaly 1993, Johnston 1996). Folge dieser Substitution ist eine negative Schichtladung (Quotient aus Ladung der Schicht/Formeleinheit), die bei Smektiten im allgemeinen $< 0,6$ ist (Chamley 1989). Die negative Schichtladung beim Montmorillonit selbst beträgt etwa 0,2-0,4 pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit (Weiss 1958a, Lagaly 1976). Negativ geladene Schichten bedingen die Quellfähigkeit der Smekтите. Zwischen die negativ geladenen silikatischen Schichten dringen zum Zwecke des Ladungsausgleichs hydratisierte Kationen ein. Diesen Prozeß nennt man die innerkristalline Quellung. Der Schichtabstand zweier aufeinander folgenden Schichten zeigt an, welche Kationen in der Zwischenschicht dominieren. Hierbei spielt die Ladung und die Größe der Kationen eine entscheidende Rolle. So wird das einfach geladene Na^+ Ion in der mineralischen Zwischenschicht von einer Wasserschicht solvatisiert, was einem Schichtabstand des Montmorillonits im lufttrockenem Zustand von etwa 12,5 Å entspricht. Das kleinere aber doppelt geladene Mg^{2+} Ion wird von zwei Wasserschichten solvatisiert, dementsprechend ist der Schichtabstand größer und liegt bei etwa 14 Å. Das Ca^{2+} Ion hat zwar die gleiche Ladung wie das Mg^{2+} , hat aber ein kleineres Ionen-Potential und wird nur von einer Wasserschicht umgeben. Trotzdem ist der lufttrockene Schichtabstand eines Ca-Montmorillonits größer (etwa 15 Å) da das Kation wesentlich größer ist. Weiterhin werden an die silikatischen Oberflächen Wassermoleküle physisorbiert, die nicht an die Kationen

Tab. 3.3. Klassifizierung natürlicher Smektite.

Smektite			
dioktaedrisch		trioktaedrisch	
Vorherrschendes oktaedrisches Kation	Mineral	Vorherrschendes oktaedrisches Kation	Mineral
Al ³⁺	Montmorillonit	Mg ²⁺	Stevensit
Al ³⁺	Beidellit	Mg ²⁺ , Li ⁺	Hectorit
Fe ³⁺	Nontronit	Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Li ⁺	Swinefordit
Cr ³⁺	Volkonskoit	Mg ²⁺	Saponit
V ³⁺	V-Smektit	Fe ²⁺	Fe-Saponit
		Zn ²⁺	Sauconit
		Mn ²⁺	Mn-Smektit

koordiniert sind. Die Zwischenschicht ist folglich als ein eher hydrophiler Bereich anzusehen. Durch Austausch der anorganischen Kationen gegen organische kann der Zwischenschichtbereich einen hydrophoben Charakter bekommen, in dem dann vorzugsweise organische, ungeladene Moleküle eingelagert werden können. Ungeschützte Bereiche an Kanten und Rändern der Silikatschichten mit unterkoordinierten Silicium-, Aluminium- oder auch Eisenteilchen können mit den Molekülen der Umgebung reagieren. So reagieren diese Bereiche mit OH-Gruppen des Wassers und bestimmen so auch den pH-Wert der Umgebung mit. Natürliche tonmineralische Oberflächen als Bestandteile von Böden sind in der Regel von organischen und anorganischen Polymeren belegt. Hierzu gehören z. B. Huminsäuren und Oxide. Diese Stoffe beeinflussen zusätzlich das Adsorptionsverhalten der Tonminerale (Johnston 1996). Da bei Sorptions- und Desorptionsprozessen alle Sorptionsbereiche der Tonminerale eine Rolle spielen, ist es einerseits schwierig, Voraussagen über Adsorptionsprozesse zu treffen, andererseits sind Smektite gerade aufgrund der Vielfalt der Adsorptionsmöglichkeiten und ihrer großen Kapazität so interessant für Sorptionsvorgänge. Der Montmorillonit gehört also zur Gruppe der dioktaedrischen Smektite und ist ein quellfähiges 2:1 Schichtsilikat. In den innerkristallinen Zwischenschichten können insbesondere hydratisierte Kationen (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), organische Kationen, aber auch organische Chemikalien adsorbiert werden (Brindley & Brown 1980). Eine gemittelte Summenformel geben Jasmund & Lagaly (1993) für den Montmorillonit mit $M^{+}_{0,4}(Al_{1,5}Fe^{3+}_{0,1}Mg_{0,4})_2[Si_{4,0}O_{10}(OH)_2]$ an, Chamley (1989), Brown (1961) und Rösler (1991) dagegen mit $Na_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})[Si_4O_{10}(OH)_2] \cdot nH_2O$. Die dominierende Metallsubstitution im Montmorillonit betrifft somit die oktaedrischen Teilschichten, wobei meist Magnesium das Aluminium ersetzt. Anstelle des Aluminiums kann aber auch

dreiwertiges Eisen treten. Heydemann & Brindley (1968) geben eine Summenformel für den Ca-gesättigten, bei 200°C ausgeheizten und im Vakuum aufbewahrtem Montmorillonit mit $\text{Ca}_{0,33}(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ an. Bei diesem Gehalt an Restwasser betrug der Schichtabstand $d_{001} = 11,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Die mittlere Schichtladung beträgt beim Montmorillonit 0,3-0,4 pro $\text{O}_{20}(\text{OH})_2$ -Formeleinheit (Brindley & Brown 1980, Jasmund & Lagaly 1993). Greene-Kelly (1955b) berechnete die Oberfläche des Na-Montmorillonits (Wyoming-Bentonite) mittels Röntgenanalyse zu 770 m²/g. Für das Verhältnis der Oberflächen von Kaolinit : Illit : Montmorillonit gelten die Werte 1 : 6 : 16 (Haderlein et al. 1996).

3.2.1. DIE INNERKRISTALLINE QUELLUNG DER SMEKTITE

Die Minerale der Glimmer-, Vermikulit- und Smektitgruppe bestehen aus negativ geladenen Silikatschichten, die über Kationen zwischen den Silikatschichten zusammengehalten werden. Ist die negative Überschlußladung klein genug (bei Vermikuliten und Smektiten) und somit auch die elektrostatische Anziehung der Schichten und Kationen, können die Zwischenschichtkationen hydratisiert werden. Diesen Vorgang nennt man Quellung. An die äußeren Basisflächen der Schichtsilikate werden die Kationen ähnlich wie in der Zwischenschicht gebunden. Dagegen kann es an den Kristallrändern zu einer direkten Wechselwirkung mit den endständigen OH-Gruppen der Silikatschicht kommen (Weiss 1958b).

Bei Verbindungen mit Schichtstruktur kann eine eindimensionale innerkristalline Quellung auftreten. Dabei kann sich der Schichtabstand je nach Wassergehalt der Umgebung reversibel verändern, was röntgenographisch meßbar ist. Die Quellungseigenschaften hängen in erster Linie von der Anzahl der Ladungen pro Flächeneinheit auf den Schichten ab (= Flächendichte der Ladungen). Bei sehr hohen Flächendichten der Ladungen ist kein Quellungsvermögen vorhanden. Die Kationen der Zwischenschicht entwickeln so starke elektrostatische Kräfte mit den Schichten, daß Quellstoffe die Schichten nicht auseinander drängen können. Sinkt die Flächendichte, wird die elektrostatische Anziehung kleiner und Quellung wird möglich. Bei ungeladenen Schichten geht die Quellfähigkeit wieder verloren, wenn in den Schichten nicht solvationsfähige Gruppen vorhanden sind (Weiss 1958a). Beim nicht quellfähigen Schichtsilikat Margarit beträgt die Fläche pro Kationenladung etwa 12 Å², bei quellfähigen Vermiculiten etwa 36-37 Å², der Quellungsereich der Vermiculite erstreckt sich etwa über 4-5 Å mit destilliertem Wasser. Dagegen beträgt die Fläche, die einem Kation in der Zwischenschicht zur Verfügung steht bei den Smektiten (Nontronit, Beidellit, Montmorillonit, Hectorit) etwa 40-100 Å². Der Quellungsereich beträgt mit Ca²⁺ in der Zwischenschicht mit destilliertem Wasser etwa 9-10 Å, mit Na⁺ geht er sogar bis unendlich. Dagegen geht nach dem quantitativen Eintausch von Kaliumionen in die Zwischenschicht des Vermiculits bei diesem genauso wie beim Montmorillonit die Quellfähigkeit verloren (Weiss

1958b). Schichtsilikate mit ungeladenen Schichten ($\text{\AA}^2 = \infty$) wie Pyrophyllit oder Talk sind nicht quellfähig (Weiss 1958a).

Die ungleiche Verteilung der Kationen der innerkristallinen Zwischenschicht und der externen Lösung ist nicht in erster Linie für den Quellungsvorgang verantwortlich. Vielmehr wird die Quellung im System Ton-Wasser von Kräften verursacht, welche die potentielle Energie der Wassermoleküle der Zwischenschicht beeinflussen. Diese Kräfte werden durch die Wechselwirkungen der silikatischen Oberfläche mit den Wassermolekülen der Zwischenschicht verursacht. Die Änderungen der elektrischen Doppelschicht, bestehend aus Zwischenschichtkationen und der überschüssigen negativen Schichtladung, reichen für den Quellungsvorgang nicht aus. Diese Änderungen treten dann auf, wenn Kationen aus der elektrischen Doppelschicht in den diffusen Teil der Doppelschicht treten, also den weiter entfernten Teil. Der Anteil dieser Kationen ist kleiner als 1%, d.h. daß die weitaus meisten Ionen in der Zwischenschicht an die Silikatoberflächen fixiert vorliegen (Low & Margheim 1979, Low 1980).

3.2.2. QUELLFÄHIGKEIT MIT ORGANISCHEN KATIONEN

Generell werden organische Kationen gegenüber Alkali- und Erdalkali Kationen bevorzugt in die innerkristalline Zwischenschicht eingebaut (Johnston 1996). Hierzu zählen vor allem die Alkylammoniumsalze. Zusätzlich zu den elektrostatischen Anziehungskräften treten bei der Wechselwirkung mit den Silikatoberflächen nicht-Coulombsche Kräfte auf. Mit zunehmender Länge der Alkylkette nimmt die freie Gibbsche Energie zu (Cowan & White 1958). Die zusätzliche Energie wird durch van der Waals-Kräfte der Alkylketten untereinander und der Alkylketten mit den neutralen Bereichen der Silikatoberflächen beigesteuert (Johnston 1996). Bei großen Kationen kann der Beitrag der van der Waals-Kräfte gegenüber dem der elektrostatischen überwiegen (Theng 1974). Die Sorption von organischen Kationen ist aus diesen Gründen oft irreversibel. Wenn die Oberfläche der adsorbierten Kationen mehr als 50\AA^2 beträgt, kann es zu einem Adsorptionslimit kommen, da in diesem Fall die Ladungsdichte des Tonminerals erreicht wird. Das Einlagern von organischen Kationen schafft einen neuen, hydrophoben Teil in der Mineralschicht (**Abb. 3.7.**). Weiterhin sind diese Kationen nicht mehr bioverfügbar und werden nicht abgebaut. Neben Alkylammoniumverbindungen, lassen sich auch geladene organische Farbstoffe wie z. B. Methylenblau oder Thioflavin T oder auch Herbizide wie Paraquat und Diquat in die Zwischenschicht einlagern. Schoonheydt et al. (1986) berichten über die Adsorption von protoniertem Proflavin an verschiedene Montmorillonite. Greenland et al. (1965) benutzten Aminosäuren und Peptid-Kationen zum Kationenaustausch am Montmorillonit. Die Schichtabstandsänderung hängt von der Größe und der Orientierung der aufgenommenen organischen Molekülkationen ab (Lagaly & Weiss 1969). So berichtet Talibudeen (1950) über einen Gelatine-Montmorillonit-Komplex mit

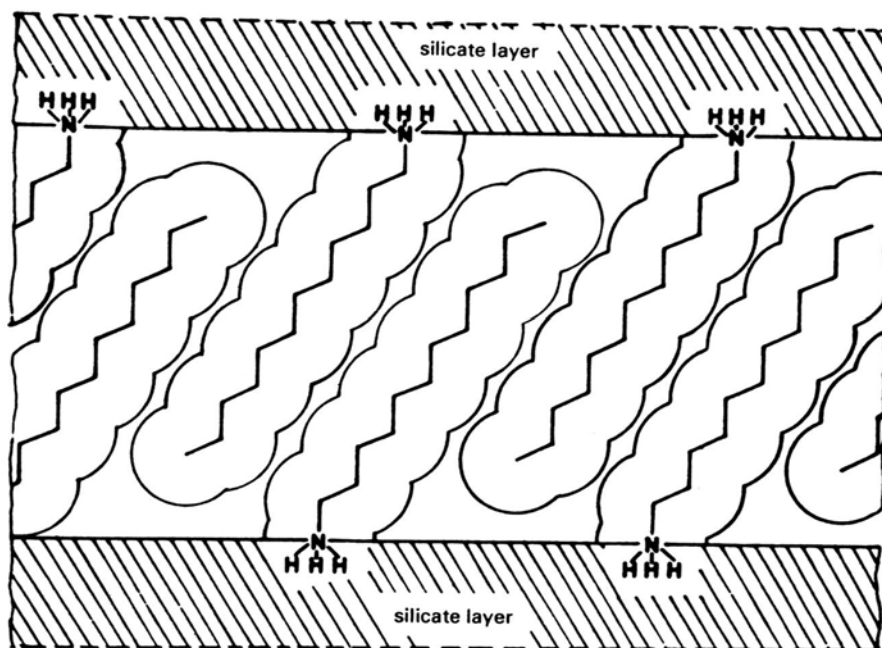


Abb. 3.7. Paraffinähnliche Struktur der Alkylketten in der innerkristallinen Zwischenschicht von *n*-Alkylammonium-Silikaten bei relativ hoher Konzentration der Alkylammonium-Kationen, die zu aufgerichteter Schrägstellung führt (nach Brindley & Brown 1981).

einem maximalen Schichtabstand von 26,3 Å.

Wasserstoffbrückenbindungen spielen bei Quellungen mit organischen Stoffen eine besondere Rolle. So können bei der Quellung mit *n*-Alkylammonium Ionen zusätzlich zu den elektrostatischen Kräften auch Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Die NH_3^+ -Gruppen liegen dabei an der Silikatoberfläche, während die Alkylgruppen steil davon abstehen. Die gestreckten Alkylketten schließen dabei mit der Schichtebene einen Winkel von ca. 56° ein, da hierbei die trigonalen NH_3^+ -Gruppen eine besonders günstige Konfiguration mit den Sauerstoffsechsecken der Silikatschicht eingehen. Die Alkylammoniumionen können dabei im Zwischenraum höchstens zwei Molekülschichten ausbilden die jeweils mit ihren Ammonium-Gruppen zur Silikatschicht zeigen. Bei methylierten Ammoniumgruppen (Alkyltrimethylammonium) geht die Fähigkeit H-Brücken auszubilden verloren, die Alkylammoniumionen können senkrecht auf der Schichtebene stehen (Weiss 1958a). Bei geringer Schichtladung bleiben die Alkylammoniumionen flach auf den Schichtebenen liegen, während sie sich bei steigender Schichtladung bis zum begünstigten Winkel (56°) aufrichten können (Weiss 1963).

Ist die Zwischenschicht durch organische Kationen belegt, können generell alle polaren organischen Moleküle in diese eingelagert werden. Infolge des wesentlich hydrophoberen Charakters der Zwischenschicht reicht nun bereits eine einzige π -Bindung pro Molekül (Kuhn

& Weiss 1988). Interkalation erfolgt hierbei aus der wässrigen aber auch aus der Gasphase. So kann Benzoldampf von organophillierten Bentoniten in nennenswerten Mengen aufgenommen (McBride et al. 1975). Mit organophilen Bentoniten können vor allem auch organische Lösemittel adsorbiert werden, die im Normalfall nicht interkaliert werden, da sie das Zwischenschichtwasser nicht verdrängen können. Mit ungeladenen organischen langkettigen Substanzen (Alkohole, Alkene, Alkylamine, Aromaten) entstehen energetisch stabile, kompakte Packungen an bimolekularen organischen Schichten mit einer maximalen Schichtaufweitung (Weiss 1963). Pro Formeleinheit $(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$ können dabei zwei polare Moleküle (z. B. langkettige Alkanole) in einen organophilen Bentonit eingebaut werden und zwar mit der polaren Gruppe in den aus Tetraederkanten gebildeten pseudohexagonalen Löchern der Silikatschicht (Lagaly 1976).

Die thermodynamische Triebkraft beim Einbau von organischen Molekülen in silikatische Zwischenschichten ist die Änderung der Quellungsenthalpie. Für mit *n*-Dodecylammonium Ionen belegte Tonminerale betrug der Zugewinn an Enthalpie beim zusätzlichem Einlagern von langkettigen Alkoholen pro Mol CH_2 -Gruppen 0,5 kCal (= 2,09 kJ) beim Vermikulit, 0,6 kCal (= 2,51 kJ) beim Beidellit und 0,7 kCal (= 2,93 kJ) beim Montmorillonit (Lagaly & Weiß 1969). Hieraus wird ersichtlich, daß ein Quellungsvorgang mit organischen Molekülen einen energetischen Zugewinn bedeuten kann, obwohl zur Aufweitung des Schichtabstandes im Mineral Energie verbraucht werden muß. Durch die Ausbildung geordneter Strukturen, gepackter Anordnungen der organischen Moleküle in den Zwischenschichten mit größtmöglicher van der Waals Anziehung und die zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrücken der polaren Gruppen mit der silikatischen Oberfläche entsteht ein thermodynamisch äußerst stabiler Komplex (Lagaly & Weiss 1969). Montmorillonite mit quartären Alkylammonium Ionen (z. B. Dimethyl-di-*n*-octadecylammonium Ionen) sind als technische Bentone wichtig. Sie bilden mit wenig polaren Substanzen tixotrope Gele und werden in Lacken und Schmierfetten verwendet (Weiss 1963, Jasmund & Lagaly 1993).

3.2.3. QUELLUNG MIT ORGANISCHEN MOLEKÜLEN

Stark polare organische Moleküle sind in der Lage, das Zwischenschichtwasser der quellfähigen Tonminerale mehr oder weniger quantitativ zu verdrängen. Dazu gehören z. B. Alkohole mit kurzen Alkylketten, Ethylenglykol, Carbohydrate. Ethylenglykol und Glycerin sind bekannte Substanzen zur Identifizierung von Smektiten und Vermikuliten und zur Bestimmung der mineralischen Oberfläche (Lagaly 1984, **Abb. 3.8.**). Die Einbindung dieser Moleküle in die Zwischenschicht beruht auf den Aufbau von Wasserstoff-Brückenbindungen mit der Silikatschicht. Sie sind vergleichbar den Bindungskräften, die das Wasser in der Zwischenschicht ausübt. Ist die Polarität der Moleküle groß genug, können selbst die

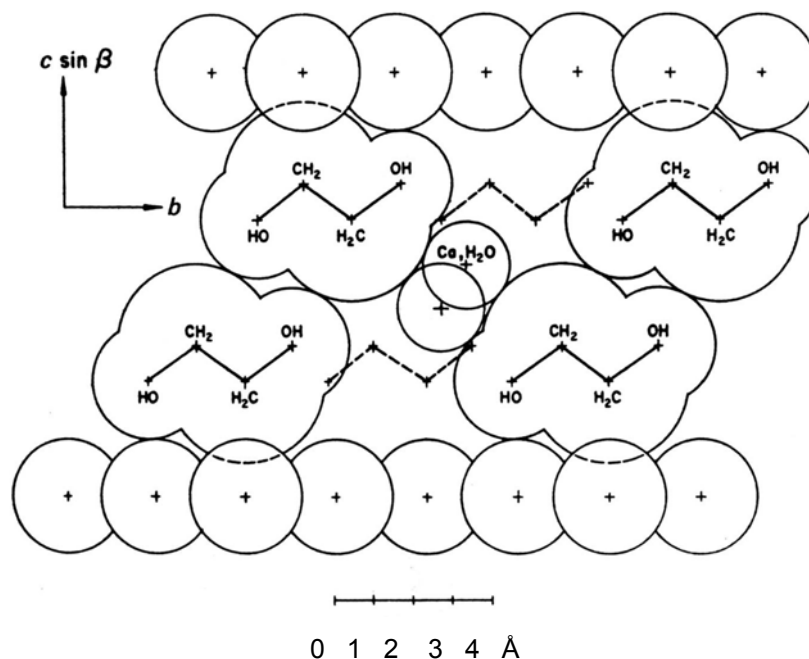


Abb. 3.8. Vorgeschlagene Struktur für den Ca-Montmorillonit-Ethylenglykol-Komplex. Die Wasser-Calcium Positionen befinden sich Mitte der Abbildung. Ethylenglykol-Moleküle hinter der Projektionsfläche sind gestrichelt entlang der O-C-C-O-Achsen dargestellt. Die CH₂-Gruppen des Ethylenglykols weisen in die von Sauerstoff-Atomen der Mineraloberfläche aufgespannten Lücken (nach Reynolds 1965).

Zwischenschichtkationen über Kation-Dipol-Wechselwirkungen solvatisiert werden. Reicht die Polarität dazu nicht aus, so halten sich die Kationen in Schichtnähe auf und nur wenige ihrer Koordinationsstellen sind solvatisiert. Van der Waals-Kräfte spielen zumindest bei kleineren Molekülen eine eher untergeordnete Rolle. Zu den Molekülen, die starke Koordinationskräfte zu den Kationen entwickeln, gehören Acetylaceton, Bipyridyl oder auch Porphyrine (Heydemann & Brindley 1968). Durch Einlagerung von Cu²⁺ oder Fe³⁺ Kationen in die Zwischenschicht des Montmorillonits können nach Adsorption von Aromaten in den Zwischenschichten farbige Komplexe entstehen. Aliphatische und aromatische Amine (wie z. B. Nucleinbasen) können über Wasserstoffbrücken mit den Alkali- und Erdalkalitionen koordiniert sein (Lagaly 1984). Isaacson & Sawhney (1983) berichten über die Adsorption von Methylphenolen an Montmorillonit aus der Dampf- und der wässrigen Phase. Quellversuche mit polaren organischen Stoffen führte systematisch Greene-Kelly (1955a und b, 1956) durch. Zu den Chemikalien mit deren Hilfe Greene-Kelly das Quellverhalten des Montmorillonits untersuchte, gehörten u. a. Benzol, Phenol, Benzoesäure, Cresole, Anilin, Nitrobenzol, Benzotrinitril, Nitrophenole aber auch organische Kationen. Ließen sich die organischen Kationen problemlos aus der wässrigen Phase in die Zwischenschichten des

Montmorillonits einlagern, so wurden die Versuche mit nichtionischen organischen Molekülen aus der Dampfphase bei erhöhten Temperaturen und im Unterdruck durchgeführt. Greene-Kelly vermutete aus den Versuchen, daß für eine Quellung Spuren von Wasser in der Zwischenschicht nötig waren. So konnte z. B. ohne Zwischenschichtwasser kein Komplex mit Benzol hergestellt werden. Aromatische Moleküle nahmen in den Zwischenschichten zwei Orientierungsrichtungen ein: Bei kleinen Konzentrationen richtete sich der aromatische Ring planar und parallel zu den Silikatschichten aus; bei größeren Konzentrationen richtet sich der aromatische Ring auf 90° zu den Schichten auf.

Ein wesentliches Problem bei der Ermittlung einer Quellung von Smektiten mit organischen Materialien stellt das in den Zwischenschichten adsorbierte Wasser dar. Zusammen mit dem Zwischenschichtkation ist es für den Schichtabstand verantwortlich. Die Interkalation von organischen Molekülen ist röntgenographisch erst dann festzustellen, wenn der Schichtabstand über den Wert wächst, den das Mineral mit Schichtwasser und Kation hatte. Um den Einfluß des Wassers auf die Zwischenschichten zu minimieren, können Smektite bei hohen Temperaturen (z. B. 200°C) ausgeheizt und danach bei 110°C im Unterdruck zu Versuchszwecken aufgehoben werden. Die Quellversuche selbst werden dann z. B. im Unterdruck mit dem Dampf der Flüssigkeit durchgeführt. Heydemann & Brindley (1968) untersuchten so das Quellverhalten von Montmorillonit mit Alkoholen und Alkylbromiden und ermittelten für die Quellung mit n-Butanol einen Schichtabstand von 14 \AA . Hieraus schlossen die Autoren, daß n-Butanol eine einfache organische Lage in der Zwischenschicht bildet. In der wässrigen Phase könnten in diesem Fall keine Aussagen gemacht werden, da beim Ca-Montmorillonit der Zwischenschichtabstand bei normaler Luftfeuchte etwa 15 \AA beträgt. Hoffmann & Brindley (1960) umgingen dieses Problem indem sie die Proben nach Adsorptionsversuchen (in wässriger Phase) bei 110°C ausheizten. Diese Methode war allerdings nur bei Molekülen mit hohen Siedepunkten möglich, da andererseits die Moleküle zusammen mit dem Schichtwasser aus dem Festmaterial desorbieren würden. Nach dem Ausheizen besitzt der Montmorillonit nur noch einen Restgehalt Wasser. Der Schichtabstand wird nun vom organischen Molekül bestimmt. Bei einer entsprechenden Konzentration des organischen Materials kommt es dann zur Bildung von Komplexen zwischen der organischen Phase und dem Mineral. Bis zu drei übereinander gestapelte organische Molekülschichten kann der mineralische Zwischenraum aufnehmen. Der Schichtabstand beträgt in diesem Fall bis zu $20,4 \text{ \AA}$. Bei einer einzigen organischen Schicht beträgt der mineralische Schichtabstand etwa $13,0$ bis $13,4 \text{ \AA}$, bei zwei organischen Schichten $16,5$ - $17,5 \text{ \AA}$. Die Autoren machten die Feststellung, daß neutrale organische Moleküle grundsätzlich an Montmorillonit adsorbierbar sind, wenn sie nur groß genug sind (Cowan & White 1958). So wird bei Nitrilen, Ketonen Estern, Ethern und Alkoholen eine aliphatische Kettenlänge von fünf - bis sechs C-Atomen benötigt, um ein Molekül zu adsorbieren. Diese Adsorptionsabhängigkeit ist bis etwa zehn C-Atomen einer aliphatischen Kette gegeben, bei größeren Kettenlängen gibt es einen solchen Effekt nicht mehr. Sind die Ketten verzweigt, können sterische Hindernisse auftreten. Die

Fähigkeit der organischen Moleküle mit silikatischen Oberflächen Wechselwirkungen einzugehen, wird einer „CH“-Gruppen Aktivität zugeschrieben (Bradley 1945, MacEwan 1948, Hoffmann & Brindley 1960). Hierbei treten die Wasserstoffatome der aliphatischen Kette in Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen der Silikatschicht.

Weitere Erkenntnisse über die Ausrichtung von organischen Molekülen gewannen Brindley & Ray (1964) bei der Herstellung von Ca-Montmorillonit-Alkohol-Komplexen im wasserfreien Medium. Der Schichtabstand des nahezu wasserfreien Montmorillonits betrug 9,7 Å. Die Alkohole hatten geradzahlige Alkylkettenlängen von C₂ bis C₁₈. Vier verschiedene Lagen der Alkohole in der innerkristallinen Mineralzwischenschicht wurden beobachtet:

- a) eine einfache organische Schicht parallel zur Mineralschicht ausgerichteter Moleküle; die Schichtabstände des Montmorillonits dieser Komplexe betragen zwischen 13,2 (für die kurzkettigen Alkohole) und 14,0 Å (für die längerkettigen Alkohole);
- b) zwei organische Schichten übereinander gestapelt, parallel zur Mineralschicht ausgerichtet mit Schichtabständen von 16,7 bis 17,9 Å;
- c) bei längerkettigen Alkoholen bildeten sich oberhalb ihres Schmelzpunktes Komplexe mit wesentlich größeren Schichtabständen von 28,6 bis 41,0 Å.
- d) beim Abkühlen dieser Komplexe auf Raumtemperatur wuchs der Schichtabstand des Montmorillonits noch weiter auf 34,2 bis 58,6 Å.

Das beträchtliche Anwachsen des Schichtabstandes beim Erhitzen erklären die Autoren mit einem Aufrichten der Alkoholmoleküle bis sie in einem Winkel von etwa 38,9° auf der Mineraloberfläche stehen. Beim Abkühlen richten sich die Moleküle noch weiter auf, und nehmen eine Lage in einem Winkel von etwa 70,5° zur Mineraloberfläche ein. Es ist also auch mit neutralen langkettigen Molekülen durchaus möglich, eine vollständige Belegung (zwei übereinander gestapelte organische Molekülschichten parallel zur Mineraloberfläche ausgerichtet) der innerkristallinen Zwischenschicht zu erreichen. Darüber hinaus können – ähnlich wie bei den organischen Kationen – durch Neuordnung der eingelagerten Moleküle extrem große Schichtabstände erreicht werden.

Ähnliche Ergebnisse erzielten Brindley & Moll (1965) mit Carbonsäuren. Auch hier kam es bei der Präparation von Ca-Montmorillonit-Säure-Komplexen bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der jeweiligen Säure (C₉-C₁₈) zu Strukturen mit großen Schichtabständen (etwa 29-39 Å). Die organischen Moleküle orientierten sich in „Schrägstellung“ zur (001)-Ebene des Minerals in einem Winkel von etwa 65°.

Die Stabilität dieser Organik-Mineral-Komplexe läßt sich mit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen der polaren Gruppe der organischen Moleküle und den Sauerstoffen der mineralischen Tetraederschicht erklären. Die Bildung einer wohlgeordneten dichtesten Packung der Moleküle in der Zwischenschicht ermöglicht die Aufnahme von sehr viel organischem Material und ermöglicht die Ausbildung von van der Waals-Kräften, die mit

zunehmender Kettenlänge sogar die Wasserstoffbrücken überwiegen können. Die Kombination der Wasserstoffbrücken und der dichtesten Packung erfordert eine Schrägstellung der Moleküle in der Zwischenschicht mit einem für jede Molekülgruppe typischen Winkel zur (001)-Ebene des Minerals.

Auch große organische Moleküle können in den Zwischenschichten interkaliert werden. Canesson et al. (1979) beschrieben die Quellung von Wyoming-Bentonite mit Meso-tetra-phenylporphyrin und mit Meso-tetra-pyridylporphyrin. Beide Moleküle werden protoniert und können einen Kationenaustausch in der Zwischenschicht des Montmorillonits bewirken. Auch ein Ester aus Ölsäure und Polyethylenglykol konnte in die Zwischenschicht eingebaut werden (Brindley & Rustom 1958). Dies erscheint wichtig im Hinblick auf die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche, da die eingesetzten organischen Chemikalien (vor allem die Phthalate) größere räumliche Ausmaße besitzen, als die zur Quellung verwendeten Standardstoffe Ethylenglykol und Glycerin.

3.2.4. REAKTIONEN IM ZWISCHENSCHICHTRAUM DER SMEKTITE

Die katalytische Wirksamkeit der Smektite wurde schon früh beschrieben. Arylammonium Ionen werden durch Luftsauerstoff in den Zwischenschichten oxidiert. Dabei hängt es von der Schichtladung des Tonminerals ab, welche Endprodukte bei solchen Reaktionen entstehen. Proteine werden bei niedriger Schichtladung durch Kationenaustausch reversibel in die Zwischenschicht gebunden. Bei hoher Schichtladung werden sie in Peptide und Aminosäuren gespalten (Weiss 1958b und 1963, Dragun & Helling 1985). Kristalline Aluminiumsilikate sind schon lange in der chemischen und petrochemischen Industrie als Katalysatoren in Gebrauch. Hauptverwendung finden sie in wichtigen Hochdruck- und Hochtemperaturverfahren, wie der Ammoniaksynthese, der Fischer-Tropsch Synthese, bei der Isomerisierung von Paraffinen und Cycloalkanen. (Dragun & Helling 1985). Die katalytische Wirksamkeit von Montmorillonit und Kaolinit ist stark vom Wassergehalt abhängig (El-Amamy & Mill 1984). Bei zu geringem Wassergehalt (weniger als 10%) sind die Wassermoleküle fest an die Zwischenschicht-Kationen gebunden und können nicht an Reaktionsprozessen teilnehmen. Erst an die Mineralschicht sorbiertes Wasser kann katalytische Prozesse beschleunigen. Radikal-Reaktionen scheinen in den Zwischenschichten für die irreversible Sorption von Methylphenolen verantwortlich zu sein, da die ursprünglich adsorbierten Stoffe chemisch verändert worden sind (Isacson & Sawhney 1983). Eine Übersicht über die vielen Anwendungsmöglichkeiten von Smektiten gibt die Arbeit von Laszlo (1987). So sind die Reaktionsvarianten von Alkenen sehr zahlreich vor allem in der Gegenwart von trivalenten Ionen wie z. B. Cr(III), Al(III) oder Fe(III). Es kommt aufgrund der hohen Acidität der Silikatschicht schnell zur Entstehung eines Carbokations, das in Gegenwart von Wasser zu Alkoholen oder Ethern weiterreagiert. Mit Carbonsäuren werden

Ester gebildet, auch Diels-Alder Cycloadditionen sind möglich. Friedel-Crafts Reaktionen zur aromatischen Ringsubstitution werden durch eine Kombination der Lewis-Säure $AlCl_3$ mit der aciden Mineraloberfläche ermöglicht. Spezielle, industriell modifizierte Montmorillonite (z. B. K10) werden bei Biosynthesen verwendet, in denen ein hohes Maß an Selektivität gefordert wird. Polymerisationsreaktionen wie die Bildung von Polystyrol in Anwesenheit von Montmorillonit sind ein weiteres Beispiel der breiten Anwendungsmöglichkeiten von Smektiten (Theng 1974).

3.2.5. BENTONITE ALS ABDICHTUNGSMATERIALIEN

Tonminerale werden als die wichtigsten Bestandteile von mineralischen Basisabdichtungen angesehen. Um das Grundwasser vor migrierenden Schadstoffen aus Deponien, Altlasten oder kontaminierten Standorten zu schützen, müssen natürliche Tonbarrieren zusätzlich durch horizontale und vertikale Abdichtungssysteme unterstützt werden, um die Wasserdurchlässigkeit zu reduzieren (Kohler & Ustrich 1988). Für die Abdichtung von Dämmen, Klärteichen und Deponien werden seit langem Bentonite genutzt. Da die Innere Oberfläche des Montmorillonits etwa zehnmals größer ist als die äußere, eignen sich Bentonite besonders als Abdichtungsmaterialien mit hohem Rückhaltevermögen. Als Bentonit bezeichnet man natürliche Böden, die einen hohen Anteil (bis zu 90%) eines Smektiten haben (Gullick et al. 1996). Die Vergütung mit Bentonit verbessert ein Abdichtungswerk in zweierlei Hinsicht:

1. Eine effektive Herabsetzung der Durchlässigkeit wird ermöglicht, Sickerwassereintritt in tiefere Bodenlagen wird verhindert (Falke 1995);
2. Das Adsorptionsvermögen wird erhöht.

Eine solche Abdichtung kann somit den Austritt von Schadstoffen mit dem Sickerwasser zumindest verzögern (Koch 1989). Ein längerer Verbleib (bis zu mehreren Jahren) von organischen Chemikalien in der Abdichtung fördert zusätzlich deren Abbau (Falke 1995, Gullick et al. 1996). Schadstoffbelastungen des Grund- und Sickerwassers können dann trotz einer verhältnismäßig hohen Chemikalienkonzentration in der Feststoffphase gering sein (Grathwohl et al. 1993). Daneben werden noch organische Füllstoffe (z.B. Braunkohlestäube, Feinstkoks) und Bindemittel, die hohe Sorptionseigenschaften besitzen (Bitumenemulsionen, Trinidad Asphalt) zur Verfestigung des Müllkörpers gebraucht (Khorasani et al. 1988). Die mineralogische Zusammensetzung des Abdichtungskörpers ist entscheidend für das Durchlässigkeitsverhalten solcher Barrieren. Dies wird durch die Wirkungen von organischen Säuren, die bei Abbauprozessen im Müllkörper entstehen, verdeutlicht. Tone mit geringen Anteilen Montmorillonit (10-18%) erfahren eine stärkere Beeinträchtigung ihrer Dichtigkeit

als Tone mit höherem Montmorillonit Anteil (>40%, Falke 1995). Bei älteren Deponien ohne Basisdichtung ist dagegen mit Emissionen in der Größenordnung von 20-100% der Sickerwasserneubildungsrate zu rechnen (Entenmann 1993), was zur einer stärkeren Gefährdung des Grundwassers führen kann.

Allerdings können während des Deponiebetriebs größere Veränderungen des Dichtungsmaterials beobachtet werden. So beschreiben Echle et al.(1988) die tonmineralogischen Veränderungen an der Basisdichtung der Deponie Geldern-Pont nach achtjährigem Betrieb. Festgestellt wurde vor allem in der oberen Hälfte der mineralogischen Basisdichtung eine Abnahme des ursprünglich hohen Smektitanteils durch Umwandlung in Wechsellagerungen (mixed-layers) und schließlich in Illit. Gründe hierfür waren eine verstärkte Belegung der Smektite mit Kalium und Natrium Ionen aus dem Deponiesickerwasser und eine erhöhte Temperatur an der Deponiebasis. Bracke et al. (1991) stellten an dieser Deponie fest, daß es im gesamten Profil der Abdichtung zu einer deutlichen Anreicherung an organischer Substanz kam. Im deponiewärtigen Teil der Tondichtung handelte es sich verstärkt um stark polare Substanzen, während im unteren Teil der Dichtung mittel- bis unpolare organische Substanzen dominierten, die aus polaren, mikrobiologisch umgewandelten Substanzen entstanden. Das zeigt, daß die Sorptionskapazität der Tondichtung nur begrenzt ist und man langfristig mit dem Austritt von Schadstoffen rechnen muß. Die Autoren stufen die Tondichtung lediglich als eine verzögernde, eher chromatographisch wirkende Barriere ein. Falke (1995) betont, daß die unterschiedlichen Chemikalien in einer Basisdichtung mit der Zeit eine Veränderung des Gefüges bewirken. Säuren und Laugen zerstören das mineralische Gittergefüge, während organische Flüssigkeiten und Salzlösungen das Porenvolumen verkleinern und sich somit Schrumpfrisse bilden können, die ihrerseits die Durchlässigkeit der Dichtung erhöhen. Kohler (1985) dagegen betont, daß die chemische Stabilität der Abdichtungsminerale relativ hoch ist und die Behandlung mit sauren, neutralen und basischen Reaktionslösungen zu keinen gravierenden Änderungen im Gesamtchemismus der Tonproben führt.

Eine Abstufung des Rückhaltevermögens wird von Falke (1995) wie folgt angegeben:

Montmorillonit > Illit > Kaolinit

Dies stimmt auch mit den relativen Oberflächengrößen dieser Minerale überein. Eine Modifizierung der Bentonite der Basisabdichtung mit Ammoniumalkylverbindungen hat das Ziel, die Durchlässigkeit der mineralischen Barriere zu minimieren. Bei Versuchen mit Anthracen wurde danach festgestellt, daß der Stoff zu mehr als 99% irreversibel in den Bentonit eingebaut wurde (Gerth et al. 1993). Weiss (1988) empfiehlt für eine Basisabdichtung eine mehrlagige Tondichtung mit möglichst paralleler Lage der Tonpartikel zwecks besserer Dichtungseigenschaften als Strukturen mit größeren Hohlräumen. Die oberste Schicht sollte ein partiell organophiler Bentonit sein und dem Rückhalt organischer

Produkte des Sickerwassers dienen. Ein Ca-Bentonit darunter filtert durch Kationenaustausch vor allem Schwermetalle heraus und die unterste Na-Bentonit Schicht soll Mikroporen durch die extreme Quellung verstopfen.

4. ANALYTISCHE VERFAHREN

4.1. EINGESETZTE CHEMIKALIEN UND TONMATERIAL

4.1.1. AUSWAHL DER CHEMIKALIEN

Zur Durchführung der Untersuchungsreihen wurden zwei Verbindungen aus der Gruppe der Phthalsäureester ausgewählt:

Di-(n-butyl)phthalat (DBP), (Fa. Sigma-Chemie, 99% rein)

Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), (Fa. Sigma-Chemie, 99%)

Aus der Gruppe der PAK wurden folgende fünf Vertreter ausgewählt:

Naphthalin (Fa. Merck, 99%)

Acenaphthen (Fa. Merck, 96%)

Fluoren (Fa. Merck, 95%)

Phenanthren (Fa. Merck, 98%)

Fluoranthren (Fa. Across, 98%)

Diese kleineren Vertreter der Substanzklasse stellen die am besten in Wasser löslichen Komponenten dar, was unter dem Aspekt der praktischen Durchführung der Experimente von Bedeutung war. Weiterhin sind die im Labormaßstab verwendeten Stoffe gesundheitlich noch weitgehend unbedenklich. Die Phthalate wie auch die PAK wurden ohne eine aufwendige Reinigung bei den Versuchen eingesetzt.

Für die Austauschprozesse mit biogenen Tensiden wurde jeweils eine Mischung aus synthetischen, langkettigen Alkoholen oder langkettigen Säuren wie folgt verwendet:

1-Tetracosanol $C_{24}H_{50}O$ (Fa. Fluka-Chemie, 98%)

1-Hexacosanol $C_{26}H_{54}O$ (Fa. Fluka-Chemie, 97%)

1-Octacosanol $C_{28}H_{58}O$ (Fa. Sigma-Chemie, 99%)

1-Triacontanol $C_{30}H_{62}O$ (Fa. Aldrich Chem. Co., 96%)

Tetracosansäure $C_{24}H_{48}O_2$ (Fa. Fluka-Chemie, 99%)

Hexacosansäure $C_{26}H_{52}O_2$ (Fa. Sigma-Chemie, 99%)

Octacosansäure $C_{28}H_{56}O_2$ (Fa. Aldrich Chem. Co., 98%)

Triacontansäure $C_{30}H_{60}O_2$ (Fa. Fluka-Chemie, 98%)

Diese Substanzen wurden ausgewählt, da solche oder ähnliche langkettige Verbindungen natürlich vorkommen oder durch biologische Zersetzungsprozesse von Wachsestern in Böden entstehen. Diese Verbindungen besitzen eine endständige, chemisch stark polare Gruppe. Dies befähigt sie dazu, mit tonmineralischen Oberflächen Wechselwirkungen einzugehen. Die biogenen Tenside wurden vor ihrem Einsatz in den Batch-Versuchen in wasserlösliche Verbindungen umgewandelt. Als Verseifungslösungen wurden methanolische Kaliumhydroxid- oder Natriumhydroxid-Lösungen verwendet. Auch bei diesen Substanzen wurde eine aufwendige Reinigung nicht durchgeführt.

Das Quellverhalten des für die kinetischen Versuchsreihen verwendeten Smektits wurde durch Quellversuche mit Ethylenglycol (Fa. Merck, 99,5%) und Glycerin (Fa. Roth, 98%) untersucht. Das Quellverhalten wurde weiterhin mit organischen Kationen erprobt. Hierbei wurde das Zwischenschichtkation Calcium durch Dodecyltrimethylammoniumbromid (Fa. Fluka, 98%) ausgetauscht. Mit KCl, NaCl und $Mg(NO_3)_2$ (alle: Fa. Merck, 99,5%) wurde das Austauschverhalten der Kationen des Smektits überprüft. Für die mineralogische Identifizierung des Smektits als Montmorillonit (Greene-Kelly-Test) diente LiCl (Fa. Merck, 99%) als den Kationentauscher.

Für die gaschromatographische quantitative Auswertung wurde Squalan (Fa. Aldrich Chem. Co., 99%) als Quantifizierungsstandard verwendet.

4.1.2. AUSWAHL DES TONMATERIALS

Um natürliche Bedingungen im Labor nachzuahmen, mußten die Versuchsreihen mit einem natürlichen Bentonit durchgeführt werden. Die Zwischenschichten seines Hauptbestandteiles, des Montmorillonits, sollten in diesem Fall durchgehend mit hydratisierten Calciumionen besetzt sein. Zur Auswahl standen drei Ca-Bentonite:

Calzonit-N (Fa. IBECO Bentonit-Technologie GmbH)

Ikomont CA aus bayrischer Lagerstätte (Fa. IKO-Erbslöh GmbH & Co. KG)

Ca-Bentonit Griechenland (Fa. IKO-Erbslöh GmbH & Co. KG)

Röntgenographische Untersuchungen am Institut für Kristallographie haben gezeigt, daß im Ikomont CA der Montmorillonit aufgrund der hohen Intensität der Röntgenreflexe sehr gut geordnet ist. Weitere Untersuchungen zeigten, daß hier die Zwischenschichten des Smektit in höherem Maße mit Calcium Ionen belegt waren, als dies bei den anderen beiden Bentoniten der Fall war. Die Laborexperimente wurden deshalb mit diesem Bentonit durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein feinkörniges, pulverartiges, homogenes Material mit gelblicher Färbung. Er wurde ohne eine Vorbehandlung für die kinetischen Experimente eingesetzt.

Zur Herstellung der Sand/Bentonit-Gemische für Untersuchungen mit Phthalaten wurde Quarzsand mit der Körnung 0,1-0,5 mm (Fa. Knauf GmbH) verwendet.

Weiterhin wurde Seesand (Fa. Merck) bei den Laborversuchen mit PAK als Vergleichsmatrix verwendet. Der Seesand wurde vor dem experimentellen Einsatz mit Dichlormethan vorextrahiert. Die Ergebnisse der Batch-Experimente mit Sand und Bentonit sollten miteinander verglichen werden.

4.2. TONMINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

4.2.1. RÖNTGENOGRAPHIE

Da die Tonminerale aus regelmäßigen, gleich großen Folgen von Silikatschichten aufgebaut sind, beobachtet man im Röntgendiagramm eine integrale Folge von $(00l)$ -Interferenzen (Basisreflexe), wobei der maximale $d_{(00l)}$ -Wert gleichzeitig auch den Schichtabstand des jeweiligen Minerals anzeigt (Lagaly 1976).

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Philips PW 1710 Pulverdiffraktometer am Institut für Kristallographie der Goethe-Universität Frankfurt durchgeführt. Bei der Röhrenstrahlung handelte es sich um Cu-K α -Strahlen, die nach der Beugung an der Bentonitprobe in einem Proportionalitätszähler aufgefangen wurden. Bei den Röntgenröhren handelte es sich zuerst um eine Phillips-Röhre, später um eine der Fa. Siemens. Der Generator Kristalloflex 710 (Fa. Siemens) lieferte eine Spannung von 34 kV und einen Strom von 28 mA. Die Überprüfung der Goniometerstellung erfolgte mit einer α -Quarz Probe, deren 2θ und d -Werte mit Angaben aus der Literatur verglichen werden konnten. Der Meßbereich lag bei Langzeitpräparaten zwischen 3 und 70° 2θ , bei Kurzzeitpräparaten zwischen 3 und 11° 2θ . Die Belichtungszeit betrug 2,5 Sekunden, die Geschwindigkeit bei 0,008° 2θ /s. Gesteuert wurde die Apparatur mit dem Automated Powder Diffraction (APD)-Programm der Fa. Phillips.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein Texturpräparat von der zu untersuchenden Probe hergestellt, indem einige Tropfen aus einer aufgeschlämmten wässrigen Lösung der Probe auf einen Glasobjektträger getropft wurden. Gegenüber Pulverpräparaten haben Texturpräparate den Vorteil, schon beim Trocknungsvorgang in einzelne Kornfraktionen zu sedimentieren. Da die Tonminerale in die kleinsten Korngrößen eingeteilt werden, belegen sie mit ihrer längeren Sinkzeit die Oberfläche des Präparats. Infolge des langsamen Sinkprozesses orientieren sich die Tonpartikel in eine bevorzugte Lage. Das röntgenographische Bild solcher Präparate zeichnet sich durch eine hohe Intensität der Tonbasisreflexe, ein günstiges Reflex/Rauschen Verhältnis und wenige störende Reflexe anderer Mineralphasen aus.

Die eingesetzte Methode reicht für qualitative Röntgenaufnahmen aus und hat den Vorteil, nicht aufwendig zu sein (Greene-Kelly 1955a, Moore & Reynolds 1989). Nach dem Trocknen der Probe (lufttrockene bevorzugt orientierte Präparate) über Nacht bei Zimmertemperatur konnte die Messung vorgenommen werden. Der Objektträger wurde auf einem Drehtisch in der Röntgenapparatur plaziert, um durch die gleichmäßige Drehung eine möglichst homogene Aufnahme des ganzen Texturpräparates zu bekommen.

Für die Elementarzusammensetzung des Bentonits wurde eine Röntgenfluoreszenzanalyse am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn durchgeführt, mit der dann eine Formelabschätzung für den Montmorillonit vorgenommen werden konnte. Bei der Röntgenfluoreszenz wird die Emission charakteristischer Röntgenquanten durch die Einstrahlung eines breiten Bremsstrahlungsspektrums angeregt. Die charakteristische Röntgenstrahlung der einzelnen Elemente wird zu deren quantitativer Identifizierung genutzt (Kleber et al. 1990, Kohlrausch 1985).

4.2.2. BESTIMMUNG DER SMEKTITART

Die röntgenographische Bestimmung des Abstandes der Schichten in Smektiten ermöglicht Aussagen über die Art der Zwischenschichtkationen. Eine gezielte Änderung des Schichtabstandes ermöglicht dagegen die Identifizierung der Smektitart. Nachweismethoden für den Montmorillonit als Smektitanteil im Bentonit und zur Unterscheidung vom Vermiculit sind Quellungen mit Ethylenglykol und Glycerin sowie der Greene-Kelly-Test als ein spezifischer Nachweis für den Montmorillonit.

Röntgenographische Messungen der Texturpräparate der verwendeten Tone wurden ab dem Frühsommer 1998 durchgeführt. Die Zuordnung der einzelnen Reflexe der Mineralphasen wurde mit Hilfe des Geological Survey of Indiana Occasional Paper 21 vorgenommen (Chen 1977). Die Auswertung der Röntgendiagramme erfolgte mit dem Programm Winfit! 1.2.1 von S. Krumm, Universität Erlangen. Die Indizierung der Basisreflexe des Montmorillonits

gelang mit Hilfe der Angaben aus Moore & Reynolds (1989), Jasmund & Lagaly (1993) und Brindley & Brown (1980).

4.2.2.1. GREENE-KELLY-TEST

Dieser Test wird angewandt, um den Montmorillonit von anderen Smektitarten (Beidellit, Nontronit und Saponit) zu unterscheiden (Brown 1961, Moore & Reynolds 1989). Dazu werden die ursprünglichen Zwischenschichtkationen durch Lithiumkationen ausgetauscht und anschließend die Tonprobe bei über 200°C im Ofen über Nacht ausgeheizt. Im Falle des Beidellits stellt sich nach dem Abkühlen der ursprüngliche Zwischenschichtabstand wieder ein, während im Montmorillonit beim Erhitzen die Lithium-Kationen in die silikatische Schicht fest eingebaut werden, so daß nach dem Abkühlen keine (001) Reflexe im Röntgenbild mehr beobachtet werden können. Die silikatischen Schichten stoßen nun ohne die Zwischenschicht direkt aufeinander. Ein Quellen mit Ethylenglykol oder Glycerin ist nun auch nicht mehr möglich.

Für diese Bestimmungsmethode wurde 1 g Bentonit dreimal mit einer 1 molaren Lösung LiCl geschüttelt. Jedem Schüttelversuch schlossen sich 3 Waschvorgänge mit destilliertem Wasser an, um die Calcium-Kationen quantitativ aus dem Gemisch zu entfernen. Danach wurde ein Texturpräparat hergestellt, im lufttrockenem Zustand gemessen, und danach 14 Stunden lang bei 240°C ausgeheizt. Nachdem das Präparat 1 Tag lang zum Luftfeuchtigkeitsausgleich bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, konnte es nochmals zur Identifizierung der Smektitart untersucht werden.

4.2.2.2. QUELLVERHALTEN MIT ETHYLENGLYKOL

Diese Identifizierungsmethode beruht auf der Bildung eines Montmorillonit-Ethylenglykol-Komplexes mit der charakteristischen Aufweitung der mineralischen Schicht auf 16,9-17,1 Å, je nach der Schichtladung der Montmorillonitart (MacKenzie 1948, Brown 1961, Brindley & Brown 1980, Moore & Reynolds 1989). Hierzu wurden getrocknete Texturpräparate in einem Einmachglas auf einen Probenträger gegeben. Im Einmachglas befanden sich einige ml Ethylenglykol. Das verschlossene Glasgefäß wurde bei etwa 50°C über Nacht in einen Ofen gestellt. Die Messung erfolgte am nächsten Tag.

4.2.2.3. QUELLVERHALTEN MIT GLYCERIN

Auch mit dieser Methode bildet sich ein spezieller Komplex, dessen Zwischenschichtabstand meist zwischen 17,7 und 17,9 Å beträgt (Brown 1961, Jasmund & Lagaly 1993). Für diese Versuche wurde 1g Bentonit mit einer wässrigen Glycerin-Lösung in einem verschlossenem Glasgefäß geschüttelt. Das Gemisch wurde über Nacht stehengelassen, bevor am nächsten Tag die Texturpräparate hergestellt werden konnten.

4.2.2.4. QUELLVERHALTEN MIT ANORGANISCHEN KATIONEN

Um den Ca-Montmorillonit auf sein Quellverhalten mit anderen Kationen hin zu untersuchen, wurde Ikomont mit einer wässrigen Lösung verschiedener Salze geschüttelt. Hierzu wurden 1 molare Lösungen an Magnesiumchlorid ($MgCl_2$), Natriumchlorid (NaCl), Kaliumchlorid (KCl) und Lithiumchlorid (LiCl) hergestellt. Jeweils 3 g Ikomont CA wurden dann mit 50 ml der jeweiligen Salzlösung über Nacht geschüttelt. Nach dem Absetzen der Festphase wurde die wässrige Salzlösung abdekantiert und die Festphase dreimal mit etwa 100 ml destilliertem Wasser gewaschen um die in der Festphase verbliebenen Salze herauszulösen. Solche oder ähnliche Verfahren nutzten Greene-Kelly (1955b), Haderlein et al. (1996), Heydemann & Brindley (1968) und Isaacson & Sawney (1983). Dieser Prozeß wurde für jedes Kation noch zweimal wiederholt, um die Zwischenschichten des Montmorillonits möglichst quantitativ mit dem jeweiligen Kation zu sättigen. Nach jedem Austauschvorgang wurden Texturpräparate für die röntgenographische Analyse vorbereitet.

4.2.2.5. QUELLVERHALTEN MIT ORGANISCHEN KATIONEN UND ALKOHOLEN

Das Quellverhalten des Bentonits mit organischen Quellmitteln wurde nur für die aus dem Bentonit abgetrennte 1µm Fraktion durchgeführt. Als organisches Kation fungierte Trimethyldodecylammonium (Fa. Merck, 98%) aus einer 0,5 molaren Bromid-Lösung. Quartäre Alkylammoniumsalze werden vor allem für praktische Anwendungen von organophilen Bentoniten eingesetzt (Jasmund & Lagaly 1993). Eine wässrige Suspension des Bentonits wurde zweimal mit wenigen ml der Trimethylammoniumbromid Lösung versetzt und häufiger geschüttelt. Nach jedem Kationen Austauschvorgang wurde die feste Phase abzentrifugiert und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Zum Schluß konnte ein Texturpräparat des Trimethylammonium-Montmorillonit-Komplexes hergestellt werden.

Die übrige Ammonium-Bentonitphase wurde mit einer 0,5 molaren ethanolischen Lösung von Dodekanol (Fa. Merck, 96%) versetzt und über Nacht geschüttelt. Mit diesen Versuchen sollte einmal die Quellfähigkeit mit organischen Materialien sowie die maximale Quellfähigkeit des nun hydrophoben Smektits überprüft werden.

4.2.2.6. QUELLVERHALTEN MIT PHTHALATEN UND PAK

Um Aussagen über die Quellung des Montmorillonits mit Phthalaten und PAK machen zu können, wurden unabhängig von den kinetischen Untersuchungen Adsorptionsversuche mit den verwendeten Chemikalien durchgeführt. Konstante Mengen Bentonit (2 g) wurden mit steigenden Konzentrationen DBP, DEHP und ausgewählter PAK in 80 ml Wasser 20 Stunden lang geschüttelt. Danach sind Texturpräparate angefertigt und gemessen worden.

Da das adsorbierte Wasser und das austauschbare Kation den Schichtabstand des untersuchten Ca-Montmorillonits bei etwa 15,3 Å konstant halten, ist es nicht möglich eine Quellung im röntgenographischen Bild festzustellen, wenn die Zugaben an organischer Substanz in der Probelösung gering sind, das heißt, wenn sich keine organische Doppelschicht in der mineralischen Schicht ausbildet. Die sichtbare Verschiebung des $d(001)$ Reflexes von Montmorillonit bei der Quellung mit Ethylenglykol auf etwa 17 Å kommt durch die Bildung eines Ethylenglykol-Montmorillonit-Komplexes mit einer Ethylenglykol Doppelschicht in der mineralischen Zwischenschicht (Bradley 1945, Reynolds 1965) zustande.

Es ist jedoch durchaus zulässig, schon mit Chemikalien belegte Oberflächen auszuheizen, um den Einfluß des Zwischenschichtwassers zu minimieren und den Einfluß der organischen Moleküle auf den Schichtabstand zu untersuchen. Dies ist jedoch nur mit Substanzen möglich, die einen hohen Siedepunkt besitzen (Brindley & Rustom 1958, Hoffmann & Brindley 1960). Montmorillonit ist kurzzeitig bis zu 430°C temperaturbeständig (Greene-Kelly 1955b). Durch Ausheizen bei 200-250°C für 6 Stunden kann er vom Zwischenschichtwasser befreit werden, ohne daß es zu irreversiblen Veränderungen der Mineralphase kommt. Nach Ausheizen bei 110°C verringert sich z. B. der Schichtabstand von Ethylenglykol-Montmorillonit von 16,9 auf 15,6 Å (Hoffmann & Brindley 1960). Um auch eine einfache molekulare Belegung der Zwischenschicht mit DBP, DEHP und den PAK im Röntgenbild sichtbar zu machen, wurden Proben mit steigenden Konzentrationen der Substanzen mit 2 g Bentonit in 80 ml Wasser 20 h lang geschüttelt. Danach wurden Texturpräparate hergestellt und gemessen, wonach sie 16 Stunden lang bei 180°C ausgeheizt wurden. Anschließend mußten die Präparate sofort gemessen werden, um das erneute Eindringen des Wassers in die Zwischenschicht auf ein Minimum zu reduzieren. Um Vergleichswerte zu haben, wurden auch mit Glycerin und Ethylenglykol solche Schüttelreihen angefertigt und nach gleichen Bedingungen untersucht. Man kann bei dem Verfahren zwar nicht davon ausgehen, daß das gesamte Schichtwasser bei diesen

Versuchsbedingungen verdrängt wird. Jedoch kann durch Beibehaltung der Methodenbedingungen zumindest ein Vergleich unter den Proben vorgenommen werden.

4.2.3. OBERFLÄCHENBESTIMMUNG

Für die Oberflächenbestimmung von Smektiten eignen sich Substanzen, die gleichmäßig alle Oberflächen belegen wie z. B. Ethylenglykol (Dyal & Hendricks 1950) oder der daraus abgeleitete, Ethylenglykolmonoethylether (EGME, Theng 1974, Carter et al. 1986, Quirk & Murray 1999), der einen niedrigeren Siedepunkt hat und somit schnellere Analysen erlaubt. Die von Carter et al. (1986) angegebene Methode zur Berechnung der Oberfläche mit EGME wurde leicht modifiziert. Es wurden die Oberflächen des Bentonits sowie der daraus abgetrennten 1 µm Fraktion berechnet. Zu diesem Zweck ist 1 g des Probenmaterials mit 15%iger H₂O₂ Lösung 48 Stunden lang bei 70°C im Sandbad erhitzt worden. Zur Trocknung wurden die Proben 2 Tage lang im Exsikkator über P₂O₅ aufbewahrt. Danach konnte eine abgewogene Menge des Bentonits direkt im Wägegläschen mit EGME bis zur überstehenden Feuchte versetzt werden. Die Proben wurden so im Exsikkator über CaCl₂ bei einem Unterdruck von 0,8 bar bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Mit der resultierenden Gewichtszunahme der Proben konnte die Menge des vom Bentonit aufgenommenen EGME ermittelt werden, woraus die Oberfläche (m²/g) der Probe mit der Formel $A = W_a / (W_s \cdot 0,000286)$ berechnet werden konnte. Dabei sind A = Spezifische Oberfläche in m²/g, W_a = Auswaage von EGME in der Probe, W_s = Auswaage der P₂O₅ getrockneten Probe in g und 0,000286 = Umrechnungsfaktor zur Belegung von 1 m² Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht EGME (Carter et al. 1986).

4.2.4. KORNTRENNUNG

Zur Anreicherung der feinkörnigeren Kornfraktionen (1 und 2 µm Fraktionen) des Bentonits wurde ein Sedimentationsverfahren ausgewählt, das die Korntrennung des Feinbodens ermöglicht (DIN 18123). Hierbei wurde vereinfacht nach der Pipettmethode von Köhn und Köttgen gearbeitet. Grundlage ist das Sedimentationsgesetz von Stokes:
 $h/t = (d^2 \cdot (D_1 - D_2 \cdot g)) / 18 \eta$. Dabei sind h = Falltiefe, t = Zeit, d = Korndurchmesser, D₁ = Dichte des Korns, D₂ = Dichte der Sedimentationsflüssigkeit, g = Fallbeschleunigung, η = dynamische Viskosität der Sedimentationsflüssigkeit (Ferreiro Mählmann & Petschick 1989). Da der verwendete pulverförmige Bentonit größtenteils Tonminerale und nur Spuren anderer Komponenten enthielt, wurde auf eine Vorbehandlung (Mahlen, Beseitigen der Huminstoffe, Lösung der Kittsubstanzen durch Dispersion) verzichtet. Etwa 10 g des Bentonits wurden in

einem Sedimentationszylinder mit 1 L destilliertem Wasser geschüttelt. Nach Ablauf der jeweils berechneten Sedimentationszeit wurden die obersten 5 cm der wässrigen Phase mit der gewünschten Korngröße abpipettiert. Der Bentonit wurde so in die Kornfraktionen $\leq 63 \mu\text{m}$, $\leq 20 \mu\text{m}$, $\leq 6,3 \mu\text{m}$, $\leq 2 \mu\text{m}$ und $\leq 1 \mu\text{m}$ getrennt.

4.3. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die kinetischen Untersuchungen einer Versuchsreihe wurden in drei Teilabschnitte unterteilt d.h., mit jedem Probenansatz wurden Adsorptions-, Desorptions- und Austauschkinetik-Versuche in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt. Die Versuche wurden als Schüttelexperimente im Überkopfmischer in Anlehnung an in der Literatur beschriebene Batch-Experimente durchgeführt (Gamble et al. 1986, Harmon & Roberts 1994, Pignatello & Xing 1996, Bucheli & Gustafsson 2000, Chefetz et al. 2000). Batch-Experimente garantieren durch fortwährendes Schütteln (über Kopf, horizontal oder vertikal) eine sehr gute Durchmischung der angesetzten Phasen-Mischung im Gegensatz zu Säulenexperimenten. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt viel schneller, was für die Durchführung ganzer Schüttelreihen eminent wichtig ist.

Das *Bearbeitungsschema 4.1.* (S. 62) zeigt eine Übersicht über den Bearbeitungsweg der Phthalat-Proben, *Schema 4.2.* (S. 62) den der PAK-Proben. Die Durchführung der drei Arbeitsschritte (Adsorption, Desorption und Austausch) für eine Probe dauerte insgesamt 7 Tage, insgesamt konnten bis zu 8 Proben nebeneinander bearbeitet werden. Da eine Probe nach jedem Schüttelversuch jeweils mit neuem, destilliertem Wasser versetzt wurde und an die Festphasen adsorbierte Chemikalien dem biologischen Abbau entzogen waren, wurde auf den Einsatz von Sterilisatoren (Metallazide o. ä.) verzichtet. Durch die Verwendung von Braunglasflaschen wurde die Photooxidation vor allem der Phthalate im Versuchsmedium minimiert. Die genauen Mengenangaben der eingesetzten und extrahierten Chemikalien für alle Proben befinden sich im Tabellenanhang (**Kap. 7**). Als Festphasen dienten bei Phthalatschüttelreihen Bentonit, Quarzsand und Gemische der beiden Stoffe, bei PAK-Schüttelreihen Bentonit und Seesand.

