



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut 4: Agrosphäre

***Steuerung der Bioverfügbarkeit von
Chloraromaten durch Tensid-modifizierte
Tonminerale – Sorption und biologischer Abbau***

Barbara Susanne Witthuhn

***Steuerung der Bioverfügbarkeit von
Chloraromaten durch Tensid-modifizierte
Tonminerale – Sorption und biologischer Abbau***

Barbara Susanne Witthuhn

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3989
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut 4: Agrosphäre JüL-3989
D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
✉ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Literaturüberblick	2
1.2 Zielsetzung.....	10
2.1 Struktur und Eigenschaften der Adsorbentien.....	13
2.1.1 Schichtsilikate	13
2.1.2 Organotone.....	15
2.1.2.1 Adsorption von quartären Alkylammoniumverbindungen (QAV) an Tonminerale...	15
2.1.2.2 Anordnung der Alkylketten der quartären Alkylammoniumverbindungen (QAV) in den Zwischenschichten	17
2.2 Interkalation	19
2.3 Adsorptionsisothermen	20
2.4 Kinetik	23
2.5 Mikrobiologischer Schadstoffabbau	25
2.5.1 Wachstum von Bakterien ^[110,]	26
2.5.2 Aerober Abbau von Chloraromaten.....	28
3. Experimenteller Teil	30
3.1 Materialien.....	30
3.1.1 Adsorbentien	30
3.1.1.1 Aufarbeitung und Charakterisierung des Tonminerals	30
3.1.1.2 Herstellung und Charakterisierung der Organotone	32
3.1.2 Schadstoffe.....	34

3.2 Physikochemische Methoden.....	35
3.2.1 Bestimmung der Ad- und Desorptionsisothermen von 2,4-Dichlorphenol.....	36
3.2.2 Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Monochlorbenzol	37
3.2.3 Konzentrationsbestimmung der Schadstoffe.....	37
3.2.3.1 UV-Derivativspektroskopie.....	38
3.2.3.2 Headspace-GC	39
3.2.4 Kinetikmessungen	40
3.2.5 Röntgendiffraktometrie.....	41
3.3 Organismen und mikrobiologische Methoden	42
3.3.1 Organismen und Stammhaltung	42
3.3.2 Methoden zur Zellzahlbestimmung	43
3.3.3 Respirometrie	44
4. Ergebnisse und Diskussion.....	45
4.1 Adsorption von 2,4-Dichlorphenol an modifizierten Tonmineralen	46
4.1.1 Übersicht über die Adsorptionsisothermen.....	46
4.1.2 Betrachtung des Anfangsbereiches der Isothermen.....	55
4.1.3 Einfluß des Tensides	58
4.1.4 Einfluß des Modifizierungsgrades	60
4.1.5 Desorption von DCP	62
4.2 Adsorption von Monochlorbenzol an modifizierten Tonmineralen.....	64
4.2.1 Die Headspace-GC Technik für die Bestimmung der Monochlorbenzol- Adsorption	64
4.2.1.1 Einfluß der festen Phase auf das Gleichgewicht zwischen gelöstem und gasförmigem Monochlorbenzol	64
4.2.1.2 Überprüfung der Richtigkeit der Headspace-GC Messungen durch Vergleich mit UV-Vis Messungen.....	65
4.2.2 Adsorption von Monochlorbenzol an einem Mono- und einem Dialkyltensid- modifizierten Organoton.....	66
4.2.3 Vergleich der Monochlorbenzol- mit der 2,4-Dichlorphenol-Adsorption	69
4.3 Kinetik der DCP-Adsorption	73
4.3.1 Bestimmung der zeitlichen Größenordnung der 2,4-Dichlorphenol-Sorption an C ₁₂ -89-MM	73
4.3.2 Einfluß der 2,4-Dichlorphenol-Konzentration auf die Sorption an C ₁₂ -89-MM75	

4.4 Adsorption von 2,4-Dichlorphenol bzw. Monochlorbenzol an Gemischen aus modifizierten Tonmineralen und Aquifermaterial.....	81
4.4.1 Adsorption von 2,4-Dichlorphenol an Gemischen aus Organoton und Aquifermaterial	81
4.4.2 Adsorption von Monochlorbenzol an Gemischen aus Organoton und Aquifermaterial	83
4.4.3 Einfluß der verschiedenen 2C ₁₈ -35-MM Beimengungen auf die 2,4-Dichlorphenol- und die Monochlorbenzol-Adsorption	85
4.5 Einfluß des Organotons auf den biologischen 2,4-Dichlorphenol- bzw. Monochlorbenzol-Abbau.....	89
4.5.1 System I: <i>Ralstonia eutropha</i> & 2,4-Dichlorphenol	89
4.5.1.1 2,4-Dichlorphenol als Substrat.....	90
4.5.1.2 Einfluß des Organotons	93
4.5.1.2.1 Nicht-hemmende DCP-Konzentrationen	93
4.5.1.2.2 Hemmende DCP-Konzentrationen	95
4.5.2 System II: <i>Rhodococcus B528</i> & Monochlorbenzol	100
5. Zusammenfassung	104
6. Abkürzungsverzeichnis	107
7. Anhang	110
8. Literaturverzeichnis	127

1 Einleitung

Die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen ist ein Thema, das in den letzten Jahren in der Boden- und Sanierungsforschung zunehmend an Bedeutung gewonnen hat. Bezeichnet wird damit die Zugänglichkeit von Substanzen für lebende Organismen. Diese Zugänglichkeit ist essentiell für einen möglichen biologischen Abbau. So kann mikrobiologische Sanierung nur erfolgreich angewendet werden, wenn die Schadstoffe auch bioverfügbar sind. Grundlegende mikrobiologische Bodenprozesse, wie zum Beispiel der Umsatz des organischen Kohlenstoffs, werden ebenfalls durch die Bioverfügbarkeit beeinflußt. Daneben ist die Bioverfügbarkeit aber auch ein Maß für die Toxizität einer Substanz.^[1] Das heißt, die Wirksamkeit bzw. der Abbau von Pestiziden hängt ebenfalls von der Zugänglichkeit der eingesetzten Substanzen ab.^[2] Beeinflußt wird die Bioverfügbarkeit durch Faktoren wie

- das Vorliegen einer Substanz in ad- bzw. absorbiert oder gelöster Form
- das Vorliegen der Bakterien in adhäserter oder suspendierter Form
- die räumliche Zugänglichkeit der Substanz

Ein entscheidender Aspekt, der die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen bestimmt, ist die Sorption. Aufgrund der Heterogenität der Bodenmatrix (anorganische und organische Bodenbestandteile) können nahezu alle Schadstoffe adsorbiert werden. Dabei reicht die Bandbreite der Wechselwirkungen mit den Bodenpartikeln von van der Waals Bindungen bis hin zu chemischem Einbau der Substanzen in die Bodenmatrix.^[3] Wie sich die Sorption im Detail auf die Bioverfügbarkeit auswirkt, welche Rolle unterschiedliche Bindungsarten und -plätze spielen und inwieweit bakterieller Schadstoffabbau seinerseits das Sorptionsverhalten verändert, ist bislang nicht geklärt.

Als interessantes Adsorbens für das Studium dieser Frage bieten sich Organotone, Komplexe aus kationischen Tensiden und Tonmineralen, an. Diese besitzen aus zwei Gründen Relevanz für diese Thematik:

- Da Tonminerale in der Regel immer mit organischem Kohlenstoff aggregiert vorliegen, können die Organotone als Modellbodenpartikel für Huminstoff/Tonmineral-Aggregate fungieren.^[4]
- Der Einsatz von Organotonen als Adsorbens für organische Schadstoffe wird vielfach für Sanierungsverfahren diskutiert und bei Deponieabdichtungen bereits durchgeführt^[5,6], die Anwendbarkeit ist jedoch kaum in Gegenwart von Bakterien überprüft.

Betrachtet man den letzgenannten Punkt, so drängt sich die Überlegung auf, ob die in für reine Sorptionprozesse bereits verwendeten Organotone nicht auch in Verfahren eingesetzt werden können, die von Anfang an als Kombination aus biologischem Abbau und Sorption geplant werden. Ein Einsatz ist zum Beispiel in reaktiven Wänden denkbar, eine Technik, die in den letzten Jahren besonders für Altlasten favorisiert wurde, bei denen die Schadstoffquelle nicht exakt lokalisiert werden kann. Die reaktiven Wände werden in den Schadstoffabstrom oder zu sanierenden Grundwasserleiter eingebaut und verhindern dort durch Sorption eine weitere Ausbreitung der Schadstoffe, während ein zweiter parallel geschalteter biotischer oder abiotischer Prozeß für einen Abbau der Schadstoffe in der Barriere sorgt.^[7]

Für eine mögliche Verwendung der Organotone in reaktiven Wänden oder ähnlichen Sanierungsverfahren muß jedoch zunächst geklärt werden, ob und welche Organotone sich als Adsorbentien für einen Einsatz in biologischen Sanierungsverfahren eignen. Dabei schließt sich eine zweite Frage direkt an: Wenn ein Einsatz möglich ist, kann die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen durch die Adsorption an Organtone gezielt gesteuert werden? Beide Fragen setzen grundsätzliche Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung von Sorption und biologischem Abbau voraus. Die Antworten darauf können der Abschätzung des Verhaltens bereits eingesetzter Organotone dienen, vor allem aber Vorhersagen bezüglich der weiteren Anwendung von Organotonen in Sanierungsverfahren ermöglichen.

Im Folgenden wird zunächst eine Übersicht über die Entwicklung und den Stand der Forschung an modifizierten Tonmineralen gegeben, um dann auf den bisherigen Einsatz der Organtone in Sanierungsverfahren einzugehen.

1.1 Literaturüberblick

Organotone sind Schichtsilikate, bei denen die mobilen (Erd-)Alkaliionen, die die permanente negative Schichtladung des Tons ausgleichen, durch organische Kationen ausgetauscht wurden. Bei den organischen Kationen handelt es sich in der Regel um quartäre (oder tertiäre) Ammoniumverbindungen (**quartäre Ammoniumverbindungen = QAV**) mit aliphatischem Anteil, also um kationische Tenside. Der Austausch führt zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Tonminerale von hydrophil zu hydrophob: die Kationtenside sind im Vergleich zu den Metallkationen kaum hydra-

tisiert, zusätzlich erzeugen ihre Alkylketten eine organophile Oberfläche.^[8] Bei quellfähigen Tonmineralen können die Kationenside nicht nur an den äußeren Oberflächen, sondern auch in den Zwischenschichten der Tonminerale adsorbiert werden. Dies erzeugt eine Phase in den Zwischenschichten, die ähnliche Eigenschaften wie ein organisches Lösungsmittel aufweist, und bewirkt eine Aufweitung des Schichtabstandes.^[9]

Die ersten Organotone werden bereits in den frühen Fünfzigern von Jordan et al beschrieben.^[10] Es folgen weitere Veröffentlichungen, in denen die Wechselwirkungen der Ammoniumverbindungen mit den Schichtsilikaten als Austauschreaktionen charakterisiert werden und die Affinität gegenüber den Tonmineralen in Abhängigkeit vom aliphatischen Anteil der QAV untersucht wird.^[11-15] Eine umfangreiche **systematische Untersuchung über den Einfluß des Schichtsilikattyps auf die Tensidsorption** und die Anordnung der Tenside (bzw. ihrer Alkylketten), berechnet aus der Änderung der Schichtabstände, wird Ende der Sechziger von Lagaly und Weiss vorgestellt.^[16-19] Allgemein gilt demnach, daß der Schichtabstand zunimmt

- wenn die interkalierte Tensidmenge steigt. Diese ist abhängig von der Ladungsdichte des Tonminerals.
- wenn die Alkylkettenlänge zunimmt.

Weitere Faktoren, die eine Zunahme des Schichtabstandes bewirken, sind zunehmender Modifizierungsgrad (zwischen 0 und 100 % der CEC),^[20] und eine Erhöhung der Alkylkettenzahl bei gleicher Kettenlänge.^[21]

Neben der Charakterisierung der Organotone selbst stehen vor allem ihre **Adsorptionseigenschaften** im Mittelpunkt des Interesses. Die Modifizierung mit Kationensiden bewirkt eine hohe Affinität gegenüber organischen Verbindungen, die sich durch die Art der Modifizierung gezielt steuern läßt. Dies bietet zum einen die Möglichkeit, die Wechselwirkungen organischer Moleküle mit verschiedenartigen Oberflächen grundlegend zu untersuchen, zum anderen sind es hervorragende Voraussetzungen für einen technischen Einsatz der Organotone als Adsorbens.^[22] Besonders große Aufmerksamkeit finden die Adsorbentien in der Sanierungs- und Umweltforschung. Dabei werden die Organotone sowohl im Hinblick auf die Entfernung unterschiedlichster Schadstoffe aus wäßrigen (Boden)lösungen, als auch für eine mögliche Anwendung in Depnieabdichtungen untersucht.^[23]

Die Adsorption von Di- und Trichlorbenzol, als Modellsubstanzen für Pflanzenschutzmittel, an verschiedenen modifizierten Tonmineralen wird bereits 1977 von McBride et al^[24] verglichen. Sie finden hohe Adsorptionsaffinität zu einem mit Hexadecyltrimethylammonium (C_{16}) belegten Schichtsilikat, im Gegensatz zu der Modifikation mit Tetramethylammonium, an der fast keine Adsorption stattfindet. Begründet wird dieses Ergebnis durch die lange Alkylkette des C_{16} , die zwei Effekte gleichzeitig bewirkt: zum einen eine größere Schichtaufweitung, die Interkalation ermöglicht, zum anderen eine höhere Hydrophobizität.

Den großen Einfluß, den die Hydrophobizität des Organotons auf die Sorption besitzt, wird bei einem Vergleich der Adsorption von Phenol, Mono-, Di- und Trichlorphenol bestätigt.^[25] Mit abnehmender Wasserlöslichkeit der Adsorptive (das heißt zunehmender Anzahl Chloratome) wird die Adsorption an hydrophobere Oberflächen begünstigt. Werden andere Lösungsmittel als Wasser verwendet (hier: Hexan), so entscheidet die Affinität zu diesem Lösungsmittel, verglichen mit der Affinität zum Organoton, das Adsorptionsverhalten.^[25] Boyd et al.^[26] ergänzen diese Studie um das fünffach substituierte Pentachlorphenol. Auch dies adsorbiert zunehmend, wenn die Hydrophobizität der Organotone erhöht wird. Den Adsorptionsmechanismus beschreiben sie als Verteilungsprozeß des Pentachlorphenols zwischen einer wäßrigen und einer durch die Alkylketten gebildeten hydrophoben „Phase“. Als Hinweis darauf sehen sie die Ähnlichkeit des K_{OM} -Wertes (Adsorptionskoeffizient normiert auf den organischen Kohlenstoffanteil; „Organic Material“) mit dem K_{ow} -Wert (Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser). Unterstützt wird ihre Theorie durch die fehlende Konkurrenz bei der Sorption von Tri- und Pentachlorphenol. Bei einer Adsorption an definierten Plätzen wäre dies, im Gegensatz zu einem reinen Verteilungsprozeß, zu erwarten.

Detailliertere Einblicke in die Zwischenschichten der Tonminerale und damit Informationen, die für das Adsorptionsverhalten entscheidend sind, liefern die Arbeiten von Dékány et al.^[27-33] Sie führen systematische Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Schichtaufweitung und adsorbierter Schadstoffmenge durch. Diese führen zu der Annahme, daß eine Umstrukturierung der Alkylketten durch Adsorption bzw. Interkalation von organischen Molekülen erfolgen muß. Mit Kenntnis der adsorbierten Menge und des Schichtabstands kann die Volumenzusammensetzung in den Zwischenschichten berechnet werden, das heißt die Volumenanteile Wasser/Tensid/Schadstoff. Das Verhältnis dieser Komponenten zueinander besitzt einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen und die Adsorptionskapazität, da bestimmte Mischphasen oder die Bildung flüssigkristalliner Verbindungen energetisch begünstigt sein können.

Diese grundlegenden Erkenntnisse unterstützen die **Interpretation des Adsorptionsverhaltens** verschiedener Adsorptive. Abhängig von der Modifizierung des Organotons und von der Art des Adsorptivs, werden **verschiedene Mechanismen** diskutiert.^[21,34-39] Für kleine aliphatische Moleküle, wie zum Beispiel Tetrachlormethan oder Trichlorethan, gilt, daß die Adsorption an Tonminerale, die mit langkettigen Kationensiden modifiziert sind, durch reine Verteilungsprozesse geprägt ist. Zunehmende Hydrophobizität erhöht also das Adsorptionsvermögen der Organotone. Anders wirkt sich die Belegung mit kurzkettigen QAV (zum Beispiel Tetramethylammoniumbromid) aus. Diese führt zu einem Adsorptionsverhalten der Aliphaten, das durch nicht-linearen Isothermenverlauf und Konkurrenz bei der Adsorption aus Mehrkomponentensystemen bestimmt wird; Hinweise also für eine Adsorption an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen.^[34,36,37]

Bei aromatischen Verbindungen werden generell zwei Mechanismen angenommen. Einerseits – wie auch bei den Aliphaten – die Verteilung, andererseits ein Adsorptionsprozeß an definierten Adsorptionsplätzen. Dabei wird eine Wechselwirkung der Aromaten (über das delokalisierte π -Elektronensystem) mit den Ammoniumkopfgruppen der Tenside und den Alkylketten postuliert, die eine Umstrukturierung bewirkt.^[37,38] Bei Anlagerung an die Ammoniumkopfgruppen kann sich dies zum Beispiel in einem „Aufrichten“ der Alkylketten äußern. In diesem Fall wird die Sorption kleiner Aliphaten durch die Anwesenheit von Aromaten begünstigt (keine Konkurrenz!), da letztere den für die Adsorption verfügbaren Zwischenraum durch Umstrukturierung der Alkylketten vergrößern können.^[36] Eine andere Erklärung für die Zunahme der Adsorptionskapazität in Gegenwart einer weiteren/mehrerer Komponenten ist die Erhöhung des organischen Kohlenstoffanteils an der Oberfläche des Adsorbens durch die Sorption anderer organischer Komponenten.^[35] Das bewirkt eine Erhöhung der Hydrophobizität und damit der Adsorptionsaffinität. Unterstützt wird diese Theorie durch die Normierung der gemessenen Isothermen auf den organischen Kohlenstoffgehalt unter Berücksichtigung des Kohlenstoffs des Co-Adsorbens. Ein Vergleich dieser Isotherme mit dem der normierten Isotherme ohne Zusatz eines zweiten Adsorptivs führt zu identischen Verläufen.^[35]

Neben den Versuchen, ein grundlegendes Verständnis für die Prozesse bei der Adsorption an Organotone zu entwickeln, wächst auch die Zahl der **anwendungsbezogenen Studien**, die sich mit der Charakterisierung der **Sorption umweltrelevanter Substanzen** beschäftigt. Dazu zählen unter anderem BTEX,^[40] verschiedene andere substituierte Benzole bzw. Phenole^[8,41] und verschiedene Pflanzenschutzmittel.^[42-45]

Zu den neueren Entwicklungen zählen die Untersuchung der **Adsorption an gemischt modifizierten Schichtsilikaten** (verschiedene Arten von QAV^[46,47] bzw. doppelte Funktionalität^[48]) und die **Modifikation verschiedener Tonmineraltypen**.^[49,50] Bei der Modifizierung mit verschiedenen QAV werden kurzkettige (Tetramethyl- oder -ethylammoniumverbindungen) mit Kationtensiden (Kettenlänge: 10 bis 18 C-Atome) kombiniert. Die Adsorptionskapazität kann dadurch noch gezielter optimiert werden. Doppelte Funktionalität wird durch die Modifikation mit einem bifunktionellen Tensid (in diesem Fall Carboxydecantriethylammonium) erzielt und dient zur Adsorption von Schwermetallkationen neben organischen Schadstoffen. Die ersten Arbeiten, in denen die Adsorption eines Gemisches aus Chlorbenzol und Pb²⁺ untersucht werden, zeigen eine deutlich erhöhte Affinität von Pb²⁺ an den Organoton verglichen mit reinem Montmorillonit und eine nur geringfügig verringerte Chlorbenzoladsorption verglichen mit monofunktionell modifiziertem Tonmineral.^[48] Die Modifikation unterschiedlicher Tonmineraltypen hat zwei Hintergründe. Einerseits die Frage nach einer weiteren Optimierungsmöglichkeit der Adsorbentien für bestimmte Anwendungen,^[51] andererseits dient sie als Voruntersuchung für eine direkte Modifizierung von Böden, in denen verschiedene Tonmineraltypen nebeneinander vorliegen können.^[50]

Für den konkreten Einsatz der Organotone in Sanierungsverfahren sind Untersuchungen des **Einflusses von Huminstoffen^[52] bzw. großen Biomolekülen^[53] auf die Adsorption** organischer Schadstoffe äußerst interessant. Es zeigt sich, daß durch gezielte Kombination des Schichtsilikatyps und des Kationentsids Adsorbentien hergestellt werden können, an denen nur die organischen Schadstoffe bzw. organische Schadstoffe und Huminstoffe gebunden werden.

Außer der Verwendung von modifizierten Tonmineralen wird auch eine ***in-situ* Modifizierung des im Boden** natürlich vorhandenen Schichtsilikatanteils für Sanierungsstrategien diskutiert. Voruntersuchungen zur Adsorptionskapazität von modifiziertem Boden werden 1988 von Boyd et al vorgestellt.^[54] Es gilt, daß die Adsorptionskapazität von Kationentsid-modifiziertem Boden etwa um das dreißigfache erhöht wird, verglichen mit der Adsorptionskapazität durch natürlich vorkommenden organischen Kohlenstoff. In einer weiteren Untersuchung^[55] wird sogar von einer Zunahme der Adsorptionskapazität um das 200fache bei einer Modifizierung mit C₁₆ berichtet. Für eine Injektion der Kationentside direkt in den Boden ist es essentiell, das Adsorptionsverhalten der Tenside im Boden zu kennen, die selbst als Schadstoffe gelten, um nicht einen neuen Schadensfall anstelle einer Sanierungsmaßnahme einzuleiten. Dazu dienen grundlegende Untersuchungen von Klumpp et al,^[56] in denen die Adsorptionskinetik der Tenside an Tonmineralen, sowie Wechselwirkungen zwischen Tensiden und möglicherweise bereits vorhandenen Schadstoffen untersucht werden, aber auch Arbeiten, in denen die Tensidadsorption an Böden im Detail studiert wird.^[57,58] Etwas anwendungsbezogener sind Säulenversuche, in denen das Ausbreitungsverhalten von injizierten Kationentsiden und der Einfluß der Zugabe von Schadstoffen untersucht werden.^[59,60] Die Kationentside bilden nach Injektion eine sorptive Zone, die ein ausreichendes Adsorptionsvermögen für die Schadstoffe besitzt, ohne die hydraulische Durchlässigkeit der Systeme zu verändern.^[59]

Die Untersuchung der hydraulischen Durchlässigkeit der modifizierten Zonen hat zwei Hintergründe: Soll die modifizierte Zone als durchströmte Wand zum Beispiel in einen Grundwasserfluß integriert werden, ist es notwendig, daß die hydraulische Durchlässigkeit und das Adsorptionsvermögen hoch genug ist, da sich der Wasserfluß sonst einen neuen Weg an dieser Zone vorbei bahnt. Soll diese Zone als Abdichtung einer Deponie o. ä. dienen, ist das Hauptproblem die Sicherstellung der Adsorption aller Schadstoffe im Abdichtungsbereich. Für diesen Fall ist der Einsatz reiner Organotone empfehlenswert.^[61-63]

Es gibt Anregungen, die Adsorption an Tensid-modifiziertes Aquifermaterial^[59] oder Tensid-modifizierten Boden^[60] mit abiotischen oder biotischen Prozessen zu koppeln, durch die parallel Schadstoffe abgebaut werden können, das heißt eine sogenannte reaktive Barriere zu bilden. Dadurch könnte eine permanente Regeneration des Adsorbens bewirkt werden, die Schadstoffe würden dann nicht nur gesichert, sondern tatsächlich entsorgt. Auch ein Durchbruch der Schadstoffe, verursacht durch die er-

schöpfte Adsorptionskapazität der sorptiven Zone, könnte so vermieden werden. Eine schematische Darstellung der Kopplung einer sorptiven Zone mit biotischem Schadstoffabbau zeigt Abbildung 1.

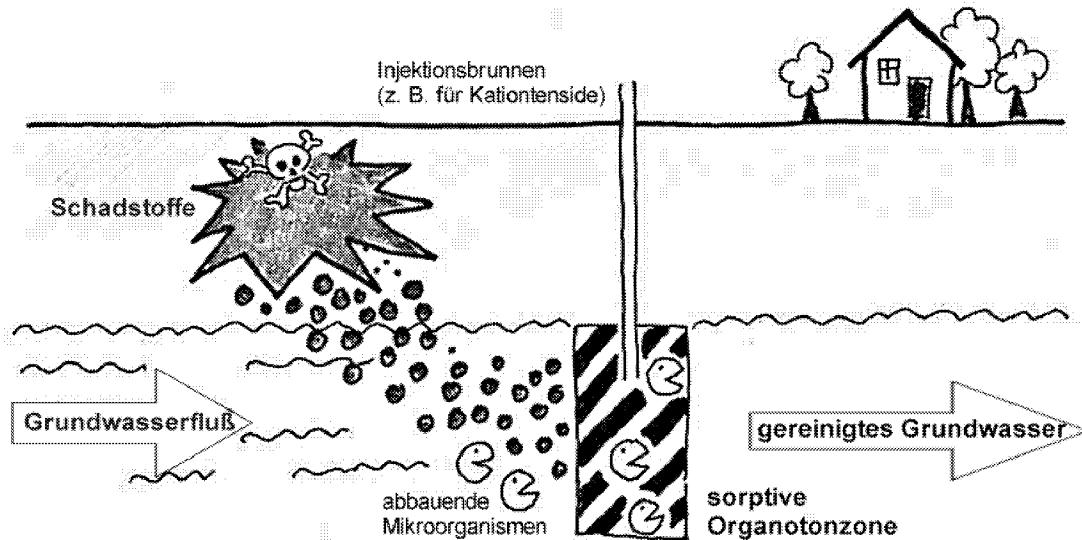


Abbildung 1: Sanierung durch die Kombination von abbauenden Mikroorganismen mit einer sorptiven Organotonzone (reaktive Barriere); hier: Erzeugung von Organotonen durch in-situ Modifizierung der im Boden vorhandenen Schichtsilikate mit Kationensiden

Soll **mikrobiologischer Abbau mit der Adsorption an Organotonen gekoppelt** werden, so setzt dies unter anderem zwei Punkte voraus:

1. Die Schadstoffe müssen als Substrat verfügbar sein und mineralisiert werden können.
2. Die Organotone dürfen keinen toxischen Einfluß auf die abbauenden Mikroorganismen besitzen. Dies muß überprüft werden, da Kationenside bakterizide Wirkung besitzen.

Anders formuliert dürfen die Kationenside, falls toxischer Natur für die Bakterien, nicht bioverfügbar sein, wohingegen die Schadstoffe für den Abbauprozess bioverfügbar sein müssen.

Untersuchungen zur **Toxizität von QAV gegenüber Mikroorganismen** werden bereits 1935 in der Deutschen Medizinischen Wochenschrift vorgestellt,^[64] in der Zephiron, ein Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid, als Vertreter einer neuen Klasse von Desinfektionsmitteln angepriesen wird. Dies erhöht das Interesse am Verhalten der Kationenside gegenüber Bakterien, vorrangig allerdings unter dem Aspekt, die Ammoniumverbindungen als Bakterizide in verschiedenen Anwendungen einzusetzen.^[65] Dabei

zeigt sich, daß die bakterizide Wirkung der Kationentenside nicht an das Vorliegen der QAV in Lösung gekoppelt ist, sondern auch von gebundenen Tensiden ausgehen kann.^[66-67]

Ein weiterer Gesichtspunkt, der die Erforschung der Wechselwirkungen zwischen Mikroorganismen und kationischen Tensiden vorantreibt, ist neben dem gezielten Einsatz als Bakterizid der anthropogene Eintrag der QAV in Wasser und Boden. QAV sind bereits in sehr geringen Konzentrationen toxisch. Für die untersuchten Bakterienstämme* werden LC₅₀-Werte, die von 4 bis 53 µM reichen bestimmt.^[68] Dabei reagieren gram-negative Bakterien in Reinkulturen wesentlich empfindlicher auf QAV, als gram-positive Organismen. Am Beispiel von *P. putida* wird versucht einen Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur und der Toxizität der QAV herzustellen. Dabei wird mit zunehmende Alkylkettenlänge eine Erhöhung der Toxizität gefunden, während zunehmende Kettenzahl die schädigen Wirkung verringert.^[68] Der genau umgekehrte Effekt wird bezüglich des Wachstums einer anaeroben Mischkultur beobachtet.^[69] Dort führt abnehmende Alkylkettenlänge zu einer verstärkten Hemmung. Bei *Photobacterium phosphoreum* dagegen verursacht eine Variation der Alkylkettenlänge keine meßbare Änderung – weder eine Zunahme noch eine Abnahme der Toxizität.^[70] Eine allgemeingültige Beziehung hinsichtlich der Tensidstruktur der QAV und der Toxizität läßt sich demnach nicht herstellen, da die Wirkung der Tenside offensichtlich stark von den Eigenschaften der betrachteten Organismen abhängt. Hinzu kommt, daß viele Organismen (teilweise durch Adaption^[71]) inzwischen in der Lage sind, QAV abzubauen, wenn die Tensidkonzentration nicht einen toxischen Schwellenwert überschreitet.^[72]

In Böden muß für die Betrachtung der Toxizität von **kationischen Tensiden** oder allgemeiner für ihre **Bioverfügbarkeit** (das heißt auch für ihren Abbau) zusätzlich beachtet werden, in welcher Form die Tenside vorliegen. QAV besitzen eine sehr hohe Affinität zur festen Phase und können mit anionischen Verbindungen Komplexe zu bilden.^[72] Sind sie gebunden, so verändert dies natürlich ihre Bioverfügbarkeit. Allgemein gilt, daß die Bioverfügbarkeit dann von der Art und dem Ort der Bindung abhängt. Dabei können die QAV über ihre positive Ammoniumkopfgruppe an negative Oberflächen bzw. funktionelle Gruppen der Minerale oder Huminstoffe binden, durch ihre Alkylketten aber auch mit hydrophoben Anteilen der Huminstoffe wechselwirken.^[73,74] Tenside, die an räumlich zugänglichen Positionen adsorbiert werden, können dabei auch im gebundenen Zustand bioverfügbar (zumindest im Sinne von toxisch) sein.

Entscheidend für die Bioverfügbarkeit ist, neben Bindungsort und -art, auch die Reversibilität der Tensidbindung, also ob und in welchem Ausmaß Desorption stattfindet. Dies ist deshalb von großer Bedeutung, da durch die Wechselwirkung der Bakterien mit den Tensiden in Lösung Desorption induziert werden kann: Die QAV-Konzentration

* *Pseudomonas putida*, *Micrococcus luteus*, *Rhodococcus rhodochrous*, *Arthobacter globiformis*, *Alcaligenes* sp.

in Lösung wird entweder durch die Adsorption der Tenside in der Zellmembran (toxische Wirkung) oder durch den Abbau der Tenside reduziert, das Sorptionsgleichgewicht damit verschoben und Desorption eingeleitet. Damit kann die Tensidmenge, die tatsächlich auf die Mikroorganismen wirkt, durch die Desorption höher sein, als die ohne Berücksichtigung dieses Prozesses gemessene Konzentration. Es gilt, daß die Tensidbindung durch Ionenaustausch nahezu irreversibel ist, während hydrophob gebundene Tenside durchaus desorbieren können.

Untersuchungen von Gao et al.^[75] in denen sie für Sanierungszwecke die Bioverfügbarkeit von Kationtensiden in Böden bestimmen, zeigen, daß der Tonmineralanteil großen Einfluß auf die wirksame QAV-Menge besitzt. Bei Böden mit geringem organischen Kohlenstoffgehalt (0,4%) und hohem Tonanteil (66%), finden sie eine hemmende Wirkung des modifizierten Bodens auf das Bakterienwachstum bei Modifizierungsgraden oberhalb der 0,7 fachen CEC. Dies wird damit begründet, daß ab diesen Tensidkonzentrationen die Bindung an den Boden (in diesem Fall an den Tonmineralanteil des Bodens) auch durch hydrophobe Wechselwirkungen erfolgt. So gebundene Tenside können leicht desorbieren bzw. sind an zugänglichen Oberflächen direkt verfügbar. Nimmt der Tonanteil der modifizierten Böden ab und der organische Anteil zu, so wird eine Hemmung des Bakterienwachstums bereits bei kleineren Modifizierungsgraden (bezogen auf die CEC) beobachtet.^[75] In Böden scheint also nicht die CEC alleine ausschlaggebend für die Verfügbarkeit der Kationtenside zu sein, sondern der Anteil der Tonminerale an der CEC.

Für die **Bioverfügbarkeit der Schadstoffe in Gegenwart von Organotonen (oder Boden)** gilt im Prinzip das Gleiche, wie für die Verfügbarkeit der Kationtenside: Art und Ort der Bindung, sowie Desorptionsverhalten bestimmen das Ausmaß der Verfügbarkeit.

Verschiedene Autoren berichten von Bakterien, die in der Lage sind, Naphtalin bzw. Phenanthren im adsorbierten Zustand abzubauen.^[76-79] Diese Aussage wird auf die Beobachtung gestützt, daß der Schadstoffabbau schneller vorstatten geht, als es erwartet werden würde, wenn die Schadstoffe zunächst desorbieren müßten. Die Bioverfügbarkeit der adsorbierten Schadstoffe wird mit den Annahmen erklärt, daß die gebundenen Schadstoffe möglicherweise über einen direkten Kontakt mit der Bakterienmembran aufgenommen werden können.^[77,78] Als eine Möglichkeit für diesen direkten Kontakt wird die Bindung von sowohl den Organismen als auch dem Schadstoff an dem Adsorbens vorgeschlagen.^[79,80] Kaum diskutiert werden die Tatsachen, daß eine Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit durch Enzymproduktion denkbar ist oder die Abbaubedingungen durch die Zugabe eines Adsorbens verbessert werden können, was möglicherweise den beschleunigten Schadstoffabbau erklärt.

Die Bioverfügbarkeit von Phenanthren an reinen Organotonen wird von Theng et al.^[81] untersucht. Entscheidend ist hierbei, daß es bei Schichtsilikaten zwei mögliche Adsorptionsplätze gibt: Die äußere Oberfläche, dort könnte der Abbau gemäß den vor-

gestellten Annahmen auch im adsorbierten Zustand erfolgen und die innere Oberfläche. Wird eine Substanz in die Zwischenschichten adsorbiert, sollte sie räumlich für die Bakterien nicht mehr zugänglich sein, da selbst bei aufgeweiteterem Schichtabstand der Durchmesser der Bakterien den Schichtabstand um ein bis zwei Größenordnungen übersteigt. Theng et al untersuchen diese These mit einem Experiment, in dem sie den Abbau von interkaliertem und freiem Phenanthren vergleichen. Während das gelöste Phenanthren gut zugänglich ist, findet in dem System mit interkaliertem Phenanthren kein Abbau und damit kein Zellwachstum statt. Es ist also in diesem Zustand tatsächlich nicht bioverfügbar bzw. müßte erst desorbieren, um bioverfügbar zu sein.

Auch Ortega-Calvo et al^[82] beobachten beim Abbau von 2,4-Dinitrotoluol in Gegenwart von Montmorillonit, daß offensichtlich nur die gelöste Form abgebaut wird, die Desorption aber in dem Maße, wie die Gleichgewichtskonzentration in Lösung durch den Abbau verringert wird, einsetzt.

Für (Organotone scheint also zu gelten, daß interkalierte Substanzen nicht direkt bioverfügbar sind und damit die Bioverfügbarkeit dieser Substanzen durch den Desorptionsprozeß bestimmt wird. Dies eröffnet spannende Einsatzmöglichkeiten für die Organotone in der biologischen Sanierung: Durch Interkalation kann möglicherweise eine Verringerung toxischer Konzentrationen erfolgen. Wird der Schadstoff dann abgebaut, erfolgt gemäß der Desorptionsgeschwindigkeit Nachlieferung der zuvor interkalierten Substanz. Durch die Wahl der Modifizierung lassen sich sowohl die Adsorptionskapazität, als auch das Adsorptionsverhalten (Geschwindigkeiten etc.) so definiert einstellen, daß Organotone ein sehr variables Werkzeug für Sanierungsmaßnahmen darstellen sollten.

1.2 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung von Organotonen im Hinblick auf ihren möglichen Einsatz als Adsorbentien in Sanierungsverfahren, speziell in Verfahren in denen Adsorption mit mikrobiologischem Abbau gekoppelt werden soll, wie in reaktiven Barrieren. Aufgrund der hohen Komplexität von Böden und der dadurch erhöhten Schwierigkeit, eindeutige Aussagen über einzelne Prozesse zu treffen, werden die Experimente in Modellsystemen durchgeführt.

Für die Bearbeitung der Fragestellung sollen zunächst die **Adsorptionseigenschaften von verschiedenen modifizierten Organotonen gegenüber Chloraromaten** detailliert untersucht und verglichen werden. Exemplarisch werden an dieser Stelle Monochlorbenzol und 2,4-Dichlorphenol untersucht, beides Verbindungen, die unter anderem im Zuge der Herbizidproduktion bzw. des -einsatzes anfallen.^[83-84] Für einen Vergleich sind diese beiden Substanzen interessant, da sich ihre Hydrophobizität um etwa eine Größenordnung unterscheidet (Wasserlöslichkeit_{DCP}: 4,4 g/L; Wasserlöslichkeit_{MCB}: 0,46 g/L), DCP über seine Hydroxygruppe ionisierbar (azide) und in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Die Wahl von Monochlorbenzol wird

zudem dadurch unterstützt, daß es sich dabei um die Hauptkontaminante eines Aquifers in Bitterfeld handelt. Für diesen Aquifer sollten im Rahmen des HGF-Strategiefondsprojektes „Systemintegrierte Umweltbiotechnologie“[†], dessen Bearbeitung Teil dieser Dissertation war, Sanierungsvorschläge erstellt werden.

Die als Adsorbentien eingesetzten Organotone sollen mit Kationensiden (QAV) modifiziert werden, die in Kettenlänge und -zahl variieren. Darüber hinaus sollen unterschiedliche Belegungsgrade (bezogen auf die CEC der Schichsilikate) verglichen werden. Schwerpunkte sind dabei, herauszufinden, inwieweit die Natur der Tenside eine Rolle für das Adsorptionsverhalten spielt und ob sich die Mechanismen der DCP- bzw. MCB-Sorption unterscheiden. Dabei interessieren nicht nur die adsorbierten Mengen, sondern auch der Ort der Adsorption (an den äußeren Oberflächen oder in den Zwischenschichten). Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen als Grundlage zur Interpretation der Sorptions- und Abbaudaten in Gegenwart von Bakterien dienen.

Neben der Betrachtung der Adsorptionsgleichgewichte sollen **Untersuchungen zur Kinetik der Ad- bzw. Desorption** angestellt werden. Die Geschwindigkeit dieser Prozesse ist für die Kombination von Sorption und biologischem Abbau von großer Bedeutung. Wenn adsorbierte Substanzen nicht bioverfügbar sind, müssen sie dies in ausreichender Geschwindigkeit wieder werden, da die Bakterien sonst möglicherweise kein Substrat zur Verfügung haben. Bei Substanzen, deren Konzentration gesenkt werden muß, ist eine schnelle Adsorption wünschenswert, damit die Mikroorganismen diesen Verbindungen so kurz wie möglich ausgesetzt sind.

Da die hydraulische Durchlässigkeit von reinem Organoton nicht hoch ist, dies aber eine Voraussetzung für einen Einsatz der Organotonen in permeablen Wänden ist, wird das **Adsorptionsverhalten von Gemischen aus Aquifermaterial und Organoton** untersucht. Dies soll Auskunft darüber geben, ob es möglich ist, ein bezüglich der geforderten Adsorptionskapazität und der hydraulischen Durchlässigkeit optimales Gemisch herzustellen.

Eine weitere Frage ist, wie sich das untersuchte Sorptionsverhalten auf den mikrobiellen Abbau der eingesetzten Chloraromaten auswirkt. **Sind die adsorbierten Substanzen bioverfügbar** und verändert die Gegenwart der Bakterien die unter abiotischen Bedingungen gemessenen Ergebnisse? Dabei steht zum einen der Organoton als Modelladsorbens, über das grundlegende Aussagen bezüglich der Bioverfügbarkeit von adsorbierten Schadstoffen gewonnen werden können, im Mittelpunkt. Des Weiteren geht es aber auch darum, ob dieses Wissen eingesetzt werden kann, um die biologisch wirksame Menge einer Substanz gezielt einzustellen, und so zum Beispiel optimale

[†] der vollständige Titel lautet: „Systemintegrierte Umweltbiotechnologie zur Sanierung von organisch und anorganisch belasteten Grund- und Oberflächenwässern“; Mitarbeit im Teilprojekt 2: „Grundlagen zur mikrobiologisch-technischen in-situ Sanierung eines mit Chlororganika kontaminierten Grundwasserleiters im Raum Bitterfeld“

Abbaubedingungen zu erhalten. In diesem Zusammenhang sollen zwei verschiedene Systeme untersucht werden: Ein reines Modellsystem, bestehend aus *Ralstonia eutropha*, DCP und einem in den vorangegangenen Experimenten ausgewählten Organoton. Dieses soll dazu dienen, grundlegende Aussagen über den Einsatz der Organotone als Adsorbens in Gegenwart von Bakterien zu treffen. Das zweite System wird an die Gegebenheiten des Aquifers in Bitterfeld angenähert. Anstelle von *Ralstonia eutropha* wird ein authochthones Organismus (*Rhodococcus B 528*) eingesetzt, der Schadstoff ist MCB, der Organoton bleibt der gleiche wie in den Untersuchungen im Modellsystem I. Dieses System soll nicht dazu verwendet werden, grundlegende Prozesse zu erklären, sondern es soll zeigen, ob die Eigenschaften des Organotons als Adsorbens auch auf andere Systeme übertragen werden können.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Struktur und Eigenschaften der Adsorbentien

In dieser Arbeit dienen Schichtsilikate als Adsorbentien. Diese werden jedoch nicht in ihrer ursprünglichen (nativen) Form eingesetzt, sondern in einer modifizierten Form. Durch die Modifizierung bewirkte Änderungen der Oberflächeneigenschaften werden im Kapitel 2.1.2 beschrieben.