4.3.1. LEERANSÄTZE

Parallel zu diesen Versuchsreihen sind auch Leeransätze bearbeitet worden, um die Wiederfindungsraten der Phthalate und PAK aus dem Wasser zu bestimmen. Hierzu wurden Wasserproben ohne feste Phase mit DBP, DEHP und den PAK versetzt. Die zu den Proben

Schema 4.1. Übersicht zur Bearbeitung der Phthalatproben. Abkürzungen: B = Bentonit;
Q = Quarzsand; VR = Versuchsreihe;

VR 1	VR 2	VR 3	VR 4	VR 5
20 Versuchsansätze	4 Versuchsansätze	23 Versuchsansätze	4 Versuchsansätze	8 Versuchsansätze
Einwaagen an 1:1 Phthalatgemisch: 50 – 800 µg Proben 1 – 20	Einwaagen: 0,8 – 50 mg Proben 21 – 24	Einwaagen: 15 – 100 mg Proben 25 – 47	Einwaagen: 336 – 360 mg Proben 48 – 51	Einwaagen: 339 – 400 mg Proben 52 – 63
Festphasen: Pr. 1-5: 100 g Q Pr. 6-10: 95 g Q + 5 g B Pr. 11-15: 80 g Q + 20 g B Pr. 16-20: 50 g Q + 50 g B	Festphasen: 5 g B	Festphasen: Pr. 25-43: 10 g Q + 3 g B Pr. 44-47: 10 g Q	Festphasen: 1 g B	Festphasen: Pr. 52 – 55: 5 g Q + 1 g B Pr. 56 – 63: 5 g B

Schema 4.2. Übersicht zur Bearbeitung der PAK-Proben. Abkürzungen: B = Bentonit;
S = Seesand;

VERSUCHSREIHE 1	VERSUCHSREIHE 2	VERSUCHSREIHE 3	VERSUCHSREIHE 4
8 Versuchsansätze mit jeweils 5 PAK Einwaage: 11-25 mg Proben 1-8: Naphthalin Proben 17-24: Acenaphthen Proben 25-32: Fuoren Proben 33-40: Phenanthren Proben 41-48: Fluoranthren	8 Versuchsansätze mit Naphthalin Einwaage: 50 und 100 mg Proben 9-16	8 Versuchsansätze mit Phenanthren , Einwaage: 25 und 50 mg Proben 49-56	8 Versuchsansätze mit Fuoren und Phenanthren , Einwaage: 25 und 35 mg Proben 57-64: Fuoren Proben 65-72: Phenanthren
Festphasen: 12 g B	Festphasen: 12 g B	Festphasen: 12 g B	Festphasen: 12 g S (Proben 57-60 und Proben 65-68) 12 g B (Proben 61-64 und Proben 69-72)

hinzu gegebene Wassermenge betrug 400 ml, die eingesetzten Mengen der Phthalate lagen zwischen 0,1 und etwa 32 mg, die der PAK zwischen etwa 1,5 und 10 mg je Probe. Die Versuchsansätze wurden analog der kinetischen Versuchsreihen (**Kap. 4.3.2.** und **4.3.3.**) 20 Stunden lang im Überkopfmischer Reax 20 (Fa. Heidolph Elektro GmbH & Co KG) geschüttelt und mit organischen Lösemitteln (Phthalate mit 20 ml Dichlormethan und 60 ml Hexan, PAK mit 60 ml Dichlormethan und 20 ml Hexan) extrahiert. Um Adsorption an den Glasoberflächen zu minimieren, wurden diese auch mit etwas Lösemittel abgespült. Anschließend wurden die gesammelten organischen Extrakte mit einem Quantifizierungsstandard (Squalan) versehen und gaschromatographisch analysiert.

4.3.2. PHTHALATE

4.3.2.1. ADSORPTION

Für die Adsorptionsexperimente wurden bei **Proben 1 bis 20** 500 ml Wasser in einer 1L Schliff-Glasflasche mit einem 1:1 Gemisch aus DBP und DEHP in fünf verschiedenen Konzentrationen versetzt (800, 400, 200, 100 und 50 µg). Da die Mengen der Phthalate sehr niedrig waren, wurde eine Hexan-Lösung angefertigt mit 1 mg DBP und 1 mg DEHP pro 1 ml Hexan aus der die benötigten Phthalatmengen entnommen werden konnten. Bei Proben mit größeren Konzentrationen wurden die Phthalate direkt eingewogen. Danach wurde das jeweilige Quarzsand bzw. Quarzsand/Bentonit-Gemisch in die Glasflasche eingefüllt. Die Mischungsverhältnisse von Quarzsand:Ton waren 100:0, 95:5, 80:20 und 50:50 mit insgesamt 100 g Festmaterial. Jede Festphasenmischung wurde jeweils mit den fünf Konzentrationen an Phthalaten versetzt. Danach wurden die Proben in einem Überkopfmischer 20 Stunden lang bis zum Gleichgewichtszustand geschüttelt. Das Gleichgewicht stellt sich bei Adsorption an Tonminerale schnell ein, teilweise schon nach wenigen Stunden (Greene-Kelly 1955b). Die Proben wurden dann 90 Minuten bei 3500 Umdrehungen/Minute zentrifugiert (Megafuge 1.0R, Heraeus Instruments GmbH). Die zentrifugierte wässrige Lösung wurde abdekantiert, die feste Phase wurde für die Desorptionsexperimente weiterverwendet. Die wässrige Lösung der Sand/Bentonit-Gemische zeigte eine leicht gelbliche Färbung, woraus zu schließen war, daß die kleinsten Tonpartikel nach dem Zentrifugieren in der wässrigen Lösung verblieben. Auch eine längere Zentrifugierzeit (150 Minuten) brachte keine bessere Phasentrennung. Die wässrigen Lösungen wurden in Scheidetrichtern einmal mit 20 ml Dichlormethan dreimal mit jeweils 20 ml Hexan extrahiert. Zur Vermeidung von Adsorption der Chemikalien an den Glasoberflächen wurden die Glasgefäße mit etwas Lösemittel abgespült. Die Extrakte wurden

vereinigt, mit einem internen Quantifizierungsstandard (Squalan) versehen und gaschromatographisch zur Ermittlung der nicht adsorbierten Mengen an organischen Inhaltsstoffen analysiert.

Im Verlauf der Versuchsreihen wurde röntgenographisch festgestellt, daß die Aufnahmekapazität der Festphasen und vor allem des Bentonits für die verwendeten organischen Stoffe weit größer war als zunächst vermutet. Es stellte sich heraus, daß der quellfähige Anteil des Bentonits (Montmorillonit) erst ab einer zur Adsorption angebotenen Menge von 30 mg DBP/g Bentonit eine röntgenographisch sichtbare Quellung zeigte. Infolgedessen wurden in weiteren Experimenten die Mengen der Phthalate erhöht, die Mengen der Sand/Ton Gemische verkleinert, und das Wasservolumen auf 250 ml reduziert. Auch wurden Experimente mit reinen Tonproben durchgeführt, um den Quarzsandeinfluß auf die kinetischen Untersuchungen zu eliminieren (**Proben 21-63**, *Schema 1*, S. 62).

Proben 21-24 wurden mit jeweils 5 g Bentonit und vier unterschiedlichen Mengen eines 1:1 Gemisches von DBP und DEHP (0,83-50,82 mg) versetzt. Die Konzentrationsspannweite wurde bewußt recht weit gewählt, da ermittelt werden sollte, ab welcher Konzentration es zu Austauschprozessen nach dem Austauschexperiment kommt. In den **Proben 25-43** wurden 10 g Quarzsand und 3 g Bentonit als Festphase genutzt, in **Proben 44-47** 10 g Quarzsand allein. Die Konzentrationen des Phthalatgemisches lagen zwischen 15 und 100 mg. Für **Proben 48-63** wurde die Menge der Festphase nochmals auf 1-6 g verkleinert, während die Zugabe des Phthalatgemisches auf etwa 340-400 mg vergrößert wurde (siehe *Schema 4.1.*, S.62). Da Phthalate schlecht wasserlöslich sind (DBP etwa 11 mg/Liter, DEHP etwa 45 µg/Liter, Kördel & Müller 1995), bildeten sich organische Tröpfchen im Wasser bei der Verwendung größerer Mengen dieser Substanzen. Beim Schüttelversuch selbst entstand jedoch eine homogene Mischung der Stoffe, woraus ein starker direkter Kontakt der Phthalate mit der Oberfläche des Smektits impliziert werden konnte.

4.3.2.2. DESORPTION

Zur Untersuchung der Desorptionskinetik der mit Phthalaten beladenen Sand/Bentonit-Gemische und Bentonit-Proben wurden alle Proben nach dem Adsorptionsschritt viermal jeweils 20 Stunden lang mit 500 ml (**Proben 1-20**) bzw. 250 ml Wasser (**Proben 21-63**) im Überkopfmischer geschüttelt. Die Abtrennung der wässrigen von der Festphase erfolgt wieder mittels einer 90-minütigen Zentrifugation. Die Quantifizierung der desorbierten organischen Komponenten aus den Sand/Bentonit- und Bentonitphasen mittels GC erfolgte nach ihrer Extraktion, wie schon im Adsorptionsschritt beschrieben. Mit den ermittelten desorbierten Mengen an Phthalaten wurden Desorptionsisothermen aufgestellt. Damit wurde auch das Erreichen des Gleichgewichtszustands der Desorption angezeigt.

4.3.2.3. AUSTAUSCH

In diesem Teilversuch sollte festgestellt werden, inwieweit biogene Tenside auf die Remobilisierung von Umweltchemikalien aus quellfähigen Tonen Einfluß nehmen. Die Austausch-Experimente wurden im Anschluß an die Desorptionsuntersuchungen mit den verbliebenen Festphasen aller Proben durchgeführt. Die Sand/Bentonit- bzw. Bentonitproben wurden dazu mit wässrigen Lösungen eines Gemisches aus langkettigen Säuren oder langkettigen Alkoholen geschüttelt.

Bei den langkettigen Säuren und Alkoholen handelt es sich um wasserunlösliche Feststoffe. Die Partikel dieser Stoffe sind zu groß, um in die Zwischenschicht des Montmorillonits einzudringen. Durch eine alkalische Verseifung können diese Stoffe jedoch in eine anionische und somit im Wasser lösliche Form gebracht werden. Die Verseifung wurde mit einer methanolischen Kalium- oder Natriumhydroxidlösung bei etwa 95°C durchgeführt. Die verwendeten Mengen zur Herstellung der Lösungen waren: 95 ml Methanol, 5 ml Wasser und 5,7 g Kaliumhydroxid oder 4,1 g Natriumhydroxid. Die Lösung mit den eingewogenen Mengen an Säuren oder Alkoholen wurde etwa 3 Stunden lang in mit Aluminium-Bördelkappen fest verschlossenen 2 ml Probengläschen erwärmt. Die seifige Lösung wurde danach in 100 ml Wasser aufgenommen und zur besseren Wasserlöslichkeit kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Auch mit einer methanolischen Natriumhydroxid-Lösung ließen sich die langkettigen Verbindungen in wasserlösliche Moleküle überführen und konnten so als Natrium-Salze in den Austauschprozessen eingesetzt werden.

Die Darstellung der Alkoholate wurde auf demselben Weg vorgenommen wie die der Säure-Anionen. Aufwendige Darstellungen mit metallischem Natrium oder Metallamiden (z.B. NaNH_2), die zu quantitativen Reaktionsumsätzen führen (Organikum 1990, Vollhardt 1990) wurden nicht vorgenommen. Der technische Aufwand zur Durchführung dieser Reaktionen wäre unverhältnismäßig hoch gewesen. Die Herstellung der Alkoholate auf dem für die Untersuchungen ausgewählten Weg führt zu keinen gleichwertigen quantitativen Umsätzen. Die Ausbeuten an Alkoholat bei äquimolaren Zugaben der Edukte liegen jedoch bei 50% (Vollhardt, 1990), durch Zugabe eines Überschusses an KOH bzw. NaOH verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht weiter auf die Seite der Produkte. Diese Ausbeuten erschienen zunächst befriedigend, trotzdem wurde im Verlauf der Untersuchungen auf die langkettigen Alkohole verzichtet, da sich die Durchführung der Experimente mit verseiften Säuren als wesentlich leichter erwies.

Die wässrigen, verseiften Proben wurden den aus den Desorptionsversuchen verbliebenen Festphasen zugefügt, mit Wasser auf das entsprechende Volumen aufgefüllt und wiederum 20 Stunden lang geschüttelt. Nach der Überprüfung des pH-Wertes wurden die Proben wie nach der Adsorption und Desorption behandelt.

Besondere Aufmerksamkeit beim Verseifungsvorgang mit Kaliumhydroxid mußte dem Ionenaustausch geschenkt werden. Kaliumionen können den Schichtabstand des

Montmorillonits nach Austauschreaktionen gegen ursprüngliche Ionen bis auf 11 Å zusammenziehen. Der Einbau von Kaliumionen in die Zwischenschicht ist irreversibel, im Gegensatz zu anderen Ionen wie z. B. Calcium, das in der Zwischenschicht immer reversibel eingebaut wird (Gaultier & Mamy 1979, Jasmund & Lagaly 1993). Der Einbau von organischen Molekülen in die mineralische Zwischenschicht könnte also durch fixierte Kaliumionen und der damit zusammenhängenden Schichtkontraktion wesentlich gestört werden. Um das Verhalten der Zwischenschicht bei der Quellung mit verseiften organischen Säuren zu überprüfen, wurde jeweils 1 g Bentonit mit einer 0,1 molaren Kaliumchlorid-Lösung und mit den Konzentrationen von 1, 10, 20, 30 und 40 mg an kaliumverseiften langkettigen Carbonsäuren geschüttelt. Danach wurden Texturpräparate der Proben zur röntgenographischen Überprüfung des Zwischenschichtabstandes hergestellt.

4.3.3. PAK

Die kinetischen Untersuchungen mit PAK-Proben wurden in analoger Weise zu den Phthalaten bearbeitet. Dem Adsorptionsschritt schlossen sich vier Desorptionsschritte an. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands sind im letzten Schritt biogene Tenside zur Festphase hinzugegeben worden. Als Festphasen dienten wiederum jeweils 12 g Bentonit oder 12 g mit Dichlormethan vorextrahierter Seesand. Jede Probe wurde mit 400 ml Wasser versetzt. Die zu adsorbierenden PAK wurden in den Konzentrationen von etwa 10 bis 100 mg abgewogen und in die Bentonit-Suspension hinzugegeben. Da es sich bei den PAK um schwer wasserlösliche Feststoffe handelt, war anzunehmen, daß die flockenartigen PAK Partikel relativ wenig Kontakt zur Bentonitoberfläche haben würden. Deshalb wurde bei weiteren Experimenten für die Adsorption Aceton als Lösungsvermittler für die Schüttelversuche hinzugegeben. Die abgewogenen PAK Mengen sind in 50 ml Aceton gelöst worden und anschließend zur Festphase mit 350 ml Wasser hinzugegeben worden. Es war davon auszugehen, daß Aceton als leichtflüchtige Substanz nicht in die Zwischenschichten eindringt, da es im Gegensatz zu größeren organischen Molekülen das adsorbierte Zwischenschichtwasser nicht verdrängen kann (Johnston 1996). Für die Verwendung von Aceton sprechen auch Feststellungen von Greene-Kelly (1955b) die besagen, daß bei einer geringen Polarität des Lösungsmittels auch nicht mit dessen Interkalation gerechnet werden kann. Die Desorption des Acetons sollte relativ schnell von den mineralischen Oberflächen erfolgen, so daß die kinetischen Reihenversuche nur in der Anfangsphase geringfügig gestört werden konnten. Aus der Literatur sind Arbeiten bekannt, bei denen Methanol zur besseren Löslichkeit von PAK im Wasser verwendet wurde (Backhus & Gschwend 1990). Die Extraktion der in der wässrigen Phase verbliebenen PAK nach jedem Schüttelversuch erfolgte dreimal mit jeweils 20 ml Dichlormethan und danach mit 20 ml Hexan. *Schema 4.2.* (Seite

62) gibt eine Übersicht über die bearbeiteten PAK-Proben.

4.3.4. VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN

Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten der Sorption K der Adsorptionsversuche wurden mit der Formel

$$K = q/C$$

berechnet. Dabei gibt q den Massenanteil der an der Festphase adsorbierten Chemikalie in [$\mu\text{g}/\text{kg}$] an und C ist die Gleichgewichtskonzentration der Lösung [$\mu\text{g}/\text{L}$] (Sullivan et al. 1982,

Karapanagioti et al. 2000). Werte für K geben also das Größenverhältnis zwischen sorbiertem und nichtsorbiertem Anteil einer Chemikalie im System Festphase-Lösung an. Der Verteilungskoeffizient wird meist in der logarithmischen Form angegeben ($\log K$). Da q und C auf kg (als Masse der Festphase) und L (das Volumen des Lösemittels) genormt sind, lassen sich mit Hilfe der Verteilungskoeffizienten leicht Unterschiede der Sorptionsfähigkeit von verschiedenen Chemikalien an unterschiedliche Bodentypen feststellen. Nicht berücksichtigt wurde für die Berechnungen der Faktor für den Kohlenstoff-Gehalt der Festphase. Dieser ist wichtig bei Berechnungen der K -Werte mit heterogenen Boden- oder Sedimentproben mit unterschiedlich hohem Kohlenstoff-Gehalt. Bei den Experimenten wurden jedoch nur homogene Bentonit- oder Sandphasen oder die Mischungen dieser beiden Festphasen verwendet. Für die Phthalate wurden die K -Werte für alle Adsorptionsversuche bestimmt, bei den PAK nur für Phenanthren und Fluoren der dritten und vierten Versuchsreihe, in der Aceton zum Lösen der PAK verwendet wurde. Bei anderen Proben war es aufgrund der schon erwähnten Verschleppungen der PAK-Flocken nicht möglich, genaue Konzentrationsangaben der Lösungen zu bestimmen.

4.4. GASCHROMATOGRAPHIE

Gaschromatographische (GC) Methoden eignen sich besonders für die Quantifizierung von vielen organischen Chemikalien. Für die PAK- und Phthalat-Analytik gehört die GC zu den Standard Bestimmungsmethoden (Giger & Schaffner 1977, Püttmann 1987, Ritsema et al. 1989, Wang et al. 1997).

Die GC-Analysen sind mit dem Gerät 3800 GC der Firma Varian Chromatography Systems durchgeführt worden. Das Gerät verfügt über einen Autosampler 8200 CX. GC und Autosampler wurden mit dem Software Programm „Star“ der Fa. Varian gesteuert. Bei der verwendeten chromatographischen Trennsäule handelt es sich um eine FS-SE-54-CB Kapillarsäule (Fa. Chromatographie-Service GmbH). Ihre Länge beträgt 30 m, der Innendurchmesser 0,25 mm, der Außendurchmesser 0,38 mm und die Filmdicke (schwach polar) 0,27 µm. Als Trägergas dient Wasserstoff mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml pro Minute, die Brenngase für den Flammenionisations-Detektor (FID) waren gereinigte Luft und Wasserstoff. Als Make-Up-Gas am FID diente Stickstoff.

Mit dem Varian GC ist es möglich, größere Probenmengen direkt zu analysieren. Mit Hilfe einer Large-Volume-Injektionsmethode kann ein Volumen von bis zu 90 µl auf die Trennsäule injiziert werden. Da die extrahierten Konzentrationen der Phthalate in den ersten vier Versuchsreihen teilweise im Nanogramm-Bereich lagen, wurde eine solche Methode verwendet, um die Quantifizierung der organischen Stoffe zu erleichtern. Das Einspritzvolumen betrug bis zu 10 µl. Die Säulenofen- und Injektortemperatur betragen zur Zeit der Injektion 66°C, das Splitventil war offen (Splitverhältnis 1:20). Die Probe wurde langsam in den Injektor eingespritzt. Dies diente primär der Abtrennung des Lösemittels von den zu analysierenden Stoffen im Injektor und schützte die Säule vor Überladung mit Lösemittel (langsame Verdampfung bei niedriger Temperatur). Nach 1 Minute wurde der Injektor sehr schnell auf 300°C erhitzt und das Splitventil geschlossen. Die im Injektor verbliebenen Stoffe gelangten nun auf die Trennsäule. Nach 4 Minuten begann das Ofenprogramm mit dem Aufheizen der Säule (auf 300°C mit der Rate von 8°C pro Minute), und das Splitventil wurde zur Entlastung der Trennsäule wieder geöffnet. Dieses GC-Programm wurde für alle weiteren Quantifizierungen beibehalten, jedoch mit verminderten Einspritzvolumina bei größeren Phthalatkonzentrationen. Die Anfangstemperatur von Injektor und Säulenofen wurde bei der PAK-Analytik aufgrund ihrer größeren Flüchtigkeit auf 40°C eingestellt.

4.5. KOHLENSTOFF-BESTIMMUNGEN

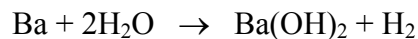
Da davon auszugehen war, daß die Quellung am Montmorillonit mit den vorgesehenen organischen Substanzen röntgenographisch nur in Fällen der Schichtaufweitung nachweisbar sein würde, wurden zusätzlich Kohlenstoff-Messungen durchgeführt. Damit konnten unabhängig von den röntgenographischen Messungen Aussagen zur Aufnahmefähigkeit von organischen Substanzen des Bentonits gemacht werden.

Der Kohlenstoff-Gehalt der Proben wurde in zwei Schritten bestimmt: Zuerst wurde der Gesamtkohlenstoff-Gehalt der jeweiligen Probe ermittelt, danach wurde für jede Probe der anorganische Kohlenstoff-Gehalt gemessen.

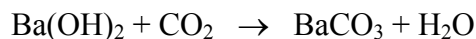
4.5.1. GESAMTKOHLNSTOFF-GEHALT

Die Messungen des Gesamtkohlenstoff-Gehalts der Bentonit-Proben erfolgten mit dem Coulomat 702 (Fa. Ströhlein Instruments). Das Prinzip der Messung beruhte auf einer coulometrischen Titration mit elektrometrischer Endpunkterkennung.

Zur Bestimmung des Kohlenstoff-Gehalts wurden Proben genutzt, die schon für die röntgenographischen Messungen vorbereitet worden waren. Vor den Messungen wurden die Proben unter milden Bedingungen vorgetrocknet (über Nacht bei 40°C im Trockenofen, Einwaagen zwischen 50 und 120 mg). Die Proben brachte man in einem Keramikschieffchen in ein Verbrennungsrohr, dessen Temperatur von einem Röhrenofen konstant bei 1200°C gehalten wurde. Das durch die hohe Temperatur aus der Probe ausgetriebene CO₂-Gas wurde mit einem Sauerstoffstrom in ein thermostatisiertes Absorptionsgefäß eingeleitet. Der Sauerstoff dient dazu, den organischen Kohlenstoff-Gehalt vollständig in CO₂ zu überführen. Im Absorptionsgefäß wird durch das Einleiten von CO₂ die an einer Kathode erzeugte Gleichgewichtsreaktion



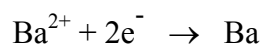
durch die Fällung von Bariumcarbonat gestört:



Die dabei auftretende Potentialänderung wird mit einer pH-Elektrode gemessen. An der Anode wird das Bariumcarbonat mit Perchlorsäure in Bariumperchlorat übergeführt, wodurch das eingeleitete CO₂ das System wieder verläßt:



Durch elektrochemische Zerlegung des Bariumperchlorats an der Kathode gewinnt man wieder Barium zurück:



Die Kohlenstoff-Gehalte der mit PAK beladenen Proben sind mit dem Elementaranalysator EA 3000 (Fa. HEKA Tech) bestimmt worden. Hierbei sind ca. 10-20 mg der Probe in einer Zinnkartusche eingewogen und in einem Reaktorrohr bei 1100°C verbrannt worden. Die entstehenden Gas-Oxide (NO_x, SO₂, CO₂, H₂O) werden mit Helium (Trägergas) über Wolframoxid und Kupfer geleitet, wobei die Stickoxide zu Stickstoff reduziert werden. Die Trennung des Gasgemisches erfolgt in einer im Gerät integrierten chromatographischen Säule. Danach erfolgt die quantitative Analyse der Gase in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

4.5.2. ANORGANISCHER KOHLENSTOFFGEHALT

Zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoff-Gehaltes (karbonatischer Kohlenstoff) wurden wiederum etwa 50 bis 120 mg jeder Probe eingewogen und in einem geschlossenen Glasgefäß mit wässriger Phosphorsäure behandelt (nasser Aufschluß). Dabei leitet man das entstehende CO₂ mit einem Sauerstoffstrom in ein Absorptionsgefäß ein und analysiert den Kohlenstoffgehalt mit dem Coulomat auf die gleiche, oben beschriebene Weise.

Um den organischen Kohlenstoff-Gehalt einer Probe zu ermitteln, wurde die Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoff-Gehalt und dem anorganischen Kohlenstoff-Gehalt berechnet:

$$C_{\text{gesamt}} - C_{\text{anorganisch}} = C_{\text{organisch}}$$

Für die Auswertungen genügt es, den Gesamtkohlenstoffanteil des Bentonits zu messen. Von diesem Betrag (der für den Bentonit konstant war) wird dann der Kohlenstoffanteil des ursprünglichen Bentonits abgezogen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist jeweils der durch die Experimente mit Phthalaten und PAK neu adsorbierter Kohlenstoffanteil:

$$C_{\text{gesamt nach Experiment}} - C_{\text{Bentonit}} = C_{\text{Phthalat oder PAK}}$$

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es werden zunächst die Ergebnisse der tonmineralogischen und röntgenographischen Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Danach werden die Resultate der kinetischen Versuchsreihen der Phthalate und der PAK behandelt und die Ergebnisse der Kohlenstoff-Gehaltsbestimmungen dargestellt.

5.1. TONMINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

5.1.1. IDENTIFIZIERUNG DES SMEKTITS UND OBERFLÄCHENBESTIMMUNG DES BENTONITS IKOMONT CA

Als Hauptbestandteil des Bentonits wurde ein Smektit mit einem mittleren Schichtabstand von 15,3 Å in lufttrockenem Zustand bestimmt. Die Bandbreite der gemessenen Schichtabstände bei lufttrockenen Texturpräparaten lag zwischen 15,0 und 15,5 Å ($15,3 \pm 0,3$ Å). Dies stimmt mit anderen Literaturangaben (Gaultier & Mamy 1979, Brindley & Brown 1980, Jasmund & Lagaly 1993) überein. Der Wert entspricht einer Belegung der Zwischenschicht mit Calcium als Hauptkation, das von einer Schicht Wassermoleküle umgeben ist.

Die Röntgendiagramme *a* und *b* in der Abbildung 5.1.1. (Seite 76) machen den Unterschied zwischen einfachen Röntgenpräparaten (*a*) und Texturpräparaten (*b*) deutlich. Beide Röntgenaufnahmen stammen von derselben Probe, einmal als ungeordnetes Pulverpräparat (*a*) und als durch zeitlich unterschiedliches Absinken der Kornfraktionen in der Wasserphase entstehende Textur (*b*). Ein Texturpräparat erlaubt es, Aussagen über die tonmineralogische Zusammensetzung einer Probe viel einfacher und präziser zu formulieren, da störende Nebenreflexe der Nicht-Tonphasen aufgrund ihrer schnelleren Sinkzeit im Texturpräparat von Tonphasen überlagert werden. Aufgrund der Anreicherung der Tonphasen im oberen Horizont des Präparates wird die Intensität der Reflexe größer, das Verhältnis Reflexhöhe/Rauschen wird günstiger. Somit konnten die tonmineralischen Hauptbestandteile des Bentonits identifiziert werden. Diese waren neben Montmorillonit die nicht quellfähigen Tonminerale Kaolinit und Illit, sowie das Mineral α -Quarz. Nach Behandlung der Texturpräparate mit Ethylenglykol und Glycerin konnten Röntgendiagramme *c* und *d* (Abb. 5.1.1., Seite 76 und 77) mit den Korngrößen $\leq 63 \mu\text{m}$ bzw. $\leq 1 \mu\text{m}$ durchgeführt werden. Eindeutig ist hierbei die Anreicherung der Smektit- und Kaolinitphase in den kleineren

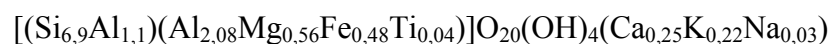
Kornfraktionen zu beobachten. Im Vergleich zum Diagramm *b* werden im Diagramm *c* die Illit und α -Quarz-Reflexe deutlich kleiner, während im Diagramm *d* keine Quarzphase und nur noch ganz schwache Illit-Reflexe zu beobachten sind. Die Tonbestandteile des Bentonits verhalten sich also wie in der Literatur beschrieben, wonach sich Smektite und Kaolinite in den kleinsten Korngrößenfraktionen ($\leq 2 \mu\text{m}$) anreichern, während die Konzentration anderer Minerale abnimmt. Die in diesem Zusammenhang gemachten Oberflächenberechnungen für den verwendeten Bentonit bestätigen diese Aussagen. Für den Bentonit mit allen Korngrößen ergab sich nach Belegung der Oberflächen mit Ethylenglykolmonoethylether (EGME) 450 m^2/g , während für die $1 \mu\text{m}$ Fraktion der Wert auf etwa 650 m^2/g stieg. Diese Korngrößenfraktion enthielt praktisch nur noch die Minerale Montmorillonit und Kaolinit.

5.1.2. GREEN-KELLY-TEST

Mit dem **Greene-Kelly-Test** wurde Montmorillonit als das vorherrschende Tonmineral im Bentonit identifiziert (Diagramm *i*, **Abb. 5.1.1.**, Seite 78). Im Vergleich zu den anderen Röntgenaufnahmen ist hier kein $d(001)$ -Reflex bei etwa 15 \AA mehr zu sehen, wie dies im Falle anderer Smektite (Beidellit, Nontronit oder Saponit) zu erwarten wäre. Weiterhin handelt es sich um einen dioktaedrischen Montmorillonit, etwa zwei der drei oktaedrischen Kationenpositionen sind mit Al^{3+} Ionen besetzt. Das zeigen die Röntgendiagramme *a*, *b* und *e* (**Abb. 5.1.1.** Seiten 76, 77), in welchen der (060) -Reflex des Montmorillonits bei $1,50 \text{ \AA}$ ($61,86^\circ 2\theta$) liegt. Werte um $1,53 \text{ \AA}$ würden einen trioktaedrischen Smektit anzeigen. Der Reflex bei $1,54 \text{ \AA}$ gehört zu α -Quarz und nicht zu einer Tonphase, da im Diagramm *e* ($2 \mu\text{m}$ Fraktion) dieser Reflex wie auch die übrigen α -Quarz-Reflexe nicht mehr sichtbar sind.

5.1.3. RFA-ANALYSE

Der durch die RFA Analysen ermittelte Anteil der Hauptelemente (als Oxide) ist in Tabelle **5.1.1.** dargestellt. Die recht hohe Gesamtsumme der Hauptbestandteile (107,18%) wird möglicherweise durch den hohen Wasseranteil des Bentonits verursacht. Mit diesen Angaben konnte eine chemische Formel für den Montmorillonit berechnet werden (nach Moore & Reynolds 1989):



Aus der Formel wird deutlich, daß in der Tetraederschicht des Minerals ein kleiner Anteil des Siliciums durch Aluminium substituiert worden ist, während in der Oktaederschicht das

Tab. 5.1.1. Chemische Pauschalzusammensetzung des Bentonits.

OXID	ANTEIL IN %
SiO ₂	55,38
Al ₂ O ₃	21,68
Fe ₂ O ₃	5,50
MgO	3,02
Na ₂ O	0,12
K ₂ O	1,43
CaO	1,84
TiO ₂	0,45
MnO	0,03
P ₂ O ₅	0,08
SO ₃	0,01
Glühverlust	17,64
Summe	107,18

Aluminium dominiert und zu etwa einem Drittel durch Magnesium und Eisen ersetzt worden ist. Die Substitution durch Titan spielt nur eine untergeordnete Rolle. Das vorherrschende Kation der Zwischenschicht ist das Calcium, während der recht hohe Wert fürs Kalium wohl auf den illitischen Anteil des Bentonits zurückgeführt werden muß.

5.1.4. QUELLVERHALTEN MIT ETHYLENGLYKOL UND GLYCERIN

Die Quellung des smektitischen Anteils des Bentonits mit Ethylenglykol ergab einen Schichtabstand von $17,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Dies entspricht beim Montmorillonit einer Belegung der innerkristallinen Zwischenschicht mit zwei organischen Glykolschichten (Reynolds 1965, MacKenzie 1948). Die Ergebnisse zeigten Übereinstimmung mit den Werten der Literatur. Quellversuche mit Glycerin ergaben auch die ursprünglich in der Literatur angegebenen Werte. Das Maximum des (001) -Reflexes lag bei etwa $17,90 \pm 0,05 \text{ \AA}$, wodurch bestätigt wurde, daß ein Montmorillonit vorliegt (Brindley & Brown 1980, Jasmund & Lagaly 1993). In Abbildung 5.1.1. (Seite 77) zeigen die Reflexdiagramme *e* (Glycerin) und *f* (Ethylenglykol) die Ergebnisse der Quellung. Bei diesen Präparaten handelte es sich um die 2 bzw. 1 μm Fraktion des Bentonits, bei denen eine leichte Indizierung der $(00l)$ -Basisreflexe des Montmorillonits vorgenommen werden konnte. Bei größeren Kornfraktionen erwiesen

Tab. 5.1.2. Basisreflexe des Montmorillonits nach der Quellung mit Ethylenglykol und Glycerin.

d(00l)	ETHYLENGLYKOL		GLYCERIN	
	d (00l) [Å]	CuK α °2 θ	d (00l) [Å]	CuK α °2 θ
001	16,95	5,22	17,90	4,93
002	8,50	10,41	8,91	9,92
003	5,62	15,77	5,92	14,97
004	4,26	20,87	4,47	19,86
005	3,38	26,37	3,56	24,99
006	2,82	31,76	2,97	30,07
007	2,41	37,32	2,54	35,31
008	2,11	42,83	-	-
009	1,88	48,40	-	-

sich die übrigen Mineralreflexe als störend. Die Ergebnisse sind in der **Tab. 5.1.2.** aufgeführt. Für die Quellung mit Ethylenglykol war die Indizierung bis zum d(009)-Reflex möglich, mit Glycerin bis zum d(007)-Reflex. Deutlich erkennt man die gleichmäßigen Abstände der °2 θ Werte, die auf die Schichtstruktur hindeuten. In der Ethylenglykol-Form betragen die Abstände durchschnittlich etwa 5,4°2 θ , und in der Glycerin-Form durchschnittlich 5,06°2 θ . Die wichtigsten Reflexe der nicht-Montmorillonitphasen werden in **Tab. 5.1.3.** gezeigt.

Tab. 5.1.3. Reflexe der wichtigsten nicht-Montmorillonitphasen.

d [Å]	CuK α °2 θ	PHASE
10,0	8,8	Illit
7,2	12,2	Kaolinit
4,26	20,85	α -Quarz
3,55	25,07	Kaolinit
3,34	26,65	α -Quarz
3,33	26,77	Illit
1,99	45,60	Illit
1,82	50,12	α -Quarz
1,54	59,96	α -Quarz

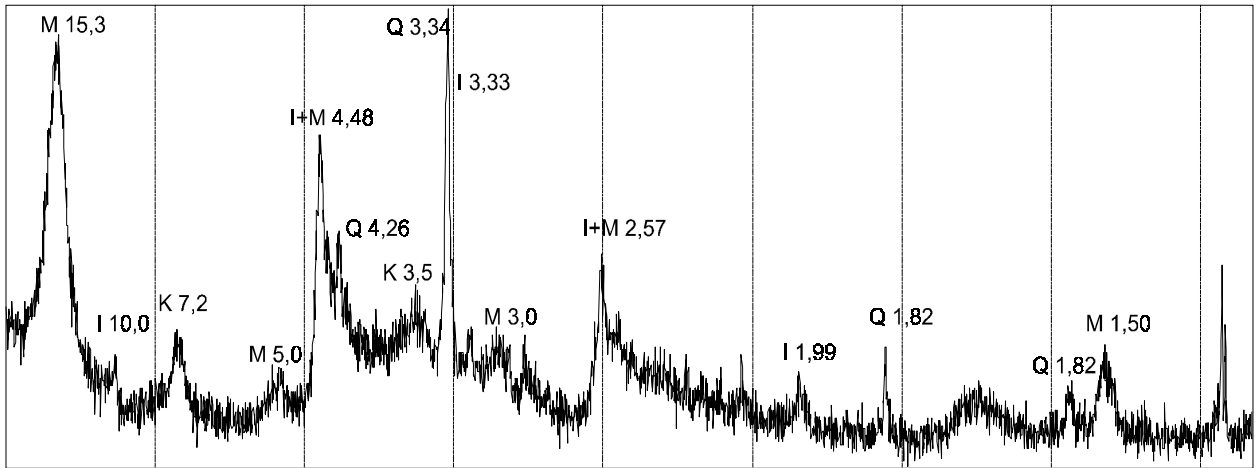
5.1.5. QUELLVERHALTEN MIT ANORGANISCHEN KATIONEN

Ergebnisse der Kationenaustauschversuche befinden sich in Tabelle 5.1.4. Deutlich unterscheidet man zwei verschiedene Arten der Quellung. Beträchtlich verkleinert wird der Schichtabstand im Montmorillonit mit Kalium und Natrium. Beim Na-Montmorillonit sinkt der Abstand von den ursprünglichen 15,3 Å der Ca-Form auf 12,1 Å. Im K-Montmorillonit wird die Nähe zum Illit deutlich sichtbar. Der Schichtabstand beträgt in dieser Form nur noch 11 Å, der Einfluß des Schichtwassers wird mit jedem Austauschversuch immer geringer. Das große K^+ -Kation macht eine Annäherung der gegenüberliegenden negativ geladenen Mineralschichten auch ohne das Schichtwasser möglich. Die Größe des Kations eliminiert die Abstoßungskräfte der Silikatschichten. Im Falle des Illits liegt kein Schichtwasser mehr vor, der Schichtabstand beträgt dann 10 Å. Grundsätzlich konnten die kleinsten Schichtabstände nach dem dritten Austauschversuch (12,1 Å für Na-Montmorillonit und 11 Å für K-Montmorillonit, **Tab. 5.1.4.**) nur bei den kleinsten Korngrößenfraktionen (1 µm) erreicht werden. Bei anderen Kornfraktionen blieben die Schichtabstände um etwa 0,5 Å größer. Das stimmt mit früheren Beobachtungen zusammen, wonach sich die chemisch aktiven Tonminerale fast ausschließlich in der Fraktion ≤ 2 µm befinden (Kohler & Ustrich 1988).

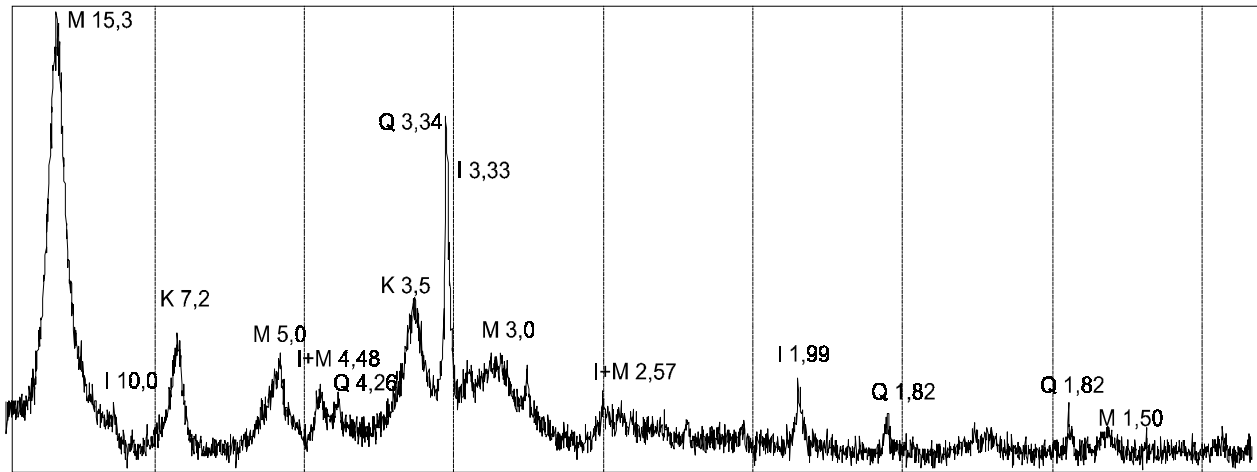
Im Magnesium- und Lithium-Montmorillonit ändert sich der Schichtabstand nach 3 Austauschversuchen dagegen nur geringfügig. In der Mg-Form wird ein Abstand von 14,4 Å nach dem ersten Austauschversuch erreicht, der in den folgenden Versuchen relativ konstant bleibt. In der Li-Form erreicht der Montmorillonit ein Schichtabstand von 13,8 Å. Die wichtigste Feststellung dieser Versuche ist, daß die Quellfähigkeit des Montmorillonits Unbeeinflusst von der Kationenform der Zwischenschicht bleibt. Die Natrium-, Kalium- und Magnesium-Formen des Minerals quellen mit Ethylenglykol und Glycerin in der bekannten, schon zuvor beschriebenen Weise (**Tab. 5.1.4.**).

Tab. 5.1.4. Schichtabstandsänderungen beim Montmorillonit nach Austausch des Schichtkations und nach Quellung mit Ethylenglykol und Glycerin.

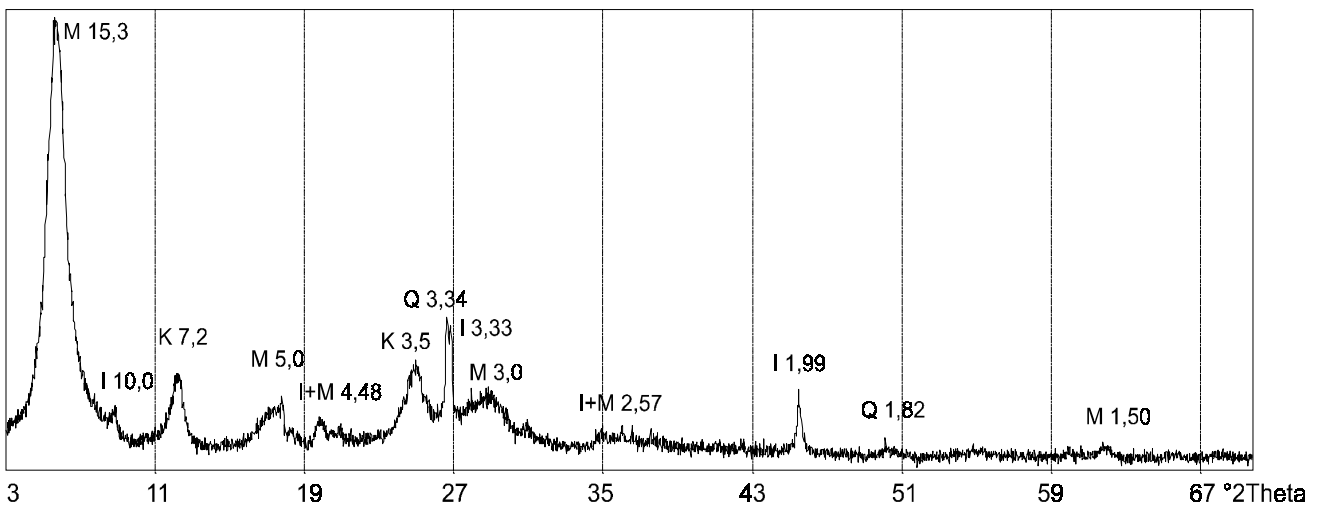
AUSTAUSCH- LÖSUNG	SCHICHTABSTAND				
	Nach 1. Austausch [Å]	Nach 2. Austausch [Å]	Nach 3. Austausch [Å]	Nach Quellung mit Ethylen- glykol [Å]	Nach Quellung mit Glycerin [Å]
NaCl	14,3	13,6	12,1	17,1	17,9
KCl	13,2	12,5	11,0	16,9	17,9
Mg(NO ₃) ₂	14,4	14,6	14,3	17,2	17,9
LiCl	14,6	14,3	13,8	-	-



a



b



c

Abb. 5.1.1. Röntgendiagramme von Ikomont CA **a**, **b** und **c**. Aufnahmebereich 3 – 70°2 θ ;
a: Pulveraufnahme ; **b**: Texturaufnahme; **c**: Texturaufnahme, Fraktion $\leq 63\mu\text{m}$.
 M = Montmorillonit, K = Kaolinit, I = Illit, Q = α -Quarz; d-Werte im Diagramm in Å.

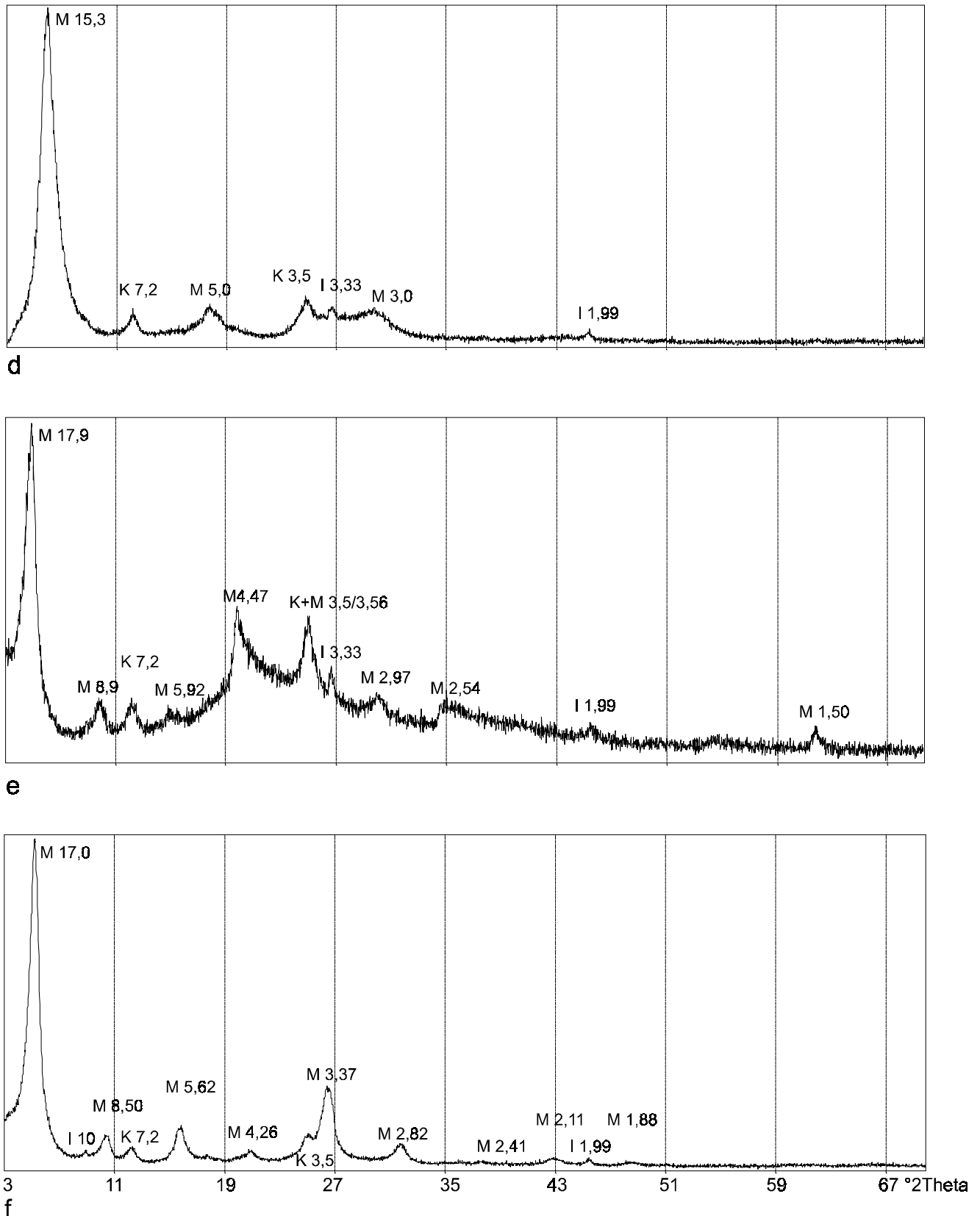


Abb. 5.1.1. (Forts.) Röntgendiagramme **d**, **e** und **f**. Aufnahmebereich 3 – 70°2θ;

d: Texturaufnahme, Fraktion ≤ 1 μm; **e**: Texturaufnahme, ≤ 2 μm, Quellung mit Glycerin;

f: Texturaufnahme, Fraktion ≤ 1 μm, Quellung mit Ethylenglykol.

M = Montmorillonit, **K** = Kaolinit, **I** = Illit, **Q** = α-Quarz; **d**-Werte im Diagramm in Å.

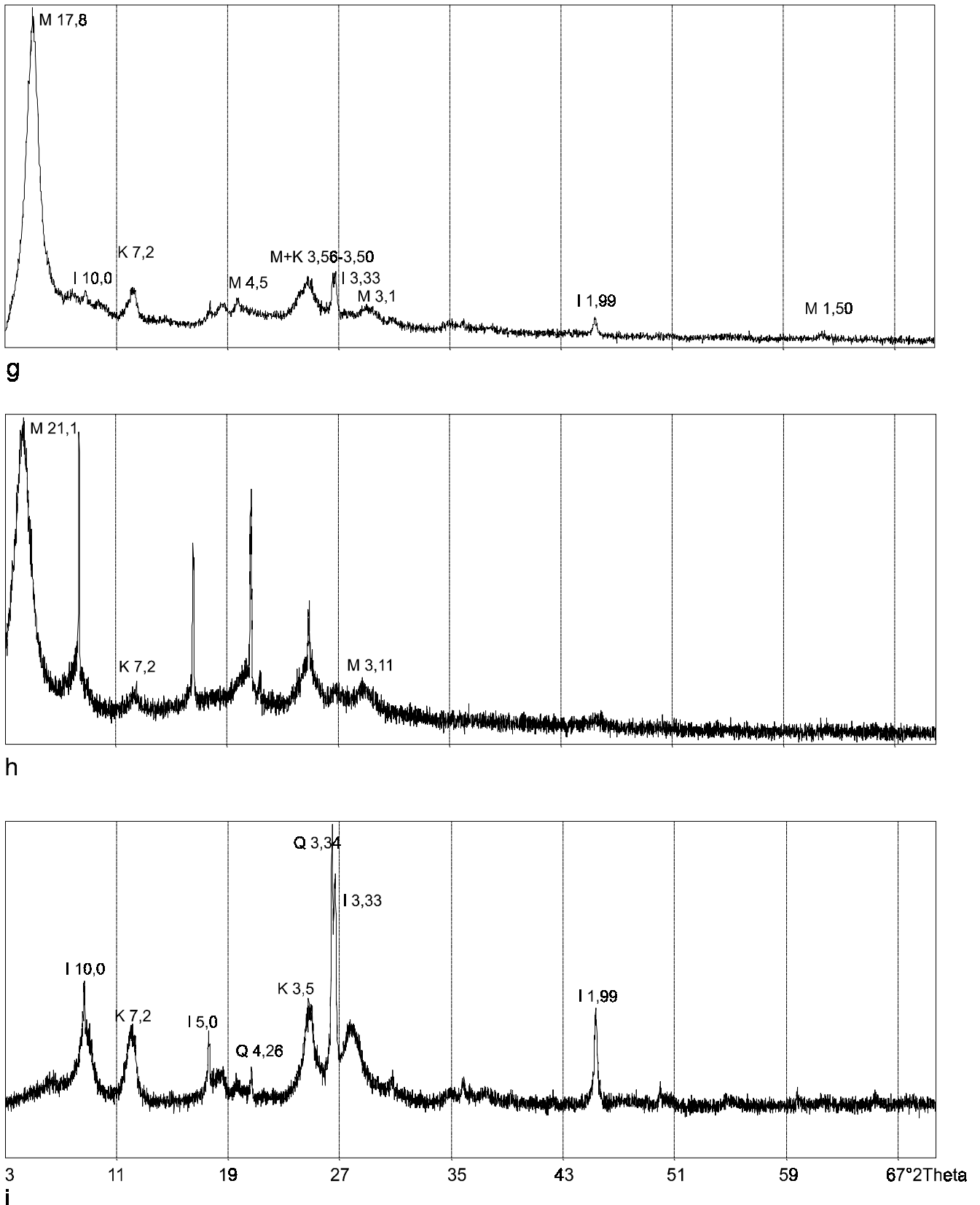


Abb. 5.1.1. (Forts.) Röntgendiagramme **g**, **h** und **i**. Aufnahmebereich $3 - 70^\circ 2\theta$;
g: Texturaufnahme, Fraktion $\leq 2 \mu\text{m}$, Quellung mit DBP; **h**: Texturaufnahme, $\leq 1 \mu\text{m}$,
 Quellung mit Trimethylammonium; **i**: Texturaufnahme, Li-gesättigt und ausgeheizt;
M = Montmorillonit, **K** = Kaolinit, **I** = Illit, **Q** = α -Quarz; *d*-Werte im Diagramm in Å .

5.1.6. QUELLVERHALTEN MIT ORGANISCHEN KATIONEN UND ALKOHOLEN

Nach Austauschversuchen des Montmorillonits mit Trimethyldodecylammoniumbromid ergab sich eine Schichtaufweitung auf $21,1 \text{ \AA}$ (*Abb. 5.1.1.*, Diagramm *h*, Seite 78). Dieser Befund kann mit einer schräg auf der Silikatebene stehenden Lage der Alkylketten der organischen Kationen erklärt werden (vgl. *Abb. 3.7.*, S. 44). Bei $8,4^\circ$, $16,4^\circ$, $20,6^\circ$ und $24,8^\circ 2\theta$ sind in diesem Diagramm deutliche scharfe Reflexe zu sehen. Sie werden durch das Alkylammoniumbromid-Salz verursacht, was durch einen röntgenographischen Vergleich mit einer reinen Alkylammonium-Probe bestätigt wird. Wahrscheinlich handelt es sich um Salzreste, die in den Tonpartikeln beim Trocknungsvorgang eingebaut worden sind und für das Auge nicht mehr sichtbar sind.

Die weitere Quellung dieses organophilen Smektit mit Dodecylalkohol ergab eine weitere Zunahme des Schichtabstandes auf annähernd 24 \AA , was eine Aufrichtung der organischen Moleküle im Zwischenraum implizierte. Die Aufnahme einer zusätzlichen Menge langkettiger organischer Moleküle in die Zwischenschicht bewirkte eine Neuorientierung aller eingelagerten Moleküle. Insgesamt werden auch hierdurch die besonders guten Quelleigenschaften des Montmorillonits verdeutlicht.

5.1.7. QUELLVERHALTEN MIT PHTHALATEN

Bei Quellversuchen mit Phthalaten wurde festgestellt, daß es mit DBP zu einer sichtbaren Quellung des Smektit im lufttrockenen Zustand der Tonpräparate kommt. Die Quellung erfolgt direkt am natürlichen Ca-Montmorillonit, ohne daß vorher organische Kationen in die Zwischenschicht eingelagert worden sind. Das ist bemerkenswert, da DBP über keine starken polaren Gruppen im Molekül verfügt, die Ester-Gruppe und das Benzol-Gerüst besitzen lediglich eine schwache Polarität. Trotzdem erlaubt diese Molekülstruktur das Eindringen in die innerkristallinen Räume des Minerals. Auch die beiden Alkylreste (Butylgruppen) stören den Interkalationsprozess nicht. Diese Tatsache kann nur damit erklärt werden, daß DBP mit dem Mineralgerüst genügend starke van der Waals-Kräfte ausbildet, um die polaren Wasser-Kation-Mineral Wechselwirkungen zu überwinden. Es bildet sich also eine organisch-mineralische Überstruktur mit besonderer Stabilität, ähnlich anderer schon beschriebener mineralorganischer Komplexe mit Glycerin oder Ethylenglykol (Hoffmann & Brindley 1960, Reynolds 1965).

Tabelle 7.1. im Anhang gibt einen Überblick der gemessenen d -Werte der Schüttelversuche in Wasser in Abhängigkeit von der Einwaage an DBP. Die Messungen beschränkten sich hierbei auf die Ermittlung der Lage des intensivsten Reflexes des Montmorillonits, des $d(001)$ -Reflexes. Abbildung 5.1.2. zeigt die Verschiebungen des Basisreflexes des Montmorillonits

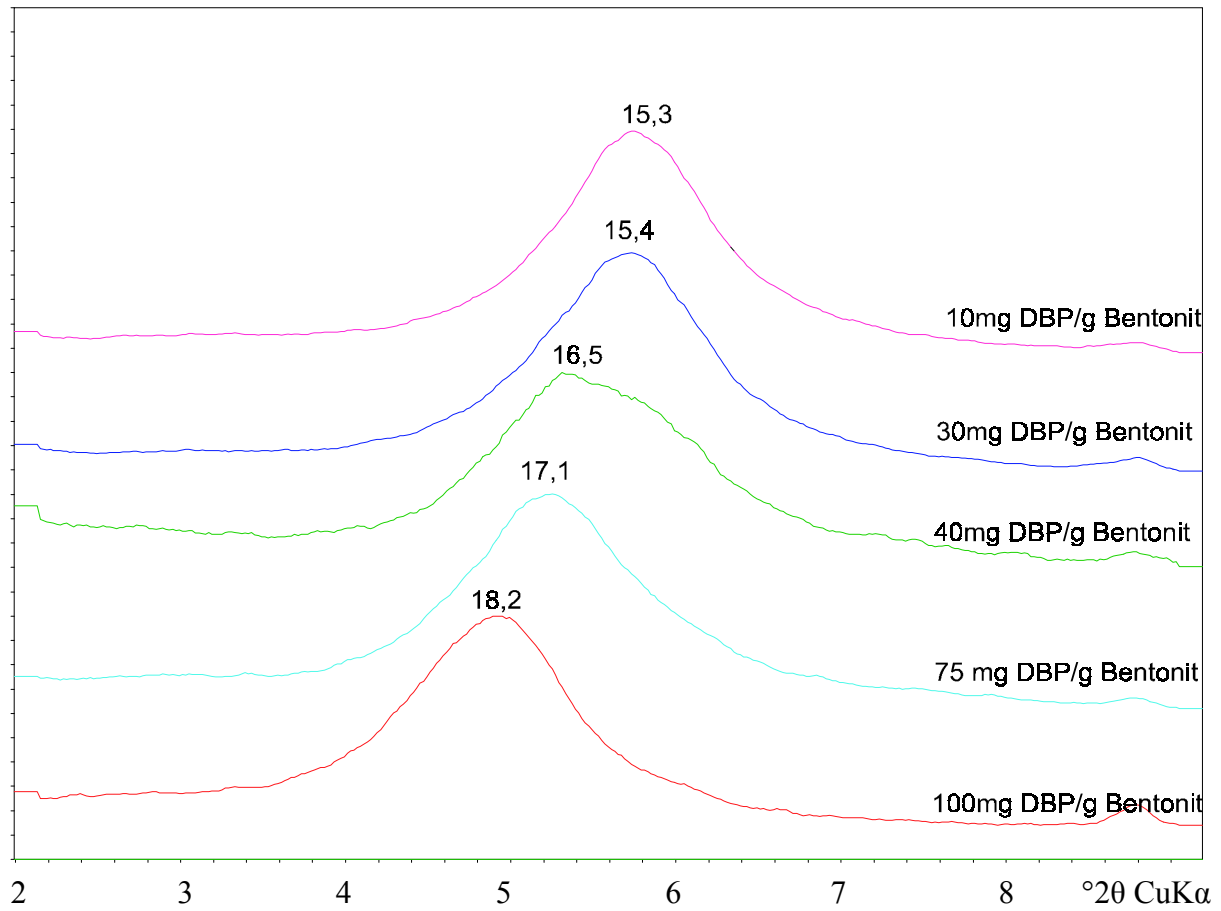


Abb. 5.1.2. Verschiebung der (001)-Basisreflexe des Montmorillonits nach Schüttelexperimenten mit verschiedenen Mengenzugaben an DBP. Werte in Å. Die Ordinate hat keine Einheit, da die Intensitäten der einzelnen Röntgendiagramme genormt wurden.

nach Quellung mit fünf verschiedenen DBP-Konzentrationsstufen. Die maximale Schichtaufweitung betrug 18,2 Å bei einer Zugabe von 150 mg DBP/g Bentonit. Daraus kann man schließen, daß DBP, ähnlich wie viele schon in der Literatur beschriebene organische Moleküle in zwei übereinander gestapelten organischen Molekülschichten den Zwischenraum des Montmorillonits besetzt. Der Quellvorgang konnte sogar an unbeladenen Texturpräparaten im Einmachgefäß bei einer Temperatur von ca. 100°C nachvollzogen werden, ähnlich dem Verfahren mit Ethylenglykol. DBP kann also auch aus der Dampfphase in die Zwischenschicht eingebaut werden, obwohl es einen viel geringeren Dampfdruck hat als Ethylenglykol. **Abb. 5.1.1.** zeigt im Diagramm **g** die Aufnahme eines mit DBP gesättigten Tonpräparates der Korngröße 2µm. Der maximale Schichtabstand betrug in diesem Fall 17,8 Å.

Für den Quellvorgang selbst kann man feststellen, daß bis zu einem Einsatz von etwa 30 mg DBP/g Bentonit der Schichtabstand bei den ursprünglichen 15,3 Å bleibt, d.h. das Wasser und das Zwischenschichtkation bestimmen den Abstand und höchstens eine Molekülschicht DBP

wird in der Zwischenschicht adsorbiert. Geht die DBP-Menge über 30 mg hinaus, so steigt der gemessene $d(001)$ -Wert. Eine zweite DBP-Molekülschicht wird in die innerkristalline Zwischenschicht eingelagert, der Schichtabstand wird vergrößert. In **Abb. 5.1.2.** wurden die Einwaagen an DBP gegen den Schichtabstand aufgetragen. Die Kurve zeigt im Konzentrationsbereich zwischen 30 und 40 mg DBP Zugabe einen Anstieg des Schichtabstands, der im weiteren Verlauf Diskontinuitäten aufweist: Bei einer Steigerung der DBP-Zugabe von 30,6 auf 40,4 mg wächst der Abstand um 1,1 Å, bei einer weiteren Steigerung auf 50,6 mg dagegen nur um 0,3 Å (**Tab. 7.1.** im Tabellenanhang). Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß Montmorillonit nur ab einer ganz bestimmten Konzentration des Phthalates dieses recht sprunghaft in die Zwischenschicht einbaut. Dies impliziert wiederum die Aussage, daß erst ab einer bestimmten DBP-Konzentration das System Montmorillonit-DBP energetisch zur Schichtaufweitung befähigt ist. Andererseits muß mit statistisch bedingten Fehlern insofern gerechnet werden, daß grobkörnigere Anteile des Bentonits langsamer zu Wechselwirkungen neigen, als feinkörnigere. Bei einer Zugabe von 100 mg DBP/g Bentonit wuchs der Schichtabstand auf 17,1 Å, um ab etwa 150 mg DBP/g Bentonit seinen maximalen Abstand bei etwa 18 Å zu erreichen. Das mittlere gemessene Maximum für die Schichtweite im DBP-Montmorillonit-Komplex betrug $18,0 \pm 0,2$ Å. Auch mit größeren Einsätzen von DBP (über 200 mg pro 1 g Bentonit) wurden keine größeren Schichtabstände gemessen.

Weiterhin treten Reflexdeformationen auf: der Reflex wird sehr breit und quasi in zwei Maxima gespalten, die einerseits dem ursprünglichen Montmorillonit entsprechen (15,3 Å) und andererseits dem mit teilweise schon mit zwei Schichten DBP-Moleküle belegten Montmorillonit (etwa bei 16,5 Å, **Abb. 5.1.2.**, 40,4 mg DBP/g Bentonit). Die gleichen Beobachtungen machten auch Gaultier & Mamy (1979) bei Austauschversuchen von K-Ca-Montmorillonit. Auch die Beobachtung, daß der mit DBP quellende Montmorillonit sehr unsymmetrische (001) -Reflexe zeigt, stimmt mit den Beobachtungen von Gaultier & Mamy überein. Die beiden Autoren interpretieren diesen Befund dahingehend, daß es in der mineralischen Phase zur Bildung von homogenen kristallinen Domänen kommt.