2.1.1 Schichtsilikate

Schichtsilikate zählen zu den wichtigsten bei der Verwitterung entstehenden Sekundärgesteinen. Sie sind ein wesentlicher Bestandteil vieler Böden und Sedimente und stellen den überwiegenden Prozentsatz der Tonfraktion (Bodenpartikel < 2µm) in Böden dar.^[85] Abhängig von dem jeweiligen Ursprungsgestein, dem Bildungsmilieu und dem Entwicklungsgrad der Böden werden unterschiedliche Schichtsilikattypen vorgefunden. In Mitteleuropa bilden Ca-Bentonit, Kaolin und Illit den größten Anteil der Tonfraktion. Der in dieser Arbeit verwendete Montmorillonit ist einer der Hauptbestandteile des Bentonits.^[86]

Zu den wichtigsten Eigenschaften der Schichtsilikate zählen ihre hohe Adsorptionskapazität gegenüber anorganischen und auch organischen Verbindungen, ihre Kationenaustauschkapazität (die eine wichtige Kenngröße darstellt), sowie ihr charakteristisches rheologisches Verhalten. Montmorillonite besitzen zudem ein hohes Wasserbinde- oder allgemeiner Quellvermögen.^[86]

Generell handelt es sich bei Schichtsilikaten um wasserhaltige Aluminiumsilikate, die in einer Schichtstruktur vorliegen. Die einzelnen Lagen setzen sich aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederschichten, die sich mit $[(\text{Al},\text{M})(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaederschichten abwechseln, zusammen. Je nach Stapelfolge der Tetraeder- und Oktaederschichten unterscheidet

man Zweischicht- oder (1:1)-Minerale mit einer regelmäßigen Folge von je einer Oktaeder- und einer Tetraederschicht, von den Dreischicht- oder (2:1)-Mineralen, in denen eine Oktaederschicht jeweils von zwei Tetraederschichten umgeben ist (vergleiche Abbildung 2).

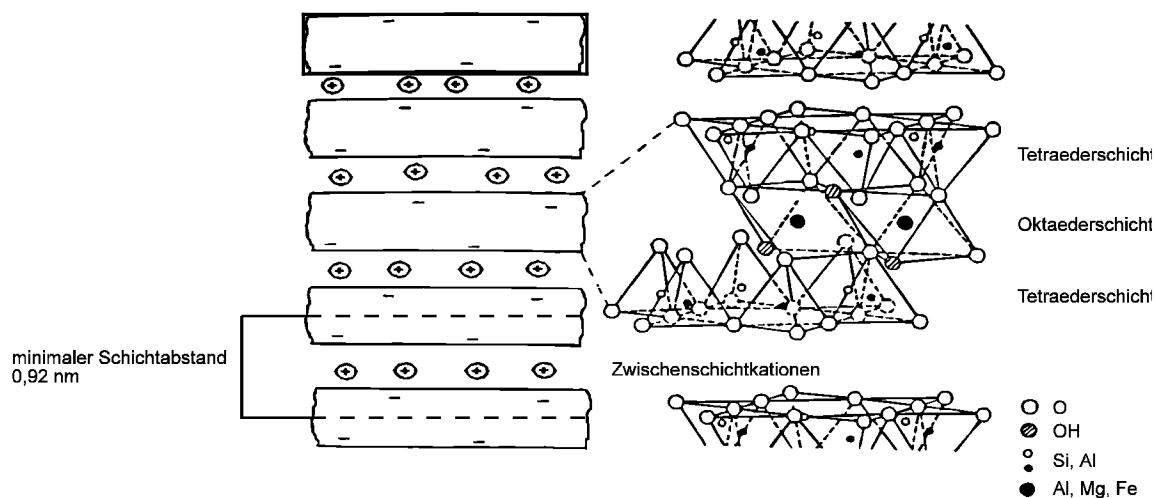


Abbildung 2: Darstellung der Struktur des (2:1)-Tonminerals Montmorillonit

Der Zusammenhalt zwischen den Silikatschichten erfolgt bei den (1:1)-Mineralen über Wasserstoffbrückenbindungen, bei den (2:1)-Mineralen durch die Einlagerung von Ionen.

Der Schichtsilikattyp wird neben der Stapelfolge auch durch die Art und das Ausmaß des isomorphen Austausches der Si^{4+} - (z. B. gegen Al^{3+}) und der Al^{3+} -Ionen (z. B. gegen Fe^{2+} , Mg^{2+}) charakterisiert. Folge dieser Substitution ist eine pH-unabhängige, permanente negative Schichtladung. Bei den (2:1)-Mineralen, zu denen der verwendete Montmorillonit zählt, ist diese permanente Ladung hauptsächlich an den Basisflächen der Tetraederschicht, der sogenannten Siloxanoberfläche,^[87] lokalisiert. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Kationen (vorwiegend Na^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+}), die zwischen den Silikatschichten eingelagert werden. Handelt es sich hierbei um eine einzige Ionsorte, spricht man von homoionischen Schichtsilikaten. Abhängig von dem umgebenden Elektrolyten und der Affinität der Kationen zu der Tonmineraloberfläche können die Zwischenschichtkationen gegen andere Kationen ausgetauscht werden.

Die Hydratation der eingelagerten Kationen führt bei den quellfähigen Schichtsilikaten zu einer Wassereinlagerung zwischen den Schichten und somit zu einer Vergrößerung des Schichtabstandes. Auch organische Moleküle können in den Zwischenschichten der Tonminerale eingelagert werden, diesen Vorgang bezeichnet man als Interkalation.^[88,89]

Neben der permanenten negativen Ladung der Siloxanflächen besitzen die Tonminerale an den Kanten und Ecken der Silikatschichten Hydroxylgruppen. An diesen kann abhängig vom pH-Wert in geringem Maße Anionenaustausch stattfinden.

2.1.2 Organotone

Organotone werden durch den Austausch der mobilen Zwischenschichtkationen gegen organische Kationen hergestellt. Bei den verwendeten organischen Kationen handelt es sich in der Regel um Alkylamine bzw. quartäre Alkylammoniumverbindungen (QAV).^[8] Letztere werden in dieser Arbeit für die Modifizierung der Schichtsilikate eingesetzt. Der Austausch der Zwischenschichtkationen gegen QAVs verändert die Oberflächeneigenschaften der Tonminerale von hydrophil zu hydrophob; das liegt zum einen an der geringen Hydratisierung der organischen Kationen, zum anderen an dem Alkylanteil der Ammoniumverbindungen. Auch der Schichtabstand nimmt durch die voluminöseren Alkylammoniumverbindungen zu. Die Erhöhung der Hydrophobizität der Tonmineraloberfläche und das Ausmaß der Schichtaufweitung ist abhängig von der Länge und der Zahl der Alkylketten, sowie dem Grad des Austausches. Die Adsorptionskapazität für organische Moleküle steigt durch die Modifizierung auf ein Vielfaches verglichen mit nativem Tonmineral.^[19-21,25,90] Im Folgenden wird zunächst auf die Adsorption der QAV an dem Tonmineral, also die Modifizierung, eingegangen. Anschließend wird die Anordnung der Alkylketten bei Mono- bzw. Dialkylammoniumverbindungen diskutiert.

2.1.2.1 Adsorption von quartären Alkylammoniumverbindungen (QAV) an Tonminerale

In Abbildung 3 ist schematisch die Adsorption eines Kationtensids an Montmorillonit dargestellt.

Die Isotherme entspricht bis zu einem Austausch von etwa 70 % der CEC dem „high-affinity“-Typ, flacht dann langsam ab, um oberhalb der CEC in ein Plateau überzugehen. Den Punkt, an dem die Isotherme abzuflachen beginnt, nennt man strong-adsorption-capacity (SAC).^[42,91] Generell kann die Isotherme in vier Phasen unterteilt werden.^[58,92] In Phase I wird alles zugegebene Kationtensid adsorbiert. Da die Tensid-adsorption zur Freisetzung der äquivalenten Menge Kationen führt, kann als einziger Adsorptionsmechanismus ein Ionenaustauschprozeß angenommen werden. Das Ende dieser Phase wird durch das Erreichen der SAC markiert. In Phase II flacht die Isotherme ab. Für weitere Adsorption ist nun ein Kationtensidüberschuß in der Lösung notwendig. Die Bindung erfolgt nicht mehr nur durch Ionenaustausch, sondern auch durch hydrophobe Wechselwirkungen mit den Alkylketten bereits gebundener Kationtenside, da weniger Kationen freigesetzt werden, als Tensidmoleküle binden. Die Bildung von Tensiddoppelschichten an den Schichtsilikatoberflächen spiegelt sich auch in

der elektrophoretischen Beweglichkeit der Partikel wider. Durch die positiv geladenen Ammoniumkopfgruppen, die sich an der äußeren Oberfläche der Partikel anlagern, steigt sie in diesem Bereich an. In Phase III ist die CEC überschritten, es findet keine Freisetzung weiterer Kationen statt, als einziger Bindungsmechanismus bleibt die hydrophobe Wechselwirkung der Alkylketten untereinander. Phase IV beschreibt den Plateaubereich der Isotherme, hier ist die kritische Mizellbildungskonzentration in Lösung erreicht, weitere Tensidzugabe führt nicht mehr zu Adsorption, sondern zur Bildung von Mizellen.

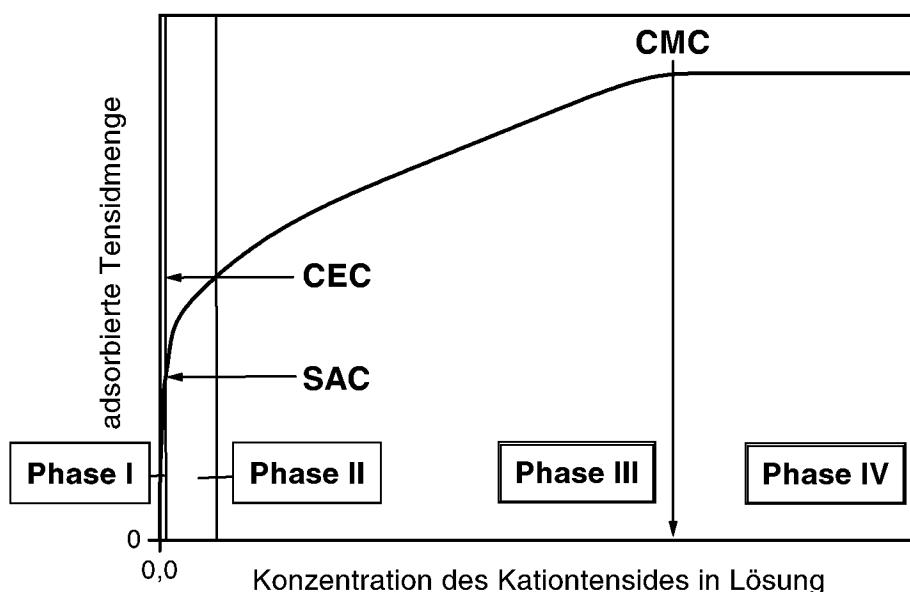


Abbildung 3: Adsorptionsisotherme einer quartären Alkylammoniumverbindung an Montmorillonit (schematisch)^{gemäß [90]}

Die unterschiedlichen Bindungsmechanismen wirken sich auf die Reversibilität der Tensidsorption aus. Während die durch Ionenaustausch adsorbierten Tenside nahezu irreversibel gebunden werden, gilt dies nicht für die durch hydrophobe Wechselwirkungen adsorbierte QAV-Fraktion. Das bedeutet, daß die Desorption von Tensiden in die umgebende Lösung bei Modifizierungsgraden oberhalb der SAC nicht ausgeschlossen werden kann.^[57,58] Für den Einsatz der Organotone in umweltrelevanten Systemen ist daher ein Austauschgrad unterhalb der SAC empfehlenswert.^[93]

2.1.2.2 Anordnung der Alkylketten der quartären Alkylammoniumverbindungen (QAV) in den Zwischenschichten

Die Anordnung der kationischen Tenside an den inneren Grenzflächen der Schichtsilikate wird durch die Ladungsdichte des Schichtsilikates, den Austauschgrad und die Länge und die Zahl der Alkylketten der QAV bestimmt. Diese Faktoren legen den Raum fest, der dem jeweiligen Kation bzw. den Alkylketten zur Verfügung steht. Darüber hinaus hat der Feuchtigkeitsgrad des Tonminerals einen Einfluß auf die Anordnung der Alkylketten, das heißt die Menge Wasser (oder Lösungsmittel), die den Organoton umgibt bzw. in den Zwischenschichten eingelagert ist.^[29] Für die Anordnung der Alkylketten im trockenen Zustand gilt die Theorie, daß maximaler Kontakt der Alkylketten mit der Tonmineraloberfläche vorteilhaft ist.^[23] Aufgrund der gemessenen Schichtabstände wird daher, abhängig von der Tensidkettenlänge, eine Anordnung in Einfach-, Doppel- und „Pseudodreifach“schichten postuliert (vergleiche Abbildung 4).

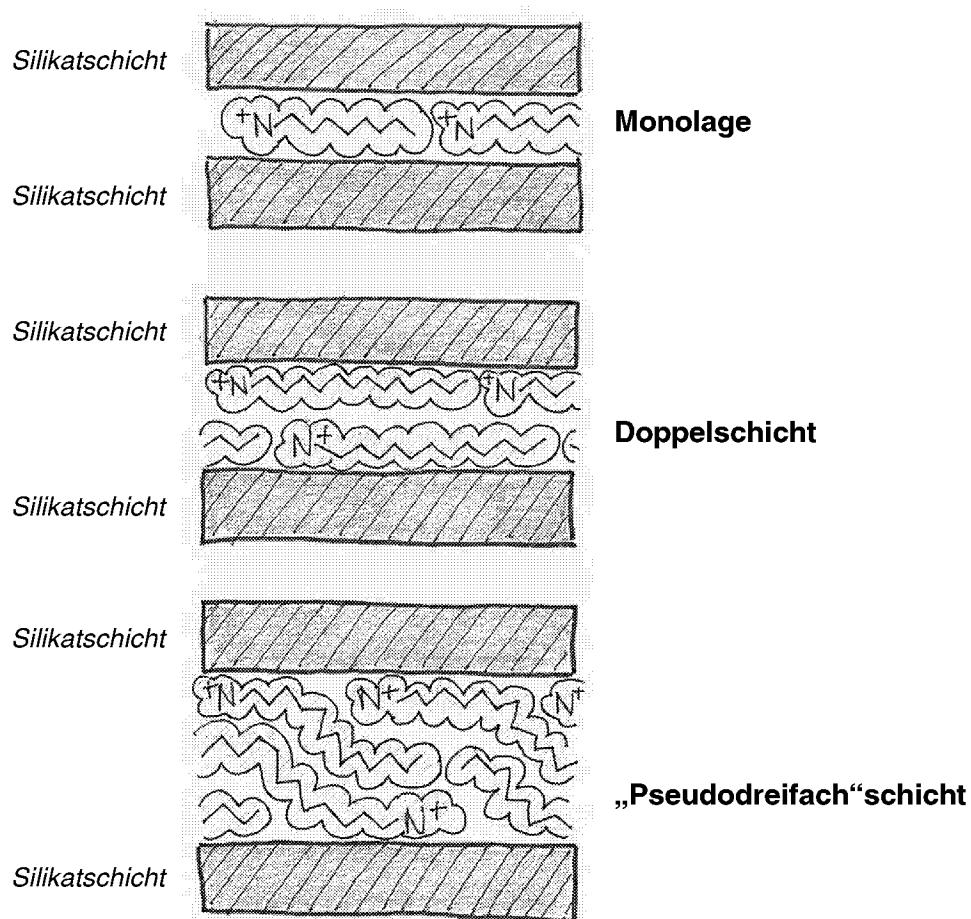


Abbildung 4: Bildung von Einfach-, Doppel- und „Pseudodreifach“schichten in den Schichtzwischenräumen bei der Adsorption von Kationentensiden an Tonminerale^[19]

Bei geringer Alkylkettenlänge liegen die Alkylketten in Einfachschichten flach zwischen den Silikatschichten. Zunehmende Alkylkettenlänge führt zu immer dichteren Packungen, bis die verfügbare Fläche nicht mehr ausreicht und unter sprunghafter Schichtaufweitung eine Doppelschicht gebildet wird. Ist auch in der Doppelschicht die dichteste Packung erreicht (zum Beispiel durch zunehmende Kettenlänge) werden „Pseudodreifach“schichten gebildet. Diese stellen keine echten Dreifachschichten dar, die energetisch ungünstig wären, sondern bilden sich durch das Übereinanderschieben der Kettenenden in den Doppelschichten.

Für das Vorliegen der Alkylketten in Suspension wird normalerweise eine paraffinähnliche Anordnung postuliert, da die Alkylketten durch die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen aufgerichtet werden können. Für die Dialkyltenside wird trans-gauche Konformation einer Alkylkette angenommen, so daß die benachbarten Ketten miteinander wechselwirken können^[94] (vergleiche Abbildung 5).

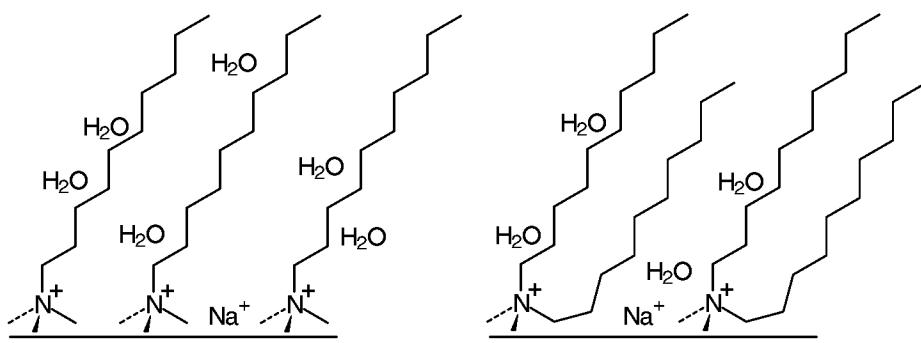


Abbildung 5: Postulierte Anordnung von Mono- und Dialkyltensiden in suspendierten Organotonen^{nach [94]}

Inwiefern sich bei Modifizierungsgraden unterhalb der CEC die Kationentenside gleichmäßig auf die einzelnen Schichten verteilen oder sich kationentensidreiche neben kationentensidarmen Schichten bilden, wird kontrovers diskutiert. Dabei gehen einige Autoren davon aus, daß es sich bei der Tensidadesorption um einen sehr schnellen Prozeß handelt und daher bei ausreichender Dispersion der Tonpartikel die QAV statistisch verteilt adsorbieren.^[58,92] Dem gegenüber steht die Theorie, daß in Zwischenschichten, die durch bereits adsorbierte Tenside aufgeweitet (und hydrophobiert) sind, bevorzugt weitere Tenside adsorbiert werden.^[95,96] Ein weiterer Aspekt, der ungleichmäßige Schichtbeladung bewirken kann, ist die Ladungsverteilung in den Schichtsilikaten selbst. Diese ist in den wenigsten Fällen homogen, da es sich um Naturstoffe handelt, deren Entstehung unter veränderlichen Bedingungen stattfindet.^[19,86]

2.2 Interkalation

Die Adsorption von Schadstoffmolekülen kann bei quellfähigen Organotonen nicht nur an der äußeren Oberfläche, sondern auch in den Schichtzwischenräumen stattfinden, was als Interkalation bezeichnet wird. Meßbar wird diese als Zunahme des Zwischenschichtabstandes. Die Folgen der Interkalation sind zum einen die Veränderung der Zwischenschichtzusammensetzung, zum anderen eine mögliche Umorientierung der Alkylketten in den Zwischenschichten. Abhängig von den „Mischungsverhältnissen“ Wasser, Alkylketten (Tensid), interkaliert Schadstoff können Flüssigkristall-ähnliche, energetisch begünstigte Zusammensetzungen gebildet werden.^[21,33,97]

Bei Kenntnis des Schichtabstandes und der adsorbierten Schadstoffmenge kann die Zusammensetzung des Zwischenschichtvolumens mit Hilfe folgender Gleichungen berechnet werden^[29,31,32,98,99] (die verwendeten Schichtsilikatspezifikationen sind in Kapitel 3.1.1.1, Tabelle 1 zusammengestellt):

Das Zwischenschichtvolumen V_{int} zwischen zwei gegenüberliegenden Silikatschichten beträgt:

$$V_{int} = 0,495(d - 0,94)/2 \quad (\text{in nm}^3/[Si, Al]_4O_{10}) \quad \text{Gleichung 1}$$

mit d = gemessener Schichtabstand (in nm); $0,94$ = Dicke der reinen Silikatschicht (in nm) und $0,495$ = Fläche von zwei $[Si, Al]_4O_{10}$ -Einheiten (entspricht einer Einheitszelle (in nm^2))

Das Volumen der Tensidmoleküle V_{alk} pro Formeleinheit $[Si, Al]_4O_{10}$ beträgt:

$$V_{alk} = 0,205[0,127(n_{C-C} + n_{C-N}) + 0,28] \alpha_m \cdot \zeta \quad (\text{in nm}^3/[Si, Al]_4O_{10}) \quad \text{Gleichung 2}$$

mit $0,205$ = Flächenbedarf der unverzeigten Alkylkette (in nm^2); n_{C-C} bzw. n_{C-N} = Anzahl der C-C- bzw. C-N-Bindungen; $0,127$ = mittlere Bindungslänge (in nm); $0,28$ = Länge der Ammoniumkopfgruppe (in nm); α_m = Modifizierungsgrad (bezogen auf die CEC); ζ = mittlere Schichtladung pro Formeleinheit (hier: 0,32)

Dabei ergibt das Produkt in Klammern die Länge der Alkylketten, der Faktor α_m ist notwendig, wenn partieller Austausch der Na-Ionen gegen Kationentenside durchgeführt wird.

Aus $V_{int} - V_{alk}$ erhält man das für die Adsorption „freie“ Zwischenschichtvolumen. Welchen Volumenanteil der adsorbierte Schadstoff (in diesem Fall DCP) und welchen Anteil Wasser einnimmt, lässt sich berechnen, indem der pro Formeleinheit adsorbierte Schadstoff-Anteil bestimmt wird:

Da die adsorbierte Menge bezogen auf ein Gramm Organoton bestimmt wird, wird zunächst die Anzahl der Formeleinheiten in einem Gramm Organoton berechnet:

$$\text{Formeleinheiten/g} = A_{MM} / A_{FE} \quad (\text{in Anzahl/g}) \quad \text{Gleichung 3}$$

mit A_{MM} = theoretische Fläche eines Gramms Na-Montmorillonit (in nm²); A_{FE} = theoretische Fläche einer Formeleinheit (in nm²)

Die theoretische Fläche eines Gramms Na-Montmorillonit beträgt: $765 \cdot 10^{18}$ nm². Mit der Fläche einer Formeleinheit von 0,2475 nm² lässt sich daraus die Anzahl Formeleinheiten pro Gramm berechnen. Im Falle von reinem Na-Montmorillonit sind es $3,09 \cdot 10^{21}$ Formeleinheiten. Für die Adsorption an Organoton ist eine Korrektur notwendig, die berücksichtigt, daß in einem Gramm Organoton entsprechend der jeweiligen Modifizierung weniger als ein Gramm Montmorillonit enthalten ist.

Division der adsorbierten DCP-Menge durch die Anzahl der Formeleinheiten pro Gramm ergibt die adsorbierte Menge pro Formeleinheit. Über die Dichte von DCP (1,383 g/cm³ bzw. $1,383 \cdot 10^{-21}$ g/nm³) lässt sich das Volumen pro Formeleinheit, das dieser Menge entspricht, bestimmen.

$$V_{DCP} = [m_{ads}(DCP)/FE]/\rho_{DCP} \quad (\text{in nm}^3/\text{[Si, Al]}_4\text{O}_{10}) \quad \text{Gleichung 4}$$

mit $m_{ads}(DCP)$ = adsorbierte DCP-Menge (in g); $\rho(DCP)$ = Dichte von DCP (in g/nm³)

Der Volumenanteil des Wassers ergibt sich dann aus:

$$V_{H_2O} = V_{int} - V_{alk} - V_{DCP} \quad (\text{in nm}^3/\text{[Si, Al]}_4\text{O}_{10}) \quad \text{Gleichung 5}$$

Die Verwendung der Dichte von DCP zur Berechnung des Volumens ist selbstverständlich nur eine Näherung, da nicht davon ausgegangen werden kann, daß die kristallinen Daten unverändert in den Zwischenschichten gelten. Für eine Abschätzung des Anteils Wasser/DCP ist sie jedoch ausreichend.

In den Darstellungen in Kapitel 4.1 wird der Volumenbruch aufgetragen. Diesen erhält man aus der Division des jeweils betrachteten Volumens durch das Gesamtvolumen V_{int} .

2.3 Adsorptionsisothermen

Bei einer gegebenen Temperatur besteht zwischen der Zahl der pro Oberflächeneinheit (oder Feststoffmenge) adsorbierten Teilchen und der Teilchenkonzentration in Lösung eine definierte Beziehung, die durch die Adsorptionsisotherme beschrieben wird.^[100] Die Form dieser Isothermen wird unter anderem bestimmt durch

- die chemische Natur des Adsorptivs
- die Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens
- das Vorhandensein weiterer potentieller Adsorptive.^[100]

Gemäß dem Schema von Giles^[101-103] können vier Hauptisothermentypen unterschieden werden, die in Abbildung 6 dargestellt sind.

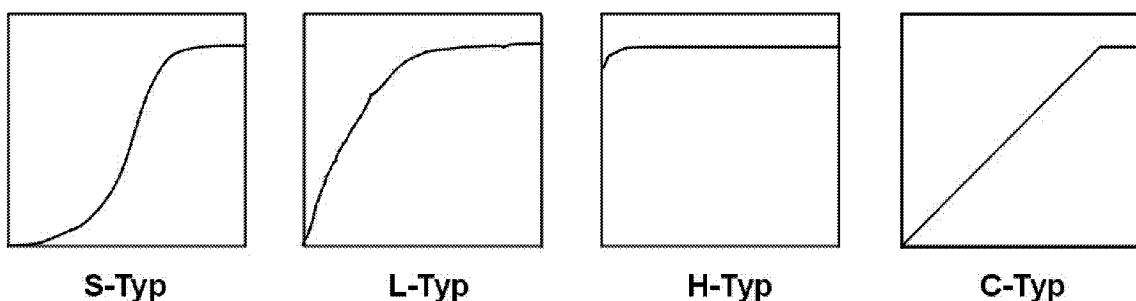


Abbildung 6: Klassifizierung der Isothermenformen nach Giles

Die unterschiedlichen Isothermenverläufe erlauben qualitative Aussagen über Bindungsmechanismen und die Affinität des Adsorptivs gegenüber dem Adsorbens.

Der **S (Sigmoid)-Typ** weist auf einen kooperativen Adsorptionsmechanismus hin. Bereits adsorbierte Moleküle erleichtern die weitere Adsorption. Gründe dafür können Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle auf der Festkörperoberfläche sein. Im Hinblick auf die Interkalation bei Organotonen kann auch beginnende Schichtaufweitung weitere Adsorption begünstigen.

Der **L (Langmuir)-Typ** entspricht einem Adsorptionsmechanismus, bei dem die Adsorption mit zunehmender Belegung erschwert wird. Dies kann zum Beispiel auf eine begrenzte Anzahl von direkt zugänglichen Adsorptionsplätzen zurückgeführt werden.

Der **H („High-Affinity“)-Typ** wurde bereits bei der Beschreibung der Tensidadsorption an die Schichtsilikate vorgestellt. Er beschreibt einen Sorptionsmechanismus, der sich durch sehr starke Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv auszeichnet: Es findet eine nahezu vollständige Adsorption des Adsorptivs statt.

Der **C („Constant-Partitioning“)-Typ** zeichnet sich durch einen linearen Isothermenverlauf aus. Das heißt, die Anzahl der Adsorptionsplätze und die Adsorptionswärme bleiben über den Verlauf der Isotherme konstant.

Für die mathematische Beschreibung der Adsorptionsisothermen gibt es unterschiedliche Modelle, bei sehr verdünnten Lösungen gehen diese alle in eine lineare Form also den C-Typ über. Dieser einfache Zusammenhang zwischen adsorbiertener Menge und Gleichgewichtskonzentration wird durch die Henry-Gleichung, beschrieben:

$$K_d = n^\sigma / c_{gl}$$

Gleichung 6

mit K_d = Adsorptionskonstante; n^σ = adsorbierte Menge; c_{gl} = Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in Lösung

Die Beschreibung ist analog zu einem Verteilungsprozeß einer Substanz zwischen zwei nicht mischbaren Phasen, wie zum Beispiel *n*-Oktanol und Wasser. Lineare Isothermenverläufe werden häufig bei der Adsorption hydrophober Verbindungen an Böden mit einem hohen organischen Kohlenstoffgehalt, aber auch an Organotonen, beobachtet. Es wird in diesen Fällen davon ausgegangen, daß der Adsorption weniger eine Bindung an definierten Plätzen zugrunde liegt, sondern eher ein Verteilungsprozeß zwischen einer wässrigen und einer organischen Phase.^[54,104,105] Bei den Bodenpartikeln ist diese organische Phase der organische Kohlenstoffanteil (Huminstoffe, etc.) der Probe, bei den Organotonen stellen die Alkylketten die organische Phase dar.

Sind neben dem Verteilungsprozeß noch andere Mechanismen ausschlaggebend verlaufen die Isothermen nicht mehr linear. Sie können dann zum Beispiel durch die Freundlich- (Gleichung 7) oder die Langmuir-Gleichung (Gleichung 8) beschrieben werden:

$$n^\sigma = K_F \cdot c_{gl}^{n_F}$$

Gleichung 7

mit K_F = Freundlich-Koeffizient; n^σ = adsorbierte Menge; c_{gl} = Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in Lösung; n_F = Freundlich-Exponent

Der Freundlich-Exponent ist ein Maß für die Krümmung der Isotherme: bei $n_F > 1$ ist die Isotherme konkav, bei $n_F < 1$ konvex. Während die Freundlich-Gleichung empirisch ermittelt wurde, liegen der Langmuir-Gleichung physikalische Annahmen zugrunde:

Die Adsorptions-Enthalpie ist für alle Adsorptionsplätze gleich und unabhängig vom Belegungsgrad, die Wechselwirkungen adsorbiert Moleküle untereinander sind vernachlässigbar und die Monolage ist die maximal adsorbierte Menge. Es ergibt sich:

$$n^\sigma = \frac{n^{\sigma,\max} \cdot K_L \cdot c_{gl}}{1 + K_L \cdot c_{gl}}$$

Gleichung 8

mit n^σ = adsorbierte Menge; $n^{\sigma,\max}$ = maximal adsorbierte Menge (Monolage); c_{gl} = Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in Lösung; $K_L = k_{ads} / k_{des}$ = Langmuir-Sorptionskoeffizient (Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption zur Geschwindigkeitskonstanten der Desorption)

Für die Beschreibung der Sorption an Organotone (bzw. Bodenpartikel) sind die physikalischen Voraussetzungen in der Regel nicht erfüllt, so daß die Langmuir-Isotherme

wie auch die Freundlich-Isotherme als rein mathematische Funktion zur Beschreibung eines Kurvenverlaufs dient.

2.4 Kinetik

Neben der Untersuchung der Sorptionsgleichgewichte ist es wichtig, den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung zu bestimmen. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn gekoppelte Prozesse – wie in dieser Arbeit Sorption und biologischer Abbau – untersucht werden.

Die Kinetik des Sorptionsprozesses kann in fünf Schritte unterteilt werden:^[106]

1. **Konvektion:** Transport des Adsorptivs aus der Lösung an den Grenzfilm der äußeren Oberfläche des Adsorbenspartikels.
2. **Filmdiffusion:** Transport durch den Grenzfilm an die äußere Oberfläche des Adsorbenspartikels.
3. **Korndiffusion:** Diffusion im Inneren des Adsorbenspartikels (in Poren, bzw. Zwischenschichten bei den Organotonen).
4. **Oberflächendiffusion:** Diffusion an der Oberfläche des Adsorbens zu einem Bindungsplatz.
5. **Adsorption:** Wechselwirkung des Adsorptivs mit dem entsprechenden Bindungsplatz.

Für die mathematische Beschreibung der Adsorptionskinetik wurden verschiedene Modelle entwickelt.^[107]

Das einfachste von ihnen, das „One-box model“, geht davon aus, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit in 1. Ordnung von dem Konzentrationsverhältnis zwischen Adsorptiv und Adsorbens abhängt. Das Adsorbens wird als eine homogene Einheit mit gleichwertigen, gleichmäßig verteilten Adsorptionsplätzen betrachtet. Für die Beschreibung der Kinetik reicht eine Geschwindigkeitskonstante aus.

Etwas differenzierter wird die Sorption im „Two-box model“ betrachtet. Dieses berücksichtigt zwei verschiedene Prozesse. Dabei kann es sich um unterschiedliche Sorptionsplätze im Adsorbens, zwei aufeinanderfolgende chemische Reaktionen oder Sorptionsplätze, die verschieden gut zugänglich sind (zum Beispiel an der inneren und der äußeren Oberfläche) handeln. Dies führt direkt zu einem System, das durch drei Variablen beschrieben wird: Für jeden der beiden Prozesse, die die Sorption bestimmen, eine Geschwindigkeitskonstante und eine Gewichtung dieser Konstanten. Besitzt ein System zum Beispiel verschiedene Typen von Sorptionsplätzen, beschreibt die Gewichtung die Sorptionskapazität jedes Typus.

Ein drittes Modell geht von der molekularen Diffusion im Intrapartikel- bzw. Intrisorbentbereich als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt aus. Es wird dabei angenommen, daß die Adsorbentien kugelförmig und homogen sind und die gesamte Adsor-

bensoberfläche zugänglich ist. Zur Berechnung können Diffusionsverhalten und Hydrophobizität des Adsorptivs und Parameter für das Adsorbens (zum Beispiel Porösität, organischer Kohlenstoffanteil, Partikelgröße, etc.) vorgegeben werden.

Der zeitliche Verlauf der Sorption an Organotone wurde bislang wenig untersucht. Ein einfaches Modell, das auch im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet, wird von Nzegung et al^[108] vorgeschlagen. Aufgrund der zugrunde liegenden Annahmen besitzt es nur im linearen Isothermenbereich Gültigkeit. Für die Hin- und Rückreaktion der Sorption soll gelten:



mit K_d = Adsorptionskoeffizient (in L/kg); c = Konzentration des Adsorptivs in Lösung; n^σ = adsorbierte Menge; k^* = Massentransferkoeffizient (in 1/min)

Dabei beschreibt der Massentransferkoeffizient k^* den Transport des Adsorptivs zu den Sorptionsplätzen (Adsorption) und von diesen zurück in die Lösung (Desorption).

Die zeitliche Änderung der Adsorptivkonzentration in Lösung wird also durch die Kopplung von Adsorption und Desorptionsprozeß beschrieben:

$$\frac{V}{M_{ADS}} \cdot \frac{dc}{dt} = k^* \cdot (n^\sigma - K_d \cdot c) \quad \text{Gleichung 10}$$

mit K_d = Adsorptionskoeffizient (in L/kg); c = Konzentration des Adsorptivs in Lösung; n^σ = adsorbierte Menge; k^* = Massentransferkoeffizient (in 1/min); V = Volumen der Lösungsphase; M_{ADS} = Masse des Adsorbents

Im Gleichgewicht gilt dann die Henry-Gleichung (Gleichung 6)

Die Gesamtmenge Adsorptiv im System ist durch Gleichung 11 gegeben:

$$m_{gesamt} = M_{ADS} \cdot n^\sigma + V \cdot c = V \cdot c_0 \quad \text{Gleichung 11}$$

mit m_{gesamt} = Gesamtmenge des Adsorptivs; M_{ADS} = Masse des Adsorbents; n^σ = adsorbierte Menge; V = Volumen der Lösungsphase; c = Konzentration des Adsorptivs in Lösung; c_0 = Ausgangskonzentration des Adsorptivs in Lösung

Damit lässt sich Gleichung 10 umformen zu:

$$\frac{dc}{dt} = k^* \left[c_0 - \left(1 + \frac{K_a \cdot m}{V} \right) \cdot c \right] \quad \text{Gleichung 12}$$

Integration ergibt:

$$c_t = c_{gl} + (c_0 - c_{gl}) \exp \left[-\left(\frac{k^*}{\psi} \right) \cdot t \right] \quad \text{Gleichung 13}$$

mit c_t = Adsorptivkonzentration in Lösung zum Zeitpunkt t ; c_{gl} = Gleichgewichtskonzentration in Lösung; $\psi = c_{gl}/c_0$

Trägt man nun die gemessene Veränderung der Adsorptivkonzentration in Lösung gegen die Zeit auf, so bleibt bei bekannter Anfangs- und Endkonzentration als einzige Variable der Massentransferkoeffizient k^* . Division von k^* durch ψ liefert dann die Geschwindigkeitskonstante k .

Eine komplexere Beschreibung der Adsorptionskinetik an Organotone liefern Deitsch et al.^[109] Sie verwenden neben einem „Two-Box Model“ ein erweitertes Modell, das nicht nur von zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen, sondern von einer kontinuierlichen Verteilung verschiedener Adsorptionsplätze (und damit Massentransferkoeffizienten) ausgeht. Eine Lösung der aufgestellten Gleichungssysteme muß dann numerisch erfolgen.

2.5 Mikrobiologischer Schadstoffabbau

Das Wachstum von Mikroorganismen ist an das Vorhandensein von Wasser gebunden. Im Wasser gelöste Substanzen, die die Mikroorganismen verwenden, um daraus Zellmaterial aufzubauen und Energie zu gewinnen, werden als Nährstoffe bezeichnet. Welcher Art die Nährstoffe sein müssen und wie die Zusammensetzung einer optimalen Nährlösung ist, hängt von den Ansprüchen des jeweiligen Bakterienstamms ab. Allgemein gilt, daß alle zum Aufbau der Zellsubstanz benötigten Stoffe in einer verwertbaren Form vorhanden sein müssen.^[110]

Mit Ausnahme der C-autotrophen Organismen, die in der Lage sind CO_2 zu reduzieren, beziehen alle Bakterien den Zellkohlenstoff aus organischen Nährstoffen. Letztere dienen in der Regel sowohl als Kohlenstoff- als auch als Energiequelle. Das heißt, ein Teil der Nährstoffe wird zum Aufbau von Zellsubstanz verwendet, während der andere Teil oxidiert und für die Energiegewinnung genutzt wird. Wird der Nährstoff vollständig in mineralische bzw. anorganische Verbindungen überführt, bezeichnet man dies als Mineralisation.^[110]

Unter aeroben Bedingungen (das heißt bei ausreichender Sauerstoffversorgung) können alle biosynthetisch entstandenen Verbindungen auch mikrobiologisch abgebaut werden, also als Kohlenstoffquelle dienen. Einige Organismen sind in der Lage, neben Naturstoffen auch Xenobiotika als Substrate zu nutzen. Durch die Möglichkeit, ein Substrat zu verwerten, das anderen Mikroorganismen nicht als Kohlenstoffquelle dient, erhalten sie einen direkten Vorteil.^[110] Häufig befinden sich die Informationen, die zum Abbau der Xenobiotika notwendig sind (Produktion bestimmter Enzyme, etc.) nicht im Bakterienchromosom selbst, sondern in Plasmiden. Dabei handelt es sich um kleine extrachromosomal DNA-Elemente, die unter optimalen Wachstumsbedingungen entbehrlich sind und nur unter bestimmten Umständen vererbt werden. Das Ablesen dieser extrachromosomalen Information erfolgt häufig erst nach vorangegangener Induktion, die zum Beispiel durch die Anwesenheit bestimmter Xenobiotika erfolgen kann. Dadurch sind einige Bakterien erst nach einer Anlaufzeit in der Lage, Schadstoffe zu verwerten.^[111]

Genauso wie diese Fähigkeit zum Wachstum zum Beispiel auf speziellen Substraten ausgebildet werden kann, kann sie, wenn sie nicht mehr benötigt wird, wieder verloren gehen.^[112]

2.5.1 Wachstum von Bakterien^[110,113]

Zur Messung des Bakterienwachstums können verschiedene Parameter, wie zum Beispiel Zellzahl oder -masse verwendet werden, die an dieser Stelle kurz definiert werden sollen.

Bei der Bestimmung der Bakterienzahl muß differenziert werden zwischen der Bestimmung der Gesamtzellzahl und der Anzahl lebender Zellen. Gesamtzellzahlen werden durch Methoden bestimmt, die Bakterien als Partikel bestimmen (Mikroskopische Auszählung, Coulter Counter, siehe auch Kapitel 3.3.2). Die Lebendzellzahl wird üblicherweise durch die Zahl der Zellen, aus denen unter günstigen Bedingungen Kolonien hervorgehen (Zahl der koloniebildenden Einheiten, KBE) ermittelt. Die Zellzahl bezogen auf ein Einheitsvolumen (Liter oder Milliliter) bezeichnet man als Zellkonzentration.

Zwischen der Zunahme der Zellzahl und der Zellmasse muß kein direkter Zusammenhang bestehen, so kann zunächst nur die Zellmasse anwachsen, ohne daß Zellteilung und damit Zunahme der Zellzahl erfolgt. Daher ist in manchen Fällen auch eine Bestimmung der Zellmasse sinnvoll. Diese kann zum Beispiel direkt durch das Wiegen zentrifugierter Bakterien oder die Bestimmung des Gesamt-Kohlenstoff- und -Stickstoffgehaltes erfolgen. Indirekte Bestimmungsmethoden sind Trübungsmessungen oder die Messung von Stoffwechselgrößen wie Sauerstoffverbrauch oder CO₂-Produktion. Bezieht man die Zellmasse auf ein Einheitsvolumen, so erhält man die Zelldichte.