Für DEHP konnte dagegen selbst mit großen Mengen des Phthalats röntgenographisch keine Quellung unter lufttrockenen Bedingungen beobachtet werden. Die gemessenen d -Werte zeigten einen konstanten Zwischenschichtabstand von etwa 15,3 Å. Um festzustellen, ob DEHP überhaupt in die Zwischenschichten eingedrungen ist oder ob es nur an der Oberfläche des Bentonits adsorbiert wird, mußte der Einfluß des Schichtwassers durch Ausheizen der Texturpräparate bei 180°C soweit minimiert werden, daß eine eventuelle Beeinflussung der Zwischenschichtweite mit DEHP im Röntgenbild sichtbar geworden wäre. Diese Ergebnisse und die der parallel hierzu durchgeführten Adsorptionsversuche mit Ethylenglykol, Glycerin und DBP sind in den Abbildungen **5.1.3.**, **5.1.4.**, **5.1.5.** und **5.1.6.** dargestellt, die dazugehörigen Tabellen (**7.2.-7.5.**) befinden sich im Tabellenanhang. Die Abbildungen zeigen für alle vier Chemikalien zwei Kurven für den Schichtabstand bei der jeweiligen

Konzentration. Die obere Kurve stellt größeren Schichtweiten der luftgetrockneten Präparate dar, die untere die Schichtweiten nach dem Ausheizen.

Für die mit **Ethylenglykol** behandelten Präparate (**Abb. 5.1.3.**) zeigt die obere Kurve für den Schichtabstand im luftgetrocknetem Zustand bis etwa 180 mg Einwaage einen gleichbleibenden Verlauf und steigt dann wie erwartet von 15 Å auf 17 Å. Der Anstieg ist bis zu einer Konzentration von 250 mg Ethylenglykol/g Bentonit recht steil und verflacht danach. Der maximale Schichtabstand wird erst nahe einer Zugabe von 400 mg Ethylenglykol/g Bentonit erreicht. Die darunterliegende Kurve der ausgeheizten Präparate sieht deutlich anders aus. Unbeladene und ausgeheizte Bentonit Präparate zeigten einen Schichtabstand von etwa 11,9 Å. Schon bei kleineren Einwaagen der Chemikalie wird der Schichtabstand größer und erreicht einen Wert im ausgeheiztem Zustand von etwa 13,5 Å bei einem gleichbleibenden Schichtabstand von 15 Å im luftgetrockneten Zustand.

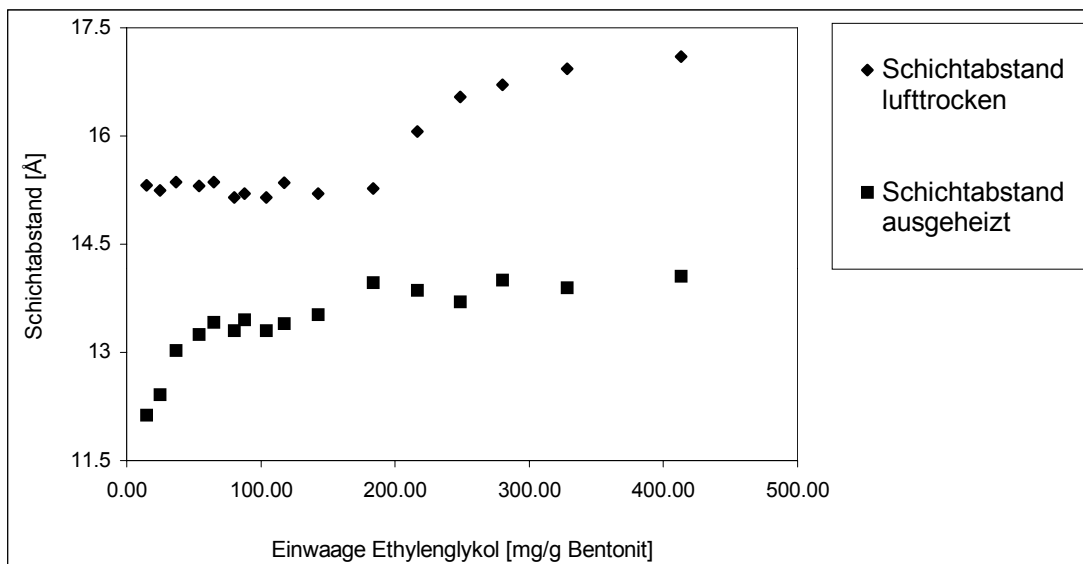


Abb. 5.1.3. Zunahme des Schichtabstands beim Montmorillonit mit steigenden **Ethylenglykol**-Konzentrationen bei luftgetrockneten und ausgeheizten Präparaten.

Parallel zur Abstandzunahme auf 17 Å, wächst auch diejenige der Heizpräparate noch einmal auf etwa 14 Å. Das bedeutet, daß die untere Kurve der Abbildung die Zwischenschicht des Montmorillonits mit nur noch einem kleinen Einfluß des Schichtwassers zeigt.

Im Vergleich zum ersten Anstieg der unteren Kurve ist der zweite Anstieg deutlich weniger ausgeprägt. Im ersten Fall steigt der Schichtabstand von 11,9 Å auf etwa 13,5 Å, im zweiten Fall von 13,5 auf nur noch etwa 14,0 Å. Der erste Anstieg ist ausgeprägter, da die Ethylenglykol-Moleküle in die Zwischenschicht eingelagert werden und beim Ausheizen nicht mehr so verflüchtigt werden wie die Wassermoleküle. Das heißt, der Abstand zweier

Tonschichten wird zunehmend von der Menge der eingelagerten Ethylenglykol-Moleküle abhängig. Ist die erste Sättigung erreicht (bei etwa 70 mg Ethylenglykol/g Bentonit), geht die Änderung der Schichtweite nach dem Ausheizprozeß von 15,3 auf 13,5 Å zurück, also nur noch um etwa 1,8 Å. Im ursprünglichen Zustand betrug diese Änderung noch etwa 3,4 Å (von 15,3 auf 11,9 Å). Der zweite Anstieg der unteren Kurve ist kleiner, da hier die Wassermoleküle kaum noch Einfluß auf die Schichtweite haben. Diese wird jetzt von Ethylenglykol bestimmt, im lufttrockenen wie auch im ausgeheizten Zustand. Die Änderung des Schichtabstands von 17 Å im lufttrockenen auf 14 Å im ausgeheizten Zustand läßt sich darauf zurückführen, daß sich die Ethylenglykol-Moleküle im innerkristallinen Raum annähern können.

Der zweite Anstieg für den Schichtabstand des Montmorillonits der unteren Kurve in **Abb. 5.1.3.** deutet darauf hin, daß es im System Bentonit-Wasser-Ethylenglykol nur ab einer bestimmten Konzentration der Chemikalie zu einer Quellung des Smektits kommt. Diese Konzentration ist dann erreicht, wenn die organischen Moleküle genügend Kräfte entwickeln können, um die in der Zwischenschicht wirkenden Tonoberflächen-Wasser-Kräfte zu überwinden. Vor diesem Ereignis scheint die Zwischenschicht des Smektits eine gewisse Konzentrationsspanne lang mit nur einer Ethylenglykolschicht belegt zu sein.

Diese Ergebnisse zeigen weiterhin, daß es möglich ist, die Schichtabstandsänderung auch ohne den störenden Einfluß des Wassers zu beobachten.

Ähnliche Schlüsse kann man aus den Ergebnissen mit **Glycerin** ziehen. Auch in **Abb. 5.1.4.**

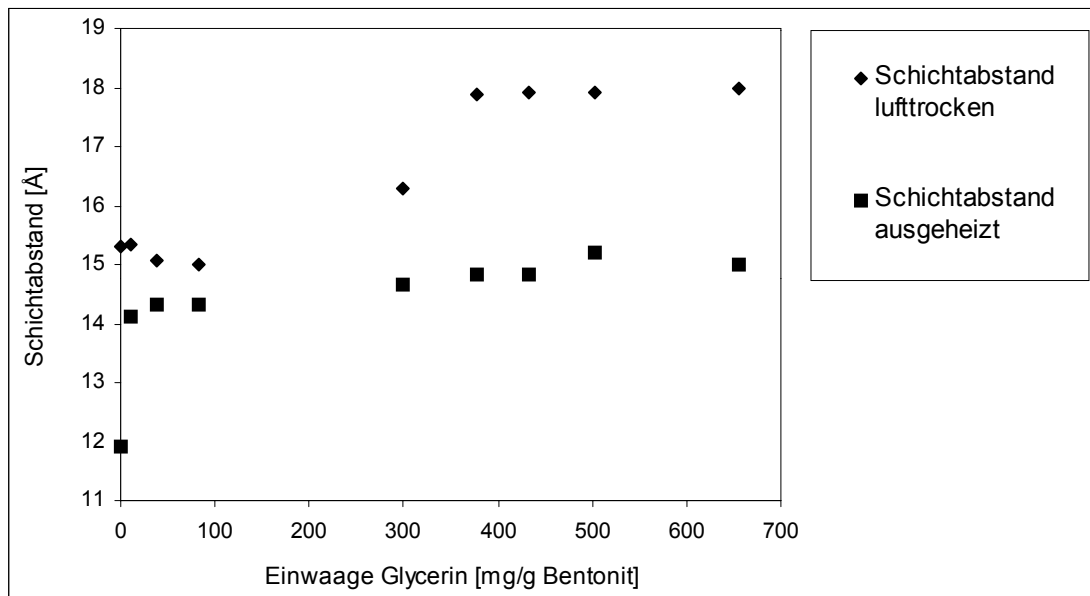


Abb. 5.1.4. Zunahme des Schichtabstandes beim Montmorillonit mit steigenden **Glycerin-**Konzentrationen bei lufttrockenen und ausgeheizten Präparaten.

sieht man zunächst einen schnellen Anstieg der unteren Kurve auf 14 Å bei kleinen Zugaben Glycerin und einen weiteren Anstieg auf etwa annähernd 15 Å bei größeren Einwaagen. Gleichzeitig zeigt die obere, lufttrockene Kurve nur einen einzigen starken Anstieg ab etwa 300 mg Zugabe an Glycerin. Somit können deutliche Parallelen bei der Quellung des Montmorillonits mit Ethylenglykol und Glycerin gezeigt werden, die mit den beiden Phthalaten wiederholbar sein müssten. Der maximale Wert für den Schichtabstand im lufttrockenen Zustand (17,9 Å) wird bei etwa 400 mg Glycerin/g Bentonit erreicht. Die maximalen Schichtabstände nach dem Ausheizen sind deutlich größer als beim Ethylenglykol und erreichen ca. 15 Å.

Mit **DBP** (*Abb. 5.1.5.*) wird auch ein schneller Anstieg der Schichtabstände von 11,9 Å auf etwa 13,5 Å bei einer Zugabe von etwa 70 mg DBP/g Bentonit (untere Kurve) sichtbar. Dieser Wert ändert sich nur noch gering. Auch wenn die Schichtabstände der lufttrockenen Präparate auf über 17,5 Å anwachsen (obere Kurve), bleibt der Wert für die ausgeheizten Präparate nahezu konstant. Möglicherweise können sich DBP-Moleküle beim Verdampfen des Wassers aus der Zwischenschicht näher kommen als Glycerin- oder Ethylenglykol-Moleküle.

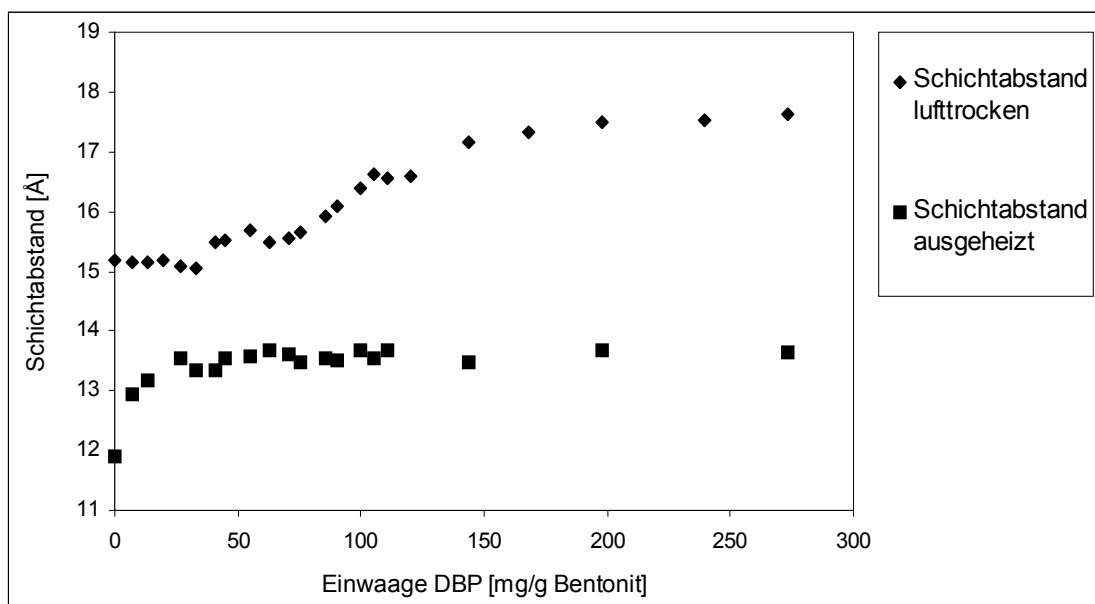
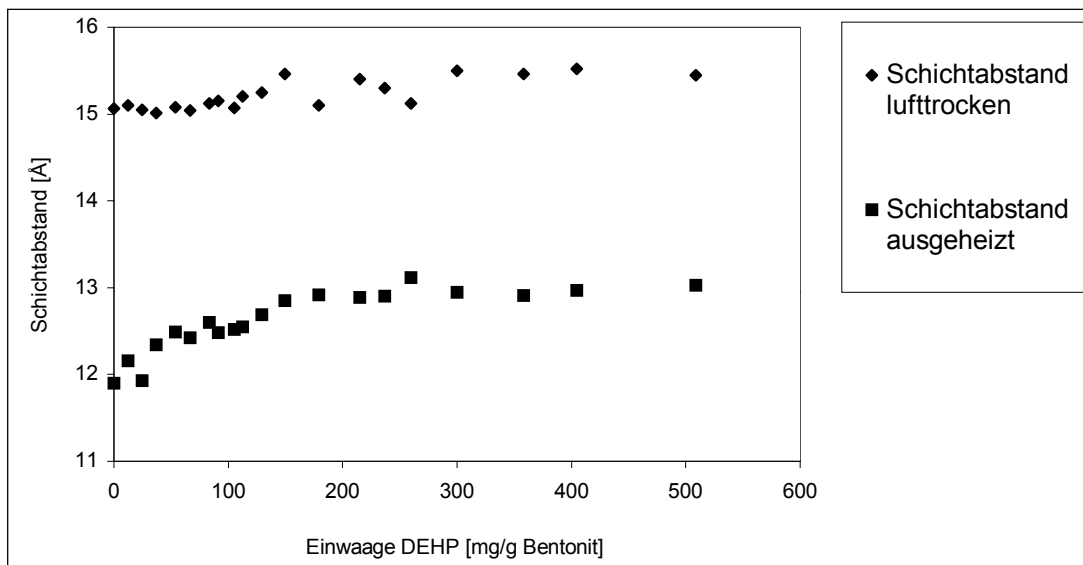


Abb. 5.1.5. Zunahme des Schichtabstands beim Montmorillonit mit steigenden **DBP**-Konzentrationen bei lufttrockenen und ausgeheizten Präparaten.

Ein Vergleich der DBP-Abstandskurven mit den Kurven des **DEHP** zeigt ein ähnliches Bild (*Abb. 5.1.6.*). Es kann ein Anstieg der Schichtweite von 11,9 Å auf 13 Å festgestellt werden

(untere Kurve *Abb. 5.1.6.*) genauso wie beim DBP, allerdings scheint er langsamer zu verlaufen. Der maximale Schichtabstand der unteren Kurve wird erst bei einer Zugabe von ca. 250 mg DEHP/g Bentonit erreicht, während beim DBP die maximale Schichtweite der ausgeheizten Präparate schon nach ca. 70 mg DBP/g Bentonit erreicht wurde. Weiterhin kann man feststellen, daß etwa bei der gleichen Konzentration an DEHP der maximale Schichtabstand der lufttrockenen Präparate (obere Kurve *Abb. 5.1.6.*) konstante Werte von 15,5 Å zeigt. Dieser Wert liegt etwas höher als der durchschnittlich gemessene für den unbeladenen Smektit (15,3 Å). Dies deutet auf eine schwache Quellung des Montmorillonits mit DEHP. Ein Schichtabstand von 15,5 Å würde zwar noch einem unbeladenen Montmorillonit entsprechen, ein Vergleich der Schichtabstände bei niedrigen DEHP Zugaben (bis etwa 150 mg DEHP/g Bentonit, *Abb. 5.1.6.*) zeigt jedoch einen fast konstanten Wert von 15,0 Å. Da die lufttrockenen Präparate innerhalb von zwei Tagen gemessen wurden, kann nicht davon ausgegangen werden, daß der Schichtabstand von der herrschenden Luftfeuchte wesentlich beeinflusst wurde.



*Abb. 5.1.6. Zunahme des Schichtabstands beim Montmorillonit mit steigenden **DEHP**-Konzentrationen bei lufttrockenen und ausgeheizten Präparaten.*

Der Anstieg des Schichtabstandes nach dem Ausheizen von 11,9 Å im unbeladenen Ton auf maximal ca. 13 Å im Versuchsverlauf deutet auf eine Einlagerung von organischem Material in die Zwischenschicht hin. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Temperatur von 180°C das in die Zwischenschicht eingelagerte DEHP chemische oder molekulare Umwandlungen erfahren hat. Prozesse in denen Montmorillonit eine katalytische

Wirksamkeit zeigt, sind in der Literatur beschrieben worden (Jasmund & Lagaly, 1993). Aus anderen Untersuchungen ist aber auch bekannt, daß für die katalytische Wirksamkeit der Tonminerale Zusätze an bestimmten Metallionen nötig sind, wie z. B. Kupfer²⁺ oder Eisen³⁺ Ionen (Ballentine et al. 1983, Laszlo 1987, Mortland & Halloran 1976). Für eine chemische Umsetzung des organischen Materials in der Zwischenschicht spricht allerdings die Verfärbung der ursprünglich gelblichen Farbe der Bentonit Präparate in einen grauen Farbton. Die Auswertung der Röntgendaten erwies sich häufig als schwierig, da die Intensität des (001)-Reflexes bei der Verschiebung zu kleineren d-Werten (12 Å) stark abnahm. Bei höheren Einwaagen der Chemikalien nimmt die Intensität wieder deutlich zu. Auch diese Beobachtung ist ein Hinweis auf die Belegung der Zwischenschicht auch mit DEHP-Molekülen, denn eine hohe Intensität der Röntgenreflexe kann nur von der Stabilisierung des Schichtabstandes durch nicht verflüchtigte Moleküle herrühren. Der Grund für die schlechtere Aufnahme von DEHP in die Zwischenschicht des Smektits liegt vor allem darin, daß DEHP ein größeres Molekül ist als DBP. Mit zwei verzweigten Alkylketten ist es für DEHP sterisch weitaus ungünstiger in die Zwischenschicht einzudringen als für das DBP. DEHP kann diesen Ergebnissen zufolge unter den Versuchsbedingungen nur in einer Molekülschicht in die kristalline Zwischenschicht eingebaut werden. Beim Vergleich der Schichtabstände der ausgeheizten Texturpräparate kann man für Glycerin-Präparate die größten Schichtabstände von annähernd 15 Å feststellen. Etwas kleiner sind die Schichtweiten für Ethylenglykolpräparate mit annähernd 14 Å. DBP-Präparate erreichen Schichtabstände von etwa 13,5 Å, während die Schichtweiten der DEHP-Präparate nur 13,0 Å erreichen. Die wesentlich größeren Schichtweiten der beiden polaren Moleküle können auf die Komplexierung der Zwischenschicht-Kationen zurückgeführt werden. Glycerin und Ethylenglykol ersetzen hierbei die Wassermoleküle und müssen bestimmte räumliche Ausrichtungen zu den Calcium-Kationen annehmen. Die unpolaren Phthalatmoleküle richten sich dagegen nur in idealer Stellung zur Tonoberfläche aus. Die röntgenographisch sichtbare Quellung des Montmorillonits mit DBP erfolgt schon ab einer Zugabe von etwa 70 mg/g Bentonit (*Abb. 5.1.5.* obere Kurve). Im Falle von Ethylenglykol wird eine Zweischichtquellung erst bei einer Menge von etwa 200 mg/g Bentonit erreicht, beim Glycerin erst ab 250 mg/g Bentonit. DBP wird also im wässrigen Milieu besser interkaliert als die beiden polaren Moleküle. Die Einlagerung von DBP-Molekülen in die innerkristalline Zwischenschicht muß also große van der Waals-Kräfte freisetzen. Somit kann man festhalten, daß die Quellung des Montmorillonits mit DBP aus der wässrigen Phase ein rascherer Vorgang ist, als die Quellung mit Ethylenglykol oder Glycerin. Dieses Ergebnis ist zunächst erstaunlich, allerdings wird die Aufnahme der DBP-Moleküle in die Zwischenschichten des Montmorillonits durch die schlechte Wasserlöslichkeit des DBP begünstigt. Anders als die gut wasserlöslichen Moleküle Ethylenglykol und Glycerin, wird DBP beim Schüttelvorgang eher Wechselwirkungen mit der Tonphase entwickeln als mit Wasser, und kann somit schneller interkaliert werden.

5.1.8. QUELLVERHALTEN MIT PAK

Das Quellverhalten des Bentonits mit den PAK war anders als das der Phthalate. Es ist nicht gelungen eine Quellung mit Naphthalin oder anderen PAK unter den gegebenen Umständen nachzuweisen. Weder mit der Ethylenglykol-Methode, wobei Texturpräparate zusammen mit Naphthalin im Einmachglas bei erhöhten Temperaturen behandelt worden sind, noch in Schüttelversuchen von Bentonit mit steigenden Naphthalinkonzentrationen ließ sich eine Aufweitung der Zwischenschicht aufzeigen. Dies mag wohl daran liegen, daß die planaren PAK Moleküle sich mit ihrer Molekülebene parallel zu den Silikatschichten ausrichten. Aufgrund des geringen räumlichen Platzanspruchs der Moleküle in dieser Lage ist eine Quellung unter lufttrockenen Bedingungen nicht sichtbar. Ein Ausheizen der Präparate kam nicht in Frage, da die PAK viel flüchtiger sind als Phthalate. Außerdem würde die Beobachtung der Interkalation auch danach nicht möglich sein, da der von den planaren Molekülen beanspruchte Platz noch kleiner wäre, als der Schichtabstand im ausgeheizten Zustand. Die in der Literatur beschriebenen Quellversuche mit aromatischen Molekülen sind mit vorgeheiztem Montmorillonit im Vakuum durchgeführt worden. Dabei verlieren die Zwischenschichten ihr Wasser und eine Schichtaufweitung beim Eintritt der organischen Moleküle in den Reaktionsraum kann röntgenographisch ohne Probleme beobachtet werden (Bradley 1945, Greene-Kelly 1955a). Da die vorliegenden Experimente in der wässrigen Phase erfolgten, konnte der Bentonit nicht entsprechend vorbehandelt werden. Röntgenographische Messungen konnten nur mit lufttrockenen oder erst nach den Versuchen mit ausgeheizten Präparaten vorgenommen werden.

5.1.9. QUELLVERHALTEN MIT VERSEIFTEN BIOGENEN TENSIDEN

Röntgendiagramme von Bentonitproben die mit Kaliumhydroxid verseiften langkettigen Carbonsäuren geschüttelt worden waren, zeigten breite, intensive (001) -Reflexe des Montmorillonits mit d -Werten um 13 \AA . Die Quellfähigkeit sollte also nach einmaligem Austausch der ursprünglichen Calcium-Ionen durch Kalium im wesentlichen nicht beeinträchtigt werden. Proben, die direkt nach den kinetischen Untersuchungen gemessen wurden (letzter Schritt war dabei das Austauschexperiment mit kaliumverseiften langkettigen Säuren oder Alkoholen), zeigten d -Werte zwischen $14,5$ und $15,5 \text{ \AA}$. Daraus läßt sich ableiten, daß Kalium-Ionen in den durchgeführten Austauschversuchen der Umweltchemikalien durch biogene Tenside den Schichtabstand nur wenig beeinflussen, zumindest wenn der Zwischenschichtraum schon organische Moleküle enthielt. In den kinetischen Untersuchungen konnten also kalium- oder natriumverseifte biogene Tenside als

Austauschsubstanzen verwendet werden, ohne daß die Quellfähigkeit des Smektits vermindert wurde.

Insgesamt muß festgestellt werden, daß der eingesetzte Ca-Montmorillonit über sehr gute Quelleigenschaften verfügt. Selbst in der umgewandelten Kalium-Form bleibt seine Quellfähigkeit für organische Stoffe (Ethylenglykol, Glycerin) voll erhalten.

5.2. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Entsprechend dem experimentellen Ablauf werden die Ergebnisse der drei untersuchten kinetischen Prozesse jeweils zusammenhängend dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse der Leeransätze, deren Methodik auf S. 55 beschrieben wurde, werden zuerst abgehandelt. Um einen besseren Überblick über die bearbeiteten Proben zu geben, werden die Phthalat-Versuchsreihen 1 (Proben 1-20), 2 (Proben 21-24), 3 (Proben 25-47), 4 (Proben 48-51) und 5 (Proben 52-63) in Unterkapitel angeordnet. Jedem Unterkapitel wird eine Tabelle mit der genauen Beschreibung der verwendeten Festphasen für die jeweilige Probe und den Einwaagen der Chemikalien vorangestellt. In der gleichen Weise werden die PAK-Experimente abgehandelt.

5.2.1. LEERANSÄTZE

Die Wiederfindungsraten der Phthalate aus Wasser ohne Festphase sind in **Tab. 7.6.**, die der PAK in **Tab. 7.7.** im Anhang angegeben. Dabei zeigt das besser wasserlösliche DBP bei eingesetzten Mengen unterhalb von 1 mg eine leicht geringere Wiederfindungsrate als das DEHP (95 bis 96,5% gegenüber 98,3 bis 99,3%). Beim Einsatz größerer Mengen steigt der wiedergefundene Anteil des DBP auf 97,5 bis 99,7%, derjenige von DEHP steigt nur noch gering auf 99,5 bis 99,8%. Man kann hierfür also festhalten, daß bei den Extraktionen der beiden Phthalate mit organischen Lösemitteln nur bei geringen Konzentrationen der Phthalate mit kleineren Verlusten, insbesondere an DBP, zu rechnen war.

Ganz anders verhielt es sich mit den PAK. Für die niedermolekularen Vertreter Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren konnten keine befriedigenden Wiederfindungswerte erreicht werden. Die schlechtesten Raten lieferte Naphthalin aufgrund seines höchsten Dampfdrucks aller verwendeten Vertreter. So konnten bei einer Ausgangsmenge von 1,68 mg nur 0,18 mg wiedergefunden werden, was einer Rate von nur 10,7% entspricht. Bei höheren Naphthalin Zugaben (9,39 mg) stieg dieser Wert auf immer noch unbefriedigende 33%. Für Acenaphthen und Fluoren waren die Wiederfindungsraten etwas besser und erreichten bei höheren Zugaben der Chemikalien (ab 5 mg) Werte von ca. 50% oder mehr. Deutlich über 50% lag die Wiederfindungsrate bei Phenanthren. Bis zu 86% wurden bei größeren Zugaben (3,71 mg) aus dem Wasser extrahiert. Einzig Fluoranthren als der größte Vertreter in diesen Versuchen erreichte befriedigende Werte von teilweise über 95%. Der niedrige Dampfdruck des Fluoranthens (vergleichbar dem der beiden Phthalate) vergrößert also die Wiederfindungsraten. Die großen Verluste der niedermolekularen PAK können nicht nur auf das Überführen der eingewogenen Proben in die Reaktionsgefäße und dann der Probe in das Extraktionsgefäß zurückgeführt werden. Diese Zeitspannen waren zu kurz dafür. Vielmehr ist

es während des 20 stündigem Schüttelvorgangs aus dem verschlossenem Schliffglas zu einer Ausdampfung der Moleküle gekommen. Die Verluste durch Adsorption an den Glasoberflächen wurden durch Extraktion mit Lösemitteln minimiert.

Die Wiederfindungsraten der PAK werden auch in der Literatur als relativ niedrig bezeichnet. So beschreiben Jones et al. (1989b), daß die Wiederfindungsraten der von ihnen eingesetzten Standards zwischen 30 und 70% der Ausgangskonzentration lägen. Vor allem PAK mit kleinerem Molekulargewicht wiesen die höchsten Verlusten auf. Dies wird durch die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche bestätigt.

Für die kinetischen Experimente mit Festphase konnten die Verluste an PAK aufgrund der hinzukommenden Adsorptionsprozesse an der mineralischen Phase nur kleiner werden.

Außerdem kann ein Lösungsvermittler wie Aceton, das bei späteren Schüttelreihen der PAK zum Zwecke einer besseren Verteilung der Chemikalien in der wässrigen Phase eingesetzt wurde, die Verluste aus dem System zusätzlich verkleinern. Auf jeden Fall durften die Zugaben an den drei niedermolekularen PAK nicht unterhalb von 10 mg je Batchansatz liegen.

5.2.2. PHTHALATE

5.2.2.1. ERSTE VERSUCHSREIHE

Eine Übersicht der in diesem Versuchsansatz bearbeiteten Proben befindet sich auf der folgenden Seite (**Tab. 5.2.1.**). Die Adsorptionsisothermen wurden nach dem ersten Schritt der Batchversuche mit den gaschromatographisch ermittelten Phthalatkonzentrationen der wässrigen Phase für die 20 Proben aufgestellt. Es wurden dabei die adsorbierten gegen die in dem jeweiligen Versuch eingesetzten Mengen der Phthalate aufgetragen. In den Tabellen **7.8.** und **7.9.** im Anhang sind die einzelnen Werte für DBP und DEHP angegeben, die Adsorptionsisothermen sind in den Abbildungen **5.2.1.** (für DBP) und **5.2.2.** (für DEHP) dargestellt.

Die **Adsorptionsisothermen** und die Tabellen **7.8.** und **7.9.** zeigen, daß DEHP im größeren Umfang an die Festphase adsorbiert wird als DBP. Das Ausmaß der Adsorption von DEHP liegt bei bentonitreichen Proben bei 99%, bei Sandproben ist der Wert geringfügig kleiner (96,2%). DBP wird in einem geringeren Umfang adsorbiert und zeigt eine größere Schwankungsbreite. Die adsorbierten Mengen DBP liegen zwischen 67,5 und 93,4% bei reinen Sandproben, zwischen 57,7 und 72,8% bei 5% Bentonitanteil, zwischen 76,6 und 83,0% bei 20% Bentonitanteil und zwischen 76,6 und 83,1% für Proben mit 50% Bentonitanteil. Ein Grund für dieses unterschiedliche Adsorptionsverhalten der beiden Substanzen ist die bessere

Tab. 5.2.1. Erste Versuchsreihe: Zusammensetzung der Festphasen und der Phthalateinwaagen bei den bearbeiteten Proben 1-20.

PROBE NR.	FESTPHASE	EINWAAGE DBP [μg]	EINWAAGE DEHP [μg]
1	100g Quarzsand	25	25
2	100g Quarzsand	50	50
3	100g Quarzsand	100	100
4	100g Quarzsand	200	200
5	100g Quarzsand	400	400
6	95g Quarzsand/5g Bentonit	25	25
7	95g Quarzsand/5g Bentonit	50	50
8	95g Quarzsand/5g Bentonit	100	100
9	95g Quarzsand/5g Bentonit	200	200
10	95g Quarzsand/5g Bentonit	400	400
11	80g Quarzsand/20g Bentonit	25	25
12	80g Quarzsand/20g Bentonit	50	50
13	80g Quarzsand/20g Bentonit	100	100
14	80g Quarzsand/20g Bentonit	200	200
15	80g Quarzsand/20g Bentonit	400	400
16	50g Quarzsand/50g Bentonit	25	25
17	50g Quarzsand/50g Bentonit	50	50
18	50g Quarzsand/50g Bentonit	100	100
19	50g Quarzsand/50g Bentonit	200	200
20	50g Quarzsand/50g Bentonit	400	400

Wasserlöslichkeit des DBP. Diese beträgt für das DBP etwa 11 mg pro Liter Wasser und für das DEHP nur 0,029 mg pro Liter Wasser (Rippen, 1992a, b). Auch die Größe der beiden Moleküle spielt hier eine Rolle: Die van der Waals-Kräfte zwischen Mineraloberfläche und Phthalat sind beim längerkettigem DEHP-Molekül größer als beim DBP-Molekül. Ähnliche Beobachtungen haben Sullivan et al. (1982) bei der Adsorption von Phthalaten an verschiedene Bodenproben gemacht. Der durchschnittlich adsorbierte Anteil von DBP lag bei reinen Sandproben bei 78,6%, bei Proben mit 5% Bentonitanteil 64,5%, mit 20% Bentonitanteil 79,8% und bei 50% Bentonitanteil 79,6%. Aussagen zu den Unterschieden im Adsorptionsverhalten an den Sand bzw. Sand-Bentonit Gemischen lassen sich mit diesen Werten nur schwer machen. Es war erwartet worden, daß reine Sandproben weniger DBP adsorbieren als Proben mit Bentonitanteil. Für Proben mit 50% Bentonitanteil hätte man einen

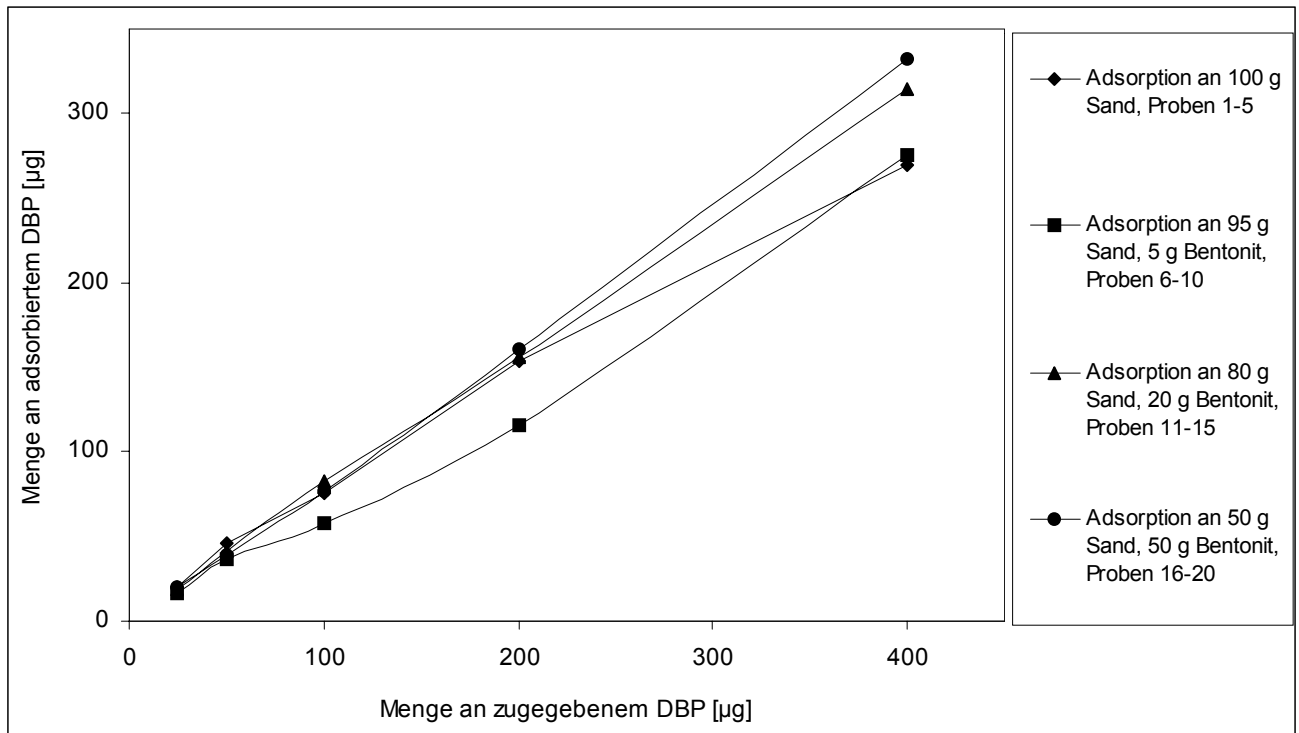


Abb. 5.2.1. Erste Versuchsreihe: Adsorptionsisothermen von DBP mit Sand und Sand/Bentonit-Gemische; Proben 1-20.

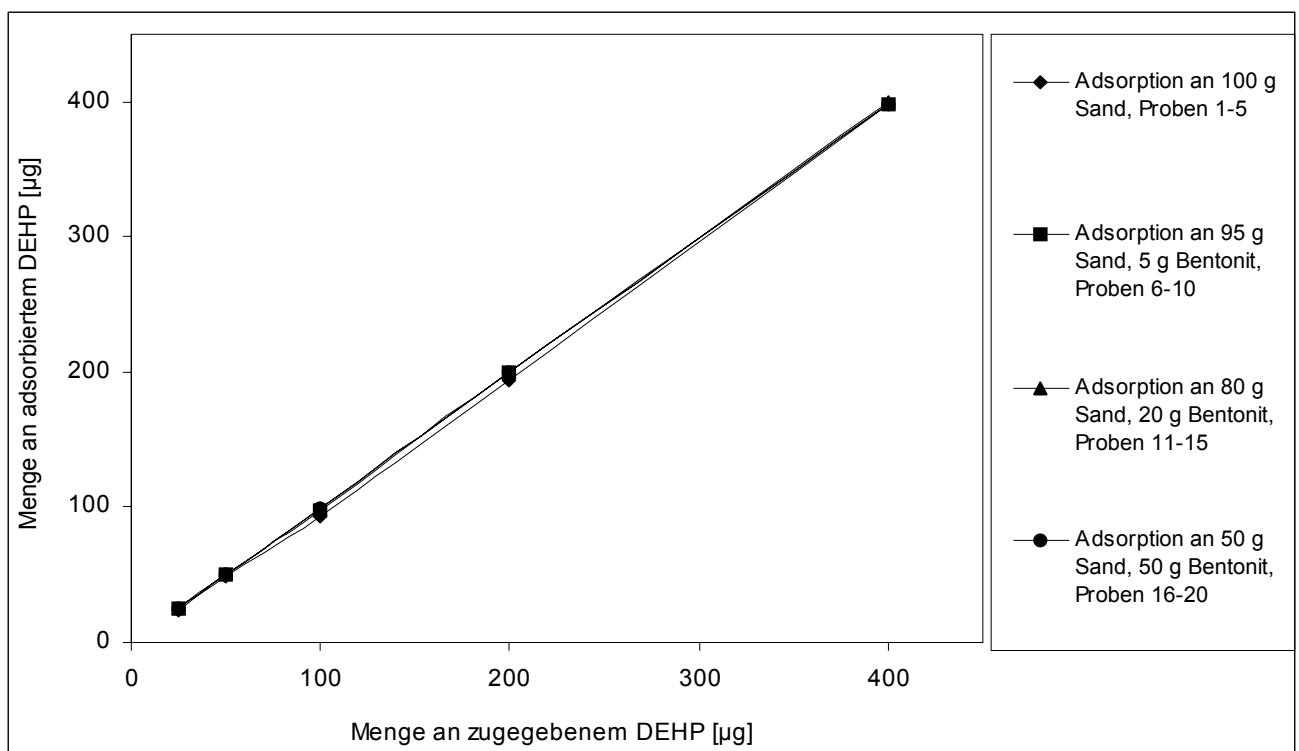


Abb. 5.2.2. Erste Versuchsreihe: Adsorptionsisothermen von DEHP mit Sand und Sand/Bentonit-Gemische; Proben 1-20.

höheren adsorbierten Anteil DBP erwartet als bei 20% Bentonit. Das wurde aus den Versuchen nicht deutlich. Allerdings ist bei den letztgenannten Gemischen die adsorbierte Menge DBP deutlich größer als beim 95:5 Sand/Bentonit-Gemisch. Bentonitreichere Proben adsorbieren aufgrund der größeren Oberfläche der Tonpartikel mehr DBP und DEHP. Da die desorbierten Mengen an DBP im Mikrogrammbereich liegen, scheint eher die bessere Wasserlöslichkeit für die recht unerwarteten Adsorptionswerte beim DBP verantwortlich zu sein. Bei den niedrigen Anfangskonzentrationen der Phthalate der Proben 1-20 (bis zu 800 µg/100 g Festphase) hätte man fürs DBP eher eine genauso große Adsorption erwarten können wie fürs DEHP (etwa 99%).

Die Auswertung der **Desorptionsversuche** dieser Proben ergab die in den Abbildungen **5.2.3.** bis **5.2.6.** dargestellten Isothermen (vgl. **Tab. 7.10.-7.17.** im Tabellenanhang). Dabei fällt auf, daß Proben mit Bentonitanteil einen charakteristischen Isothermenverlauf zeigen. Während im ersten Desorptionsschritt noch relativ viel DBP desorbiert wird, nehmen die Mengen im zweiten und dritten Experiment ab und laufen im vierten Desorptionsschritt nahezu zusammen (**Abb. 5.2.4., Tab. 7.11.-7.13.**). Mit reinen Sandproben beobachtet man keinen so kontinuierlich abnehmenden Verlauf der Isothermen (**Abb. 5.2.3., Tab. 7.10.**). Die Spanne der desorbierten Mengen an DBP verringert sich bei reinen Sandproben zwischen der ersten und der vierten Desorption von 33 auf 8,32 µg um das 4-fache (**Tab. 7.10.**, Probe 5, 400 µg Startkonzentration), während sie bei Sand/Bentonit-Gemischen stärker zurückgeht: Von 47,67 auf 3,23 µg (5% Bentonit, Probe 10, 400 µg Startkonzentration; das 14,8-fache, **Tab. 7.11.**), von 45,79 auf 2,48 µg (20% Bentonit, Probe 15, 400 µg Startkonzentration; das 18,5-fache, **Tab. 7.12.**) und von 51,41 auf 5,48 µg (50% Bentonit, Probe 20, 400 µg Startkonzentration; das 9,4-fache, **Tab. 7.13.**).

Desorptionsexperimente mit DEHP lieferten nach der Extraktion viel geringere Ausbeuten dieser Chemikalie im Vergleich zum DBP (**Abb. 5.2.5. und 5.2.6., Tab. 7.14-7.17.**). Zeigten die ersten beiden Desorptionsstufen zwischen 12 und 51 µg bzw. 8 und 31 µg an DBP in Proben mit der größten Einwaage (200 und 400 µg DBP), so sind es bei DEHP im selben Einwaagebereich zwischen 0,1 und 13 µg im ersten bzw. 0,5 und 5,75 µg im zweiten Desorptionsschritt. Lediglich Probe 5 mit reiner Sandphase zeigt über 30 µg DEHP-Extraktion. In der dritten und vierten Desorptionsstufe beträgt die Spanne des extrahierten DBP etwa 1 bis 13 µg während die Werte für DEHP nur noch selten über 1 µg steigen. Eine Ausnahme bildet hier wiederum die Sandphase, bei der Werte bis zu 12,52 µg gefunden werden. Die Desorptionsrate wird nur bei größeren Zugaben von DEHP (400 µg) kleiner, bei anderen Proben kann man keine abnehmende Tendenz feststellen, d. h. daß sich das Desorptionsgleichgewicht schon im ersten Desorptionsschritt eingestellt hat. Die Werte bleiben ab dem zweiten Desorptionsexperiment unterhalb von 2 µg bei allen Sand/Bentonit-Gemischen.

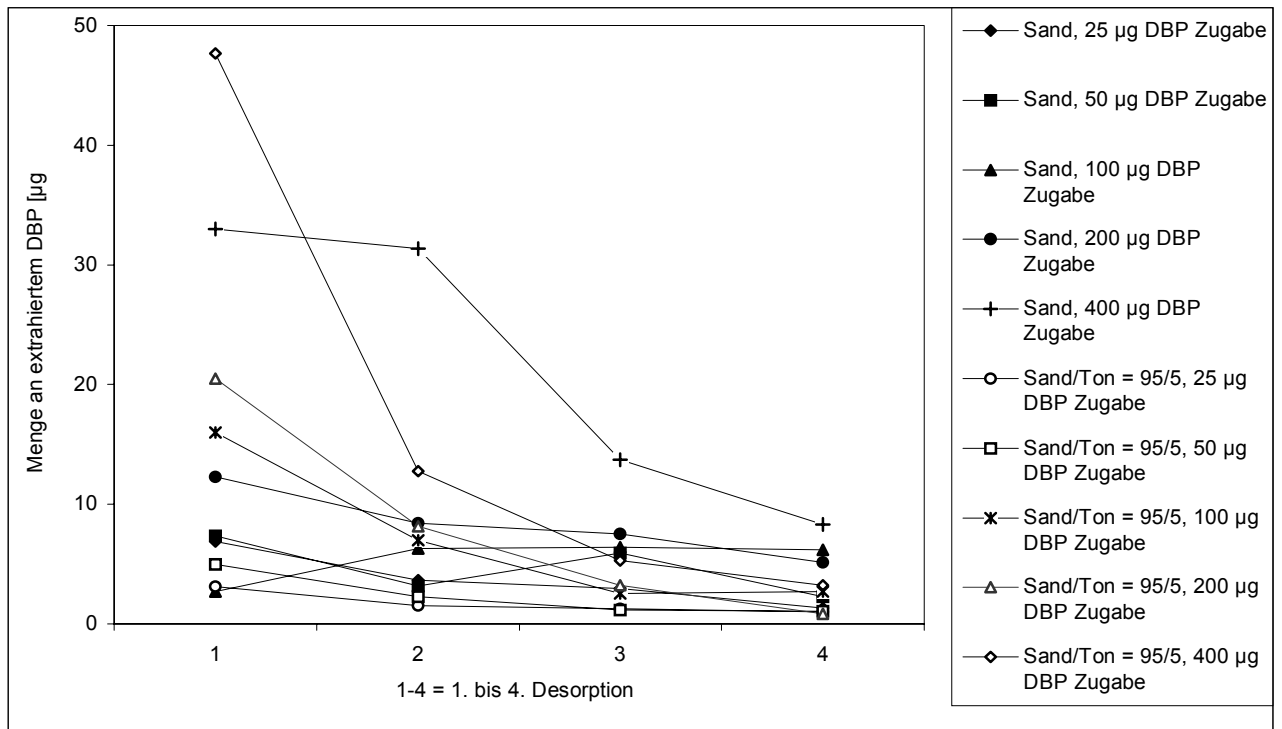


Abb. 5.2.3. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Batchversuchen mit Sand und dem Gemisch aus 95 g Sand und 5 g Bentonit; Proben 1-10.

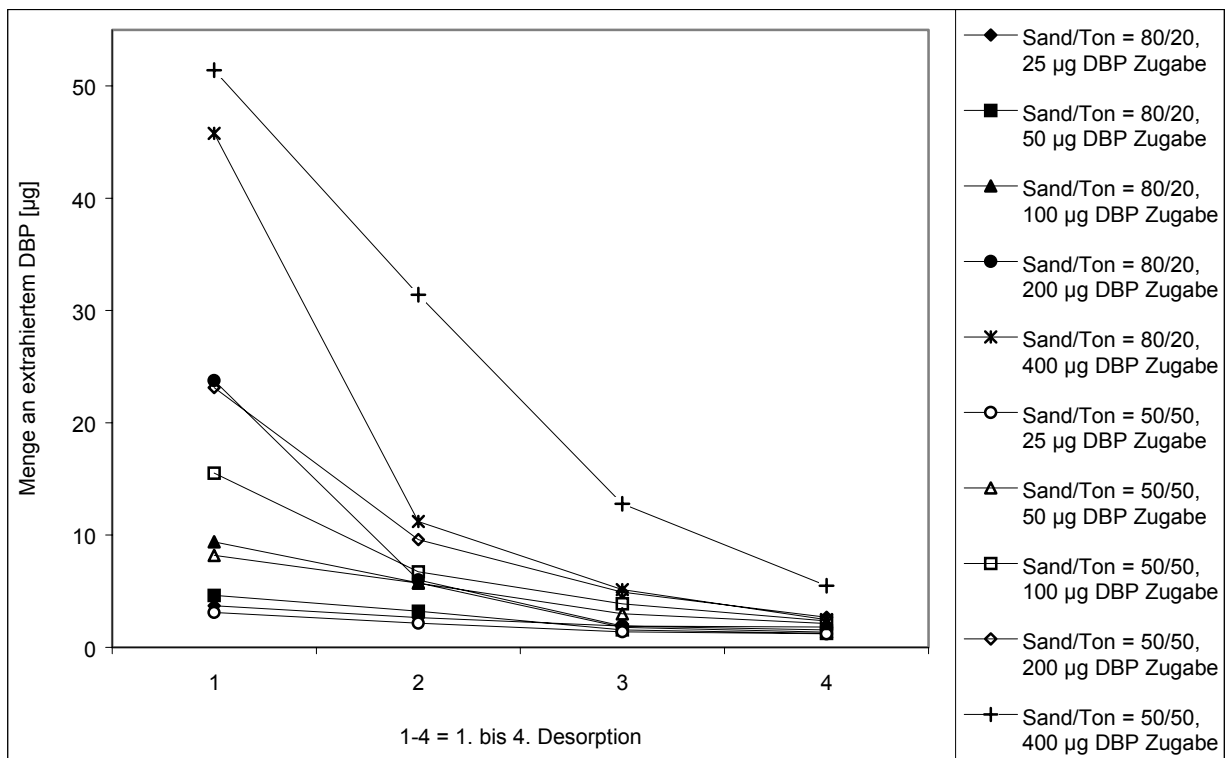


Abb. 5.2.4. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Batchversuchen mit Sand/Bentonit-Gemischen (80:20 und 50:50); Proben 11-20.

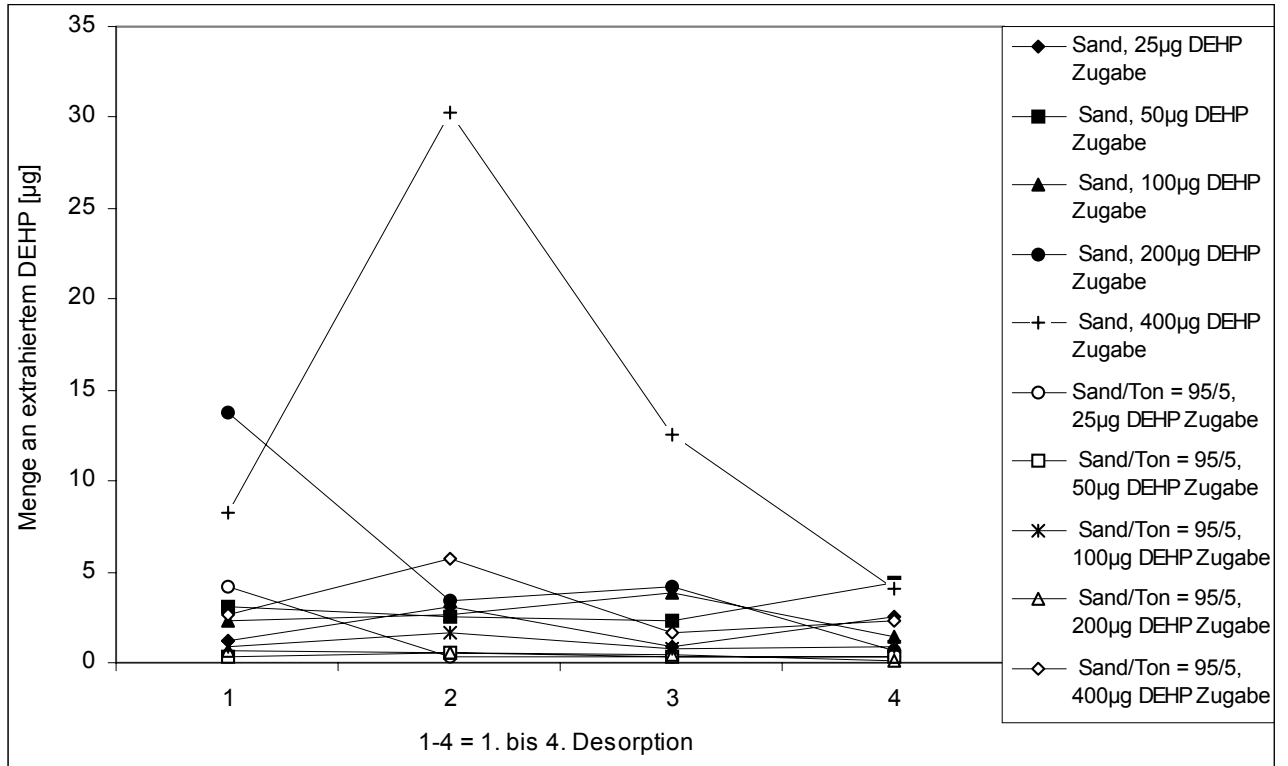


Abb. 5.2.5. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Batchversuchen mit Sand und dem Gemisch aus 95 g Sand und 5 g Bentonit; Proben 1-10.

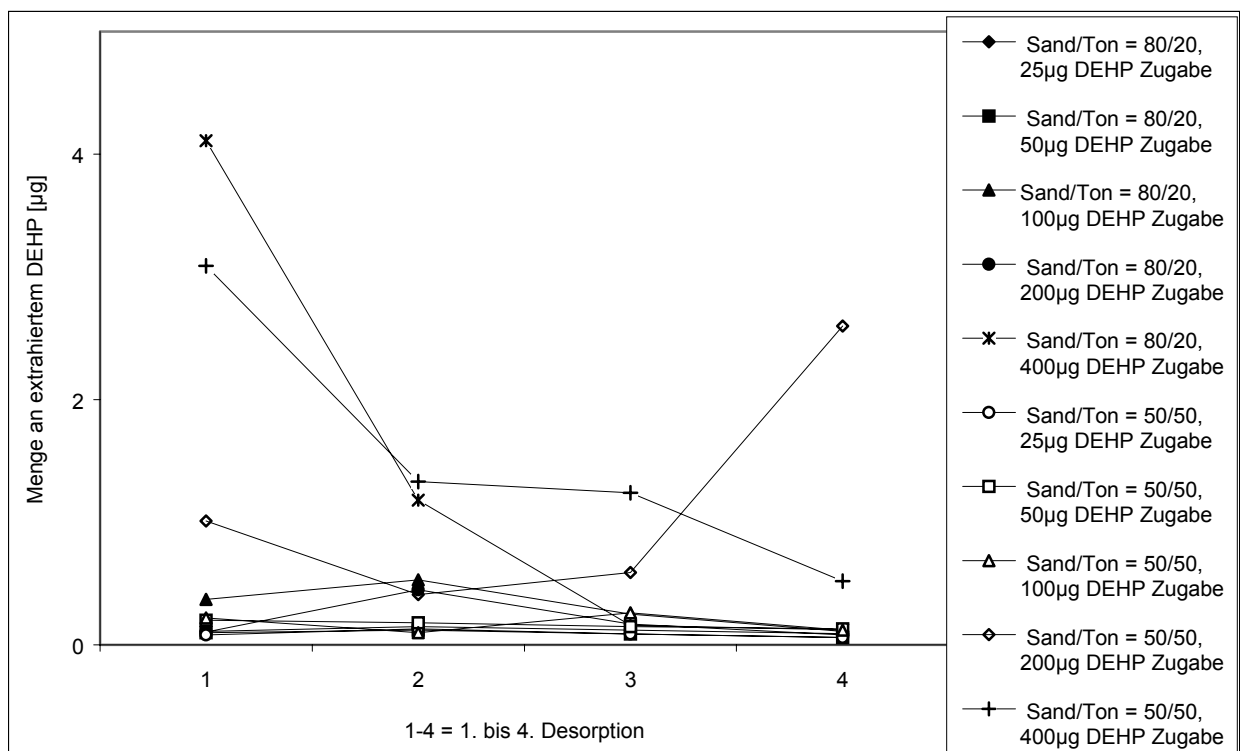


Abb. 5.2.6. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Batchversuchen mit Sand/Bentonit-Gemischen (80:20 und 50:50); Proben 11-20.

Die an der Festphase nach vier Desorptionsexperimenten noch verbleibende Menge an DEHP lag bei Sandproben zwischen 61,5% (25 µg Zugabe vor Adsorption, Probe 1) und 85,7% (400 µg Zugabe vor Adsorption, Probe 5) der Ausgangskonzentration, während an Sand/Bentonit-Gemischen meist über 95% der ursprünglich eingesetzten DEHP Menge adsorbiert blieb (**Tab. 7.18.**). Mit DEHP wird das erwartete Ergebnis für die kinetischen Reihen erhalten: je höher der Bentonitanteil einer Probe ist, desto mehr DEHP-Moleküle werden adsorbiert und desto weniger DEHP-Moleküle werden desorbiert. Verbleiben durchschnittlich 78,1% DEHP auf den Quarzsandphasen nach Adsorptions- und Desorptionsschritten, so sind es bei 5% Bentonitanteil schon durchschnittlich 92,4%. Diese Durchschnittswerte steigen auf über 98% bei 20% und 50% Bentonitanteil der Festphase.

Im Fall von DBP sieht dies ganz anders aus. Die verbliebene Menge an DBP beträgt auf der Sandphase bei 25 µg Zugabe nur 4,94 µg (19,8%, Probe 1). Für die Proben 2-5 erhöht sich diese Menge auf etwa 45 bis 60%. Diese Werte werden von Proben mit Bentonitanteil nur selten und geringfügig überschritten. Für Proben 16-20 (jeweils 50% Bentonit) liegen diese Werte z. B. zwischen 40 und 60%, bei 20% Bentonitanteil der Festphase werden die höchsten Werte mit bis zu 64,8% erreicht (Probe 13).

Die Sandphase enthält bei den Konzentrationen von 25-400 µg DBP/100 g Sand nach vier Desorptionsprozessen annähernd die gleiche Menge der Chemikalie wie die Mischphasen. Das würde heißen, daß Sand ein genauso gutes Adsorbermedium wäre wie Sand/Bentonit-Mischungen. Diese Aussage wird jedoch bei der genauen Betrachtung der desorbierten Mengen DBP im Verlauf einer Versuchsreihe relativiert. Ein genauer Vergleich der extrahierten DBP-Mengen nach der dritten und vierten Desorption zeigt die Unterschiede. Werden in der Sandphase nach dem dritten Desorptionsschritt zwischen etwa 3-13,74 µg DBP erhalten (**Tab. 7.10.**), sind es in den Mischphasen nur noch zwischen 1-5,3 µg (5% Bentonit, **Tab. 7.11.**), zwischen 1,56-5,13 µg (20% Bentonit, **Tab. 7.12.**) und zwischen 1,39-4,92 µg (50% Bentonit, **Tab. 7.13.**). Diese Werte liegen deutlich unterhalb der Mengenspanne der Sandphase. Lediglich Probe 20 macht hierbei eine Ausnahme und liefert 12,77 µg DBP. Im vierten Desorptionsschritt sind die Verhältnisse ähnlich: Die Sandphase liefert extrahierte Mengen von 1,33 bis 8,32 µg DBP, während die Mischphasen Werte zwischen 0,8-3,23 µg liefern. Probe 20 macht auch hier eine Ausnahme und liefert mit 5,48 µg DBP einen deutlich höheren Wert als die anderen Proben der Mischphasen, der jedoch noch kleiner ist als die extrahierte Menge DBP der Sandphase.

Bei weiteren Desorptionsexperimenten mit diesen Proben wäre eine höhere Desorptionsrate der Chemikalien bei reinen Sandproben zu erwarten. Proben mit Bentonitanteil sind also besser in der Lage, adsorbiertes DBP wie auch DEHP vor einer Desorption zurückzuhalten. Für das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der beiden Phthalate an die verschiedenen Festphasen kann man nach der ersten Versuchsreihe festhalten:

1. DEHP wird grundsätzlich besser adsorbiert als DBP, unabhängig von der Zusammensetzung der Festphase (DEHP etwa 99% bei Mischphasen und über 90% bei Sandphase, DBP demgegenüber etwa 57% bis etwa 90% bei allen Phasen, **Tab. 7.8.** und **7.9.**).
2. DEHP zeigt eine viel geringere Desorptionsneigung als DBP (Werte meist unterhalb von 1 µg/Probenansatz, bei DBP vor allem in den ersten Desorptionsschritten oft über 10 µg/Probeneinsatz); das Desorptionsgleichgewicht wird bei DEHP schon für fast alle Proben nach dem ersten Desorptionsschritt erreicht (**Tab. 7.10.-7.17.**).
3. Das Desorptionsgleichgewicht für DBP und DEHP stellt sich bei Festphasen mit Bentonitanteil schneller ein als bei reinen Sandphasen. Bei Desorptionsversuchen mit Sandphasen können noch in den letzten beiden Desorptionsschritten relativ große Mengen DBP und DEHP in der wässrigen Phase festgestellt werden.
4. Reine Sandphase adsorbiert im Vergleich zu den Mischphasen erstaunlich viel DBP (durchschnittlich 78,6% gegenüber 64,5-79,8% bei Mischphasen). Man muß deshalb annehmen, daß die Adsorptionskapazität von DBP in dem eingesetzten Mengenbereich für alle Phasen wohl noch erheblich von der relativ großen Wasserlöslichkeit des Moleküls bestimmt wird.

Austauschexperimente wurden nur mit Proben durchgeführt, deren ursprüngliche Phthalat-Konzentration bei 400 und 800 µg lag. Es wurden nur die Sand/Bentonit-Gemische verwendet. Die Proben wurden mit den äquivalenten Mengen von 400 bzw. 800 µg langkettiger, kaliumverseifter Säuren oder Alkoholen versetzt und geschüttelt. Die danach ermittelten Mengen an Phthalaten in den wässrigen Lösungen waren allesamt kleiner oder gleich groß den im vierten Desorptionsversuch ermittelten Werten, obwohl man hier einen Anstieg der Konzentration der Phthalate in der Lösung erwartet hätte. Daraus konnte nur der Schluß gezogen werden, daß die Adsorptionskapazität der eingesetzten Sand/Bentonit-Gemische groß genug war, um neben den Phthalaten auch die zugegebenen Mengen langkettiger Carbonsäuren und Alkohole zu adsorbieren.

Um Aussagen über Verdrängungsprozesse in den Zwischenschichten des quellfähigen Minerals treffen zu können, mußte sichergestellt werden, daß sich in der Zwischenschicht genügend organisches Material befindet. Bei einer sehr geringen Belegung der innerkristallinen Schichten von Smektiten können keine Austauschprozesse erwartet werden, da noch genügend innerkristalline, nicht belegte Adsorptionsfläche existiert, die weitere organische Stoffe aufnehmen kann. In diesem Fall würde es nicht zu Verdrängungsprozessen von Phthalaten gegen biogene Tenside kommen. Ein Batch-Experiment, mit dem die Verdrängung dieser Stoffe gegeneinander untersucht werden soll, würde bei kleinen Ausgangskonzentrationen, wie

sie in den ersten vier Versuchsreihen eingesetzt wurden, lediglich zu einer weiteren Desorption von Phthalaten und einer Adsorption von biogenen Tensiden an das Sand/Bentonit-Gemisch führen. Um solche Vorgänge zu vermeiden, wurde in den folgenden Versuchsreihen die Menge der in die wässrige Lösung zugegebenen organischen Chemikalien bei den Adsorptionsversuchen erhöht und die Menge der festen Phase verringert.

5.2.2.2. ZWEITE VERSUCHSREIHE

Die folgende Tabelle 5.2.2. gibt eine Übersicht über die bearbeiteten Proben mit den Einwaagen der Chemikalien und den Festphasen. Die Menge der verwendeten Phthalate lag nun im Milligramm-Bereich, die Menge der festen Phase wurde auf 5 g Bentonit heruntersetzt.