Weitere Größen zur Beschreibung des Zellwachstums sind das mittlere Zellvolumen, also das durchschnittliche Volumen einer Zelle, und das Biovolumen, das als Produkt des mittleren Zellvolumens und der Zellkonzentration erhalten wird.^[114]

Abbildung 7 zeigt schematisch das Bakterienwachstum einer statischen Kultur. Als statisch wird eine Kultur bezeichnet, wenn während des Wachstums der Zellen weder Nährstoffe zu, noch Stoffwechselprodukte abgeführt werden. Die in einem solchen „geschlossenen“ System erhaltene Wachstumskurve lässt sich in vier Phasen unterteilen.

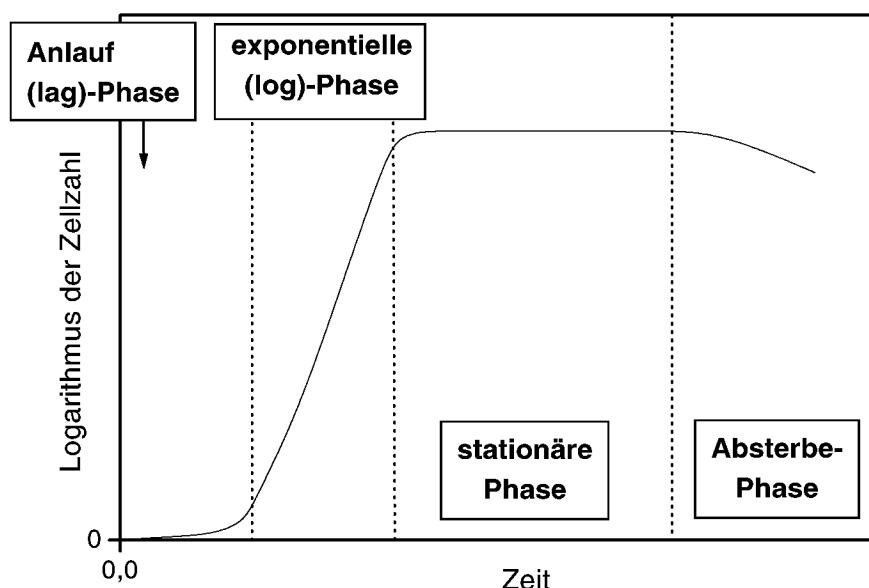


Abbildung 7: Schematische Wachstumskurve einer statischen Bakterienkultur

Phase I, die **Anlauf- oder lag-Phase**, umfasst das Zeitintervall zwischen Animpfen (Zugabe der Bakterien zu der Substratlösung) bis zum Erreichen der maximalen Teilungsrate. Die Dauer dieser Phase ist unter anderem abhängig vom Alter der eingesetzten Vorkultur (der Kultur aus der die Bakterien zum Animpfen entnommen wurden) und der Eignung der neuen Nährlösung. Eine Veränderung der Kohlenstoffquelle kann die Anlaufphase verlängern, wenn für die Metabolisierung des neuen Substrates Enzyme benötigt werden, die in der Vorkultur nicht gebraucht und daher nicht gebildet wurden.

Phase II, die **exponentielle oder logarithmische Wachstumsphase**, ist durch eine konstante, minimale Generationszeit geprägt. Die Zellen vermehren sich durch Zweitteilung, das heißt gemäß $2^0 \rightarrow 2^1 \rightarrow 2^2 \rightarrow 2^3 \rightarrow \dots \rightarrow 2^n$, was eine exponentielle Erhöhung der Zellzahl zur Folge hat. Die Wachstumsrate wird in der Regel aus dieser Phase bestimmt.

In der **stationären Phase** wachsen die Zellen nicht mehr. Abnehmende Substratkonzentration führt zu einer Verringerung der Wachstumsrate, was zu einem allmählichen Übergang aus der exponentiellen in die stationäre Phase führt. Außer der Begrenzung der Substratmenge können auch andere Faktoren, wie Ansammlung toxischer Metabolite, Sauerstoffunversorgung, etc. das Wachstum verlangsamen und damit die stationäre Phase einleiten. In dieser Phase können die Bakterien lange Zeit lebensfähig bleiben, sofern sie aus Speicherstoffen weiter die zur Zellerhaltung notwendige Energie gewinnen können.

Ursachen, die die **Absterbephase** in normalen Nährösungen einleiten, sind bislang wenig untersucht. Die Lebendzellzahl kann in dieser Phase exponentiell abnehmen, bei manchen Zellen wird Autolyse (Selbstauflösung) beobachtet.

Das Zellwachstum, das heißt die Wachstumsrate und der Zuwachs, ist abhängig von der Art des Substrates. Betrachtet man zum Beispiel den Zuwachs bezogen auf die Menge Substratkohlenstoff, so bleibt dieser Wert bei einem nicht-toxischen Substrat konstant: Zunehmende Kohlenstoffmenge führt auch zu steigendem Zellzuwachs. Bei toxischen Substraten nimmt das Verhältnis Zuwachs/Substratkohlenstoff oberhalb hemmender Substrat-Konzentrationen ab.

2.5.2 Aerober Abbau von Chloraromaten

Chloraromaten können von einigen Organismen abgebaut werden. Dabei kann generell zwischen aerobem und anaerobem Abbau unterschieden werden.^[115] Bei aeroben Abbauern dient der im Wasser gelöste Luftsauerstoff als Elektronenakzeptor, bei Anaerobiern werden Elektronen zum Beispiel auf Nitrat oder Sulfat übertragen.

Der postulierte Mechanismus des aeroben Abbaus von Chloraromaten ist relativ ähnlich dem des aeroben Abbaus unsubstituierter Aromaten:

Durch Addition von Sauerstoff an den aromatischen Ring gelangt man zu Dihydro-dihydroxyaromaten, die durch Dehydrogenase zu Brenzkatecholen umgesetzt werden. Nach einer Spaltung des aromatischen Rings, gewöhnlich in *ortho*-Position, kann spontane Dehalogenierung erfolgen,^[110,116] die Abspaltung des Chlorsubstituenten kann allerdings auch direkt vom aromatischen Kern erfolgen.^[115]

Abbildung 8 zeigt einen von Hale beschriebenen Abbauweg für 2,4-Dichlorphenol.^[116] Als wichtiges Zwischenprodukt tritt das Oxoacidat auf, nachdem auch diese Abbausequenz benannt ist (3-Oxoacidat-Weg). Dieser Metabolit kann weiter zum Succinat umgesetzt werden und damit direkt in den Zitronensäurezyklus eingehen.

Ralstonia eutropha JMP 134-1, der für den DCP-Abbau in dieser Arbeit eingesetzte Organismus, gehört zu den Bakterienstämmen, die in der Lage sind, DCP ohne Co-Substrat vollständig zu mineralisieren. Es sind also keine weiteren Kohlenstoffquellen notwendig, die Energie für den Chlorphenolabbau liefern.

Inwieweit der für DCP vorgeschlagene Mechanismus auf den MCB-Abbauweg von *Rhodococcus B 528* übertragbar ist, muß noch untersucht werden. Es ist jedoch davon auszugehen, daß die elementaren Schritte analog verlaufen werden.

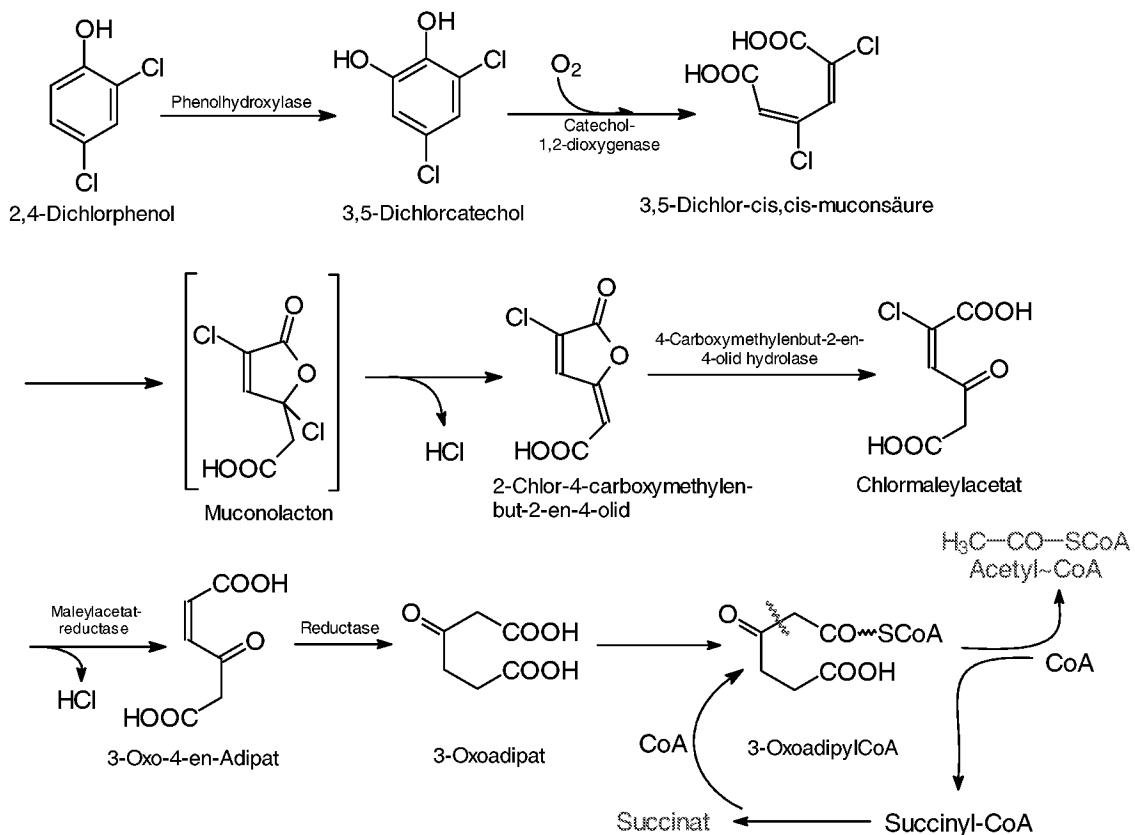


Abbildung 8: Von Hale^[116] postulierter Abbauweg für 2,4-Dichlorphenol

3. Experimenteller Teil

Im Folgenden werden Materialien und Methoden für die rein physikochemischen Experimente beschrieben und anschließend die Organismen und die Vorgehensweise bei den mikrobiologischen Versuchen behandelt.

3.1 Materialien

Als Adsorbentien wurden mit verschiedenen kationischen Tensiden modifizierte Tonminerale verwendet. Die Adsorptionsexperimente wurden mit 2,4-Dichlorphenol und Monochlorbenzol durchgeführt.

3.1.1 Adsorbentien

Für die Modifizierung wurde in allen Fällen ein Ca-Bentonit, Herkunft: Bayern (Firma Süd-Chemie AG, München) eingesetzt, der vor der Behandlung mit Tensiden in einen homoionischen Na-Montmorillonit überführt wurde.

3.1.1.1 Aufarbeitung und Charakterisierung des Tonminerals

Der Natrium-Ioneneintausch und die Reinigung des Ca-Bentonits wurden in fünf Schritten durchgeführt:

Entfernung von organischem Material

100 g des Rohtons wurden in 4,5 Litern Oxidationslösung, die aus 1,125 Litern H₂O₂ (30 %) und 3,375 Litern 0,5 N Natrium-Acetatlösung bestand, suspendiert. Die Suspension wurde auf 70°C erhitzt, 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und dann bei 3000 U/min für ca. 1 h zentrifugiert. Anschließend wurde sie zweimal mit je zwei Litern 0,5 N NaCl-Lösung gewaschen und erneut zentrifugiert.

Austausch der Zwischenschichtkationen gegen Natrium-Ionen

Für den quantitativen Eintausch von Natrium-Ionen wurde das Tonmineral fünfmal einen Tag lang mit einem Liter 1 N NaCl-Lösung gerührt, bei 3000 U/min für ca. 1,5 h zentrifugiert und erneut in einem Liter 1 N NaCl-Lösung aufgeschlämmt. Anschließend wurde es nach demselben Prinzip dreimal mit je einem Liter Millipore-Wasser gewaschen. Nach jedem Waschgang erfolgte Zentrifugation. Da der Ton gegen Ende der Prozedur bereits peptisiert blieb, mußte die Zentrifugationsdauer auf 2,5 h erhöht werden.

Entfernung der Teilchen > 2 µm

Zur Sedimentation grobkörniger Anteile wurde der Ton in 10 Litern Millipore-Wasser in einem Standzylinder dispergiert. Ein Teilchen mit einem Durchmesser von 2 µm sedimentiert näherungsweise 10 cm in 8 Stunden. Bei einer Gesamthöhe des Standzyliners von 60 cm sollten sich damit nach 48 Stunden nur noch die Partikelfraktion < 2 µm im Überstand befinden. Dieser Überstand wurde ohne Aufwirbeln des Bodensatzes abgehebert.

Entfernung überschüssiger Natrium- und Chloridionen mittels Dialyse

Für die Dialyse wurde die abgeheberte Suspension in Dialyseschläuche (SERVA 44146, Servapore dialysis tubing, Durchmesser 28 nm), die ca. 30 Minuten in Millipore-Wasser vorgequollen waren, gefüllt. Diese Schläuche wurden in Standzylinder, die mit etwa 10 Litern Millipore-Wasser gefüllt waren, gehängt. Über einen Zeitraum von etwa drei Wochen wurde das Wasser täglich gewechselt, die Dialyseschläuche vorsichtig geschüttelt und die Leitfähigkeit kontrolliert. Bei einer Endleitfähigkeit von 4-5 µS/cm im umgebenden Medium und etwa 20 µS/cm in der Suspension in den Schläuchen wurde die Dialyse beendet.

Trocknung des Na-Montmorillonits

Die Suspension aus den Dialyseschläuchen wurde zentrifugiert und der Bodensatz gefriergetrocknet. Für den weiteren Einsatz wurde der gefriergetrocknete Feststoff zu einem feinen Pulver gemörsernt.

In Tabelle 1 sind einige wichtige Daten zur Charakterisierung des Na-Montmorillonits zusammengefaßt.

Die **Bestimmung der Kationenaustauschkapazität** wurde durch den Austausch der Natrium-Ionen gegen einen Überschuß Dodecyltrimethylammonium-Ionen bestimmt. Dazu wurde zu einer Montmorillonit-Suspension, die bereits über Nacht in Millipore-Wasser gequollen war, eine Dodecyltrimethylammoniumbromid-Menge gegeben, die etwa der zweifachen theoretisch erwarteten Austauschkapazität (100 meq/100 g) entsprach. Nach vier Tagen wurde die Suspension zentrifugiert und der Überstand mittels Ionenchromatographie analysiert. Dabei wurden die Ionen Na⁺, K⁺, Ca²⁺ und Mg²⁺ analysiert. Die Summe der gemessenen Ionenkonzentrationen ergab die Gesamtio-

nenaustauschkapazität, wobei der Na-Gehalt in allen Fällen über 98% der Gesamtionenaustauschkapazität ausmachte. Die CEC wurde für drei verschiedene Aufbereitungsschichten bestimmt, die für die anschließende Modifizierung eingesetzt wurden. Abhängig vom eingesetzten Ca-Bentonit, der als Naturstoff gewissen Schwankungen unterliegen kann, unterschieden sich diese drei Chargen hinsichtlich der Kationenaustauschkapazität. Bei Angabe des Modifizierungsgrades wurde dementsprechend die Kationenaustauschkapazität des jeweils eingesetzten Na-Montmorillonits verwendet.

Tabelle 1: Daten zur Charakterisierung des Na-Montmorillonits

Herkunft	Deutschland (Bayern)
Lieferant	Süd-Chemie
Molmasse (in g/mol)^[117]	720
theoretische Fläche (in m²/g)^[117]	765
theoret. Schichtabstand (in nm)^[31]	0,94
Fläche einer Formeleinheit (FE) (in nm²)^[31]	0,2475
mittlere Schichtladung/FE^[31]	0,32
TOC-Gehalt (in %)	0,195
Kationenaustauschkapazität (in meq/100 g) der verwendeten Chargen	92, 95 und 106

3.1.1.2 Herstellung und Charakterisierung der Organotone

Für die Modifizierung des Na-Montmorillonit wurden die in Tabelle 2 aufgelisteten quartären Alkylammoniumverbindungen verwendet.

Die Modifizierung erfolgte auf unterschiedliche Arten:

Modifizierung mit einem Tensidüberschuß (bez. auf die CEC)^[42]

10 g Na-Montmorillonit wurden in vier Litern Millipore-Wasser unter Rühren 24 h gequollen. Eine Tensidmenge, die in etwa der 1,5 fachen CEC des jeweiligen Tonminerals entsprach, wurde in einem Liter Millipore-Wasser gelöst und zu der Suspension gegeben. Anschließend wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgte Sedimentation über Nacht. Der klare Überstand wurde abgesaugt und ein weiteres Mal durch 3 Liter Millipore-Wasser und einen Liter Tensidlösung ersetzt. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Vorgangs wurde der Überstand dreimal durch Millipore-Wasser ersetzt. Es folgte Zentrifugation bei 12000 U/min für ca. 30 min und Gefriertrocknung. Zur Entfernung des überschüssigen Tensids wurde der Organoton in eine Soxhlet-Apparatur überführt, wo er mindestens 24 h mit einer Mischung aus 20 Volumenprozent

Wasser und 80 Volumenprozent n-Butanol extrahiert wurde. Nach Ende der Extraktion wurde der Feststoff direkt in der Soxhlethülse ein zweites Mal gefriergetrocknet. Für die Weiterverwendung wurde der Organoton fein gemörsernt.

Tabelle 2: Eingesetzte Kationentenside für die Modifizierung von Na-Montmorillonit

Tensidtyp	Lieferant	Molmasse (in g/mol)	Reinheit	Abkürzung
Dodecyltrimethyl- ammoniumbromid	Fluka	308,4	≥ 98 %	C ₁₂
Octadecyltrimethyl- ammoniumbromid	Fluka	391,9	≥ 97 %	C ₁₈
Didodecyldimethyl- ammoniumbromid	Fluka	462,6	≥ 98 %	2C ₁₂
Diocetadecyldimethyl- ammoniumbromid	Sigma	631,0	n. b.	2C ₁₈

Modifizierung mit einer Tensidmenge unterhalb der CEC

Hierzu wurden 10 g Na-Montmorillonit in zwei Litern Millipore-Wasser 24 h unter Rühren vorgequollen. Die Tensidmenge wurde entsprechend des gewünschten Modifizierungsgrades (gelöst in 0,5 Liter Millipore-Wasser) zugefügt und das Rühren für weitere 12 h fortgesetzt. Nach Zentrifugation bei 12000 U/min für 30 min wurde der Überstand durch Millipore-Wasser ersetzt. Dieser Waschvorgang wurde dreimal wiederholt, anschließend erfolgte Gefriergetrocknung des Rückstandes. Vor Verwendung wurde der Feststoff fein gemörsernt.

Der Extraktionsschritt konnte bei dieser Methode entfallen, da kein Überschuß Tensid zugegeben wurde.

Modifizierung von 2C₁₈-35-MM für mikrobiologische Experimente nach [44,53]

Es wurden 10 g Na-Montmorillonit in vier Litern Millipore-Wasser 24 h unter Rühren vorgequollen. Anschließend wurde das 2C₁₈-Bromid, das in 100 mL Ethanol vorgelöst wurde, mit 900 mL Millipore-Wasser zugegeben und weitere 12 h gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert, einmal mit 2,5 Litern Millipore-Wasser und zweimal mit einer Mischung aus Medium 461 und Brunner Medium (insgesamt 2 Liter) gewaschen. Es folgte Gefriergetrocknung. Der Feststoff wurde vor dem Einsatz fein gemörsernt.

Das Vorlösen des 2C₁₈-Bromid in Ethanol ist aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit notwendig.^[118] Andernfalls erhält man (da der Schritt der Butanol-Extraktion entfällt) ein Gemisch aus Organoton und nicht gelöstem 2C₁₈-Bromid. Der Waschvorgang wurde mit den später verwendeten Mineralmedien durchgeführt um Tenside, die möglicher-

weise durch Kationen des Mineralmediums verdrängt werden können, bereits bei der Herstellung des Adsorbens zu entfernen.

Die eingesetzten Organotone und ihre Charakteristika sind in Tabelle 3 zusammenge stellt. Der jeweilige Belegungsgrad wurde aus dem TOC-Gehalt und der CEC des ein gesetzten Na-Montmorillonits bestimmt.

Tabelle 3: Zusammenstellung der für die Adsorptionsexperimente eingesetzten Organotone mit ihren charakteristischen Eigenschaften

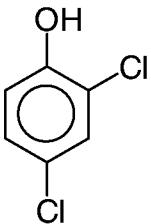
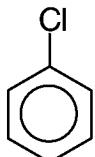
Tensid	Modifi zierungs art	Belegungs grad (in % der CEC)	Feststoff-TOC (in %)	Molmenge Tensid (in mmol/g)	Abkürzung des Organotons
C₁₂	1	89	15,2	0,84	C ₁₂ -89-MM
C₁₂	2	47	8	0,44	C ₁₂ -47-MM
C₁₈	1	67	17,8	0,71	C ₁₈ -67-MM
2C₁₂	1	67	22,1	0,71	2C ₁₂ -67-MM
2C₁₂	2	39	11,8	0,38	2C ₁₂ -39-MM
2C₁₈	1	50	22,8	0,47	2C ₁₈ -50-MM
2C₁₈	3	35	14,6	0,32	2C ₁₈ -35-MM

Die Unterschiede in den Belegungsgraden der nach Methode 1 modifizierten Montmorillonite können auf das Adsorptionsverhalten der Tenside zurückgeführt werden (im Fall von 2C₁₈-50-MM auf die geringe Löslichkeit). Durch die Waschprozesse und die Extraktion in Methode 1 desorbiert vermutlich der Überschuß Tensid, der nicht durch Ionenaustausch gebunden ist, so daß der erhaltene Modifizierungsgrad nicht 100% der CEC, sondern vielmehr 100% der SAC entspricht (vergleiche auch Kapitel 2.1.2.1).

3.1.2 Schadstoffe

In den Adsorptionsexperimenten wurden die Schadstoffe 2,4-Dichlorphenol und Monochlorbenzol miteinander verglichen. Diese Substanzen wurden auch als Substrate für die mikrobiologischen Experimente verwendet. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der Chloraromaten aufgelistet.

Tabelle 4: Spezifikation der verwendeten Chloraromaten^[119]

Schadstoff	2,4-Dichlorphenol	Monochlorbenzol
Lieferant	Merck-Schuchardt	Merck-Schuchardt
Strukturformel		
Molmasse (in g/mol)	163,00	112,56
Reinheit	> 98%	> 99,5%
Löslichkeit (in g/L)	4,4 (20-25°C)	0,46 (20-30°C)
Dichte (in g/cm³)	1,38	1,11
pK _a	7,85	-
λ _{max} (in nm)	283,0	262,5

3.2 Physikochemische Methoden

Die Adsorptionsisothermen wurden zum Teil in Reinstwasser und zum Teil in dem für die mikrobiologischen Versuche relevanten Mineralmedium (Zusammensetzung vergleiche Tabelle 6) aufgenommen. Da letzteres einen höheren pH-Wert und eine höhere Ionenstärke als das Reinstwasser besitzt, wurden Adsorptionsisothermen in Reinstwasser und Mineralmedium aufgenommen und verglichen. Es stellte sich heraus, daß im Falle von MCB die Verwendung von Mineralmedium das Adsorptionsverhalten nicht verändert. Für DCP gilt dies näherungsweise in einem Konzentrationsbereich bis etwa 0,5 mmol/L (der Bereich, in dem alle mikrobiologischen Untersuchungen stattfanden). Bei Vergleichen der DCP- und der MCB-Adsorption wurden in der Regel Isothermen verglichen, die auch in denselben Medien erstellt wurden. Bei Konzentrationen unterhalb 0,5 mmol/L DCP können jedoch auch Messungen in Reinstwasser mit Messungen in Mineralmedium verglichen werden. Eine ausführlichere Diskussion dieses Punktes befindet sich im Anhang (Abbildungen A-1 bis A-3).

3.2.1 Bestimmung der Ad- und Desorptionsisothermen von 2,4-Dichlorphenol

Die Ad- und Desorptionsisothermen von DCP wurden nach dem Batchverfahren erstellt. Dazu wurde aus einer Stammsuspension je 1 mL Schichtsilikatsuspension in einem 16ml Polyallomer-Zentrifugenröhren (Herolab) vorgelegt, zu der dann 9 mL DCP-Lösung entsprechender Konzentration gegeben wurden. Die gewünschten DCP-Konzentrationen wurden aus Stammlösungen (je nach betrachtetem Konzentrationsbereich zwischen 0,44 und 4 g/L) hergestellt. Die Suspensionsendkonzentration betrug (wenn nicht anders angegeben) 1 g/L. Für die Sorptionsexperimente an Gemischen aus Aquifermaterial und Organoton wurde das Aquifermaterial trocken eingewogen (Suspensionsendkonzentration: 200 g/L) und der entsprechende Anteil Organoton-Suspension zugesetzt. In beiden Fällen wurden die Proben anschließend 24 h bei 15 U/min im „Über-Kopf“-Schüttler durchmischt, dann bei 20000 U/min zentrifugiert und der Überstand UV-Vis spektroskopisch vermessen. Aus der Differenz der bestimmten Gleichgewichtskonzentration und der bekannten Ausgangskonzentration wurde die adsorbierte Menge berechnet.

Für die Bestimmung der Desorption wurde nach Durchführung der Adsorption (wie bereits beschrieben) ein definiertes Volumen aus dem Überstand entnommen und durch reines Lösungsmittel (Wasser oder Mineralmedium) ersetzt. Anschließend wurden die Proben erneut für 24 h bei 15 U/min im „Über-Kopf“-Schüttler durchmischt, dann bei 20000 U/min zentrifugiert und der Überstand UV-Vis spektroskopisch vermessen. Dieser Vorgang wurde für jede Probe mehrmals wiederholt.

Die Berechnung der desorbierteren Menge erfolgt mittels der vor der Verdünnung gemessenen Gleichgewichtskonzentration. Durch den bekannten Verdünnungsgrad konnte die (bei irreversibler Sorption) nach Verdünnung erwartete Gleichgewichtskonzentration bestimmt werden. Die Differenz aus tatsächlich nach Verdünnung gemessener und erwarteter Gleichgewichtskonzentration entsprach der desorbierteren Menge. Mit Hilfe der vor der Verdünnung adsorbierten Menge, ließ sich damit auch die im neuen Gleichgewicht adsorbierte Menge berechnen.

Zu jeder Probe wurde ein Blindwert erstellt, bei diesem wurde anstelle der Tonmineralsuspension das entsprechende Lösungsmittel (Wasser bzw. Mineralmedium) vorgelegt. Die Proben und die Blindwerte wurden über die gesamte Messung gleich behandelt. Aus den Blindwerten wurde für jede Meßreihe eine eigene Kalibrationsgerade erstellt. Zur Überprüfung der Meßreihen untereinander wurden die Steigungen der Kalibrationsgerade auf einer Kontrollkarte eingetragen. Abweichungen der Geradensteigung wurden überprüft und entsprechende Fehler behoben. Messungen, bei denen die Geradensteigung nicht im Fehlerbereich der Kontrollkarte lag, wurden verworfen. Der Fehler der Geradensteigungen untereinander betrug bei Messungen in Reinstwasser und in Mineralmedium $\pm 6\%$. Die Fehler innerhalb einer Meßreihe waren deutlich ge-

riger: die Regression der Kalibrationsgeraden betrug immer mindestens 0,98, die Abweichungen der Adsorptionsmessungen etwa 3%.

Die verwendeten Suspensionen wurden immer mindestens über Nacht vorgequollen und anschließend wenige Minuten ultraschallbehandelt. Sowohl die Stammlösungen als auch die Suspensionen konnten bei Aufbewahrung im Kühlschrank über mehrere Wochen hinweg verwendet werden.

Wurden Messungen in Mineralmedien und nicht in Reinstwasser durchgeführt, so wurden auch nur Stammlösungen und -suspensionen verwendet, die mit dem jeweiligen Medium angesetzt worden waren.

3.2.2 Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Monochlorbenzol

Die für die Experimente verwendeten MCB-Lösungen wurden immer frisch hergestellt. Dazu wurde in einem Eichkolben Millipore-Wasser bzw. Mineralmedium vorgelegt, so daß der Kolben zu über 90% gefüllt war. Das entsprechende MCB-Volumen wurde dann mit Hilfe einer Hamilton-Spritze in die wäßrige Phase eingespritzt. Zur Lösung des MCB wurden die Kolben mehrfach geschüttelt und dreimal für je 5 Minuten ultraschallbehandelt. Nach Abkühlung wurden die Lösungen dann bis zur Eichmarke aufgefüllt und direkt verwendet.

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurde die Organoton-Suspension (Suspensionsendkonzentration: 1 g/L) in 10 mL Glasvials (Flasche R10, klar/HS-CP, 46·22,5 mm) vorgelegt und MCB-Lösung zugegeben. Das Flüssigkeitsvolumen betrug immer 50% des Gesamtvolumens (in diesem Fall 5 mL). Für die Experimente mit Aquifermaterial wurde dieses trocken eingewogen (Suspensionsendkonzentration: 200 g/L) und anschließend Suspension und MCB-Lösung zugefügt. Die so vorbereiteten Proben wurden sofort mit Bördelkappen (Stahl, magnetisch mit Loch, Ø 6 mm, Dichtscheibe Silikon/PTFE 3 mm) verschlossen und 24 h geschüttelt. Es folgte die Analyse der MCB-Konzentration mittels Headspace-GC.

Auch bei diesen Untersuchungen wurde zu jeder Probe ein Blindwert erstellt. Aus den Blindwerten einer Meßreihe wurde eine Kalibrationsgerade erstellt und so die MCB-Konzentration in den Proben bestimmt. Die Kontrolle der Meßreihen untereinander erfolgte in der für DCP bereits beschriebenen Weise. Die Abweichungen der Steigungen der Kalibrationsgeraden untereinander lagen im Bereich $\pm 10\%$, verwendet wurden Kalibrationsgeraden mit einer Regression von mindestens 0,99. Der Fehler bei den Adsorptionsmessungen lag bei etwa $\pm 2\%$.

3.2.3 Konzentrationsbestimmung der Schadstoffe

Die Konzentrationsbestimmung von DCP erfolgte in den rein physikochemischen Experimenten mittels UV-Vis Spektroskopie. In Gegenwart von Mikroorganismen eignet sich

diese Methode nur bedingt, da auch nach Zentrifugation oder Filtration Bruchstücke aus dem Zellinneren von abgestorbenen Bakterien in der zu messenden Lösung vorhanden sind. Diese absorbieren im selben Wellenlängenbereich wie die Chloraromaten. Mit zunehmender Versuchsdauer verstärkt sich dieser Effekt so stark, daß DCP-Konzentrationen unterhalb von 10 mg/L nicht mehr erfaßt werden können. Aus diesem Grund wurde in Experimenten, in denen Bakterien zugegen waren, die DCP-Konzentration mittels HPLC analysiert. Dies bot zusätzlich die Möglichkeit, das Auftreten von Metaboliten zu überprüfen. Die genauen Angaben zur Methodik finden sich in [120].

3.2.3.1 UV-Derivativspektroskopie

Die UV-Vis Spektroskopie bietet die Möglichkeit, Konzentrationen von lichtabsorbierenden Substanzen in Lösung zu bestimmen. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorption wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:[100]

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d_L$$

Gleichung 14

mit ε = molarer Extinktionskoeffizient (in m^2/mol), c = Konzentration der gelösten Komponente (in mol/m^3),
 d_L = Dicke der durchstrahlten Probe (in m)

In Organoton-Suspensionen können die Schichtsilikate unter Umständen bis zur Separation der Schichten aufgequollen sein. Bei jeder Beanspruchung (Zentrifugation, Filtration) schert man immer kleinere Teilchen von den Schichten ab, so daß lichtstreuende Teilchen unvermeidlich sind. Dieser Streulichtanteil stört den linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorption und muß daher korrigiert werden. Eine Möglichkeit bietet die Bildung der 2. Ableitung der gemessenen Absorptionsspektren (Derivativspektroskopie).[121,122] Diese Differentiation kann mit Hilfe der Auswerte-Software der meisten UV-Vis Photometer durchgeführt werden. Sie führt dazu, daß der durch die Streuung verursachte Untergrund eliminiert wird. Da die Absorption durch Streuung zu kleinen Wellenlängen hin stetig zunimmt, die Streulichtkurve jedoch kaum gekrümmmt ist, wird dieser Anteil durch die zweifache Differentiation vernachlässigbar klein.[123] Für die quantitative Auswertung wird der Abstand zwischen benachbartem Maximum und Minimum bei einer für die gemessene Verbindung spezifischen Wellenlänge verwendet. Dieser ist direkt proportional zur Konzentration der Substanz in Lösung.

In dieser Arbeit wurden alle photometrischen Messungen und ihre Ableitung mit einem Uvikon 920 der Firma Kontron durchgeführt.

3.2.3.2 Headspace-GC

Bei der Headspace-GC Messung wird aus dem Gasraum einer Probe ein definiertes Volumen entnommen, das dann säulenchromatographisch analysiert wird. Befindet sich die Gasphasenkonzentration der zu bestimmenden Substanz(en) im Gleichgewicht mit den Konzentrationen in Lösung, können mit Hilfe von Referenzmessungen bekannter Konzentration reproduzierbar unbekannte Konzentrationen bestimmt werden. Diese Technik eignet sich besonders für leichtflüchtige Verbindungen und wird häufig für die Untersuchungen wässriger Lösungen eingesetzt, da letztere direkt nicht ohne Beschädigung des GC-Säulenmaterials gemessen werden können. Die Methodenüberprüfung, hinsichtlich eines möglichen Einflusses der festen Phase auf das Gleichgewicht zwischen gasförmiger und gelöster Substanz, ist in Kapitel 4.2 beschrieben.

Die Einzelheiten zu dem verwendeten Gerät und Temperaturprogramm sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Es konnte ein sehr einfaches Temperaturprogramm verwendet werden, da keine Auf trennung von Substanzgemischen erforderlich war.

Tabelle 5: Daten zur Headspace-GC Messung

verwendetes Gerät	Carlo Erba HRGC 5300 Gaschromatograph
Probengeber	Combipal, CTC Analytics
Detektor	FID (Temperatur 230°C)
Brenngemisch	H ₂ /Luft (Druck: H ₂ 50 kPa, synth. Luft 90 kPa)
Trägergas	Helium, Fluß 2 mL/min bei 50°C
Reingung durch Spülung mit	Argon
Standby-Temperatur	50°C
Temperaturprogramm	Standby-Temp.: 3 min Heizrate: 10°C/min bis auf 200°C (15 min)
Injektortemperatur	100°C
Injektormodus	Split (Splitfaktor: 1:100)
GC-Trennsäule	WCOT Fused Silica, CP Sil 8 CB, Länge: 30 m, Ø (innen): 0,32 mm; Ø (außen): 0,45 mm, Filmdicke: 0,25 µm Hersteller: Chrompack International B. V.

Im Regelfall werden die zu messenden Proben vor Entnahme des Gasvolumens auf eine Temperatur oberhalb von 35°C temperiert, um die Empfindlichkeit zu erhöhen. Da für diese Arbeit die adsorbierte MCB-Menge bei Raumtemperatur interessierte, wurde ein kühlbarer Probenhalter und -schüttler installiert, der es ermöglichte, die Proben konstant auf 20°C zu halten.

3.2.4 Kinetikmessungen

Die Kinetikmessungen wurden mit der in Abbildung 9 dargestellten Apparatur bei Raumtemperatur durchgeführt:

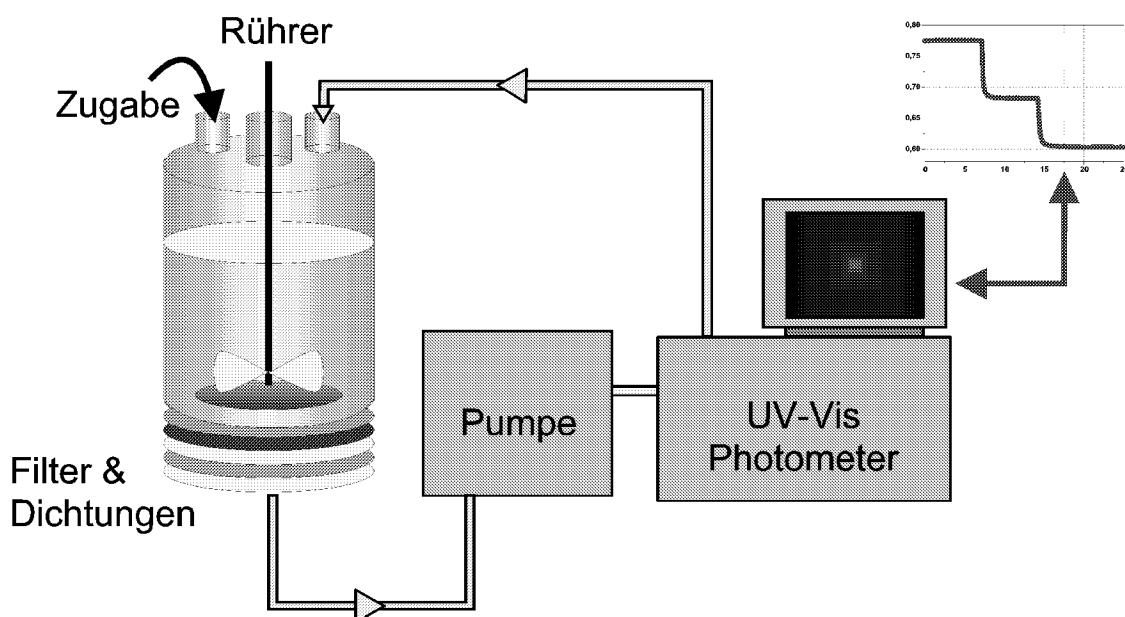


Abbildung 9: Anlage zur Bestimmung der Ad- und Desorptionskinetik von DCP

Die Veränderung der DCP-Konzentration konnte kontinuierlich photometrisch verfolgt werden, indem mittels einer präparativen HPLC-Pumpe (Merck Hitachi L-6250) die filtrierte DCP-Lösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 15 mL/min durch Durchflußküvetten gepumpt wurde. Die gemessene Lösung wurde dann wieder ins System zurückgeführt. Die verwendeten Durchflußküvetten (Firma Kontron) besaßen eine Druckstabilität von bis zu 100 bar. In den Küvetten waren zwei austauschbare Suprasil-Quarzglasscheiben (\varnothing 8 mm, Dicke: 2,5 mm) so gegeneinander geschraubt, daß ein kleiner Hohlraum durch den die Probe gepumpt wurde, entstand. Die Lösung in der Referenzküvette wurde nicht umgepumpt, der Fehler, der dadurch entstand, war jedoch vernachlässigbar.

Der verwendete Glasreaktor war dem Prinzip eines mikrobiologischen Fermenters nachempfunden.^[124] Er besaß im Boden eine kreisförmige Öffnung, die durch eine dagegen geschraubte Stahlplatte verschlossen wurde. In letzterer war ein Abfluß eingearbeitet, der in einem Anschlußstück für HPLC-Schläuche endete. Durch diese wurde die DCP-Lösung ins Photometer gepumpt. Zwischen der Stahlplatte und dem Glasboden des Reaktors befand sich eine Folge von ringförmigen Gummidichtungen (Silikonkautschuk, Dicke: 0,5 mm) und Stahlplatten, sowie ein hydrophilisierter Durapore Membranfilter (Porengröße: 0,22 µm, Ø 90 mm), die dafür dienten, das System abzudichten und alle Partikel vor der Messung zu filtrieren (Anordnung siehe Anhang, Abbildung A-4). Für die Durchmischung im Reaktor wurde im mittleren Schliff durch einen Rührverschluß mit Normschliff (NS29/34) aus glasfaserverstärktem PTFE ein Flügelrührer aus Teflon eingesetzt, der mit einem IKA-Rührmotor (RW 20 DZM) betrieben wurde. Die Rührgeschwindigkeit betrug 300 U/min. Die Zugabe der DCP-Lösung oder der Suspensionen erfolgte über die kleinen Schlifföffnungen im Reaktor.

Bevor die Apparatur zusammengeschraubt wurde, wurde der Teflonfilter mit Millipore-Wasser befeuchtet. Anschließend wurde Millipore-Wasser vorgelegt und in definierten Volumina DCP-Lösung zugegeben, bis die für den Adsorptionsversuch erforderliche Ausgangskonzentration erreicht wurde. Aus den so erhaltenen Daten wurde für jede Messung eine eigene Kalibrationsgerade erstellt. Anschließend erfolgte die Zugabe der Suspension des bereits vorgequollenen Organotons. Dies geschah möglichst rasch, um die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht durch die Zugabedauer zu beeinflussen. Nach jeder Zugabe wurden die Schlifföffnungen wieder durch Stopfen verschlossen.

Die Desorptionsexperimente wurden nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes durchgeführt, indem das vorliegende Gemisch aus gelöstem DCP, adsorbiertem DCP und Organoton mit Millipore-Wasser verdünnt wurde.

3.2.5 Röntgendiffraktometrie

Die Schichtabstände der modifizierten Tonminerale wurden mit einem XRD 3000 θ/θ Röntgendiffraktometer der Firma Seifert bestimmt. Als Strahlung diente die Kupfer-K_α-Linie, die in einer Röntgenröhre mit Kupferanode in Kombination mit einem Nickelfilter erzeugt wurde. Für die Auswertung wurde der d₀₀₁-Reflex verwendet.