Tab. 5.2.2. *Zweite Versuchsreihe: Zusammensetzung der bearbeiteten Proben 21-24 mit 5 g Bentonit als Festphase.*

PROBE NR.	FESTPHASE	EINWAAGE DBP [mg]	EINWAAGE DEHP [mg]
21	5 g Bentonit	0,40	0,43
22	5 g Bentonit	3,15	2,08
23	5 g Bentonit	9,94	9,53
24	5 g Bentonit	24,91	24,71

Tabelle 7.19. im Anhang gibt einen Überblick über die adsorbierten Mengen an Phthalaten. In Abbildung 5.2.7. sind die aus den Werten resultierenden Adsorptionsisothermen dieses Versuches dargestellt. Beide Adsorptionskurven verlaufen linear, doch zeigen sich bei genauer Betrachtung wesentliche Unterschiede. Bei kleineren Einwaagen (Proben 21, 22 und 23) wird DBP schlechter adsorbiert als DEHP. Die Gründe liegen bei der im letzten Abschnitt erläuterten besseren Wasserlöslichkeit des DBP und der höheren Adsorbierbarkeit des DEHP. Die DBP-Adsorptionsisotherme hat bis zur dritten Konzentrationsstufe (etwa 10 mg DBP und DEHP/5 g Bentonit) eine geringere Steigung als die des DEHP. Steigen die Konzentrationen der Phthalate pro Ansatz, so wird die Adsorptionsrate des DBP größer und erreicht bei etwa 25 mg DBP-Zugabe den Wert des DEHP (**Tab. 7.19.**).

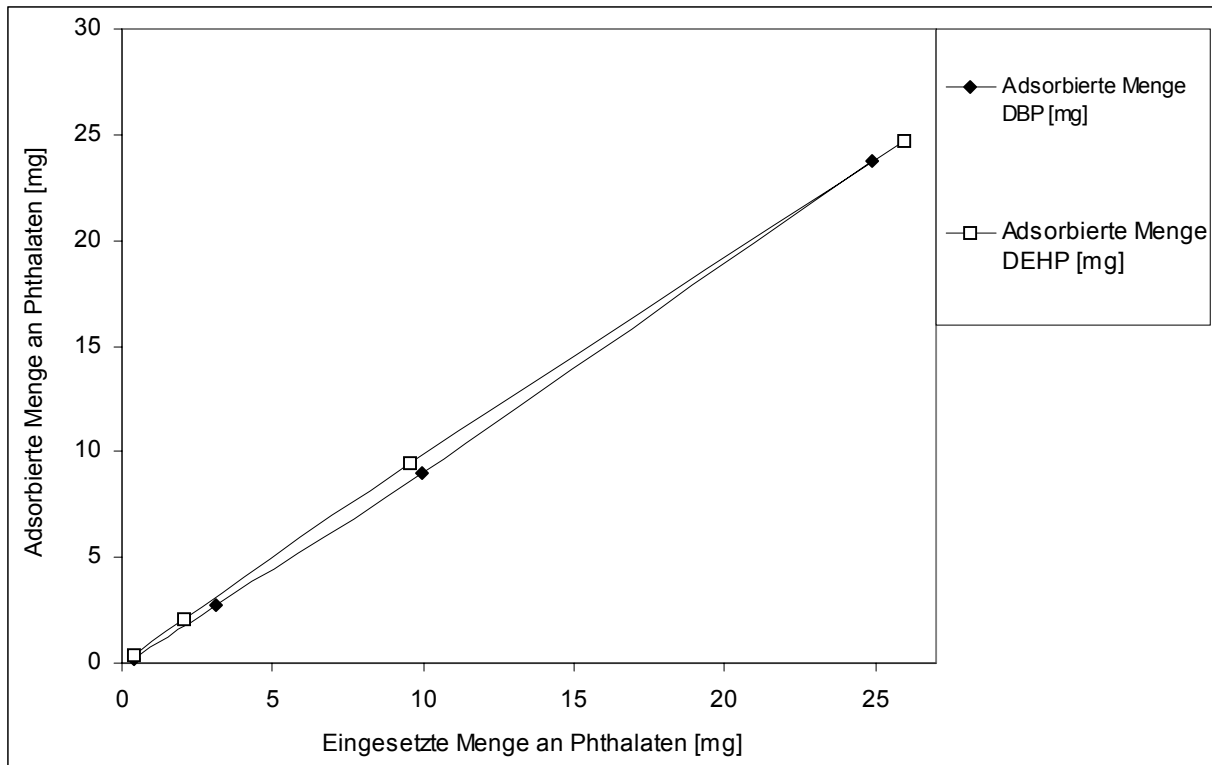


Abb. 5.2.7. Zweite Versuchsreihe: Adsorptionsisothermen von DBP und DEHP mit 5 g Bentonit; Proben 21-24.

Die Adsorptionsisotherme des DBP zeigt zwischen der dritten und vierten Konzentrationsstufe eine größere Steigung auf als diejenige des DEHP. Da die Moleküle des DEHP größer sind als die des DBP, werden sie besser an die Oberflächen der Festphase adsorbiert (dies gilt für die Proben 21, 22 und 23). Die in der ersten Versuchsreihe gemachten Beobachtungen werden hier bestätigt. Für Probe 24 gelten diese Feststellungen jedoch nicht mehr. Hier ist eine Konzentration erreicht, bei der DBP nun in einem stärkeren Maße vom Bentonit adsorbiert wird, und Adsorptionsquoten vom DEHP erreicht. Die stärkere Tendenz des Bentonits DBP-Moleküle zu adsorbieren, kann nur damit erklärt werden, daß es bei einem größer werdenden Angebot an DBP-Molekülen zu einer verstärkten Interkalation dieser Moleküle in die Zwischenschichten des Smektit kommt. Dies bestätigt die schon in Kapitel 5.1. (Tonmineralogische Untersuchungen) aufgestellte These, daß es nur ab einer bestimmten Konzentration einer Chemikalie zu einer im lufttrockenen Zustand sichtbaren Quellung des Montmorillonits kommt. Das sperrigere DEHP-Molekül mit zwei verzweigten Alkylketten wird langsamer in die innerkristalline Zwischenschicht eingelagert. Dabei kommt es zu keiner sichtbaren Quellung des Montmorillonits. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den röntgenographisch gewonnenen Resultaten, aus denen hervorging, daß unter den Versuchsbedingungen nur DBP in der Lage war, die Zwischenschicht des Montmorillonits auf 18 Å aufzuweiten. Andererseits zeigt dieses Experiment, daß eine Mindestmenge von etwa

50 mg Phthalaten pro 5 g Bentonit (= 10 mg/g Bentonit) benötigt wird, um sicherzustellen, daß bei einem einmaligen Adsorptionsexperiment organische Moleküle in der kristallinen Zwischenschicht eingelagert werden. Dies wird aus den immer größer werdenden adsorbierten Mengen DBP deutlich: In der dritten und vierten Konzentrationsstufe (10 bzw. 25 mg DBP) ist der Anteil des adsorbierten DBP nahezu gleich groß demjenigen des DEHP (90,4 und 95,2% gegenüber 99,4 und 95,4%, Tabelle 7.19.).

Die Kurven der Desorptions- und Austauschexperimente dieser Versuchsreihe sind in den Abbildungen 5.2.8. (für DBP) und 5.2.9. (für DEHP) dargestellt (Werteauflistung in Tabelle 7.20. im Tabellenanhang). Für die **Desorption** kann allgemein festgestellt werden, daß wie schon in der ersten Versuchsreihe die extrahierten DBP-Mengen in den ersten beiden Desorptionsschritten deutlich höher liegen als die DEHP-Mengen. Erwartungsgemäß wird mit 111,82 µg in Probe 24 (24,91 mg DBP-Einwaage) auch die höchste Menge DBP im ersten Desorptionsschritt extrahiert. Die extrahierten DBP-Mengen fallen für die Proben 21-23 (0,4, 3,15 und 9,94 mg DBP-Einwaage) deutlich geringer aus und liegen zwischen 3,38 und 25,62 µg. Im zweiten Desorptionsschritt wird nur noch für die Probe 24 mit 32,89 µg eine erhöhte Menge DBP extrahiert. Proben 22-24 bewegen sich zwischen 1-2,27 µg DBP. Im Vergleich dazu beträgt die Menge extrahierten DEHP im ersten Desorptionsschritt etwa 1 bis 7,4 µg der Proben 21-24. Schon in der zweiten Desorption wird das Gleichgewicht erreicht, die extrahierten Mengen DEHP bewegen sich nur noch um etwa 1 µg. In der dritten Desorptionsstufe gehen die extrahierten Mengen DBP noch weiter zurück und erreichen mit Werten um ca. 1,5 µg (lediglich Probe 24 liegt mit 3,5 µg etwas darüber) annähernd die DEHP-Mengen. Das Gleichgewicht für die DBP-Desorption wird also etwas später erreicht als fürs DEHP, spätestens aber in der vierten Desorption. Die Desorption erfolgt zum größten Teil von der Partikeloberfläche. Das würde die kleineren Mengen an desorbiertem DEHP vor allem in den ersten beiden Stufen im Vergleich zum DBP erklären.

Im **Austauschexperiment** wurden zu jeder der vier Proben jeweils 5 mg langkettiger Säuren als Kalium-Salze hinzugegeben. Für DBP beobachtet man nach der Extraktion der Proben 21-23, also der Proben mit den geringeren Einwaagen an Organik (0,4 bis 9,94 mg DBP) keine wesentliche Störung des Verlaufs der Desorptionsisothermen. Die extrahierten Mengen DBP liegen im Bereich der vierten Desorption um etwa 1 µg. Die extrahierte DBP-Menge steigt in Probe 24 auf 13,82 µg, also auf etwa das Zehnfache der Menge der vierten Desorption (**Tab. 7.20.**). Das bedeutet aber, daß die Desorptionskurve eine Störung in ihrem Verlauf erfährt. Es ist nach Zugabe von verseiften langkettigen Säuren eine größere Menge DBP aus der wässrigen Lösung extrahiert worden, als man es aus dem Verlauf der Desorption erwartet hatte. Dabei handelt es sich ausschließlich um Probe 24, also diejenige mit der höchsten DBP-Einwaage (24,91 mg), bei der man auch mit einer stärkeren Interkalation der DBP-Moleküle in die Zwischenschicht des Smektitis rechnen konnte. Da es bei den anderen drei Proben mit einer geringeren Adsorptionsmenge an DBP zu keinem Anstieg der Konzentration der Chemikalie im Extrakt gekommen ist, muß man annehmen, daß die DBP-Moleküle teilweise

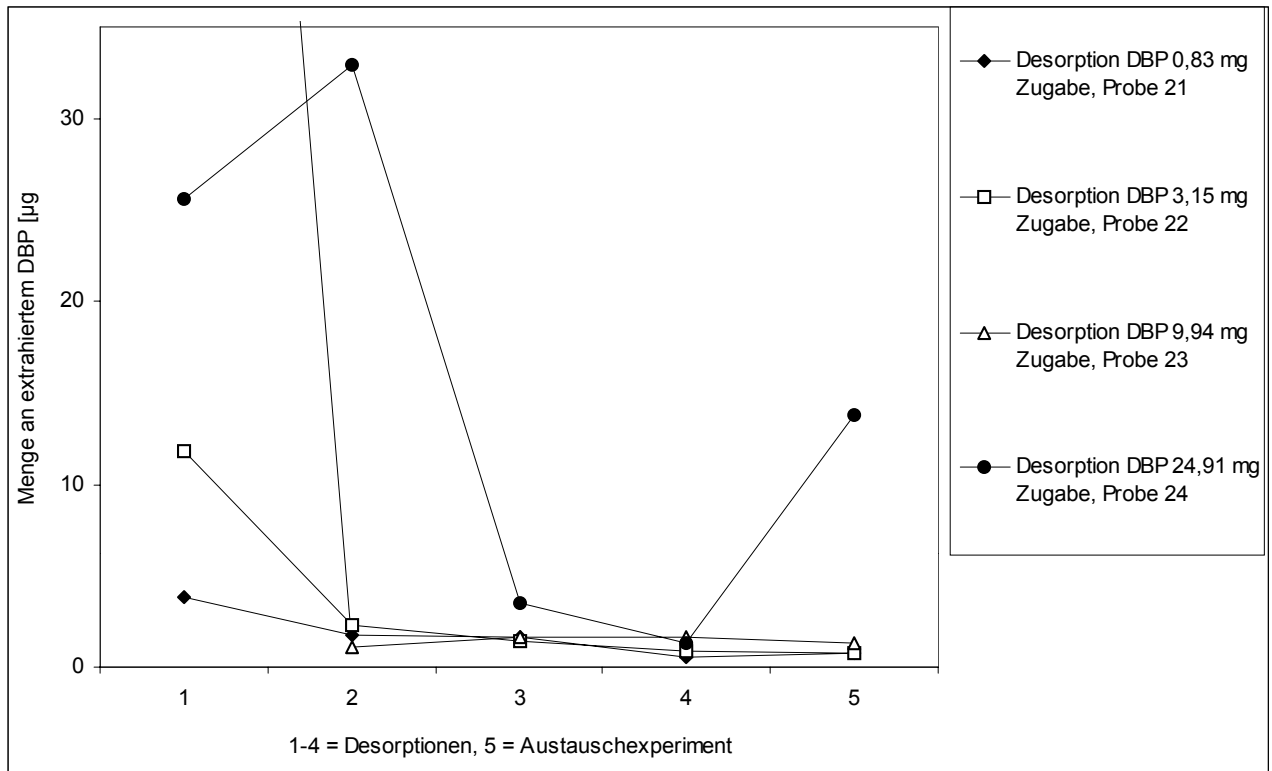


Abb. 5.2.8. Zweite Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten an 5 g Bentonit; Proben 21-24.

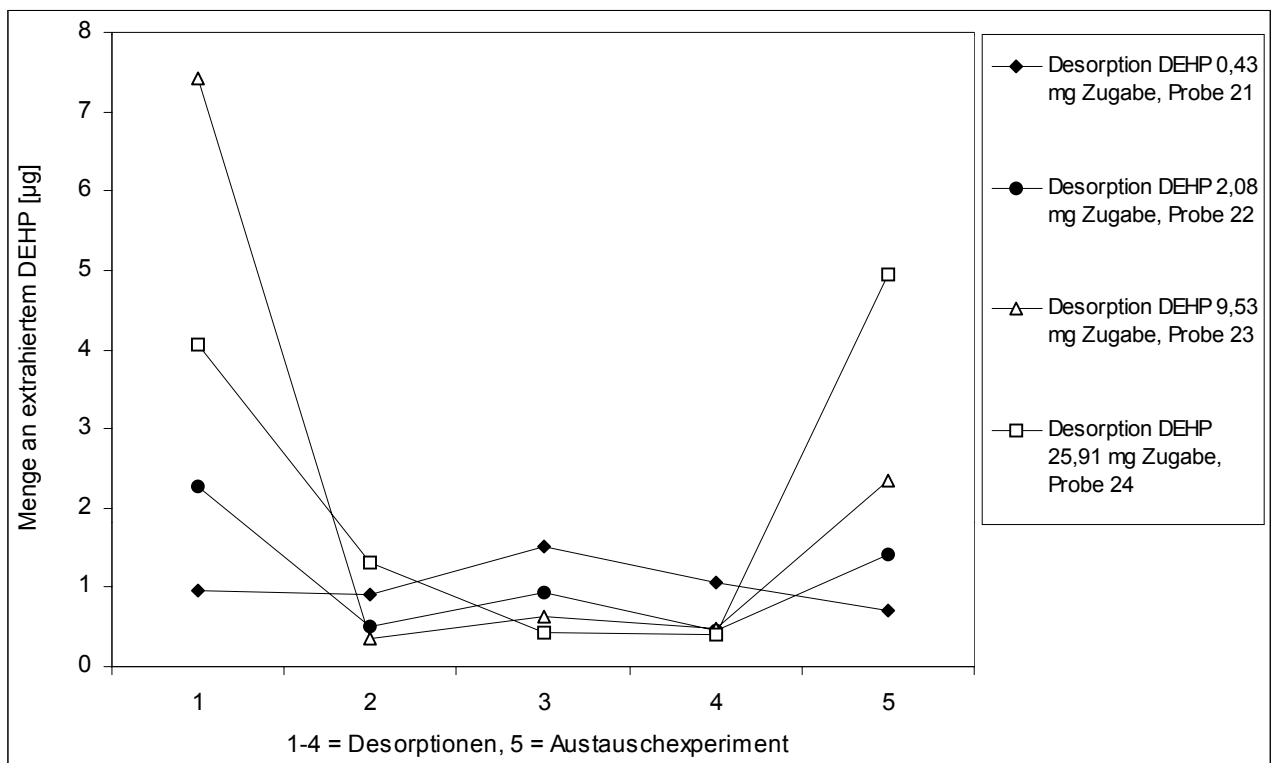


Abb. 5.2.9. Zweite Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten an 5 g Bentonit; Proben 21-24.

auch aus der Zwischenschicht verdrängt worden sind.

Dagegen ist bei DEHP nach dem Austauschexperiment in drei Proben (22-24) eine deutlich höhere Konzentration der Chemikalie gegenüber der vierten Desorption im Extrakt festgestellt worden. Die Werte stiegen um das Dreifache in Probe 22 (2,08 mg DEHP-Einwaage), um das 4,8-fache in Probe 23 (9,53 mg DEHP-Einwaage) und um das 12,4-fache in Probe 24 (25,91 mg DEHP-Einwaage). Bei einem Vergleich der extrahierten Mengen an DBP der Probe 24 und DEHP (Proben 22-24) kann man feststellen, daß der relative Anstieg von DEHP im Austauschexperiment in Probe 24 größer ist als der von DBP, jedoch ist die Menge des extrahierten DBP in dieser Probe etwa dreimal so groß wie die des DEHP (4,94 µg gegenüber 13,82 µg, **Tab. 7.20.**). Proben mit weniger Einwaage an DEHP (22, 23) erreichten beim Austauschexperiment noch kleinere Extraktionsmengen (1,41 und 2,34 µg).

In dieser Versuchsreihe wurde festgestellt, daß durch das Hinzufügen von biogenen Tensiden in Form von Kaliumsalzen der gleichmäßige Verlauf der Desorption der Phthalate aus der Festphase gestört werden kann. Die aus der wässrigen Phase extrahierten Phthalatmengen waren vor allem bei Proben mit höheren adsorbierten Mengen DBP und DEHP größer, als durch den Verlauf der Desorptionsisothermen zu erwarten gewesen wäre. Bleiben die zur Adsorption verwendeten Phthalatkonzentrationen klein (im µg-Bereich), so verläuft die Desorptionskurve ungestört. Austauschprozesse sind nach diesem Befund nur zu erwarten, wenn eine bestimmte Adsorptionskapazität an Phthalaten in der Festphase erreicht wird. Diese liegt im Fall des DBP bei einer Zugabe von etwa 25 mg/5 g Bentonit.

Weiterhin muß man den 4 Punkten am Ende des Kapitels 5.2.2.1. noch einen wichtigen hinzufügen:

5. Ab einer bestimmten Menge DBP (in diesem Versuch etwa 25 mg bei 5 g Bentonit) wird dieses genauso gut wie DEHP am Bentonit adsorbiert. Ein Grund dafür kann nur die stärkere Interkalation des DBP in die Zwischenschichten des Montmorillonits sein.

5.2.2.3. DRITTE VERSUCHSREIHE

In dieser Versuchsreihe wurde als Adsorbermaterial eine Mischung aus 10 g Quarzsand und 3 g Bentonit verwendet. Es wurden Proben mit etwa 15, 30, 60 und mit etwa 100 mg des Phthalatgemisches versetzt (Proben 25-43). Parallel zu diesen Versuchen wurden 4 Proben mit jeweils 10 g Quarzsand mit 30 bzw. 60 mg des Phthalatgemisches versetzt und bearbeitet. Tabelle 5.2.3. zeigt die Übersicht der Proben auf der folgenden Seite. Die letzten vier Versuche (Proben 44-47) mit reinem Quarzsand als Adsorbermedium sollten Informationen zum Desorptionsgleichgewicht in dem Fall liefern, wenn keine Tonminerale zur festen Phase

Tab. 5.2.3. Dritte Versuchsreihe: Zusammensetzung der Festphasen und der Phthalateinwaagen der bearbeiteten Proben 25-47.

PROBE NR.	FESTPHASE	EINWAAGE DBP [mg]	EINWAAGE DEHP [mg]
25	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	7,48	8,04
26	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	7,62	7,53
27	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	7,61	7,47
28	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	8,10	7,58
29	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	7,50	7,43
30	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	8,18	7,13
31	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	16,24	14,60
32	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	15,61	15,80
33	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	14,68	15,10
34	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	15,14	16,90
35	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	15,18	15,62
36	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	30,53	30,18
37	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	29,97	30,30
38	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	30,42	30,54
39	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	50,23	50,40
40	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	50,18	50,24
41	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	51,15	50,65
42	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	50,20	50,02
43	10 g Quarzsand/3 g Bentonit	50,21	50,99
44	10 g Quarzsand	15,12	15,11
45	10 g Quarzsand	14,98	15,13
46	10 g Quarzsand	29,65	29,95
47	10 g Quarzsand	30,35	31,12

dazugegeben wurden. Es sollte geklärt werden, ob es in einem solchen Fall auch zu einem Anstieg der Phthalate im Extrakt nach der Zugabe von biogenen Tensiden kommt oder ob die Desorption der Phthalate gleichmäßig weiterverläuft.

Die aus den **Adsorptionsversuchen** erhaltenen Isothermen sind in **Abb. 5.2.10.** dargestellt, **Tabelle 7.21.** im Anhang zeigt die Mengen und den prozentualen Anteil der adsorbierten Phthalate des jeweiligen Versuchs an die Sand/Bentonit-Gemische. Die Isothermen zeigen einen linearen Verlauf für die Adsorption beider Phthalate über den gesamten Konzentrationsbereich. Die Unterschiede für die Adsorptionsquote sind nur geringfügig,

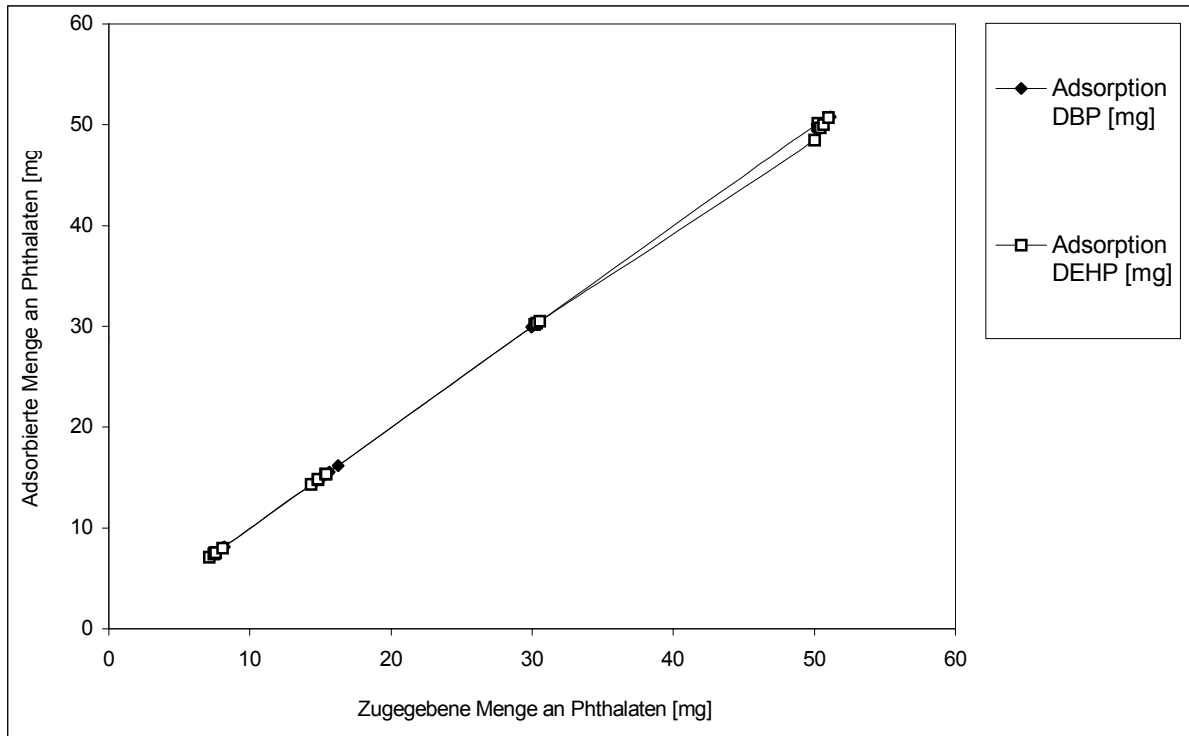


Abb. 5.2.10. Dritte Versuchsreihe: Adsorptionsisothermen von DBP und DEHP mit 10 g Sand/3 g Bentonit; Proben 25-43.

zeigen aber doch die in der zweiten Versuchsreihe aufgezeigte Tendenz. Es fällt auf, daß bei Proben 25-30 (Zugabe von etwa 7,5 mg je Phthalat pro Probe) durchschnittlich etwas mehr DEHP als DBP adsorbiert wird (durchschnittlich 99,9% gegenüber 99,4%). Werden die eingesetzten Mengen der Phthalate größer, so steigt der adsorbierte Anteil des DBP auf den Wert für das DEHP. Für die Proben 31-35 mit jeweils etwa 15 mg Zugabe je Phthalat liegt die Quote bei 99,5%, für die Proben 36-38 (jeweils etwa 30 mg Einwaage je Phthalat) dagegen bei 99,99% für beide Phthalate. Bei einer Zugabe von etwa 50 mg DBP und DEHP übersteigt der adsorbierte Anteil DBP denjenigen von DEHP (99,26% gegenüber 98,72%, Proben 39-43). Das bestätigt nochmals die durch röntgenographische Messungen gewonnene Erkenntnis, daß DBP bei höheren Konzentrationen in größerem Ausmaß in die kristalline Zwischenschicht des Smektit eingebaut wird als DEHP.

Die Ergebnisse für die Adsorption der parallel durchgeführten Schüttelversuche mit reinem Sand zeigt Tabelle 7.22. im Anhang (Proben 44-47). Die adsorbierten Mengen an Phthalaten sind kleiner als bei Sand/Bentonit-Gemischen. Für DBP liegt die adsorbierte Menge zwischen 89 und 97,5%, für DEHP ist sie mit 84-95,9% etwas geringer. Dies ist auch erwartet worden, da die Gesamtmenge an festem Material geringer war (10 g gegenüber 13 g bei den Mischphasen) und die größeren Sandpartikel eine insgesamt geringere Oberfläche für die Adsorption zur Verfügung stellen.

Die experimentell erhaltenen Kurven für die einzelnen **Desorptionsschritte** werden in den Abbildungen **5.2.11.-5.2.14.** dargestellt. **Abb. 5.2.11.** zeigt die bei den vier Desorptionen extrahierten DBP-Mengen der Proben 25-35 (jeweils etwa 7,5 bzw. 15 mg DBP-Zugabe); als letzte, fünfte Stufe der kinetischen Reihe ist die extrahierte Menge DBP nach dem Austauschversuch in der Abbildung dargestellt. Die folgende Abbildung **5.2.12.** zeigt nach dem gleichen Prinzip die Ergebnisse für die Proben 36-43, wobei die Einwaage an DBP bei etwa 30 bzw. 50 mg lag. Abbildungen **5.2.13.** und **5.2.14.** zeigen das Desorptions- und Austauschverhalten von DEHP. **Abb. 5.2.13.** für die Proben 25-35 mit den Einwaagen von 7,5 bzw. 15 mg, **Abb. 5.2.14.** für die Proben 36-43 mit den Einwaagen von 30 bzw. 50 mg. Der erste Desorptionsschritt in **Abb. 5.2.14.** wurde weggelassen, da die ermittelten Mengen DEHP zu groß waren, um den letzten Schritt der kinetischen Reihe (Austausch) noch klar darstellen zu können. Die Tabellen **7.23.** und **7.24.** im Anhang zeigen die nach Desorptions- und Austauschversuchen durch Extraktion erhaltenen genauen Mengen für DBP und DEHP. Die Desorptionsisothermen zeigen nicht immer den erwarteten Verlauf. Mit jeder weiteren Desorption sollten die extrahierbaren Mengen an Phthalaten abnehmen. In vielen Proben (z. B. Nr. 29, 30, 34, 35, 37, 38) zeigt vor allem das DBP ein unerwartet hohes Ansteigen der desorbierten Menge im zweiten oder dritten Desorptionsexperiment (**Abb. 5.2.11.**). Beim DEHP werden solche unerwartet hohen Anstiege nicht beobachtet, da die desorbierten DEHP Mengen aufgrund der besseren Oberflächenadsorption klein bleiben (**Abb. 5.2.13.** und **5.2.14.**). Da ein solches Verhalten in der 2. Versuchsreihe mit 5 g reinem Bentonit nicht beobachtet wurde, ist es denkbar, daß der Quarzsandanteil der Festphase sehr empfindlich auf kleine Druck- und Temperaturschwankungen reagiert. Weiterhin können größere Partikel (Sandphase) nicht soviel organisches Material adsorbieren wie kleinere (Tonphase), was bei einer Mischung der Phasen zu Störungen bei der Gleichgewichtseinstellung führen kann (Crocker et al. 1995). Die Umgehung dieses Problems war zu zeitaufwendig, da die kinetischen Reihenversuche um einige Desorptionsschritte (bis zum Gleichgewichtszustand) hätten verlängert werden müssen. Die desorbierten Mengen der Phthalate bewegen sich im Mikrogramm-Bereich, Störungen des Desorptionsgleichgewichts sind mit diesen relativ kleinen Mengen möglich. Im vierten Desorptionsexperiment werden die aus der wässrigen Lösung extrahierten Phthalatmengen bei fast allen Versuchen wieder niedriger, der Umfang der extrahierten Phthalatkonzentrationen wird kleiner.

Ergebnisse, die nach Schüttelexperimenten mit 10 g Sand erhalten wurden, bestätigen die Beobachtung der zu hohen desorbierten Mengen der Phthalate (vor allem wiederum DBP) in der zweiten und dritten Desorptionsstufe (**Abb. 5.2.15.**). Im weiteren Verlauf der Desorption und auch im Austauschversuch sind jedoch keine relevanten Anstiege der Phthalatmengen mehr festzustellen. Das Desorptionsgleichgewicht stellt sich also bei Sandpartikeln erst später ein als bei Tonpartikeln. Die

einzelnen Phthalat-Proben wurden nach der Durchführung der Adsorptions- und Desorptionsexperimente für das Austauschexperiment mit einem Gemisch von kaliumverseiften

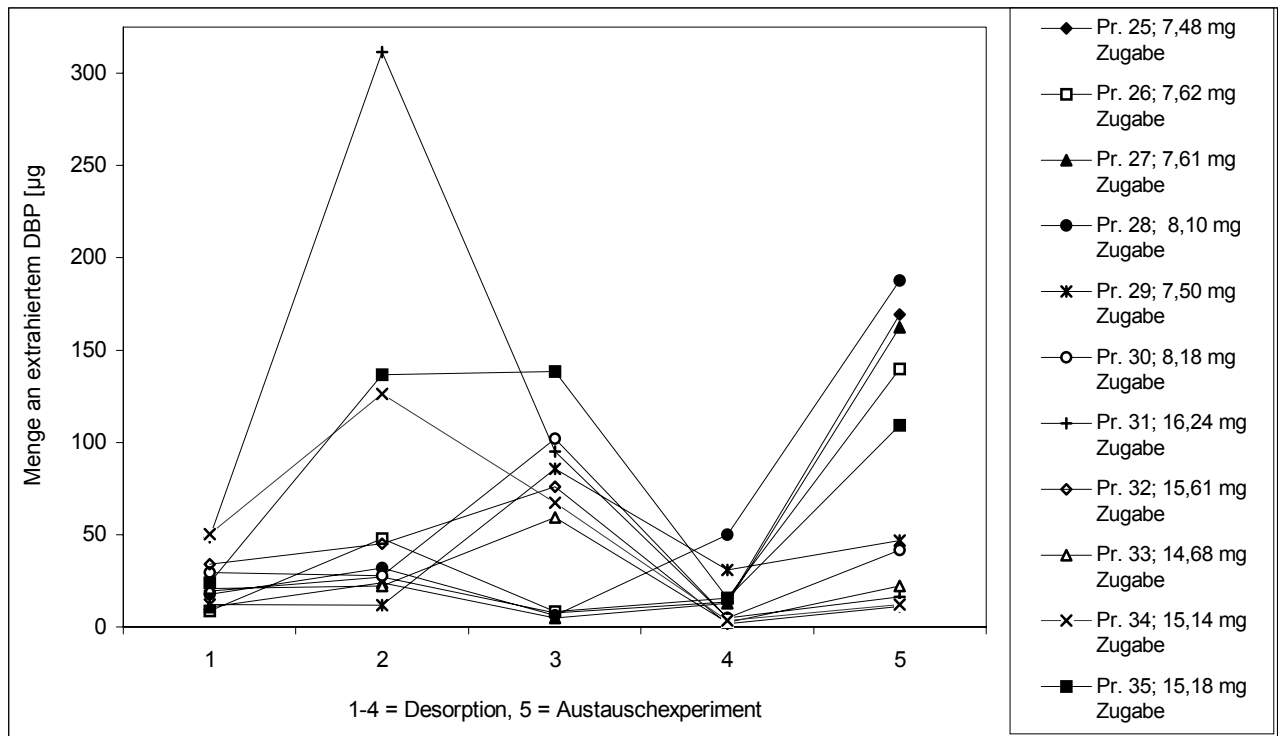


Abb. 5.2.11. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand/3 g Bentonit (Proben 25-35).

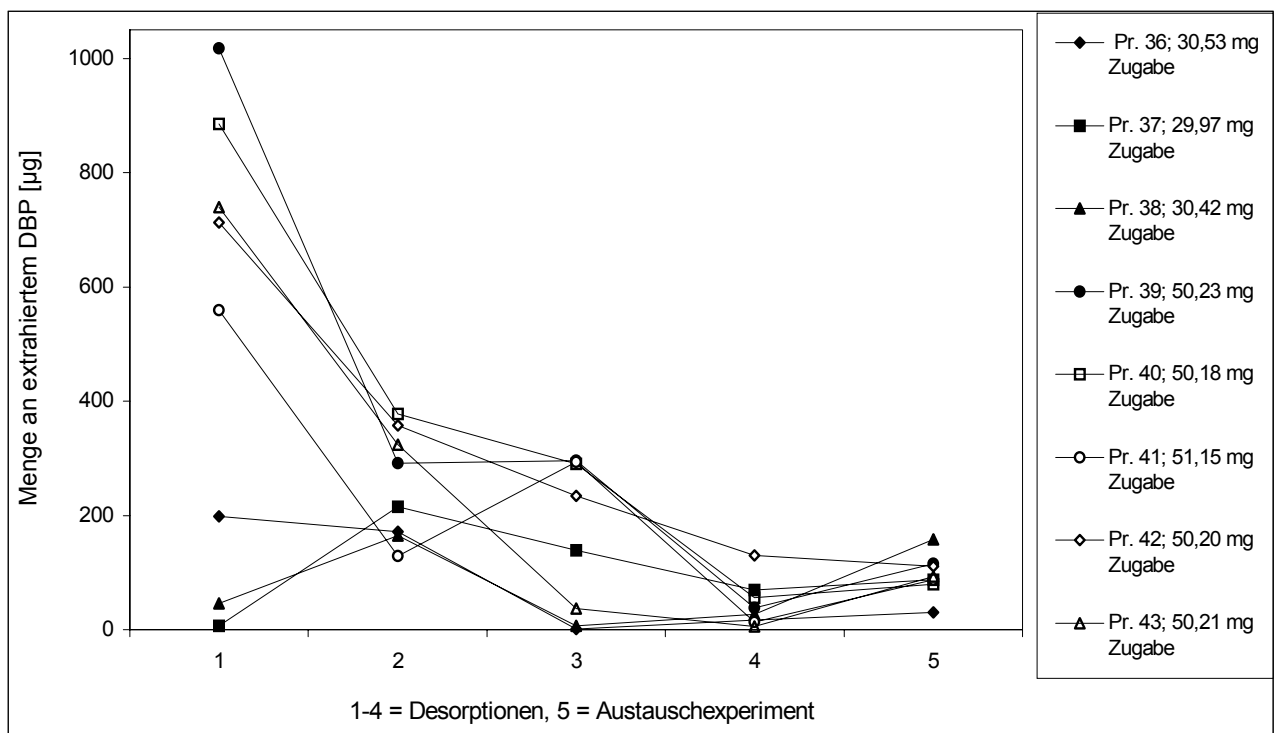


Abb. 5.2.12. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand/3 g Bentonit (Proben 36-43).

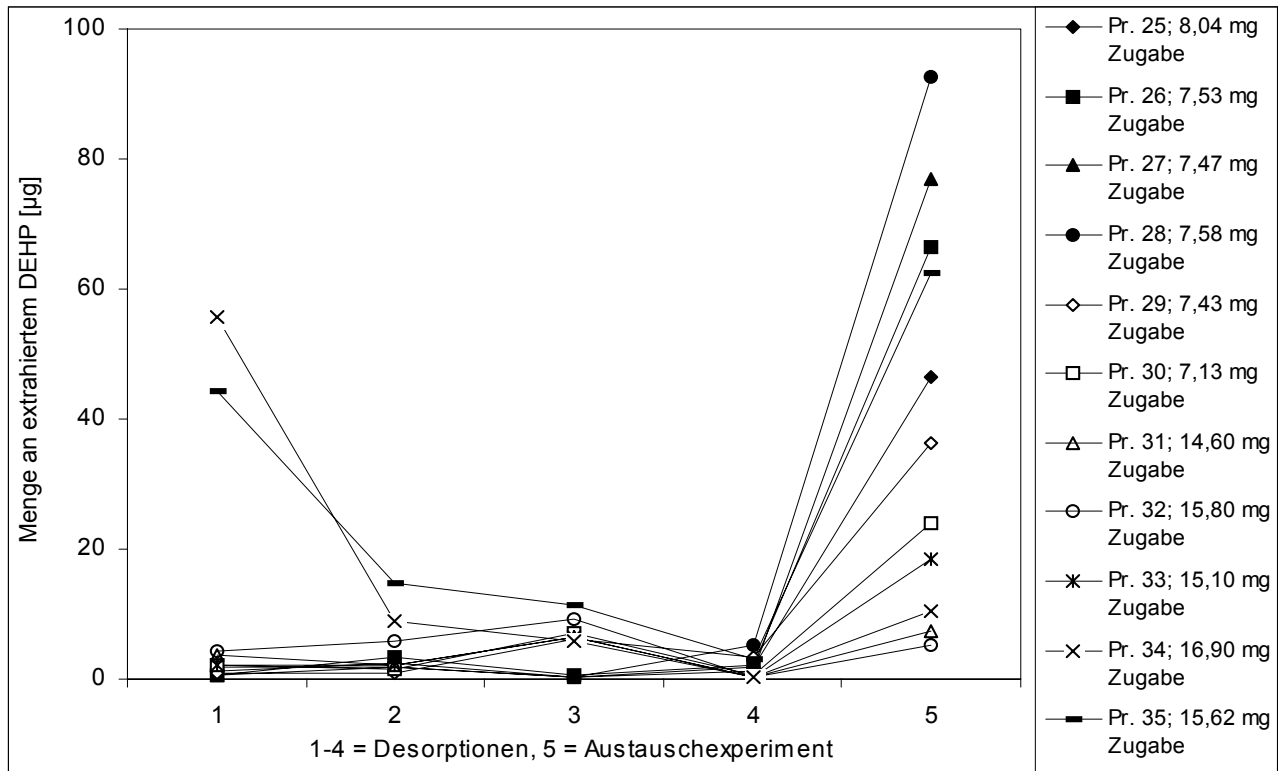


Abb. 5.2.13. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand/3 g Bentonit (Proben 25-35).

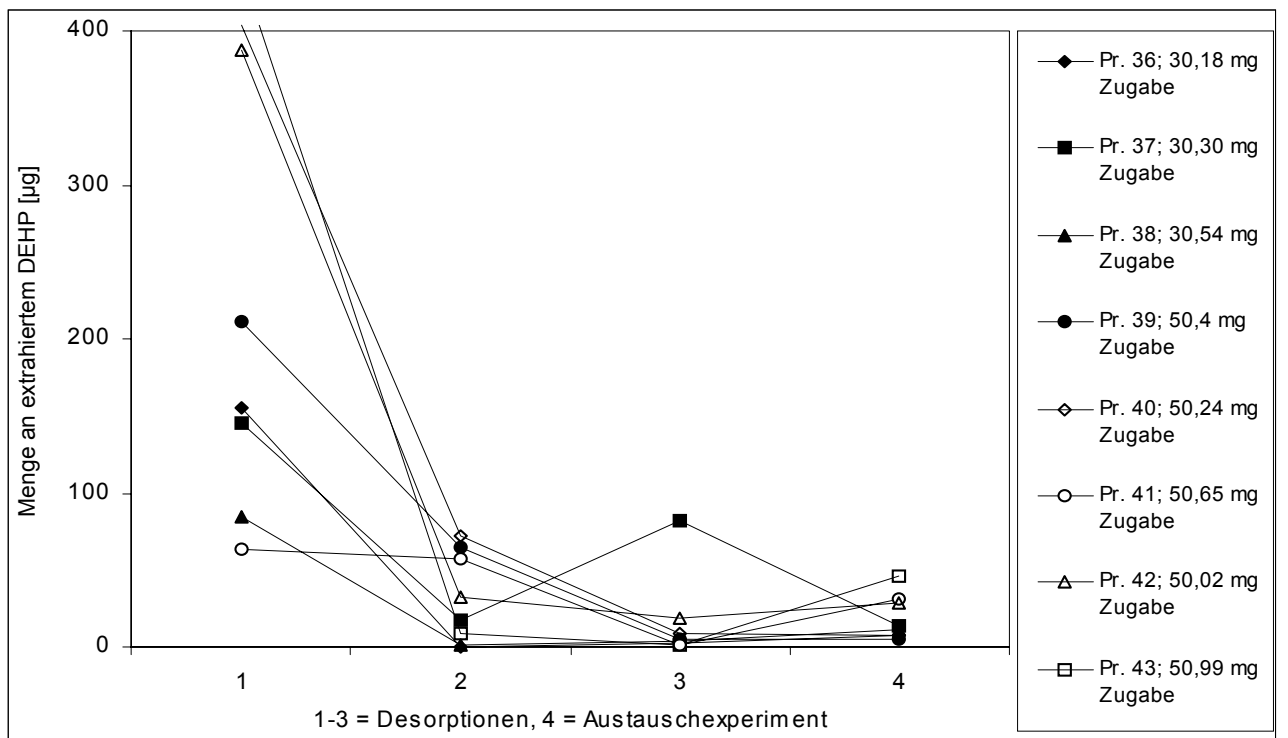


Abb. 5.2.14. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand/3 g Bentonit (Proben 36-43).

langkettigen Säuren oder Alkoholen versetzt. Die zugegebenen Mengen der langkettigen Verbindungen lagen zwischen 1 und 25 mg (**Tab. 7.23.** fürs DBP, **Tab. 7.24.** fürs DEHP und **Tab. 7.25.** für reine Quarzsandphasen).

Im **Austauschexperiment** wird insgesamt ein Anstieg der Phthalat-Menge nach Zugabe von verseiften biogenen Tensiden in die Sand/Bentonit-Gemische festgestellt. Auffallend ist, daß trotz einer stufenweise gesteigerten Zugabe von langkettigen Säuren und Alkoholen kein entsprechender stufenweiser Anstieg der Phthalat-Mengen im Austauschexperiment beobachtet wird. So wurden in Proben 25 bis 28 (jeweils etwa 7,5 mg DBP und DEHP Einwaage vor dem Adsorptionsexperiment) langkettige Säuren in den Konzentrationen von 1, 5, 10 und 15 mg eingesetzt. Doch nur das DEHP zeigt einen entsprechenden relativen Anstieg von 46,4 µg bei 1 mg Säurezugabe bis zu 92,6 µg bei 15 mg Säurezugabe (**Tab. 7.24.**). Ein ähnliches Verhalten wird mit DBP nicht beobachtet. Zwar wird bei Pr. 28 (15 mg Säurezugabe) mit 187,6 µg die höchste Menge DBP extrahiert, doch zeigt auch Pr. 25 eine hohe DBP-Aubeute von 169,4 µg, obwohl nur 1 mg langkettiger Säuren für den Austauschschritt verwendet wurden. Dagegen werden in der Probe 29 bei 10 mg Säure Zugabe nur 46,9 µg DBP extrahiert.

Die Proben 31 bis 35 (etwa 15 mg DBP und DEHP Zugabe beim Adsorptionsexperiment) zeigen ein ähnliches Bild. Zwar werden bei der größten Zugabe an langkettigen Alkoholen in Pr. 35 auch die höchsten Mengen an Phthalaten erhalten (109,2 µg DBP und 62,4 µg DEHP), doch werden in Pr. 34 bei 15 mg Alkohol Zugabe nur 12,2 µg DBP extrahiert. Probe 31 zeigt dagegen bei 1 mg Alkohol Einwaage 16,2 µg DBP-Extraktion.

Die Proben 36 bis 38 (etwa 30 mg DBP und DEHP Zugabe) und 39 bis 43 (etwa 50 mg DBP und DEHP Zugabe) zeigen das gleiche Bild. In der Probe 42 wird sogar mit 111,2 µg weniger DBP nach dem Austauschexperiment wiedergefunden als in der vierten Desorption (130,5 µg). Im Fall des DEHP ist es Probe 37 (5 mg Säure Zugabe), die eine deutlich geringere DEHP Ausbeute nach dem Austauschversuch aufweist, als im vorhergehenden Desorptionsschritt (13,1 µg gegenüber 82,6 µg). Die extrahierte DEHP Menge in der Probe 40 bleibt mit etwa 8 µg nach dem Austauschversuch etwa gleichgroß im Vergleich zum letzten Desorptionsversuch (8,2 µg).

Insgesamt stellt man in dieser Versuchsreihe fest, daß von den 19 Proben der dritten Versuchsreihe beim DBP nur eine Probe (Nr. 42) und beim DEHP nur zwei (Nr. 37 und 40) keinen Anstieg der extrahierten Phthalat Menge nach dem Austauschversuch verzeichnen. Dieses Resultat unterstreicht die Feststellung der vorherigen Versuchsreihe, daß es im Untersuchungssystem nach der Zugabe von aliphatischen Säuren oder Alkoholen zu einer Störung des Desorptionsgleichgewichts kommt. Als Folge werden verstärkt Phthalat-Moleküle von den Oberflächen der Festphase desorbiert, ihre Konzentration in der Lösung ist größer, als man dies aus dem Verlauf der Desorption erwartet hätte. Insgesamt liegen die verdrängten Mengen DBP höher als diejenigen von DEHP. Die Spanne des extrahierten DBP beträgt von 11,14 µg bis 187,62 µg, beim DEHP von 5,3 µg bis 92,6 µg. Dies ist jedoch wohl auf die

bessere Wasserlöslichkeit des DBP zurückzuführen. DEHP ist wohl schwerer von den Oberflächen der Festphase zu verdrängen als DBP. Das stimmt mit den früheren Feststellungen überein, daß DEHP zwar besser an den mineralischen Oberflächen adsorbiert wird, jedoch die Interkalation nicht zu einer röntgenographisch sichtbaren Zwischichtquellung am Montmorillonit führt.

Die Ergebnisse der **Desorptionsversuche** mit reinem Sand sind in Tabelle 7.25.

(Tabellenanhang) und in Abbildung 5.2.15. dargestellt. Die erste Desorptionsstufe wurde wegen der Übersichtlichkeit nicht mit in die Abbildung aufgenommen. Im Verlauf der einzelnen Kurven werden keine besonders auffälligen Sprünge der extrahierten Phthalat-Mengen beobachtet. Lediglich Probe 46 zeigt nach der vierten Desorption eine leicht erhöhte Menge DEHP (33,3 µg) gegenüber dem dritten Desorptionsschritt (7,9 µg). Alle anderen Proben zeigen kleiner werdenden Phthalat-Mengen mit fortschreitender Desorptionsdauer oder zumindest gleichbleibende Phthalat-Beträge.

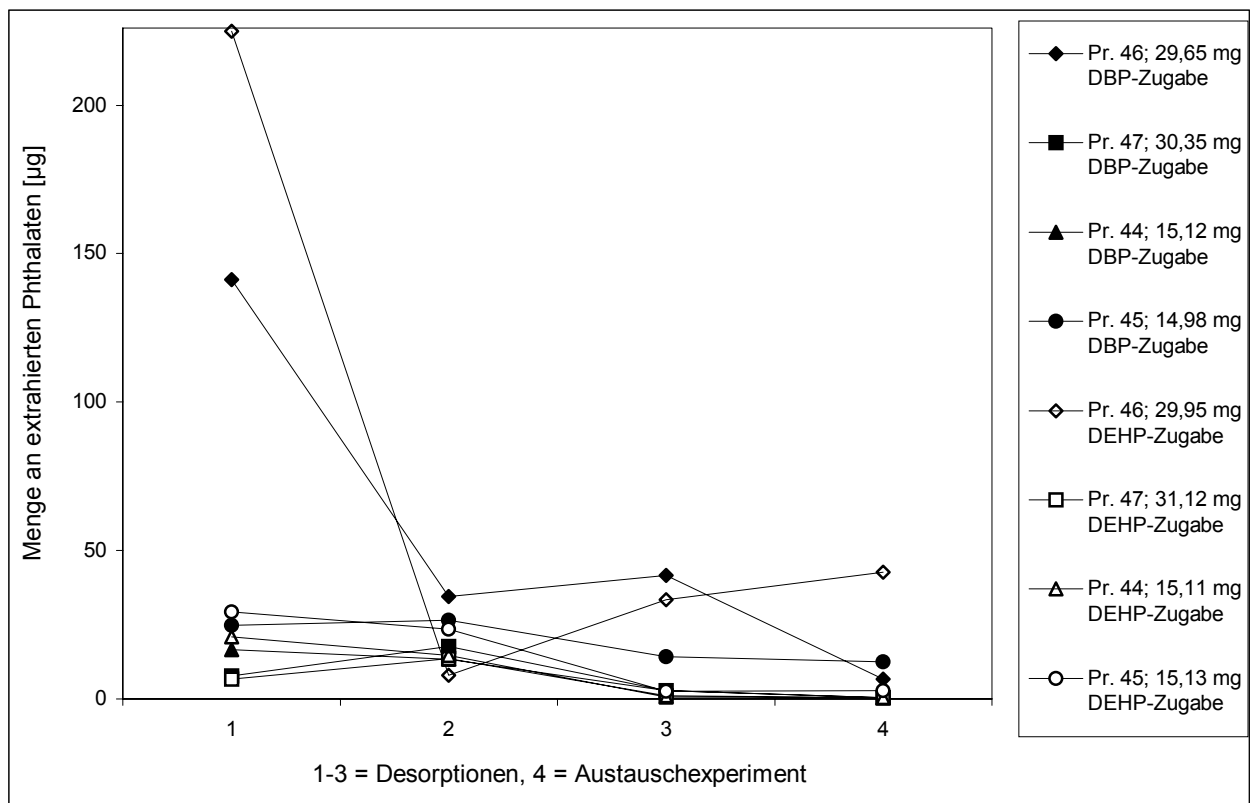


Abb. 5.2.15. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP und DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand (Proben 44-47).

Für den **Austauschversuch** sind die wässrigen Mischungen mit verseiften aliphatischen Säuren in Stufen von 5, 10 und 15 mg versetzt worden. Nach der Extraktion der abgetrennten wässrigen Phase zeigt jedoch nur Probe 46 einen geringen Anstieg der extrahierten DEHP-Menge von 33,3 µg im letzten Desorptionsschritt auf 42,6 µg nach dem Austauschversuch. Alle anderen Proben zeigen fürs DEHP und fürs DBP kleinere bzw. etwa gleichbleibende Mengen der Chemikalien. Die Proben 44-47 zeigen im Gegensatz zu den Proben mit Bentonit-Anteil (Pr. 25-43) keine Störung des Gleichgewichts der Desorption. Das Ergebnis ist erstaunlich, wenn man bedenkt, daß die Phthalat-Moleküle zum größten Teil auch auf den Sandpartikeln adsorbiert bleiben. Nach dem vierten Desorptionsexperiment sind nämlich noch etwa 90% DBP und 86% DEHP der Versuchsansätze mit der größeren (Pr. 44 und 45) und etwa 95% DBP bzw. 92% DEHP der Versuchsansätze mit der kleineren Ursprungskonzentration (Pr. 46 und 47) auf der Sandphase adsorbiert. Diese Werte liegen nur geringfügig unter den Werten der Sand/Bentonit-Gemische. An den Gemischen bleiben bis zum Austauschexperiment durchschnittlich etwa 98,5% DBP und 99,8% DEHP bei Zugabe von 15 und 30 mg Phthalaten adsorbiert. Bei einer ursprünglichen Zugabe von 60 und 100 mg Phthalate verbleiben an der Sand/Bentonit-Phase immerhin noch 96,5% DBP und 96% DEHP. Obwohl in den Sand/Bentonit-Gemischen mehr festes Material verwendet wurde (13 g gegenüber 10 g bei reinen Sandproben), die Gemische also mehr Kapazität für die Adsorption zusätzlicher Moleküle aufwiesen, ist es in den Experimenten mit Quarzsand zu keiner nennenswerten Erhöhung der Phthalatkonzentration in der wässrigen Phase nach Zugabe von biogenen Tensiden in den Austauschversuchen gekommen. Man hätte zumindest erwartet, daß Phthalatmoleküle durch langkettige Verbindungen von der Quarzpartikeloberfläche verdrängt werden. Eine Störung des Gleichgewichts kommt jedoch nur in Proben mit Bentonit- und somit auch Montmorillonit-Anteil vor. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß Verdrängungsprozesse vor allem in den innerkristallinen Zwischenschichten stattfinden. Das ist im Falle der Smektite ein logischer Schluß, da ihre „innere“ Oberfläche die „äußere“ (also die Partikeloberfläche) bei weitem übertrifft (im Verhältnis etwa 10:1). Der größte Teil der Phthalat-Moleküle wird an den inneren Oberflächen des Montmorillonits adsorbiert. Gleichzeitig sagen die durchgeführten Versuche mit Quarzsand aus, daß hier an Partikeloberflächen keine Verdrängungsvorgänge stattfinden. Die molekularen Vorgänge, die diesen Sachverhalt ausreichend erklären können, muß man sich im Fall des Montmorillonits so vorstellen: Die verseiften langkettigen Säure- und Alkohol-Anionen werden z. B. durch ionische Wechselwirkungen mit den in der Zwischenschicht verbliebenen Calcium-Kationen in die innerkristallinen Räume eingelagert und verdrängen auf diese Weise einen Teil der vorher adsorbierten und während der Desorptionsversuche auf der Festphase verbliebenen Phthalate. Ein Einlagern der langkettigen Säuren oder Alkohole in die Zwischenschichten, ohne daß dabei Phthalate verdrängt würden, wäre wahrscheinlich aus energetischer Sicht ungünstig. Da die langkettigen Anionen viel Platz beanspruchen, würde ein Verbleib der Phthalate in der Zwischenschicht nur mit einer Vergrößerung der Schichtweite des Montmorillonits möglich

sein. Die während der Desorptionsversuche ermittelte Schichtweite des Montmorillonits betrug 15,3 Å. Das heißt, daß die Zwischenschicht mit einer einfachen molekularen organischen Molekülschicht belegt war. Nach dem Austauschversuch wurde aber eine Änderung der Schichtweite nicht beobachtet, sie blieb konstant bei 15,3 Å. Wenn dagegen Quarzsand als Festphase vorliegt, können die verseiften langkettigen Anionen auf der Festphase einfach z. B. als zweite oder dritte organische Schicht adsorbiert werden, wie dies nach dem BET-Adsorptionsmodell von Brunauer, Emmett und Teller möglich ist (Atkins 1990). Es ist in dieser Versuchsreihe nur teilweise gelungen, bei den Ergebnissen aus den Austauschexperimenten eine gewisse Systematik zu erkennen. Man hätte erwartet, daß bei entsprechend großen Zugaben an verseiften aliphatischen Säuren oder Alkoholen die extrahierten Mengen der Phthalate auch groß sind, dagegen bei geringeren Zugaben der biogenen Tenside auch kleinere Mengen der Phthalate extrahiert werden. Das war nur bedingt der Fall. Zwar zeigten Proben mit sehr hohen Säure- oder Alkohol-Zugaben auch meist hohe Ausbeuten an Phthalaten, doch ließ sich ein eindeutiger Trend hierbei nicht nachweisen. Nach den bisher durchgeführten kinetischen Versuchsreihen wurde keine Zwischenschichtbelegung der Smektit-Zwischenschicht mit organischem Material röntgenographisch beobachtet. Die Schichtweite des Montmorillonits blieb immer beim lufttrockenen Wert von 15,3 Å. Die in bisherigen Austauschexperimenten erhaltenen, verdrängten Mengen an Phthalaten waren klein und lagen im µg-Bereich, vergleichbar den Mengen der Desorptionsexperimente. Um größere Mengen an Phthalaten aus den Verdrängungsexperimenten zu erhalten, und um eine Systematik der verdrängten Phthalat-Mengen aufzuzeigen, wurde die vierte Versuchsreihe durchgeführt. Die innerkristalline Zwischenschicht des Smektit sollte dabei möglichst vollständig mit einer organischen Molekularschicht belegt sein.

5.2.2.4. VIERTE VERSUCHSREIHE

In dieser Versuchsreihe wurde die Menge der Festphase auf 1 g Bentonit (Proben 48-51) und bei Gemischen auf 1g Bentonit und 5 g Quarzsand (Proben 52-55) beschränkt. Die eingesetzten Mengen der Phthalate lagen zwischen 153,2 und 179,3 mg für DBP und zwischen 163,7 und 189,1 mg für DEHP. Tabelle 5.2.4. informiert über die genaue Zusammensetzung jeder Probe. Die Einwaagen der Phthalate wurden bewußt so hoch angesetzt, da unbedingt dafür gesorgt werden mußte, daß die Zwischenschicht des Smektit zunächst mit zwei, nach vier Desorptionsschritten noch mindestens mit einer organischen Molekularschicht vollständig belegt war. Aus Arbeiten von Brindley & Rustom (1958) weiß man, daß langkettige, ungeladene organische Moleküle aus einer Montmorillonit-Zwischenschicht nur dann durch Wasser verdrängt werden können, wenn die Zwischenschicht mit zwei molekularen Schichten

Tab. 5.2.4. Vierte Versuchsreihe: Zusammensetzung der Festphase und der Phthalateinwaagen der bearbeiteten Proben 48-55.

PROBE NR.	FESTPHASE	EINWAAGE DBP [mg]	EINWAAGE DEHP [mg]
48	1 g Bentonit	153,2	183,6
49	1 g Bentonit	175,0	171,6
50	1 g Bentonit	171,3	189,1
51	1 g Bentonit	179,3	163,7
52	1 g Bentonit, 5 g Quarzsand	168,6	171,4
53	1 g Bentonit, 5 g Quarzsand	170,9	177,2
54	1 g Bentonit, 5 g Quarzsand	178,3	169,6
55	1 g Bentonit, 5 g Quarzsand	178,1	173,1

belegt ist. Wenn dagegen die innerkristalline Zwischenschicht mit nur einer organischen Molekularlage besetzt ist, werden diese Moleküle selbst nach 25 Waschvorgängen nicht im nennenswerten Umfang desorbiert.

Die röntgenographisch ermittelten Schichtabstände des Montmorillonits nach dem **Adsorptionsschritt** ergaben eine teilweise Zweischichtquellung mit den Phthalaten. Die Schichtabstände lagen bei etwa 16,5 Å. Nach dem vierten Desorptionsexperiment ist der Schichtabstand im Montmorillonit wieder auf 15,3 Å zurückgegangen, was mit den von Brindley & Rustom gemachten Beobachtungen übereinstimmt. In Tabelle 7.26.

(Tabellenanhang) sind die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente angegeben.

Die Adsorptionsquoten der Phthalate sind deutlich geringer als in den vorherigen Versuchsreihen, da weniger Festphase und eine erheblich höhere Einwaage der Phthalate verwendet worden sind. Im Durchschnitt wurden bei Proben 48 bis 51 30,8% DBP und 19,2% DEHP adsorbiert, in den Proben 52 bis 55 sind es 68,8% DBP und 66,2% DEHP. Die adsorbierten Mengen DBP liegen vor allem in Proben mit nur 1 g Bentonit (Pr. 48-51) als Festphase deutlich über den des DEHP. Das bedeutet, daß DBP in einem viel größeren Ausmaß in die innerkristallinen Zwischenräume eingebaut wird als DEHP. In den Proben 52 bis 55 ist die Adsorptionsrate des DEHP nur 2,6% geringer als die des DBP. Hier werden die schon in vorherigen Versuchsreihen gemachten Feststellungen bestätigt, daß DBP bei größeren Zugaben zur Adsorption in einem weit größeren Umfang am Bentonit adsorbiert wird als DEHP. Die Schichtaufweitung im Montmorillonit geht auf die verstärkte Einlagerung der DBP-Moleküle in den Zwischenschichtraum zurück. Enthält die Festphase auch noch Quarzsand, dann steigt der adsorbierte Anteil des DEHP gegenüber dem des DBP, da durch die zusätzliche Oberfläche des Sandes DEHP in stärkerem Maße adsorbiert wird.

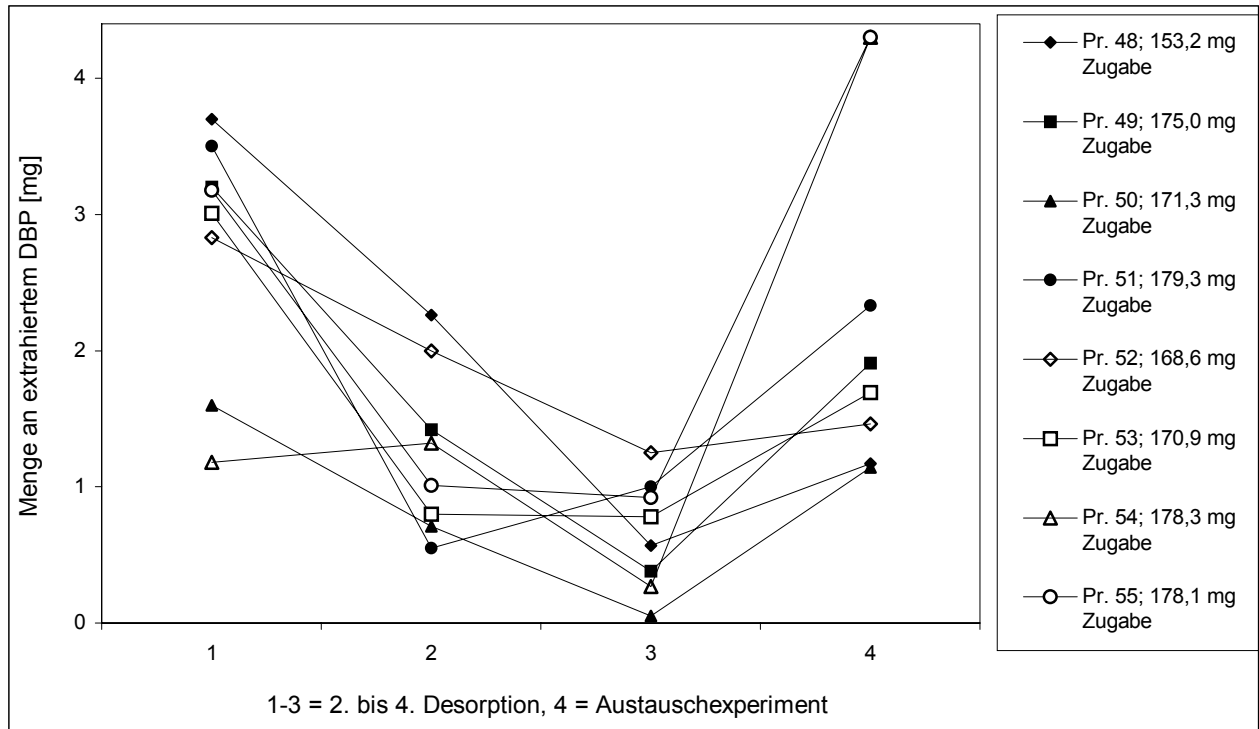


Abb. 5.2.16. Vierte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 1 g Bentonit (Pr. 48-51) und 1 g Bentonit/5 g Sand (Pr. 52-55).

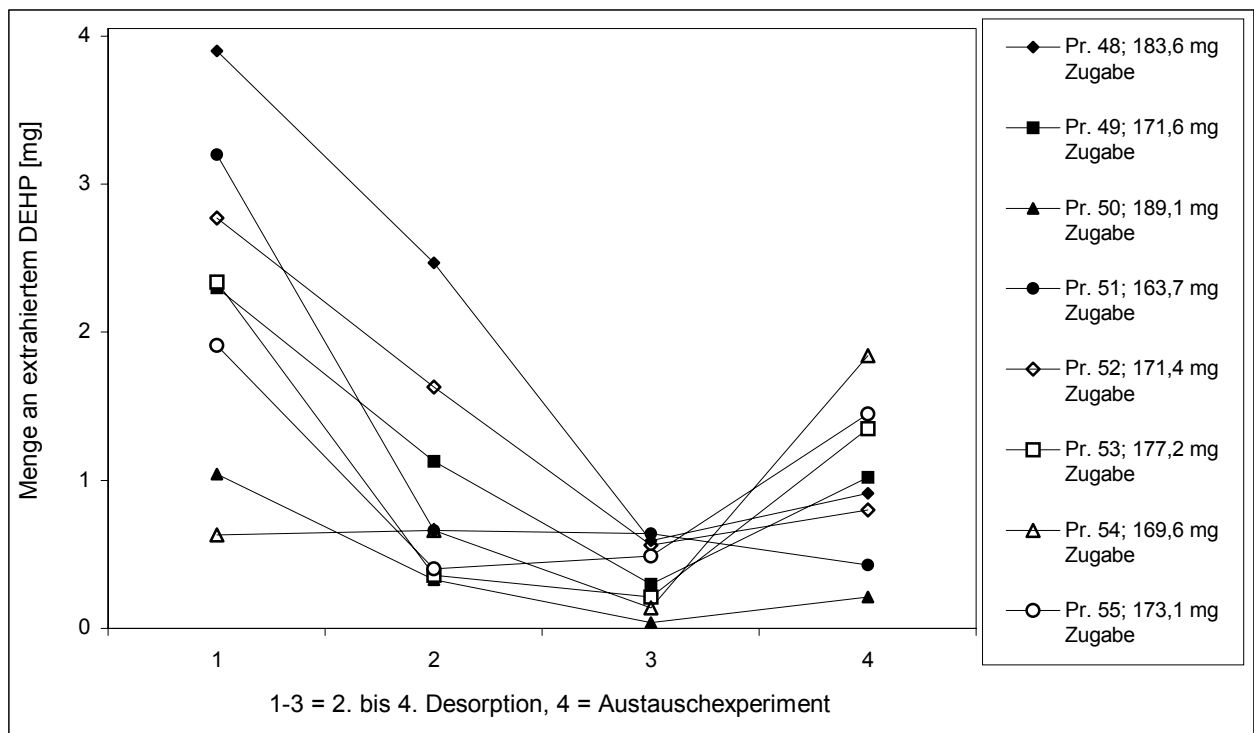


Abb. 5.2.17. Vierte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 1 g Bentonit (Pr. 48-51) und 1 g Bentonit/5 g Sand (Pr. 52-55).

Die detaillierten Ergebnisse der **Desorptionsexperimente** sind in den Tabellen 7.27. und 7.28. im Tabellenanhang aufgelistet. Die dazugehörigen Desorptionskurven sind in den Abbildungen 5.2.16. und 5.2.17. dargestellt. Da nach dem ersten Desorptionsschritt noch relativ große Mengen an Phthalaten in der Lösung gefunden wurden, sind diese Schritte aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in die Abbildungen aufgenommen worden. Auffallend bei den Kurven ist, daß obwohl die Festphasen-Menge mit 1 g (Pr. 48-51) bzw. 6 mg (Pr. 52-55) recht unterschiedlich war, die desorbierten Mengen der beiden Phthalate schon in der zweiten Desorptionsstufe ähnliche Werte aufweisen. Die desorbierten Mengen DBP betragen nach der ersten Desorption 7,1 bis 16,7 mg, nach der zweiten Desorption lagen die Werte zwischen 1,18 und 3,7 mg. Die Werte gingen nach der dritten Desorption noch weiter zurück und lagen nach dem vierten Schritt meist unterhalb von 1 mg. Die Spanne der extrahierten DBP-Mengen wurde immer kleiner. Dasselbe Bild zeigen die Kurven des DEHP, wobei hier in der letzten Desorptionsstufe nur noch etwa 0,5 mg aus nahezu jeder Probe desorbiert wurden. Die extrahierten Mengen der Phthalate nehmen im Verlauf der Kurven für die Proben mit reinem Bentonit als Festphase (Pr. 52-55) mit fortschreitender Desorption stetig ab. Bei Mischphasen stellt man leichte Unregelmäßigkeiten fest: In der Probe 54 werden sowohl beim DBP als auch beim DEHP nach der dritten Desorption höhere Mengen der Phthalate extrahiert als in der vorhergehenden Stufe. Beim DEHP beträgt der Anstieg 30 µg (von 0,63 mg auf 0,66 mg), beim DBP 140 µg (von 1,18 mg auf 1,32 mg). Auch Probe 55 zeigt für das DEHP einen Anstieg der extrahierten Menge nach der vierten Desorption von 0,4 mg auf 0,49 mg. Auch in dieser Versuchsreihe zeigen die Mischungen aus Bentonit und Quarzsand ein ungleichmäßigeres Desorptionsverhalten als die reine Bentonitphase.

Beim **Austauschexperiment** wurden kaliumverseifte langkettige Säuren in abgestuften Anteilen von 1 bis 30 mg pro Probe verwendet (Tabellen 7.27. und 7.28. im Tabellenanhang). Den höchsten relativen Anstieg der DBP-Konzentration findet man in den Proben 49, 50, 54 und 55. Die Konzentration der extrahierten DBP-Menge steigt beim Austauschversuch auf das 5-fache (Probe 49), das 22,8-fache (Probe 50), das 15,9-fache (Probe 54) und das 4,7-fache in Probe 55 der extrahierten Menge der vierten Desorption. Bei den Proben 28 und 32, in denen die geringste Menge an verseiften Säuren verwendet worden war (jeweils 1 mg), ist auch die niedrigste Konzentration an DBP nach dem Austauschexperiment zu finden. Erstaunlich ist, daß die Proben 54 und 55 mit 4,3 mg doch einen recht hohen Betrag an extrahiertem DBP aufweisen. Wenn man die Wasserlöslichkeit von DBP mit etwa 11 mg/L ansetzt, dann ist diese Lösung (0,5 L Wasser) fast gesättigt. Weiterhin fällt auf, daß mit höheren Zugaben an langkettigen Säuren auch die extrahierte Menge des DBP ansteigt. Die Proben 52-55 zeigen einen Anstieg von 1,46 mg (1 mg Säure-Zugabe), über 1,69 mg (10 mg Säure-Zugabe) bis zu den erwähnten 4,3 mg DBP im Extrakt bei 20 und 30 mg Säure-Zugabe. Proben 48-51 zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei hier die Probe 50 nicht eingereiht werden kann. Die Werte fürs extrahierte DBP steigen von 1,17

mg (1 mg Säure-Zugabe), über 1,91 mg (10 mg Säure-Zugabe) bis zu 2,33 mg bei einer Säure-Zugabe von 30 mg. Lediglich bei 20 mg Säure-Zugabe werden nur 1,14 mg DBP extrahiert. Die Ergebnisse mit DEHP sind nicht so eindeutig. Die niedrigste Konzentration nach dem Austauschexperiment wird in Proben 28 und 32 gefunden (das 1,5-fache in Probe 28 und das 1,16-fache in Probe 32), in Probe 31 nimmt die erhaltene DEHP-Menge im Austauschexperiment gegenüber der vierten Desorption ab. Zwar zeigen Proben 49, 54 und 55 mit 1,02 mg, 1,84 mg und 1,45 mg recht hohe DEHP Beträge, die deutlich über dem Wert für die Wasserlöslichkeit des DEHP liegen. Ein eindeutiger Trend in der Verdrängung der Moleküle mit steigenden Zugaben an aliphatischen Säuren ist in dieser Versuchsreihe jedoch nicht festzustellen.

In dieser Versuchsreihe wurde festgestellt, daß das Adsorptionsverhalten der beiden Phthalate an quellfähigen Tonen grundverschieden ist. Bei kleineren Konzentrationen der Phthalate (unterhalb von 20 mg/0,5 L Wasser und 5 g Bentonit) wird DEHP besser auf der Bentonitphase adsorbiert als DBP. Dies zeigte deutlich die zweite Versuchsreihe. Werden die Konzentrationen größer, so wird verstärkt DBP in die Zwischenschicht eingebaut und erreicht die Adsorptionsquoten des DEHP. Dies wurde mit der Probe 24 der zweiten Schüttelreihe und in der dritten Schüttelreihe festgestellt. Steigen die eingesetzten Phthalatkonzentrationen auf ca. 30 mg/g Bentonit so wird eindeutig mehr DBP als DEHP von der Festphase aufgenommen. Das bedeutet aber auch, daß die in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffizienten für die Adsorption am Sediment K_{OC} (Verteilung zwischen wässriger und fester Phase mit Berücksichtigung des Kohlenstoff-Gehaltes) bezüglich der Tonminerale nicht korrekt sein können. Diese Werte sind normalerweise für das DEHP viel höher als für das DBP. Die Tabelle 3.1. (S. 17) gibt zwei Werte wieder: 6309 für DBP ($\log K_{OC} = 3,8$) und 630957 für DEHP ($\log K_{OC} = 5,8$; Ritsema et al. 1989). Diese Werte stimmen dann nicht mehr, wenn DBP in größeren Konzentrationen in Böden mit großen smektitischen Mineralanteilen adsorbiert wird.

Die extrahierten Mengen der Phthalate nach dem Austauschexperiment waren größer als in den vorhergehenden Versuchsreihen. Insgesamt wurde in den Austauschexperimenten dieser Versuchsreihe mehr DBP als DEHP in der wässrigen Lösung gefunden (zwischen 1,14 und 4,30 mg DBP und zwischen 0,21 und 1,84 mg DEHP). Wiederum kam es bei Mischungen von Bentonit und Quarzsand zu Unregelmäßigkeiten im Desorptionsverlauf und ein eindeutiger Trend bei der Verdrängung der Phthalate durch eine abgestufte Zugabe der aliphatischen Säuren ist nur beim DBP festgestellt worden. In der folgenden Versuchsreihe wurde die Menge der Festphase auf 5 mg Bentonit erhöht. Durch ein höheres Angebot an innerkristalliner Oberfläche würde die Wechselwirkung der verseiften, im Wasser gelösten Tenside mit den Oberflächen größer sein, als mit nur einem Gramm Bentonit. Dies sollte einen Trend auch bei der Verdrängung des DEHP von der mineralischen Oberfläche aufzeigen.

5.2.2.5. FÜNFTE VERSUCHSREIHE

Die in den Proben dieser Versuchsreihe eingesetzten Mengen der Phthalate lagen für DBP zwischen 182,4 und 202,3 mg und für DEHP zwischen 182,8 und 201,5 mg. Die Zwischenschichten sollten mit diesen hohen Beträgen möglichst quantitativ mit Phthalaten

Tab. 5.2.5. Fünfte Versuchsreihe: Zusammensetzung der Festphase und der Phthalateinwaagen der bearbeiteten Proben 56-63 mit 5 g Bentonit als Festphase.

PROBE NR.	EINWAAGE DBP [mg]	EINWAAGE DEHP [mg]
56	187,3	187,4
57	186,7	182,8
58	182,4	188,2
59	194,8	193,2
60	187,4	187,3
61	189,0	186,4
62	198,9	201,5
63	202,3	196,2

belegt werden, so daß beim Austauschexperiment noch genügend Moleküle von den Oberflächen verdrängt werden konnten. Tabelle 5.2.5. zeigt die eingesetzten Anfangsmengen der Phthalate der einzelnen Proben. Die Menge der Festphase betrug 5 g Bentonit.

Tabelle 7.29. im Anhang zeigt die nach dem **Adsorptionsexperiment** erhaltenen Adsorptionsraten der beiden Phthalate. Im Durchschnitt wurden 63,1% DBP adsorbiert, der Wert für das DEHP liegt niedriger, bei 54,4%. Die eindeutig bessere Belegung der Zwischenschicht des Montmorillonits mit DBP wird hiermit bestätigt.

Die detaillierten Ergebnisse der **Desorptionsexperimente** für DBP und DEHP zeigen Tabellen 7.30. und 7.31. im Tabellenanhang. Die Desorptionsisothermen sind in den Abbildungen 5.2.18. und 5.2.19. dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen wurde die erste Desorptionsstufe in den Darstellungen weggelassen. Die Höhe der extrahierten DBP-Mengen erreichte hierbei bis zu 52,16 mg, beim DEHP bis zu 64,41 mg. Die Desorptionsisothermen zeigen den erwarteten Verlauf.

Die anfänglich große Spanne der desorbierten Mengen beider Phthalate wird mit jeder weiteren Desorption kleiner. Nach dem dritten Desorptionsschritt liegt die extrahierte DBP-Menge nur noch zwischen 1,83 mg und 4,07 mg, die DEHP-Menge zwischen 1,2 mg und 5,95 mg. Nach dem vierten Desorptionsexperiment fallen die Phthalatkonzentrationen in einem kleinen

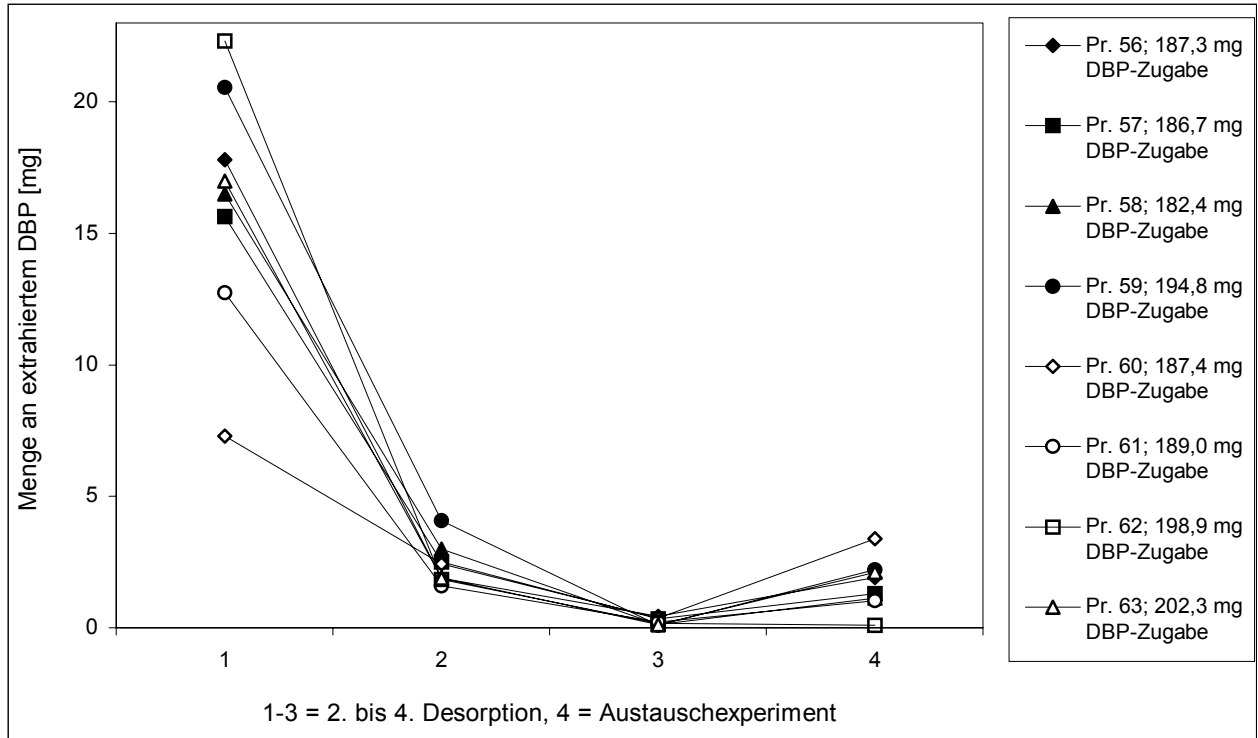


Abb. 5.2.18. Fünfte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 5 g Bentonit (Proben 56-63).

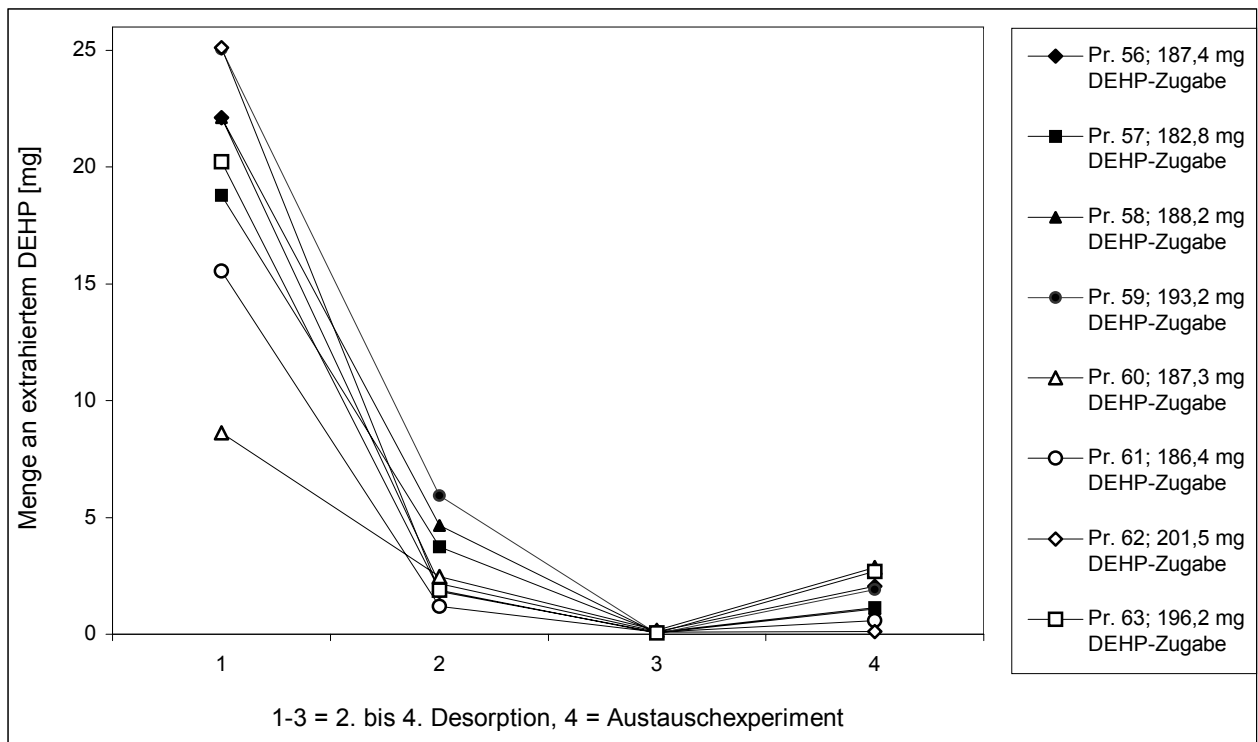


Abb. 5.2.19. Fünfte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 5 g Bentonit (Proben 56-63).

Bereich zusammen und betragen für DBP etwa 0,3 mg und für DEHP etwa 0,1 mg. Diese stark abnehmenden Phthalat-Konzentrationen in der wässrigen Lösung deuten auf eine schnelle Einstellung des Desorptionsgleichgewichts trotz der hohen Anfangszugaben der Phthalate. Genau verdeutlicht wird diese in den beiden Abbildungen 5.2.18. und 5.2.19.: Im vierten Desorptionsschritt fallen die einzelnen Kurven für alle Proben beim DBP und DEHP nahezu in einem Punkt zusammen. Auch gibt es keine Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Kurven wie dies mit Mischungen von Bentonit und Quarzsand in den vorherigen Versuchsreihen zu beobachten war. Das Ergebnis bestätigt die Feststellung, daß reine Bentonitphasen schneller ins Desorptionsgleichgewicht kommen als Mischphasen. Die desorbierten Mengen der Phthalate liegen im ersten und zweiten Desorptionsschritt deutlich über den Mengen der Proben 48 bis 55 der vierten Versuchsreihe (20,87 bis 52,16 mg DBP und 27,91 bis 64,41 mg DEHP gegenüber 5,5 bis 16,71 mg DBP und 5,4 bis 19,4 mg DEHP im 1. Desorptionsschritt der vierten Versuchsreihe), obwohl die eingesetzten Mengen der Phthalate nur geringfügig größer waren und die Menge der Festphase zumindest in den Proben 48-51 mit 1 g Bentonit erheblich kleiner als in der fünften Versuchsreihe war. Auch sind die Mengen des desorbierten DEHP höher als diejenigen des DBP. Dies läßt sich damit erklären, daß durch die größere Menge Bentonit zunächst auch eine größere Menge an Phthalaten an der Oberfläche der Partikel und in den Zwischenschichten adsorbiert wird (Quellung des Montmorillonits mit zwei organischen Molekülschichten). Im 1. und 2. Desorptionsexperiment wird dann aber aufgrund der eingesetzten 5 g Bentonit eine höhere Menge der Phthalate desorbiert als von 1 g Bentonit (vierte Versuchsreihe). DEHP wird zusätzlich noch verstärkt von den äußeren Oberflächen des Montmorillonits desorbiert, da es in einem geringeren Maße in die Zwischenschichten aufgenommen wird als DBP.

Für das **Austauschexperiment** sind die Proben 56 bis 59 mit steigenden Konzentrationen kaliumverseifter aliphatischer Säuren von 1-20 mg/Versuchsansatz versetzt worden. Die daraus resultierenden extrahierten Phthalatkonzentrationen stiegen gegenüber der vierten Desorption alle an und zeigten zumindest teilweise einen Trend. Beim DBP betrug die relative Zunahme der Konzentration in Probe 56 das 4,5-fache, in Probe 57 das 3,8-fache, in Probe 58 das 8,6-fache und in Probe 59 das 22,2-fache. Die Proben mit der höchsten Säure-Zugabe hatten die relativ größten Zunahmen an DBP. Ähnlich verhielt es sich auch mit DEHP in den Proben 56 bis 59. Die relativen Zunahmen betrug das 17,2-fache, das 12,7-fache, das 21,4-fache und das 48-fache der Menge des im vierten Desorptionsexperiment extrahierten DEHP. Auch hier wurden in den Proben mit der höchsten Säure-Zugabe die größten relativen Zunahmen des verdrängten DEHP festgestellt. Die Auswertung der Proben 60 bis 63 ergab ähnliche Ergebnisse, abgesehen von Probe 62, in der die extrahierte Menge an DBP nach dem Austauschversuch kleiner war als die Menge nach dem vierten Desorptionsversuch. Auch die extrahierte Menge an DEHP betrug in dieser Probe mit 0,1 mg im Austauschversuch nur das 1,25-fache der in der vierten Desorption erhaltenen Menge. Probe 63 (20 mg Zugabe an aliphatischen Säuren) zeigt für DBP und DEHP den höchsten relativen Anstieg der

Konzentration, das 18,5-fache (DBP) und das 53-fache (DEHP). Die extrahierten Mengen betragen in dieser Probe 2,12 mg für DBP und 2,7 mg für DEHP. Für das DBP ist damit der erhaltene Betrag niedriger als beim Austauschversuch der vierten Versuchsreihe (Proben 54 und 55). Allerdings wurden zumindest für die Pr. 55 mit 30 mg verseiften aliphatischen Säuren deutlich mehr Chemikalien im Austausch-Experiment eingesetzt. Beim DEHP sind die Ergebnisse eindeutiger. Es wird mehr DEHP nach dem Austauschschritt extrahiert als in der vierten Versuchsreihe. Die durchschnittlich extrahierte DEHP-Menge betrug in den Proben 48-55 der vierten Versuchsreihe 0,82 mg, in der fünften Versuchsreihe dagegen 1,55 mg, trotz der geringeren Säure-Zugaben. Das ist eine Steigerung um fast das Doppelte. Dieses Ergebnis kann nur mit der größeren Menge der Festphase bzw. der höheren Anzahl der innerkristallinen Schichten in Zusammenhang gebracht werden. Somit ist das Ergebnis ein deutlicher Hinweis auf Verdrängungsvorgänge in den Zwischenschichten des Montmorillonits.

5.2.3. PAK

Die kinetischen Versuchsreihen mit PAK wurden zunächst analog der Experimente mit Phthalaten durchgeführt. Die eingesetzten Anfangsmengen der PAK lagen bei etwa 10 mg bis etwa 100 mg (bei Naphthalin). Die Experimente wurden in 4 Versuchsreihen eingeteilt (Schema 4.2, S.58). In den ersten beiden Versuchsreihen wurde ohne Aceton als Lösevermittler für die Adsorptionsstufen gearbeitet, in den beiden letzten mit Aceton. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt analog den durchgeführten Versuchsreihen. Tabellen am Anfang eines jeden Unterkapitels informieren über Proben-Nr., die Festphase, die zugegebenen Mengen der jeweiligen Chemikalie am Anfang einer Schüttelreihe und die adsorbierten Anteile der PAK nach dem Adsorptionsexperiment.

Für die kinetischen Untersuchungen der PAK wurden keine Adsorptionsisothermen der experimentellen Reihen aufgestellt. Einer der Gründe hierfür war das Problem der schon im Analytik-Teil erwähnten Verschleppungen der kristallinen PAK-Flocken. In den ersten Batch-Experimenten wurden die abgewogenen Mengen der PAK direkt in die Wasser-Bentonit Mischung gegeben. Nach dem Schüttelversuch wurden die nicht gelösten PAK-Flocken während des Zentrifugiervorgangs mit den Bentonitpartikeln in den festen Bodenrückstand mitgerissen und entzogen sich so der Extraktion. Dies hatte gravierende Verfälschungen der tatsächlich adsorbierten PAK-Mengen zur Folge. Das Verschleppen der PAK in die nächsten Schüttelversuche zog wiederum sprunghafte Konzentrationsänderungen der extrahierten PAK in den Desorptionsversuchen nach sich.

Ein zweiter wichtiger Grund ist in der Verwendung von Aceton zur besseren Löslichkeit der PAK in der wässrigen Lösung zu sehen. Da Aceton relativ gut wasserlöslich ist (50 ml auf 1000 ml Wasser), war es schwierig, nach den Adsorptionsversuchen die Aceton-Wasser-Phase mit organischen Lösemitteln zu trennen und die PAK vollständig zu extrahieren. Es mußte also

angenommen werden, daß ein bestimmter Anteil an Aceton im Wasser verblieb und somit auch ein Anteil der im Aceton gelösten PAK. Die Extraktionsquote nach dem Adsorptionsexperiment konnte dadurch vermindert worden sein.

In alle Abbildungen der PAK-Versuchsreihen wurden im Gegensatz zu den Phthalat-Versuchsreihen die extrahierten Mengen der PAK nach den Adsorptionsversuchen mit aufgenommen. Die genauen Mengen der eingesetzten PAK, der für den Austauschversuch verwendeten aliphatischen Säuren und Alkoholen und die extrahierten PAK-Mengen einer Versuchsreihe sind in den Tabellen 7.33.-7.41. des Tabellenanhangs aufgelistet.

5.2.3.1. ERSTE VERSUCHSREIHE

Tabelle 5.2.6. zeigt die zur jeweiligen Probe eingesetzte Menge PAK vor dem Adsorptionsversuch. Als Festphase dienten bei allen Proben 12 g Bentonit. Die Abbildungen 5.20.-5.24. zeigen die extrahierten Mengen der PAK nach jedem Schüttelversuch. Genaue Angaben der extrahierten PAK-Beträge nach jedem Schüttelversuch sind in den **Tab. 7.33.-7.37.** im Tabellenanhang dargestellt.

Die in Tabelle 5.2.6. gezeigten Werte der **adsorbierten** Mengen der einzelnen PAK-Komponenten zeigen oft eine große Streuung. Der adsorbierte Anteil des Naphthalins (Pr. 1-8) liegt zwischen 93,8% und 95,5%. Auch die adsorbierten Acenaphthen-Werte geben mit 96,8-99,5% recht gleichmäßige Werte. Anders verhält es sich mit Fluoren, Phenanthren und Fluoranthen. Bei Fluoren schwanken die Werte zwischen 89,7 und 98,5%, bei Phenanthren von 82,0 bis 95,6% und Fluoranthen zeigt schließlich die größte Spanne mit 69,0-97,6%. Die ungleichmäßige Adsorption von Fluoren, Phenanthren und Fluoranthen ist mit Verschleppungen der in die Wasser-Bentonit-Mischung hinzugegebenen PAK-Flocken erklärbar. Bei einem adsorbierten Anteil von 97,6% Fluoranthen (Pr. 41), bedeutet dies nicht, daß 97,6% tatsächlich adsorbiert wurden, sondern daß ein Teil des im Wasser nicht gelösten Fluoranthens bei der Trennung der Festen von der wässrigen Phase in den Bodensatz gelangte und sich so der Extraktion entzog. Realistischer sind dagegen Werte um 69 bzw. 74% (Pr. 46, 47, 48) bei denen man mit deutlich weniger Verschleppungen rechnen muß. Auf die gleiche Weise sind die Diskrepanzen bei der Adsorption von Phenanthren und Fluoren erklärbar. Für diesen Zusammenhalt sprechen die in den Desorptionsschritten überraschend auftretenden Steigerungen der extrahierten Mengen eines PAK, so z. B. bei Phenanthren (Pr. 39) vom zweiten Desorptionsschritt (463 µg) zum dritten Desorptionsschritt (1487 µg). Bei Naphthalin und Acenaphthen deuten dagegen die recht konstant extrahierten Beträge für geringere Verschleppungen nach dem Adsorptionsversuch. Diese beiden PAK sind einerseits besser im Wasser löslich, sie entweichen aber auch schneller aus der Versuchsmischung. In der **Desorption** wurden die extrahierten Mengen der PAK nicht kontinuierlich kleiner mit fortschreitenden Desorptionsschritten wie man es erwartet hätte, sondern stiegen auch bei

Tab. 5.2.6. Erste Versuchsreihe: Anfangsmengen und adsorbierte Anteile der eingesetzten PAK bei den Proben 1-8 und 17-48 mit 12 g Bentonit als Festphase.

PAK	PR. NR.	EINGESETZTE MENGE [MG]	ADS. ANTEIL [MG]	%	PAK	PR. NR.	EINGESETZTE MENGE [MG]	ADS. ANTEIL [MG]	%
Naphthalin	1	12,19	11,46	94,0	Fluoren	29	18,98	18,70	98,5
	2	20,55	19,58	95,3		30	12,35	11,91	96,5
	3	15,75	14,78	93,8		31	22,74	21,57	94,9
	4	19,34	18,47	95,5		32	13,01	12,11	93,1
	5	10,50	9,95	94,8	Phenanthren	33	19,42	18,56	95,6
	6	12,46	11,83	94,9		34	14,95	12,27	82,0
	7	13,50	12,94	94,7		35	15,98	13,60	85,1
	8	11,80	11,17	94,7		36	21,12	18,98	89,8
Acenaphthen	17	17,60	17,04	96,8	37	16,86	15,32	90,9	
	18	18,88	18,60	98,5	38	18,50	17,67	95,5	
	19	14,11	13,94	98,8	39	11,54	10,58	91,7	
	20	16,61	16,38	98,6	40	12,12	10,27	84,7	
	21	11,78	11,65	98,9	Fluoranthren	41	16,07	15,69	97,6
	22	14,99	14,88	99,3		42	13,39	11,26	84,1
	23	15,93	15,84	99,5		43	17,14	15,23	88,9
	24	24,68	23,98	97,2		44	16,09	14,62	90,9
Fluoren	25	17,06	16,66	97,7	45	20,15	18,23	90,5	
	26	13,74	12,32	89,7	46	10,67	7,38	69,2	
	27	17,15	16,27	94,9	47	20,69	15,38	74,4	
	28	17,15	16,32	95,2	48	14,30	9,87	69,0	

fortschreitender Desorption sprunghaft an. Beispiele dafür sind die Desorptionskurven von Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Fluoranthren in den Abbildungen 5.2.21 bis 5.2.24. Einzige Ausnahme dazu bildet das **Naphthalin** (Proben 1-8, *Abb. 5.2.20.*). Dies ist darauf zurückzuführen, daß Naphthalin den höchsten Dampfdruck aller in den Versuchen verwendeter PAK hat und auch viel besser in Wasser löslich ist (etwa 30 mg/L). Die Verluste an Naphthalin durch Verdampfung zwischen den einzelnen Extraktionen waren gewiß viel höher als die der anderen PAK, die Menge des nichtadsorbierten Naphthalins in der wässrigen Lösung mit fortschreitender Versuchsdauer immer geringer. Für diese Erklärung spricht auch die Tatsache, daß die eingesetzten Mengen an den einzelnen PAK in der ersten Versuchsreihe etwa gleich groß waren (von etwa 10 mg bis etwa 22 mg).

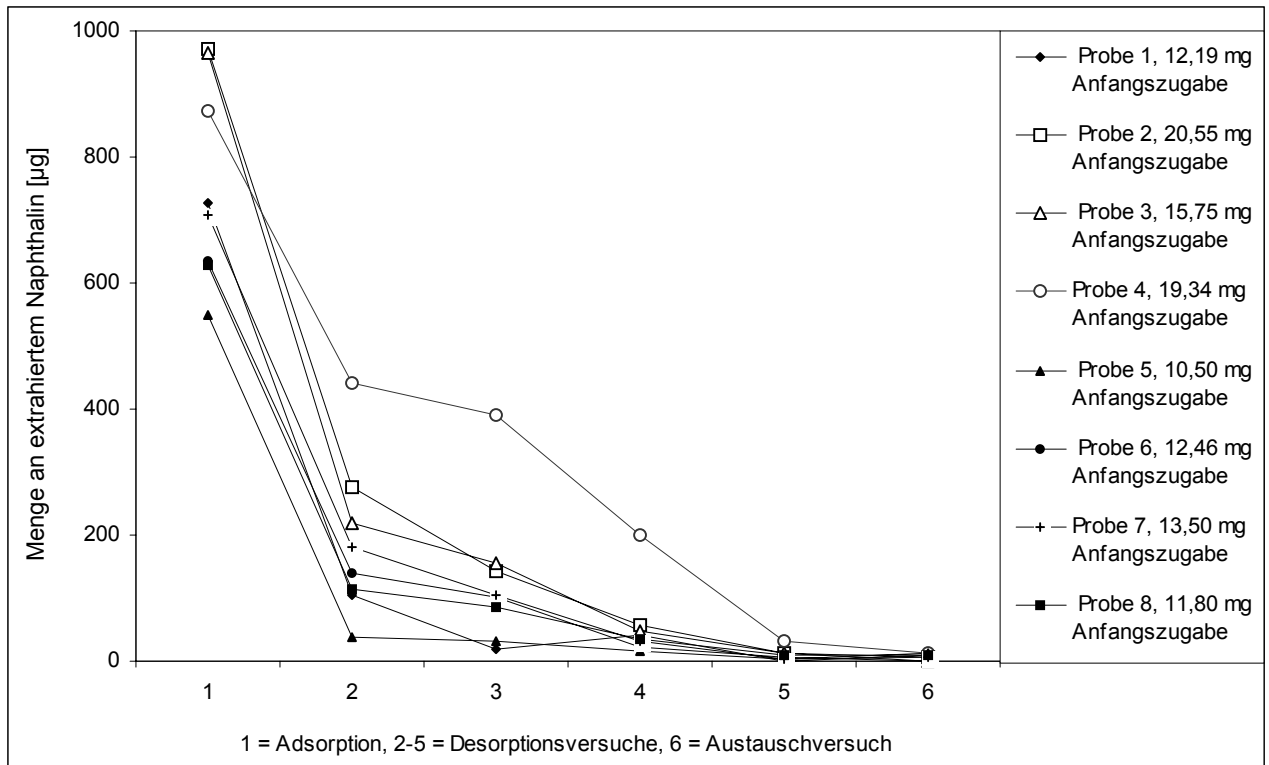


Abb. 5.2.20. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Naphthalin nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 1-8.

Beim **Austauschexperiment** konnten mit Naphthalin keine befriedigenden Ergebnisse erreicht werden. Die Proben 1-8 zeigten keinen wesentlichen Anstieg der Naphthalin-Menge von der vierten Desorptionsstufe zur Austauschstufe hin. Die extrahierten Mengen bewegten sich in beiden Experimenten um ca. 10 µg, während es bei anderen verwendeten PAK in der letzten Desorptionsstufe und dem Austauschversuch bis zu mehrere hundert µg waren. Die extrahierten Naphthalin-Beträge waren so gering (etwa 8,6 µg in Pr. 1 oder 8,7 µg in Pr. 5, **Tab. 7.33.**), daß eine Verdrängung des Naphthalins von den Smektit-Oberflächen durch den Zusatz verseifeter langkettiger Moleküle nicht angenommen werden konnte.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß am Ende der kinetischen Experimente nicht mehr genügend Naphthalin an den Oberflächen des Smektit adsorbiert war. Infolge dessen konnte es auch zu keinen Verdrängungsprozessen kommen. Da Naphthalin von allen verwendeten Stoffen den höchsten Dampfdruck hat, muß angenommen werden, daß die adsorbierte Naphthalin-Menge durch Verflüchtigung zu stark im Verlauf der Schüttelreihe abnahm.

Ganz anders sehen dagegen die **Desorptionskurven** des **Acenaphthens** aus (**Abb. 5.2.21.**, Proben 17-24, **Tab. 7.34.**). Hier steigt die extrahierte Menge in Probe 18 von 139,6 µg (zweiter Desorptionsschritt) auf 181,7 µg im dritten Desorptionsschritt. Auch Probe 20 weist einen unerwarteten Sprung der extrahierten Menge von 233,3 µg (2. Desorption) auf 410,1 µg

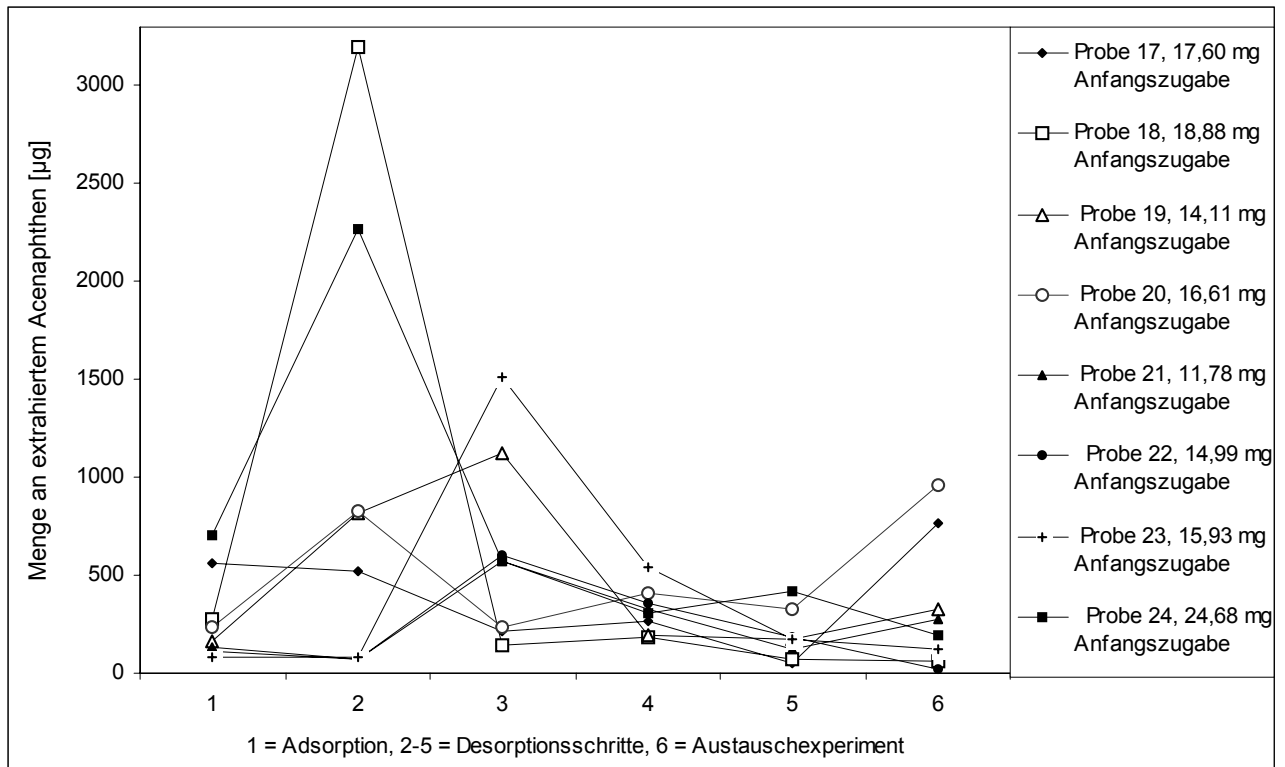


Abb. 5.2.21. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Acenaphthen nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 17-24.

in der dritten Desorption. Dagegen wird ein solcher Sprung in den Proben 21-23 von der ersten zur zweiten Desorptionsstufe beobachtet. Die extrahierten Mengen steigen da von etwa 72 µg bis 82 µg auf 568 µg bis zu 1507 µg. Allerdings werden die extrahierten Mengen an Acenaphthen wieder kleiner, und fallen auf Werte unterhalb von 200 µg im letzten Desorptionsschritt, lediglich Proben 20 und 24 liegen mit 330 bzw. 418 µg etwas höher. Im **Austauschschritt** wurden bei Acenaphthen Proben 17-20 mit langkettigen aliphatischen Säuren und die Proben 21-24 mit langkettigen aliphatischen Alkoholen in steigender Menge (5-40 mg) versetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß es bei Proben 17-20 (aliphatische Säuren) dreimal zu einem Anstieg der Acenaphthen-Menge kommt. In den Proben 17, 19 und 20 steigt die extrahierte Menge von 53, 176 und 330 µg auf 770, 330 und 962 µg. Im Falle der aliphatischen Alkohole (Proben 21-24) kommt es lediglich in Probe 21 zu einer Erhöhung der Acenaphthen-Menge von 124 auf 279 µg.

Auch bei **Fluoren** (Pr. 25-32) zeigen die **Desorptionskurven** aufgrund der oben angesprochenen Flocken-Problematik (überhöhte Konzentration der schwer wasserlöslichen PAK im Reaktionsgefäß) keinen gleichförmigen Verlauf. Die Menge des extrahierten Fluorens aus der vom Bodenmaterial durch Zentrifugation abgetrennten Wasserphase steigt vom ersten zum zweiten Desorptionsschritt von etwa 140-310 µg auf etwa 759-847 µg (Proben 29-32).

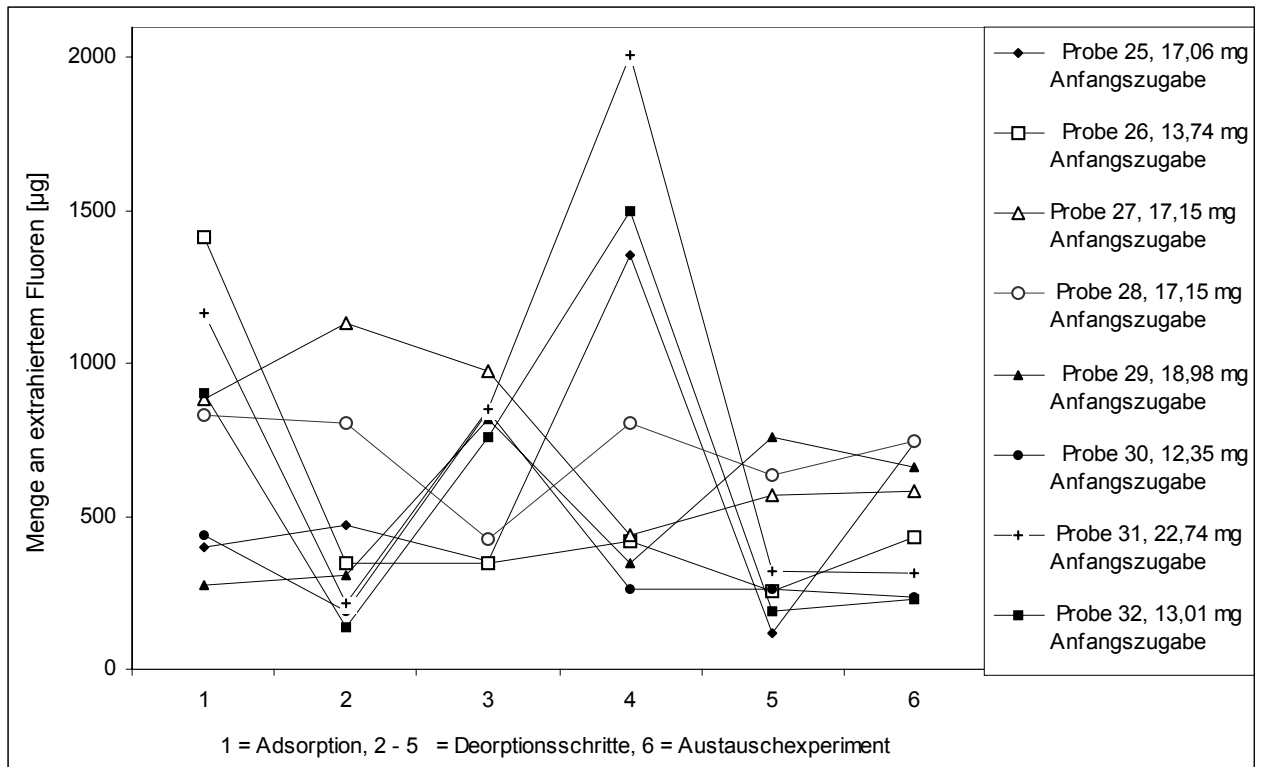


Abb. 5.2.22. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Fluoren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 25-32.

Proben 25, 28, 31, 32 zeigen eine Erhöhung der extrahierten Fluoren-Menge vom zweiten zum dritten Desorptionsschritt von 355, 423, 847 und 758 μg auf 1353, 805, 2009 und 1501 μg (**Abb. 5.2.22.**, **Tab. 7.35.**). Auch nach der vierten Desorption zeigen einige Proben eine höhere Fluoren-Menge als nach dem dritten Desorptionsschritt. Probe 27 zeigt eine Erhöhung von 437 μg auf 568 μg und Probe 29 von 344 μg auf 761 μg .

Im **Austauschversuch** zeigt Fluoren ein klareres Bild als Acenaphthen. Auch hierbei wurden verseifte langkettige aliphatische Säuren (Pr. 25-28) und Alkohole (Pr. 29-32) in steigender Menge der Mischung hinzugefügt. In allen vier mit langkettigen aliphatischen Säuren durchgeführten Austauschversuchen (Pr. 25-28) ist ein doch recht deutlicher Anstieg der extrahierten Menge erkennbar. Bei Probe 25 steigt die Menge von 116 μg im letzten Desorptionsschritt auf 739 μg im Austauschversuch, Probe 26 zeigt einen Anstieg von 252 μg auf 432 μg . Ausnahme bildet Probe 27, in der ein Anstieg von nur 12,4 μg auf 581,1 μg Acenaphthen verzeichnet wird. Dagegen zeigen Proben 29-32 lediglich in der letzten (Nr 32, größte Konzentration an zugegebenen Alkoholen) einen Anstieg der extrahierten Fluoren-Menge von 191 auf 226,9 μg , (**Tab. 7.35.**). Fluoren zeigt deutliche Steigerung der extrahierten Mengen nach dem Austauschversuch was mit verstärkter Verdrängung der Moleküle vor allem durch aliphatische Säuren erklärt werden kann.

Die **Desorptionskurven** des **Phenanthrens** zeigen ein ähnliches Bild wie die des Fluorens und Acenaphthens (*Abb. 5.2.23.*, *Tab. 7.36.*). Vor allem die Proben 35, 39 und 40 zeigen nach der dritten Desorption einen wesentlich höheren Betrag an extrahiertem Phenanthren als nach der zweiten Desorption. Die Erhöhung der Menge belief sich in diesen Proben von 1095, 463 und 538 μg auf 1685, 1487 und 980 μg . Bis zur vierten Desorption zeigen die Kurven jedoch wiederum fallende Werte, die zwischen 174 μg und 676 μg liegen. Lediglich Probe 34 zeigt noch einen Anstieg von 110 μg auf 393 μg Phenanthren.

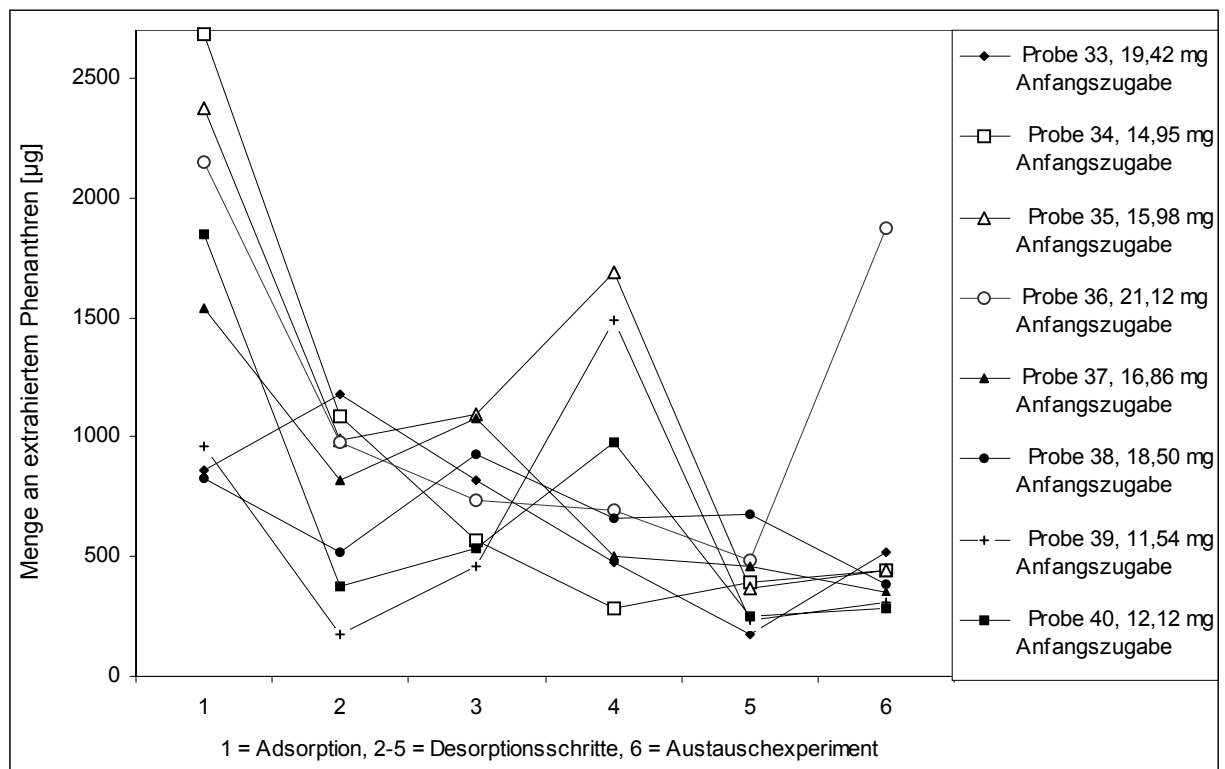


Abb. 5.2.23. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Phenanthren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 33-40.

Im **Austauschversuch** werden mit Phenanthren noch bessere und eindeutiger Ergebnisse als mit Fluoren erreicht: Mit langkettigen aliphatischen Säuren ausgetauschte Proben (Nr. 33-36) zeigen alle einen Anstieg der extrahierten Phenanthren-Menge, während der Austausch mit Alkoholen nur in den zwei Proben mit der größten Alkoholzugabe (Nr. 39 und 40) zu einem Anstieg der Phenanthren-Menge führt. Probe 33 zeigt einen Anstieg von 174 auf 520 μg , Probe 34 von 393 μg auf 444 μg , Probe 35 von 370 μg auf 441 μg und Probe 36 von 489 μg auf 1874 μg . Bemerkenswert ist, daß die Probe mit der höchsten Zugabe an Carbonsäuren (Nr. 36, 40 mg Säurezugabe) auch den höchsten Anstieg der extrahierten Phenanthren-Menge

verzeichnet, nämlich um 1385 μg . Auch Acenaphthen zeigte bei der höchsten Säurezugabe (Pr. 20) den höchsten extrahierten Betrag nach dem Austauschversuch (962 μg).

In der **Desorptionsphase** des **Fluoranthens** (Proben 41-48, *Abb. 5.2.24.*, *Tab. 7.37.*) sind es schließlich die Proben 43, 47 und 48, die im Desorptionsschritt 3 einen nicht zu erwartenden Anstieg verzeichnen (Pr. 43 von 159 μg auf 777 μg , Pr. 47 von 578 μg auf 2492 μg und Pr. 48

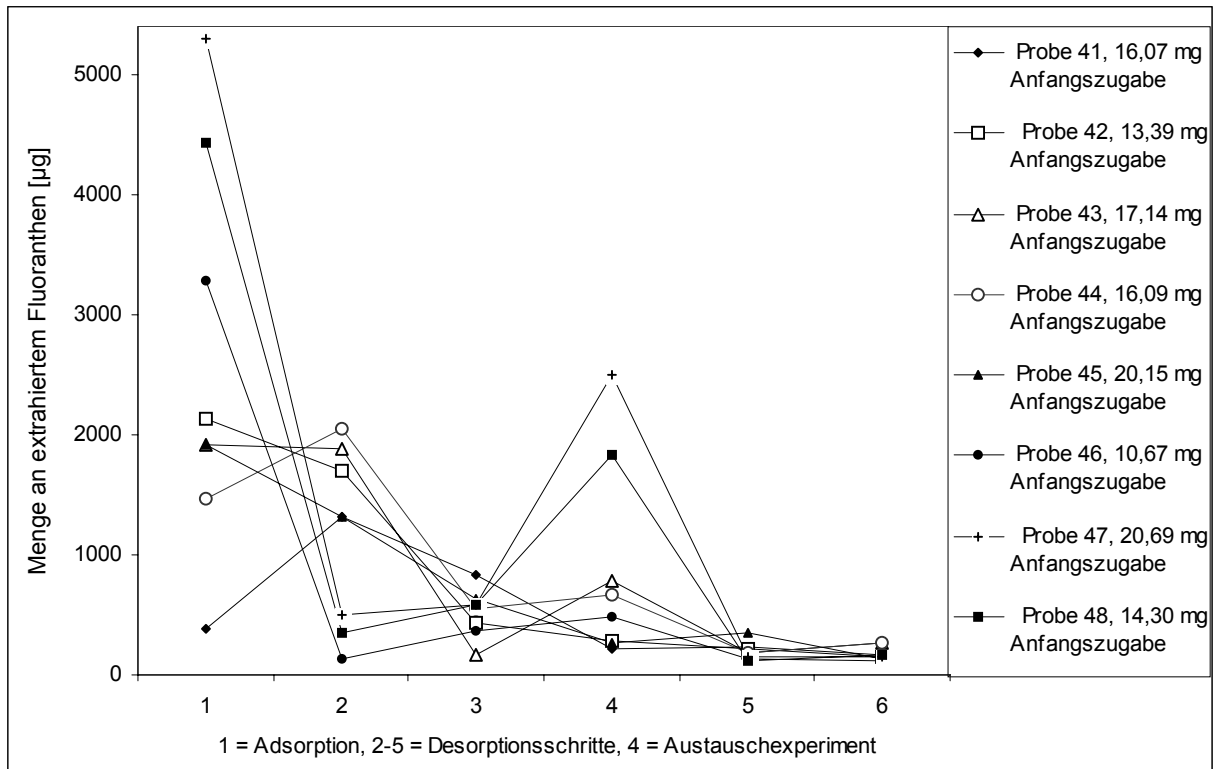


Abb. 5.2.24. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Fluoranthen nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 41-48.

von 578 auf 1833 μg). Die Proben 44 und 46 zeigen dagegen einen weniger ausgeprägten Mengenanstieg von 546 μg auf 665 μg (Pr. 44) und von 370 μg auf 486 μg (Pr. 46). Nach der vierten Desorption gehen die extrahierten Mengen an Fluoranthen wieder zurück oder bleiben auf gleichem Niveau des dritten Desorptionsschritts. Ausnahme ist Probe 45, die einen leichten Anstieg von 274 μg auf 351 μg verzeichnet.

Im **Austauschexperiment** zeigt Fluoranthen im Gegensatz zu Fluoren und Phenanthren nur bei den Proben mit der höchsten Zugabe an langkettigen aliphatischen Säuren und Alkoholen einen Anstieg der extrahierten Menge in der wässrigen Lösung (Pr. 43, 44 und 47, 48). Dabei ist Anstieg bei den beiden säurebehandelten Proben größer als derjenige der mit Alkoholen ausgetauschten Proben (83 μg und 80,6 μg gegenüber 3,8 μg und 55,3 μg). Die extrahierten

Mengen des Fluoranthens sind auch deutlich geringer als die der anderen PAK. Wurden bei Acenaphthen bis zu 962 µg extrahiert, bei Fluoren bis zu 743 µg und bei Phenanthren bis zu 1874 µg, so reicht die Spanne beim Fluoranthen lediglich von 122 bis zu 271 µg nach dem Austauschschritt. Durchschnittlich werden bei den 8 Proben 175 µg Fluoranthen nach dem Austauschversuch aus der wässrigen Lösung extrahiert. Die Mengen der anderen PAK sind wesentlich größer. Beim Phenanthren sind es durchschnittlich 575 µg, beim Fluoren 491 µg. Selbst mit Acenaphthen, daß über einen wesentlich höheren Dampfdruck verfügt als Fluoranthen und deshalb eigentlich kleinere Mengen vor allem gegen Ende der kinetischen Reihen zeigen müßte, werden mit durchschnittlich 342 µg deutlich höhere Beträge extrahiert. Vermutlich dringt Fluoranthen als das größte verwendete PAK-Molekül weniger effektiv in die Zwischenschichten des Montmorillonits ein als andere, kleinere PAK. Insofern wären Austauschprozesse von Fluoranthen in kleinerem Ausmaß denkbar, wie es die Ergebnisse dieser Experimentreihe zeigen. Eine andere Erklärung dieser Feststellungen ist jedoch wahrscheinlicher: Die molekularen Kräfte zwischen Fluoranthen und der Mineraloberfläche sind größer als dies bei anderen PAK der Fall ist. Es ist deshalb schwieriger, Fluoranthen von den Oberflächen zu verdrängen. Dies, die geringste Wasserlöslichkeit aller verwendeter PAK und die höchste Adsorbierbarkeit bewirken die niedrigsten extrahierten Mengen dieser Chemikalie.

5.2.3.2. ZWEITE VERSUCHSREIHE

In dieser Versuchsreihe wurden ausschließlich Schüttelversuche mit Naphthalin durchgeführt. Höhere Zugaben der Chemikalie beim Adsorptionsexperiment (etwa 50 und 100 mg) sollten die hohe Flüchtigkeit kompensieren. Tabelle 5.2.7. informiert über die eingesetzten und adsorbierten Mengen des Naphthalins. Als Festphase dienten wie schon in der ersten Versuchsreihe 12 g Bentonit.

Nach dem **Adsorptionsschritt** wurden für das Naphthalin Adsorptionsraten ermittelt, die für alle Proben etwa 98% betragen. Es kommt jedoch im Verlauf der Desorption zu großen Sprüngen der extrahierten Mengen Naphthalins (*Abb. 5.2.25.*, *Tab. 7.38.* im Tabellenanhang), was auf eine Verschleppung der Naphthalin-Partikel hindeutet. Somit könnten diese Ergebnisse im Widerspruch zur Aussage der ersten Versuchsreihe stehen, daß es bei etwa gleich hohen Adsorptionsraten (Naphthalin und Acenaphthen, *Tab. 5.2.6.*) nur zu geringen Verschleppungen kommt. Jedoch sind hierbei die sehr viel höheren Zugaben der Chemikalie beim Adsorptionsversuch zu berücksichtigen. Sie lagen mit etwa 50 bzw. 100 mg (Proben 9-16) deutlich über den Einwaagen der ersten Versuchsreihe (Proben 1-8, etwa 10-20 mg). Mit einer Verschleppung der Partikel ist aufgrund der höheren Zugaben viel eher in dieser Versuchsreihe zu rechnen.

Tab. 5.2.7. Zweite Versuchsreihe: Anfangsmengen und adsorbierte Anteile Naphthalins bei den Proben 9-16 mit 12 g Bentonit.

PROBE NR.	EINGESETZTE MENGE [mg]	ADSORBIERTER ANTEIL [mg]	%
9	50,55	49,66	98,2
10	49,58	48,80	98,4
11	53,07	51,58	97,2
12	50,52	49,76	98,5
13	99,17	97,83	98,6
14	99,87	97,07	97,2
15	101,58	100,92	99,4
16	101,74	100,16	98,4

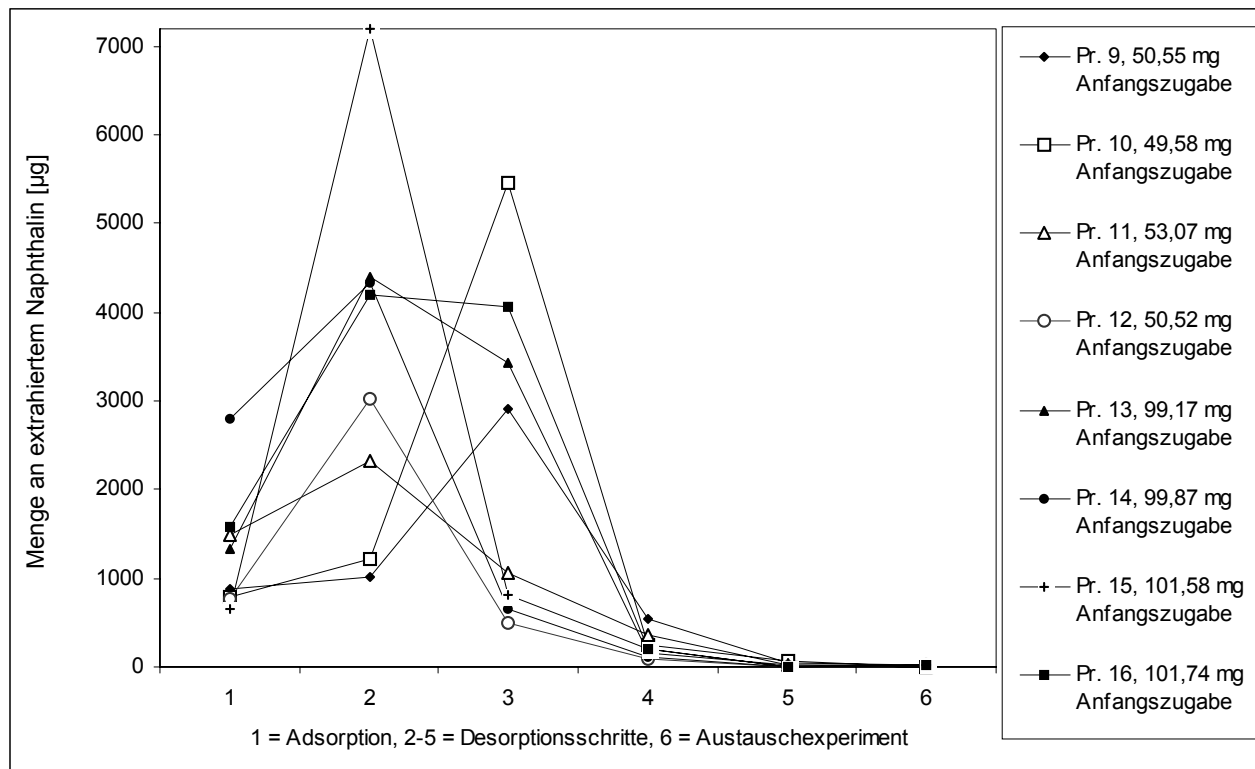


Abb. 5.2.25. Zweite Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Naphthalin nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 9-16.