Die Schichtabstände der Tonminerale wurden in gequollener Form bestimmt. Dazu wurden die Suspensionen zentrifugiert, der Überstand dekantiert und der Rückstand auf einem Glasobjektträger dünn ausgestrichen. Zur Vermeidung von Austrocknung wurde die feuchte Probe mit einem Mylarfilm vollständig bedeckt.

Zur Bestimmung einer Veränderung der Schichtaufweitung durch Interkalation von DCP oder MCB wurden mehrere Punkte aus den jeweiligen Adsorptionsisothermen ausgewählt, die zugehörigen Proben hergestellt und – wie bereits beschrieben – der Rückstand vermessen. Der Überstand wurde UV-Vis spektroskopisch untersucht.

Die Proben für die Röntgendiffraktometrie von MCB/Organoton-Gemischen wurden in 25 mL Corexglas Zentrifugenrörchen, die mit Teflon-beschichteten Schraubverschlüssen verschlossen werden konnten, angesetzt. Das Füllvolumen betrug in diesen Fällen 10 mL. Sie wurden 24 h (auf dem „Über-Kopf“-Schüttler) geschüttelt und anschließend bei 8000 U/min eine Stunde lang zentrifugiert. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von MCB mußte die Vorbereitung der Proben für die Röntgendiffraktometrie sehr schnell erfolgen. Auch diese Proben wurden (parallel zur röntgenographischen Messung) photometrisch analysiert.

3.3 Organismen und mikrobiologische Methoden

Die Daten zu den eingesetzten Methoden und den verwendeten Mikroorganismen sollen an dieser Stelle nur knapp umrissen werden, da sie zum großen Teil bereits ausführlich in [114,120] beschrieben wurden.

Die in den mikrobiologischen Versuchen eingesetzten Organotone wurden vor der Verwendung bei 121°C in Wasserdampfatmosphäre für 21 Minuten autoklaviert und anschließend in sterilem Medium suspendiert.

DCP wurde aus steril filtrierten Stammlösungen eingesetzt, während die MCB-Lösungen bereits unter sterilen Bedingungen hergestellt wurden.

3.3.1 Organismen und Stammhaltung

Es wurden zwei verschiedene Bakterienstämme eingesetzt: *Ralstonia eutropha JMP 134-1* (vormals *Alcaligenes eutrophus*), zur Verfügung gestellt von Dr. D. Piper (GBF Braunschweig) und *Rhodococcus B528*, ein aus dem Bitterfelder Aquifer vom UFZ Leipzig isolierter und zur Verfügung gestellter Stamm. Beide Stämme wurden in Flüssigkulturen gehalten. Dazu wurden Erlenmeyerkolben (für *Ralstonia eutropha JMP 134-1* mit Schikanen) verwendet, die mit Schraubdeckeln verschlossen werden konnten. Um die Zufuhr ausreichender Mengen Luftsauerstoff zu gewährleisten, wurden maximal 10% des Kolbenvolumens mit Mineralmedium-Bakterien Suspension gefüllt und die Kulturen dauerhaft bei 120 rpm geschüttelt. Als Substrate wurden ausschließlich DCP (*Ralstonia eutropha JMP 134-1*) bzw. MCB (*Rhodococcus B528*) verwendet, um auszuschließen, daß die Bakterien die Fähigkeit zum Wachstum auf dem jeweiligen Chloraromaten verloren. Die Zufuhr von DCP erfolgte über die Gasphase aus einem Glasköcher mit kreisförmiger Öffnung, der am Schraubdeckel der Kolben angebracht war, und mit kristallinem DCP gefüllt war. MCB wurde direkt in gelöster Form zugeführt. Damit keine Limitierung des Zellwachstums durch fehlende Nährstoffe und Spurenelemente auftrat, wurden für die Stammhaltung Mineralmedien verwendet: für *Ralstonia eutropha JMP 134-1* ein Mineral-Medium nach Nagel und Andreesen (DSMZ-Nr. 461), für *Rhodococcus B528* Brunner Medium. Die Medien unterscheiden sich geringfügig in ihrer Zusammensetzung und sind den Ansprüchen der beiden Or-

ganismen angepaßt. Tabelle 6 zeigt beispielhaft die Zusammensetzung des Mineralmediums 461.

Weitere Details zur Stammhaltung von *Ralstonia eutropha JMP 134-1* finden sich bei [114].

Zur Stammhaltung von *Rhodococcus B528* wurden wöchentlich in einem 1 Liter Erlenmeyerkolben 90 mL MCB-Lösung (angesetzt in Brunner Medium, Konzentration etwa 80 mg/L) vorgelegt, die dann mit 10 mL Bakteriensuspension inkuliert wurden.

Tabelle 6: Zusammensetzung des Mineralmediums 461 und der Spurenelementlösung SL 10

Mineralmedium 461		Spurenelementlösung SL 10	
Mediumbestandteile	Menge (in g/L)	Bestandteil	Menge (in g/L)
Na ₂ HPO ₄	1,157	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	1,50
KH ₂ PO ₄	0,25	ZnCl ₂	0,07
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	0,01	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	0,10
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	0,50	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	0,19
MnSO ₄ · H ₂ O	0,01	H ₃ BO ₃	0,006
NH ₄ Cl	0,30	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	0,002
NaCl	0,05	NiCl ₂ · 6 H ₂ O	0,024
		Na ₂ MoO ₄ · 2 H ₂ O	0,036
Spurenelement-lösung SL-10	1,00 ml	HCl (25%; 7,7M)	10,00 ml
Reinstwasser	ad 1 l	Reinstwasser	ad 1 l

3.3.2 Methoden zur Zellzahlbestimmung

In Systemen ohne Organoton wurde die Gesamtkelldichte (oder auch Zellkonzentration in Zelldichte/mL) mit Hilfe des Coulter-Counter (Elzone® 280 PC, Particle Data) bestimmt. Für die Messung taucht eine Anode und ein Meßfinger in ein mit Elektrolytlösung und Bakteriensuspension gefülltes Probengefäß. In dem ebenfalls mit Elektrolytlösung gefüllten Meßfinger befindet sich eine Kathode. Zwischen Anode und Kathode wird Spannung angelegt und über eine kleine Öffnung im Meßfinger, das „Orifice“ ($\varnothing: 18 \mu\text{m}$), ist ein Stromfluß möglich. Bakterien (Partikel), die diese Öffnung passieren, erzeugen eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Anzahl der Signale, die

so erhalten wird, entspricht der Partikelzahl, die Größe der Leitfähigkeitsänderung ist proportional zu dem Volumen des durchtretenden Partikels.

In Systemen, die (Organo)tonpartikel enthalten, ist diese Technik nicht einsetzbar, da Tonpartikel, die in der Größenordnung von Bakterien liegen, ebenfalls das Orifice passieren können und somit das Ergebnis verfälschen. Fehler entstehen auch, wenn die Bakterien zu Klumpen aggregieren, weil dann ein Partikel nicht mehr einer Zelle entspricht.

Als alternative Meßmethode bietet sich in nicht zu konzentrierten Suspensionen die Fluoreszenzmikroskopie an. Diese erlaubt eine Unterscheidung von Bakterien und Tonpartikeln und ist in der Lage, Bakterienaggregate aufzulösen. Als Fluoreszenz-Farbstoff wurde SYTOX Green (Molecular Probes) verwendet. Die Messungen wurden mit einem PC-gekoppelten Nikon ECLIPSE E1000 Fluoreszenzmikroskop durchgeführt.

Details zu den Coulter-Counter Experimenten, zur Färbeprozedur der Bakterien und der Auswertung der gemessenen Daten, finden sich in [114].

3.3.3 Respirometrie

Bei der Respirometrie wird der Sauerstoffverbrauch der Bakterien beim aeroben Abbau von DCP bzw. MCB gemessen. Das bei der Atmung gebildete CO₂ wird absorbiert, der Sauerstoffverbrauch dann als Druckminderung manometrisch erfaßt (Aqualytic Sensomat).

Das Meßsystem besteht aus einem Probengefäß (250 bzw. 500 ml), in dem die Bakteriensuspension mit Substrat und wahlweise Organoton vorgelegt wird. Auf dieses wird ein elektronischer Sensor, der die Innendruckänderung on-line aufzeichnet, aufgeschrabt. Im Probengefäß befindet sich weiterhin ein Köcher, der mit 850 µL 45%iger Kaliumhydroxidlösung gefüllt als CO₂-Absorber dient. Der Start der Datenerfassung und die Datenabfrage wird über eine Infrarotstelle mit Hilfe des Sensomaten durchgeführt. Die Software des Sensomaten ermittelt nach Eingabe der genauen Anfangsparameter (wie zum Beispiel Füllvolumen, Temperatur, etc.) aus der Druckänderung direkt den Sauerstoffverbrauch.

Während des ganzen Versuchs werden die Proben gerührt und im Temperierschrank bei konstanter Temperatur aufbewahrt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Chloraromaten an Organotonen und des Einflusses, den diese Sorptionsprozesse auf gleichzeitig stattfindenden biologischen Abbau besitzen. Die Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Mikrobiologen des Institutes Agrosphäre, Forschungszentrum Jülich, durchgeführt, der Schwerpunkt des hier vorgestellten Teils liegt auf der Untersuchung der physikochemischen Prozesse mit einer anschließenden Betrachtung der Bioverfügbarkeit der adsorbierten Chloraromaten in zwei Modellsystemen. Details zu den mikrobiologischen Untersuchungen finden sich in [114,120].

Im Folgenden wird zunächst das Sorptionsverhalten von DCP an verschiedenen Tensid-modifizierten Schichtsilikaten vorgestellt. Variiert wurden bei der Modifikation der Tonminerale die Tensidart hinsichtlich Alkylkettenlänge und -zahl sowie der Modifizierungsgrad. Der Einfluß, den die Art der Modifizierung auf die DCP-Adsorption ausübt, wird diskutiert. Der Abschnitt schließt mit einer kurzen Betrachtung des Desorptionsverhaltens von DCP.

Es folgt die Untersuchung der MCB-Adsorption an ausgewählten Tensid-modifizierten Tonmineralen. Die Adsorption des hydrophoben, kaum polaren MCB wird mit der Adsorption des polaren (ionisierbaren) DCP verglichen. Dabei werden Hinweise auf unterschiedliche Adsorptionsmechanismen diskutiert. Da für die Erstellung der Adsorptionsisothermen die in diesem Zusammenhang wenig gebräuchliche Headspace-GC-Technik eingesetzt wurde, ist dem Kapitel eine Überprüfung möglicher Fehlerquellen des Verfahrens und ein Vergleich mit einer anderen Meßmethode vorangestellt.

In Kapitel 4.3 wird die Ad- und Desorptionskinetik von DCP exemplarisch an einem Modifizierungstyp (C_{12} -89-MM) vorgestellt. Untersucht wird dabei der Einfluß der DCP-Ausgangskonzentration auf die Sorptionsgeschwindigkeit. Ein Modell, das die Adsorptionskinetik von Naphtalin an Organotone beschreibt, wird für dieses System überprüft.

Der nächste Abschnitt behandelt die Adsorption von DCP und MCB an Gemischen aus Aquifermaterial und Tensid-modifiziertem Tonmineral ($2C_{18}$ -35-MM). Dazu wird das

Aquifermaterial mit unterschiedlichen Mengen Organoton verschnitten und die Änderung des Adsorptionsverhaltens von DCP und MCB verglichen.

Im letzten Kapitel werden Organotone als Adsorbens in mikrobiologischen Systemen eingesetzt. Beobachtet wird dabei der Einfluß des Adsorbens auf den mikrobiellen Schadstoffabbau und die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe. Es werden in diesem Zusammenhang zwei Modellsysteme vorgestellt: System I (bestehend aus *Ralstonia eutropha*, DCP und 2C₁₈-35-MM) dient der Untersuchung grundlegender Prozesse, während bei System II (bestehend aus *Rhodococcus B528*, MCB und 2C₁₈-35-MM) vor allem der mögliche Einsatz des Organotons in einem Sanierungsverfahren im Vordergrund steht.

4.1 Adsorption von 2,4-Dichlorphenol an modifizierten Tonmineralen

Faktoren, die für die Adsorption von DCP eine Rolle spielen, sind unter anderem die Art des Adsorbens, pH-Wert und Ionenstärke. Der pH-Wert liegt bei den in Reinstwasser durchgeführten Experimenten etwa bei 5, das heißt in einem Bereich in dem DCP fast ausschließlich in der Phenolform vorliegt.^[125] In den folgenden Kapiteln wird der Einfluß des Adsorbens untersucht. Dabei stehen die Fragen im Vordergrund, wie sich die Hydrophobizität der Adsorbensoberfläche auf das Sorptionsverhalten auswirkt, und welchen Einfluß die Natur der zur Modifizierung verwendeten Tenside besitzt.

Es werden zunächst einige grundlegende Ergebnisse diskutiert, bevor auf einzelne Isothermenabschnitte bzw. auf ausgewählte Organotone (Kapitel 4.1.3 und 4.1.4) eingegangen wird. Die Effekte, die anhand von Adsorptionsisothermen ausgewählter Organotone behandelt werden, gelten für die Gesamtheit der bestimmten Isothermen. Die Zusammenstellung aller Isothermen (falls nicht in den einzelnen Kapiteln abgebildet) findet sich im Anhang.

4.1.1 Übersicht über die Adsorptionsisothermen

In Abbildung 10a und b sind die Adsorptionsisothermen von DCP an den untersuchten Organotonen und an reinem Na-Montmorillonit dargestellt. Dabei wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit unterschiedliche Skalierungen der Achsen gewählt. Betrachtet man zunächst die Adsorption an den nativen Montmorillonit (Abbildung 10b), so ist sie, verglichen mit den modifizierten Tonmineralen, nur geringfügig.

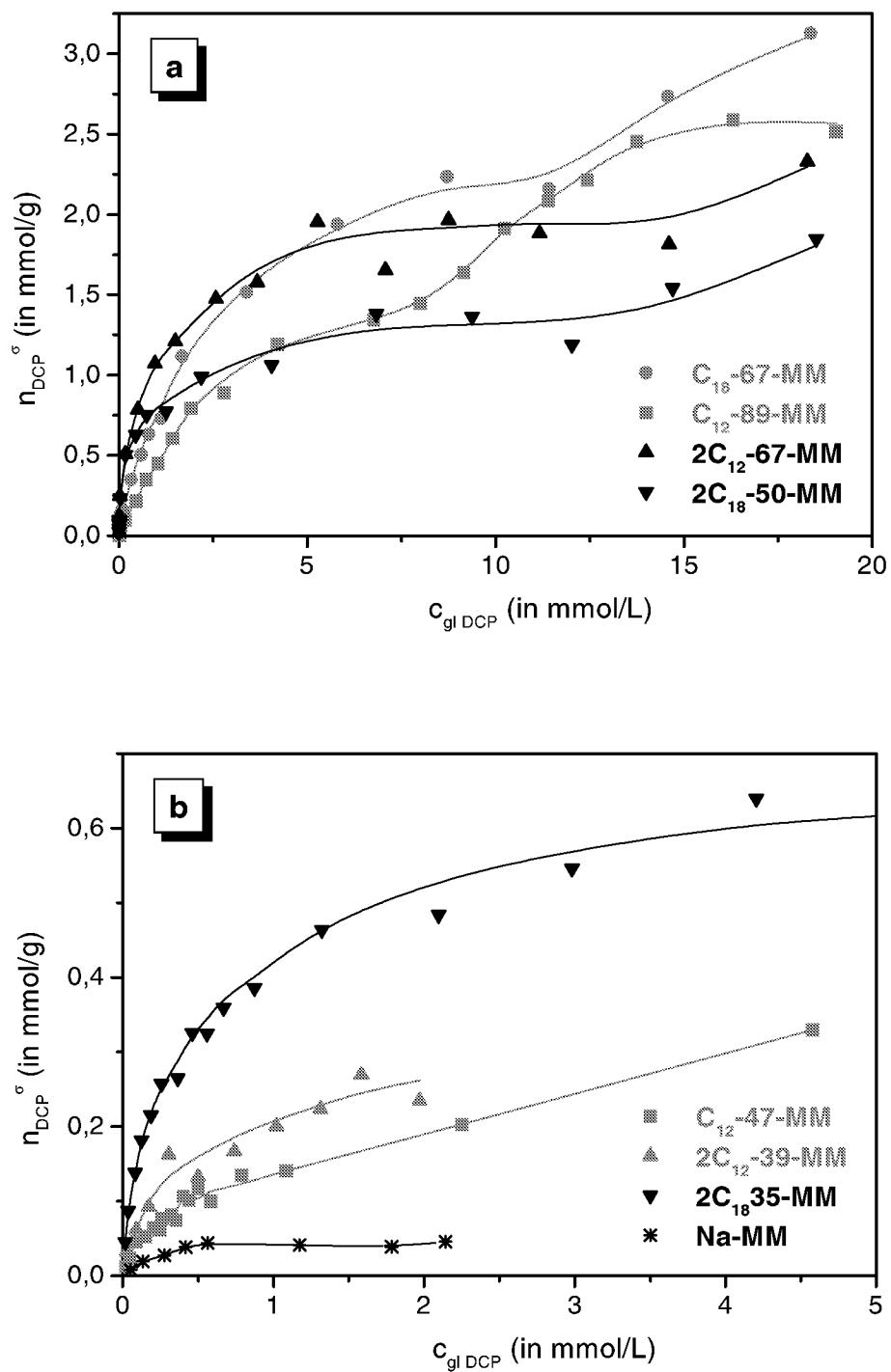


Abbildung 10: Adsorption von DCP an verschiedenen modifizierten Organotonen und an reinen Natrium-Montmorillonit; **a.** Modifizierungsgrad > 50% der CEC; **b.** Modifizierungsgrad < 50% der CEC (unterschiedliche Achsenkalierung!)

Die Adsorption an den Organotonen, die zu weniger als 50% der CEC modifiziert wurden (Abbildung 10b), ist durchgängig geringer als die Adsorption an den Organotonen, die mit den gleichen Tensiden zu einem höheren Prozentsatz belegt sind (Abbildung 10a). Im Anfangsbereich der Isothermen gilt als Faustregel, daß die Adsorption an die hydrophoberen, d.h. an die langketigen, Dialkyltensid-modifizierten oder zu einem hohen Grad modifizierten Schichtsilikate begünstigt ist. Wie aus Abbildung 10a ersichtlich, ändert sich dieses Verhalten jedoch bei zunehmender DCP-Konzentration. Hier zeigen die Monoalkyltensid-modifizierten Schichtsilikate ein höheres Adsorptionsvermögen. Es weist also keines der Adsorbentien über den gesamten Konzentrationsbereich die höchste Adsorptionsaffinität gegenüber DCP auf. So ist zum Beispiel die Adsorptionskapazität von $2C_{18}$ -50-MM bis ~3,5 mmol/L DCP deutlich höher als die von C_{12} -89-MM (Nomenklatur der Organotone, siehe auch Kapitel 3.1.1.2, Tabelle 2). Oberhalb dieser Konzentration ändert sich dies jedoch: die $2C_{18}$ -50-MM Isotherme erreicht ein vorläufiges Plateau, während an C_{12} -89-MM weiter DCP adsorbiert wird.

Für die weitere Diskussion sollen nur die vier in Abbildung 10a dargestellten Isothermen betrachtet werden. Diese verlaufen alle in zwei Stufen, wobei Lage und Ausdehnung des ersten Plateaus von der Art der Hydrophobierung abhängen. Bei den Isothermen der Monoalkyltensid-modifizierten Tonminerale (C_{12} -89-MM, C_{18} -67-MM) ist der Übergang von der ersten zur zweiten Stufe nur durch ein kurzes Plateau unterbrochen. Dahingegen endet die erste Stufe der Isothermen der Dialkyltensid-modifizierten Schichtsilikate ($2C_{12}$ -67-MM, $2C_{18}$ -50-MM) in einem langgestreckten Plateau und der Übergang in eine zweite Stufe ist in dem gemessenen Bereich nur noch andeutungsweise zu erkennen. Stellt man den Adsorptionsisothermen die Änderungen der Schichtabstände gegenüber (Abbildung 11a-d), erkennt man die gegenseitige Beeinflussung von Schichtabstand und adsorbiert DCP-Menge. In allen Fällen ist mit der DCP-Adsorption eine Zunahme des Schichtabstandes verbunden. Das heißt, DCP interkaliert in die Zwischenschichten der Organotone und verursacht dabei eine Aufweitung derselben. In welchen Mengen die Interkalation und damit die DCP-Adsorption erfolgen kann, hängt davon ab, wieviel Platz in den Zwischenschichten verfügbar ist, und in welchem Maß die DCP-Adsorption zu einer Umstrukturierung der Alkylketten und damit zu weiterer Schichtaufweitung führt. Wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 diskutiert, wird die Anordnung der Alkylketten in den Zwischenschichten von der Art des Kationtensides und dem Modifizierungsgrad bestimmt.

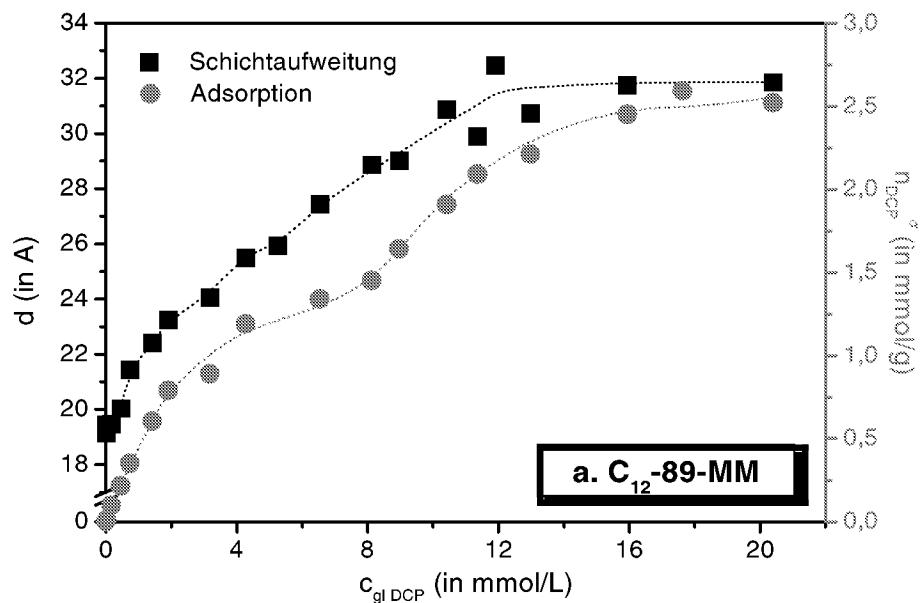


Abbildung 11a: Änderung des Schichtabstandes durch DCP-Adsorption an C₁₂-89-MM verglichen mit der Adsorptionsisothermen von DCP an C₁₂-89-MM

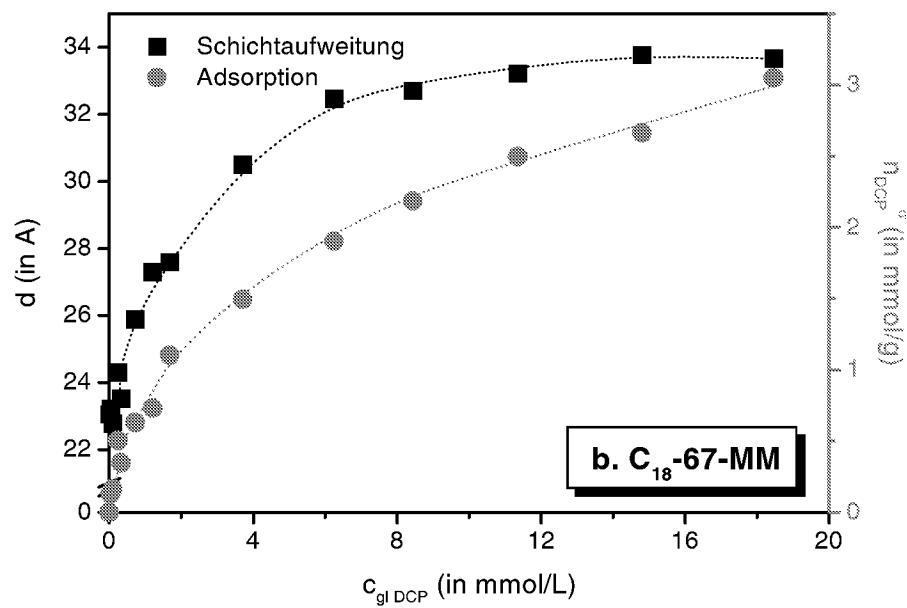


Abbildung 11b: Änderung des Schichtabstandes durch DCP-Adsorption an C₁₈-67-MM verglichen mit der Adsorptionsisothermen von DCP an C₁₈-67-MM

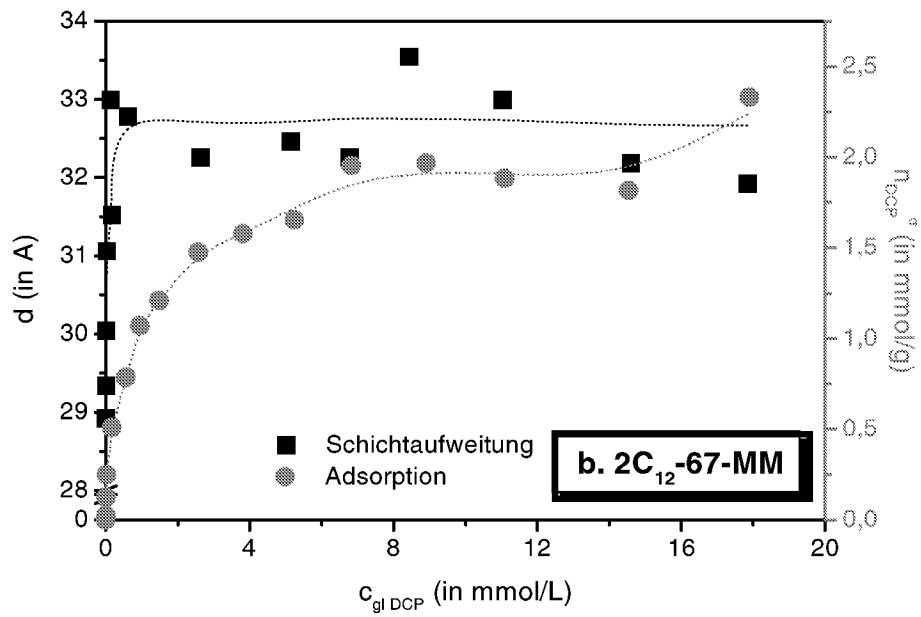


Abbildung 11c: Änderung des Schichtabstandes durch DCP-Adsorption an $2C_{12}\text{-}67\text{-MM}$ verglichen mit der Adsorptionsisothermen von DCP an $2C_{12}\text{-}67\text{-MM}$

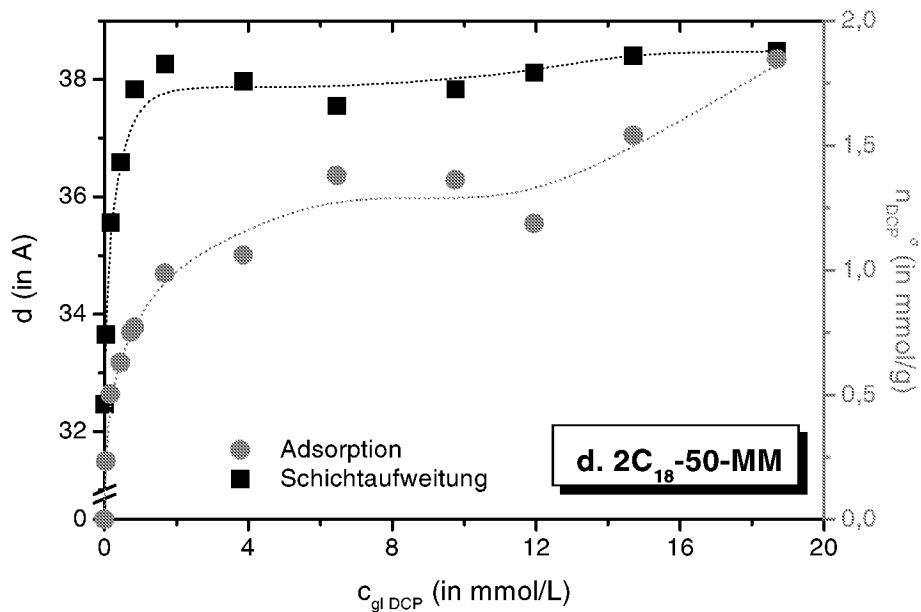


Abbildung 11d: Änderung des Schichtabstandes durch DCP-Adsorption an $2C_{18}\text{-}50\text{-MM}$ verglichen mit der Adsorptionsisothermen von DCP an $2C_{18}\text{-}50\text{-MM}$

Wie groß der Einfluß dieser zwei Faktoren ist, zeigt ein Vergleich der Schichtabstände d_0 (ohne DCP-Adsorption) der vier unterschiedlich modifizierten Organotone (Tabelle 7): Zunehmende Alkylkettenlänge und noch entscheidender zunehmende Alkylkettenzahl erhöht den anfangs gemessenen Schichtabstand. Der Schichtabstand alleine enthält jedoch wenig Information über den für die DCP-Adsorption verfügbaren Raum, aussagekräftiger ist das Zwischenschichtvolumen, das aus dem Schichtabstand berechnet werden kann (Kapitel 2.2, Gleichung 1). Bei Kenntnis des Platzbedarfs der Alkylketten (der ebenfalls berechnet werden kann, Kapitel 2.2, Gleichung 2) kann der verbleibende Raum für die DCP-Adsorption abgeschätzt werden. Die berechneten Daten sind ebenfalls in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Der anfängliche Schichtabstand d_0 und auch das verfügbare Zwischenschichtvolumen sind bei den Dialkyltensid-modifizierten Schichtsilikaten deutlich größer als bei C₁₂-89-MM und C₁₈-67-MM und bieten damit viel und leicht zugänglichen Raum für die DCP-Adsorption. Dies ist neben der Hydrophobizität der Tenside sicherlich ein Grund für die hohe Affinität des DCP gegenüber 2C₁₂-67-MM und 2C₁₈-50-MM in diesem Konzentrationsbereich.

Tabelle 7: DCP-Sorption an Organotone: Schichtabstände ohne und bei maximal bestimmter DCP-Adsorption (d_0 und d_{max}) von C₁₂-89-MM, C₁₈-67-MM, 2C₁₂-67-MM und 2C₁₈-50-MM, sowie die entsprechenden Zwischenschichtvolumina (abzüglich des Volumens der Tensidmoleküle V_{alk})

Organoton	ohne DCP		max. DCP	
	d_0 (Å)	$V_{int}-V_{alk}$ (nm³/FE)	d_{max} (Å)	$V_{int}-V_{alk}$ (nm³/FE)
C₁₂-89-MM	19,6	0,13	31,8	0,43
C₁₈-67-MM	23	0,21	33,7	0,47
2C₁₂-67-MM	29,4	0,32	32,6	0,41
2C₁₈-50-MM	33,8	0,40	38,1	0,54

FE: Formeleinheit (des Montmorillonits)

Das Nachlassen der Adsorptionsaffinität von DCP gegenüber 2C₁₂-67-MM und 2C₁₈-50-MM im Vergleich zu den Monoalkyltensid-modifizierten Schichtsilikaten bei hohen DCP-Konzentrationen, läßt sich anhand der Abbildung 11a-d erklären. Der Schichtabstand der Dialkyltensid-modifizierten Tonminerale erreicht schon bei geringer DCP-Adsorption seinen Maximalwert. Damit verändert sich aber auch das für weitere Adsorption verfügbare Zwischenschichtvolumen nicht mehr. Zusätzliches DCP kann also nur noch durch Verdrängung von Wasser interkaliert werden.^[21,29,31] Anschaulich dargestellt ist dies in den Abbildung 12a bis d, die die Volumenbrüche von DCP, dem Kationtensid und Wasser in den Zwischenschichten bei DCP-Adsorption zeigen.

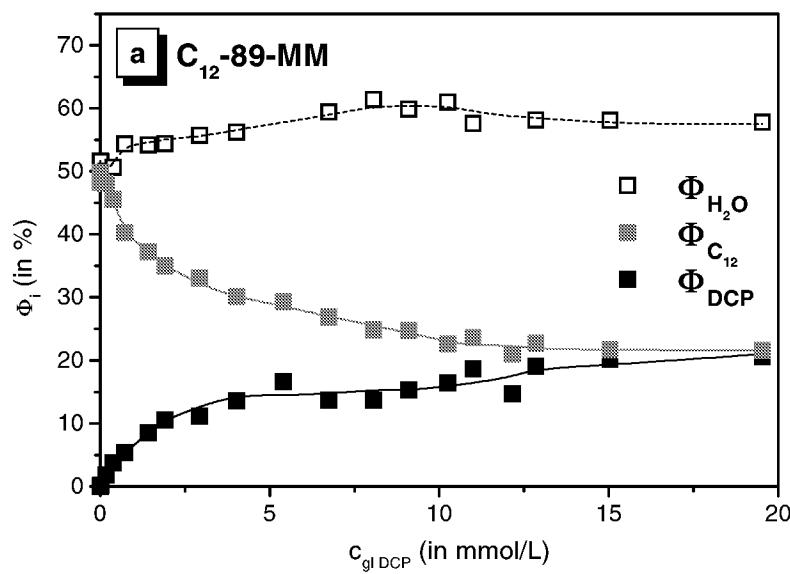


Abbildung 12a: Sorption von DCP an Organoton: Änderung des Wasser-, des Tensid- und des DCP-Volumenbruchs in den Zwischenschichten aufgetragen gegen die DCP-Gleichgewichtskonzentration bei Adsorption an C₁₂-89-MM

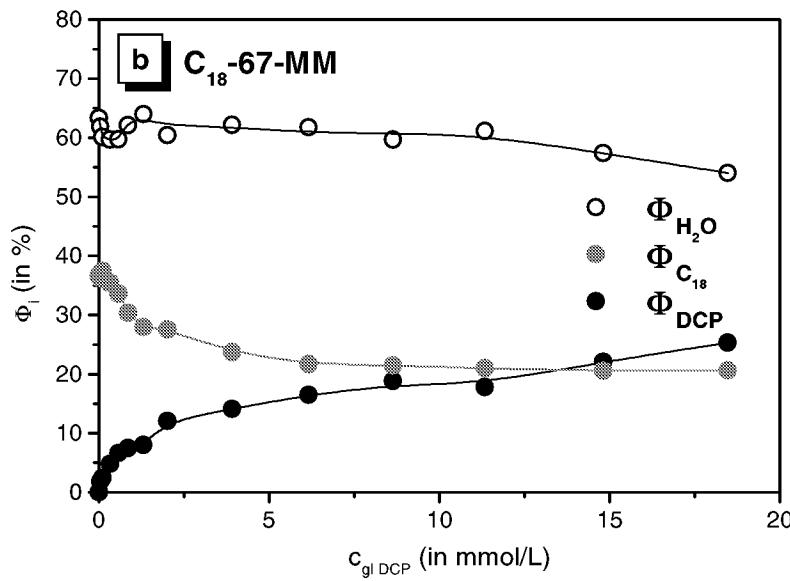


Abbildung 12b: Sorption von DCP an Organoton: Änderung des Wasser-, des Tensid- und des DCP-Volumenbruchs in den Zwischenschichten aufgetragen gegen die DCP-Gleichgewichtskonzentration bei Adsorption an C₁₈-67-MM

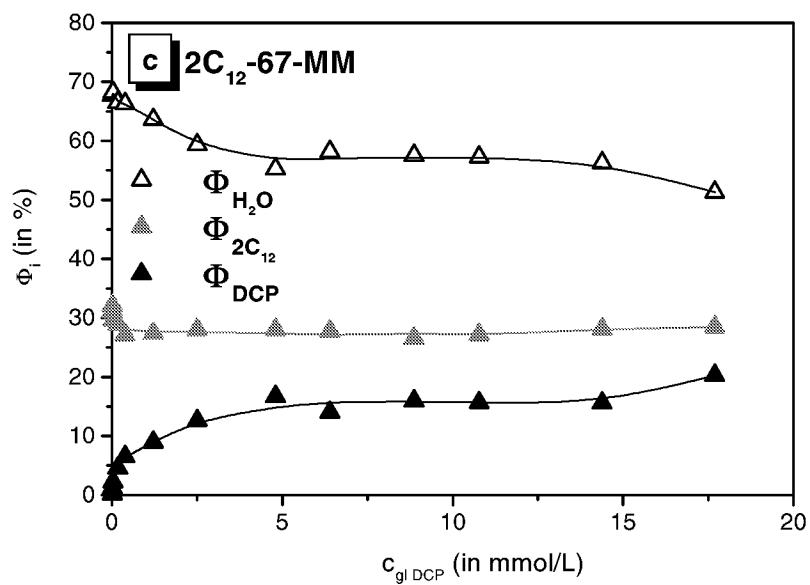


Abbildung 12c: Sorption von DCP an Organoton: Änderung des Wasser-, des Tensid- und des DCP-Volumenbruchs in den Zwischenschichten aufgetragen gegen die DCP-Gleichgewichtskonzentration bei Adsorption an $2C_{12}$ -67-MM

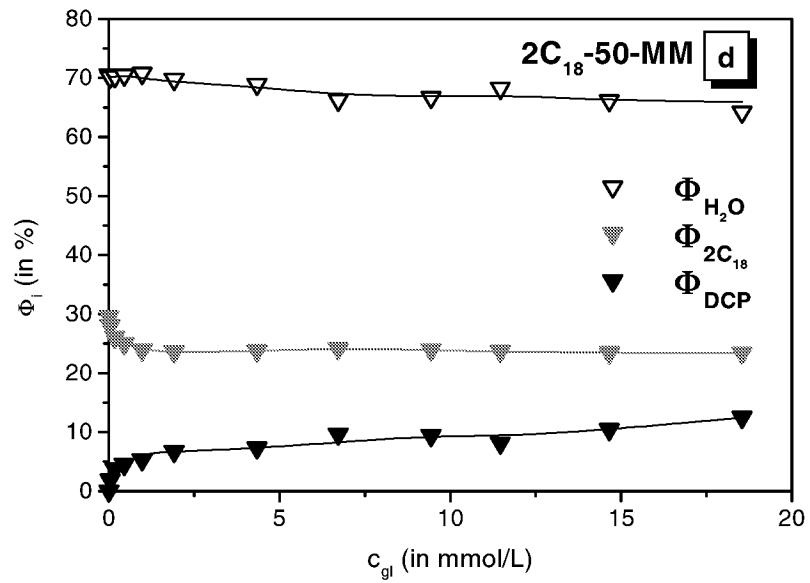


Abbildung 12d: Sorption von DCP an Organoton: Änderung des Wasser-, des Tensid- und des DCP-Volumenbruchs in den Zwischenschichten aufgetragen gegen die DCP-Gleichgewichtskonzentration bei Adsorption an $2C_{18}$ -50-MM

Während der Volumenbruch von DCP mit zunehmender Adsorption an 2C₁₂-67-MM und 2C₁₈-50-MM ansteigt, nimmt der Wasser-Volumenbruch kontinuierlich ab, es findet also ein Austausch von Wasser gegen DCP statt (Abbildung 12c, d). Anders verhält es sich bei den C₁₂- und C₁₈-modifizierten Tonmineralen (Abbildung 11a, b und Abbildung 12a, b): Der Schichtabstand steigt kontinuierlich mit der adsorbierten DCP-Menge um über 10 Å. Damit erhöht sich das verfügbare Zwischenschichtvolumen auf das doppelte bzw. dreifache verglichen mit dem Anfangsvolumen. Während im Anfangsbereich bei C₁₂-89-MM die DCP-Interkalation mit einer Verdrängung von Wasser aus den Zwischenschichten verbunden ist (abnehmender Wasservolumenbruch), wird mit zunehmender DCP-Adsorption der Schichtabstand so groß, daß der Volumenbruch des Wassers ansteigt. Das heißt, es wird mit dem interkalierten DCP auch Wasser in die Zwischenschichten eingelagert. Erreicht der Schichtabstand ein endgültiges Maximum (bei etwa 12 mmol/L DCP) wird wieder Wasser verdrängt, um weiteres DCP aufzunehmen.

Bei C₁₈-67-MM (Abbildung 12b) wird nach anfänglicher Wasserverdrängung nur ein kleines Maximum, das für zusätzliche Wasserinterkalation steht, durchlaufen, anschließend bleibt der Volumenbruch des Wassers bis zur maximalen Schichtaufweitung (bei etwa 8-10 mmol/L DCP) annähernd konstant, um dann abzunehmen. Das trotz der großen Schichtaufweitung nur sehr wenig Wasser interkaliert wird, liegt vermutlich am größeren Eigenplatzbedarf der Alkylketten im Vergleich zu C₁₂-89-MM.

Aufgrund der Schichtaufweitung und wegen dem geringeren Platzbedarf der Monoalkyltenside verglichen mit den Dialkyltensiden erklärt sich also die Zunahme der Adsorptionskapazität bei höheren DCP-Konzentrationen. Betrachtet man jedoch das berechnete Zwischenschichtvolumen bei maximal gemessener Schichtaufweitung, erstaunt dieses Ergebnis hinsichtlich des verfügbaren Raumes bei 2C₁₈-50-MM, der größer ist als bei den Monoalkyltensiden (Tabelle 7). Es ist jedoch anzunehmen, daß die Adsorption nicht nur durch den verfügbaren Raum, sondern auch durch Faktoren, wie der optimalen Zwischenschichtzusammensetzung bestimmt wird. Es wurden in diesem Zusammenhang bereits Untersuchungen zum Phasenverhalten von Wasser, Aromaten und Tensiden durchgeführt^[9,21] und es gibt Hinweise auf die Bildung flüssig-kristalliner Systeme in den Zwischenschichten.^[33] Besitzt eine solche Mischphase bzw. ein flüssig-kristallines System ein energetisches Minimum, so kann die Adsorption auch ohne Belegung sämtlicher Adsorptionsplätze ein Plateau erreichen.