Für die **Desorption** wird aus dem Verlauf der Kurven in **Abb. 5.2.25.** deutlich, daß die erhöhte Einwaage nur während der ersten beiden Desorptionsstufen für einen ähnlichen Verlauf der

Kurven sorgt, wie dies in der ersten Versuchreihe bei den PAK Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Fluoranthen der Fall war. Probe 9 und 10 zeigen einen überraschenden Sprung der extrahierten Mengen von der ersten zur zweiten Desorptionsstufe hin. Die Naphthalin-Mengen steigen dabei von etwa 1005 μg und 1228 μg auf etwa 2914 μg und 5464 μg (genaue Werte zeigt **Tab. 7.38.** im Tabellenanhang). Diese Diskontinuitäten im Verlauf der Desorption sind wie schon bei der ersten Versuchsreihe mit Verschleppungen der PAK-Flocken in der festen Phase zu erklären. Doch schon in der dritten Desorption werden alle extrahierten Mengen an Naphthalin wieder kleiner und erreichen nach der vierten Desorption nur noch Werte von bis zu 71 μg . Dies ist noch kleiner als die durchschnittlich erhaltenen Beträge beim Fluoranthen nach der vierten Desorption (erste Versuchreihe), die bei etwa 175 μg lagen. Diese Erkenntnisse weisen darauf hin, daß die kinetischen Experimente mit Naphthalin selbst bei erheblich höheren Einwaagen als bei den anderen PAK durch die hohe Flüchtigkeit des Moleküls gesteuert werden. Durch eine höhere Ausgangskonzentration konnten lediglich in den ersten drei Schritten einer kinetischen Reihe (Adsorption, erste und zweite Desorption) die Dampfdruckverluste des Naphthalins wieder ausgeglichen werden. Danach wurden die Flüchtigkeitsverluste wieder dominierend.

Folglich konnten auch nach dem **Austauschexperiment** keine Aussagen über die Verdrängung des Naphthalins von den Mineraloberflächen gemacht werden. Die verseiften langkettigen aliphatischen Säuren und Alkohole wurden wieder in steigenden Mengen zu den Proben gegeben (**Tab. 7.38.**). Nach dem Austauschversuch wurde immerhin in vier Proben (12, 14, 15 und 16) eine höhere Menge Naphthalin ermittelt, als nach dem vierten Desorptionsversuch. Jedoch waren die Mengen nur unwesentlich höher als in der vierten Desorption. Die höchste Steigerung wies Probe 15 auf, in der die Naphthalin-Menge von 4,8 auf 20,4 μg stieg. In den vorherigen Experimenten der ersten Versuchreihe betrug die Steigerung der PAK-Menge dagegen bis zu einigen Hundert μg . Insofern reichten die erhaltenen Naphthalin-Mengen nicht aus, um Feststellungen zum Verhalten des Moleküls an Mineraloberflächen in Gegenwart biogener Tenside zu machen.

5.2.3.3. DRITTE VERSUCHSREIHE

Um der Problematik der ungleichmäßigen Verteilung der kristallinen PAK-Flocken Rechnung zu tragen und um vor allem Störungen des Desorptionsgleichgewichts zu vermeiden wurden für den **Adsorptionsversuch** der dritten und vierten Versuchreihe (Proben 49-72) die eingewogenen PAK in 50 ml Aceton gelöst und dann dem wässrigen Versuchsansatz (350 ml Wasser, 12 g Bentonit) zugefügt. Da PAK sehr gut in Aceton löslich sind, konnten die PAK in der Aceton-Wasser Mischung besser und schneller die Oberflächen des Montmorillonits erreichen und dort adsorbiert werden. Außerdem konnten bei dieser Verfahrensweise die Verschleppungen der PAK-Flocken bei den anschließenden

Desorptionsversuchen minimiert werden, da die besser gelösten PAK nicht mehr in erheblichem Ausmaß während der Zentrifugation mit dem Feststoff in den Bodensatz gelangen konnten. Tabelle 5.2.8. gibt einen Überblick über die in den Proben für die Adsorption eingesetzten und adsorbierten Mengen Phenanthren. Die Abbildung 5.2.26. zeigt die aus dem Versuchablauf resultierenden Kurven der extrahierten Mengen der Chemikalie. Die Ergebnisse der gesamten Versuchsreihe sind in Tabelle 7.39. (Tabellenanhang) aufgelistet.

Tab. 5.2.8. Dritte Versuchsreihe: Anfangsmengen und adsorbierte Anteile Phenanthrens bei den Proben 49-56 mit 12 g Bentonit.

PROBE NR.	EINGESETZTE MENGE [mg]	ADSORBIERTER ANTEIL [mg]	%
49	28,60	23,72	82,9
50	25,75	20,64	80,2
51	26,28	18,95	72,1
52	26,69	20,84	78,1
53	50,94	38,75	76,1
54	53,16	42,79	80,5
55	49,78	34,51	69,3
56	51,28	32,90	64,2

Der Anteil des **adsorbierten** Phenanthrens liegt in den Proben 49-52 zwischen 72 und 82%. Diese Werte sind also deutlich niedriger als die der ersten Versuchsreihe für das Phenanthren (dort zwischen 82 und 95%). Die Adsorptionsquoten für die Proben 53-56 sind niedriger (etwa 64-80%), da hierbei die Einwaagen etwa doppelt so hoch waren (etwa 50 mg gegenüber 25 mg), auch der adsorbierte Anteil ist aus diesem Grund höher. Durch die Verwendung von Aceton ist es gelungen, die Verschleppungen der PAK-Partikel zu eliminieren. Das zeigt auch die folgende Diskussion der Desorptionsversuche.

Die in der Abbildung 5.2.26. dargestellten Kurvenverläufe zeigen die erwarteten Ergebnisse für die **Desorption**. Sie unterscheiden sich deutlich von den Kurven der ersten Versuchsreihe. Zum Vergleich können die Ergebnisse der Proben 33-40 (erste Versuchsreihe) hinzugezogen werden. Zeigten die Desorptionskurven für Phenanthren der Proben 33 bis 40 eine Schwankungsbreite der Konzentration nach dem zweiten Desorptionsschritt von 632 µg (von 463 µg in Pr. 39 bis zu 1095 µg in Pr. 35) und von 1402 µg im dritten Schritt (Pr. 34, 283,7 µg und Pr. 35 mit 1685,7 µg), so sind es in den Proben 49 bis 56 lediglich 280,2 µg im zweiten Desorptionsschritt (von 498,2 µg in Pr. 49 bis 778,4 µg in Pr.53) und 161,6 µg im dritten Schritt (von 568,0 µg in Pr. 56 bis 759,6 µg in Pr. 54). Obwohl in der dritten

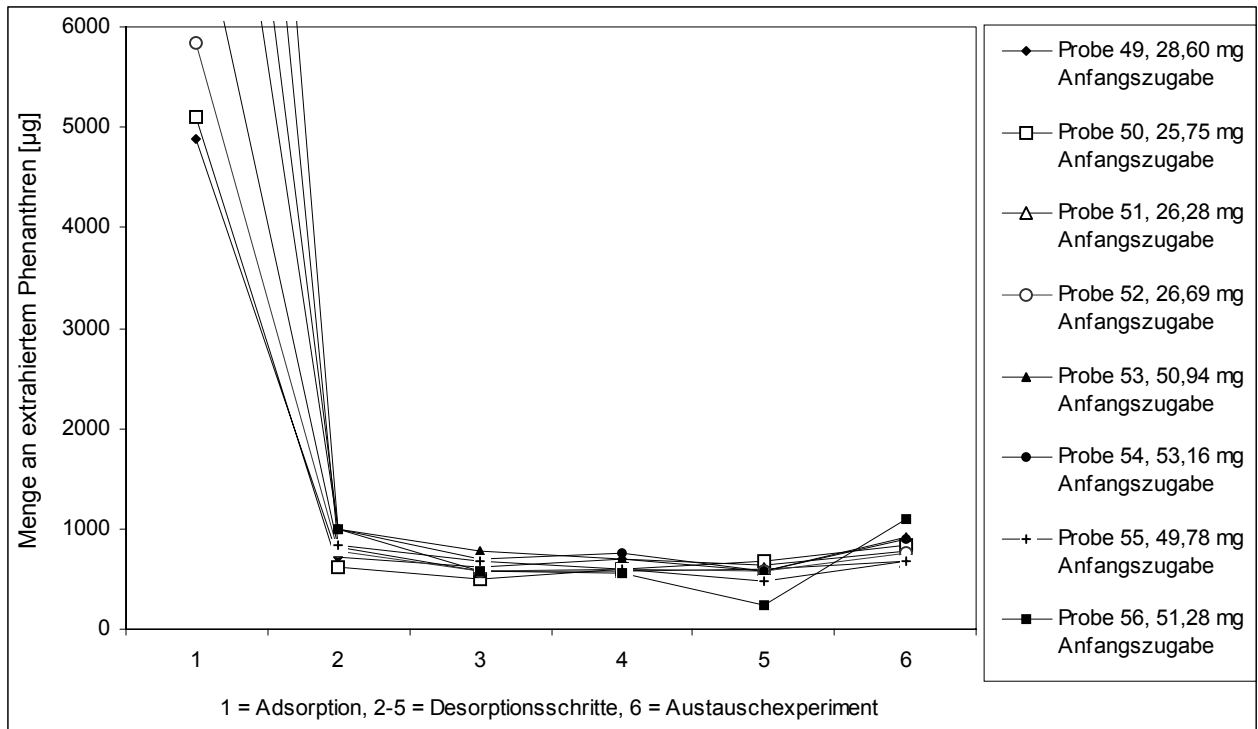


Abb. 5.2.26. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Phenanthren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 49-56.

Versuchsreihe die eingesetzten Ausgangsmengen an Phenanthren teilweise erheblich höher waren, als in der ersten Versuchsreihe (Pr. 33-40 zwischen 11,54 und 21,12 mg und Pr. 49-56 von 25,75 bis 53,16 mg, **Tab. 5.2.6.** und **5.2.8.**), erfolgte die Gleichgewichtseinstellung der Desorption in der dritten Versuchsreihe wesentlich schneller als in den vorausgegangenen Reihen. Weiterhin verläuft die Desorption schon ab der ersten Stufe gleichmäßig ohne größere Schwankungen der extrahierten Phenanthren-Mengen.

Im abschließenden **Austauschversuch** wurden nur noch langkettige aliphatische Säuren verwendet. Hierbei wurde ein deutlicher Anstieg der extrahierten Phenanthren-Menge in der wässrigen Lösung festgestellt. Besonders augenfällig ist der Anstieg in den Proben 53-56 nach dem Verdrängungsversuch. Der Anstieg der extrahierten Phenanthren-Menge geht von 198,3 µg (Probe 55, von 480,3 auf 678,6 µg) bis zu 861,3 µg (Probe 56, von 240,4 auf 1101,7 µg), während er bei den Proben 49-52 nur zwischen 83,9 µg (Probe 51, von 589,8 auf 673,7 µg) und 186 µg (Probe 52, von 573,5 auf 759,5 µg) liegt. Hier sind Parallelen zu den im ersten Teil der Untersuchungen durchgeführten Experimenten mit Phthalsäureestern zu sehen. Auch dabei kam es erst zu höheren Ausbeuten an Phthalaten beim Austauschschritt, nachdem die Anfangskonzentrationen der Phthalate erhöht worden sind. Auch für die hier vorliegenden Ergebnisse kann man die Vermutung äußern, daß mit höheren Startmengen an PAK die innerkristallinen Zwischenschichten des Montmorillonits in größerem Ausmaß mit organischen Molekülen belegt werden. Damit steht auch mehr Substanz zum Austausch bereit.

5.2.3.4. VIERTE VERSUCHSREIHE

Wie schon in der dritten Versuchsreihe wurden vor der Adsorption die PAK Fluoren und Phenanthren in jeweils 50 ml Aceton gelöst und dann in die vorbereitete wässrige Suspension gegeben. Tabelle 5.2.9. informiert über die zur jeweiligen Probe zugefügte Menge der beiden PAK, die Festphase und über die adsorbierten Beträge der beiden PAK. Zu Vergleichszwecken wurden jeweils 4 Proben eines der PAK mit 12 g Seesand und weitere 4 Proben mit 12 g Bentonit als Festphase bearbeitet. Abbildungen 5.27. (Fluoren) und 5.28. (Phenanthren) zeigen die aus dem Versuchsverlauf resultierenden Kurven der extrahierten PAK-Mengen. Detaillierte Angaben zu den extrahierten PAK-Mengen während des Versuchablaufs sind in den Tabellen 7.40. und 7.41. im Tabellenanhang aufgelistet.

Tab. 5.2.9. Vierte Versuchsreihe: Anfangsmengen und adsorbierte Anteile Phenanthrens bei den Proben 57-72 mit 12 g Bentonit.

PAK	PROBE NR.	FESTPHASE	EINGEWOGENE MENGE [mg]	ADSORBIERTER ANTEIL [mg]	%
Fluoren	57	12 g Seesand	27,47	20,01	72,8
	58	12 g Seesand	26,82	21,55	80,3
	59	12 g Seesand	29,05	22,97	79,1
	60	12 g Seesand	27,96	19,05	68,1
	61	12 g Bentonit	40,39	37,24	92,2
	62	12 g Bentonit	35,98	32,08	89,2
	63	12 g Bentonit	34,81	29,80	85,6
	64	12 g Bentonit	34,38	31,99	93,1
Phenanthren	65	12 g Seesand	25,63	8,19	31,9
	66	12 g Seesand	27,06	11,75	43,4
	67	12 g Seesand	25,56	11,12	43,5
	68	12 g Seesand	25,04	3,21	12,8
	69	12 g Bentonit	35,02	30,13	86,0
	70	12 g Bentonit	35,04	27,68	79,0
	71	12 g Bentonit	36,10	27,17	75,3
	72	12 g Bentonit	36,38	31,87	87,6

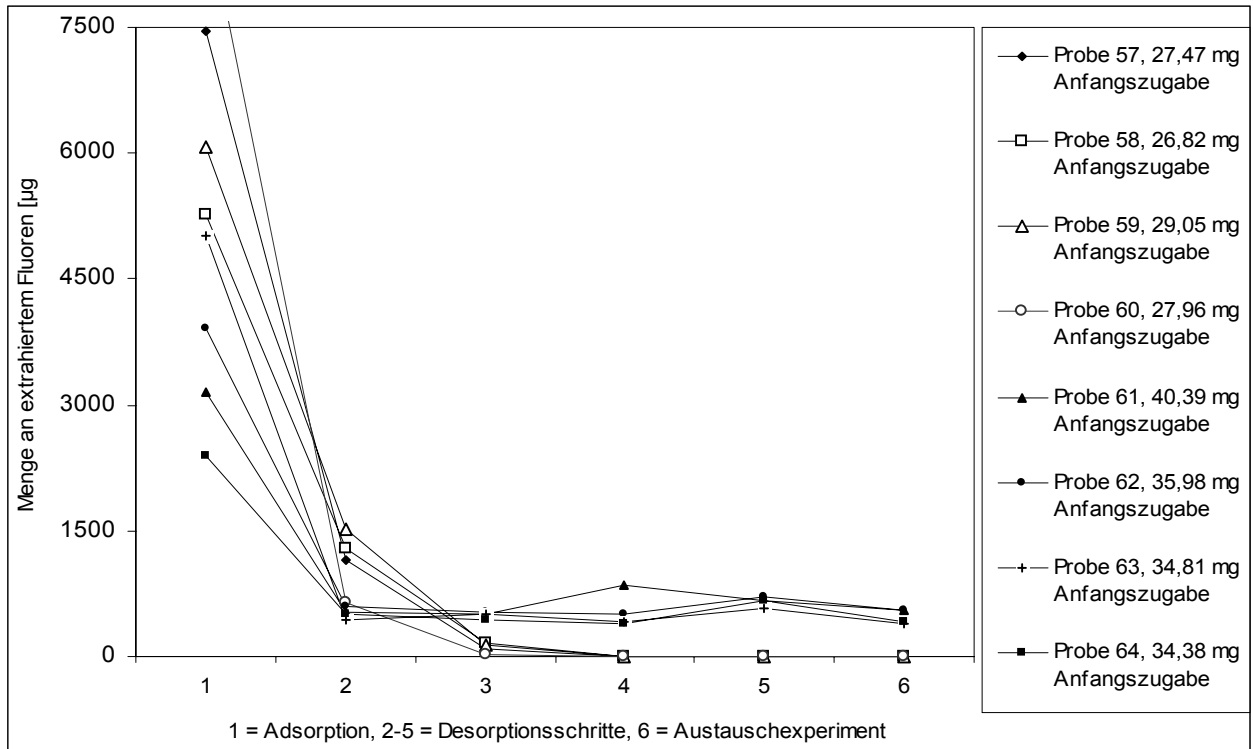


Abb. 5.2.27. Vierte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Fluoren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Seesand (Proben 57-60) und 12 g Bentonit (Proben 61-64).

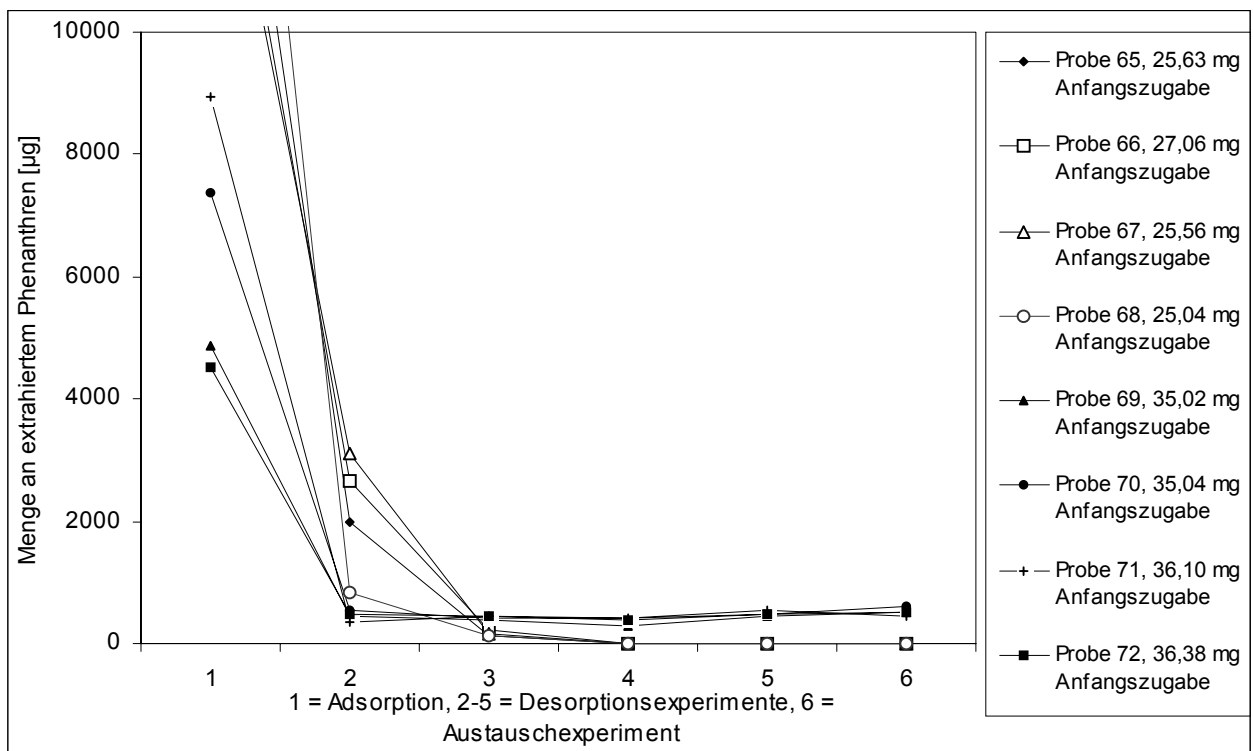


Abb. 5.2.28. Vierte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Phenanthren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Seesand (Pr. 65-68) und 12 g Bentonit (Pr. 69-72).

Schon in der **Adsorption** können große Unterschiede zu den vorangegangenen Versuchsreihen trotz der oben beschriebenen Problematik bei der Extraktion der Wasser-Aceton Mischung festgestellt werden. Obwohl die Zugaben an Fluoren und Phenanthren zu den Sandproben geringer waren (etwa 25-29 mg, gegenüber 35-40 mg bei den Bentonitproben), liegen die extrahierten Mengen nach der Adsorption an beiden PAK höher als bei den Bentonitproben. Bei Sandproben liegen die Werte von 5272,4 µg bis 8908,2 µg (Fluoren) und von 14443,9 µg bis 21827,3 µg (Phenanthren) dagegen für die Bentonitproben zwischen 2389,4 µg und 5005,5 µg für Fluoren und zwischen 4509,9 µg und 8932,6 µg für Phenanthren. Die durchschnittlich adsorbierten Mengen betragen für das Fluoren 75% auf der Seesandphase (Pr. 57-60) und 90% auf der Bentonitphase (Pr. 61-64). Für das Phenanthren sind die Werte deutlich geringer und betragen 33% bei Sandphasen (Pr. 65-68) und 82% bei Bentonitphasen (Pr. 69-72). Die Adsorptionsquote ist also für das Phenanthren bei Bentonitphasen etwa vergleichbar mit den Werten der dritten Versuchsreihe. Die geringeren Mengen an extrahiertem Fluoren deuten zwar auf eine bessere Löslichkeit in der Wasser-Aceton Mischung im Vergleich zu Phenanthren. Eine bessere Adsorption auf Smektit-Oberflächen als Phenanthren kann aber nicht angenommen werden. Viel wahrscheinlicher ist, daß der deutlich höhere Dampfdruck des Fluorens zu größeren Verlusten während einer Schüttelreihe führt. Dies macht sich schon im Adsorptionsschritt bemerkbar: Im Fall von Phenanthren betragen die Adsorptionsquoten etwa 12-43% mit der Seesandphase (Pr. 65-68), für das Fluoren (Pr. 57-60) liegen die Quoten dagegen bei etwa 68-80%, also wesentlich höher. Da es unwahrscheinlich ist, daß Fluoren erheblich besser an Sandpartikel adsorbiert wird als Phenanthren, muß die Verflüchtigung des Fluorens eine erhebliche Rolle bei den Schüttelversuchen spielen. Die höheren Desorptionsquoten für Fluoren sind demnach nicht realistisch. Der aus der wässrigen Phase extrahierbare Anteil der Chemikalie wird durch Verflüchtigung vermindert. Im Durchschnitt werden 75% Fluoren an die Sandphase adsorbiert gegenüber nur durchschnittlich 33% Phenanthren. Wird Bentonit als Festphase verwendet (Proben 61-64 mit Fluoren, Proben 69-72 mit Phenanthren), ist der Unterschied der adsorbierten Mengen wesentlich geringer (90% Fluoren und 82% Phenanthren). Das läßt einen weiteren Schluß zu: an den Bentonit-Partikeln werden nicht nur mehr PAK-Moleküle adsorbiert, sondern die Verflüchtigung vor allem des Fluorens wird vermindert. Zwar scheint im Durchschnitt immer noch deutlich mehr Fluoren adsorbiert worden sein, doch ist der Unterschied nicht mehr so gravierend, wie im Fall der Sandphasen. Das kann nur dahingehend interpretiert werden, daß die tatsächlich adsorbierten Anteile des Fluorens eher im Bereich von Phenanthren anzusetzen sind (etwa bei 80%). Bei Sandphasen war der ermittelte adsorbierte Anteil des Fluorens weit mehr als doppelt so groß im Vergleich zu der durchschnittlich adsorbierten Menge Phenanthren. Das wiederum bedeutet, daß die tatsächlich an die Sandphase adsorbierte Menge Fluoren um mehr als die Hälfte kleiner ist als die analytisch ermittelten Mengen.

Auch im Verlauf der **Desorptionsversuche** wird unterschiedliches Verhalten der beiden PAK an den beiden Festphasen erkennbar. Nach dem ersten Desorptionsschritt sind die extrahierten PAK-Mengen bei den Sandproben deutlich größer als beim Bentonit. Sie betragen für das Fluoren 632-1510 μg (Pr. 57-60) und für das Phenanthren 826-3101 μg (Pr. 65-68). Dagegen liegen die Mengen für beide PAK nach Schüttelversuchen mit Bentonit deutlich niedriger und liegen in einem engeren Bereich: von 426 bis zu 590 μg für das Fluoren und von 348 bis 528 μg für das Phenanthren. Erst nach der zweiten Desorption werden die aus den Sandproben extrahierten PAK-Mengen deutlich kleiner und gehen schließlich ab der dritten Desorption gegen Null (**Abb. 5.2.27.** und **5.2.28.**). Dagegen verlaufen die Desorptionskurven der Bentonit-Proben recht gleichmäßig bis zum letzten Desorptionsschritt. Die dabei extrahierten Mengen der PAK aus den Bentonitproben bleiben bis zum letztem Desorptionsschritt in einem etwa gleichbleibenden Bereich von 400 bis 860 μg (Fluoren) und 300 bis 550 μg (Phenanthren). Dies ist ein Hinweis darauf, daß sich das Gleichgewicht schon recht früh in der ersten Desorptionsstufe einstellt. Dagegen deuten die sehr kleinen Beträge nach der Extraktion der Sandphasen (unterhalb von 10 μg) darauf hin, daß etwa bis zur dritten Desorption beide Chemikalien zum größten Teil von der Festphase desorbiert sind oder sich verflüchtigt haben (dies trifft vor allem auf das Fluoren zu).

Bei den **Austauschexperimentn** zeigen Fluoren und Phenanthren unterschiedliches Verhalten. Während bei Sand-Experimenten davon ausgegangen werden kann, daß kein Austausch stattgefunden hat (die extrahierten Mengen liegen unterhalb von 10 μg , **Tab. 7.40.** und **7.41.**), zeigt Fluoren auch bei Bentonitproben keinen Anstieg der Konzentration (Pr. 61-64). Dagegen ist bei drei der Phenanthren-Proben ein Anstieg der Konzentration zu beobachten (Pr. 69, 70 und 72). Diese Feststellungen können noch durchaus auf den höheren Dampfdruck des Fluorens gegenüber dem Phenanthren zurückgeführt werden. Es ist damit zu rechnen, daß mehr Fluoren aus der Reaktionsmischung entweicht, möglicherweise auch während des Austauschversuchs. Verdrängungsphänomene können nicht beobachtet werden.

Zum Schluß kann man anhand der durch die Schüttelreihen erhaltenen Ergebnisse einen Vergleich der Verhalten von Phthalsäureestern und der PAK mit den Festphasen durchführen. Genauso wie nach den Versuchen mit Phthalsäureestern kann man für die Versuche mit PAK festhalten, daß der Bentonit ein besseres Adsorbermedium ist als Sand. Es werden wesentlich höhere Mengen der Chemikalien an die Bentonitphase adsorbiert als an die Sandphasen. Weiterhin verzögert Bentonit die Desorption und die Flüchtigkeit vor allem der PAK. Letzter wichtiger Unterschied zwischen beiden Festphasen ist die raschere Gleichgewichtseinstellung bei Bentonitphasen während des Desorptionsverlaufs. Diese ermöglicht eine genauere Betrachtung der sich anschließenden Verdrängungsversuche, da es nicht mehr zu sprunghaften Änderungen der extrahierten Phthalat- oder PAK-Mengen kommt.

Die Unregelmäßigkeiten im Desorptionsverlauf lassen sichere Aussagen über das Austauschverhalten der Umweltchemikalien nur begrenzt zu. Allerdings ist davon auszugehen,

daß die Konzentrationen nach der dritten Desorption nicht mehr ansteigen. Die Gründe für dieses Verhalten liegen für die PAK bei den geringer werdenden Flocken-Verschleppungen im Verlauf der Desorption (nach der dritten Desorption sind keine kristallinen PAK-Flocken mehr in der wässrigen Lösung gefunden worden). Auch bei Phthalaten werden mit abnehmenden Konzentrationen in der wässrigen Mischung im Verlauf der Desorption keine Sprünge der extrahierten Mengen mehr festgestellt. Weiterhin ermöglicht die Verwendung von Aceton als Lösemittel für die PAK (Fluoren und Phenanthren) einen wesentlich kontrollierteren Ablauf der einzelnen Desorptionsversuche.

Mit höheren Startmengen der PAK kommt es zu einer deutlich größeren Ausbeute nach dem Austauschversuch. Dies bedeutet, daß einerseits die PAK in wesentlich größerem Umfang an den Oberflächen der Minerale adsorbiert werden und andererseits auch, daß die langkettigen aliphatischen Moleküle die primär adsorbierten PAK auch leichter von den Oberflächen verdrängen können. Dieser Befund wurde auch für die Phthalate festgestellt.

Ein Vergleich der Verdrängungsexperimente mit langkettigen aliphatischen Säuren und Alkoholen zeigt, daß mit den Carbonsäuren wesentlich bessere Ergebnisse erzielt worden sind. Dies liegt vor allem daran, daß die Carbonsäuren viel besser verseift worden sind. Die Verseifungsquote lag bei den Carbonsäuren bei nahezu 100%, während bei den Alkoholen vor allem bei größeren Einwaagen (ab etwa 20 mg) geringe unverseifte Reste in der Reaktionslösung übrigblieben (etwa 10-20% der eingewogenen Menge). Diese Ergebnisse geben jedoch auch wichtige Hinweise auf Verdrängungsreaktionen. Mit weniger gut verseiften langkettigen Alkoholen konnten keine ebenso guten Verdrängungsvorgänge nachgewiesen werden, wie mit nahezu vollständig verseiften langkettigen Säuren.

5.2.4. VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN

Die Werte für die Verteilungskoeffizienten ($\log K$) der Adsorption der Phthalate sind in der Tabelle 7.32. (S. 169), für Phenanthren und Fluoren in Tabelle 7.42. (S. 179) im Tabellenanhang dargestellt. Ein Vergleich der Werte für **DBP** und **DEHP** der ersten Versuchsreihe (Proben 1-20, jeweils 100 g Festphase) zeigt deutlich die wesentlich bessere Adsorption der DEHP-Moleküle an die verschiedenen Festphasen. Proben 11-20 mit Bentonit-Anteilen von 20% und 50% zeigen die höchsten Werte zwischen 2,98 (Pr. 20) und 3,77 (Pr. 14). Gleichzeitig reichen die Werte fürs DBP nur von 1,21 (Proben 11 und 18) bis 1,39 (Proben 13 und 20). Insgesamt geringer sind die Werte der Proben 1-10, da hier der Bentonit-Anteil der Festphase mit 0% bzw. 5% geringer war. Die Werte für DBP reichen von 0,83 (Pr. 9) bis 1,28 (Pr. 1). Lediglich Probe 2 zeigt einen wesentlich höheren Wert von 1,85.

Für DEHP liegen die Werte zwischen 1,78 und 3,28. Die geringeren K-Werte des DBP weisen

darauf hin, daß die Adsorption zum Teil von der Wasserlöslichkeit gesteuert wurde. Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe (Proben 21-24) machen das unterschiedliche Verhalten von DBP und DEHP bei steigenden Zugaben der beiden Chemikalien zur Adsorptionsmischung deutlich. Bei Zugaben bis 10 mg der beiden Chemikalien zur Mischung wird DEHP besser als DBP an der Festphase (5 g Bentonit) adsorbiert. Die log K-Werte fürs DEHP liegen zwischen 3,63 und 4,11. Für Probe 24 (etwa 25 mg DEHP-Zugabe) geht der log K-Wert auf 3,01 zurück. Beim DBP wächst der log K-Wert gleichzeitig von 1,77 (Pr. 21) über 2,50 und 2,68 (Pr. 22 und 23) auf 2,99 (Pr. 24, etwa 25 mg DBP-Zugabe). Diese wachsenden K-Werte des DBP bei gleichzeitig abnehmenden K-Werten des DEHP können nur mit der verstärkten Interkalation des DBP in die Zwischenschichten des Montmorillonits erklärt werden.

Die dritte Versuchsreihe (Festphase: 10 g Quarzsand und 3 g Bentonit in den Proben 25-43, und 10 g Quarzsand in den Proben 44-47) zeigt zunächst deutlich höhere Werte fürs DEHP. Bei Zugaben von etwa 7,5 mg und 15 mg der beiden Chemikalien (Pr. 25-35) zur Adsorptionsmischung liegen die log K-Werte des DEHP größtenteils über 4,00 während die Werte für DBP zwischen 3,32 und 3,91 liegen. Steigen die Zugaben der Chemikalien auf 30 mg (Pr. 36-38), erreichen die Verteilungskoeffizienten ihre höchsten Werte und liegen für DBP (5,46) nur noch geringfügig niedriger als für DEHP (5,77). Es wird verstärkt DBP adsorbiert, was bei Zugaben von etwa 50 mg der beiden Phthalate (Pr. 39-43) noch deutlicher wird. Die K-Werte des DBP liegen außer bei Probe 40 über den Werten des DEHP. Es muß eine verstärkte Interkalation des DBP in die innerkristallinen Zwischenschichten angenommen werden, obwohl die Bentonitphase nur 3 g der gesamten Festphase (13 g) ausmachte. Überraschend zeigen die Proben 44-47 höhere K-Werte fürs DBP, obwohl nur Quarzsand als Festphase verwendet wurde. Die Werte für DBP liegen mit 2,33 bis 2,99 geringfügig höher als die für DEHP mit 2,15 bis 2,76.

Die vierte und fünfte Versuchsreihe (Proben 48-63) mit sehr hohen Zugaben der Phthalate (etwa 150 bis 200 mg, **Tab. 7.26.** und **7.29.**) bestätigen die bessere Interkalation des DBP in die Zwischenschichten des Montmorillonits gegenüber dem DEHP. Lediglich Proben 52-55 (Festphase: 1g Bentonit und 5 g Quarzsand) zeigen für beide Phthalate etwa gleichgroße K-Werte. Sie liegen zwischen 1,93 und 2,22 (Proben 53-55), eine größere Abweichung zeigt Pr. 52 mit 1,71 (DBP) und 1,56 (DEHP). Wurde nur Bentonit als Festphase verwendet, zeigt DBP höhere log K-Werte als DEHP. In den Proben 48-51 (1 g Bentonit) liegen sie mit einem durchschnittlichen K-Wert von 2,03 deutlich höher als die DEHP-Werte (durchschnittlich 1,65). Dieser Unterschied fällt in den Proben 56-63 der fünften Versuchsreihe (5 g Bentonit) geringer aus, da die zur Verfügung stehende Festphasenoberfläche verfünffacht wurde, während die Zugaben an Phthalaten nur unwesentlich höher lagen. Dadurch konnte wiederum DEHP in stärkerem Ausmaß vor allem auf den äußeren Oberflächen des Montmorillonits

adsorbiert werden. Der durchschnittliche log K-Wert lag für DBP bei 1,94 und für DEHP bei 1,78.

Für die PAK wurden die Verteilungskoeffizienten nur für die Proben der dritten und vierten Versuchsreihe berechnet (Fluoren und Phenanthren, Pr. 57-72). Durch die PAK-Verschleppungen konnten die Verteilungskoeffizienten für die erste und zweite Versuchsreihe nicht berechnet werden. Die Verteilungskoeffizienten für **Phenanthren** zeigen für die Adsorptionsexperimente an reine Bentonitphasen deutlich höhere Werte als für Seesandphasen. Für die Proben 49-56 (12 g Bentonit) liegt der log K-Wert zwischen 1,78 und 2,21, während er für die Proben 65-68 (12 g Seesand) nur zwischen 0,69 und 1,41 liegt. Auch bei Proben 69-72 (12 g Bentonit) liegen die log K-Werte mit 2,01 bis 2,37 deutlich höher als die der Sandphasen. **Fluoren** zeigt etwas höhere Verteilungskoeffizienten als Phenanthren. Für die Sandphasen liegen sie zwischen 1,85 und 2,13 und für die Bentonitphasen zwischen 2,30 und 2,65. Die höheren Werte von Fluoren gegenüber Phenanthren lassen entweder auf eine bessere Adsorption des Fluorens auf den Festphasen oder auf Berechnungsfehler schließen, die durch ein stärkeres Entweichen der Fluoren-Moleküle von der Festphase verursacht wurden. Da Fluoren bei der Adsorption auf der Seesandphase auch höhere Verteilungskoeffizienten aufweist als Phenanthren, muß davon ausgegangen werden, daß Fluoren durch größeren Dampfdruck stärker aus dem System entweicht als Phenanthren. Da für die Adsorption zu hohe Werte ermittelt wurden, führte dies gleichzeitig zu höheren Verteilungskoeffizienten. Ein Vergleich der log K-Werte zwischen den Phthalaten und den PAK zeigt, daß mit Phenanthren und Fluoren nicht so hohe Werte erreicht werden wie mit den beiden Phthalaten. Eine optimale Adsorption wird mit den Phthalaten allerdings nur bei den Proben 36-38 erreicht. Die hohen log K-Werte (5,46-5,77) zeigen an, daß die Organik fast vollständig an die Festphase adsorbiert wurde. In den weiteren Phthalat-Experimenten wurden diese Werte nicht mehr erreicht. Höhere Zugaben der Phthalate führen zu keiner höheren Adsorption mehr. Das ideale Verhältnis zwischen Adsorptionskapazität und Chemikalienzugabe ist überschritten. Die Verteilungskoeffizienten für Phenanthren und Fluoren erreichen nicht annähernd diese Größe, obwohl die Zugaben an Chemikalien und die Festphasenmenge etwa gleich waren (12 g Bentonit bei 25-50 mg Phenanthren- und Fluoren Zugabe, Pr. 57-72, 13 g Bentonit-Quarzsand Gemisch bei etwa 30 mg DBP- und DEHP-Zugabe, Pr. 36-38). Das kann auf eine wesentlich schlechtere Adsorption von PAK auf Tonminerale gegenüber Phthalaten hinweisen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist, daß sich das Verteilungsgleichgewicht zwischen den zum Teil noch fest vorliegenden PAK (trotz der Zugabe von Aceton), Festphase und Lösung wesentlich später einstellt, als dies bei den Phthalat-Experimenten der Fall war.

5.3. KOHLENSTOFF-BESTIMMUNGEN

Zunächst wurden die Kohlenstoffgehalte des verwendeten, unbehandelten Bentonits bestimmt. Die Messungen ergaben einen Gesamtkohlenstoffgehalt von 0,19% (**Tab. 7.43.** im Tabellenanhang). Der organische Anteil war verschwindend gering und wurde für die Berechnungen nicht berücksichtigt. In der ersten Versuchsreihe mit Phthalaten (Proben 1-20) mit 100 g Festphase und Zugaben zwischen 50 und 800 µg der Chemikalien blieben diese Werte für den Bentonitanteil der Proben fast unverändert. Die höchsten Gehalte für den organischen Kohlenstoff ergaben Messungen der Proben mit den größten eingesetzten Phthalatmengen (800 µg). Die Werte lagen bei 0,1%.

Aus den Arbeiten von Bracke & Püttmann (1993) ist jedoch bekannt, daß der zur Deponiebasisabdichtung verwendete Reuverton, der einen erheblichen Anteil an Magnesium-Montmorillonit aufweist, nach achtjährigem Deponiebetrieb bis zu 3% organischen Kohlenstoffanteil enthielt. Der ursprüngliche Reuverton hatte dagegen einen organischen Kohlenstoffgehalt von 0,3%. Der für die Deponieabdichtung verwendete Reuverton nahm also während der Betriebszeit der Deponie eine erhebliche Menge organischer Substanzen auf. Um die Aufnahmefähigkeit des Bentonits auf Organika zu prüfen, wurden unabhängig von den Batch-Versuchsreihen Kohlenstoff-Messungen an mit Phthalaten beladenen Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.43. (Tabellenanhang) dargestellt.

Bei Verwendung von höheren Phthalatkonzentrationen (Milligramm-Bereich) wurde zunächst ein gleichmäßig steigender organischer Kohlenstoffgehalt festgestellt. Die Zugabe von 10,06 mg DEHP pro 1 g Bentonit ergab einen organischen Kohlenstoffanteil von 0,48%. Da das DEHP-Molekül zu 73,74% aus Kohlenstoff besteht, ergibt das einen theoretisch berechneten adsorbierten Anteil von 6,5 mg oder 64,6% DEHP.

Für DBP ergaben die Messungen bei einer Zugabe von 12,45 mg pro 1 g Bentonit einen C-Anteil von 0,56%. Da der Kohlenstoff-Anteil des DBP-Moleküls etwa 69% beträgt, ergab das einen theoretisch berechneten adsorbierten Anteil von 8,1 mg oder 65,1%. Stieg die Zugabe an DBP und DEHP, so wurde verhältnismäßig mehr organischer Kohlenstoffanteil vor allem in den mit DBP geschüttelten Proben festgestellt. Bei einer Einwaage von 70,02 mg DBP pro 1 g Bentonit wurden 3,34% an organischen Kohlenstoff gefunden, bei der vergleichbaren Einwaage von 69,93 mg DEHP waren es dagegen nur 1,18 %. Die berechneten Mengen der adsorbierten Phthalate betragen dabei 48,4 mg DBP (= 69,1%) und 16,0 mg DEHP (= 22,9%). Selbst bei einer Zugabe von 500 mg DEHP pro 1 g Bentonit betrug der organische Kohlenstoffanteil lediglich 2,31% (Adsorption von 31,3 mg DEHP).

Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.3.1. für DBP und DEHP dargestellt. Deutlich ist der Anstieg der Kurve für den C-Gehalt der DEHP-Proben erst bei einer Einwaage von 500 mg/g Bentonit zu erkennen. Bei DBP ist ein stärkerer Anstieg dieser Kurve schon bei einer Einwaage von 60 mg/g Bentonit zu verzeichnen.

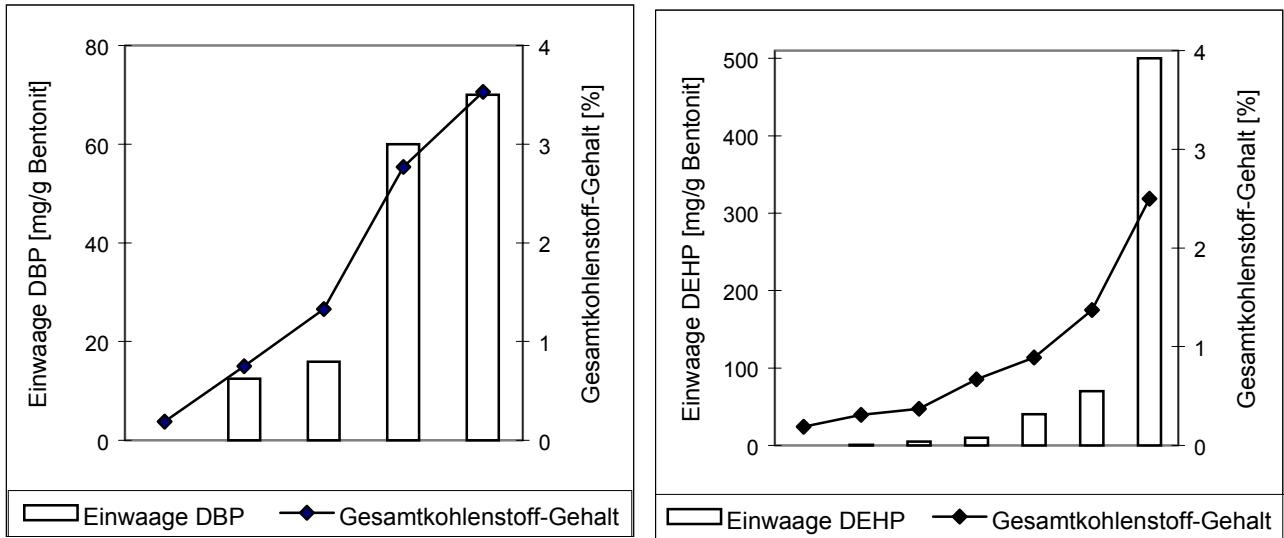


Abb. 5.3.1. Gesamtkohlenstoff-Gehalte der Phthalat-Proben. Die Einwaagen der Phthalate sind als Balken dargestellt, die Kohlenstoff-Gehalte als durchgezogene Kurve. Der erste Punkt der Kohlenstoff-Kurve stellt den ursprünglichen Gesamtkohlenstoff-Gehalt des Bentonits dar.

Diese Ergebnisse verdeutlichen noch einmal den weitaus besseren Einbau des DBP in die Zwischenschicht des Montmorillonits. Vor allem bei höheren Zugaben DBP (60 bzw. 70 mg) deutet der hohe DBP-Anteil am Kohlenstoff-Gehalt der Proben auf eine verstärkte Besetzung der Zwischenschichten mit der Chemikalie.

Auch langkettige, kaliumverseifte Carbonsäuren wurden besser als DEHP am Bentonit adsorbiert (**Abb. 5.3.2.**). Bei einer Zugabe von 40 mg Carbonsäuren betrug der organische Kohlenstoffanteil 1,35% gegenüber 0,70% bei 40,05 mg DEHP-Zugabe. Dieser hohe Wert spricht für eine Einlagerung dieser organischen Anionen in die Zwischenschicht des Smektit. Dabei kann eine Anlagerung der langkettigen Anionen mit der negativen Seite des Moleküls (Sauerstoffatom) an die in der Zwischenschicht befindlichen Kationen (Ca^{2+} , K^{+}) stattfinden. Solche Prozesse machen die Einlagerung der langkettigen Substanzen in die mineralischen Schichten wahrscheinlich, womit auch Verdrängungsphänomene in den Zwischenschichten erklärbar wären.

Für die PAK zeigten die Messungen durchgängig kleinere Werte der Kohlenstoff-Anteile als für die beiden Phthalate. So haben die Ansätze der ersten PAK-Versuchsreihe trotz Anfangsmengen der fünf eingesetzten PAK von insgesamt 68,97 bis 90,31 mg einen auf die PAK zurückgehenden Kohlenstoff-Anteil von nur 0,13% bis 0,33% (Tabelle 7.44. im Tabellenanhang). Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Proben nach den Schüttelversuchen etwa 12 Stunden lang bei schonenden Temperaturen (40°C) getrocknet

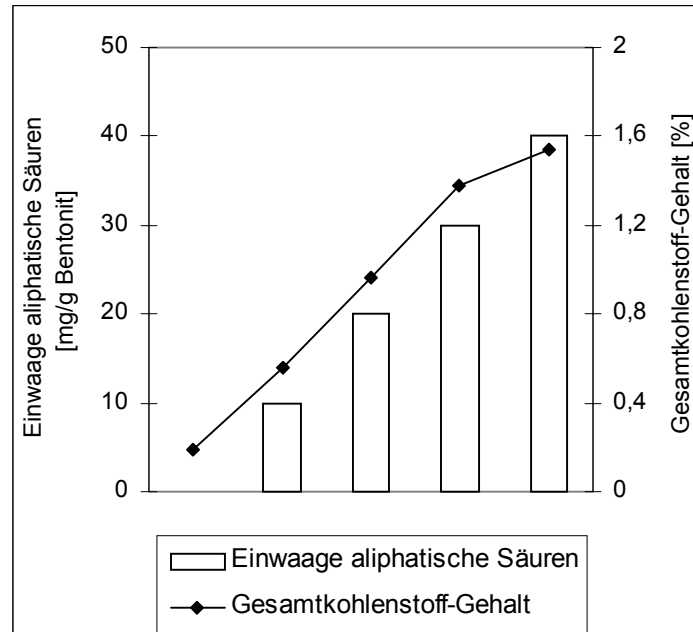


Abb. 5.3.2. Gesamtkohlenstoff-Gehalte der aliphatischen Säure-Proben. Die Einwaagen der Säuren sind als Balken dargestellt, die Kohlenstoff-Gehalte als durchgezogene Kurve. Der erste Punkt der Kohlenstoff-Kurve stellt den ursprünglichen Gesamtkohlenstoff-Gehalt des Bentonits dar.

worden sind. Hierbei mußte mit erheblich höheren Verlusten bei den PAK gerechnet werden als für die Phthalate. Der Sättigungsdampfdruck für DBP liegt bei 0,0026 Pa und für DEHP bei 0,0013 Pa (Rippen, 1992a und b), während die PAK wesentlich Dampfdrücke aufweisen. Der Dampfdruck von Fluoren liegt umgerechnet bei 1,73 Pa, der von Naphthalin bei 6,56 Pa, und erst das Phenanthren hat einen deutlich kleineren Wert von 0,091 Pa. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die phthalatbeladenen Proben jeweils nach einer einmaligen Adsorption an jeweils 1 g Bentonit gemessen wurden, während mit den PAK eine ganze kinetische Schüttelreihe (Adsorption, viermalige Desorption und Austauschversuch) durchgeführt worden war, bevor der C-Gehalt bestimmt worden ist.

Entsprechend niedrig waren auch die gemessenen Kohlenstoff-Werte der zweiten PAK-Versuchsreihe mit Naphthalin als einzigem PAK-Vertreter (Proben 9-16). Der höchste gemessene Wert für den Kohlenstoff-Gehalt lag bei 0,34% bei einer Anfangskonzentration von 101,74 mg Naphthalin für die Probe Nr. 16. Das entspricht bei einem Kohlenstoff-Anteil des Naphthalins von 93,75% einer theoretisch auf der Festphase nach den kinetischen Experimenten verbliebenen Naphthalin-Menge von nur 19,2 mg oder 18,9% der ursprünglich eingesetzten Konzentration auf 12 g Bentonit. Die höchste Menge Naphthalin wird in Probe 11 gemessen. Dort verbleiben nach allen kinetischen Experimenten noch 36,2% der ursprünglich eingesetzten Menge (53,07 mg) auf der Festphase. Allerdings können diese Werte durch die Zugaben an langkettigen Säuren oder Alkoholen verfälscht werden, obwohl die aliphatischen

Verbindungen als Seifen in wasserlöslicher Form während des Austauschversuchs vorlagen. In der Abbildung 5.3.3. sind die C-Gehalte mit den entsprechenden Einwaagen von Naphthalin und Phenanthren (dritte Versuchsreihe) dargestellt. Im Falle des Naphthalins ist deutlich zu erkennen, daß trotz erhöhter Einwaagen (von etwa 4 mg auf etwa 8 mg pro 1 g Bentonit) der C-Gehalt der Proben nur geringfügig über den C-Gehalt des ursprünglichen Bentonits steigt. Größere Beträge für den Kohlenstoff-Gehalt erhielt man in der dritten und vierten PAK-Versuchsreihe. Da hierbei Phenanthren und Fluoren verwendet worden sind, liegen die C-Gehalte deutlich höher. So lag der Durchschnittswert in der dritten Versuchsreihe für die Proben 49-52 (mit einer durchschnittlichen Startkonzentration von 26,83 mg Phenanthren) bei 0,49% C-Gehalt auf die in den Versuchsreihen verwendeten 12 g Bentonit. Das entsprach bei einem Kohlenstoffgehalt von 94,38% einer theoretisch auf der Festphase verbliebenen Menge von durchschnittlich 9,38 mg Phenanthren, etwa 35% der ursprünglich eingesetzten Menge. Für die Proben 53-56 mit einer durchschnittlichen Startmenge von 51,29 mg Phenanthren ergab sich ein Durchschnittswert von 0,5% Kohlenstoff-Gehalt, was theoretisch einer auf der Festphase verbliebenen Menge von 9,85 mg Phenanthren entspricht. Das ist nur unwesentlich höher als bei den vorangegangenen Proben trotz doppelt so hoher Einwaagen (*Abb. 5.3.3.*).

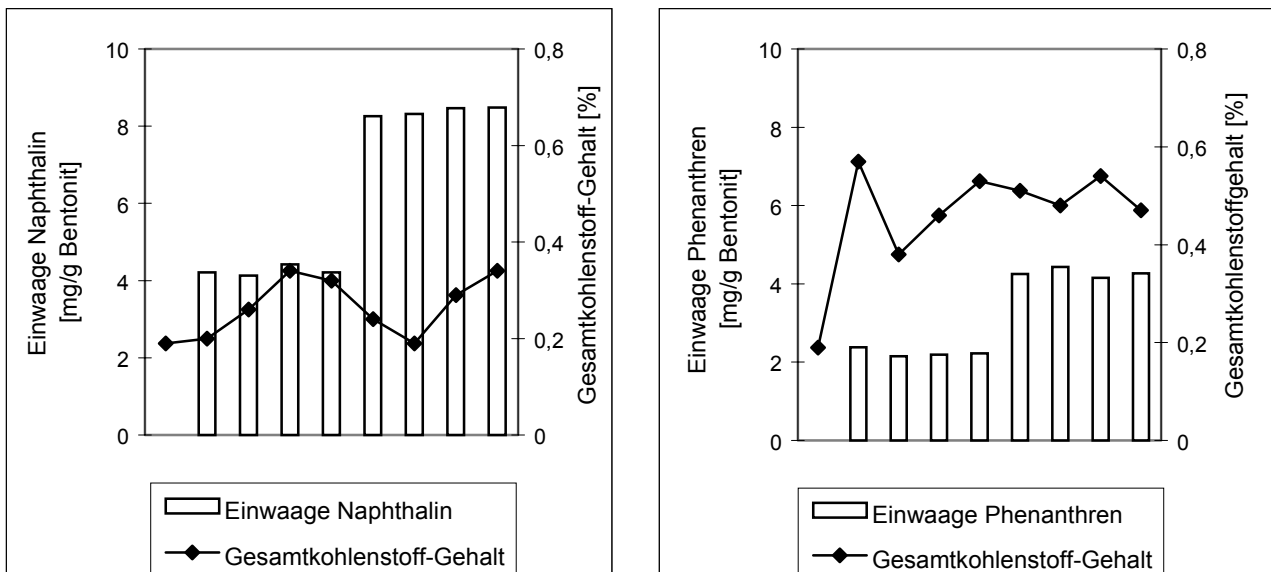


Abb. 5.3.3. Gesamtkohlenstoff-Gehalte der Naphthalin- (Pr. 9-16, zweite Versuchsreihe) und Phenanthren-Proben (Pr. 49-56, dritte Versuchsreihe). Die Einwaagen der PAK sind als Balken dargestellt, die Kohlenstoff-Gehalte als durchgezogene Kurve. Der erste Punkt der Kohlenstoff-Kurve stellt den ursprünglichen Gesamtkohlenstoff-Gehalt des Bentonits dar.

Auch hier muß wiederum berücksichtigt werden, daß der Kohlenstoff-Anteil der im Austauschversuch eingesetzten langkettigen Verbindungen nicht berücksichtigt werden konnte.

Sandproben (vierte Versuchsreihe, Proben 57-60 für Fluoren und Proben 65-68 für Phenanthren, mit jeweils 12 g Seesand als Festphase) zeigen ein eindeutiges Bild. Der Kohlenstoff-Anteil ist erwartungsgemäß fast gleich Null (0,01% = 1,2 mg Kohlenstoff). Auch die im letzten kinetischen Schritt eingesetzten aliphatischen Säuren tragen also kaum zur Erhöhung der Kohlenstoff-Werte bei. Mit Hilfe der nach jedem kinetischen Versuch gaschromatographisch ermittelten Mengen der beiden PAK kann man die Verluste für die mit der Seesandphase durchgeführten Experimente ermitteln: Bei Proben 57 und 65 wurden insgesamt 53,1 mg Fluoren und Phenanthren eingesetzt. Während der Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuche sind insgesamt 28,28 mg der beiden PAK aus der wässrigen Lösung extrahiert worden. Da auf der Sandphase kaum noch Kohlenstoff enthalten war, müssen die fehlenden 24,82 mg (= 46,7%) Fluoren und Phenanthren während des Versuchablaufs und der Trocknungsphase der Probe aus dem System entwichen sein. Proben 58 und 66 zeigen eine noch etwas höhere Verlustquote von 53,75%, Proben 59 und 67 von 53,36%. Lediglich Proben 60 und 68 haben mit 39% eine geringere Verlustrate. Man kann für die PAK-Experimente mit der Sandphase feststellen, daß etwa die Hälfte der eingesetzten Chemikalien bis zur Kohlenstoff-Messung von der Festphase entweichen. Dagegen zeigen die Proben 61-64 (Fluoren) und 69-72 (Phenanthren) der vierten Versuchsreihe (mit 12 g Bentonit als Festphase, **Abb. 5.3.4.**) Kohlenstoff-Gehalte von 0,64%

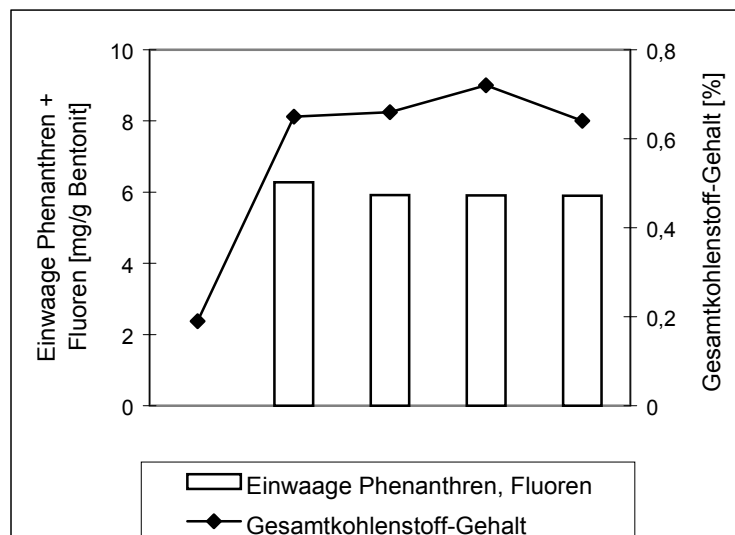


Abb. 5.3.4. Gesamtkohlenstoff-Gehalte der Fluoren- (Pr. 61-64) und Phenanthren-Proben (69-72) der vierten Versuchsreihe. Die Einwaagen der PAK sind als Balken dargestellt, die Kohlenstoff-Gehalte als durchgezogene Kurve. Der erste Punkt der Kohlenstoff-Kurve stellt den ursprünglichen Gesamtkohlenstoff-Gehalt des Bentonits dar.

(Proben 64 und 72) bis 0,72% (Proben 63 und 71). Da der Kohlenstoff-Anteil dieser beiden Moleküle fast gleich ist (94,0% bei Fluoren und 94,38% bei Phenanthren), kann man einen Schätzwert für die auf der Festphase verbliebenen Mengen der beiden PAK nach den kinetischen Schüttelreihen angeben. Bei Proben 64 und 72 verbleiben 57,3 mg der beiden PAK auf 12 g Festphase adsorbiert, was 81% der für den Adsorptionsschritt eingesetzten Menge entspricht. Mit Hilfe der gaschromatographisch ermittelten desorbierten und verdrängten Mengen beider PAK während der kompletten Schüttelreihe kann man wiederum die Verlusten angeben: Für die Proben 64 und 72 wurden gaschromatographisch während der Schüttelreihe eine Menge von etwa 11,6 mg für beide PAK ermittelt, die nicht adsorbiert oder von der Festphase desorbiert wird. Zusammen mit der durch Kohlenstoff-Messungen ermittelten Menge von 57,3 mg der verbliebenen PAK auf dem Bentonit ergibt das insgesamt 68,9 mg für die beiden PAK. Die daraus resultierende Verlustrate liegt für die Proben 64 und 72 bei 1,86 mg oder 2,6%. Die Verlustrate der Proben 61 und 69 beträgt 4,6%. Dagegen zeigen Proben 62 und 70 genauso wie Proben 63 und 71 einen Zuwachs an organischem Kohlenstoff. Hier macht sich eindeutig der Einfluß der im Austauschexperiment eingesetzten langkettigen Säuren bemerkbar. Die Zugaben der aliphatischen Verbindungen verfälschen die berechneten Werte für die Verluste der PAK. Der Einfluß dieser langkettigen Verbindungen scheint allerdings nicht groß zu sein, da die am Ende ermittelten C-Gehalte sich nicht den Zugaben gemäß veränderten obwohl die Verbindungen in abgestuften Konzentrationen eingesetzt worden sind (von 12 bis etwa 41 mg, **Tab. 7.40**, und **7.41**, im Tabellenanhang).

6. ABSCHLIEßENDE BETRACHTUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK

Durch röntgenographische Untersuchungen wurde festgestellt, daß nur DBP in der Lage war die Zwischenschicht des Montmorillonits mit zwei übereinander gestapelten organischen Molekularlagen unter den Versuchsbedingungen auf etwa 18 Å aufzuweiten. Bei Experimenten mit DEHP blieb der Schichtabstand gleich dem des unbehandelten Smektits (15,3 Å). DEHP besitzt zwei verzweigte Alkylketten und kann deshalb nur mit einer Molekularlage in die Zwischenschicht des Smektits eindringen. Wurde der Bentonit mittels Adsorptionsversuchen mit DEHP beladen, so kam es bei Ausheizversuchen der hergestellten Texturpräparate zu einer Vergrößerung des Schichtabstands im Montmorillonit von 11,9 Å (unbeladener Bentonit) auf maximal etwa 13 Å bei einer Zugabe von etwa 300 mg DEHP/g Bentonit. Dieses Verfahren wurde auch bei der Quellung des Montmorillonits mit Ethylenglykol, Glycerin und DBP angewandt. Alle drei Substanzen zeigten unter normalen Bedingungen eine Quellung, die für Ethylenglykol bei 17 Å, für Glycerin bei 17,9 Å und für DBP bei etwa 18 Å lag. Wurden die entsprechenden Texturpräparate unter den gleichen Bedingungen erhitzt wie die DEHP-Präparate, so konnte man auch hierbei eine Vergrößerung der Schichtweite von 11,9 Å auf 14 Å (Ethylenglykol), 15 Å (Glycerin) und 13,6 Å (DBP) beobachten. Für die Einlagerung des DEHP in die mineralischen Zwischenschichten sprachen auch die Intensitätszunahmen der Reflexe in den Röntgendiagrammen bei höheren DEHP-Zugaben gegenüber den unbeladenen ausgeheizten Texturpräparaten.

Messungen des organischen Kohlenstoffgehaltes an den eingesetzten Bentonit-Proben zeigten, daß bei gleichem Angebot an DBP und DEHP (etwa 70 mg) deutlich mehr DBP adsorbiert wird. Der organische Kohlenstoffgehalt steigt von 0,06% im unbehandeltem Bentonit auf 3,34% mit DBP, dagegen nur auf 1,18% mit DEHP. Dabei muß zwischen reiner Oberflächen- und Zwischenschichtadsorption unterschieden werden. Da DEHP mehr Molekularmasse als DBP aufweist, wird es im größeren Umfang durch stärkere van der Waals-Kräfte an die Oberflächen der Festphasen adsorbiert. Die Adsorptionsisothermen der ersten Versuchsreihe (Proben 1-20), in denen die Phthalatzugaben bei umgerechnet 0,5-8 µg/g Festphase lagen, werden durch Oberflächenadsorption bestimmt. Die Mengen der verwendeten Festphasen (jeweils 100 g Sand oder Sand/Bentonit-Gemische) waren so groß, daß die organischen Moleküle größtenteils an der Oberfläche der Partikel adsorbiert wurden. Der adsorbierte Anteil des DEHP war deutlich größer als derjenige von DBP (über 92% gegenüber 57-93% beim DBP), so daß man auf reine Oberflächenadsorption schließen konnte. Die Adsorption von DBP wurde bei diesen kleinen Konzentrationen noch durch die Wasserlöslichkeit mitbestimmt. Die Verteilungskoeffizienten (log K) dieser Versuchsreihe lagen fürs DBP im Durchschnitt bei 1,15, während fürs DEHP wesentlich höhere Werte berechnet wurden (im Durchschnitt 3,0).

In der zweiten Versuchsreihe wurden Phthalate in vier verschiedenen Konzentrationen mit jeweils 5 g Bentonit angesetzt (Proben 21-24). Die adsorbierten prozentualen Mengen an DBP waren um so größer, je mehr DBP eingesetzt wurde. Bei 0,4 mg Zusatz wurden nur 54,3% des DBP adsorbiert, während es bei 24,91 mg Zugabe 95,2% waren. Der adsorbierte Anteil DEHP lag bei allen Proben über 95%. Das bedeutete wiederum, daß zur Besetzung der Zwischenschichten des Smektits ein bestimmtes Angebot an Phthalaten in der wässrigen Lösung der Schüttelexperimente vorhanden sein mußte. Bei einer Zugabe von 24,91 mg DBP wurden 95,2% adsorbiert, dieser Wert lag nur geringfügig unter dem des in fast gleicher Menge (25,91 mg, 95,4%) verwendeten DEHP. Dieser Sachverhalt kann nur durch die Annahme einer verstärkten Interkalation der DBP-Moleküle in die Zwischenschichten des Montmorillonits erklärt werden. Die Interkalation findet erst bei einer Einwaage von 25 mg Phthalat pro 5 g Bentonit (= 5 mg DBP/g Bentonit, 250 ml Wasser) statt. Die bessere Adsorption des DBP am Bentonit wird weiter durch die log K-Werte dokumentiert. Diese betragen bei Einwaagen von 0,08 mg/g Bentonit (Probe 21) fürs DBP 1,77. Der entsprechende Wert für DEHP ist 3,63. bei Zugaben von 5 mg/g Bentonit (Probe 24) sind die Werte nahezu gleich, 2,99 für DBP und 3,01 für DEHP. Es handelte sich hierbei jedoch nicht um eine Zweischichtquellung, der röntgenographisch ermittelte Schichtabstand im Montmorillonit betrug ca. 15,3 Å. Auch bei Adsorptionsexperimenten der dritten Versuchsreihe (Proben 25-47) wurde keine Zweischichtquellung des Smektits gefunden (eingesetzte Mengen der Phthalate zwischen 1,15 und 7,7 mg/g Festphase). Da die Festphase aus 3 g Bentonit und 10 g Sand bestand, wurde ein großer Anteil der Phthalate vom Sand adsorbiert. In parallel durchgeführten Versuchen mit 10 g Sand wurde dieser Befund bestätigt: die adsorbierten Mengen der Phthalate lagen hier zwischen 84,92 und 97,52%, waren also teilweise nur unwesentlich kleiner als die der Sand/Bentonit-Gemische (97-99,9%). Die Verteilungskoeffizienten erreichten in den Proben 36-38 (Zugabe von etwa 4,6 mg Phthalaten/g Festphase) ihre höchsten Werte aller durchgeführten Versuchsreihen. Sie lagen bei 5,47 für DBP und bei 5,77 für DEHP. Bei höheren Zugaben der Phthalate wurden diese Werte nicht mehr erreicht.