Die Veränderung der Zwischenschichtzusammensetzung durch Adsorption sollte auch eine Umstrukturierung der Alkylketten verursachen, besonders bei der Annahme der Bildung flüssigkristalliner Systeme oder Solvatisierung der adsorbierten Moleküle durch die Alkylketten.^[35] Umgekehrt kann eine veränderte Anordnung der Alkylketten auch neuen Raum für Adsorption schaffen.^[32] Diese Umstrukturierungen können Ursache für den beobachteten stufenförmigen Verlauf der Isothermen sein.

Bei der Interpretation der Daten mit Hilfe der berechneten Zwischenschichtvolumina muß berücksichtigt werden, daß dabei eine gleichmäßige Verteilung der Tenside in den Schichten vorausgesetzt wird. Dies ist tatsächlich nur bei einem sehr hohen Belegungsgrad gesichert. Bei teilweiser Belegung wird von einigen Autoren die Bildung homoionische belegter Schichten angenommen, die statistisch verteilt sind.^[95,96,126] Für die bis 67% modifizierten Schichtsilikate kann davon ausgegangen werden, daß selbst bei einer homoionischen Verteilung der Tenside die berechnete mittlere Schichtzusammensetzung noch Aussagen über Prozesse in den Zwischenschichten zuläßt. Bei dem nur zu 50% belegten 2C₁₈-MM ist jedoch fraglich, inwiefern diese Art der Darstellung auch die Realität wiedergibt.

Die Betrachtung des gesamten Isothermenverlaufes zeigt bereits deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Adsorbentien. Weitere Informationen über das Adsorptionsverhalten lassen sich aus dem Anfangsbereich der Isothermen gewinnen.

4.1.2 Betrachtung des Anfangsbereiches der Isothermen

Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Adsorptionsisothermen bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von 10 mmol/L DCP. In diesem Bereich lassen sich die Isothermen sehr gut mit der Langmuir-Gleichung beschreiben. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren, die DCP- bzw. Chlorphenoladsorption an Organotone untersucht haben.^[26,32,39,127] Die durch die Anpassung erhaltenen Langmuirparameter können in diesen Fällen nicht physikalisch gedeutet werden, da andere Faktoren als das Erreichen einer Monolage den (ersten) Plateauwert bestimmen. Allerdings können gemäß dem Schema zur Klassifikation von Adsorptionsisothermen nach Giles^[101] aus dem Verlauf der Isothermen qualitative Schlüsse auf den Adsorptionsmechanismus gezogen werden. Der L-(bzw. Langmuir-)Typ steht demnach für Adsorptionsprozesse, bei denen mit zunehmender Belegung der Oberfläche die Adsorption weiterer Moleküle erschwert wird.

Bei sehr geringen DCP-Konzentrationen geht die Langmuir-Gleichung in eine lineare Form über.^[3] Aus der Geradensteigung läßt sich die Adsorptionskonstante K_d ermitteln, die ein Maß für die Adsorptionsaffinität in diesem Konzentrationsbereich darstellt. Dividiert man K_d durch den organischen Kohlenstoffanteil des Adsorbens erhält man K_{oc}. Diese Konstante wird häufig beim Vergleich der Adsorption an Bodenkomponenten gewählt, da in letzteren der organische Kohlenstoff meist eine große Rolle für Sorptionsprozesse spielt. In Tabelle 8 sind die so ermittelten Konstanten aufgeführt, für die lineare Anpassung der Isothermen wurden immer mindestens drei Meßwerte verwendet (Anhang, Abbildung A-5).

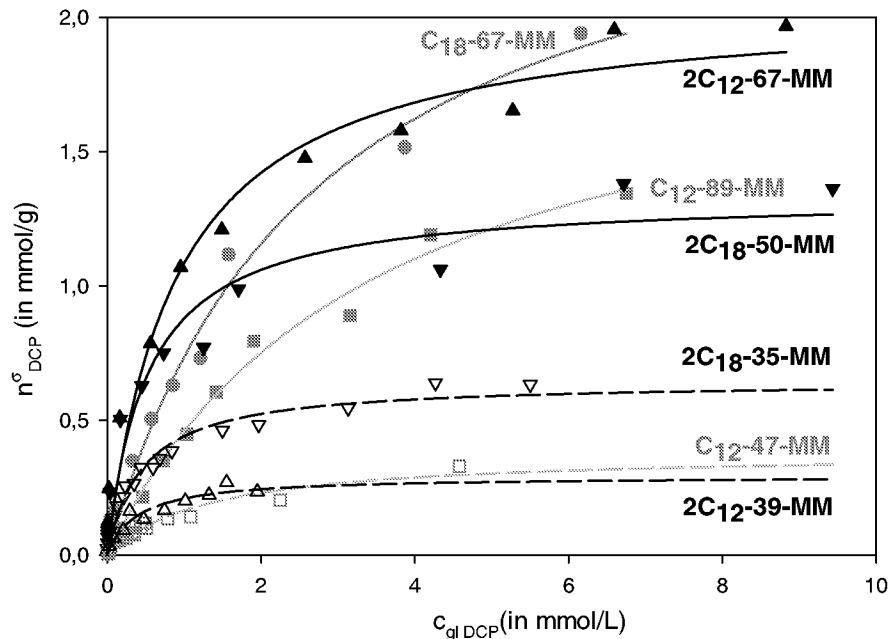


Abbildung 13: Langmuir-Anpassung des Anfangsbereiches der Adsorptionsisothermen von DCP an verschiedenen modifizierte Tonminerale

Tabelle 8: Organischer Kohlenstoffgehalt, sowie K_d und K_{oc} -Werte für die DCP-Adsorption an verschiedene Organotone

Organoton	C-Gehalt f_{oc} (in %)	C_{alk} -Gehalt $f_{OC\ alk}$ (in %)*	K_d (in L/kg)	K_{oc} (in L/kg)**	$\log K_{oc}$
C₁₂-89-MM	15,2	12,1	567,5	3734	3,57
C₁₈-67-MM	17,8	15,2	1185,5	6660	3,82
2C₁₂-67-MM	22,1	20,4	10522,9	47615	4,68
2C₁₈-50-MM	22,8	21,6	6842,9	30013	4,48
C₁₂-47-MM	8	6,4	507,8	6348	3,80
2C₁₂-39-MM	11,8	10,9	484,8	4108	3,61
2C₁₈-35-MM	14,6	13,8	1808,1	12384	4,09

* C_{alk} : nicht Gesamt-Kohlenstoff, sondern Alkylkettenkohlenstoff

**aus f_{oc}

Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde für den Anfangsbereich zunehmende Adsorptionskapazität näherungsweise mit zunehmender Hydrophobizität korreliert. Betrachtet man nun die K_d -Werte in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt f_{OC} (Abbildung 14), so sieht man, daß die Adsorptionskonstante im Bereich von 9-18% organischen Kohlenstoffs nur geringfügig zunimmt. Für die Adsorption an den noch hydrophoberen Dialkyltensid-modifizierten Tonmineralen (22, 23% org. Kohlenstoff) steigt sie jedoch sprunghaft an.

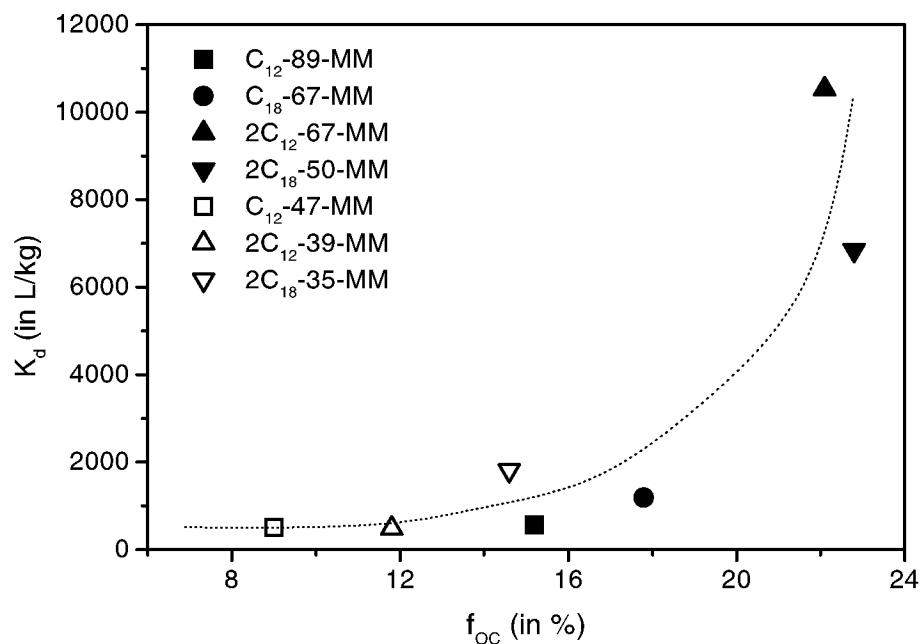


Abbildung 14: Sorption von DCP an verschiedene Organotone: Abhängigkeit der Adsorptionskonstanten K_d vom organischen Kohlenstoffanteil

Bei einem Adsorptionsprozeß, der nur durch die Hydrophobizität des Adsorbens gesteuert wird, wird mit zunehmendem f_{OC} ein linearer Anstieg von K_d erwartet, der dem K_{OC} -Wert entspricht. Ist diese Linearität nicht gegeben, so müssen neben der Hydrophobizität auch andere Faktoren die Adsorption steuern. Es kann sich also nicht um einen reinen Verteilungsprozeß des DCP in der durch die Alkylketten gebildeten organischen Phase handeln. Karickhoff et al schreibt oberhalb eines bestimmten Verhältnisses Tonmineral/organische Bodenbestandteile der Adsorption an dem Schichtsilikat die dominante Rolle zu.^[128] Daß die native Tonmineraloberfläche in diesem Fall eine herausragende Rolle spielt, ist jedoch bei der geringen Adsorptionskapazität des reinen Natrium-Montmorillonits unwahrscheinlich. Weiterhin kann die Natur des organischen Kohlenstoffs, das heißt das Verhältnis polare/unpolare Gruppen und die daraus

resultierenden Anordnungs- und Bindungsmöglichkeiten, die Adsorption beeinflussen.^[105] Das Verhältnis polare/unpolare Gruppen besitzt bei den Kationensiden sicherlich keinen großen Einfluß, die Anordnungsmöglichkeiten der Alkylketten jedoch schon. Diese entscheiden, wie bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert, über den für die Adsorption verfügbaren Zwischenschichtraum. Dieser ist bei 2C₁₂-67-MM und 2C₁₈-50-MM mit Abstand am größten, was die hohe Anfangsaffinität von DCP zu diesen Organotonen erklären kann.

In Tabelle 8 sind neben den K_d -Werten auch die K_{OC} -Werte berechnet. Die Werte liegen zwischen 3730 und 47600 L/kg, entsprechend ergeben sich für $\log K_{OC}$ Werte zwischen 3,57 und 4,68. In der Literatur findet man für die Adsorption an Böden und Sedimenten $\log K_{OC}$ -Werte zwischen 2,2 und 3,9, der Durchschnitt liegt etwa bei 3.^[105,119] Die hier bestimmten Werte liegen also zum Teil über eine Größenordnung über den K_{OC} -Werten in Böden. Das bedeutet, daß DCP durch den organischen Kohlenstoff der Organotone effektiver adsorbiert werden kann, als durch den natürlich im Boden vorkommenden organischen Kohlenstoff. Einen gegenüber der Adsorption in Böden oder Sedimenten erhöhten K_{OC} -Wert bei der Sorption an hydrophobierte Tonminerale wird auch von vielen anderen Autoren beobachtet.^[26,39,53-54,55] Ein Vergleich des K_{OC} -Wertes mit dem Verteilungskoeffizienten $\log P_{Oktanol/Wasser}$, der in der Literatur mit 3,09 angegeben wird, zeigt, daß die Adsorption an die Organotone relativ zur Verteilung des DCP in Oktanol begünstigt ist. Dies erstaunt nicht, da Oktanol deutlich hydrophiler ist, als zum Beispiel C₁₂ oder C₁₈.^[35]

Nicht nur die Menge, sondern auch die Natur des organischen Kohlenstoffes, das heißt in diesem Fall die Art des Tensides, besitzt also beachtliche Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten.

4.1.3 Einfluß des Tensides

Der Einfluß, den die Art des Tensides hat, läßt sich anschaulicher nachvollziehen, wenn die adsorbierte DCP-Menge auf den Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Organotonen bzw. den Kohlenstoffgehalt der Alkylketten der QAV C_{alk}, der für die Adsorption die entscheidende Rolle spielt, normiert wird. Ist die Struktur der Tenside (bzw. der Belegungsgrad) ohne Bedeutung für die Adsorptionskapazität, sollten durch eine Normierung auf den Kohlenstoffgehalt die Isothermen zusammenfallen.

In Abbildung 15 ist der Verlauf von drei Isothermen über den gesamten gemessenen Bereich dargestellt (der Vergleich aller Isothermen findet sich im Anhang, Abbildung A-6a und b). Deutlich ist, daß sich die Isothermen trotz Normierung grundlegend unterscheiden. Bei sehr kleinen DCP-Konzentrationen werden diese Unterschiede durch die bereits in Kapitel 4.1.2 (Tabelle 8) vorgestellten K_{OC} -Werte beschrieben. Diese sind für die Dialkyltensid-modifizierten Tonminerale am größten, was auf die hohe anfängliche Schichtaufweitung dieser Organotone zurückgeführt werden kann. Mit

zunehmender DCP-Konzentration übersteigt die Adsorptionsaffinität von C_{18} -67-MM die der Dialkyltensid-modifizierten Tonminerale. Dieses Verhalten wurde bereits bei den nicht-normierten Isothermen beobachtet, kann jedoch bei dieser Art der Darstellung eindeutig auf die Natur der Tenside zurückgeführt werden. Vergleicht man C_{18} -67-MM zunächst mit $2C_{12}$ -67-MM, das denselben Austauschgrad besitzt, so kann der Volumenbedarf des Dialkyltensids die bei hohen Konzentrationen geringere Adsorptionskapazität von $2C_{12}$ -67-MM erklären. Beide Organotone sind mit der gleichen Anzahl Tensidmoleküle modifiziert, wobei dies bei $2C_{12}$ -67-MM die doppelte Anzahl Alkylketten bedeutet. Die Schichtaufweitung bei hohen DCP-Konzentrationen ist nicht groß genug, um den Volumenbedarf der Alkylketten auszugleichen, damit ist das für die DCP-Adsorption verfügbare Zwischenschichtvolumen geringer als bei C_{18} -67-MM (vergleiche Tabelle 7). Dies trifft jedoch nicht zu, wenn man C_{18} -67-MM mit $2C_{18}$ -50-MM vergleicht. $2C_{18}$ -50-MM besitzt sogar eine noch geringere Affinität gegenüber DCP als der $2C_{12}$ modifizierte Organoton, verfügt aber gemäß der Berechnung aus Tabelle 7 über ein größeres freies Volumen für die DCP-Adsorption als C_{18} -67-MM. Der verfügbare Raum alleine scheint also nicht entscheidend für das Adsorptionsverhalten zu sein. Möglicherweise ist auch die Berechnungsgrundlage, die von einer gleichmäßigen Tensidverteilung ausgeht bei geringeren Modifizierungsgraden nicht mehr korrekt.

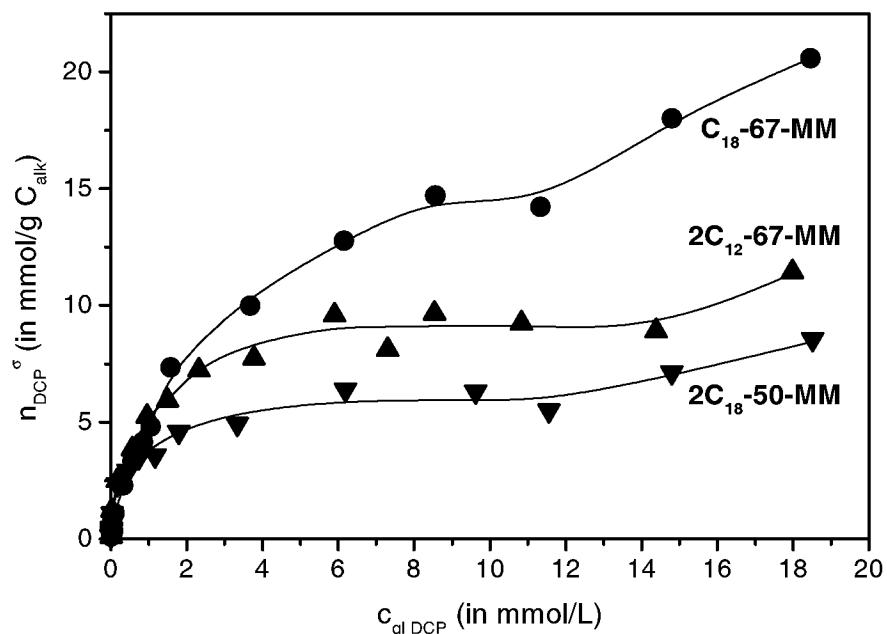


Abbildung 15: Vergleich der DCP-Adsorption an C_{18} -67-MM, $2C_{12}$ -67-MM und $2C_{18}$ -50-MM normiert auf C_{alk} , den Kohlenstoffgehalt der Alkylketten der QAV

Ein weiterer Erklärungsansatz betrifft den Adsorptionsmechanismus von DCP. Sheng et al.^[36,37] postulieren, daß die Adsorption von aromatischen Verbindungen nicht nur durch einen reinen Verteilungsprozeß beschrieben wird, was auch in diesem Fall zu treffen muß, da ansonsten eine lineare Adsorptionsisotherme zu erwarten wäre. Sie beschreiben die Adsorption als Kombination aus Verteilung und Adsorption an definierten Plätzen. Dabei gehen sie von einer Art Solvatisierung der Ammoniumkopfgruppen und der Alkylketten durch die aromatischen Ringsysteme aus, was zu einem Aufrichten bzw. einer Umstrukturierung der Alkylketten führen kann.

Neben diesem Postulat gibt es experimentelle Beobachtungen zur Einlagerung von DCP in Tensiddoppelschichten, in denen die Anlagerung der Hydroxygruppe des Phenols an die Ammoniumkopfgruppen nachgewiesen werden kann.^[129] Ist eine Wechselwirkung der Hydroxygruppe mit der Tensidkopfgruppe auch bei der Interkalation in die Organotonschichten von Bedeutung, so kann dies die bei hohen DCP-Konzentrationen verringerte Adsorptionskapazität der Dialkyltensid-modifizierten Organotone erklären: Bei diesen wird die Ammoniumgruppe durch zwei lange Alkyketten abgeschirmt und ist dadurch weniger gut zugänglich als bei den Monoalkyltensiden.

Ein weiterer Aspekt, der ebenfalls eine Rolle spielt sollte, ist die Zwischenschichtzusammensetzung und die damit verbundene Mischphasenbildung.^[21]

Die DCP-Adsorption kann also als Mechanismus beschrieben werden, der neben der Hydrophobizität des Adsorbens durch die Zugänglichkeit bestimmter Adsorptionsplätze bestimmt wird. Inwieweit diese Zugänglichkeit eine Rolle spielt, läßt sich diskutieren, wenn man Organotone vergleicht, die zu unterschiedlichen Graden durch dasselbe Tensid modifiziert sind, das heißt den Einfluß des Modifizierungsgrades untersucht.

4.1.4 Einfluß des Modifizierungsgrades

Die Auswirkungen des Modifizierungsgrades auf die Adsorption, lassen sich überprüfen, indem die adsorbierte DCP-Menge auf die an dem Tonmineral gebundene Molmenge Tensid normiert wird. Ist die Adsorption von der Anzahl Tensidmoleküle auf der Oberfläche und in den Zwischenschichten der Tonminerale unabhängig, sollten die Isothermen gleicher Modifizierungsart zusammenfallen. In Abbildung 16 sind die Adsorptionsisothermen von DCP an die Monoalkyltenside C₁₂-47-MM und C₁₂-89-MM, sowie die Diakyltenside 2C₁₈-35-MM und 2C₁₈-50-MM dargestellt (der Vergleich aller Isothermen findet sich im Anhang, Abbildung A-7a und b).

Vergleicht man zunächst die mit unterschiedlichen Tensiden modifizierten Organotone, um Auskunft über das Adsorptionsvermögen der eingesetzten Kationentenside zu erhalten, so zeigt sich, daß bezogen auf ein Mol Tensid die Adsorptionskapazität von 2C₁₈ im Durchschnitt höher liegt als die von C₁₂. Betrachtet man also die gleiche Anzahl Tensidmoleküle, wird die Adsorptionskapazität tatsächlich durch die Hydrophobizität bestimmt.

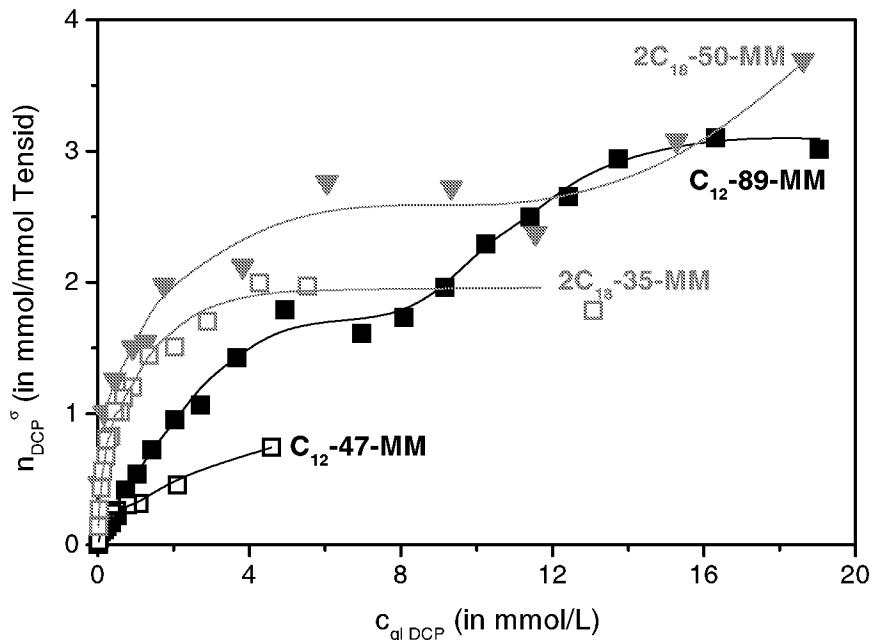


Abbildung 16: Vergleich der Adsorption von DCP an $C_{12}\text{-47-MM}$, $C_{12}\text{-89-MM}$, $2C_{18}\text{-35-MM}$ und $2C_{18}\text{-50-MM}$ normiert auf die Molmenge Tensid pro Gramm Organoton

Bezüglich des Einflusses des Modifizierungsgrades ist die Betrachtung der gleichartig, aber zu verschiedenen Prozentsätzen modifizierten Schichtsilikate aufschlußreicher. Bei sehr kleinen DCP-Konzentrationen verlaufen die gleichartig modifizierten Isothermen näherungsweise deckungsgleich. Mit zunehmender DCP-Konzentration teilt sich jedoch der Verlauf in beiden Fällen: an die höhergradig (mit 89% C_{12} bzw. 50% $2C_{18}$ der CEC) ausgetauschten Schichtsilikate wird vergleichsweise mehr DCP adsorbiert, als an die mit 47% C_{12} und 35% $2C_{18}$ modifizierten Tonminerale. Der Unterschied der Adsorptionskapazität zwischen den gleichartig modifizierten Schichtsilikaten ist einzig auf die unterschiedlichen Modifizierungsgrade zurückzuführen. Wie aber wirken sich diese auf die Anordnung der Alkylketten der QAV aus? Dazu wurden bereits zwei diskutierte Annahmen angesprochen (Kapitel 4.1.1), die an dieser Stelle kurz zusammengefaßt werden sollen.

- Die Tenside können gleichmäßig in den Zwischenschichten verteilt vorliegen, so daß letztere auch gleichmäßig hydrophobiert werden. Aufgrund der hohen Austauschgeschwindigkeit ist dies, wenn bei der Herstellung der Organotone für ausreichende Durchmischung und hohe Dispersion der Partikel gesorgt wird, realistisch.^[58]

- b) Die teilmodifizierten Organotone bestehen aus einer Mischung hoch- und gering (oder gar nicht) modifizierter Schichten, deren Abfolge rein statistisch ist. Dies ist insofern plausibel, als daß in Zwischenschichten, die bereits durch interkalierte Tenside aufgeweitet sind, die weitere Adsorption durch den größeren Schichtabstand und den hydrophoben Anteil der bereits adsorbierten Tenside erleichtert sein sollte. Eine ungleichmäßige Verteilung kann auch die Folge von nicht gleichmäßig verteilten negativen Schichtladungen sein.

Im Fall a) ist die Tensidmenge und damit die Anordnung und die Hydrophobizität in allen Zwischenschichträumen bei gleichem Modifizierungsgrad identisch. Vergleicht man unterschiedliche Modifizierungsgrade, so unterscheiden sich diese durch die unterschiedlichen Tensidmengen in den Zwischenschichten. Dies heißt, abnehmende Modifizierung führt zu abnehmender Tensidkonzentration in den Zwischenschichten, damit geringerer Hydrophobizität, abnehmender Schichtaufweitung und anderer Anordnung der Tenside. Diese Punkte können die verringerte Adsorptionsaffinität von C₁₂-47-MM gegenüber C₁₂-89-MM (bzw. 2C₁₈-35-MM gegenüber 2C₁₈-50-MM) durchaus erklären. Wobei jedoch auch die Frage auftaucht, ob im Falle der Anlagerung des DCP an die Ammoniumkopfgruppen, nicht ein geringerer Modifizierungsgrad auch vorteilhaft sein kann, da die Zugänglichkeit erleichtert wird.

Im Fall b) ist die Zusammensetzung der Zwischenschichträume im Extremfall unabhängig vom Modifizierungsgrad. Denkbar ist zum Beispiel, daß einige Zwischenschichten bis zur SAC des jeweiligen Tensides modifiziert werden und andere gar nicht. Der Belegungsgrad bestimmt dann das Verhältnis modifizierter zu nicht-modifizierten Schichten. Abnehmender Modifizierungsgrad hat damit eine verringerte Anzahl modifizierter Schichten zu Folge. Tensidanordnung, Hydrophobizität und Schichtaufweitung der modifizierten Schichten bleiben unverändert, nur die Zahl der Schichten, in denen Adsorption stattfinden kann sinkt, damit auch die Anzahl definierter Adsorptionsplätze. Auch diese Theorie erklärt die geringere Adsorptionskapazität der weniger hoch modifizierten Tonminerale sehr gut.

Beide Thesen beschreiben die Beobachtungen zufriedenstellend, so daß an dieser Stelle keiner Theorie der Vorzug gegeben werden kann.

4.1.5 Desorption von DCP

Für den Einsatz von Organotonen als Adsorbens in einer reaktiven Wand in Kombination mit Mikroorganismen ist nicht nur die Adsorption von Bedeutung, sondern auch die Desorption. Da die Bakterien durch biologischen Abbau für eine permanente Regeneration des Adsorbens führen sollen, ist es notwendig, daß die adsorbierten Schadstoffe auch wieder freigesetzt werden können bzw. direkt verfügbar sind. Ansonsten ist die Adsorptionskapazität des Adsorbens irgendwann erschöpft.

Abbildung 17 zeigt exemplarisch die Ad- und die Desorptionsisotherme von DCP an C₁₂-89-MM. Beide verlaufen deckungsgleich, es wird keine Hysterese beobachtet. Das bedeutet, daß der Sorptionsprozeß vollständig reversibel ist, also alles adsorbierte DCP auch wieder desorbieren kann. Reversibilität wurde auch bei der Sorption der anderen betrachteten Organotone beobachtet.

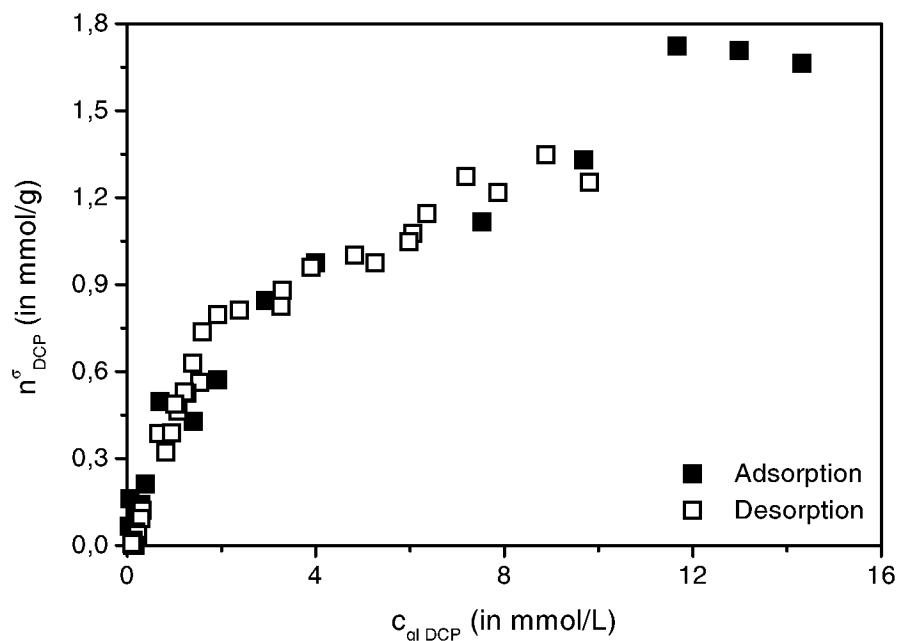


Abbildung 17: Ad- und Desorption von DCP an C₁₂-89-MM

Mögliche Veränderungen des Zustandes der Tensidschicht und damit der Bindung von DCP durch Alterung wurde für die DCP-Adsorption an C₁₂-89-MM untersucht. Auch nach einem Monat war der Sorptionsprozeß im untersuchten Bereich vollständig reversibel. Ob dieses Verhalten auch für Zeiträume von mehreren Monaten oder Jahren gilt, muß noch untersucht werden.

4.2 Adsorption von Monochlorbenzol an modifizierten Tonmineralen

Zur Durchführung der Adsorptionsexperimente der leichtflüchtigen Komponente Monochlorbenzol (MCB) wurde die Headspace-GC Technik eingesetzt. Da diese Technik in der Literatur bisher kaum für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen beschrieben wurde – eines der wenigen Beispiele über die Adsorption von Benzol an Aktivkohle (GAC) findet sich in der Arbeit von Peng et al^[130] – wird die Methode zunächst auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft. Anschließend wird die MCB-Adsorption an zwei verschiedenen modifizierten Tonmineralen vorgestellt und dann mit der Adsorption von Chlorphenol verglichen.

Die Organotone für die Adsorptionsexperimente von MCB, werden nach zwei Kriterien ausgewählt: zum einen handelt es sich um gänzlich verschiedene Modifizierungen, die aber einen ähnlichen Kohlenstoffgehalt aufweisen. Zum anderen sind diese Organotone für die Untersuchungen in Gegenwart von Mikroorganismen vorgesehen.

4.2.1 Die Headspace-GC Technik für die Bestimmung der Monochlorbenzol-Adsorption

Gängige Analysetechniken für wenig wasserlösliche (Chlor-)Aromaten beruhen auf der Extraktion der Aromaten aus der wässrigen Phase mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels^[38,48,53,131] oder auf dem Einsatz von radioaktiv markierten Verbindungen.^[132] Der Vorteil der Headspaceteknik gegenüber diesen Verfahren ist das Entfallen von Aufarbeitungsschritten, wie die Überführung des Aromaten in eine organische Phase oder der Abtrennung der festen Phase vor der Analyse. MCB kann bei der Headspace-Technik direkt aus dem Gefäß, in dem auch der Sorptionsversuch durchgeführt wurde, analysiert werden. Dafür wird aus dem Gasraum des Probengefäßes ein definiertes Volumen entnommen und in den GC eingespritzt. Über das Gleichgewicht zwischen der Konzentration in der Gasphase und in der flüssigen Phase lässt sich die Konzentration in der flüssigen Phase ermitteln. Die adsorbierte Menge errechnet sich dann wie gehabt.

4.2.1.1 Einfluß der festen Phase auf das Gleichgewicht zwischen gelöstem und gasförmigem Monochlorbenzol

Die Zugabe einer festen Phase verändert sowohl das Volumen des Gasraumes, als auch das der flüssigen Phase. Dies kann sich zum Beispiel auf die Partialdrücke in der Gasphase und damit auf die gemessene Gasphasenkonzentration, verglichen mit einem System ohne feste Phase, auswirken. Ein weiterer denkbarer Einfluß der festen Phase ist eine Veränderung der Oberflächenspannung, die ebenfalls die Gasphasen-

konzentration beeinflussen kann. Da für die Messungen als Referenz immer die Gasphasenkonzentration in einem System ohne feste Phase bestimmt wurde und aus der Differenz dieser Konzentration und der im Adsorptionsexperiment gemessenen Konzentration auf die adsorbierte Menge geschlossen wurde, mußte überprüft werden, ob die Zugabe der festen Phase einzig auf Adsorptionsprozesse zurückzuführen ist. Es wurden daher Experimente mit unterschiedlichen Mengen inerter fester Phase durchgeführt. Als feste Phasen wurden Glaskugeln (3 mm), und um verschiedene Korngrößen zu vergleichen, Silika (Silika - TECO-SIL™ -50+100, Durchmesser etwa 0,15 mm) verwendet. Das Volumen der zugegebenen festen Phasen wurde variiert, das Volumen der flüssigen Phase konstant gehalten, so daß das Volumen der Gasphase von der zugegebenen Feststoffmenge abhing (genaue Angaben finden sich im Anhang, Tabelle A-2).

Die erhaltenen Gasphasenkonzentrationen unterschieden sich in einem weiten Konzentrationsbereich nur geringfügig. Um diesen geringfügigen Unterschied zu quantifizieren, wurden aus jeder Meßreihe eine Kalibrationsgerade erstellt und die erhaltenen Geradensteigungen mit den aus Messungen ohne Festphasenanteil verglichen (Abbildungen siehe Anhang, Abbildungen A-8 und A-9).

Es zeigte sich, daß die gemessenen Unterschiede im Bereich der Meßungenauigkeit lagen. Da auch kein Trend, etwa gemäß „zunehmender Feststoffanteil führt zu zu-/abnehmender MCB-Gasphasenkonzentration“, erkennbar war, wurde davon ausgegangen, daß bis zu einem Volumenanteil von ~10% die feste Phase in diesem System keinen meßbaren Einfluß auf die Gasphasenkonzentration besitzt.

4.2.1.2 Überprüfung der Richtigkeit der Headspace-GC Messungen durch Vergleich mit UV-Vis Messungen

Eine zweite Methode, in diesem Fall UV-Vis Spektroskopie, wurde herangezogen, um die Ergebnisse der Headspaceteknik zu überprüfen. Wie Abbildung 18 zeigt, verlaufen die mittels UV-Vis Messung und die mit der Headspace Technik erstellten Adsorptionsisothermen an 2C₁₈-35-MM identisch.

Die Messung der MCB-Gasphasenkonzentration liefert also verlässliche Daten, um daraus die MCB-Konzentration in flüssiger Phase und damit auch die adsorbierte MCB-Menge zu bestimmen. Je nach Zielsetzung können beide Methoden verwendet werden: Zur Bestimmung von Isothermen unter verschiedenen Bedingungen die Headspace-Technik, zur Kontrolle der adsorbierten Mengen bei der Erfassung von röntgenographischen Daten UV-Vis Messungen.

Ein entscheidender Vorteil der Headspaceteknik gegenüber den UV-Vis Messungen ist die Möglichkeit, einen automatischen Probengeber zu verwenden. Dadurch wird der personelle Zeitaufwand für die einzelnen Messungen stark reduziert.

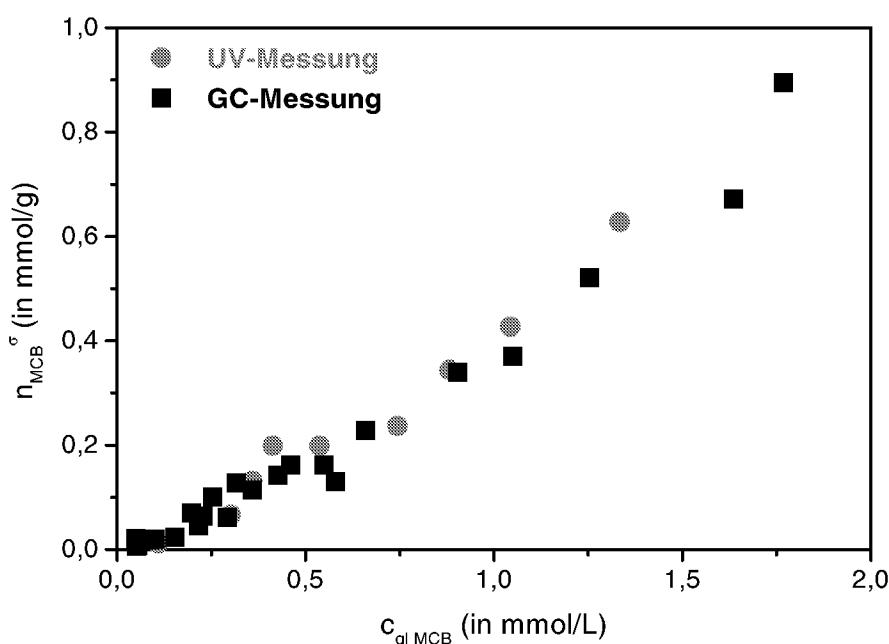


Abbildung 18: Adsorption von MCB an 2C₁₈-35-MM; Bestimmung der adsorbierten MCB-Menge mittels UV-Vis Spektroskopie und mittels GC-Headspace-Technik

4.2.2 Adsorption von Monochlorbenzol an einem Mono- und einem Dialkyltensid-modifizierten Organoton

In Abbildung 19 ist die Adsorption von MCB an C₁₂-89-MM und 2C₁₈-35-MM der Adsorption an reinem Natrium-Montmorillonit gegenübergestellt. Im Vergleich zu den hydrophobierten Tonmineralen ist die Adsorption an dem reinen Natrium-Montmorillonit vernachlässigbar. Die Isothermen an den Organotonen verlaufen im Anfangsbereich linear, bei höheren Konzentrationen krümmen sie sich konkav. Dies entspricht gemäß dem Schema von Giles^[101] dem Verlauf einer Isotherme des S1-Typs. Der S-Typ beschreibt einen kooperativen Adsorptionsmechanismus: Bei diesem wird durch bereits adsorbierte Moleküle die weitere Adsorption erleichtert. Als mechanistische Erklärung für die mit zunehmender adsorbiert MCB-Menge begünstigte Adsorption werden für ähnliche Systeme verschiedene Aspekte diskutiert. Wie bereits bei der Interpretation der DCP-Adsorption angeführt, gilt auch für MCB das Postulat, daß die Aromaten die Ammoniumkopfgruppen bzw. die Alkylketten der Kationentenside solvatisieren und dadurch eine Umstrukturierung der Alkylketten bewirken, die eine weitere Adsorption erleichtert.^[37,38] Darüber hinaus wird dieses kooperative Verhalten auch bei der Anreicherung von Chlorbenzol in Hexan in einem Hexan/Wasser-Gemisch beobachtet, was ein Hinweis darauf ist, daß auch die veränderte Phasenzusammensetzung (und nicht nur

die Umstrukturierung der Alkylketten diesen Einfluß besitzen kann. Jaynes und Vance^[35] führen den mit zunehmender Menge des adsorbierten Schadstoffes erhöhten Kohlenstoffgehalt der organischen Phase/hydrophoben Oberfläche an. Da die Adsorption sehr hydrophober Verbindungen, zu denen auch MCB zählt, stark abhängig vom organischen Kohlenstoffgehalt ist, kann eine Zunahme desselben weitere Adsorption fördern.

Vergleicht man die Adsorptionskapazität der beiden Organotone, so weist der Dialkyl-modifizierte Montmorillonit über den ganzen gemessenen Bereich eine höhere Affinität gegenüber MCB auf. Dies läßt sich nicht allein durch den organischen Kohlenstoffgehalt und die damit verbundene Hydrophobizität erklären, da dieser in beiden Organotone sehr ähnlich ist: $f_{OC}(C_{12}-89-MM) = 15,2\%$ und $f_{OC}(2C_{18}-35-MM) = 14,6\%$. Bestätigt wird dies durch die Normierung der adsorbierten MCB-Menge auf den organischen Kohlenstoff (siehe Anhang, Abbildung A-10). Auch da liegt die Adsorptionskapazität von $2C_{18}-35-MM$ deutlich über der von $C_{12}-89-MM$. Analog verhält es sich bei Normierung der adsorbierten MCB-Menge auf die Molmenge Tensid (siehe Anhang, Abbildung A-11).

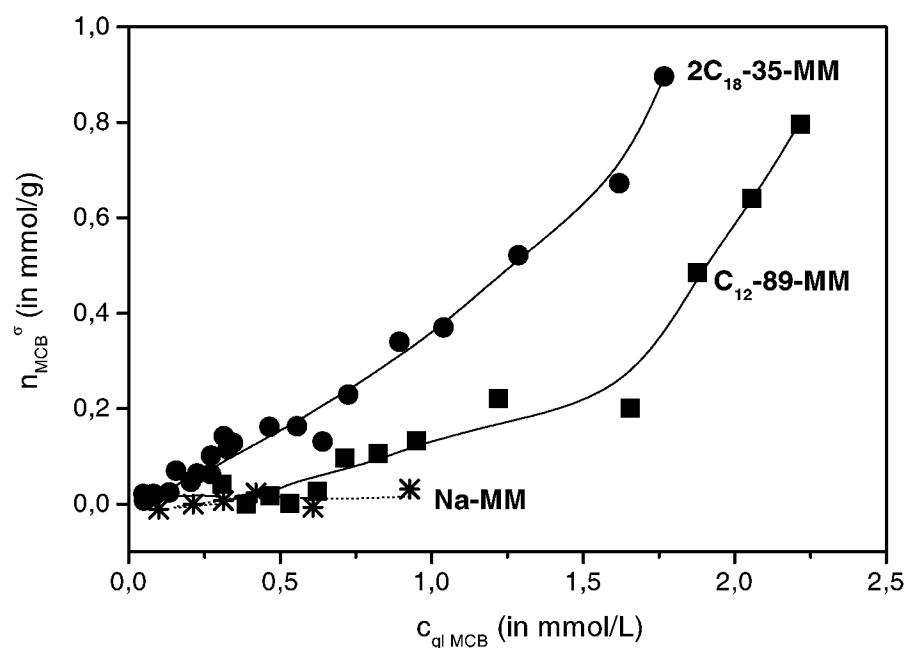


Abbildung 19: Adsorption von MCB an $C_{12}-89-MM$, $2C_{18}-35-MM$ und $Na-MM$

Das heißt, weder die Hydrophobizität alleine noch der Modifizierungsgrad liefern eine ausreichende Erklärung für die an $2C_{18}-35-MM$ begünstigte Adsorption. Damit bleiben, wie auch bei der DCP-Adsorption Faktoren, wie Natur des organischen Kohlenstoffs,

also die Art des Tensids und die daraus resultierende Anordnung der Alkylketten, Zwischenschichtabstände, Phasenzusammensetzung, etc. als Erklärungsmodell.

Die durch die sperrigen Dialkylketten bewirkte große Schichtaufweitung bei 2C₁₈-35-MM und das dadurch verglichen mit C₁₂-89-MM (0,13 nm³/FE) große verfügbare Zwischenschichtvolumen (0,37 nm³/FE) spielt sicherlich, wie auch bei der DCP-Adsorption, eine große Rolle. Bei durchschnittlich gleicher Hydrophobizität der Adsorbentien ist die Adsorption an 2C₁₈-35-MM damit allein durch den verfügbaren Platz begünstigt. Berechnet man jedoch nicht nur das verfügbare Zwischenschichtvolumen, sondern auch die relative Zusammensetzung des Zwischenschichtraumes, so steht bei C₁₂-89-MM ein Tensidanteil von 55% einem Wasseranteil von 45% gegenüber. Der Zwischenschichtraum von 2C₁₈-35-MM setzt sich aus nur 25% Tensid und 75% Wasser zusammen. Ein so hoher Wasseranteil sollte die Adsorption des hydrophoben MCB theoretisch nicht begünstigen.

Es stellt sich daher auch in diesem Fall die Frage, ob die Annahme einer gleichmäßigen Modifizierung das reale System beschreibt. Ausgehend von homoionisch belegten Schichten trifft die berechnete Zwischenschichtzusammensetzung nicht mehr zu, da bei dem zu 35% mit 2C₁₈-modifizierten Tonmineral der organische Kohlenstoff dann nur auf wenige Zwischenschichten verteilt werden sollte. Es werden dann Zwischenschichten erhalten, die ein größeres Tensid/Wasser-Verhältnis besitzen, das heißt hydrophober sind, als durchschnittlich berechnet. Der Austauschgrad des mit C₁₂ modifizierten Organotons ist knapp 90%, was den Unterschied zwischen homoionischer oder statistischer Belegung nivelliert, da sowieso die meisten Zwischenschichten belegt sein sollten.

Schließt man sich der Meinung anderer Autoren an, daß die Hydrophobizität bei der Adsorption des schlecht wasserlöslichen MCB unter den genannten Faktoren die entscheidende Rolle spielt, erklärt das Modell der homoionisch belegten Schichten einleuchtender die vorgestellten Ergebnisse.

Die Unterschiede in der Affinität zwischen den beiden Organotonen finden sich auch in den aus der Anfangssteigung der Isothermen ermittelten K_d- und K_{OC}-Werten (Tabelle 9). K_d- bzw. K_{OC}-Wert der Adsorption an 2C₁₈-35-MM betragen in diesem Bereich etwa das Dreifache verglichen mit den Koeffizienten für die Sorption an C₁₂-89-MM.

Tabelle 9: Organischer Kohlenstoffgehalt, Werte des Verteilungskoeffizienten K_d und (log)K_{OC}-Werte für die MCB-Adsorption an C₁₂-89-MM und 2C₁₈-35-MM

Organoton	C-Gehalt f _{OC} (in %)	K _d (in L/kg)	K _{OC} (in L/kg)	log K _{OC}
C ₁₂ -89-MM	15,2	131,5	865	2,94
2C ₁₈ -35-MM	14,6	376,3	2677	3,41

Im Vergleich mit $\log K_{OC}$ -Werten für Böden oder Sedimente – diese werden im Mittel mit etwa 2,4 angegeben^[105,119] – liegt der an den Organotonen bestimmte $\log K_{OC}$ -Wert (2,94 und 3,41) darüber. Er liegt eher in der Größenordnung des $\log P_{OW}$, der in der Literatur mit 2,78 angegeben wird. Dies spricht dafür, daß das Adsorptionsverhalten von MCB durch den lösungsmittelähnlichen Charakter der Tensidschicht geprägt wird.

4.2.3 Vergleich der Monochlorbenzol- mit der 2,4-Dichlorphenol-Adsorption

Für den Vergleich der Adsorption verschiedener Substanzen wird häufig anstelle der Gleichgewichtskonzentration der Bruchteil der maximal löslichen Konzentration aufgetragen.^[29,31,32] Dadurch können die Isothermenverläufe unabhängig von den absoluten Konzentrationen miteinander verglichen werden. Dies ist wichtig, wenn Phänomene betrachtet werden, die von der Löslichkeit abhängen, wie zum Beispiel eine mögliche Ausfällung auf der Oberfläche bei Konzentrationen knapp unterhalb der Sättigung. Diese Form der Auftragung ist für die weitere Diskussion jedoch nicht sehr anschaulich, weswegen an dieser Stelle die Auftragung der adsorbierten Menge gegen die Gleichgewichtskonzentration (in mmol/L) gewählt wurde. Die Darstellung der relativen Konzentrationen findet sich im Anhang, Abbildung A-12. Die Isothermen von DCP und MCB wurden jeweils bis zu einer Konzentration von etwa 60% der maximalen Löslichkeit bestimmt.

Abbildung 20 zeigt die Adsorption von DCP und MCB an C₁₂-89-MM und 2C₁₈-35-MM. Die direkte Gegenüberstellung verdeutlicht noch einmal den unterschiedlichen Verlauf der Adsorptionsisothermen: Während die DCP-Isotherme in dem dargestellten Bereich Langmuir-Verhalten zeigt, wird die Adsorption von MCB durch den S-Typ nach Giles beschrieben. Die Isothermenformen sind dabei unabhängig von dem Adsorbens. Das heißt, die verschiedenen Adsorptionsmechanismen werden vorwiegend von den unterschiedlichen Moleküleigenschaften geprägt und nicht von der Art des Adsorbens. Ein weiterer Effekt wird beobachtet, wenn man die Affinität gegenüber den verschiedenen modifizierten Schichtsilikaten vergleicht. Diese ist bei DCP und MCB genau entgegengesetzt: DCP adsorbiert in größerem Maße an C₁₂-89-MM, wohingegen MCB bevorzugt an 2C₁₈-35-MM bindet.

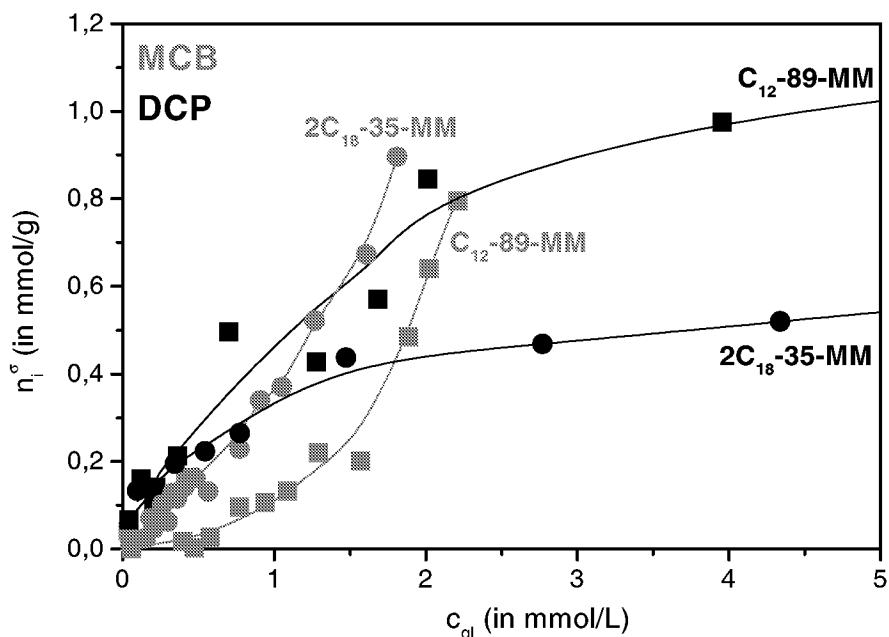


Abbildung 20: Vergleich der Adsorption von MCB (grau) und DCP (schwarz) an C₁₂-89-MM und 2C₁₈-35-MM

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen bereits ausführlich diskutiert. Zusammengefaßt gilt für die DCP-Adsorption, daß mit zunehmend adsorbierter DCP-Menge im Langmuir-Bereich die weitere Adsorption erschwert wird, während bei MCB ein kooperativer Effekt beobachtet wird. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, daß die Adsorption von DCP kein reiner Verteilungsprozeß in der durch die Alkylketten gebildeten hydrophoben Phase ist, sondern eine Kombination aus Adsorption an definierten Plätzen und Verteilung. Geprägt wird dieses Verhalten durch den aromatischen Ring und seine funktionellen Gruppen: DCP besitzt neben zwei Chloratomen eine Hydroxylgruppe, die nicht nur polar ist, sondern noch dazu in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen.

Die polaren Wechselwirkungen sollten bei der Adsorption von MCB im Vergleich eine untergeordnete Rolle spielen, da der Einfluß des Chloratoms den des aromatischen Rings kaum überwiegen wird – entscheidend ist in diesem Fall die Verteilung zwischen wässriger und organophiler Phase.

Zur Diskussion der unterschiedlichen Adsorptionskapazität von C₁₂-89-MM und 2C₁₈-35-MM gegenüber DCP und MCB sind in Tabelle 10 noch einmal die wichtigsten Eigenschaften dieser Adsorbentien zusammengefaßt.

Tabelle 10: Zusammenstellung wichtiger Kenndaten von C₁₂-89-MM und 2C₁₈-35-MM zur Diskussion der Adsorption von DCP und MCB

	C ₁₂ -89-MM	2C ₁₈ -35-MM
Austauschgrad (% der CEC)	89	35
f _{OC} (in %)	15,2	14,6
n _{Tensid} (in mmol/g Organoton)	0,84	0,32
Schichtabstand d ₀ (in Δ)	19,6	29
anfängliches Zwischenschichtvolumen	0,13	0,37
V _{int} -V _{alk} (in nm ³ /FE)		
anfänglicher Wasseranteil in der Zwischenschicht (in %)*	45	75
anfänglicher Tensidanteil in der Zwischenschicht (in %)*	55	25
log K _{OC} (DCP)	3,57	4,09
log K _{OC} (MCB)	2,94	3,41

Fläche FE: 0,2475 nm²/FE; *bei Annahme gleichmäßiger Belegung

Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von MCB an C₁₂-89-MM und 2C₁₈-35-MM wurde bereits in Kapitel 4.2.2 diskutiert und konnte mit Hilfe der Annahme einer homoionischen Schichtbelegung zufriedenstellend erklärt werden.

Betrachtet man nun „Vor- und Nachteile“ der beiden Adsorbentien für DCP, so sollte der anfänglich größere Zwischenschichtabstand von 2C₁₈-35-MM eigentlich auch die DCP-Adsorption begünstigen. Dies wird bei sehr kleinen DCP-Konzentrationen auch beobachtet (vergleiche K_{OC}-Werte, Tabelle 8). Hingegen sollten polare Wechselwirkungen mit der Tensidkopfgruppe bei Adsorption an C₁₂-89-MM erleichtert sein, da die Ammoniumgruppe nicht von zwei langen Alkylketten abgeschirmt wird. Hinzu kommt, daß verglichen mit dem „nur“ zu 35% modifizierten 2C₁₈-35-MM mehr als die doppelte Anzahl Ammoniumkopfgruppen vorhanden ist. Geht man von homoionischer Belegung der Schichten aus, ist anzunehmen, daß die Hydrophobizität der modifizierten Schichten von 2C₁₈-35-MM über der von C₁₂-89-MM liegt. Allerdings bewirken die voluminösen Alkylketten des 2C₁₈, daß dann nicht nur 35% der möglichen Plätze einer Schicht belegt sind, sondern deutlich mehr, so daß wenig Raum für die Adsorption von DCP (an definierten Plätzen) bleibt. DCP sollte also in jedem Fall bevorzugt an C₁₂-89-MM binden – mit Ausnahme sehr kleiner Konzentrationen, wo es bevorzugt an das hydrophobere 2C₁₈-35-MM (mit den bereits aufgeweiteten Zwischenschichten) adsorbiert.

Zusammenfassen lassen sich die Ergebnisse bezüglich des Adsorptionsverhaltens von MCB und DCP folgendermaßen:

Die Adsorption von MCB läßt sich vorwiegend als Verteilungsprozeß charakterisieren, eine Zunahme der adsorbierten MCB-Menge erleichtert die weitere Adsorption. Dies kann auf eine Veränderung der Phasenzusammensetzung in den Zwischenschichten, den erhöhten Kohlenstoffanteil des Adsorbens durch bereits adsorbiertes MCB und eine Umstrukturierung der Alkylketten zurückgeführt werden. Wenn der Einfluß dieser Umstrukturierung sehr groß ist, sollte er sich auch bei DCP in der Isothermenform niederschlagen. Dies wird nicht beobachtet, es kann daher davon ausgegangen werden, daß die ersten zwei Punkte von größerer Bedeutung für die MCB-Adsorption sind.

DCP wird durch hydrophobe, aber auch durch Wechselwirkungen polarer Natur (vermutlich) mit der Ammoniumkopfgruppe der Tenside adsorbiert. Hinweise auf diese polaren Wechselwirkungen gibt zum einen die erhöhte Affinität gegenüber Monoalkylen sid-modifizierten Tonmineralen, deren Tensidkopfgruppe leichter zugänglich ist, als die der Dialkyltensid-modifizierten Organotone. Zum anderen gilt dies auch für die gerade gezeigte Affinität zu dem hoch belegten C₁₂-89-MM, das eine große Anzahl von Adsorptionsplätzen durch den fast vollständigen Austausch anbietet.

Die Verteilung der Kationtenside in den Zwischenschichten spielt für die Interpretation von Adsorptionsmechanismen an teilmodifizierte Organotone eine große Rolle, da alle diskutierten Punkte (Hydrophobizität der Zwischenschichten, Phasenverhalten, Alkylkettenanordnung) dadurch bestimmt werden. Zur Erklärung der Ergebnisse der MCB-Adsorption und für den Vergleich der Adsorptionsisothermen scheint die Annahme der homoionischen Schichtbelegung sehr gut geeignet, da sich alle Beobachtungen damit in Einklang bringen lassen.

4.3 Kinetik der DCP-Adsorption

Die Kinetik der Adsorption bzw. Desorption ist ein entscheidender Faktor, wenn der Einfluß von Sorptionsprozessen auf mikrobiologischen Abbau untersucht werden soll. Gesetzt den Fall, daß adsorbierte Substanzen nicht bioverfügbar und damit nicht biologisch abbaubar sind, ist es von großer Bedeutung, innerhalb welchen Zeitraums diese Substanzen desorbieren und damit den Bakterien zur Verfügung stehen.

Im Folgenden wird exemplarisch die Kinetik des Ad-/Desorptionsverhaltens von DCP an C₁₂-89-MM vorgestellt. Dabei werden zunächst einige grundlegende Ergebnisse zusammengefaßt. Anschließend wird der Einfluß der DCP-Konzentration auf die Sorptionsgeschwindigkeiten diskutiert und ein Modell, das die Sorptionskinetik von Naphtalin an Organotone beschreibt, für dieses System überprüft. Alle Experimente wurden in einem Konzentrationsbereich, der für mikrobiologische Untersuchungen relevant ist, durchgeführt.

4.3.1 Bestimmung der zeitlichen Größenordnung der 2,4-Dichlorphenol-Sorption an C₁₂-89-MM

Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen beispielhaft die Änderung der DCP-Gleichgewichtskonzentration durch Ad- bzw. Desorption an C₁₂-89-MM. Da durch die experimentellen Bedingungen (Zugabe von C₁₂-89-MM als Suspension) in jedem Versuch die Sorptionskinetik durch eine Verdünnungskinetik überlagert wird, ist neben der zeitlichen Änderung der Gleichgewichtskonzentration durch Sorption die zeitliche Änderung der Gleichgewichtskonzentration durch reine Verdünnung dargestellt.

Die Adsorption ist bereits nach einer halben Minute abgeschlossen. Die Dauer des Adsorptionsprozesses und der reinen Verdünnung sind annähernd gleich schnell, was quantitative Aussagen über den reinen Adsorptionsprozeß erschwert. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Desorption (Abbildung 22) so zeigt sich, daß dieser Prozeß etwa drei Minuten benötigt, also langsamer ist als die Adsorption, aber in derselben Größenordnung liegt. Der Einfluß der Verdünnung auf die Desorptionskinetik ist weniger gravierend als es bei der Adsorption der Fall ist, da die Verdünnung deutlich schneller abgeschlossen ist, als die Desorption.

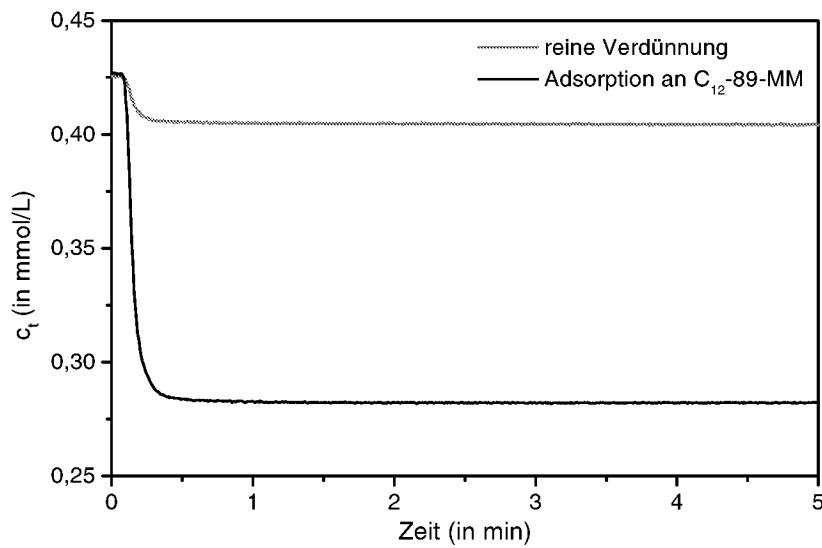


Abbildung 21: Verdünnungskinetik einer DCP-Lösung und Adsorptionskinetik von DCP an C_{12} -89-MM (=Verdünnung + Adsorption)

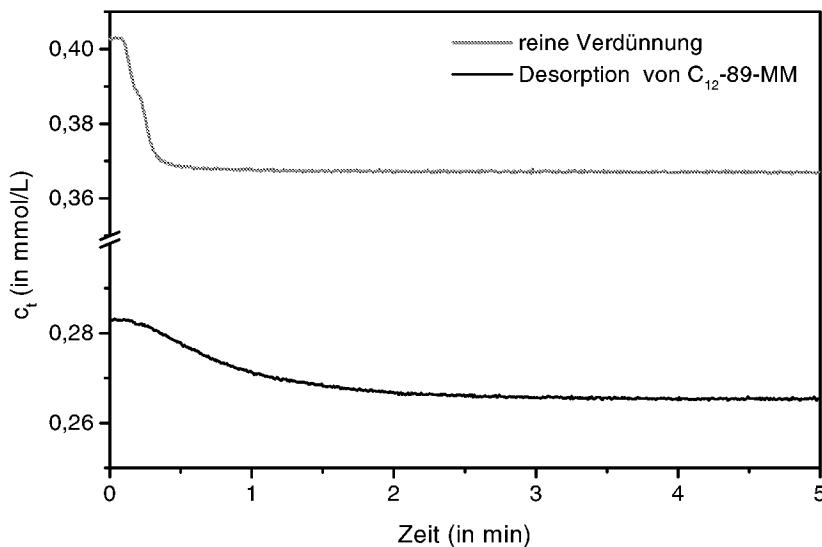


Abbildung 22: Verdünnungskinetik einer DCP-Lösung und Desorptionskinetik von DCP an C_{12} -89-MM (=Verdünnung + Desorption)

Vergleicht man die nach wenigen Minuten erreichten adsorbierten/desorbierten Mengen mit Daten aus Schüttelversuchen (Zeitdauer bis zur Einstellung des Gleichgewichtes: 24 h) so sieht man, daß beide Prozesse tatsächlich abgeschlossen sind

(Abbildung 23). In der Literatur werden für die Sorptionsdauer organischer Verbindungen an Organotone Zeiten zwischen wenigen Minuten und Stunden angegeben.^[4,108,133,134] Der Effekt einer gegenüber der Adsorption verlangsamten Desorptionsgeschwindigkeit wurde auch von Deitsch et al für die 1,2-Dichlorbenzoldesorption von C₁₈-modifiziertem Tonmineral beobachtet, jedoch nicht an kürzerkettig modifizierten Schichtsilikaten.^[109] Als mögliche Erklärung bieten sie eine Umstrukturierung der langen Alkylketten nach Adsorption des Aromaten, die die Desorption erschwert. Es ist aber auch denkbar, daß im Falle einer Interkalation die Diffusion aus den Zwischenschichten heraus langsamer erfolgt, als hinein.

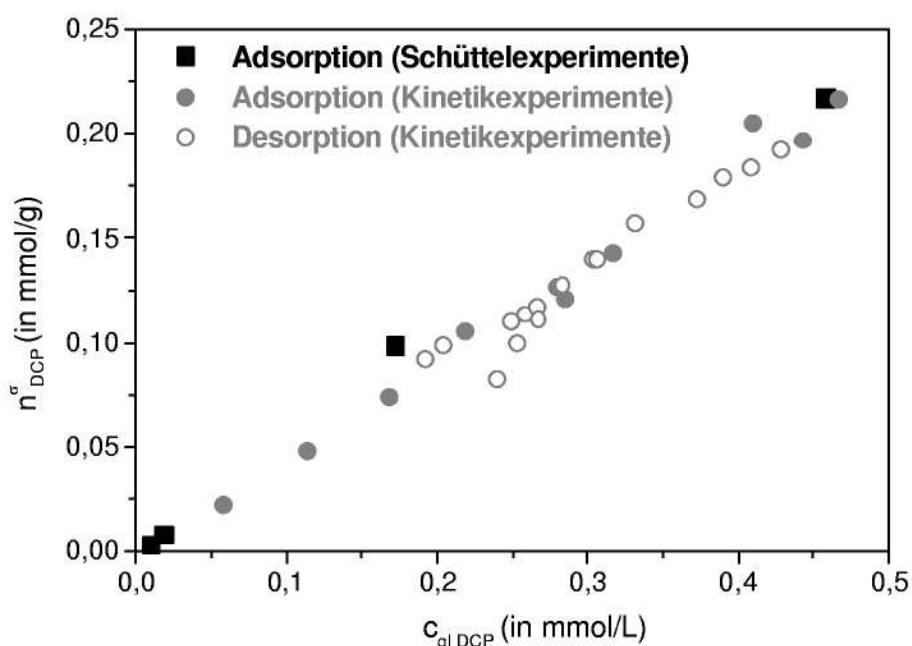


Abbildung 23: Vergleich der Ergebnisse der Adsorptions- und Desorptionsmessungen aus verschiedenen Kinetik-Experimenten (Einstellung des Gleichgewichtes nach wenigen Minuten) mit der Adsorptionsisotherme aus Schüttelversuchen (24 h für die Gleichgewichtseinstellung)

4.3.2 Einfluß der 2,4-Dichlorphenol-Konzentration auf die Sorption an C₁₂-89-MM

Die Untersuchung der Änderung der Ad-/Desorptionsgeschwindigkeiten bei Variation der DCP-Konzentration ist für einen technischen Einsatz der Organotone von großer Bedeutung. In einem realen System kann zum Beispiel keine permanent konstante DCP-Konzentration garantiert werden, so daß bekannt sein muß, wie das System bei verschiedenen Konzentrationen reagiert.

Die DCP-Konzentration wurde von 0,162 bis 0,405 mmol/L variiert. Die jeweilige Zeitdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung ist in Abbildung 24 normiert auf die DCP-Konzentration im Gleichgewicht dargestellt.

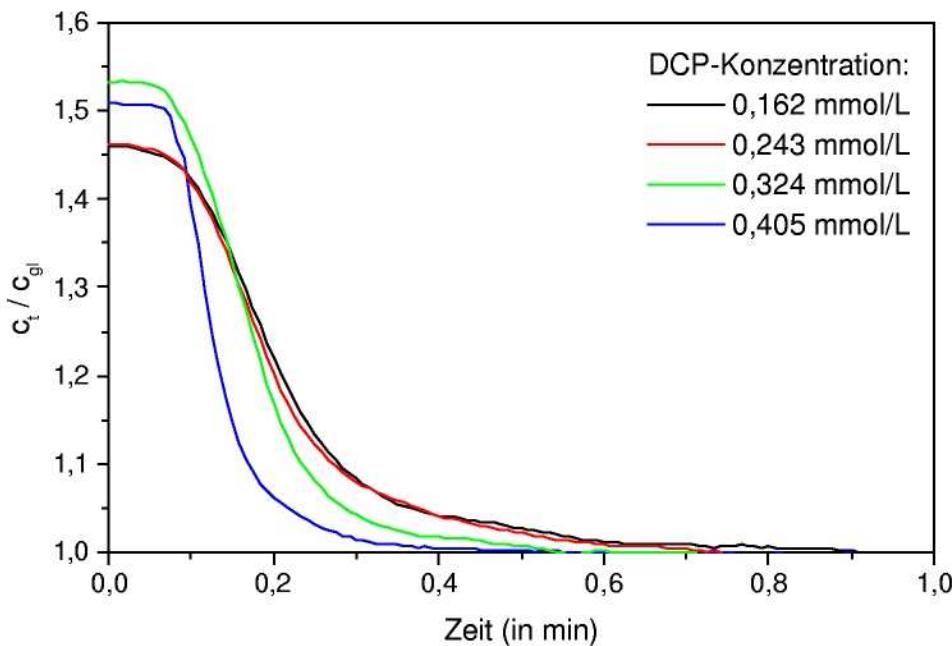


Abbildung 24: Einfluß der DCP-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung der DCP-Adsorption an Q₂-89-MM normiert auf die Gleichgewichtskonzentration von DCP (Suspensionskonzentration: 1 g/L)

Trotz dem nahezu deckungsgleichen Verlauf der Adsorption bei 0,162 mmol/L und 0,243 mmol/L, kann man feststellen, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit mit steigender DCP-Konzentration zunimmt. Ein derartiges Verhalten wurde auch von Zhang und Sparks^[134] für die Phenoladsorption an C₁₆-modifiziertes Tonmineral beobachtet. Allerdings vergleichen sie nur zwei unterschiedliche Konzentrationen, so daß keine weiteren Schlüsse über die Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von der Ausgangskonzentration gezogen werden können.

Der Einfluß der DCP-Konzentration auf die Desorptionsgeschwindigkeit wird anhand der berechneten Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten behandelt, da ein direkter Vergleich der verschiedenen Desorptionsverläufe sehr unübersichtlich ist.

Wie bereits aus Abbildung 21 und Abbildung 22 ersichtlich, wird die Ad- bzw. Desorptionskinetik durch eine Verdünnungskinetik überlagert. Zur Quantifizierung der Verdünnungsdauer wurden die reinen Verdünnungskurven an eine Gleichung angepaßt (siehe Anhang, Abbildung A-13). Aus der Anpassungsgleichung wurden die Halbwertszeiten erhalten (siehe Anhang, Tabelle A-3). Ein Vergleich mit den Halb-

wertszeiten der Adsorptionsmessungen zeigt, daß diese in derselben Größenordnung liegen (Anhang Tabelle A-4). Eine Aussage über die Adsorptionskinetik anhand der Halbwertszeiten scheint aus diesen Gründen nicht sinnvoll.

Anders verhält es sich bei der Desorption. Hier unterscheiden sich die Halbwertszeiten des reinen Verdünnungsprozesses ausreichend von den Halbwertszeiten der Desorptionsmessungen (Verdünnung kombiniert mit Desorption). Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die für die Desorption ermittelten Halbwertszeiten primär durch Desorptions- und nicht durch Verdünnungseffekte bestimmt werden. Abbildung 25 zeigt die Abhängigkeit der Halbwertszeit von der DCP-Ausgangskonzentration bzw. der adsorbierten DCP-Menge. Die entsprechenden Daten sind im Anhang, Tabelle A-5, wiedergegeben.

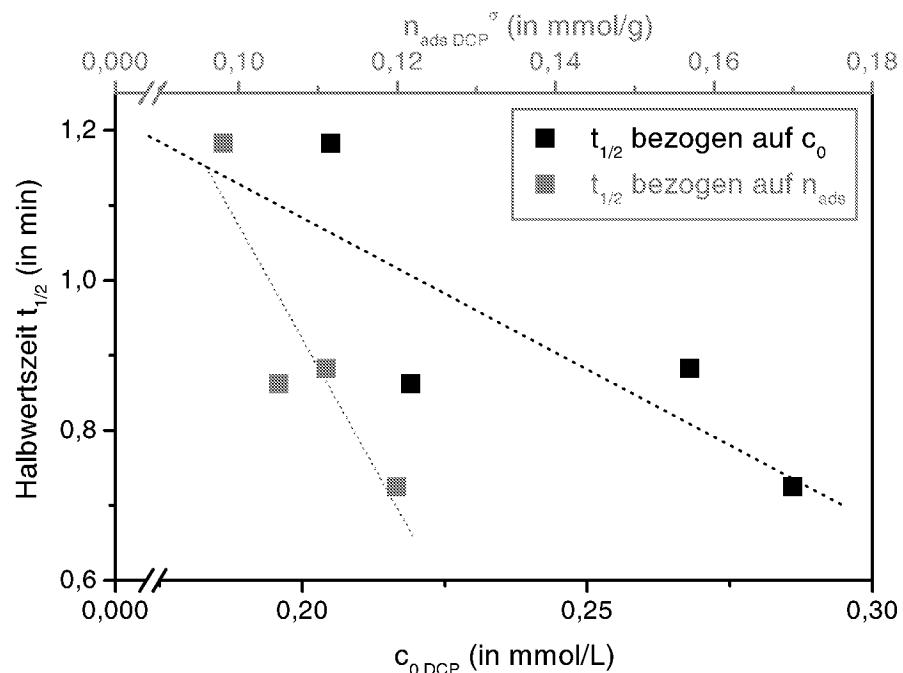


Abbildung 25: Abhängigkeit der Halbwertszeit der DCP-Desorption von der adsorbierten DCP-Menge bzw. der DCP-Ausgangskonzentration (mit eingezeichneten Trendlinien)

Zunehmende DCP-Ausgangskonzentration bzw. zunehmende adsorbierte DCP-Menge führt demnach zu einer Verkürzung der Halbwertszeit der Desorption, d.h. zu einer Beschleunigung des Desorptionsprozesses.

Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k stellt sich ebenfalls das Problem der Überlagerung von Verdünnungs- und Sorptionskinetik. Eine Möglichkeit ist

die Bestimmung von k nahe des Sorptionsgleichgewichts, also zu einem Zeitpunkt an dem der Verdünnungsprozeß (weitestgehend) abgeschlossen ist. Dies ist bei einem exponentiellen Prozeß (wie es die Verdünnung ist) nach einem Zeitraum, der der Summe aus Halbwertszeit und 4-facher Abklingrate entspricht, der Fall.^[135] Zu diesem Zeitpunkt ist die Verdünnung zu über 90% abgeschlossen und sollte keinen großen Einfluß mehr auf die Sorptionskinetik besitzen. Die Abklingrate wird (wie auch die Halbwertszeit) aus der bereits im vorangegangenen Kapitel verwendeten Anpassungsgleichung für die Verdünnung erhalten (Anhang, Tabelle A-3). Damit läßt sich die Zeitdauer der Verdünnung abschätzen und der Startzeitpunkt für die Bestimmung von k ermitteln.

Für die Berechnung von k wurde das bereits im theoretischen Teil vorgestellte Modell von Nzengung et al^[108] eingesetzt. Die Gleichung ist an dieser Stelle noch einmal wiedergegeben.

$$c_t = c_{gl} + (c_0 - c_{gl}) \exp\left[-\left(\frac{k^*}{\psi}\right) \cdot t\right] \quad \text{Gleichung 13}$$

mit c_t = Adsorptivkonzentration in Lösung zum Zeitpunkt t ; c_{gl} = Gleichgewichtskonzentration in Lösung; $\psi = c_{gl}/c_0$

Die Geschwindigkeitskonstante k wird durch Division von k^* durch ψ erhalten.

Das Modell beschreibt die gemessene Ad- und Desorptionskinetik sehr gut, wie in Abbildung 26 beispielhaft für die Adsorption von 0,243 mmol/L DCP dargestellt ist.

Einige Ausnahme bildet die Adsorption bei einer DCP-Ausgangskonzentration von 0,405 mmol/L DCP. In diesem Fall wird der gemessene Kurvenverlauf besser durch die Addition zweier Exponentialfunktionen beschrieben. Eine plausible Erklärung dafür ist, daß mit zunehmender adsorbiert DCP-Menge Interkalation und damit verbunden Schichtaufweitung/Alkylkettenorientierung eine Rolle spielt, so daß die Kinetik auch durch diese Prozesse beeinflußt wird und damit nicht mehr so gut durch ein Modell mit nur einer Variablen beschrieben werden kann.

Die aus den Messungen berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption erhält man einen durchschnittlichen k -Wert von $4,7 \text{ min}^{-1}$, für die Desorption beträgt der mittlere k -Wert $1,1 \text{ min}^{-1}$. Er ist, wie aufgrund der langsameren Desorptionsgeschwindigkeit erwartet, etwas kleiner, als der k -Wert der Adsorption.

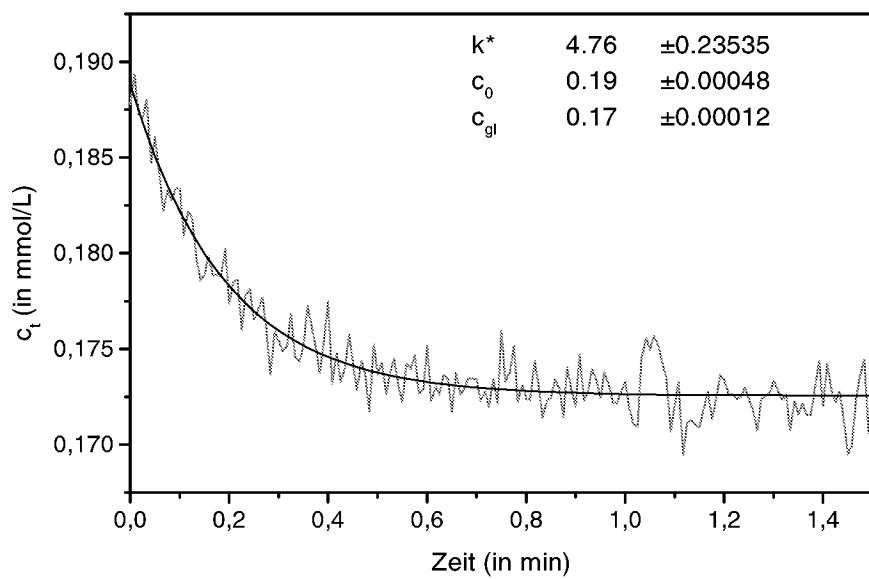


Abbildung 26: Anpassung der Adsorptionskinetik von 0,243 mmol/L DCP an C₁₂-89-MM (1 g/L), Startzeitpunkt der Anpassung 0,26 Minuten nach Zugabe der Suspension (entspricht der berechneten Zeitdauer des Verdünnungsprozess)

Tabelle 11: Geschwindigkeitskonstanten k der Ad- und der Desorption von DCP an C₁₂-89-MM bei Variation der DCP-Konzentration

Adsorption		Desorption		
c ₀ (in mmol/L)	k _{Adsorption} (in 1/min)	c ₀ (in mmol/L)	n _{ads} (in mmol/g)	k _{Desorption} (in 1/min)
0,162	3,8	0,22	0,11	1,02
0,243	5,2	0,21	0,1	0,97
0,324	5,5	0,29	0,12	1,44
0,405	4,3	0,27	0,11	1,05

Zusammengefaßt werden können die Ergebnisse folgendermaßen:

Eine Zunahme der DCP-Konzentration (bzw. des DCP/Organotonverhältnisses) führt im linearen Bereich der Adsorptionsisothermen an C₁₂-89-MM zu einer erhöhten Adsorptionsgeschwindigkeit.

Die Desorption ist etwas langsamer als die Adsorption, die Halbwertszeit nimmt mit steigender DCP-Konzentration ab, das heißt die Reaktion wird schneller.

Das Modell von Nzengung mit nur einer Variablen beschreibt die gemessenen Daten bis auf die höchste DCP-Konzentration von 0,405 mmol/L DCP sehr gut. Dies kann als Hinweis auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus bei dieser Konzentration (beginnende Interkalation) gewertet werden.

4.4 Adsorption von 2,4-Dichlorphenol bzw. Monochlorbenzol an Gemischen aus modifizierten Tonmineralen und Aquifermaterial

Diese Experimente wurden im Hinblick auf einen möglichen Einsatz der Organotone in reaktiven Barrieren durchgeführt. Die geringe hydraulische Durchlässigkeit der Tonminerale bzw. Organotone,^[136,137] die für ihren Einsatz in Deponieabdichtungen ein großer Vorteil ist, kann bei einer sorptiven Zone, die durchströmt werden soll, ein Problem darstellen. Aus diesem Grund wurde untersucht, wie sich das Sorptionsverhalten ändert, wenn die Organotone mit einem porösen Material kombiniert werden. Als preisgünstige und leichtverfügbare Komponente steht zum Beispiel Aquifermaterial oder Sediment zur Verfügung. Der Einfluß dieser porösen Komponente wurde in Schüttelsystemen für verschiedene Mischungsverhältnisse untersucht. Als Organoton wurde 2C₁₈-35-MM verwendet, der sich in Vorversuchen für einen späteren Einsatz in mikrobiologischen Systemen als optimal erwies.

4.4.1 Adsorption von 2,4-Dichlorphenol an Gemischen aus Organoton und Aquifermaterial

In Abbildung 27 ist die Adsorption von DCP an reinem Aquifermaterial und an Gemischen aus Aquifermaterial mit 0,5-5 Gewichtsprozent 2C₁₈-35-MM dargestellt.

Die Adsorption wird - wie auch bei der DCP-Adsorption an reinem Organoton – durch die Langmuirgleichung beschrieben, ein Hinweis darauf, daß sich der Mechanismus der Adsorption durch das Aquifermaterial nicht ändert.

Gegenüber dem reinen Aquifermaterial (AQ) erhöht die Beimischung von 2C₁₈-35-MM die Adsorptionskapazität erheblich. DCP adsorbiert zwar auch an dem reinen Sediment in geringen Mengen, diese Adsorption ist jedoch gegenüber der Adsorption an das Aquifermaterial/Organoton Gemisch vernachlässigbar. Zunehmender Organoton-Anteil im Gemisch führt auch zu einer Zunahme der adsorbierten DCP-Menge, was sich in der immer größeren Anfangssteigung und dem erhöhten Plateauwert der Isothermen widerspiegelt. Für die Erstellung aller Isothermen wurden die gleichen DCP-Ausgangskonzentrationen verwendet. Während bei 0,5% 2C₁₈-35-MM der Übergang der Isothermen in ein (erstes) Plateau klar zu erkennen ist, wird bei 5% Organoton-Anteil so viel DCP adsorbiert, daß noch nicht einmal der Ansatz des Plateaus erreicht wird.

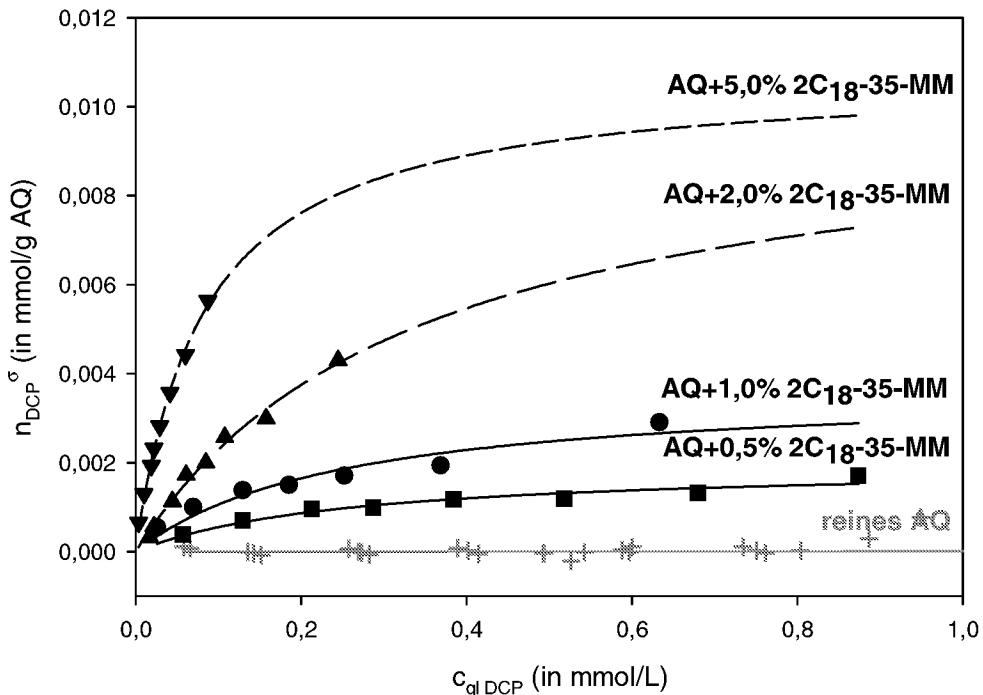


Abbildung 27: Adsorption von DCP an reinem Aquifermaterial und an verschiedenen Aquifer/2C₁₈-35-MM-Mischungen

Bezieht man die adsorbierte Menge DCP nicht auf die Gesamtfeststoffmenge, sondern auf das modifizierte Schichtsilikat, so erhält man Informationen über den Einfluß des Aquifermaterials auf die Adsorption an den Organoton (Anhang, Abbildung A-14). Der Vergleich mit der Adsorptionsisotherme an reinem 2C₁₈-35-MM zeigt, daß in Gegenwart von Sediment die gleichen Mengen DCP adsorbiert werden, die geringe Adsorption an das reine Aquifermaterial liegt innerhalb der Meßungenauigkeit und ist daher nicht zu erkennen.