In der vierten und fünften Versuchsreihe wurden die in die Festphasen zugegebenen Phthalatmengen deutlich erhöht, sie lagen umgerechnet bei 58,5-336,8 mg des Phthalatgemisches pro 1 g Festphase. Röntgenographische Messungen ergaben eine teilweise Zweischichtquellung des Smektits (Schichtabstand von etwa 16,5 Å), die auch in Proben mit Sandanteilen vorhanden war (Proben 52-55). Die adsorbierten Mengen des DBP lagen in Proben ohne Sandanteil (Pr. 48-51 und 56-63) deutlich über denen des DEHP (im Durchschnitt etwa 9 bis 10% höher). In Proben mit Sand/Bentonit-Gemischen war aufgrund der relativ zur gesamten Festphase verkleinerten Anzahl der Zwischenschichten die Adsorption von DBP nur noch um 2,6% höher als die von DEHP (Proben 52-55). Die Werte für die Verteilungskoeffizienten gingen gegenüber der dritten Versuchsreihe wieder zurück. Für die Proben 48-51 (1 g Bentonit als Festphase) lagen sie für DBP mit durchschnittlich 2,03 höher als fürs DEHP mit 1,65. Auch Pr. 56-63 (5 g Bentonit) zeigten durchschnittlich höhere

Verteilungskoeffizienten fürs DBP mit 1,94 als fürs DEHP (1,78). Wurde eine Quarzsand-Bentonit-Mischung als Festphase verwendet (Pr. 52-55), so war der Unterschied in den log K-Werten nicht mehr so deutlich: 1,98 für DBP und 1,93 für DEHP.

Die Interkalation von DBP in die Zwischenschichten des Montmorillonits mit einer deutlichen Schichtabstandsänderung von 15,3 Å im lufttrockenem Zustand auf etwa 18 Å ist ein bemerkenswertes Ergebnis der Untersuchungen. Das DBP-Molekül besitzt weder starke polare Gruppen wie z.B. Glycerin oder Ethylenglykol, noch verfügt es über eine längere Kohlenstoff-Kette. Die beiden Alkylreste am aromatischen Ring enthalten jeweils nur 4 C-Atome. Somit wird die These von Cowan & White (1958) bestätigt, die besagt, daß organische Moleküle in die Zwischenschichten eingebaut werden, wenn sie nur groß genug sind. Nach den vorgelegten Untersuchungen bedarf es keiner speziellen polaren Gruppen an den eingelagerten organischen Molekülen, um über Wasserstoff-Brücken an die Mineraloberfläche gebunden zu werden. Auch längere Alkylketten (6 C-Atome, Hoffmann & Brindley 1960), bei deren Aneinanderlagerung große van der Waals-Kräfte entstehen, sind nicht unbedingt notwendig für die Bildung eines stabilen Organik-Montmorillonit-Komplexes. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, daß DBP mit zwei übereinander gestapelten organischen Molekularschichten in den mineralischen Zwischenraum eingelagert wird. Für DEHP konnte keine Schichtabstandsänderung unter normalen Bedingungen beobachtet werden. Dagegen zeigten ausgeheizte Texturpräparate mit DEHP eine Schichtabstandszunahme von 11,9 auf 13,0 Å. Das konnte dahingehend interpretiert werden, daß DEHP mit einer Molekülschicht im Zwischenschichtraum interkaliert wird. Da DEHP im Gegensatz zum DBP über zwei verzweigte Alkylketten verfügt, wird das Molekül wahrscheinlich sterisch an der Bildung einer organischen Doppelschicht im Zwischenschichtraum gehindert. Der DEHP-Montmorillonit-Komplex setzt nicht genügend Energie frei, um den Schichtabstand zu vergrößern. Im Falle des DBP stellt man fest, daß bei etwa 40-50 mg DBP/g Bentonit (**Tab. 7.4.** im Tabellenanhang) die Potentialbarriere für die Schichtvergrößerung erreicht ist und der Schichtabstand langsam über den normalen Wert von 15,3 Å hinaus wächst.

Diese Ergebnisse widerlegen die von Sullivan et al. (1982) gemachten Thesen, DEHP werde im Montmorillonit interkaliert, DBP dagegen überhaupt nicht. Die Forscher schlossen dies einzig aus den wesentlich höheren Verteilungskoeffizienten (log K) der Adsorption des DEHP. Die Werte erreichten bei Adsorptionsversuchen mit einem Ca-Montmorillonit Größen von etwa 1,3, während für DBP Werte von 0,036 erreicht wurden. Allerdings waren die verwendeten Konzentrationen deutlich niedriger als in den meisten Proben dieser Arbeit. Sie waren in etwa mit den Konzentrationen der ersten Versuchsreihe dieser Arbeit vergleichbar. In der ersten Versuchsreihe wurde jedoch festgestellt, daß bei der Adsorption von kleinen Konzentrationen des DBP die Wasserlöslichkeit des Moleküls eine wichtige Rolle spielt. Zur Besetzung der Zwischenschichten kommt es hierbei nicht oder nur in kleinen Mengen. Erst bei Zugaben von etwa 20-30 mg DBP/g Bentonit kommt es zu einer Interkalation des DBP, was sich in den

höheren Verteilungskoeffizienten gegenüber dem DEHP ausdrückt. Insgesamt kann man hierzu festhalten, daß größere Moleküle besser am Bentonit adsorbiert werden als kleinere, wenn es jedoch zur Interkalation kommt, können sich die Verhältnisse umkehren.

Weiterhin muß erwähnt werden, daß die in der Literatur angegebenen Adsorptionswerte für DBP zumindest in smektitreichen Böden und Sedimenten nicht unbedingt stimmen müssen. Die von Ritsema et al. (1989) angegebener Wert für den K_{OC} von DBP liegt bei 6309 ($\log K_{OC} = 3,8$), während der K_{OC} für DEHP mit 630957 angegeben wird ($\log K_{OC} = 5,8$). In smektitreichen Böden kann man nach den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen durchaus höhere K_{OC} -Werte für DBP erwarten.

Bei Desorptionsexperimenten wurde festgestellt, daß Proben mit Bentonit oder Sand/Bentonit-Gemischen als Festphase stärker in der Lage waren, adsorbiertes organisches Material vor weiterer Desorption zurückzuhalten. Die Spanne der desorbierten Mengen der Phthalate blieb bei Sandproben größer als bei Sand/Bentonit-Gemischen oder Bentonitproben. Das Desorptionsgleichgewicht wurde bei Festphasen mit Bentonitanteil schneller erreicht und die Desorptionskurven haben einen gleichmäßigeren Verlauf (zweite-fünfte Versuchsreihe). Die geringen Mengen an Phthalaten die durch Extraktion nach Desorptionsexperimenten in der ersten Versuchsreihe erhalten wurden (bis etwa 50 µg, *Abb. 5.2.3.-5.2.6.*), ließen darauf schließen, daß noch genügend Oberfläche zur Verfügung stand, um weitere Moleküle zu adsorbieren. Austauschversuche, die mit diesen Proben durchgeführt wurden, zeigten keinen oder nur geringen Anstieg der Phthalatkonzentrationen in der wässrigen Phase.

Wurden kleine Mengen an Phthalaten für die Experimente verwendet, so lagen die desorbierten Mengen an DBP vor allem in den ersten beiden Desorptionsschritten deutlich höher als die Mengen an DEHP. Dies lag einerseits an der besseren Wasserlöslichkeit des DBP aber auch an der stärkeren Adsorption der DEHP-Moleküle an der Festphase. DBP desorbierte schneller von den äußeren Partikeloberflächen (erste und zweite Versuchsreihe). In der dritten Versuchsreihe wurde diese Feststellung für kleinere Phthalatmengen (15 und 30 mg des Gemisches) bestätigt. Wurde die Zugabe an Phthalaten größer (60 und 100 mg des Gemisches), so stieg die Menge des desorbierten DEHP an und erreichte die Werte des DBP. Offensichtlich ist bei diesen Zugabemengen die Adsorptionskapazität der äußeren Oberflächen der Partikel erreicht. Das wird durch die Verteilungskoeffizienten deutlich gemacht, die in dieser Versuchsreihe ihre höchsten Werte erreichten. DEHP-Moleküle wurden verstärkt von der Oberfläche desorbiert, da sie auch in stärkerem Maße als DBP-Moleküle an die Oberflächen adsorbiert wurden. In der vierten und fünften Versuchsreihe führten die Zugaben hoher Mengen der Phthalate zur Zweischichtquellung des Montmorillonits. Da nur DBP in der Lage war, den Schichtabstand auf 18 Å zu vergrößern, erfolgte die Desorption des DBP verstärkt aus den Zwischenschichten des Smektits bis zum Erreichen einer Molekularlage DBP in der Zwischenschicht (wiederum 15,3 Å für den Schichtabstand). DEHP desorbierte vor allem von den Partikeloberflächen.

Austauschexperimente konnten nur mit Proben durchgeführt werden, in denen die adsorbierten Phthalatmengen groß genug waren, um im nennenswerten Umfang in die Zwischenschicht des Smektit einzudringen. Das war erst mit den Proben der zweiten Versuchsreihe der Fall. Durch die Zugabe von verseiften biogenen Tensiden in die Proben wurde der Verlauf der Desorption gestört. Nach dem Austauschexperiment wurden in der wässrigen Probenlösung mehr Phthalate gefunden, als dies aus dem Verlauf der vorherigen Desorptionsschritte zu erwarten gewesen war. Austauschversuche mit reinen Sandproben führten nicht zu einem solchen Ergebnis obwohl nach dem vierten Desorptionsschritt noch etwa 86 bis 95% der ursprünglich eingesetzten Phthalatkonzentrationen auf der Sandphase adsorbiert waren (dritte Versuchsreihe, Proben 44-47). Dies ist ein Hinweis darauf, daß Verdrängungsprozesse nicht auf der Oberfläche der Partikel stattfinden, sondern in den Zwischenschichten („innere Oberfläche“) des Smektit. Ein weiterer Hinweis auf Verdrängungsprozesse in der Smektit-Zwischenschicht liegt in der Tatsache, daß bei fast allen Proben der dritten, vierten und fünften Versuchsreihe nach dem Austauschschritt mehr DBP als DEHP in der wässrigen Lösung gefunden wurde. DPB wurde bei den Experimenten besser und in größerer Menge als DEHP in die Zwischenschicht des Montmorillonits eingebaut, dagegen wurde DEHP besser auf der Partikeloberfläche adsorbiert. Eine höhere extrahierte Menge DBP nach Zugabe von biogenen Tensiden im Austauschexperiment bedeutete aber wiederum, daß Verdrängungsprozesse eher in der Zwischenschicht als an der Oberfläche stattfinden müssen. Diese These wird durch das Verhältnis der „inneren“ zur „äußeren Oberfläche“ im Montmorillonit, daß bei etwa 10:1 liegt, bestärkt. Das bedeutet jedoch nicht, daß Verdrängungsprozesse an „äußeren Oberflächen“ überhaupt nicht stattfinden können. Der Unterschied liegt in der Tatsache, daß in der smektitischen Zwischenschicht nur eine begrenzte Anzahl Moleküle Platz findet, der Schichtabstand kann unter normalen Bedingungen nicht beliebig vergrößert werden. Oberflächen allgemein können dagegen mehrere organische Schichten Adsorbat aufnehmen. Gerade bei solchen Bedingungen wären Verdrängungsphänomene an verschiedenen mineralischen Phasen denkbar. Aber diese Verhältnisse wird man an natürlichen Oberflächen nicht finden aufgrund der eher geringen Konzentrationen von organischen Chemikalien. Ausnahmefälle wären Ackerböden (Pestizide), Deponiestandorte und industriell verunreinigte Böden. Bei Smektiten dagegen ist es denkbar, daß sich der natürliche Schichtabstand bei der Interkalation von kleinen Mengen organischen Chemikalien überhaupt nicht ändert. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht aber hervor, daß eine Belegung des Zwischenschichttraumes die zur Schichtaufweitung führt, gar nicht notwendig für Verdrängungsphänomene ist. Bei der Durchführung der Austauschversuche hatte der Montmorillonit wieder seinen ursprünglichen Schichtabstand erreicht. Trotzdem wurden erhöhte Konzentrationen der Phthalate in der wässrigen Lösung gefunden.

Der Verdrängungsvorgang kann auf folgende Weise beschrieben werden: Die in den Zwischenschichten adsorbierten Phthalat- und PAK-Moleküle verändern den Charakter der Zwischenschicht und machen sie organophil. Dadurch wird das Eindringen der in die Mischung

vor dem Austauschschritt hinzugegebenen verseiften langkettigen Säuren und Alkohole in die Zwischenschichten erleichtert. In den Zwischenschichten selbst entstehen zwischen den langkettigen Anionen und den Calcium-Kationen starke ionische Wechselwirkungen. Zusätzlich richten sich die Kohlenstoff-Ketten möglichst ideal zur Mineraloberfläche aus, so daß zwischen den Wasserstoffen der C-Ketten und den Sauerstoffen und Hydroxid-Gruppen des Minerals van der Waals-Kräfte wirken können. Der energetische Gewinn aus der Kombination der ionischen- und der van der Waals-Wechselwirkungen äußert sich in der Freisetzung der Phthalat- und PAK-Moleküle, die mit der Zwischenschicht nur van der Waals-Kräfte entwickeln können.

Der in der Arbeit von Püttmann & Bracke (1995) gemessene Wert von 3% Kohlenstoff-Anteil (der ursprüngliche Reuver-Ton hatte nur 0,3% C-Anteil) des in der Deponie Geldern-Pont verwendeten Tongemisches nach 8-jährigem Deponiebetrieb wird durch die Versuche dieser Arbeit bestätigt. Bei Schüttelversuchen mit einer Konzentration von 70 mg DBP/g Bentonit stieg der Gesamtkohlenstoff-Anteil von 0,19% auf 3,53%. Bei einer vergleichbaren Konzentration DEHP stieg der C-Anteil dagegen nur auf 1,18%. Selbst bei viel höheren Zugaben von DEHP (500 mg/g Bentonit) wurde nur ein Wert von 2,50% für den C-Anteil gemessen. Das beweist deutlich die viel bessere Aufnahme des DBP in die Zwischenschichten im Vergleich zum DEHP. Diese Werte zeigen aber auch, daß es in der Basisabdichtung nach 8-jährigem Betrieb zu großen Umsätzen organischer Stoffe gekommen sein muß. Die in den unteren Horizonten der Abdichtung gefundenen Phthalate können dorthin durchaus aus den oberen, näher am Müllkörper liegenden Horizonten durch Verdrängung gelangt sein. Solche Prozesse können wahrscheinlich aber erst nach Jahren nachgewiesen werden, wenn die organischen Moleküle schon in tiefere Horizonte der Abdichtung transportiert wurden. Selbst bei niedrigeren C-Gehalten des Bentonits sind Verdrängungen möglich, wie dies die mit Phthalaten in der dritten Versuchsreihe und mit Phenanthren durchgeführten Experimente der dritten und vierten PAK-Versuchsreihen zeigten. Die dort eingesetzten Konzentrationen der Chemikalien beim Adsorptionsschritt lagen mit bis zu 4,43 mg Phenanthren/g Festphase und mit bis zu etwa 7,7 mg des Phthalatgemisches/g Festphase deutlich niedriger als in den obigen Proben mit bis zu 70 mg DBP/g Bentonit. Insofern stellen tonmineralreiche Deponiebasisabdichtungen, die einen hohen C-Anteil aufweisen, einen idealen Ort für die Beobachtung solcher Austausch-Phänomene dar.

Die verdrängten Mengen der Phthalate blieben bei den Experimenten der zweiten und dritten Versuchsreihe gering. Die extrahierten Beträge blieben unterhalb von 200 µg. Bei Verwendung größerer Mengen an Phthalaten im Adsorptionsexperiment der vierten und fünften Versuchsreihe wurden nach der Verdrängungsreaktion höhere Mengen der Phthalate in der wässrigen Lösung festgestellt (bis zu 4,3 mg DBP und bis zu 2,85 mg DEHP). Dies hängt sicherlich damit zusammen, daß die innerkristalline Zwischenschicht des Smektitis zunächst

zwei organische Moleküllagen adsorbiert hat. Durch röntgenographische Befunde wurde festgestellt, daß die Quellung bis zur vierten Desorption auf eine Molekülschicht zurückgegangen war (Schichtabstand von 15,3 Å). Da organische Moleküle in diesem Fall nicht mehr in nennenswerten Mengen im wässrigen Milieu aus der Zwischenschicht desorbiert werden (Brindley & Rustom 1958), war somit sichergestellt, daß die Zwischenschicht quantitativ mit einer organischen Phthalatschicht belegt war. Andererseits können die geringeren Mengen der beiden Phthalate, die nach den Austauschversuchen der zweiten und dritten Versuchsreihe aus der wässrigen Lösung extrahiert wurden, Hinweise auf langsame oder verzögerte Bodenprozesse geben. Wie schon in vielen Arbeiten beschrieben, können kinetische Bodenprozesse viel längere Zeit in Anspruch nehmen, als dies früher vermutet wurde (Harmon & Roberts 1994, Young & Weber 1995, Pignatello & Xing 1996, Cornelissen et al. 1998, Huang & Weber 1998). Aus diesem Grund könnte auch die Verdrängung von Umweltchemikalien durch später in den Böden adsorbierte Stoffe biologischen Ursprungs eine Rolle beim Weitertransport der primär adsorbierten Stoffe spielen. Die durchschnittlichen Bodenkonzentrationen der beiden Phthalate sind deutlich niedriger, als sie in den Versuchsreihen verwendet wurden. Die Versuchsreihen hatten allerdings nur Modellcharakter, Rückschlüsse auf erheblich langsamer ablaufende Bodenprozesse können nur bedingt gemacht werden.

Hinweise auf solche in der Literatur auch als „Nicht-Gleichgewichtsbedingungen“ bezeichneten Phänomene (Harmon & Roberts 1994, Huang & Weber 1998) wurden in der dritten Versuchsreihe erhalten, als eine Mischung aus 10 g Sand und 3 g Bentonit für die Schüttelversuche verwendet wurde. Die Folge waren Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Desorptionskurven.

Bei reinen Bentonit-Proben, die über eine homogenere Verteilung der Korngrößen verfügen, traten solche Schwierigkeiten nicht auf. Das könnte damit zusammenhängen, daß heterogene Festphasen erst später ihr Gleichgewicht erreichen als homogene Phasen wie der verwendete Bentonit. Natürliche Böden sind aber äußerst komplexe und heterogene Festphasen und man muß mit Störungen der Gleichgewichtseinstellung rechnen.

In den verdrängten Mengen der Phthalate ließ sich zumindest eine teilweise Tendenz erkennen. So zeigten Proben 51, 54 und 55 (1 g Bentonit und 1 g Bentonit + 5 g Sand) der vierten Versuchsreihe mit DBP und teilweise auch mit DEHP die höchsten extrahierten Mengen der Phthalate nach dem Austauschschritt. Hier wurden auch die höchsten Mengen der langkettigen aliphatischen Säuren in die Versuchsmischung hinzugegeben. Auch in der fünften Versuchsreihe (5 g Bentonit) wurden für DBP der Proben 59 und 63 bei Zugabe der Höchstmengen aliphatischer Säuren die höchsten Beträge DBP aus der abgetrennten wässrigen Phase extrahiert. Die verdrängten Phthalatmengen steigen mit der zunehmenden Anzahl der Montmorillonit-Oberflächen und mit den steigenden Mengen der interkalierten Moleküle. Zusammenfassend lassen sich für die mit Phthalaten erhaltenen Ergebnisse der Schüttelexperimente folgende Punkte festhalten:

1. Bei Zugaben bis etwa 10 mg wird DEHP grundsätzlich besser adsorbiert als DBP, unabhängig von der Zusammensetzung der Festphase.
2. DEHP zeigt eine viel geringere Desorptionsneigung als DBP; das Desorptionsgleichgewicht wird bei DEHP bei kleineren Zugaben (< 10 mg) schon für fast alle Proben nach dem ersten Desorptionsschritt erreicht.
3. Das Desorptionsgleichgewicht für DBP und DEHP stellt sich bei Festphasen mit Bentonitanteil schneller ein als bei reinen Sandphasen. Bei Desorptionsversuchen mit Sandphasen können noch in den letzten beiden Desorptionsschritten relativ große Mengen DBP und DEHP in der wässrigen Phase festgestellt werden.
4. Die Adsorptionskapazität von DBP im Mengenbereich bis zu etwa 10 mg wird für alle Phasen noch erheblich von der im Vergleich zum DEHP relativ großen Wasserlöslichkeit des Moleküls bestimmt.
5. Ab einer bestimmten Menge DBP (in diesem Versuch etwa 25 mg bei 5 g Bentonit) wird dieses genauso gut wie DEHP am Bentonit adsorbiert. Ein Grund dafür kann nur die stärkere Interkalation des DBP in die Zwischenschichten des Montmorillonits sein.
6. Steigen die zugegebenen Mengen der Phthalate noch weiter, wird DBP durch stärkere Interkalation in den Montmorillonit-Zwischenschichten besser als DEHP am Bentonit adsorbiert.
7. Die Desorption verläuft gleichmäßiger bei reinen Bentonitphasen. Bei Gemischen von Sand und Bentonit und bei reinen Sandphasen wird die Desorption häufig gestört.
8. Die verdrängten Phthalatmengen werden größer, je höher die eingesetzten Mengen der Phthalate sind.

Bei der Durchführung der Experimente mit den PAK spielte der Dampfdruck eine große Rolle. Für Naphthalin konnten aufgrund der sehr kleinen extrahierten Mengen zum Ende einer Schüttelreihe hin überhaupt keine Feststellungen bezüglich Austauschverhalten getroffen werden. Auch mit einer sehr hohen Anfangskonzentration an Naphthalin (etwa 100 mg) konnten keine brauchbaren Ergebnisse produziert werden. Selbst Fluoren hat noch einen zu

hohen Dampfdruck, als daß man einen Anstieg der Konzentration nach dem Austauschversuch feststellen könnte. Erst für Phenanthren konnten sichere Aussagen gemacht werden.

Die Durchführung der Batch-Experimente mit Hilfe von Aceton erwies sich als hilfreich.

Dadurch stellte sich das Gleichgewicht für die Desorption viel früher ein als bei Versuchen mit reinem Wasser.

Die Experimente mit Naphthalin, Fluoren und Acenaphthen zeigten, daß die hohen Dampfdrucke dieser PAK eine Aufnahme von Desorptionskurven über einen längeren Zeitraum verhinderten. Auch eine größere Zugabe der Stoffe im Adsorptionsschritt erbrachte hierbei keine signifikanteren Ergebnisse. Erst mit Phenanthren wurden aussagekräftigere Resultate erzielt. Diese zeigten eine Analogie zu den mit Phthalaten durchgeführten Experimenten. Bei genügend großer Startkonzentration (ab etwa 25 mg) kam es im letzten Schritt der kinetischen Experimente zu einer Störung des Desorptionsgleichgewichts. Die extrahierten Mengen an Phenanthren waren wesentlich höher als dies aus dem Verlauf der Desorption erwartet worden war.

Im Gegensatz dazu wurden bei Experimenten mit Sandproben dagegen keine Verdrängungsphänomene festgestellt. Die extrahierten Mengen an PAK nach der vierten Desorption und nach Austauschversuch waren so klein, daß die jeweiligen Mengen der PAK einer weiteren Desorption zugeschrieben werden müssen. Hier zeigte sich eine Parallele zu den Versuchen mit Phthalaten, in denen es im Austauschschritt auch nicht zu einer wesentlichen Steigerung der extrahierten Mengen kam. Nicht-Gleichgewichtsphänomene nach Verdrängungsversuchen konnten nur mit Festphasen mit Bentonit-Anteil beobachtet werden. Somit wurden in dieser Arbeit zwei Arten von Nicht-Gleichgewichtsbedingungen nach der Adsorption von Umweltchemikalien an die jeweiligen Festphasen festgestellt. Die erste während der Desorptionsphase der Chemikalien vorwiegend von Festphasen mit Sandanteil, die zweite nach Austauschversuchen mit biogenen Tensiden. Die erste Art dieser Phänomene zeigt, daß allein durch eine heterogene Festphase sich das Gleichgewicht relativ spät im Vergleich zu den homogenen Bentonit-Phasen einstellt. Die zweite Art zeigt, daß es zu neuen Phänomenen kommt, die durch molekulare Prozesse auf den Oberflächen der Festphasen bedingt sind. Sie können als eine Neueinstellung des Gleichgewichtszustands betrachtet werden.

7. TABELLENANHANG

Tab. 7.1. *Quellung von Montmorillonit mit DBP beim Schütteln mit Bentonit in 80 ml Wasser.*

Eiwaage DBP [mg/g Bentonit]	d-Wert [Å], lufttrocken
0,0	15,3
5,0	15,4
9,9	15,3
15,9	15,5
20,08	15,4
25,0	15,5
30,6	15,4
40,4	16,5
50,6	16,8
75,0	17,1
100,0	18,2

Tab. 7.2. *Quellung von Montmorillonit mit Ethylenglykol beim Schütteln mit 2 g Bentonit in 80 ml Wasser.*

Einwaage Ethylenglykol [mg/g Bentonit]	Schichtabstand, lufttrocken [Å]	Schichtabstand, ausgeheizt [Å]
14,75	15,32	12,13
24,98	15,25	12,41
36,55	15,36	13,03
54,15	15,31	13,25
64,95	15,36	13,42
80,35	15,15	13,30
87,75	15,20	13,45
104,07	15,15	13,30
117,53	15,35	13,40
142,64	15,20	13,52
183,63	15,27	13,97
216,64	16,06	13,86
248,65	16,54	13,70
280,13	16,71	14,02
328,24	16,93	13,90
413,38	17,10	14,06

Tab. 7.3. *Quellung von Montmorillonit mit Glycerin beim Schütteln mit 2 g Bentonit in 80 ml Wasser.*

Einwaage Glycerin [mg/g Bentonit]	Schichtabstand lufttrocken [Å]	Schichtabstand ausgeheizt [Å]
11,42	15,34	14,11
38,9	15,08	14,33
83,6	15,01	14,32
300,0	16,30	14,67
377,36	17,89	14,83
432,8	17,91	14,83
503,5	17,90	15,20
655,6	17,97	15,00

Tab. 7.4. *Quellung von Montmorillonit mit DBP beim Schütteln mit 2 g Bentonit in 80 ml Wasser; n. g. = nicht gemessen.*

Einwaage DBP [mg/g Bentonit]	Schichtabstand lufttrocken [Å]	Schichtabstand ausgeheizt [Å]
7,39	15,30	12,94
13,66	15,12	13,17
19,68	15,20	n. g.
26,35	15,10	13,54
32,72	15,05	13,35
40,89	15,48	13,45
44,97	15,50	13,54
54,86	15,70	13,57
62,54	15,48	13,67
70,45	15,54	13,60
75,37	15,66	13,48
85,93	15,91	13,54
90,55	16,09	13,51
99,79	16,40	13,67
105,50	16,61	13,55
111,00	16,63	13,67
120,33	16,58	n. g.
143,53	17,15	13,47
167,71	17,33	n. g.
197,85	17,48	13,67
239,55	17,54	n. g.
273,12	17,64	13,64

Tab. 7.5. *Quellung von Montmorillonit mit DEHP beim Schütteln mit 2 g Bentonit in 80 ml Wasser.*

Einwaage DEHP [mg/g Bentonit]	Schichtabstand lufttrocken [Å]	Schichtabstand ausgeheizt [Å]
12,12	15,01	12,16
24,53	15,05	11,93
37,15	15,01	12,34
53,57	15,08	12,49
66,48	15,04	12,42
83,65	15,12	12,60
91,31	15,15	12,48
104,98	15,07	12,52
112,42	15,20	12,55
129,26	15,25	12,69
149,26	15,46	12,85
178,91	15,10	12,92
214,65	15,40	12,89
236,53	15,30	12,90
259,56	15,12	13,12
299,90	15,50	12,95
358,13	15,46	12,91
404,75	15,53	12,97
508,68	15,45	13,03

Tab. 7.6. Wiederfindungsraten der Phthalate aus Wasser.

Eingewogene Menge DBP [mg]	Extrahierte Menge DBP [mg]	%	Eingesetzte Menge DEHP [mg]	Extrahierte Menge DEHP [mg]	Rate [%]
0,100	0,095	95,0	0,100	0,0984	98,4
0,200	0,193	96,5	0,200	0,1986	99,3
0,200	0,190	95,0	0,200	0,1966	98,3
10,59	10,28	97,1	9,58	9,534	99,5
24,86	24,24	97,5	14,77	14,74	99,8
24,98	24,90	99,7	26,30	26,17	99,5
31,27	30,80	98,5	32,52	32,362	99,5

Tab. 7.7. Wiederfindungsraten der PAK aus Wasser.

PAK	Eingewogene Menge [mg]	Extrahierte Menge [mg]	Rate [%]
Naphthalin	1,68	0,18	10
	5,90	1,47	25
	9,39	3,05	33
Acenaphthen	1,85	0,35	19
	2,92	0,51	18
	3,51	1,94	44
	5,71	2,66	47
Fluoren	1,46	0,45	31
	3,02	1,15	38
	4,35	1,56	36
	6,74	3,80	56
Phenanthren	1,71	0,97	57
	2,05	1,41	69
	2,61	2,00	77
	3,71	3,20	86
Fluoranthen	1,57	1,54	98
	4,70	4,52	96
	7,16	6,28	88
	7,48	6,50	87

Tab. 7.8. Erste Versuchsreihe Phthalate. Adsorbierte Mengen DBP an Sand und Sand/Bentonit-Gemische; Proben 1-20.

Zugegebene Menge an DBP [µg]	Adsorbierte Menge DBP an 100 g Sand Proben 1-5		Adsorbierte Menge DBP an 95 g Sand und 5 g Bentonit Proben 6-10		Adsorbierte Menge DBP an 80 g Sand und 20 g Bentonit Proben 11-15		Adsorbierte Menge DBP an 50 g Sand und 50 g Bentonit Proben 16-20	
	[µg]	%	[µg]	%	[µg]	%	[µg]	%
25	19,76	79,0	16,27	65,1	19,15	76,6	19,99	80,0
50	46,68	93,4	36,42	72,8	41,21	82,4	39,00	78,0
100	75,88	75,9	57,81	57,8	83,00	83,0	76,60	76,6
200	154,10	77,1	115,40	57,7	156,19	78,1	161,04	80,5
400	270,00	67,5	275,80	69,0	315,00	78,8	332,38	83,1

Tab. 7.9. Erste Versuchsreihe Phthalate. Adsorbierte Mengen DEHP an Sand und Sand/Bentonit-Gemische; Proben 1-20.

Eingesetzte Menge an DEHP [µg]	Adsorbierte Menge DEHP an 100 g Sand Proben 1-5		Adsorbierte Menge DEHP an 95 g Sand und 5 g Bentonit Proben 6-10		Adsorbierte Menge DEHP an 80 g Sand und 20 g Bentonit Proben 11-15		Adsorbierte Menge DEHP an 50 g Sand und 50 g Bentonit Proben 16-20	
	[µg]	%	[µg]	%	[µg]	%	[µg]	%
25	23,09	92,4	24,63	98,5	24,91	99,6	24,93	99,7
50	49,22	98,4	49,66	99,3	49,92	99,9	49,88	99,8
100	93,95	94,0	97,39	97,4	99,86	99,9	99,84	99,8
200	193,53	96,8	199,48	99,7	199,83	99,9	199,61	99,8
400	397,97	99,5	398,28	99,6	399,33	99,8	397,90	99,5

Tab. 7.10. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DBP von 100 g Sand als Festphase; Proben 1-5; die Nummern der Proben sind in Klammern hinter der eingesetzten Menge angegeben.

Eingesetzte Menge DBP [µg]	Extrahierte Menge nach 1. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 2. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 3. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 4. Desorption [µg]
25 (1)	6,88	3,66	2,95	1,33
50 (2)	7,34	3,17	5,95	2,30
100 (3)	2,68	6,30	6,40	6,20
200 (4)	12,27	8,42	7,50	5,12
400 (5)	33,00	31,35	13,74	8,32

Tab. 7.11. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DBP von Sand/Bentonit-Gemisch (95 : 5); Proben 6-10; die Nummern der Proben sind in Klammern hinter der eingesetzten Menge angegeben.

Eingesetzte Menge DBP [µg]	Extrahierte Menge nach 1. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 2. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 3. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 4. Desorption [µg]
25 (6)	3,12	1,56	1,26	1,03
50 (7)	4,99	2,28	1,17	1,05
100 (8)	16,00	6,98	2,52	2,68
200 (9)	20,50	8,15	3,23	0,83
400 (10)	47,67	12,77	5,32	3,23

Tab. 7.12. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DBP von Sand/Bentonit-Gemisch (80 : 20). Proben 11-15; die Nummern der Proben sind in Klammern hinter der eingesetzten Menge angegeben.

Eingesetzte Menge DBP [µg]	Extrahierte Menge nach 1. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 2. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 3. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 4. Desorption [µg]
25 (11)	3,70	2,63	1,90	1,82
50 (12)	4,64	3,21	1,56	1,25
100 (13)	9,40	5,74	1,77	1,34
200 (14)	23,77	6,00	1,90	1,56
400 (15)	45,79	11,20	5,13	2,48

Tab. 7.13. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DBP von Sand/Bentonit-Gemisch (50 : 50). Proben 16-20; die Nummern der Proben sind in Klammern hinter der eingesetzten Menge angegeben.

Eingesetzte Menge DBP [µg]	Extrahierte Menge nach 1. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 2. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 3. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 4. Desorption [µg]
25 (16)	3,09	2,15	1,39	1,21
50 (17)	8,18	5,71	2,98	2,14
100 (18)	15,53	6,73	3,88	2,35
200 (19)	23,14	9,60	4,92	2,66
400 (20)	51,41	31,42	12,78	5,48

Tab. 7.14. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DEHP von 100 g Sand; Proben 1-5; die Nummern der Proben sind in Klammern hinter der eingesetzten Menge angegeben.

Eingesetzte Menge DEHP [µg]	Extrahierte Menge nach 1. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 2. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 3. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 4. Desorption [µg]
25 (1)	1,21	3,12	0,90	2,48
50 (2)	3,06	2,50	2,34	4,38
100 (3)	2,28	2,61	3,86	1,44
200 (4)	13,71	3,41	4,22	0,67
400 (5)	8,25	30,32	12,52	4,02

Tab. 7.15. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DEHP von Sand/Bentonit-Gemisch (95 : 5). Proben 6-10; die Nummern der Proben sind in Klammern hinter der eingesetzten Menge angegeben.

Eingesetzte Menge DEHP [µg]	Extrahierte Menge nach 1. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 2. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 3. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 4. Desorption [µg]
25 (6)	4,23	0,29	0,36	0,37
50 (7)	0,28	0,50	0,38	0,38
100 (8)	0,91	1,69	0,78	0,93
200 (9)	0,64	0,51	0,40	0,11
400 (10)	2,59	5,75	1,64	2,29

Tab. 7.16. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DEHP von Sand/Bentonit-Gemisch (80 : 20); Proben 11-15; die Nummern der Proben sind in Klammern hinter der eingesetzten Menge angegeben.

Eingesetzte Menge DEHP [µg]	Extrahierte Menge nach 1. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 2. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 3. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 4. Desorption [µg]
25 (11)	0,11	0,15	0,12	0,09
50 (12)	0,10	0,12	0,09	0,06
100 (13)	0,37	0,53	0,25	0,11
200 (14)	0,10	0,45	0,17	0,08
400 (15)	4,11	1,18	0,16	0,12

Tab. 7.17. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DEHP von Sand/Bentonit-Gemisch (50 : 50); Proben 16-20; die Nummern der Proben sind in Klammern hinter der eingesetzten Menge angegeben.

Eingesetzte Menge DEHP [µg]	Extrahierte Menge nach 1. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 2. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 3. Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach 4. Desorption [µg]
25 (16)	0,08	0,13	0,09	0,06
50 (17)	0,20	0,18	0,15	0,13
100 (18)	0,22	0,10	0,26	0,12
200 (19)	1,01	0,41	0,59	2,60
400 (20)	3,09	1,33	1,24	0,52

Tab. 7.18. Erste Versuchsreihe Phthalate. Verbleibende Mengen DBP und DEHP auf der Festphase nach Adsorptions- und Desorptionsversuchen der Proben 1-20.

Probe Nr.	Festphase	Einwaage [μg]		Verbleibende Menge auf Festphase [μg]			
		DBP	DEHP	DBP	Quote	DEHP	Quote
1	100 g Quarzsand	25	25	4,94	19,8%	15,38	61,5%
2	100 g Quarzsand	50	50	27,92	55,8%	36,94	73,9%
3	100 g Quarzsand	100	100	54,30	54,3%	83,76	83,8%
4	100 g Quarzsand	200	200	120,79	60,4%	171,52	85,8%
5	100 g Quarzsand	400	400	183,59	45,9%	342,86	85,7%
6	95 g Quarzsand/5 g Bentonit	25	25	9,30	37,2%	19,38	77,5%
7	95 g Quarzsand/5 g Bentonit	50	50	26,93	53,9%	48,12	96,2%
8	95 g Quarzsand/5 g Bentonit	100	100	29,63	29,6%	93,08	93,1%
9	95 g Quarzsand/5 g Bentonit	200	200	82,69	41,3%	197,82	98,9%
10	95 g Quarzsand/5 g Bentonit	400	400	206,81	51,7%	386,01	96,5%
11	80 g Quarzsand/20 g Bentonit	25	25	9,10	36,4%	24,44	97,8%
12	80 g Quarzsand/20 g Bentonit	50	50	30,55	61,1%	49,55	99,1%
13	80 g Quarzsand/20 g Bentonit	100	100	64,75	64,8%	98,60	98,6%
14	80 g Quarzsand/20 g Bentonit	200	200	122,96	61,5%	199,03	99,5%
15	80 g Quarzsand/20 g Bentonit	400	400	250,40	62,6%	393,76	98,4%
16	50 g Quarzsand/50 g Bentonit	25	25	12,15	48,6%	24,57	98,3%
17	50 g Quarzsand/50 g Bentonit	50	50	19,99	40,0%	49,22	98,4%
18	50 g Quarzsand/50 g Bentonit	100	100	48,11	48,1%	99,14	99,1%
19	50 g Quarzsand/50 g Bentonit	200	200	120,72	60,4%	195,00	97,5%
20	50 g Quarzsand/50 g Bentonit	400	400	231,29	57,8%	391,72	97,9%

Tab. 7.19. Zweite Versuchsreihe Phthalate. Adsorption von DBP und DEHP an 5 g Bentonit; Proben 21-24.

Probe Nr.	Zugegebene Menge DBP [mg]	Adsorbierte Menge DBP [mg]	%	Zugegebene Menge DEHP [mg]	Adsorbierte Menge DEHP [mg]	%
21	0,40	0,217	54,3	0,43	0,425	98,8
22	3,15	2,72	86,4	2,08	2,072	99,6
23	9,94	8,99	90,4	9,53	9,47	99,4
24	24,91	23,71	95,2	25,91	24,71	95,4

Tab. 7.20. *Zweite Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen an DBP und DEHP von 5 g Bentonit.*

Probe Nr.	Zugabe an Phthalat vor Adsorption	Extrahierte Menge an Phthalat nach 1. Desorption [μg]	Extrahierte Menge an Phthalat nach 2. Desorption [μg]	Extrahierte Menge an Phthalat nach 3. Desorption [μg]	Extrahierte Menge an Phthalat nach 4. Desorption [μg]	Extrahierte Menge an Phthalat nach Austausch [μg]
21	DBP 0,4 mg	3,38	1,75	1,63	0,51	0,73
22	DBP 3,15mg	11,76	2,27	1,38	0,85	0,76
23	DBP 9,94 mg	25,62	1,05	1,64	1,63	1,32
24	DBP 24,91 mg	111,82	32,89	3,50	1,36	13,82
21	DEHP 0,43 mg	0,97	0,51	1,52	1,05	0,71
22	DEHP 2,08 mg	2,30	0,51	0,94	0,45	1,41
23	DEHP 9,53 mg	4,07	0,35	0,62	0,49	2,34
24	DEHP 25,91 mg	7,41	1,30	0,43	0,40	4,94

Tab. 7.21. Dritte Versuchsreihe Phthalate. Adsorption von DBP und DEHP an 10 g Sand/3 g Bentonit-Gemische; Proben 25-43.

Probe Nr.	Zugegebene Menge DBP [mg]	Adsorbierte Menge DBP [mg]	%	Zugegebene Menge DEHP [mg]	Adsorbierte Menge DEHP [mg]	%
25	7,48	7,430	99,33	8,04	8,025	99,81
26	7,62	7,570	99,36	7,53	7,522	99,90
27	7,61	7,586	99,70	7,47	7,467	99,96
28	8,10	8,081	99,77	7,58	7,577	99,96
29	7,50	7,441	99,21	7,43	7,416	99,81
30	8,18	8,106	99,10	7,13	7,119	99,85
31	16,24	16,175	99,60	14,60	14,597	99,98
32	15,61	15,541	99,56	15,80	15,775	99,84
33	14,68	14,623	99,61	15,10	14,80	98,00
34	15,14	15,083	99,62	16,90	16,79	99,35
35	15,18	15,105	99,51	15,62	15,552	99,57
36	30,53	30,528	99,99	30,18	30,179	99,99
37	29,97	29,968	99,99	30,30	30,299	99,99
38	30,42	30,418	99,99	30,54	30,539	99,99
39	50,23	49,832	99,20	50,40	49,716	98,60
40	50,18	50,078	99,80	50,24	50,148	99,80
41	51,15	50,812	99,30	50,65	50,036	98,80
42	50,20	49,432	98,50	50,02	48,494	97,00
43	50,21	49,956	99,50	50,99	50,708	99,40

Tab. 7.22. Dritte Versuchsreihe Phthalate. Adsorption von DBP und DEHP an 10 g Sand; Proben 44-47.

Probe Nr.	Zugegebene Menge an DBP [mg]	Adsorbierte Menge DBP [mg]	%	Zugegebene Menge an DEHP [mg]	Adsorbierte Menge DEHP [mg]	%
44.	15,12	14,358	94,96	15,11	13,707	90,72
45.	14,98	14,609	97,52	15,13	14,505	95,87
46.	29,65	27,649	93,25	29,95	27,258	91,01
47.	30,35	27,200	89,62	31,12	26,428	84,92

Tab. 7.23. Dritte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DBP von 10 g Quarzsand/3 g Bentonit; Proben 25-43.

Probe Nr.	Erste Desorption extrahierte Menge DBP [µg]	Zweite Desorption extrahierte Menge DBP [µg]	Dritte Desorption extrahierte Menge DBP [µg]	Vierte Desorption extrahierte Menge DBP [µg]	Zugabe an Säuren (S), Alkoholen (A)	Austauschversuch, extrahierte Menge DBP [µg]
25	19,50	27,10	7,73	13,50	1 mg (S)	169,40
26	8,60	47,81	8,23	15,75	5 mg (S)	139,76
27	10,72	23,90	4,80	12,71	10 mg (S)	162,50
28	17,82	31,74	6,40	50,10	15 mg (S)	187,62
29	12,20	11,67	85,71	31,00	10 mg (S)	46,94
30	29,55	27,84	101,95	4,99	10 mg (A)	41,52
31	48,51	31,47	95,02	5,00	1 mg (A)	16,23
32	33,85	45,18	76,13	1,87	5 mg (A)	11,14
33	20,91	22,30	59,23	2,60	10 mg (A)	22,03
34	50,13	126,30	67,44	3,52	15 mg (A)	12,02
35	24,02	136,70	138,24	15,70	20 mg (A)	109,20
36	198,90	171,12	1,04	16,36	25 mg (S)	29,70
37	6,44	215,10	139,20	69,70	5 mg (S)	87,90
38	46,10	164,26	6,96	26,90	1 mg (A)	157,90
39	1017,97	291,80	296,00	37,73	1 mg (S)	115,40
40	885,30	377,26	290,70	55,70	5 mg (S)	79,91
41	559,40	129,40	293,50	12,90	10 mg (S)	86,90
42	712,92	357,22	234,10	130,51	15 mg (S)	111,20
43	739,40	323,85	36,85	5,30	20 mg (S)	93,43

Tab. 7.24. Dritte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DEHP von 10 g Quarzsand/3 g Bentonit; Proben 25-43.

Probe Nr.	1. Desorption extrahierte Menge DEHP [µg]	2. Desorption extrahierte Menge DEHP [µg]	3. Desorption extrahierte Menge DEHP [µg]	4. Desorption extrahierte Menge DEHP [µg]	Zugabe an Säuren (S), Alkoholen (A)	Austauschversuch, extrahierte Menge DEHP [µg]
25	2,00	1,80	0,44	1,70	1 mg (S)	46,40
26	0,54	3,35	0,50	2,10	5 mg (S)	66,50
27	0,70	1,80	0,34	1,20	10 mg (S)	76,83
28	1,11	2,31	0,35	5,10	15 mg (S)	92,60
29	0,98	0,92	6,10	3,31	10 mg (S)	36,46
30	2,30	1,40	7,12	0,50	10 mg (A)	23,98
31	3,61	2,12	6,50	0,40	1 mg (A)	7,50
32	4,40	5,80	9,21	0,25	5 mg (A)	5,32
33	2,27	2,30	6,61	0,20	10 mg (A)	18,54
34	5,70	8,92	5,80	0,30	15 mg (A)	10,33
35	4,35	14,74	11,40	3,20	20 mg (A)	62,40
36	183,83	154,77	0,30	2,91	25 mg (S)	7,75
37	2,28	145,50	17,72	82,6	5 mg (S)	13,10
38	28,24	84,80	0,80	3,62	1 mg (A)	11,25
39	1330,00	211,73	64,32	4,40	1 mg (S)	5,30
40	1308,50	403,20	72,13	8,20	5 mg (S)	7,95
41	820,71	63,80	56,80	1,62	10 mg (S)	31,30
42	683,10	387,20	32,30	19,10	15 mg (S)	28,00
43	923,60	438,15	9,10	1,20	20 mg (S)	45,90

Tab. 7.25. Dritte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DBP und DEHP von 10 g Quarzsand; Proben 44-47.

Probe Nr.	Zugabe an Phthalat vor Adsorption [mg]	1. Desorption, extrahierte Menge Phthalat [µg]	2. Desorption, extrahierte Menge Phthalat [µg]	3. Desorption, extrahierte Menge Phthalat [µg]	4. Desorption, extrahierte Menge Phthalat [µg]	Zugabe an Säuren	Austauschversuch, extrahierte Menge an Phthalaten [µg]
44	15,12 (DBP)	102,90	16,66	13,30	2,80	10 mg	0,50
45	14,98 (DBP)	220,80	24,70	26,46	14,33	5 mg	12,61
46	29,65 (DBP)	158,70	141,20	34,43	41,54	5 mg	6,70
47	30,35 (DBP)	548,34	7,72	17,60	2,88	15 mg	0,50
44	15,11 (DEHP)	113,94	20,94	14,70	0,75	10 mg	0,40
45	15,13 (DEHP)	317,10	29,33	23,60	2,62	5 mg	2,90
46.	29,95 (DEHP)	206,32	224,82	7,91	33,32	5 mg	42,60
47.	31,12 (DEHP)	882,52	6,64	13,64	1,01	15 mg	0,40

Tab. 7.26. Vierte Versuchsreihe Phthalate. Adsorbierte Mengen DBP und DEHP an 1g Bentonit (Proben 48-51) und an 5 g Sand/1 g Bentonit-Mischung (Proben 52-55).

Probe Nr.	Zugabe an DBP [mg]	Adsorbierte Menge DBP [mg]	%	Zugabe an DEHP [mg]	Adsorbierte Menge DEHP [mg]	%
48	153,2	70,1	45,8	183,6	71,0	38,7
49	175,0	62,9	35,9	171,6	42,8	24,9
50	171,3	36,4	21,3	189,1	10,3	5,5
51	179,3	36,6	20,4	163,7	12,9	7,9
52	168,6	93,2	55,3	171,4	80,2	46,8
53	170,9	134,6	78,8	177,2	141,5	79,9
54	178,3	122,1	68,5	169,6	113,5	66,9
55	178,1	129,3	72,6	173,1	123,3	71,2

Tab. 7.27. Vierte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DBP von 1 g Bentonit (Proben 48-51) und 5 g Sand/1 g Bentonit-Gemischen (Proben 52-55).

Probe Nr.	1. Desorption, Menge an extrahiertem DBP [mg]	2. Desorption, Menge an extrahiertem DBP [mg]	3. Desorption, Menge an extrahiertem DBP [mg]	4. Desorption, Menge an extrahiertem DBP [mg]	Zugabe an Säuren	Austauschversuch, extrahierte Menge DBP [mg]
48	9,40	3,70	2,26	0,57	1 mg	1,17
49	11,10	3,20	1,42	0,38	10 mg	1,91
50	5,50	1,60	0,71	0,05	20 mg	1,14
51	7,10	3,50	0,99	1,00	30 mg	2,33
52	16,71	2,83	2,00	1,25	1 mg	1,46
53	9,50	3,01	0,80	0,78	10 mg	1,69
54	7,10	1,18	1,32	0,27	20 mg	4,30
55	14,50	3,18	1,01	0,92	30 mg	4,30

Tab. 7.28. Vierte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DEHP von 1 g Bentonit (Proben 48-51) und von 5 g Quarzsand/1 g Bentonit-Gemischen (Proben 52-55).

Probe Nr.	1. Desorption, Menge an extrahiertem DEHP [mg]	2. Desorption, Menge an extrahiertem DEHP [mg]	3. Desorption, Menge an extrahiertem DEHP [mg]	4. Desorption, Menge an extrahiertem DEHP [mg]	Zugabe an Säuren	Austauschversuch, extrahierte Menge DEHP [mg]
48	10,50	3,90	2,47	0,59	1 mg	0,91
49	11,10	2,30	1,13	0,30	10 mg	1,02
50	5,40	1,04	0,33	0,04	20 mg	0,21
51	5,50	3,20	0,66	0,64	30 mg	0,43
52	19,40	2,77	1,63	0,56	1 mg	0,80
53	9,20	2,34	0,36	0,21	10 mg	1,35
54	5,50	0,63	0,66	0,14	20 mg	1,84
55	13,40	1,91	0,40	0,49	30 mg	1,45

Tab. 7.29. Fünfte Versuchsreihe Phthalate. Adsorbierte Mengen DBP und DEHP an 5 g Bentonit; Proben 56-63.

Probe Nr.	Zugegebene Menge DBP [mg]	Adsorbierte Menge DBP [mg]	%	Zugegebene Menge DEHP [mg]	Adsorbierte Menge DEHP [mg]	%
56	187,3	110,86	59,2	187,4	93,80	50,1
57	186,7	95,37	51,1	182,8	78,15	42,8
58	182,4	112,19	61,5	188,2	99,71	53,0
59	194,8	126,77	65,1	193,2	106,00	54,9
60	187,4	131,38	70,1	187,3	115,22	61,5
61	189,0	134,45	71,1	186,4	116,90	62,7
62	198,9	131,27	66,0	201,5	117,03	58,1
63	202,3	123,41	61,0	196,2	103,00	52,5

Tab. 7.30. Fünfte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DBP von 5 g Bentonit; Proben 56-63.

Probe Nr.	1. Desorption, extrahierte Menge DBP [mg]	2. Desorption, extrahierte Menge DBP [mg]	3. Desorption, extrahierte Menge DBP [mg]	4. Desorption, extrahierte Menge DBP [mg]	Zugabe an Säuren	Austauschversuch, extrahierte Menge DBP [mg]
56	30,67	17,79	1,88	0,43	1 mg	1,92
57	33,56	15,63	2,50	0,34	5 mg	1,26
58	34,85	16,49	2,99	0,13	10 mg	1,12
59	32,27	20,55	4,07	0,10	20 mg	2,22
60	20,87	7,28	2,44	0,37	1 mg	3,38
61	24,93	12,73	1,60	0,21	5 mg	1,04
62	52,16	22,32	1,83	0,18	10 mg	0,10
63	41,90	16,99	1,90	0,12	20 mg	2,12

Tab. 7.31. Fünfte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DEHP von 5 g Bentonit; Proben 56-63.

Probe Nr.	1. Desorption, extrahierte Menge DEHP [mg]	2. Desorption, extrahierte Menge DEHP [mg]	3. Desorption, extrahierte Menge DEHP [mg]	4. Desorption, extrahierte Menge DEHP [mg]	Zugabe an Säuren	Austauschversuch, extrahierte Menge DEHP [mg]
56	42,22	22,13	2,15	0,12	1 mg	2,06
57	44,81	18,80	3,74	0,09	5 mg	1,14
58	48,08	22,11	4,67	0,05	10 mg	1,07
59	43,20	25,06	5,94	0,04	20 mg	1,92
60	27,91	8,63	2,48	0,17	1 mg	2,85
61	32,68	15,56	1,20	0,07	5 mg	0,57
62	64,41	25,10	1,84	0,08	10 mg	0,10
63	52,66	20,23	1,88	0,05	20 mg	2,70

Tab. 7.32. Verteilungskoeffizienten $\log K$ für die Adsorption der Phthalate an die Festphasen; Proben 1-63.

Probe Nr.	log K		Probe Nr.	log K	
	DBP	DEHP		DBP	DEHP
1	1,28	1,78	33	3,70	2,98
2	1,85	2,50	34	3,71	3,47
3	1,20	1,89	35	3,59	3,64
4	1,23	2,18	36	5,47	5,76
5	1,02	2,99	37	5,46	5,77
6	0,97	2,52	38	5,47	5,77
7	1,13	2,86	39	3,38	3,15
8	0,84	2,27	40	3,98	4,02
9	0,83	3,28	41	3,46	3,20
10	1,05	3,06	42	3,09	2,79
11	1,21	3,14	43	3,58	3,54
12	1,37	3,49	44	2,67	2,39
13	1,39	3,55	45	2,99	2,76
14	1,25	3,77	46	2,54	2,40
15	1,27	3,47	47	2,33	2,15
16	1,30	3,25	48	2,32	2,20
17	1,25	3,32	49	2,15	1,92
18	1,21	3,49	50	1,83	1,16
19	1,32	3,41	51	1,81	1,33
20	1,39	2,98	52	1,71	1,56
21	1,77	3,63	53	2,19	2,22
22	2,50	4,11	54	1,96	1,93
23	2,68	3,90	55	2,04	2,01
24	2,99	3,01	56	1,86	1,70
25	3,46	4,01	57	1,72	1,57
26	3,46	4,26	58	1,90	1,75
27	3,78	4,68	59	1,97	1,78
28	3,91	4,69	60	2,07	1,90
29	3,38	4,01	61	2,09	1,92
30	3,32	4,10	62	1,99	1,84
31	3,68	4,97	63	1,89	1,74
32	3,64	4,08			

Tab. 7.33. Erste Versuchsreihe PAK; *Naphthalin*, Proben 1-8. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Mengen nach Adsorption [µg]	Extrahierte Mengen nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
1	12,19	Bentonit, 12 g	727,4	103,7	20,1	39,8	0	5,21 (S)	8,6
2	20,55	Bentonit, 12 g	972,5	277,4	143,2	58,3	13,9	9,84 (S)	5,6
3	15,75	Bentonit, 12 g	966,6	217,8	154,6	46,8	11,9	20,26 (S)	0,6
4	19,34	Bentonit, 12 g	873,3	442,7	390,1	200,3	32,1	40,43 (S)	12,9
5	10,50	Bentonit, 12 g	549,4	38,6	30,7	15,2	4,0	5,73 (A)	12,7
6	12,46	Bentonit, 12 g	633,8	139,5	100,9	23,2	6,2	10,18 (A)	1,2
7	13,50	Bentonit, 12 g	708,6	182,4	104,7	32,3	3,0	19,99 (A)	7,8
8	11,80	Bentonit, 12 g	629,5	113,1	87,3	34,9	8,0	39,55 (A)	10,0

Tab. 7.34. Erste Versuchsreihe PAK; *Acenaphthen*, Proben 17-24. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Menge nach Adsorption [µg]	Extrahierte Menge nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Menge nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
17	17,60	Bentonit, 12 g	561,9	516,1	214,5	270,3	53,8	5,21 (S)	769,8
18	18,88	Bentonit, 12 g	276,3	3202,8	139,6	181,7	67,7	9,84 (S)	61,0
19	14,11	Bentonit, 12 g	166,2	812,7	1120,7	195,9	176,3	20,26 (S)	330,3
20	16,61	Bentonit, 12 g	234,7	831,2	233,3	410,1	330,6	40,43 (S)	962,4
21	11,78	Bentonit, 12 g	132,5	72,0	568,4	326,3	124,6	5,73 (A)	279,2
22	14,99	Bentonit, 12 g	111,3	69,6	600,0	357,1	187,0	10,18 (A)	17,9
23	15,93	Bentonit, 12 g	86,1	82,8	1507,2	544,3	174,7	19,99 (A)	123,6
24	24,68	Bentonit, 12 g	702,5	2263,8	572,2	304,8	418,9	39,55 (A)	192,0

Tab. 7.35. PAK; Erste Versuchsreihe; **Fluoren**, Proben 25-32. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Mengen nach Adsorption [µg]	Extrahierte Mengen nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
25	17,06	Bentonit, 12 g	398,7	473,3	355,3	1353,2	116,3	5,21 (S)	739,3
26	13,74	Bentonit, 12 g	1415,9	343,5	348,0	420,7	252,8	9,84 (S)	432,5
27	17,15	Bentonit, 12 g	881,8	1129,3	976,7	437,4	568,7	20,26 (S)	581,1
28	17,15	Bentonit, 12 g	831,4	804,7	423,1	805,7	636,5	40,43 (S)	743,9
29	18,98	Bentonit, 12 g	276,0	309,9	818,2	344,5	761,0	5,73 (A)	662,1
30	12,35	Bentonit, 12 g	435,2	190,3	844,4	263,2	264,2	10,18 (A)	236,7
31	22,74	Bentonit, 12 g	1167,6	213,5	847,6	2009,9	319,7	19,99 (A)	312,6
32	13,01	Bentonit, 12 g	902,4	140,6	758,8	1501,1	191,5	39,55 (A)	226,9

Tab. 7.36. Erste Versuchsreihe PAK; **Phenanthren**, Proben 33-40. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Mengen nach Adsorption [µg]	Extrahierte Mengen nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
33	19,42	Bentonit, 12 g	860,7	1178,6	817,7	477,8	174,5	5,21 (S)	520,0
34	14,95	Bentonit, 12 g	2684,8	1082,8	565,7	283,7	393,7	9,84 (S)	444,2
35	15,98	Bentonit, 12 g	2375,6	984,9	1095,0	1685,7	3709,0	20,26 (S)	441,3
36	21,12	Bentonit, 12 g	2145,0	979,3	737,2	692,1	489,0	40,43 (S)	1874,3
37	16,86	Bentonit, 12 g	1541,8	821,9	1075,1	503,2	457,5	5,73 (A)	348,5
38	18,50	Bentonit, 12 g	826,0	519,2	924,0	660,7	676,2	10,18 (A)	381,3
39	11,54	Bentonit, 12 g	961,8	174,1	463,0	1487,2	231,8	19,99 (A)	310,1
40	12,12	Bentonit, 12 g	1850,7	372,1	538,3	980,0	253,0	39,55 (A)	285,9

Tab. 7.37. Erste Versuchsreihe PAK; **Fluoranthen**, Proben 41-48. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Mengen nach Adsorption [µg]	Extrahierte Mengen nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
41	16,07	Bentonit, 12 g	381,7	1321,9	825,5	211,7	225,8	5,21 (S)	158,9
42	13,39	Bentonit, 12 g	2129,4	1707,3	428,0	280,5	222,2	9,84 (S)	146,0
43	17,14	Bentonit, 12 g	1909,5	1888,7	159,3	777,9	188,8	20,26 (S)	271,8
44	16,09	Bentonit, 12 g	1465,2	2057,6	546,3	665,2	178,3	40,43 (S)	258,9
45	20,15	Bentonit, 12 g	1922,4	1318,0	631,1	274,6	351,5	5,73 (A)	125,4
46	10,67	Bentonit, 12 g	3287,1	138,3	370,8	486,1	138,0	10,18 (A)	122,0
47	20,69	Bentonit, 12 g	5305,7	502,0	578,8	2492,6	149,2	19,99 (A)	153,0
48	14,30	Bentonit, 12 g	4433,9	357,7	578,5	1833,2	111,3	39,55 (A)	166,6

Tab. 7.38. Zweite Versuchsreihe PAK; *Naphthalin*, Proben 9-16. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Mengen nach Adsorption [µg]	Extrahierte Mengen nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
9	50,55	Bentonit, 12 g	891,0	1005,9	2914,3	536,5	44,8	1,78 (S)	12,3
10	49,58	Bentonit, 12 g	784,6	1228,1	5464,8	256,3	71,6	10,14 (S)	10,6
11	53,07	Bentonit, 12 g	1491,2	2325,7	1065,3	368,7	21,5	21,08 (S)	8,6
12	50,52	Bentonit, 12 g	758,0	3031,0	505,0	95,5	10,8	30,43 (S)	12,3
13	99,17	Bentonit, 12 g	1338,1	4401,8	3430,3	149,1	29,8	1,31 (A)	19,9
14	99,87	Bentonit, 12 g	2800,1	4340,9	651,5	123,6	8,3	10,57 (A)	18,0
15	101,58	Bentonit, 12 g	655,7	7198,7	816,6	208,4	4,8	21,37 (S)	20,4
16	101,74	Bentonit, 12 g	1577,4	4196,4	4065,0	207,5	9,7	31,86 (S)	18,7

Tab. 7.39. Dritte Versuchsreihe PAK; **Phenanthren**, Proben 49-56. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Mengen nach Adsorption [µg]	Extrahierte Mengen nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
49	28,60	Bentonit, 12 g	4883,7	715,9	625,8	692,1	639,1	1,29 (S)	769,7
50	25,75	Bentonit, 12 g	5105,5	617,8	498,2	601,8	671,8	10,18 (S)	832,4
51	26,28	Bentonit, 12 g	7334,9	810,5	575,8	587,5	589,8	19,78 (S)	673,7
52	26,69	Bentonit, 12 g	5847,6	771,2	573,1	607,2	573,5	30,65 (S)	759,5
53	50,94	Bentonit, 12 g	12186,3	1000,4	778,4	691,2	574,7	1,51 (S)	923,7
54	53,16	Bentonit, 12 g	10373,3	1001,5	690,2	759,6	571,0	10,70 (S)	892,0
55	49,78	Bentonit, 12 g	15266,7	835,8	678,9	592,9	480,3	20,64 (S)	6778,6
56	51,28	Bentonit, 12 g	18366,4	1002,3	570,5	568,0	240,4	30,26 (S)	1101,7

Tab. 7.40. Vierte Versuchsreihe PAK; **Fluoren**, Proben 57-64. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Mengen nach Adsorption [µg]	Extrahierte Mengen nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
57	27,47	Seesand, 12 g	7464,9	1141,7	101,7	3,2	0	12,13 (S)	5,3
58	26,82	Seesand, 12 g	5272,4	1288,9	155,5	2,2	1,1	21,23 (S)	0
59	29,05	Seesand, 12 g	6078,4	1510,6	148,6	1,8	0	30,78 (S)	5,7
60	27,96	Seesand, 12 g	8908,2	632,8	11,7	1,5	2	40,23 (S)	2,9
61	40,39	Bentonit, 12 g	3154,9	525,1	505,0	860,8	661,6	11,89 (S)	551,4
62	35,98	Bentonit, 12 g	3901,4	590,5	522,6	511,9	716,6	20,17 (S)	547,9
63	34,81	Bentonit, 12 g	5005,5	426,9	510,9	425,2	567,2	30,13 (S)	384,7
64	34,38	Bentonit, 12 g	2389,4	497,4	433,0	388,0	660,9	41,45 (S)	415,0

Tab. 7.41. Vierte Versuchsreihe PAK; **Phenanthren**, Proben 65-72. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

Probe Nr.	Anfangs – Konzentration [mg]	Festphase	Extrahierte Mengen nach Adsorption [µg]	Extrahierte Mengen nach erster Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach zweiter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach dritter Desorption [µg]	Extrahierte Mengen nach vierter Desorption [µg]	Konzentrationen an zugegebenen Säuren (S) oder Alkoholen (A) [mg]	Extrahierte Menge PAK nach Austausch [µg]
65	25,63	Seesand, 12 g	17444,2	1990,8	119,4	2,3	0	12,13 (S)	7,3
66	27,06	Seesand, 12 g	15308,6	2673,4	214,1	3,0	1,0	21,23 (S)	4,6
67	25,56	Seesand, 12 g	14443,9	3101,5	166,3	1,8	0,8	30,78 (S)	5,7
68	25,04	Seesand, 12 g	21827,3	826,3	136,8	1,6	0	40,23 (S)	4,1
69	35,02	Bentonit, 12 g	4886,6	456,9	398,7	295,6	439,2	11,89 (S)	516,2
70	35,04	Bentonit, 12 g	7358,3	528,9	420,3	427,0	475,4	20,17 (S)	613,2
71	36,10	Bentonit, 12 g	8932,6	348,1	442,3	404,2	547,6	30,13 (S)	450,8
72	36,38	Bentonit, 12 g	4509,9	464,9	450,5	385,1	480,2	41,45 (S)	524,4

Tab. 7.42. Verteilungskoeffizienten $\log K$ für die Adsorption von Phenanthren und Fluoren an die Festphasen.