Wird die adsorbierte Menge DCP auf den jeweiligen Kohlenstoffanteil normiert (Abbildung 28), wird deutlich, daß die Adsorptionskapazität im Gemisch Aquifer/Organoton vom Kohlenstoffanteil und damit vom jeweiligen Organotonanteil bestimmt wird. Über die Variation des Aquifer/Organoton-Verhältnisses kann also die Adsorptionskapazität gesteuert werden.

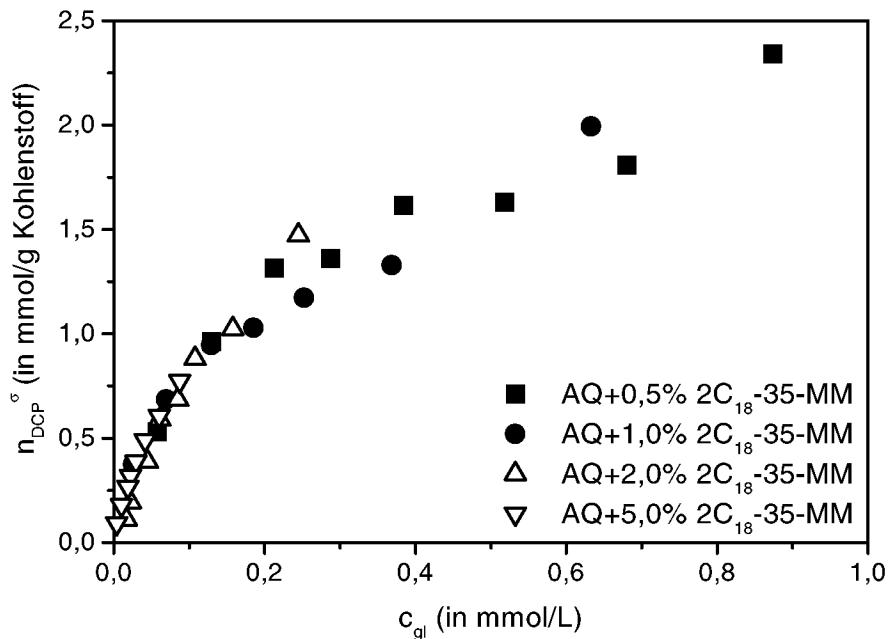


Abbildung 28: Adsorption von DCP an verschiedene 2C₁₈-35-MM/Aquifer-Gemische (normiert auf den organischen Kohlenstoffgehalt)

Die DCP-Desorption von Sediment/Organoton-Gemischen wurde beispielhaft an der Zusammensetzung Aquifermaterial+1% 2C₁₈-35-MM untersucht (siehe Anhang, Abbildung A-15). Innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches wird keine Veränderung des Desorptionsverhaltens gegenüber dem an reinem 2C₁₈-35-MM festgestellt. Auch in Gegenwart von Aquifermaterial handelt es sich um einen vollständig reversiblen Prozeß.

Auf die Ad- und Desorption von DCP an den Organoton hat die Gegenwart des Aquifermaterials also keinen Einfluß.

4.4.2 Adsorption von Monochlorbenzol an Gemischen aus Organoton und Aquifermaterial

Die Adsorption von MCB wurde an Aquifermaterial/Organoton Gemischen mit Organoton-Anteilen zwischen 0,5 und 2 Gewichtsprozent untersucht (Abbildung 29). Es wird keine Adsorption von MCB an dem reinen Aquifermaterial gemessen, an den Gemischen aus Aquifermaterial und 2C₁₈-35-MM findet jedoch Adsorption statt. Wie auch bei DCP erhöht sich die Adsorptionskapazität der Gemische mit zunehmendem Organoton-Anteil, was sich in der zunehmenden Steigung der Isothermen äußert. Die Iso-

thermenform verändert sich, verglichen mit der Adsorption an reinem $2C_{18}$ -35-MM nicht. Auch in Gegenwart von Aquifermaterial beobachtet man einen linearen bzw. konkav gekrümmten Verlauf. Inwieweit der S-Typ bei diesen kleinen Konzentrationen bereits zu erkennen ist oder man sich eigentlich noch im linearen Anfangsbereich der Isotherme befindet, lässt sich aufgrund der geringen Anzahl von Meßpunkten nicht eindeutig bestimmen.

Bezieht man die adsorbierte Menge nicht auf die gesamte Feststoffmenge, sondern nur auf den Organoton, verlaufen die Aquifer/Organoton-Isothermen deckungsgleich mit der Isotherme an reinem $2C_{18}$ -35-MM (Anhang, Abbildung A-16). Analog zu der Adsorption von DCP an das Gemisch wird auch im Fall von MCB die Zunahme der Adsorptionskapazität durch die Erhöhung des Organotonanteils bewirkt. Die Normierung der adsorbierten MCB-Menge auf den Kohlenstoffgehalt führt auch hier zu einem Zusammenfallen der Isothermen (siehe Anhang, Abbildung A-17).

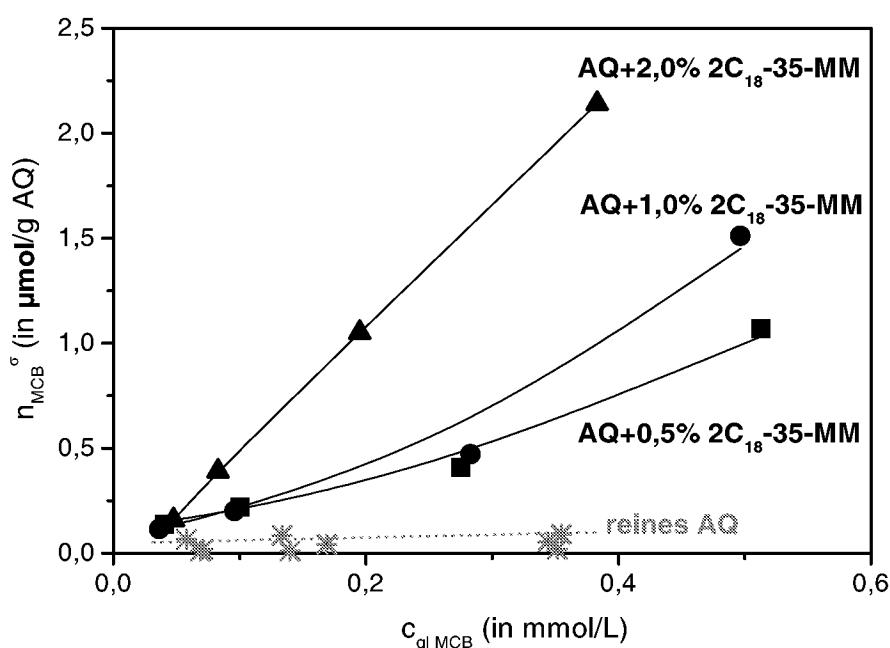


Abbildung 29: Adsorption von MCB an reinem Aquifermaterial und an verschiedenen Sediment/ $2C_{18}$ -35-MM-Mischungen

4.4.3 Einfluß der verschiedenen 2C₁₈-35-MM Beimengungen auf die 2,4-Dichlorphenol- und die Monochlorbenzol-Adsorption

Zum Vergleich der Adsorption von DCP bzw. MCB an verschiedene Sediment/2C₁₈-35-MM Gemische sind in Abbildung 30 die K_d-Werte der Adsorptionsisothermen gegen den organischen Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Aus den K_d-Werten läßt sich (wie bereits in den Kapiteln 4.1 und 4.2) der K_{OC} bzw. log K_{OC}-Wert berechnen, die entsprechenden Daten sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, nimmt die Adsorptionsaffinität und damit K_d mit steigendem Organotonanteil (Kohlenstoffanteil) zu.

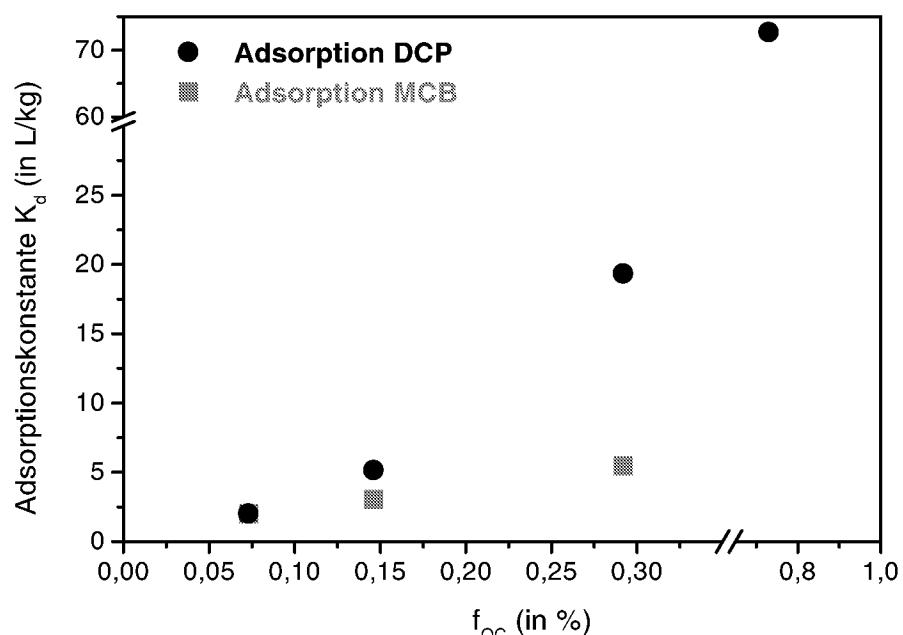


Abbildung 30: K_d-Werte der Adsorption von DCP bzw. MCB an verschiedene Aquifermaterial/2C₁₈-35-MM Gemische in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffanteil

Beim direkten Vergleich der K_d-Werte wird jedoch deutlich, daß die Anfangssteigung der MCB-Adsorption durch die Erhöhung der organischen Kohlenstoffmenge nicht in dem Maße zunimmt, wie dies bei DCP der Fall ist. Das heißt, Zugabe der gleichen Menge Organoton bewirkt bei MCB eine geringere Zunahme der Adsorptionskapazität als bei DCP. Dies korreliert mit den gemessenen K_d-Werten für die Adsorption an den reinen 2C₁₈-35-MM: K_d (DCP) = 1808,1 L/kg; K_d (MCB) = 865,3 L/kg. Trotz der sehr hohen Hydrophobizität des Dialkyltensids ist also die Affinität von DCP gegenüber 2C₁₈-35-MM im Anfangsbereich größer, als die von MCB.

Tabelle 12: Berechnung von K_{oc} und $\log K_{oc}$ -Werten aus der Anfangssteigung (K_d) und f_{OC} für die Adsorption von DCP bzw. MCB an Sediment/2C₁₈-35-MM Gemischen

Anteil Organoton (in %)	f_{OC} (in %)	K_d (in L/kg)	K_{oc} (in L/kg)	$\log K_{oc}$
DCP				
0,5	0,073	2,01	2753,4	3,44
1,0	0,146	5,14	3520,5	3,55
2,0	0,292	19,34	6609,6	3,825
5,0	0,73	72,65	9952,1	3,995
MCB				
0,5	0,073	1,99	2726	3,44
1,0	0,146	3,08	2109,6	3,324
2,0	0,292	5,48	1876,7	3,274

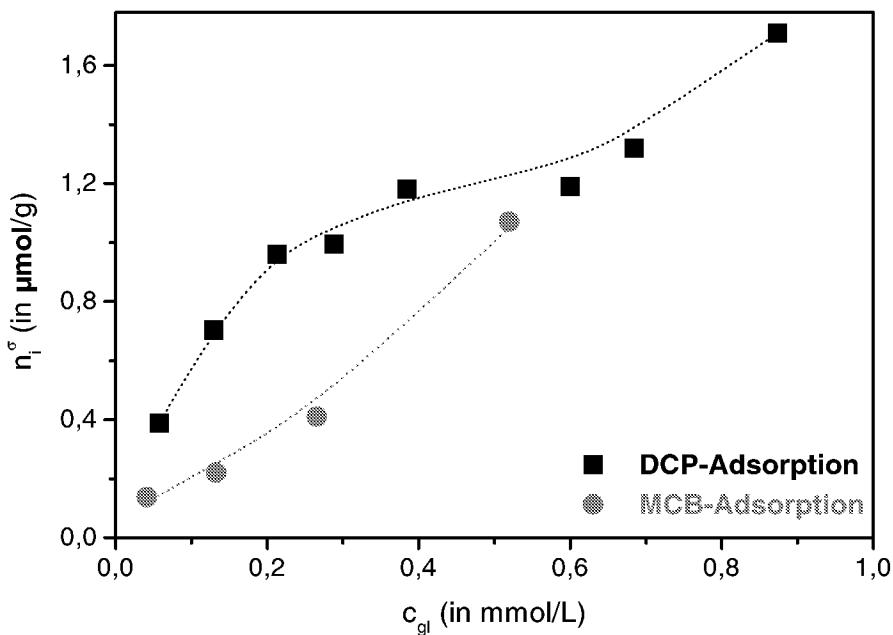


Abbildung 31: Vergleich der DCP- und der MCB-Adsorption an ein Gemisch aus Aquifermaterial mit 0,5% 2C₁₈-35-MM verschnitten

Diese Aussage gilt aber tatsächlich nur für den Anfangsbereich. Wie bereits in Abbildung 20 gezeigt, übersteigt bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen die Ad-

sorptionsaffinität von MCB gegenüber reinem 2C₁₈-35-MM die von DCP. Vergleicht man nicht den K_d-Wert, sondern die Isothermen über den ganzen gemessenen Verlauf, so deutet sich dieses Verhalten auch im Organoton/Aquifermaterial Gemisch an (Abbildung 31).

Betrachtet man die in Tabelle 12 berechneten K_{OC}- bzw. log K_{OC}-Werte, so fällt auf, daß diese nicht identisch sind. Da bei der Normierung auf den Kohlenstoffgehalt die Isothermen der verschiedenen Mischungen sowohl bei DCP als auch bei MCB zusammenfallen, war davon auszugehen, daß auch die Anfangssteigungen dieser Isothermen den gleichen Wert besitzen. Dies ist nicht der Fall und da ein eindeutiger Trend zu erkennen ist, soll an dieser Stelle kurz darauf eingegangen werden. Für die DCP-Adsorption nimmt der K_{OC}-Wert mit steigendem 2C₁₈-35-MM Anteil zu – oder anders ausgedrückt: der K_d-Wert steigt um einen höheren Betrag, als durch den gesteigerten Organoton- (und damit Kohlenstoff) -anteil zu erwarten. Genau umgekehrt verhält es sich bei MCB: hier nimmt der K_{OC}-Wert sogar ab, das heißt der K_d-Wert wächst nicht in dem Maße, wie der Kohlenstoffanteil erhöht wird.

Als mögliche Ursache hierfür ist folgender Grund denkbar: Die unterschiedlichen Isothermenformen werden durch den K_d-Wert nur unzureichend beschrieben, da dieser nur den Anfangsbereich wiedergibt. Inwieweit sich der zunehmende 2C₁₈-35-MM Anteil auf die Krümmung der MCB-Isotherme auswirkt, also auf den weiteren Verlauf der Isotherme und die Adsorptionsaffinität bei höheren MCB-Konzentrationen, kann daraus nicht entnommen werden. Gerade dieser Bereich spiegelt aber möglicherweise den zunehmenden Einfluß des Organotons wider.

Zusammengefasst gilt, daß sowohl für DCP als auch für MCB in einem Aquifermaterial/Organoton-Gemisch die Adsorptionsprozesse/-mechanismen durch den Organoton-Anteil bestimmt werden und daß über das Verhältnis Aquifermaterial/Organoton die Adsorptionskapazität gesteuert werden kann. Wagner et al^[60] beobachten bei *in-situ* Modifizierung von Aquifermaterial mit einem Kationensid ebenfalls eine Zunahme der Adsorptionskapazität gegenüber verschiedenen Chlorbenzolen mit zunehmendem Modifizierungsgrad, also steigendem organischen Kohlenstoffanteil. Sie finden jedoch keinen Zusammenhang zwischen steigender Tensidbelegung und erhaltenem K_d-Wert. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Zunahme der Adsorptionskapazität und 2C₁₈-35-MM Anteil wurde auch im Rahmen dieser Untersuchungen weder für MCB noch für DCP ermittelt.

Im Zusammenhang mit einer Anwendung der Organotone in reaktiven Barrieren sind Säulenexperimente unerlässlich. Erste Ergebnisse zeigen, daß die Adsorptionskapazität im durchströmten System bereits bei sehr kleinen Organotonanteilen (<2% der Gesamtfeststoffmenge) hoch ist. Eine Einschränkung der hydraulischen Leitfähigkeit (kontrolliert über Druckänderungen in der Säule) kann nicht beobachtet werden. Dies deckt sich mit Untersuchungen von Burris und Antworth,^[59] die allerdings keine Gemi-

sche aus Aquifermaterial und Organotonen untersuchten, sondern das Verhalten von Aquifermaterial, das *in-situ* mit kationischen Tensiden modifiziert wurde.

4.5 Einfluß des Organotons auf den biologischen 2,4-Dichlorphenol- bzw. Monochlorbenzol-Abbau

Das Adsorptionsverhalten an verschiedenen Organotonen wurde in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich diskutiert. An dieser Stelle sollte nun untersucht werden, welchen Einfluß die Gegenwart des Adsorbens auf den mikrobiologischen Schadstoffabbau besitzt bzw. inwiefern dieser die Sorptionsgleichgewichte beeinflußt. Ein Schwerpunkt dabei war die Frage nach der Bioverfügbarkeit der adsorbierten Schadstoffe. Diese Fragestellung wurde vorwiegend im System I behandelt, in dem 2,4-Dichlorphenol als Modellschadstoff verwendet wurde. Bei dem eingesetzten Bakterienstamm handelt es sich um *Ralstonia eutropha JMP 134-1*. In diesem System sollte auch geklärt werden, ob es möglich ist, durch die Sorption von Schadstoffen an den Organoton die bioverfügbare Schadstoffmenge gezielt zu steuern und somit Abbaubedingungen zu optimieren.

Ein weiteres System (System II) wurde den Bedingungen des kontaminierten Aquifers, der im Rahmen des HGF-Strategiefondsprojektes untersucht wurde, angenähert. Es bestand aus Monochlorbenzol, der Hauptkontaminante des Aquifers und dem autochthonen Bakterienstamm *Rhodococcus B528*. Dieses System diente zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus System I und sollte Voruntersuchungen für einen möglichen Einsatz der Organotone als Adsorbens in dem betrachteten Aquifer liefern.

Im System I wurden bereits im Rahmen einer Diplomarbeit und einer Dissertation Versuche mit C₁₂-89-MM als Adsorbens durchgeführt.^[114,120] Diese ergaben, daß C₁₂-89-MM in Gegenwart von DCP die Bakterien schädigt. Da reines DCP bei den eingesetzten Konzentrationen keine hemmende Wirkung zeigte und C₁₂-89-MM mit anderen Substraten (wie zum Beispiel Fructose) keinen toxischen Effekt aufwies, mußte die Kombination schädlich für die Bakterien sein. Weitere Untersuchungen ergaben als Ursache für die Schädigung der Mikroorganismen tatsächlich die Verbindung aus geringen Mengen freien Kationtensids (wie sie bei diesem Modifizierungsgrad im Gleichgewicht vorliegen) und DCP. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde für die hier durchgeföhrten Experimente 2C₁₈-35-MM als Adsorbens eingesetzt. Dies besitzt zwei Vorteile gegenüber C₁₂-89-MM: Zum einen gelten Dialkyltenside als weniger toxisch verglichen mit Monoalkyltensiden, zum anderen ist die Tensidbindung bei diesen Belegungsgraden nahezu irreversibel, da alle Kationtenside durch Ionenaustausch gebunden sind (vergleiche auch Kapitel 2.1.2.1).

4.5.1 System I: *Ralstonia eutropha* & 2,4-Dichlorphenol

Mit Hilfe von System I sollten grundlegende Fragen zum Einfluß des Organotons auf Bakterienwachstum, DCP-Abbau und Bioverfügbarkeit geklärt werden.

4.5.1.1 2,4-Dichlorphenol als Substrat

DCP wird (bei Ausgangskonzentrationen bis zu 56,5 mg/L) von *Ralstonia eutropha* innerhalb von maximal 175 h vollständig mineralisiert (Abbildung 32). Es können mittels HPLC kein DCP und keine Metaboliten mehr nachgewiesen werden und der gemessene der Sauerstoffverbrauch entspricht dem theoretisch erwarteten Wert (vergleiche folgende Diskussion) Die Zellkonzentration steigt mit zeitlicher Verzögerung. Diese Verzögerung wird nivelliert, wenn man die Zunahme des mittleren Zellvolumens betrachtet. Im Gegensatz zu der Zellkonzentration steigt dieses mit beginnendem DCP-Abbau.^[120] Es findet also zunächst ein Wachstum der einzelnen Zellen statt, bevor der Teilungsprozeß (und damit die Zunahme der Zellkonzentration) einsetzt (Anhang, Abbildung A-18).

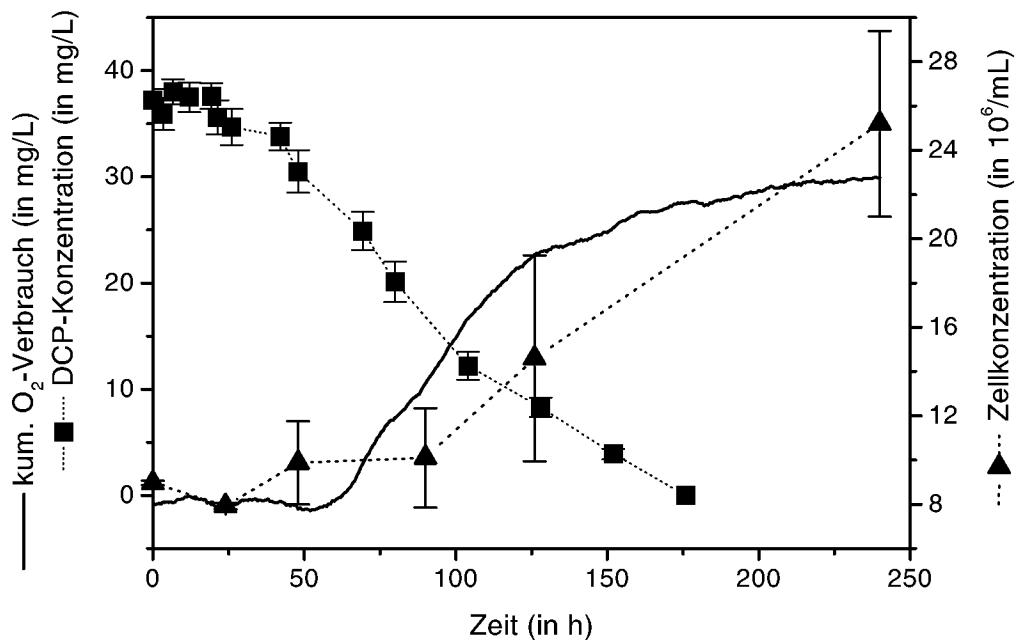


Abbildung 32: DCP-Abbau und Sauerstoffverbrauch von *Ralstonia eutropha*, sowie Zellwachstum angegeben als Zellkonzentration

Abbildung 32 zeigt auch den zeitlichen Verlauf des Sauerstoffverbrauchs bei der Mineralisierung von 40 mg/L DCP. Die Zellatmung setzt nach etwa 50 h ein, zu diesem Zeitpunkt ist die DCP-Konzentration bereits reduziert. Möglicherweise wird für die Bildung des ersten Metaboliten kein (oder nur sehr wenig) Sauerstoff verbraucht (vergleiche Kapitel 2.5.2). Im weiteren Verlauf geht der Sauerstoffverbrauch mit abnehmender DCP-Konzentration und zunehmender Zellkonzentration einher. Das Plateau wird erst einige Zeit, nachdem kein DCP mehr meßbar ist, erreicht. Dies liegt vermutlich daran,

daß für den Abbau intrazellulär gebildeter Metaboliten weiterhin Sauerstoff benötigt wird.

Aus dem Plateauwert des Sauerstoffverbrauchs läßt sich abschätzen, ob eine vollständige Mineralisierung des DCP stattgefunden hat. Gemäß Gleichung:



werden für die vollständige Oxidation von einem Milligramm DCP zu CO_2 1,18 mg O_2 verbraucht. Unter Berücksichtigung, daß nicht der gesamte Substratkohlenstoff zu CO_2 umgesetzt wird, sondern ein Teil davon für den Aufbau von Biomasse verwendet wird, kann mit Hilfe der allgemeinen Summenformel für ein Biomassemolekül^[138] dieser Wert korrigiert werden. Es werden dann für die Oxidation eines Milligramms DCP etwa 0,7 mg Sauerstoff benötigt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Daten der Respirationsmessung.

Eine Auffälligkeit des Sauerstoffverbrauches wird beim Betrachten der Respirationsrate deutlich (Abbildung 33). Diese besitzt zwei Maxima, die jeweils für einen (kurzfristig) hohen Sauerstoffverbrauch stehen.

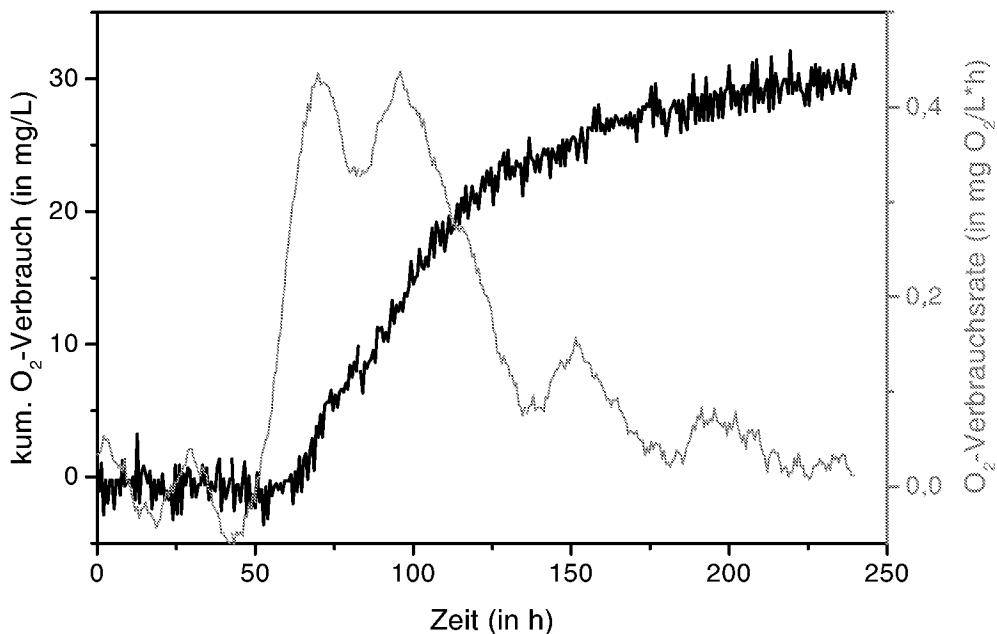


Abbildung 33: Kummulativer Sauerstoffverbrauch und Respirationsrate beim Abbau von 40 mg/L DCP durch *Ralstonia eutropha*

Zwei Maxima bedeuten, daß der Metabolisierungsprozeß von DCP (vergleiche Abbildung 8) in zwei Stufen stattfinden muß. Nach dem Erreichen der ersten Stufe sinkt die Sauerstoffverbrauchsrate bis auf ein Minimum, d.h. Prozesse mit geringem oder gar keinem Sauerstoffbedarf spielen sich ab, anschließend nimmt die Rate wieder

zu – es wird ein zweites Maximum durchlaufen. Eine Erklärung für einen derartigen Verlauf kann zum Beispiel das Fehlen bestimmter Enzyme liefern, die für die Weiterreaktion einer Zwischenstufe benötigt werden, aber nicht permanent zur Verfügung stehen, sondern erst bei Bedarf gebildet werden. Nach Bildung dieser Enzyme findet dann die weitere Metabolisierung von DCP unter Sauerstoffverbrauch statt.

Der Einfluß der DCP-Konzentration auf den Zellzuwachs ist in Abbildung 34 dargestellt. Bis zu Konzentrationen von etwa 55 mg/L DCP nimmt das Biovolumen (mittleres Zellvolumen multipliziert mit der Zellkonzentration) von *Ralstonia eutropha* mit wachsender Substratmenge zu. Höhere DCP-Konzentrationen führen trotz gesteigertem Kohlenstoffangebot zu einem geringeren Zuwachs. Auch die Fähigkeit zum DCP-Abbau nimmt oberhalb dieser Konzentration in hohem Maße ab.^[120]

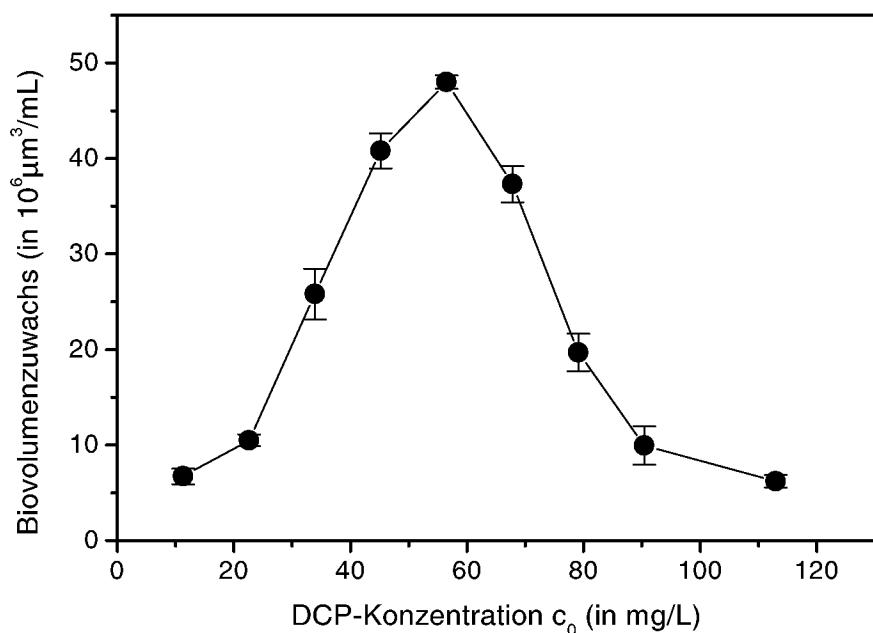


Abbildung 34: Biovolumenzuwachs bei verschiedenen DCP-Ausgangskonzentrationen (Biovolumen = mittleres Zellvolumen • Zellkonzentration)^[114]

Vergleichbare Ergebnisse wurden für den DCP-Abbau durch *Burkholderia* sp. RASCc2 publiziert: bis 50 mg/L DCP erfolgt DCP-Abbau wie erwartet, bei 100 mg/L wird jedoch auch nach einer drei mal so langen Versuchsdauer nur noch ein Fünftel der Menge des vorher mineralisierten DCPs abgebaut.^[139] Die toxische Wirkung des DCP beruht primär auf einer Entkopplung der Atmungskette der Bakterien. Letztere wird über einen Protonengradienten an der Cytoplasmenmembran in Gang gehalten. Dieser Gradient koppelt den Substratverbrauch mit der Gewinnung von ATP, also Energie.^[110,111] DCP kann nun entweder durch Sorption in der Zellmembran deren Integrität zerstören,^[140]

zum Beispiel die Durchlässigkeit oder Flexibilität verändern oder direkt als Protonen-transporter wirken.^[141] In beiden Fällen wird das sensible Gleichgewicht der Atmungskette gestört, die ATP-Produktion gehemmt und somit auch das Zellwachstum.

4.5.1.2 Einfluß des Organotons

Der Einfluß des Adsorbens wurde hinsichtlich des DCP-Abbaus, des Zellwachstums und des Sauerstoffverbrauches untersucht.

4.5.1.2.1 Nicht-hemmende DCP-Konzentrationen

In Abbildung 35 wird der Sauerstoffverbrauch in einem System bestehend aus *Ralstonia eutropha*, 40 mg/L DCP und 1 g/L 2C₁₈-35-MM mit dem bereits bekannten Verlauf im System *Ralstonia eutropha* und 40 mg/L DCP verglichen.

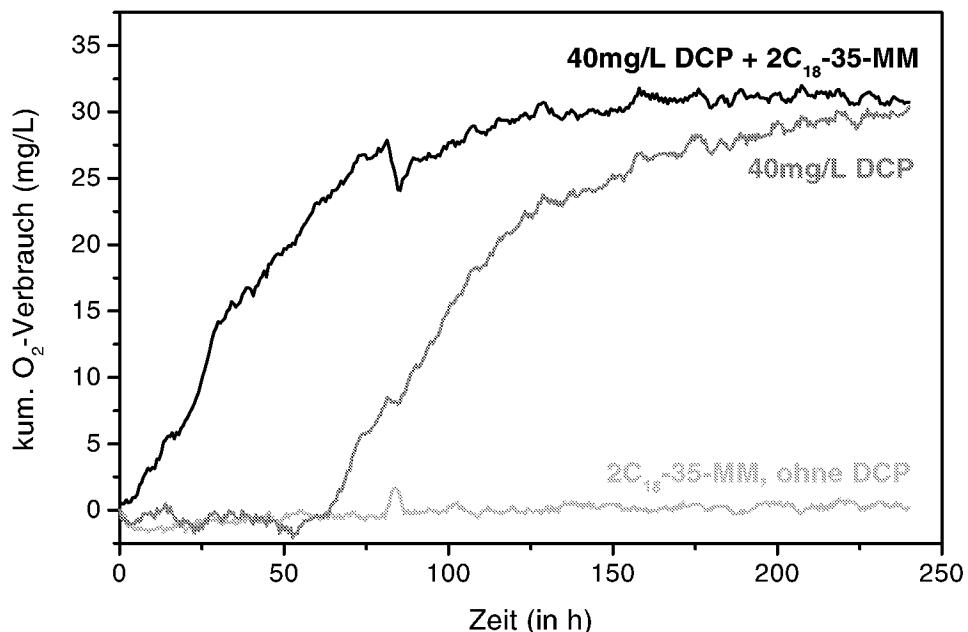


Abbildung 35: Kummulativer Sauerstoffverbrauch von *Ralstonia eutropha* in Gegenwart von 2C₁₈-35-MM ohne C-Quelle und beim Abbau von 40mg/L DCP mit und ohne 2C₁₈-35-MM (1 g/L)

Betrachtet man zunächst die Zellatmung in dem System ohne DCP, so sieht man, daß über den Versuchszeitraum kein Sauerstoff aufgenommen wird. (Dies gilt auch für eine Versuchsdauer von bis zu 5 Wochen.) Die Bakterien können also die an das Tonmineral gebundenen Kationtenside nicht als Kohlenstoffquelle verwerten. Der in den ande-

ren Systemen beobachtete Sauerstoffverbrauch kann damit vollständig auf das zugesetzte DCP zurückgeführt werden.

Bei einem Vergleich der Zellatmung im System ohne $2C_{18}-35-MM$ mit derjenigen im System DCP/ $2C_{18}-35-MM$ fällt direkt auf, daß zum einen die lag-Phase von etwa 50 h in Gegenwart des Organotons entfällt, zum anderen beide Systeme auf den gleichen Plateauwert zustreben. Letzteres bedeutet, daß in beiden Systemen dieselben Mengen Sauerstoff verbraucht und damit auch dieselben Mengen DCP mineralisiert werden. Das heißt, daß auch die zunächst an dem Tonmineral adsorbierten 30% der ursprünglich eingesetzten DCP-Menge für die Bakterien verfügbar sind bzw. durch schnelle Desorption verfügbar werden. Falls die Bakterien nicht in der Lage sind, adsorbiertes DCP abzubauen, gilt

1. daß der Adsorptionsprozeß auch in Gegenwart der Bakterien vollständig reversibel ist und
2. keine Limitierung der DCP-Menge durch zu langsame Desorption stattfindet. Dies war Kinetikexperimenten zufolge zu erwarten, aber in Gegenwart der Mikroorganismen nicht selbstverständlich.

Die Verkürzung der „lag-Phase“ durch die Anwesenheit des Organotons kann möglicherweise auf die durch Adsorption verringerten DCP-Anfangskonzentrationen zurückgeführt werden. Dies ist jedoch eher unwahrscheinlich, da der Effekt auch bei höheren DCP-Gleichgewichtskonzentrationen (40-50 mg/L DCP), wie sie hier für das System ohne $2C_{18}-35-MM$ vorliegen, eintritt (siehe Kapitel 4.5.1.2.2). Vermutlich werden durch das Adsorbens die Abbaubedingungen optimiert. Schützende (bzw. positive) Effekte von Tonmineralen gegenüber Bakterien sind aus der Literatur bekannt, bislang allerdings nicht von Organotonen, sondern nur von nativen Tonmineralen.^[142]

Abbildung 36 zeigt den Einfluß des Tonminerals auf den DCP-Abbau, Zellkonzentration und Biovolumen von *Ralstonia eutropha*. (Ein Vergleich des DCP-Abbaus und der Zellkonzentration im System mit und ohne $2C_{18}-35-MM$ findet sich im Anhang, Abbildung A-19).

Die eingesetzten 40 mg/L DCP (0,25 mmol/L) werden durch Adsorption auf etwa 25 mg/L (0,15 mmol/L) frei in Lösung befindliches DCP reduziert (vergleiche Abbildung 13). Innerhalb von 75 h ist kein DCP in Lösung mehr nachweisbar. Dies heißt jedoch nicht unbedingt, daß zu diesem Zeitpunkt bereits alles DCP abgebaut sein muß, da sich auch ein Gleichgewicht zwischen Abbau und Desorption eingestellt haben kann, das bewirkt, daß alles desorbierende DCP ohne Verzögerung abgebaut wird. Analytisch ist diese DCP-Menge nicht zu erfassen, da sie, sobald sie sich in Lösung befindet derselben durch die abbauenden Bakterien entzogen wird. Biovolumen und Zellkonzentration nehmen erst zu, nachdem bereits 50% des anfänglich in Lösung vorhandenen DCP abgebaut sind. Dies kann als Hinweis gesehen werden, daß das DCP erst ab diesem Zeitpunkt für den Aufbau neuer Biomasse verwendet wird.

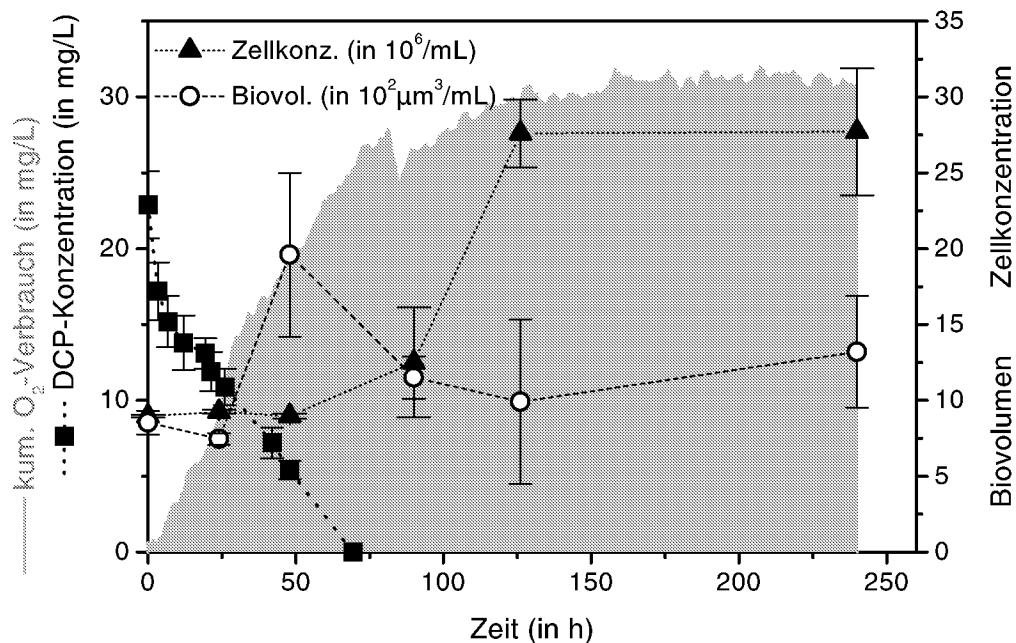


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffverbrauchs, der Zellkonzentration und des mittleren Zellvolumens von *Ralstonia eutropha*, sowie der DCP-Konzentration beim Abbau von 40 mg/L DCP in Gegenwart von 2C₁₈-35-MM (1 g/L)

Ein Vergleich der Respirationsraten der Systeme zeigt, daß der zweistufige Abbaumechanismus beibehalten wird, das Tonmineral demnach keinen Einfluß auf die Art des DCP-Abbaus besitzt (Anhang, Abbildung A-20). Die Gesamtdauer des zweistufigen Prozesses (bzw. der erhöhten Atmungsaktivität) ist im System mit Organoton gegenüber dem ohne Tonmineral geringfügig verkürzt.

Der zugefügte Organoton zeigt also keinerlei negativen Einfluß auf das System, es scheint sogar, als ob durch das Adsorbens die Abbaubedingungen positiv beeinflußt werden.