Phenanthren	log K
Probe Nr.	
49	2,21
50	2,13
51	1,93
52	2,08
53	2,03
54	2,14
55	1,88
56	1,78
65	1,19
66	1,41
67	1,41
68	0,69
69	2,31
70	2,10
71	2,01
72	2,37
Fluoren	log K
Probe Nr.	
57	1,95
58	2,13
59	2,10
60	1,85
61	2,60
62	2,44
63	2,30
64	2,65

Tab. 7.43. Kohlenstoff-Gehalte des Bentonits nach Schüttelversuchen mit Phthalaten und verseiften langkettigen Säuren.

Zugegebene Menge Organik pro 1 g Bentonit	Gesamt-Kohlenstoff [%]	davon Phthalat – und Säure – Anteil [%]
0 mg (Ikomont CA, unbeladen)	0,19	0
0 mg (Ikomont CA, unbeladen)	0,19	0
12,45 mg DBP	0,75	0,56
15,89 mg DBP	1,33	1,14
60,00 mg DBP	2,77	2,58
70,02 mg DBP	3,53	3,34
1,02 mg DEHP	0,31	0,12
4,88 mg DEHP	0,37	0,18
7,56 mg DEHP	0,42	0,23
10,06 mg DEHP	0,67	0,48
40,05 mg DEHP	0,89	0,70
69,93 mg DEHP	1,37	1,18
500,0 mg DEHP	2,50	2,31
10 mg kaliumverseifte langkettige Säuren	0,56	0,37
20 mg kaliumverseifte langkettige Säuren	0,96	0,77
30 mg kaliumverseifte langkettige Säuren	1,38	1,19
40 mg kaliumverseifte langkettige Säuren	1,54	1,35

Tab. 7.44. Kohlenstoff-Gehalte der PAK-Proben.

Versuchsreihe (VR)	Zugegebene Gesamtmenge an PAK[mg]/g Festphase	Gesamtkohlenstoffgehalt [%]	davon PAK-Anteil [%]
1. VR, Pr. 1,17,25,33,41	6,86	0,43	0,24
1. VR, Pr. 2,18,26,34,42	6,79	0,35	0,16
1. VR, Pr. 3,19,27,35,43	6,68	0,35	0,16
1. VR, Pr. 4,20,28,36,44	7,53	0,52	0,33
1. VR, Pr. 5,21,29,37,45	6,52	0,45	0,26
1. VR, Pr. 6,22,30,38,46	5,75	0,32	0,13
1. VR, Pr. 7,23,31,39,47	7,03	0,35	0,16
1. VR, Pr. 8,24,32,40,48	6,33	0,26	0,07
2. VR, Pr. 9	4,21	0,20	0,01
2. VR, Pr. 10	4,13	0,26	0,07
2. VR, Pr. 11	4,42	0,34	0,15
2. VR, Pr. 12	4,21	0,32	0,13
2. VR, Pr. 13	8,26	0,24	0,05
2. VR, Pr. 14	8,32	0,19	0
2. VR, Pr. 15	8,47	0,29	0,10
2. VR, Pr. 16	8,48	0,34	0,15
3. VR, Pr. 49	2,38	0,57	0,38
3. VR, Pr. 50	2,15	0,38	0,19
3. VR, Pr. 51	2,19	0,46	0,27
3. VR, Pr. 52	2,22	0,53	0,34
3. VR, Pr. 53	4,25	0,51	0,32
3. VR, Pr. 54	4,43	0,48	0,29
3. VR, Pr. 55	4,15	0,54	0,35
3. VR, Pr. 56	4,27	0,47	0,28
4. VR, Pr. 57+65	4,43	0,01	0,01
4. VR, Pr. 58+66	4,49	0,01	0,01
4. VR, Pr. 59+67	4,55	0,01	0,01
4. VR, Pr. 60+68	4,42	0,01	0,01
4. VR, Pr. 61+69	6,28	0,65	0,46
4. VR, Pr. 62+70	5,92	0,66	0,47
4. VR, Pr. 63+71	5,91	0,72	0,53
4. VR, Pr. 64+72	5,90	0,64	0,45

8. ANHANG

8.1. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

KAPITEL 3. UNTERSUCHTE STOFFGRUPPEN

- Abb. 3.1.** *Strukturformeln von DBP und DEHP.*
- Abb. 3.2.** *Möglicher aerober Abbaumechanismus von Phthalsäureestern (nach Staples 1997).*
- Abb. 3.3.** *Strukturformeln ausgewählter PAK.*
- Abb. 3.4.** *Enzymatische Überführung von Benz[a]pyren in ein Karcinogen (nach Vollhardt 1990).*
- Abb. 3.5.** *Größenverhältnisse innerhalb der quellfähigen Tone: a) Querschnitt durch ein Tonplättchen mit Mineralschicht (F), Zwischenschichtraum (E_{ij}) und innerkristallinem Porenraum (P_{in}); b) Tonpartikel mit Partikelporen (P_{ip}); c) Klumpen von Partikeln mit resultierendem großen Porenraum (P_{id}) (nach Schoonheydt 1995).*
- Abb. 3.6.** *Räumliche Darstellung der Schichtstruktur der Dreischichtminerale (2:1 Tonminerale); deutlich sichtbar werden die (in der obersten Lage auf dem Kopf stehenden) Tetraeder-Pyramiden (T) und die „schräg“ liegenden Oktaeder-Bausteine (O) (nach Jasmund & Lagaly 1993).*
- Abb. 3.7.** *Paraffinähnliche Struktur der Alkylketten in der innerkristallinen Zwischenschicht von n -Alkylammonium-Silikaten bei relativ hoher Konzentration der Alkylammonium-Kationen, die zur aufgerichteter Schrägstellung führt (nach Brindley & Brown 1981).*
- Abb. 3.8.** *Vorgeschlagene Struktur für den Ca-Montmorillonit-Ethylenglykol-Komplex. Die Wasser-Calcium Positionen befinden sich Mitte der Abbildung. Ethylenglykol-Moleküle hinter der Projektionsfläche sind gestrichelt entlang der O-C-C-O-Achsen dargestellt. Die CH_2 -Gruppen des Ethylenglykols weisen in die von Sauerstoff-Atomen der Mineraloberfläche aufgespannten Lücken (nach Reynolds 1965).*

KAPITEL 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

- Abb. 5.1.1.** Röntgendiagramme von Ikomont CA. Aufnahmebereich $3\text{-}70^\circ 2\theta$;
a: Pulveraufnahme; **b:** Texturaufnahme; **c:** Texturaufnahme, Fraktion $\leq 63\mu\text{m}$;
d: Texturaufnahme, Fraktion $\leq 1\mu\text{m}$; **e:** Texturaufnahme, $\leq 2\mu\text{m}$, Quellung mit Glycerin;
f: Texturaufnahme, Fraktion $\leq 1\mu\text{m}$, Quellung mit Ethylenglykol;
g: Texturaufnahme, Fraktion $\leq 2\mu\text{m}$, Quellung mit DBP; **h:** Texturaufnahme, $\leq 1\mu\text{m}$,
 Quellung mit Trimethylammonium; **i:** Texturaufnahme, Li-gesättigt und ausgeheizt.
- Abb. 5.1.2.** Verschiebung der (001)-Basisreflexe des Montmorillonits nach Schüttelexperimenten mit verschiedenen Mengenzugaben an DBP. Werte in Å.
- Abb. 5.1.3.** Zunahme des Schichtabstands beim Montmorillonit mit steigenden Ethylenglykol-Konzentrationen bei lufttrockenen und ausgeheizten Präparaten.
- Abb. 5.1.4.** Zunahme des Schichtabstands beim Montmorillonit mit steigenden Glycerin-Konzentrationen bei lufttrockenen und ausgeheizten Präparaten.
- Abb. 5.1.5.** Zunahme des Schichtabstands beim Montmorillonit mit steigenden DBP-Konzentrationen bei lufttrockenen und ausgeheizten Präparaten.
- Abb. 5.1.6.** Zunahme des Schichtabstands beim Montmorillonit mit steigenden DEHP-Konzentrationen bei lufttrockenen und ausgeheizten Präparaten.
- Abb. 5.2.1.** Erste Versuchsreihe: Adsorptionsisothermen von DBP mit Sand und Sand/Bentonit-Gemischen; Proben 1-20.
- Abb. 5.2.2.** Erste Versuchsreihe: Adsorptionsisothermen von DEHP mit Sand und Sand/Bentonit-Gemischen; Proben 1-20.
- Abb. 5.2.3.** Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Batchversuchen mit Sand und dem Gemisch aus 95 g Sand und 5 g Bentonit; Proben 1-10.
- Abb. 5.2.4.** Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Batchversuchen mit Sand/Bentonit-Gemischen (80:20 und 50:50); Proben 11-20.
- Abb. 5.2.5.** Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Batchversuchen mit Sand und dem Gemisch aus 95 g Sand und 5 g Bentonit; Proben 1-10.
- Abb. 5.2.6.** Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Batchversuchen mit Sand/Bentonit-Gemischen (80:20 und 50:50); Proben 11-20.
- Abb. 5.2.7.** Zweite Versuchsreihe: Adsorptionsisothermen von DBP und DEHP mit 5 g Bentonit; Proben 21-24.
- Abb. 5.2.8.** Zweite Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 5 g Bentonit; Proben 21-24.
- Abb. 5.2.9.** Zweite Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 5 g Bentonit; Proben 21-24.
- Abb. 5.2.10.** Dritte Versuchsreihe: Adsorptionsisothermen von DBP und DEHP mit 10 g Sand/3 g Bentonit; Proben 25-43.

- Abb. 5.2.11. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand/3 g Bentonit (Proben 25-35).*
- Abb. 5.2.12. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand/3 g Bentonit (Proben 36-43).*
- Abb. 5.2.13. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand/3 g Bentonit (Proben 25-35).*
- Abb. 5.2.14. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand/3 g Bentonit (Proben 36-43).*
- Abb. 5.2.15. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP und DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 10 g Quarzsand (Pr. 44-47).*
- Abb. 5.2.16. Vierte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 1 g Bentonit (Pr. 48-51) und 1 g Bentonit/5 g Sand (Pr. 52-55).*
- Abb. 5.2.17. Vierte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 1 g Bentonit (Pr. 48-51) und 1 g Bentonit/5 g Sand (Pr. 52-55).*
- Abb. 5.2.18. Fünfte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DBP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 5 g Bentonit (Proben 56-63).*
- Abb. 5.2.19. Fünfte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen DEHP nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 5 g Bentonit (Proben 56-63).*
- Abb. 5.2.20. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Naphthalin nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 1-8.*
- Abb. 5.2.21. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Acenaphthen nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 17-24.*
- Abb. 5.2.22. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Fluoren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 25-32.*
- Abb. 5.2.23. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Phenanthren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 33-40.*
- Abb. 5.2.24. Erste Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Fluoranthren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 41-48.*
- Abb. 5.2.25. Zweite Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Naphthalin nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 9-16.*
- Abb. 5.2.26. Dritte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Phenanthren nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Bentonit, Proben 49-56.*
- Abb. 5.2.27. Vierte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Fluorens nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Seesand (Proben 57-60) und 12 g Bentonit (Proben 61-64).*
- Abb. 5.2.28. Vierte Versuchsreihe: Extrahierte Mengen Phenanthrens nach Desorptions- und Austauschexperimenten mit 12 g Seesand (Pr. 65-68) und 12 g Bentonit (Pr. 69-72).*

Abb. 5.3.1. Gesamtkohlenstoff-Gehalte der Phthalat-Proben.

Abb. 5.3.2. Gesamtkohlenstoff-Gehalte der aliphatischen Säure-Proben.

Abb. 5.3.3. Gesamtkohlenstoff-Gehalte der Naphthalin- und Phenanthren-Proben.

Abb. 5.3.4. Gesamtkohlenstoff-Gehalte der Fluoren- und Phenanthren-Proben.

8.2. TABELLENVERZEICHNIS

KAP. 3. UNTERSUCHTE STOFFGRUPPEN

Tab. 3.1. *Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften von Di-(n-butyl)phthalat und Di-(2-ethylhexyl)phthalat.*

Tab. 3.2. *Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten PAK.*

Tab. 3.3. *Klassifizierung natürlicher Smektite.*

KAP. 4. ANALYTISCHE VERFAHREN

Schema 4.1. *Übersicht zur Bearbeitung der Phthalatproben.*

Schema 4.2. *Übersicht zur Bearbeitung der PAK-Proben.*

KAP. 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tab. 5.1.1. *Chemische Pauschalzusammensetzung des Bentonits.*

Tab. 5.1.2. *Basisreflexe des Montmorillonits nach der Quellung mit Ethylenglykol und Glycerin.*

Tab. 5.1.3. *Reflexe der wichtigsten nicht-Montmorillonitphasen.*

Tab. 5.1.4. *Schichtabstandsänderungen beim Montmorillonit nach Austausch des Schichtkations und nach Quellung mit Ethylenglykol und Glycerin.*

Tab. 5.2.1. *Erste Versuchsreihe: Zusammensetzung der Festphasen und der Phthalateinwaagen bei den bearbeiteten Proben 1-20.*

Tab. 5.2.2. *Zweite Versuchsreihe: Zusammensetzung der bearbeiteten Proben 21-24 mit 5 g Bentonit als Festphase.*

Tab. 5.2.3. *Dritte Versuchsreihe: Zusammensetzung der Festphasen und der Phthalateinwaagen der bearbeiteten Proben 25-47.*

Tab. 5.2.4. *Vierte Versuchsreihe: Zusammensetzung der Festphase und der Phthalateinwaagen der bearbeiteten Proben 48-55.*

Tab. 5.2.5. *Fünfte Versuchsreihe: Zusammensetzung der Festphase und der Phthalateinwaagen der bearbeiteten Proben 56-63 mit 5 g Bentonit als Festphase.*

Tab. 5.2.6. Erste Versuchsreihe: Anfangsmengen und adsorbierte Anteile der eingesetzten PAK bei den Proben 1-8 und 17-48 mit 12 g Bentonit als Festphase.

Tab. 5.2.7. Zweite Versuchsreihe: Anfangsmengen und adsorbierte Anteile Naphthalins bei den Proben 9-16 mit 12 g Bentonit.

Tab. 5.2.8. Dritte Versuchsreihe: Anfangsmengen und adsorbierte Anteile Phenanthrens bei den Proben 49-56 mit 12 g Bentonit.

Tab. 5.2.9. Vierte Versuchsreihe: Anfangsmengen und adsorbierte Anteile Phenanthrens bei den Proben 57-72 mit 12 g Bentonit.

KAP. 7. TABELLENANHANG

Tab. 7.1. Quellung von Montmorillonit mit DBP beim Schütteln mit Bentonit in 80 ml Wasser.

Tab. 7.2. Quellung von Montmorillonit mit Ethylenglykol beim Schütteln von 2 g Bentonit in 80 ml Wasser.

Tab. 7.3. Quellung von Montmorillonit mit Glycerin beim Schütteln von 2 g Bentonit in 80 ml Wasser.

Tab. 7.4. Quellung von Montmorillonit mit DBP beim Schütteln von 2 g Bentonit in 80 ml Wasser.

Tab. 7.5. Quellung von Montmorillonit mit DEHP beim Schütteln von 2 g Bentonit in 80 ml Wasser.

Tab. 7.6. Wiederfindungsraten der Phthalate aus Wasser.

Tab. 7.7. Wiederfindungsraten der PAK aus Wasser.

Tab. 7.8. Erste Versuchsreihe Phthalate. Adsorbierte Mengen DBP an Sand und Sand/Bentonit-Gemische; Proben 1-20.

Tab. 7.9. Erste Versuchsreihe Phthalate. Adsorbierte Mengen DEHP an Sand und Sand/Bentonit-Gemische; Proben 1-20.

Tab. 7.10. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DBP von 100 g Sand als Festphase; Proben 1-5.

Tab. 7.11. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DBP von Sand/Bentonit-Gemisch (95 : 5); Proben 6-10.

Tab. 7.12. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DBP von Sand/Bentonit-Gemisch (80 : 20); Proben 11-15.

Tab. 7.13. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DBP von Sand/Bentonit-Gemisch (50 : 50); Proben 16-20.

Tab. 7.14. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DEHP von 100 g Sand; Proben 1-5.

Tab. 7.15. Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DEHP von Sand/Bentonit-Gemisch (95 : 5); Proben 6-10.

- Tab. 7.16.** Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DEHP von Sand/Bentonit-Gemisch (80 : 20); Proben 11-15.
- Tab. 7.17.** Erste Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte Mengen DEHP von Sand/Bentonit-Gemisch (50 : 50); Proben 16-20.
- Tab. 7.18.** Erste Versuchsreihe Phthalate. Verbleibende Mengen DBP und DEHP auf der Festphase nach Adsorptions- und Desorptionsversuchen der Proben 1-20.
- Tab. 7.19.** Zweite Versuchsreihe Phthalate. Adsorption von DBP und DEHP an 5 g Bentonit; Proben 21-24.
- Tab. 7.20.** Zweite Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen an DBP und DEHP von 5 g Bentonit.
- Tab. 7.21.** Dritte Versuchsreihe Phthalate. Adsorption von DBP und DEHP an 10 g Sand/3 g Bentonit-Gemische; Proben 25-43.
- Tab. 7.22.** Dritte Versuchsreihe Phthalate. Adsorption von DBP und DEHP an 10 g Sand; Proben 44-47.
- Tab. 7.23.** Dritte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DBP von 10 g Quarzsand/3 g Bentonit; Proben 25-43.
- Tab. 7.24.** Dritte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DEHP von 10 g Quarzsand/3 g Bentonit; Proben 25-43.
- Tab. 7.25.** Dritte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DBP und DEHP von 10 g Quarzsand; Proben 44-47.
- Tab. 7.26.** Vierte Versuchsreihe Phthalate. Adsorbierte Mengen DBP und DEHP an 1g Bentonit (Proben 48-51) und an 5 g Sand/1 g Bentonit-Mischung (Proben 52-55).
- Tab. 7.27.** Vierte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DBP von 1 g Bentonit (Proben 48-51) und 5 g Sand/1 g Bentonit-Gemischen (Proben 52-55).
- Tab. 7.28.** Vierte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DEHP von 1 g Bentonit (Proben 48-51) und von 5 g Quarzsand/1 g Bentonit-Gemischen (Proben 52-55).
- Tab. 7.29.** Fünfte Versuchsreihe Phthalate. Adsorbierte Mengen DBP und DEHP an 5 g Bentonit; Proben 56-63.
- Tab. 7.30.** Fünfte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DBP von 5 g Bentonit; Proben 56-63.
- Tab. 7.31.** Fünfte Versuchsreihe Phthalate. Desorbierte und ausgetauschte Mengen DEHP von 5 g Bentonit; Proben 56-63.
- Tab. 7.32.** Verteilungskoeffizienten $\log K$ für die Adsorption der Phthalate an die Festphasen; Proben 1-63.
- Tab. 7.33.** Erste Versuchsreihe PAK; Naphthalin, Proben 1-8. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.
- Tab. 7.34.** Erste Versuchsreihe PAK; Acenaphthen, Proben 17-24. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.

- Tab. 7.35.** Erste Versuchsreihe PAK; Fluoren, Proben 25-32. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.
- Tab. 7.36.** Erste Versuchsreihe PAK; Phenanthren, Proben 33-40. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.
- Tab. 7.37.** Erste Versuchsreihe PAK; Fluoranthren, Proben 41-48. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.
- Tab. 7.38.** Zweite Versuchsreihe PAK; Naphthalin, Proben 9-16. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.
- Tab. 7.39.** Dritte Versuchsreihe PAK; Phenanthren, Proben 49-56. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.
- Tab. 7.40.** Vierte Versuchsreihe PAK; Fluoren, Proben 57-64. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.
- Tab. 7.41.** Vierte Versuchsreihe PAK; Phenanthren, Proben 65-72. Extrahierte Mengen nach Adsorptions-, Desorptions- und Austauschversuchen.
- Tab. 7.42.** Verteilungskoeffizienten $\log K$ für die Adsorption von Phenanthren und Fluoren an die Festphasen.
- Tab. 7.43.** Kohlenstoff-Gehalte des Bentonits nach Schüttelversuchen mit Phthalaten und verseiften langkettigen Säuren.
- Tab. 7.44.** Kohlenstoff-Gehalte der PAK-Proben.

8.3. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

a, Jahr(e)
Å, Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
BBP, Benzobutylphthalat
Ca, Calcium
CaCl₂, Calciumchlorid
Cl, Chlor
cm, Zentimeter
CO₂, Kohlendioxid
C_{org}, organischer Kohlenstoffgehalt
DEHP, Di-(2-ethylhexyl)phthalat
DINP, Di-(iso-nonyl)phthalat
DNA, Desoxyribonucleic acid
DNS, Desoxyribonukleinsäure
DOC, dissolved organic carbon
DPB, Di-(n-butyl)phthalat
EGME, Ethylenglykolmonoethylether
g, Gramm
H, Henry-Koeffizient
h, Stunde(n)
K, Kalium
KCl, Kaliumchlorid
K_{ow}, Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser
kg, Kilogramm
L, Liter
LD₅₀, mittlere letale Dosis (50% Sterblichkeitsrate beim Tierversuch)
Li, Lithium
LiCl, Lithiumchlorid
log, Logarithmus
MAK, Maximale Arbeitsplatzkonzentration
µg, Mikrogramm
mg, Milligramm
Mio., Millionen
Mg, Magnesium
Mg(NO₃)₂, Magnesiumnitrat
ml, Milliliter
mm, Millimeter

Na, Natrium

NaCl, Natriumchlorid

ng, Nanogramm

Pa, Pascal

PAK, Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

PCB, Polychlorierte Biphenyle

PCP, Pentachlorphenol

PVC, Polyvinylchlorid

t, Tonne(n)

TS, Trockensubstanz

8.4. LITERATURVERZEICHNIS

- ACCARDI-DEY, A. & GSCHWEND, P. M. (2002): Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediment. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 21-29.
- ADAMS, W.J.; BIDDINGER, G. R.; ROBILLARD, K. A. & GORSUCH, J. W. (1995): A summary of the acute toxicity of 14 phthalate esters to representative aquatic organisms. *Environ. Toxicol. Chem.* **14**(9), 1569-1574.
- ARZAYUS, K. M.; DICKHUT, R. M. & CANUEL, E. A. (2002): Effects of physical mixing on the attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. *Org. Geochem.* **33**, 1759-1769.
- ATKINS, P. W. (1990): *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- ATLAS, E. & GIAM, C. S. (1981): Global transport of organic pollutants: Ambient concentrations in the remote marine atmosphere. *Science* **211**, 161-165.
- BACKHUS, D. A. & GSCHWEND, P. M. (1990): Fluorescent polycyclic aromatic hydrocarbons as probes for studying the impact of colloids on pollutant transport in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1214-1223.
- BALL, W. P. & ROBERTS, P. V. (1991): Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1223-1237.
- BALLANTINE, J. A.; PURNELL, J. H. & THOMAS, J. M. (1983): Organic reactions in a clay microenvironment. *Clay Minerals* **18**, 347-356.
- BÉKAERT, C.; RAST, C.; FERRIER, V.; BISPO, A.; JOURDAIN, M. J. & VASSEUR, P. (1999): Use of in vitro (Ames and Mutatox tests) and in vivo (amphibian micronucleus test) assays to assess the genotoxicity of leachates from a contaminated soil. *Org. Geochem.* **30**, 953-962.
- BISPO, A.; JOURDAIN, M. J. & JAUZEIN, M. (1999): Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Org. Geochem.* **30**, 947-952.
- BLIEFERT, C. (1994): *Umweltchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- BLUMER, M. (1961): Benzopyrenes in soil. *Science* **134**, 474-475.
- BLUMER, M. & YOUNGBLOOD, W. W. (1975): Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. *Science* **188**, 53-55.
- BOESE, B. L. (1984): Uptake efficiency of the gills of english sole (*Parophrys ventulus*) for four phthalate esters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **41**, 1713-1717.

- BRACKE, R.; HAGEMANN, H. W.; ECHLE, W. & PÜTTMANN, W. (1991): Geochemische Veränderungen in der Tonbasisdichtung der Deponie Geldern-Pont nach 8-jährigem Deponiebetrieb. *Müll und Abfall* **7/91**, 409-420.
- BRACKE, R. & PÜTTMANN, W. (1992): Laboratory and field observations of the accumulation of polar organic molecules in clay mineral sealings used in waste disposal sites. *Org. Geochem.* **19**, 493-507.
- BRACKE, R. & PÜTTMANN, W. (1993): Biogeochemische Untersuchungen zur Abschätzung der Langzeitstabilität von mineralischen Dichtungen in Mülldeponien und Altablagerungen. *Altlastensanierung '93*, 257-266, (Eds. Arndt, F., Annokeé, G. H., Bosman, R. & Van den Brink, W. J.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- BRADLEY, W. F. (1945): Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 975-981.
- BRAUER, H. (Hrsg., 1996) : Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik. Bd. 1: Emissionen und ihre Wirkungen. Springer, Berlin.
- BRINDLEY, G. W. & BROWN, G. (Hrsg., 1980): Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. *Mineralogical Society monograph No. 5*. London, 1980.
- BRINDLEY, G. W. & MOLL, W. F. JR. (1965): Complexes of natural and synthetic Ca-montmorillonites with fatty acids. Clay-organic studies-IX. *Am. Mineral.* **50**, 1355-1370.
- BRINDLEY, G. W. & RAY, R. (1964): Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols. Clay-organic studies-VIII. *Am. Mineral.* **49**, 106-115.
- BRINDLEY, G. W. & RUSTOM, M. (1958): Adsorption and retention of an organic material by montmorillonite in the presence of water. *Am. Mineral.* **43**, 627-640.
- BRIXIE, J. M. & BOYD, S. A. (1994): Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol. *J. Environ. Qual.* **23**, 1283-1290.
- BROWN, G. (Hrsg., 1961): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. The Mineralogical Society, London.
- BRUSSEAU, M. L.; JESSUP, R. E. & RAO, P. S. C. (1991): Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 134-142.
- BUCHELI, T. D. & GUSTAFSSON, Ö. (2000): Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5144-5151.
- CANESSON, P.; CRUZ, M. I. & VAN DAMME, H. (1979): X. P. S. study of the interaction of some porphyrins and metalloporphyrins with montmorillonite. *Developments in sedimentology* **27**, 217-225, Hrsg. Mortland, M. M. & Farmer, V. C., Elsevier.
- CARTER, D. L.; MORTLAND, M. M. & KEMPER, W. D. (1986): Specific surface. In: *Methods of soil analysis*. Part 1. Physical and mineralogical methods. American Society of Agronomy/Soil Science Society of America, Madison.

- CHAMLEY, H. (1989): Clay sedimentology. Springer, Berlin.
- CHEFETZ, B.; DESHMUKH, A. P.; HATCHER, P.G. & GUTHRIE, E. A. (2000): Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2925-2930.
- CHEN, P.-Y. (1977): Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks. *Geological Survey Occasional Paper 21*, Department of Natural Resources, Indiana.
- CHIN, Y.-P. & GSCHWEND, P. M.(1992): Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine porewater organic colloids. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1621-1626, 1992.
- CHIOU, C. T.; MCGRODDY, S. E. & KILE, D. E. (1998): Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil and sediments. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 264-269, 1998.
- CHIOU, C. T.; PETERS, L. J. & FREED, V. H. (1979): A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science* **206**, 831-832.
- CLEMENS, W. D.; HAEGEL, F. H.; SCHWUGER, F. J.; STICHDORN, K.; SUBKLEW, G. & WEBB, L. (1993): Bodensanierung mit Mikroemulsionen-Konzept und erste Ergebnisse. In: *Altlastensanierung '93*, 257-266, Hrsg. Arendt, F.; Annokkee, G. J.; Bosman, R. & van den Brink, W. J.
- COATES, J. D.; WOODWARD, J.; ALLEN, J.; PHILP, P. & LOVLEY, D. R. (1997): Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *App. Environ. Microbiol.* **63** (9), 3589-3593.
- CORNELISSEN, G.; VAN NOORT, P. C. M. & GOVERS, H. A. J. (1998): Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3124-3131.
- COUSINS, I. & MACKAY, D. (2000): Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the "three solubility" approach. *Chemosphere* **41**, 1389-1399.
- COWAN, C. T. & WHITE, D. (1958): The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 691-697.
- CROCKER, F. H.; GUERIN, W.F. & BOYD, S.A. (1995): Bioavailability of naphthalene sorbed to cationic surfactant-modified smectite clay. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2953-2958.
- DEITSCH, J. J.; SMITH, J. A.; ARNOLD, M. B. & BOLUS, J. (1998): Sorption and desorption rates of carbon tetrachloride and 1,2-dichlorobenzene to three organobentonites and a natural peat soil. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3169-3177.
- DENISSENKO, M. F.; PAO, A.; TANG, M. & PFEIFER, G. P. (1996): Preferential formation of Benzo[a]pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in P53. *Science* **274**, 430-432.

- DIMASHKI, M.; LIM, L. H.; HARRISON, R. M. & HARRAD, S. (2001): Temporal trends temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2264-2267.
- DIN 18123 (1996): Bestimmung der Korngrößenverteilung. Hrsg. Normenausschuß Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
- DRAGUN, J. & HELLING, C. S. (1985): Physicochemical and structural relationships of organic chemicals undergoing soil- and clay-catalyzed free-radical oxidation. *Soil Sci.* **139**, 100-110.
- DRESCHER-KADEN, U.; MATTHIES, M.; BRÜGGEMANN, M. & MATTHES, B. (1990): Organische Schadstoffe in Klärschlämme-eine Literaturstudie. Landsberg, Ecomed Verlag.
- DYAL, R. S. & HENDRICKS, S. B. (1950): Total surface area of clays in polar liquids as a characteristic index. *Soil Sci.* **69**, 421-432.
- EATON, R. W. & RIBBONS, D. W. (1982): Metabolism of dibutylphthalate and phthalate by *Micrococcus* sp. strain 12B. *J. Bacteriol.* **151**, 48-57.
- ECHLE, W.; CEVRIM, M. & DÜLLMANN, H. (1988): Tonmineralogische, chemische und bodenphysikalische Veränderungen in einer Ton-Versuchsfläche an der Basis der Deponie Geldern-Pont. *Schr. Angew. Geol.* **4**, 99-121, Hrsg. Czurda, K. & Wagner, J.-F., Karlsruhe.
- EL-AMAMY, M. M. & MILL, T. (1984): Hydrolysis kinetics of organic chemicals on montmorillonite and kaolinite surfaces as related on moisture content. *Clays Clay Min.* **32**, 67-73.
- ENTENMANN, W. (1993): Emissionsverhalten älterer Hausmülldeponien ohne Basisdichtung. In: *Altlastensanierung '93*, 257-266, Hrsg. Arendt, F.; Annokkee, G. J.; Bosman, R. & van den Brink, W. J. 1993.
- FALKE, M. (1995): Geowissenschaftliche Untersuchungen zur Eignung von tonigen Sedimenten und Sedimentgesteinen als Deponieuntergrund im Braunschweiger Raum. *Geologisches Jahrbuch*, Reihe C, Heft **64**, Hannover.
- FARRELL, J.; GRASSIAN, D. & JONES, M. (1999): Investigation of mechanisms contributing to slow desorption of hydrophobic organic compounds from mineral solids. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1237-1243.
- FERNANDEZ, P.; VILANOVA, R. M.; MARTINEZ, C.; APPLEBY, P. & GRIMALT, J. O. (2000): The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europa registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1906-1913.
- FERREIRO MÄHLMANN, R. & PETSCHICK, R. (1989): Probenaufbereitung für Illitkristallinitätsuntersuchungen und K-Ar-Altersbestimmungen. Untersuchungsmethodik am Inst. für Geochemie der Universität Frankfurt.

- FINNERN, H. (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung der ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden. Hrsg. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und die Geologischen Landesämter in der BRD.
- FRASER, M. P., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. & RASMUSSEN, R. A. (1998): Air quality model evaluation data for organics. 5. C₆-C₂₂ nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1760-1770.
- FRISCHE, R.; KLÖPFFER, W. & SCHÖNBORN, W. (1979): Bewertung von organisch-chemischen Stoffen und Produkten in Bezug auf ihr Umweltverhalten-chemische, biologische und wirtschaftliche Aspekte. 1. und 2. Teil. Bericht des Batelle-Instituts e. V., Frankfurt am Main, an das Umweltbundesamt, Berlin, Forschungsbericht 101 04 009/03.
- FURUKAWA, Y. (2000): Energy-filtering transmission electron microscopy (EFTEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) investigation of clay-organic matter aggregates in aquatic sediments. *Org. Geochem.* **31**, 735-744.
- GALIL, N. I. & NOVAK, J. T. (1995): Pentachlorophenol-induced release of soil organics and colloids. *Wat. Res.* **29**, 1533-1540.
- GAMBLE, D. S.; HANIFF, M. I. & ZIENIUS, R. H. (1986): Solution phase complexing of atrazine by fulvic acid: Batch ultrafiltration technique. *Anal. Chem.* **58**, 727-731.
- GAULTIER, J. P. & MAMY, J. (1979): Evolution of exchange properties and crystallographic characteristics of biionic K-Ca montmorillonite submitted to alternate wetting and drying. Int. Clay Conference 1978 in: *Developments in sedimentology* **27**, 167-175, Hrsg. Mortland M. M. & Farmer V. C.
- GERTH, J.; WIENBERG, R. & FÖRSTNER, U. (1993): Biochemische Dauerbeständigkeit und Schadstofftransport bei innovativen Baustoffen für die Altlastensanierung: Sorptions- und Diffusionsuntersuchungen sowie Aufbau und Erprobung von Reaktoren für die Bestimmung der biochemischen Beständigkeit. In: *Deponieabdichtungssysteme*, 2. Jahrestagung, 27-38, 1993.
- GHOSH, U.; ZIMMERMANN, J. R. & LUTHY, R. G. (2003): PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2209-2217.
- GIAM, C. S.; CHAN, H. S.; NEFF, G. S. & ATLAS, E. L. (1978): Phthalate ester plasticizers: A new class of marine pollutant. *Science* **199**, 419-421.
- GIGER, W. & SCHAFFNER, C. (1977): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment by glass capillary gas chromatography. *Anal. Chem.* **50**, 243-249.
- GILCHRIST, G. F. R.; GAMBLE, D. S.; KODAMA, H. & KHAN, S. U. (1993): Atrazine interactions with clay minerals: Kinetics and equilibria of sorption. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 1748-1755.

- GOOLSBY, D. A.; THURMAN, E. M.; POMES, M. L.; MEYER, M. T. & BATTAGLIN, W. A. (1997): Herbicides and their metabolites in rainfall: Origin, transport, and deposition patterns across the midwestern and northeastern United States, 1990-1991. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1325-1333.
- GRATHWOHL, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{OC} Correlations. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1687-1693.
- GRATHWOHL, P.; GEWALD, T.; PYKA, W. & SCHÜTH, C. (1993): Untersuchungen zur Bestimmung der Schadstofffreisetzungsraten aus kontaminiertem Aquifermaterial. *Altlastensanierung '93*, 173-182, Hrsg. Arendt, F.; Annokeé, G. H.; Bosman, R. & Van den Brink, W. J., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- GREENE-KELLY, R. (1955a): Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite. Part1: Orientation studies. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 412-424.
- GREENE-KELLY, R. (1955b): Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite. Part 2. Packing studies with pyridine. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 425-430.
- GREENE-KELLY, R. (1956): The sorption of saturated organic compounds by montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1281-1286.
- GREENLAND, D. J.; LABY, R. H. & QUIRK, J. P. (1965): Adsorption of amino acids and proteins on montmorillonite and illite. *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2013-2023.
- GU, B.; SCHMITT, J.; CHEN, Z.; LIANG, L. & MCCARTHY, J. F. (1994): Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanismus and models. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 38-46, 1994.
- GU, B.; MEHLHORN, T. L.; LIANG, L. & MCCARTHY, J.F. (1996): Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: II. Displacement and transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2977-2996.
- GULLICK, R. W.; WEBER, W. J. JR. & GRAY, D. H. (1996): Organic contaminant transport through clay liners and slurry walls. In: *CMS Workshop Lectures Vol. 8*, Organic pollutants in the environment, 95-136, Hrsg. Sahwney, B., The Clay Mineralogical Society, Boulder, CO.
- HADERLEIN, S. B.; WEISSMAHR, K. W. & SCHWARZENBACH, R. P.(1996): Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 612-622.
- HALSALL, C. J.; SWEETMAN, A. J.; BARRIE, L. A. & JONES, K. C. (2001): Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmos. Environ.* **35**, 255-267.
- HARKEY, G. A.; VAN HOOFF, P. L. & LANDRUM, P. F. (1995): Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons from a historically contaminated sediment core. *Environ. Toxicol. Chem.* **14** (9), 1551-1560.

- HARMON, T. C. & ROBERTS, P. V. (1994): Comparison of intraparticle sorption and desorption rates for a halogenated alkene in a sandy aquifer material. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1650-1660.
- HARTMANN, R.; DESCHAUER, H. & ZECH, W. (1993): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Waldböden: I Gehalte und Dynamik in Bodenprofilen. In: *Altlastensanierung '93*, 485-486, Hrsg. Arendt, F.; Annokkee, G. J.; Bosman, R. & van den Brink, W. J.
- HEDGES, J. I. & KEIL, R. G. (1995): Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis. *Marine Chem.* **49**, 81-115.
- HEYDEMANN, A. & BRINDLEY, G. W. (1968): Selective absorption of n-alkyl alcohol-bromide mixtures by montmorillonites. Clay-organic studies-XIV. *Am. Mineral.* **53**, 1232-1243.
- HITES, R. A.; LAFLAMME, R. E. & FARRINGTON, J. W. (1977): Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The historical record. *Science* **198**, 829-831.
- HOFFMANN, R. W. & BRINDLEY, G. W. (1960): Adsorption of non-ionic aliphatic molecules from aqueous solutions on montmorillonite. Clay-organic studies-II. *Geochim. Cosmochim. Acta* **20**, 15-29.
- HOFMANN-KAMENSKY, M. (1993): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) aus Immissionen in Waldböden des Ruhr-Emscher Raumes. In: *Altlastensanierung '93*, 171-172, Hrsg. Arendt, F.; Annokkee, G. J.; Bosman, R. & van den Brink, W. J.
- HUANG, W. & WEBER, W. J. JR. (1998): A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3549-3555.
- ISAACSON, P. J. & SAWHNEY, L. (1983): Sorption and transformation of phenols on clay surfaces: Effect of exchangeable cations. *Clay Minerals* **18**, 253-265.
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopff, Darmstadt.
- JOHNSTON, C. T. (1996): Sorption of organic compounds on clay minerals: A surface functional group approach. In: *CMS Workshop Lectures Vol. 8*. Organic pollutants in the Environment, 1-44, Hrsg. Sawhney, B. The Clay Mineralogical Society, Boulder, CO.
- JONES, K. C. (1990): Atmosphärische Ablagerungen als Quelle von Schwermetallen und organischen Schadstoffen in Agro-Ökosystemen. *Altlastensanierung '90*, 239-250. Hrsg. Arendt F.; Hinsenveld, W. J. & Van den Brink W. J., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- JONES, K. C.; STRATFORD, J. A.; WATERHOUSE, K. S.; FURLONG, E. T.; GIGER, W.; HITES, R. A.; SCHAFFNER, C. & JOHNSTON, A. E. (1989a): Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 95-101.

- JONES, K. C.; STRATFORD, J. A.; WATERHOUSE, K. S. & VOGT, N. B. (1989b): Organic contaminants in Welsh soils: Polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 540-550.
- KAISER, T.; SCHWARZ, W. & FROST, M.: Einträge von Stoffen in Böden-eine Abschätzung des Gefährdungspotentials. Kap. 5: Phthalsäuredialkylester (Phthalate). Logos Verlag, Berlin 1998.
- KAN, A. T.; FU, G.; HUNTER, M.; CHEN, W.; WARD, C. H. & TOMSON, M. B. (1998): Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 892-902.
- KARAPANAGIOTI, H. K.; KLEINEIDAM, S.; SABATINI, D. A.; GRATHWOHL, P. & LIGOUIS, B. (2000): Impacts of heterogenous organic matter on phenanthren sorption: Equilibrium and kinetic studies with aquifer material. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 406-414.
- KARIMI-LOTFABAD, S.; PICKARD, M. A. & GRAY, M. R. (1996): Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1145-1151.
- KARICKHOFF, S. W. (1981): Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on soil. *Chemosphere* **10**, 833-846.
- KEIL, R. G. & COWIE, G. L. (1999): Organic matter preservation through the oxygen-deficient zone of the NE Arabian Sea as discerned by organic carbon: mineral surface area ratios. *Mar. Geol.* **161**, 13-22.
- KELLY, T. J.; CRUEZWA, J. M.; STICKSEL, P. R.; SVERDRUP, G. M.; KOVAL, P. J. & HODANBOSI, R. F. (1991): Atmospheric and tributary inputs of toxic substances to lake Erie. *J. Great Lakes Res.* **17**, 504-516.
- KHORASANI, R.; WIENBERG, R. & FÖRSTNER, U. (1988): Verfestigung, Stabilisierung und Einbindung organischer Schadstoffe aus Deponien unter besonderer Berücksichtigung anorganischer und organischer Füllstoffe und Bindemittel. *Altlastensanierung '88*, 987-996, Hrsg. Wolf, K.; van den Brink, W. J. & Colon, F. J. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- KILE, D. E.; CHIOU, C. T.; ZHOU, H.; LI, H. & XU, O. (1995): Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1401-1406.
- KLEBER, W.; BAUTSCH, H.-J.; BOHM, J. & KLEBER, I. (1990): Einführung in die Kristallographie. 17., stark bearbeitete Auflage, Berlin.
- KLEINEIDAM, S.; RÜGNER, H.; LIGOUIS, B. & GRATHWOHL, P. (1999a): Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1637-1644.
- KLEINEIDAM, S.; RÜGNER, H. & GRATHWOHL, P. (1999b): Influence of petrographic composition/organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants. *Sediment. Geol.* **129**, 311-325.

- KLOSTER, G.; NIEHAUS, R. & STANIA, H. (1992): Storage stability of polycyclic aromatic hydrocarbons collected from ambient air using solid supports. *Fresenius J. Anal. Chem.* **342**, 405-408.
- KOCH, D. (1989): Einsatzmöglichkeiten bentonithaltiger Systeme zur Deponieabdichtung. Sonderdruck aus: *Baustoff – Recycling + Deponietechnik*, 2. 6-89.
- KÖRDEL, W. & MÜLLER, J. (1995): Abbau und Verlagerung von Phthalaten in Böden. In: *Krit. Beurgt. org. Bodenkontamin.: Dioxine und Phthalate*, 213ff, Hrsg. Dechema – Arbeitsgruppe „Bewertung von Gefährdungspotentialen im Bodenschutz“.
- KOHLER, E. E. (1985): Möglichkeiten der Beeinträchtigung der Wirksamkeit mineralischer Deponiebasisabdichtungen durch organische Lösungen. *Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis*, **15**, 109-119.
- KOHLER, E. E. & USTRICH, E. (1988): Tonminerale und ihre Wirksamkeit in natürlichen und technischen Schadstoffbarrieren. *Schr. Angew. Geol.* **4**, 1-19, Hrsg. Czurda, K. & Wagner, J.-F., Karlsruhe.
- KOHLRAUSCH, F. (1985): Praktische Physik. Bd. 2. 23. Auflage, Hrsg. Hahn, D. & Wagner, S. Weinheim.
- KOPINKE, F.-D.; GEORGI, A. & MACKENZIE, K. (2001): Sorption of Pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. 1. Structure-property correlation. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2536-2542.
- KUHN, K. & WEISS, A. (1988): Untersuchungen zur Aufnahme von Lösemitteln durch organophilisierte Bentonite. *Schr. Angew. Geol.* **4**, 141-159, Hrsg. Czurda, K. & Wagner, J.-F., Karlsruhe.
- LACKHOFF, M. & NIESSNER, R. (2002): Photocatalytic atrazine degradation by synthetic Minerals, atmospheric aerosols, and soil particles. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 5342-5347.
- LAFLAMME, R. E. & HITES, R. A. (1978): The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 289-303.
- LAGALY, G. (1976): Kinkblock und Gaucheblockstrukturen bimolekularer Filme. *Angew. Chem.* **88**, 628-639.
- LAGALY, G. (1984): Clay-organic interactions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A 311**, 315-332. In: *Clay minerals. Their structure, behavior and use. Proceedings of a R. Soc. Discussion Meeting, 9/10. 11. 1983*, Hrsg. Fowden, L.; Barrer, R. M. & Tinker, P. B.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1969): Zur van der Waals-Wechselwirkung in n-Dodecylammonium-Schichtsilikaten. *Z. Naturforschg.* **24 b**, 1057-1058.
- LAIRD, D. A.; YEN, P. Y.; KOSKINEN, W. C.; STEINHEIMER, T. R. & DOWDY (1994): Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1054-1061.

- LARSEN, R. K. III & BAKER, J. E. (2003): Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1873-1881.
- LASZLO, P. (1987): Chemical reactions on clays. *Science* **235**, 1473-1477.
- LEISCHNER, A. (1996): Analytik der Metabolitenbildung bei der biologischen Sanierung von Bodenkontaminationen mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Aachen, Techn. Hochschule, **Dissertation**, Shaker Verlag, Berichte aus der Umweltwissenschaft.
- LIM, L. H.; HARRISON, R. M. & HARRAD, S. (1999): The contribution of traffic to atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3538-3542.
- LIMA, A. L. C.; EGLINTON, T. I. & REDDY, C. M. (2003): High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 53-61.
- LIN, Z.-P.; IKONOMOU, M. G.; JING, H.; MACKINTOSH, C. & GOBAS, F. A. P. C. (2003): Determination of phthalate ester congeners and mixtures by LC/ESI-MS in sediments and biota of an urbanized marine inlet. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2100-2108.
- LOKKE, H. & BRO-RASMUSSEN (1981): Studies of mobility of DiPB, DBP and DEHP by plant foliage treatment in a closed terrestrial simulation chamber. *Chemosphere* **10**, 1223ff.
- LOW, P. F. (1980): The swelling of clay: II. Montmorillonites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 667-676.
- LOW, P. F. & MARGHEIM, J. F. (1979): The swelling of clay: I. Basic concepts and empirical equations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**, 473-481.
- MAAG, J. & LOEKKE, H. (1990): Landbehandlung von DEHP-kontaminiertem Boden. *Altlastensanierung '90*, 1079-1087, 1991; Hrsg. Arendt, F.; Hinsenveld, H. & W. J. van den Brink. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- MACEWAN, D. M. C. (1948): Complexes of clays with organic compounds. *Trans. Farad. Soc.* **44**, 349-367.
- MACKAY, D. & SHIU, W. Y. (1977): Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Engin. Data* **22**, 399-402.
- MACKENZIE, R. C. (1948): Complexes of clays with organic compounds. Part II. Investigation Of the ethylene glycol-water-montmorillonite system using the Karl Fischer reagent. *Trans. Faraday Soc.* **44**, 368-375.
- MAYER, L. M. (1999): Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 207-215.
- MCBRIDE, M. B.; PINNAVAIA, T. J. & MORTLAND, M. M. (1975): Adsorption of aromatic molecules by clay in aqueous suspensions. *Adv. Environ. Sci. Technol.* **8** (1), 145-154.

- MCCARTHY, J. F. & ZACHARA, J. M. (1989): Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 496-502.
- MCNALLY, D. L.; MIHELICIC, J. R. & LUEKING, D. L. (1998): Biodegradation of three- and four-ring polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and denitrifying conditions. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2633-2639.
- MEANS, J. C.; WOOD, S. G.; HASSETT, J. J. & BANWART, W. L. (1982): Sorption of amino- and carboxy-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 93-96.
- MILLER, M. M., WASIK, S. P., HUANG, G.-L., SHIU, W.-Y. & MACKAY, D. (1985): Relationships between octanol – water partition coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 522-529.
- MOORE, D. M. & REYNOLDS, R. C. JR. (1989): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.
- MORTLAND, M. M. & HALLORAN, L. J. (1976): Polymerization of aromatic molecules on smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 367ff.
- MÜLLER, J. & KÖRDEL, W. (1995): Vorkommen von Phthalaten in Böden. In: *Krit. Beurgt. org. Bodenkontamin.: Dioxine und Phthalate*, 133-145, Hrsg. Dechema-Arbeitsgruppe „Bewertung von Gefährdungspotentialen im Bodenschutz“.
- NÆS, K.; AXELMAN, J.; NÄF, K. & BROMAN, D. (1998): Role of soot carbon and other carbon Matrices in the distribution of PAHs among particles, DOC, and the dissolved phase in the effluent and recipient waters of an aluminum reduction plant. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1786-1792.
- NAM, K.; RODRIGUEZ, W. & KUKOR, J. J. (2001): Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* **45**, 11-20.
- NGABÉ, B. & POISSANT, L. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the air in the St. Lawrence Basin (Québec). *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2094-2099.
- NZENGUNG, V. A.; VOUDRIAS, E. A.; NKEDI-KIZZA, P.; WAMPLER, J. M. & WEAVER, C. E. (1996): Organic cosolvent effects on sorption equilibrium of hydrophobic organic chemicals by organoclays. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 89-96.
- OKUDA, T.; KUMATA, H.; NARAOKA, H. & TAKADA, H. (2002): Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Org. Geochem.* **33**, 1737-1745.
- ORGANIKUM; Organisch-chemisches Grundpraktikum. Hrsg. Autorenkollektiv, 18. berichtigte Auflage, Berlin, 1990.
- PARKERTON, T. F. & KONKEL, W. J. (2000): Application of quantitative structure-activity relationships for assessing the aquatic toxicity of phthalate esters. *Ecotox. Environ. Saf.* **45**, 61-78.

- PERMINOVA, I. V.; GRECHISHCHEVA, N. Y. & PETROSYAN, V. S. (1999): Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptors. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3781-3787.
- PIGNATELLO, J. J. & XING, B. (1996): Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1-11.
- PÜTTMANN, W. (1987): Nachweis und Quantifizierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Verbrennungsrückständen aus Kraftfahrzeugmotoren mit Hilfe einer Kopplung aus Thermodesorption und GC-MS-Analytik. *Wissenschaft und Umwelt*, 136-142.
- PÜTTMANN, W. & BRACKE, R. (1995): Extractable organic compounds in the clay mineral sealing of a waste disposal site. *Org. Geochem.* **23**, 43-54.
- PUPP, C.; LAO, R. C.; MURRAY, J. J. & POTTIE, R. F. (1974): Equilibrium vapor concentrations of some polycyclic aromatic hydrocarbons, As₄O₆ and SeO₂ and the collection efficiencies of these air pollutants. *Atmos. Environ.* **8**, 915 ff.
- QUIRK, J. P. & MURRAY, R. S. (1999): Appraisal of the ethylene glycol monoethyl ether method for measuring hydratable surface area of clays and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 839-849.
- RANSOM, B.; BENNETT, R. H.; BAERWALD, R. & SHEA, K. (1997): TEM study of in situ organic matter on continental margins: occurrence and the „monolayer“ hypothesis. *Mar. Geol.* **138**, 1-9.
- REYNOLDS, R. C. JR. (1965): An X-ray study of an ethylene glycol-montmorillonite complex. *Am. Mineral.* **50**, 990-1001.
- RIPPEN, G. (1994a): Datensammlung über Umweltchemikalien-Acenaphthen. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 24. Erg. Lieferung.
- RIPPEN, G. (1995): Datensammlung über Umweltchemikalien – Atrazin. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 27. Erg. Lieferung.
- RIPPEN, G. (1996): Datensammlung über Umweltchemikalien – Benz[a]anthracen. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 33. Erg. Lieferung.
- RIPPEN, G. (1993a): Datensammlung über Umweltchemikalien – Benzo[a]pyren. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 20. Erg. Lieferung.
- RIPPEN, G. (1992a): Datensammlung über Umweltchemikalien – DBP. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 17. Erg. Lieferung.
- RIPPEN, G. (1992b): Datensammlung über Umweltchemikalien – DEHP. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 17. Erg. Lieferung.

- RIPPEN, G. (1994b): Datensammlung über Umweltchemikalien – Fluoranthren. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 22. Erg. Lieferung.
- RIPPEN, G. (1994c): Datensammlung über Umweltchemikalien – Fluoren. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 23. Erg. Lieferung.
- RIPPEN, G. (1993b): Datensammlung über Umweltchemikalien – Naphthalin. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 20. Erg. Lieferung.
- RIPPEN, G. (1993c): Datensammlung über Umweltchemikalien – Phenanthren. *Handbuch Umweltchemikalien*, Ecomed, Loseblattsammlung, 21. Erg. Lieferung.
- RITSEMA, R.; COFINO, W. P.; FRINTROP, P. C. M. & BRINKMAN, U. A. TH. (1989): Track-level analysis of phthalate esters in surface water and suspended particulate matter by means of capillary gas chromatography with electron-capture and mass-selective detection. *Chemosphere* **18**, 2161-2175.
- RÖMPP LEXIKON UMWELT (1993); Hrsg. Hulpke, H., Thieme, Stuttgart.
- RÖSLER, H. J. (1991): Lehrbuch der Mineralogie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- SALLOUM, M. J.; CHEFETZ, B. & HATCHER, P. G. (2002): Phenanthren sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1953-1958.
- SCHNEIDER, A. R.; STAPLETON, H. M.; CORNWELL, J. & BAKER, J. E. (2001): Recent declines in PAH, PCB, and toxaphene levels in the Northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3809-3815.
- SCHOLZ, N.; DIEFENBACH, R.; RADEMACHER, I. & LINNEMANN, D. (1997): Biodegradation of DEHP, DBP and DINP: Poorly water soluble and widely used phthalate plasticizers. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **58**, 527-534.
- SCHOONHEYDT, R. A. (1995): Clay mineral surfaces. In: Mineralogical Society series: Mineral surfaces. Hrsg. Vaughan, D. J. & Patrick, R. A. D., Mineralogical Soc. of G. B. and Ireland.
- SCHOTTLER, S. P. & EISENREICH, S. J. (1997): Mass balance model to quantify atrazine sources, transformation rates, and trends in the great lakes. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2616-2625.
- SCHOONHEYDT, R. A.; CENENS, J. & DE SCHRIJVER, F. C. (1986): Spectroscopy of proflavine adsorbed on clays. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 281-289.
- SEIP, H. M.; ALSTAD, J.; CARLBERG, G. E.; MARTINSEN, K. & SKAANE, R. (1986): Measurement of mobility of organic compounds in soils. *Sci. Tot. Environ.* **40**, 87-101.
- SHANKER, R.; RAMAKRISHNA, C. & SETH, P. K. (1985): Degradation of some phthalic acid esters in soil. *Environ. Pollut., Ser. A* **39**, 1-7.

- SHELTON, D. R.; BOYD, S. A. & TIEDJE, J. M. (1984): Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 93-97.
- SHOR, L. M.; ROCKNE, K. J.; TAGHON, G. L.; YOUNG, L. Y. & KOSSON, D. S. (2003): Desorption kinetics for field aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1535-1544.
- SMIRNOV, A.; ABRAJANO JR., T. A.; SMIRNOV, A. & STARK, A. (1998): Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Lake Erie, part 1. Spatial distribution, transport, and deposition. *Org. Geochem.* **29**, 1813-1828.
- STAPLES, C. A.; PETERSON, D. R.; PARKERTON, T. F. & ADAMS, W. J. (1997): The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* **35**, 667-749.
- STARKE, U.; HERBERT, M. & EINSELE, G. (1991): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden und Grundwasser. Teil I: Grundlagen zur Beurteilung von Schadensfällen. In: *Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*. Hrsg. D. Rosenkranz, G. Einsele & H.-M. Harres. 9. Lfg. Berlin.
- STEVENS, J. L.; NORTHCOTT, G. L.; STERN, G. A.; TOMY, G. T. & JONES, K. C. (2003): PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in U. K. sewage sludge: Survey results and implications. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 462-467.
- STUPP, H. D. & PÜTTMANN, W. (2001): Migrationsverhalten von PAK in Grundwasserleitern. *Altlasten Spektrum* (3), 128-136.
- SULLIVAN, K. F.; ATLAS, E. L. & GIAM, C.-S. (1982): Adsorption of phthalic acid esters from seawater. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 428-432.
- TALIBUDEEN, O. (1950): Interlamellar adsorption of protein monolayers on pure montmorillonoid clays. *Nature* **166**, 236.
- THENG, B. K. G.: The chemistry of clay-organic reactions. John Wiley & Sons, New York, Toronto, 1974.
- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. Hrsg. Gerhartz, W. & Elvers, B. **Vol. A20**. 5. completely rev. ed., Weinheim, 1992.
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1974): Preferred standards path report for polycyclic organic matter. U. S. Environ. prot. Agency, Office Air Qual. Plan. Stand., Strategies Air Stand. Div., Durham, North Carolina.
- VAN METRE, P. C.; MAHLER, B. J. & FURLONG, E. T. (2000): Urban sprawl leaves its PAH signature. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4064-4070.
- VOLLHARDT, K. P. C. (1990): Organische Chemie. Verlag Chemie, korr. Nachdruck der 1. Auflage, Weinheim.

- WAMS, T. J. (1987): Diethylhexylphthalate as an environmental contaminant-a review. *Sci. Tot. Environ.* **66**, 1-16.
- WANG, J.; LIU, P. & QIAN, Y. (1995): Microbial degradation of Di-n-Butylphthalate. *Chemosphere* **31**, 4051-4056.
- WANG, J.; LIU, P.; SHI, H. & QIAN, Y. (1997): Biodegradation of phthalic acid ester in soil by indigenous and introduced microorganisms. *Chemosphere* **35**, 1747-1754.
- WEAST, R. C. (Hrsg., 1981/82): CRC handbook of chemistry and physics.; 62nd edition, Boca Raton.
- WEBER, W. J.; MCGINLEY, P.M. & KATZ, L. E. (1992): A distributed reactivity model for Sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1955-1962.
- WEISS, A. (1958a): Der Kationenaustausch bei den Mineralen der Glimmer-, Vermikulit- und Montmorillonitgruppe. *Z. anorg. allg. Chemie* **297**, 257-286.
- WEISS, A. (1958b): Die innerkristalline Quellung als allgemeines Modell für Quellungsvorgänge. *Chem. Ber.* **91**, 487ff.
- WEISS, A. (1963): Organische Derivate der glimmerartigen Schichtsilikate. *Angew. Chem.* **75**, 113-122.
- WEISS, A. (1988): Über die Abdichtung von Mülldeponien mit Tonen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses organischer Bestandteile im Sickerwasser. *Mitt. d. Inst. f. Grundbau und Bodenmechanik* **133**, ETH Zürich.
- WEISS, A. (1991): mündl. Mitteilung, Vortrag am Forschungszentrum Jülich.
- WILD, S. R.; BERROW, M. L. & JONES, K. C. (1991): Verbleib und langfristige Persistenz polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) in landwirtschaftlich genutzten und mit Klärschlamm behandelten Böden. *Altlastensanierung '90*, 533-539. Hrsg. Arendt, F.; Hinsenveld, M. & W. J. van den Brink, W. J. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- YAFFE, D.; COHEN, Y.; AREY, J. & GROSOVSKY, A. J. (2001): Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin. *Risk Analysis* **21**, 275-294.
- YAMASAKI, H.; KUWATA, K. & MIYAMOTO, H. (1982): Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 189-194.
- YOUNG, T. M. & WEBER, W. J. JR. (1995): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 92-97.
- ZIECHMANN, W. (1980): Huminstoffe. Verlag Chemie, Weinheim.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit würde nicht ohne die Unterstützung vieler Wissenschaftler und Freunde entstanden sein; die wichtigsten werden im Folgenden erwähnt.

An erster Stelle gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr. W. Püttmann für die Vergabe des Themas, die Betreuung, die Anregungen, die Durchsicht und die Geduld. Herrn Prof. Dr. H. Bartl gilt mein besonderer Dank für die Einrichtung und Justierung der Röntgen-Anlage und die Hilfestellung bei den ersten Messungen. Herzlichen Dank auch Herrn Prof. A. B. Woodland Ph. D. für die Übernahme des Korreferates.

Meinen besonderen Dank richte ich an die Mitarbeiter und ehemalige Mitarbeiter des Institutes für Mineralogie-Umweltanalytik die mich in meiner Arbeit unterstützten, die auftretenden Probleme mit mir diskutierten und Skripten durchlasen. Insbesondere erwähne ich hier Frau Dipl.-Geogr. S. Hanisch, Herrn Ing. W. Sommermann, Frau Dr. A. Sommermann, Frau V. Krapp und Frau C. Wiseman, die auch die Oberflächen der Festphasen gemessen hat.

Mein besonderer Dank an Frau Dr. A. Otto für die ständige Diskussionsbereitschaft und Durchsicht der Vorlagen.

Den Mitarbeitern des Institutes für Mineralogie-Kristallographie, insbesondere Herrn Dr. L. Schröpfer und Herrn J. Feuchter, danke ich für die freundliche Kooperation bei technischen Problemen mit den röntgenographischen Meßgeräten. Herrn Dr. R. Petschik danke ich für die unterstützenden Vergleichsmessungen am Röntgengerät im Geologisch-Paläontologischen Institut und Herrn Dr. A. Bechtel für die Röntgen-Fluoreszenzmessungen am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für den nötigen geistigen Beistand.

Die Dissertation wurde freundlicherweise finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Forschungsprojekts „Austauschprozesse in Schichtsilikaten“ (Pu 73/9) unterstützt.

LEBENS LAUF

<u>Name</u>	Klaudius Peter Skrzypek
<u>Geburtsdaten</u>	22.12.1968, Tarnowitz (Polen)
<u>Familienstand</u>	Ledig
<u>Schulbildung</u>	1975-1979: Grundschule in Tarnowitz 1979-1989: Grund-, Realschule und Gymnasium in Offenbach a. M. 1989: Abitur
<u>Grundwehrdienst</u>	Juni 1989-August 1990
<u>Studium</u>	Oktober 1990-November 1995: Studium der Chemie an der Universität Frankfurt Mai 1993: Vordiplom November 1995: Diplom Chemie, Diplomarbeit „Lithiumbismutate“ am Institut für Anorganische Chemie unter Prof. Dr. M. Trömel
<u>Wiss. Laufbahn</u>	April 1996-Juli 1997: Wissenschaftliche Hilfskraft am Klinikum der Universität Frankfurt August 1997-Juli 2000: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Umweltanalytik der Universität Frankfurt August 1997-Mai 2003: Dissertation über den Einfluß biogener Tenside und deren Metabolite auf das kinetische Verhalten organischer Umweltchemikalien in der wässrigen Bodenphase
<u>Berufstätigkeit</u>	Januar-Juni 2001: Technischer Mitarbeiter für Qualifizierungen in der pharmazeutischen Industrie seit Juli 2001: Logistig-Mitarbeiter in der Produktion der Deutschen Post