4.5.1.2.2 Hemmende DCP-Konzentrationen

Mit Hilfe der bei 40 mg/L DCP durchgeführten Experimente konnten die Fragen beantwortet werden, ob DCP in Gegenwart des Organotons vollständig abgebaut wird und die Zellen geschädigt werden. Offen bleibt jedoch, inwieweit auch das adsorbierte DCP bioverfügbar ist. Aus diesem Grund wurde derselbe Versuch bei hemmenden DCP-Konzentrationen (80 mg/L DCP) durchgeführt. Wenn adsorbiertes DCP auch bioverfügbar ist, so sollte bei diesen Konzentrationen eine Hemmung des Abbaus und des Zellwachstums zu beobachten sein.

Abbildung 37 zeigt den Sauerstoffverbrauch, das Zellwachstum von *Ralstonia eutropha* und den DCP-Abbau. Wie (nach Abbildung 34) zu erwarten, findet bei dieser Konzentration im System ohne $2C_{18}-35-MM$ kaum Zellwachstum statt, dementsprechend wird auch fast kein Sauerstoff verbraucht und so gut wie kein DCP abgebaut.

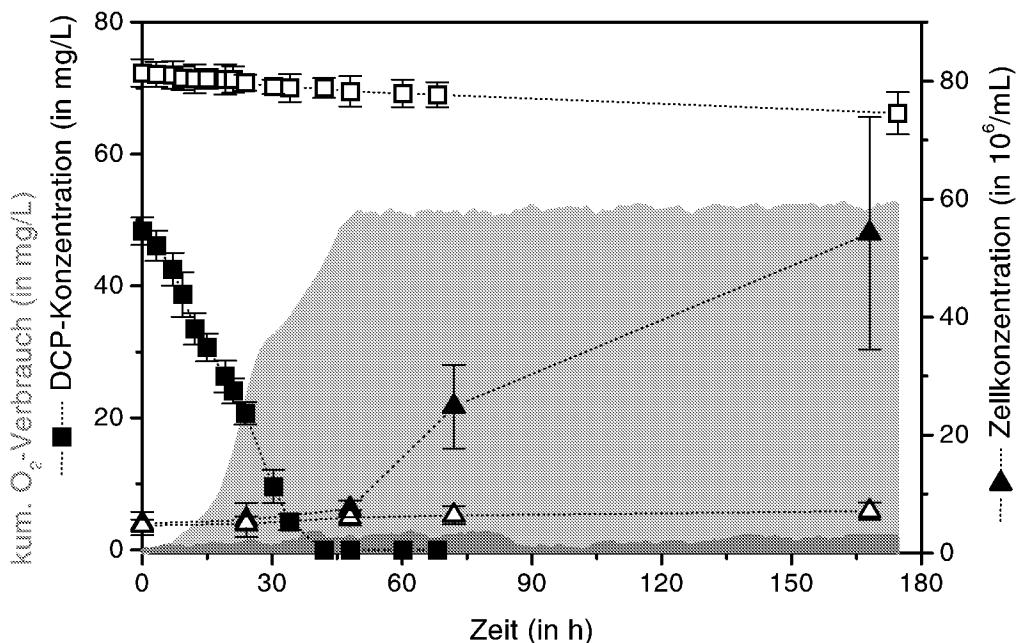


Abbildung 37: Kummulativer Sauerstoffverbrauch und zeitliche Änderung der Zellkonzentration von *Ralstonia eutropha*, sowie zeitliche Änderung der DCP-Konzentration beim Abbau von $c_0 = 80 \text{ mg/L}$ DCP mit und ohne $2C_{18}-35-MM$; (offene Symbole und dunkelgraue Fläche: ohne $2C_{18}-35-MM$; gefüllte Symbole und hellgraue Fläche: mit $2C_{18}-35-MM$)

Anders dagegen in Gegenwart des modifizierten Schichtsilikates: Entsprechend der in Kapitel 4.1 vorgestellten DCP-Adsorption soll die DCP-Konzentration in Lösung durch die Zugabe des $2C_{18}-35-MM$ (1 g/L) um ca. 30%, von 80 auf 56 mg/L verringert werden. Das dies auch in diesem System der Fall ist, sieht man, wenn man die DCP-Anfangskonzentrationen im System mit und ohne Organoton vergleicht (Abbildung 37). Dies ist ein Konzentrationsbereich, in dem maximales Zellwachstum stattfinden sollte und genau das wird auch im Experiment beobachtet: Die Bakterien wachsen bis auf den Wert der theoretisch erwarteten Zellkonzentration für 80 mg/L DCP. Entsprechend verläuft die Zellatmung bis zu dem theoretisch für den Umsatz von 80 mg/L DCP berechneten Wert. Das verzögerte einsetzende Anwachsen der Zellkonzentration wird auch in diesem Fall nivelliert, wenn man das Anwachsen

des Biovolumens bestimmt (Anhang, Abbildung A-21); dieses nimmt mit einsetzender Zellatmung zu.

DCP – die Ausgangskonzentration ist gegenüber der Konzentration im System ohne $2C_{18}-35-MM$ durch Adsorption auf 50 mg/L DCP erniedrigt – ist in der Lösung bereits nach 40 h nicht mehr nachweisbar.

Diese Daten bedeuten zum einen, daß tatsächlich das gesamte im System vorhandene DCP abgebaut wird. Darüberhinaus zeigen die Ergebnisse aber auch, daß adsorbierter DCP nicht bioverfügbar ist, weil auf die Bakterien in diesem System nur die gelöste Schadstoffmenge einwirkt. Andernfalls wäre zu erwarten, daß das Zellwachstum oder der DCP-Abbau gehemmt würde – beides wird nicht beobachtet. Damit sind die Annahmen des Versuchs bei nicht-toxischen Bedingungen bestätigt:

1. Der Sorptionsprozeß ist reversibel in Gegenwart von Mikroorganismen und
2. die Desorption ist schnell genug um keine Limitierung der Substratzufuhr zu verursachen.

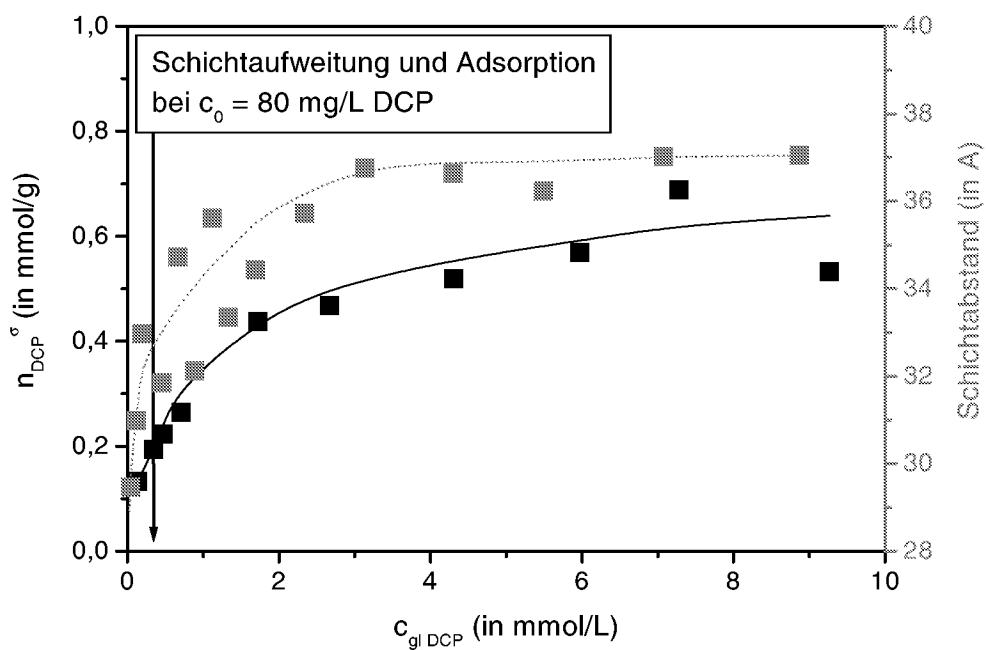


Abbildung 38: Änderung des Schichtabstandes durch DCP-Adsorption an $2C_{18}-35-MM$ verglichen mit der Adsorptionsisotherme von DCPan $2C_{18}-35-MM$

Diese Ergebnisse scheinen zunächst der Arbeit von Weissenfels et al.^[143] zu widersprechen, der davon ausgeht, daß Substanzen, die mit Wasser extrahierbar sind (dies ist hier der Fall, vergleiche Desorptionsexperimente, Kapitel 4.1.5), auch biologisch verfügbar und damit verwertbar bzw. toxisch sind. Möglicherweise gilt dies jedoch nur für

Substanzen, die an einer physikalisch zugänglichen Oberfläche gebunden sind, nicht aber für interkalierte Schadstoffe. So zeigen Theng et al^[81] bezüglich der Bioverfügbarkeit von in Organotone interkaliertem Phenanthren, daß dieses biologisch nicht abgebaut werden kann, wenn es sich in den Zwischenschichten befindet, da die Bakterien nicht in die Zwischenschichten gelangen können. Auch Weber et al^[144] beobachten dieses Phänomen: interkaliertes Diquat wird nicht biologisch abgebaut, während Diquat, das an der äußeren Tonmineraloberfläche adsorbiert, bioverfügbar ist. Besitzt die Theorie von Weissenfels also Gültigkeit und wasserextrahierbare Substanzen sind auch bioverfügbar, so muß die Interkalation von DCP die Ursache dafür sein, daß es nicht toxisch wirkt (vergleiche Abbildung 38).

Die Sauerstoffverbrauchsrate des Abbaus von 80 mg/L DCP in Gegenwart des Organotons weist einen zweistufigen Verlauf auf (Abbildung 39a).

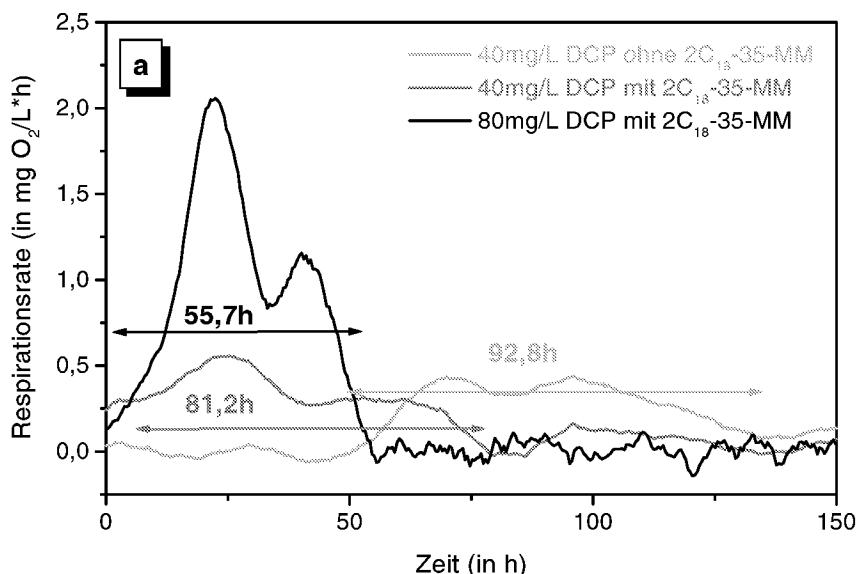


Abbildung 39: a. Vergleich der Atmungsraten in den Systemen 40mg/L DCP mit und ohne 2C₁₈-35-MM und 80mg/L DCP mit 2C₁₈-35-MM

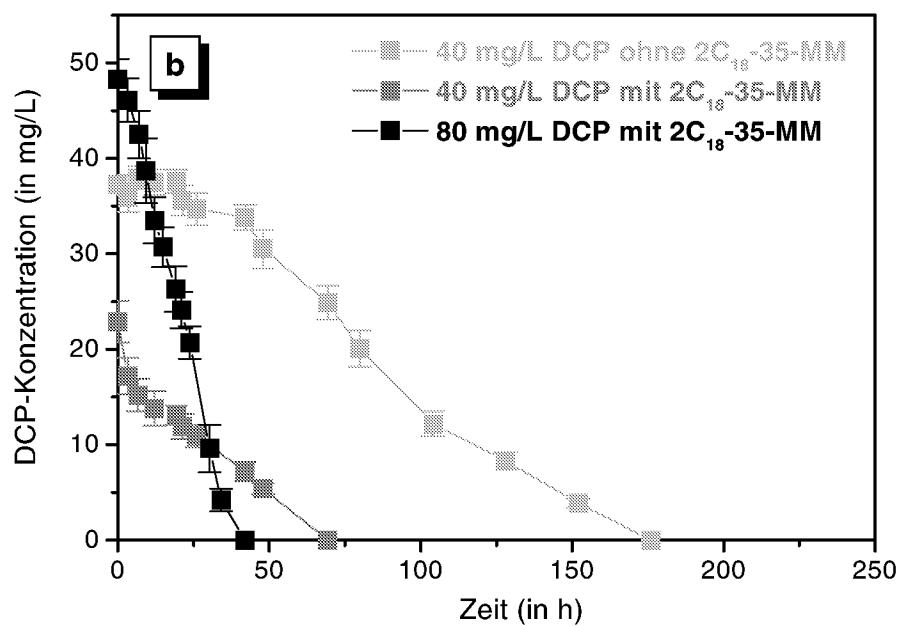


Abbildung 39b: Vergleich der zeitlichen Änderung der DCP-Konzentration in den Systemen 40mg/L DCP mit und ohne 2C₁₈-35-MM und 80mg/L DCP mit 2C₁₈-35-MM

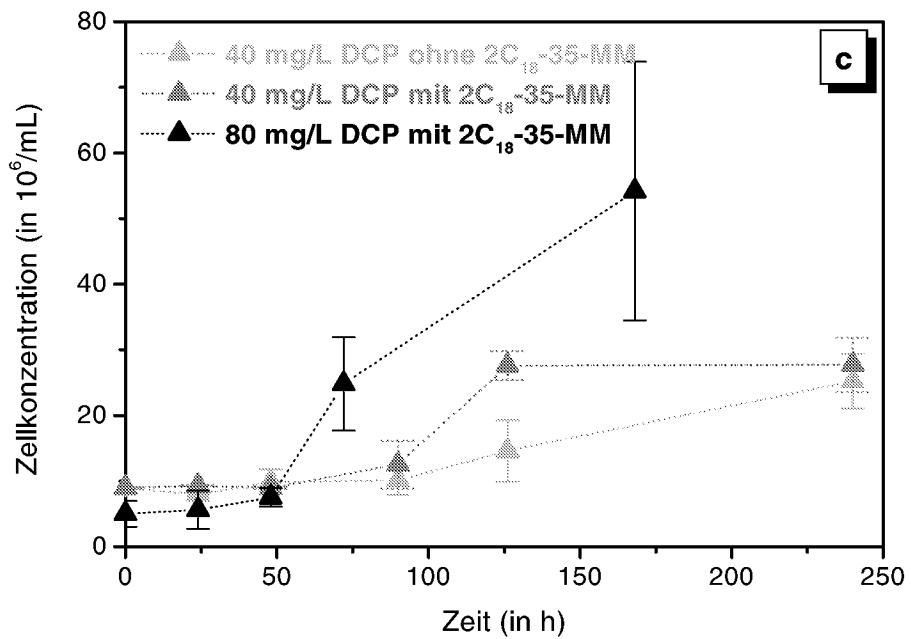


Abbildung 39c: Vergleich der zeitlichen Änderung der Zellkonzentration von Ralstonia eutropha in den Systemen 40mg/L DCP mit und ohne 2C₁₈-35-MM und 80mg/L DCP mit 2C₁₈-35-MM

Bezogen auf die Charakteristika der O₂-Verbrauchsrate, wie sie in Abbildung 33 beobachtet werden, scheint der Abbauweg also unverändert. Allerdings wird, verglichen mit den Versuchen bei 40 mg/L DCP, in kürzerer Zeit (55,7 h gegenüber 81,2 h bzw. 92,8 h) sehr viel mehr Sauerstoff verbraucht (2 mg O₂/L*h gegenüber 0,5 mg O₂/L*h).

Die höhere Sauerstoffverbrauchsrate geht mit einer schnelleren Abnahme der DCP-Konzentration in Lösung und einem früher einsetzenden Zellwachstum einher (Abbildungen 39b, c). Erklären läßt sich der Unterschied in den Systemen mit modifiziertem Tonmineral über die unterschiedlichen bioverfügaren DCP-Ausgangskonzentrationen: im System mit 40 mg/L DCP wird die akut bioverfügbare DCP-Konzentration durch Adsorption auf etwa 25 mg/L gesenkt, im System mit 80 mg/L DCP auf etwa 50 mg/L. Durch die im letztgenannten System von Anfang an höhere verfügbare (aber noch nicht toxische) DCP-Menge können die Bakterien schneller wachsen, verbrauchen mehr Sauerstoff und bauen das analytisch erfaßbare DCP in einer kürzeren Zeit ab.

Als entscheidendes Ergebnis läßt sich zusammenfassen, daß das an Organotone adsorbierte DCP im gebundenen Zustand nicht bioverfügbar ist. Durch die reversible Bindung und die schnelle Desorption kann das sorbierte DCP bei Änderung der gelösten Konzentration jedoch direkt verfügbar werden. Dies ist eine hervorragende Voraussetzung für die Verwendung des Organotons als temporäres Adsorbens zum Beispiel in reaktiven Barrieren. Zusätzlich kann biologischer Abbau in toxischen DCP-Konzentrationsbereichen ermöglicht werden, da die akut bioverfügbare DCP-Konzentration (temporär) auf ein biologisch unbedenkliches Niveau gesenkt werden kann.

4.5.2 System II: *Rhodococcus B528* & Monochlorbenzol

System II diente der Untersuchung der prinzipiellen Eignung des Organotons als Adsorbens in Gegenwart von *Rhodococcus B528*. Dabei stand eine mögliche spätere Anwendung des Organotons als Adsorbens in Sanierungsverfahren, zum Beispiel in einer reaktiven Barriere, und nicht das grundlegende Verständnis aller ablaufenden Prozesse im Vordergrund.

Es wurden zunächst Untersuchungen hinsichtlich einer möglichen Wechselwirkung von 2C₁₈-35-MM mit *Rhodococcus B528* durchgeführt. In einem Zeitraum von fünf Wochen wurde jedoch weder Zellatmung noch Zellwachstum in Gegenwart von 2C₁₈-35-MM festgestellt, das heißt, es erfolgte kein Abbau des adsorbierten Tensids. Anders verhielt es sich bei gelöstem Dioctadecyldimethylammoniumbromid (2C₁₈-Br), dieses konnte bis zu Konzentrationen von 20 mg/L abgebaut werden. (Höhere Konzentrationen wurden nicht bestimmt.) Der beobachtete Zellzuwachs lag in der Größenordnung des Zuwachses auf gleichen Mengen Glucose (bezogen auf den jeweiligen Kohlenstoffgehalt). Diese Ergebnisse zeigten zum einen, daß eine mögliche Tensiddesorption

keine Schädigung der Bakterien verursachen würde. Darüber hinaus aber auch, daß das adsorbierte Tensid nicht bioverfügbar ist. Unter anwendungstechnischen Aspekten betrachtet, ist die Nicht-Verfügbarkeit des Tensids ein großer Vorteil, da damit davon ausgegangen werden kann, daß auf andere, möglicherweise empfindlichere Organismen ebenfalls kein toxischer Effekt durch $2C_{18}$ -35-MM ausgeübt wird.

Der Abbau von MCB mit und ohne $2C_{18}$ -35-MM ist in Abbildung 40 dargestellt. Die gewählte MCB-Konzentration (etwa 50 mg/L) entspricht den maximalen Schadstoffkonzentrationen, die in dem projektrelevanten Aquifer bestimmt wurden. Ohne die Zusage von Organoton ist MCB bereits nach 30 h vollständig mineralisiert. Die Zellteilung setzt zeitgleich mit dem MCB-Abbau ein, erreicht jedoch auch nach dem vollständigen MCB-Abbau noch keinen Plateauwert. Die Zellatmung (Abbildung 41) beginnt nach einer lag-Phase von etwa zehn Stunden und nimmt mit dem Ansteigen der Zellkonzentration zu, bis sie nach etwa 110 Stunden in ein Plateau läuft. Im System mit $2C_{18}$ -35-MM ist der MCB-Abbau gegenüber dem System ohne Organoton verlangsamt (Abbildung 40). Auch das Zellwachstum und die Zellatmung setzen erst mit zeitlicher Verzögerung ein. Die Kombination dieser Effekte deutet darauf hin, daß durch die Zusage des Organotons MCB etwas langsamer bioverfügbar wird, als es mikrobiell abgebaut werden könnte.

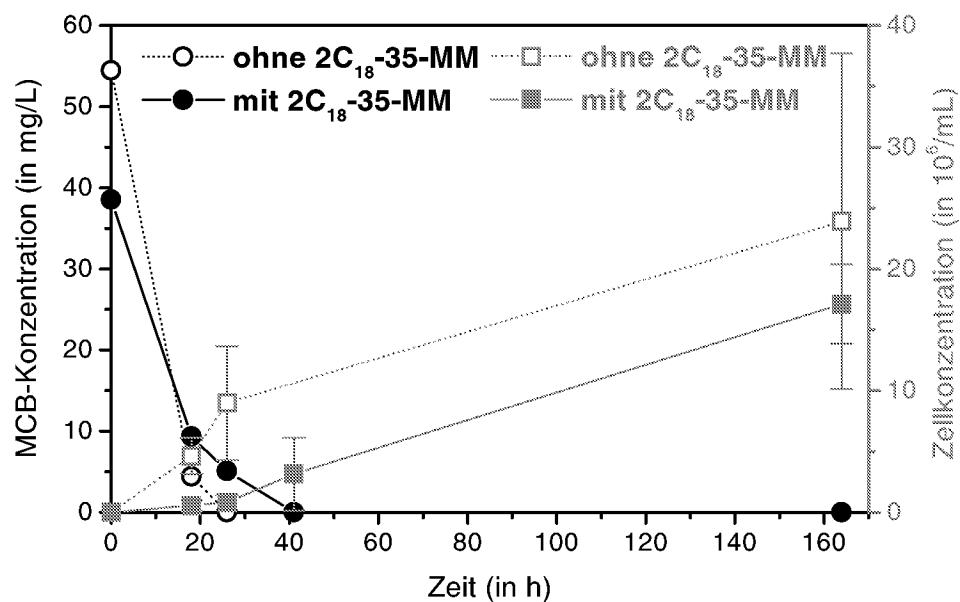


Abbildung 40: Änderung der Zellkonzentration von *Rhodococcus B528* mit und ohne $2C_{18}$ -35-MM (1 g/L), sowie Abbau von MCB durch *Rhodococcus B528*

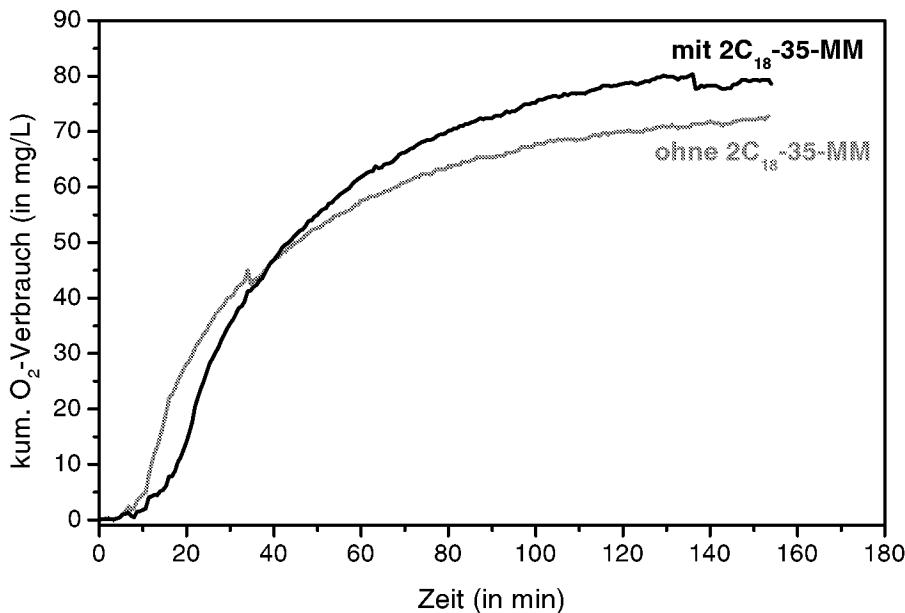


Abbildung 41: Sauerstoffverbrauch beim Abbau von MCB durch *Rhodococcus B528* mit und ohne 2C₁₈-35-MM

Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen mit DCP und auf auch bei geringen MCB-Adsorption meßbaren Interkalation (Anhang, Abbildung A-22) kann auch in diesem System davon ausgegangen werden, daß MCB für den mikrobiellen Abbau zunächst desorbiert werden muß. Der langsamere Abbau kann durch eine geringere Desorptionsgeschwindigkeit, als sie im System mit DCP beobachtet wird, verursacht werden. Eine weitere Erklärung bietet die fehlende Mobilität der Zellen: Diese liegen im Gegensatz zu *Ralstonia eutrophus* nicht frei beweglich vor, sondern sind, wie fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen zeigen, zum großen Teil an den Organotonpartikeln adhäsiert (Abbildung 42). Dies kann die Verfügbarkeit bzw. die Abbaugeschwindigkeit des gelösten MCB reduzieren, da die Bakterien auf bestimmte Plätze fixiert und nicht statistisch in der Suspension verteilt sind.

Vergleicht man den Sauerstoffverbrauch in den Systemen mit und ohne Organoton (Abbildung 41), so wird in beiden Systemen der gleiche Endwert (im Rahmen der Meßgenauigkeit) erreicht. Es kann daher auch von einem vollständigen MCB-Abbau in beiden Systemen und damit von einer reversiblen MCB-Sorption ausgegangen werden.

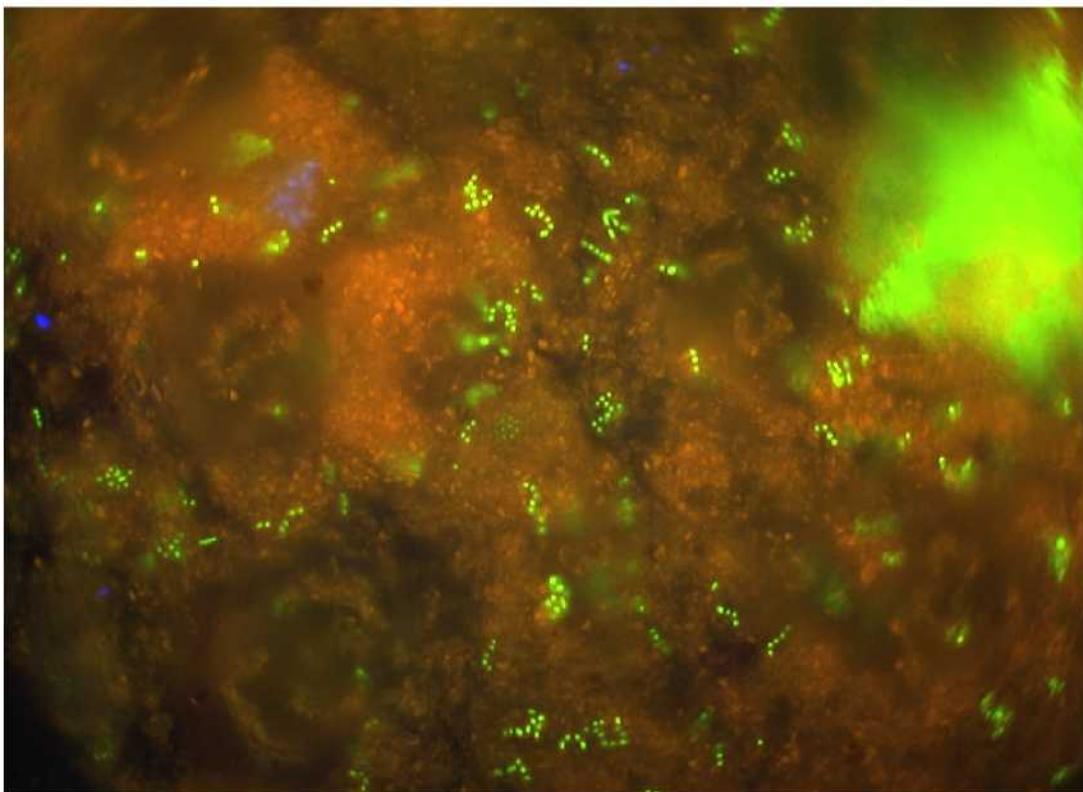


Abbildung 1: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von *Rhodococcus B528* adhäsiert an 2C₁₈-35-MM

Die Ergebnisse aus den Experimenten mit DCP und *Ralstonia eutropha* sind insofern auf dieses System übertragbar, als daß sich der Organoton als nicht-toxisches und reversibles Adsorbens erweist. Im Unterschied zu System I wird in diesem System jedoch eine geringfügige Verzögerung des MCB-Abbaus in Gegenwart des Organotons beobachtet. Diese kann durch eine langsamere Desorption oder geringere Beweglichkeit der Bakterien verursacht werden. Für einen technischen Einsatz des Organotons wären daher Untersuchungen bezüglich der Desorptionskinetik sinnvoll, wobei die Verzögerung des Abbaus in diesem Fall nicht so hoch ist, daß eine Limitierung des Zellwachstums beobachtet wird.

Zusammenfassend bieten die Organotone als Adsorbens in Kombination mit mikrobiellem Abbau ein breites Spektrum an Möglichkeiten. Die Eigenschaft, eine definierte Schadstoffkonzentration in Lösung durch einen reversiblen Sorptionsprozeß einzustellen, mit entsprechend der jeweiligen Modifizierung variablen Sorptionseigenschaften, ist eine vielversprechende Grundlage für weitere Untersuchungen. Besonders hervorzuheben ist die Option, toxische Schadstoffkonzentrationen durch Adsorption an Organotone abzusenken und so biologischen Abbau überhaupt erst zu ermöglichen, also der Einsatz der Organotone als temporäres, reversibles Schadstoffdepot.

5. Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit war die Steuerung der Bioverfügbarkeit von Chloroaromaten durch Sorption an Tensid-modifizierte Tonminerale. Dafür wurde zunächst das Sorptionsverhalten von 2,4-Dichlorphenol (DCP) und Monochlorbenzol (MCB) an Tonmineralen, die mit verschiedenen quartären Alkylammoniumverbindungen (Kationtensiden) modifiziert waren, charakterisiert. Der Einfluß der Tensidart und des Modifizierungsgrades auf die Sorption wurde geprüft, sowie ein Vergleich des Sorptionsverhaltens der beiden Chloraromaten durchgeführt. Neben der Bestimmung der Sorptionsisothermen wurde die Kinetik der DCP-Sorption beispielhaft an einem Organoton untersucht. Ein weiterer Aspekt war der Einfluß eines zweiten Feststoffes (Aquifermaterial) auf das Sorptionsverhalten der beiden Chloraromaten und die Adsorption an verschiedenen Mischungsverhältnissen aus den beiden festen Phasen. Die aus den Sorptionsmessungen erhaltenen Daten dienten als Grundlage für die Kombination der Sorption an Organotone mit biologischem Abbau und der Beobachtung der wechselseitigen Beeinflussung von Sorptions- und Abbauprozessen. Ziel dieser Untersuchungen war herauszufinden, ob und welche Organotone als Adsorbentien mit mikrobiologischen Sanierungsverfahren kombiniert werden können und ob bioverfügbare Schadstoffkonzentrationen durch die Zugabe von Organtonen eingestellt werden können.

Untersuchungen zum **Adsorptionsverhalten der Chloraromaten** zeigten, daß die Adsorptionskapazität nicht nur von dem organischen Kohlenstoffgehalt der Organotone abhing, sondern vor allem von der Natur, der zur Modifizierung verwendeten Kationtenside und dem Grad der Modifizierung: Beides Faktoren, die die Anordnung der Tenside auf den Tonmineraloberflächen und in den –zwischenschichten beeinflussen. Die Adsorption erwies sich als vollständig reversibel. DCP und MCB interkalierten in die Zwischenschichten der Organotone, was über die Zunahme des Schichtabstandes röntgenographisch nachgewiesen werden konnte.

Für die **DCP-Adsorption** konnte der Anfangsbereich der Isothermen aller untersuchten Organotone durch die Langmuir-Gleichung beschrieben werden. Bei den Isothermen, die über einen weiten Konzentrationsbereich gemessen wurden, konnte man das Auf-

treten einer zweiten Stufe beobachten. Dieser erneute Anstieg der Adsorptionskapazität konnte durch Umstrukturierung der Alkylketten in den Zwischenschichten der Organotone oder eine veränderte Zwischenschichtzusammensetzung, die eine weitere Adsorption begünstigt, erklärt werden. Sowohl die Isothermenform, als auch Beobachtungen hinsichtlich der Affinität gegenüber verschiedenen Modifizierungsarten, lieferten Hinweise auf den Adsorptionsmechanismus von DCP. Es handelt sich dabei anscheinend um eine Kombination aus einem Verteilungsprozeß in der lösungsmittelähnlichen Phase der Alkylketten der Kationenside und einer Adsorption an definierten Plätzen.

Die **Adsorptionsisothermen von Monochlorbenzol** besitzen eine konkave Krümmung, dies spricht für einen Adsorptionsmechanismus, der vorwiegend durch Verteilungsprozesse charakterisiert wird.

Beide Adsorptionsprozesse werden durch die Anordnung der Alkylketten in den Zwischenschichten, sowie der Zusammensetzung letzterer bestimmt. Bei teilmodifizierten Tonmineralen trat daher die Frage auf, ob alle Zwischenschichten gleichmäßig teilmodifiziert sind, oder es sich um eine Mischung aus nicht-modifizierten und vollständig modifizierten Schichten handelt. Die Ergebnisse der hier durchgeföhrten Untersuchungen deuteten auf das Vorliegen homoionisch belegter Schichten hin.

Die **Kinetik der DCP-Sorption** wurde exemplarisch an einem zu 89% der Kationenaustauschkapazität mit Dodecyltrimethylammoniumbromid modifizierten Schichtsilikat (C_{12} -89-MM) untersucht. Sowohl Ad- als auch Desorption waren nach wenigen Minuten abgeschlossen, wobei die Desorption etwas langsamer verlief, als die Adsorption. Bei Ad- und Desorption führte eine Zunahme der DCP-Konzentration zu einer erhöhten Sorptionsgeschwindigkeit. Die gemessenen Kinetikkurven ließen sich sehr gut durch ein Modell von Nzengung,^[108] das nur eine Variable enthielt, beschreiben. Eine Ausnahme bildete die Adsorption bei 0,405 mmol/L DCP, was als Hinweis auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus bei dieser Konzentration (beginnende Interkalation) gedeutet wurde.

Die Experimente an **Gemischen aus Organotonen und Aquifermaterial** wurden im Hinblick auf einen möglichen technischen Einsatz der Organotone in Sanierungsverfahren (reaktiven Wänden) durchgeföhr. Aufgrund der geringen hydraulischen Leitfähigkeit der reinen Organotone müßten diese bei Verwendung in einer durchströmten Wand mit einem weiteren durchlässigeren Material (in diesem Fall Aquifermaterial) versetzt werden. Es zeigte sich, daß sowohl für DCP als auch für MCB in einem Aquifermaterial/Organoton-Gemisch die Adsorptionsprozesse/-mechanismen durch den Organoton-Anteil bestimmt werden. Über das Verhältnis Aquifermaterial/Organoton konnte die Adsorptionskapazität gesteuert werden.

Für die **Untersuchungen des Einflusses des Organotons auf den mikrobiologischen Schadstoffabbau** wurde aufgrund von Voruntersuchungen ein zu 35% der Kationenaustauschkapazität mit Dioctadecyldimethylammoniumbromid modifiziertes Tonmineral ($2C_{18}$ -35-MM) als Adsorbens ausgewählt. Dieses zeigte keinerlei toxischen

Effekt auf das Wachstum von Bakterien, das adsorbierte Tensid konnte von den Organismen auch nicht abgebaut werden, war also nicht bioverfügbar.

Im **System I, bestehend aus DCP und *Ralstonia eutropha*** galt, daß das an den Organoton adsorbierte DCP im gebundenen Zustand nicht bioverfügbar war, während die Bakterien in der Lage waren, gelöstes DCP vollständig zu mineralisieren. Dies konnte nachgewiesen werden, indem in toxischen Konzentrationsbereichen durch Adsorption die in Lösung befindliche DCP-Menge auf eine nicht-toxische Konzentration abgesenkt wurde. Bei Verfügbarkeit der Gesamtmenge DCP (gelöst und adsorbiert) hätte eine schädigende Wirkung auftreten müssen. Dies war nicht der Fall. Statt dessen fand Abbau von DCP statt. Dieser bewirkte eine Verringerung der Gleichgewichtskonzentration in Lösung, durch die reversible Bindung des DCP und die schnelle Desorption erfolgte eine direkte Nachlieferung von vorher gebundenem DCP und somit Abbau der gesamten im System vorhandenen Schadstoffmenge.

Auch im **System II, mit MCB als Schadstoff und *Rhodococcus B528*** als abbauendem Organismus, wurde mit und ohne 2C₁₈-35-MM ein vollständiger Abbau des zugegebenen MCB gefunden.

Zusammenfassend lassen die hier vorgestellten Ergebnisse den Schluß zu, daß sich die Organotone für einen Einsatz als Adsorbentien in mikrobiologischen Sanierungsverfahren sehr gut eignen: Durch die Art und den Grad der Modifizierung kann das Adsorptionsverhalten eingestellt werden. Die durch Ionenaustausch gebundenen Tenside sind nicht bioverfügbar, was dazu führt, daß der Organoton stabil bleibt, und einen toxischen Effekt der Kationentenside gegenüber Bakterien ausschließt. Die Schadstoff Konzentration kann durch die Zugabe der Organotone auf ein definiertes Niveau abgesenkt werden, was dazu dienen kann, optimale Abbaubedingungen einzustellen. Liegen toxische Konzentrationen vor, können diese durch Sorption auf biologisch abbaubare Konzentrationen gesenkt werden und so eine biologische Sanierung überhaupt erst ermöglichen. Die Reversibilität der Sorption und die schnelle Desorption garantieren die erneute Freisetzung der adsorbierten Schadstoffe, sobald sich die Konzentration in Lösung verringert.

6. Abkürzungsverzeichnis

A	Absorption
A_{MM}	Fläche eines Gramms Montmorillonit (in nm ²)
A_{FE}	Fläche einer Formeleinheit Montmorillonit (in nm ²)
α_{MM}	Modifizierungsgrad des Tonminerals (bezogen auf die CEC)
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylool
c	Konzentration in Lösung (in mmol/L bzw. mg/L)
c_{gl}	Gleichgewichtskonzentration in Lösung (in mmol/L bzw. mg/L)
C_{alk}	Kohlenstoff der Alkylketten der QAV
C_{12}	Dodecyltrimethylammonium-
C_{18}	Octadecyltrimethylammonium-
$2C_{12}$	Didodecyldimethylammonium-
$2C_{18}$	Diocetadecyldimethylammonium-
CEC	Kationenaustauschkapazität (Cation Exchange Capacity)
d	Schichtabstand (in nm bzw. Å)
d_0	Schichtabstand der Organotone ohne Adsorption (in nm bzw. Å)
d_{max}	Schichtabstand bei maximal bestimmter Adsorption (in nm bzw. Å)
d_L	Schichtdicke der durchstrahlten Probe (UV-Vis Spektroskopie)
DCP	2,4-Dichlorphenol
DNA	Desoxyribonucleinsäure (Desoxyribonucleic Acid)
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient (in m ² /mol)

ξ	mittlere Schichtladung des Tonminerals pro Formeleinheit
f_{OC}	organischer Kohlenstoffanteil (in %)
$f_{OC\ alk}$	organischer Kohlenstoffanteil der Alkylketten der QAV (in %)
FE	Formeleinheit des Montmorillonits ($[Si, Al]_4O_{10}$)
GC	G as c hromatographie
HGF	Helmholtz Gemeinschaft der Forschungszentren
HPLC	H igh- P erformance (bzw. P ressure) - L iquid- C hromatography
k^*	Massentransferkoeffizient (in 1/min)
K_a	Säurekonstante
KBE	Zahl der k olonie b ildenden E inheiten
K_d	Adsorptionskoeffizient (in L/kg)
K_F	Freundlich-Koeffizient
K_L	Langmuir-Koeffizient
K_{OC}	Adsorptionskoeffizient bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt (= K_d/f_{OC})
K_{OW}	Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser
λ	Wellenlänge (in nm)
λ_{max}	Wellenlänge eines Absorptionsmaximums (in nm)
LC_{50}	Konzentration bei der 50% der Organismen überleben (Lethal Concentration)
m_{ads}	adsorbierte Menge (in mg/g)
MM	Montmorillonit
M_{ADS}	Masse des Adsorbens (in mg bzw. g)
MCB	Monochlorbenzol
n_F	Freundlich-Exponent
n^σ	adsorbierte Molmenge (in mmol/g)
$n^{\sigma\ max}$	maximal adsorbierte Molmenge in Langmuirgleichung (= Monolage)
n_{C-C}	Zahl der C-C-Bindungen (hier: in einem Kationtensid)
n_{C-N}	Zahl der C-N-Bindungen (hier: in einem Kationtensid)
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)

QAV	Quartäre Ammoniumverbindung
ρ_{DCP}	Dichte von DCP (in g/cm ³ bzw. g/nm ³)
SAC	Strong Adsorption Capacity
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoffgehalt (Total Organic Carbon)
V	Volumen der Lösungsphase
V_{alk}	Volumen der Alkylketten der QAV in den Zwischenschichten (in nm ³)
V_{DCP}	Volumen von DCP in den Zwischenschichten (in nm ³)
V_{H2O}	Volumen von Wasser in den Zwischenschichten (in nm ³)
V_{int}	Zwischenschichtvolumen der (Organo)tonen (in nm ³)
\varnothing	Durchmesser

7. Anhang

Ergänzungen zu Kapitel 3.2

Vergleich der Adsorption in Reinstwasser und in Mineralmedium

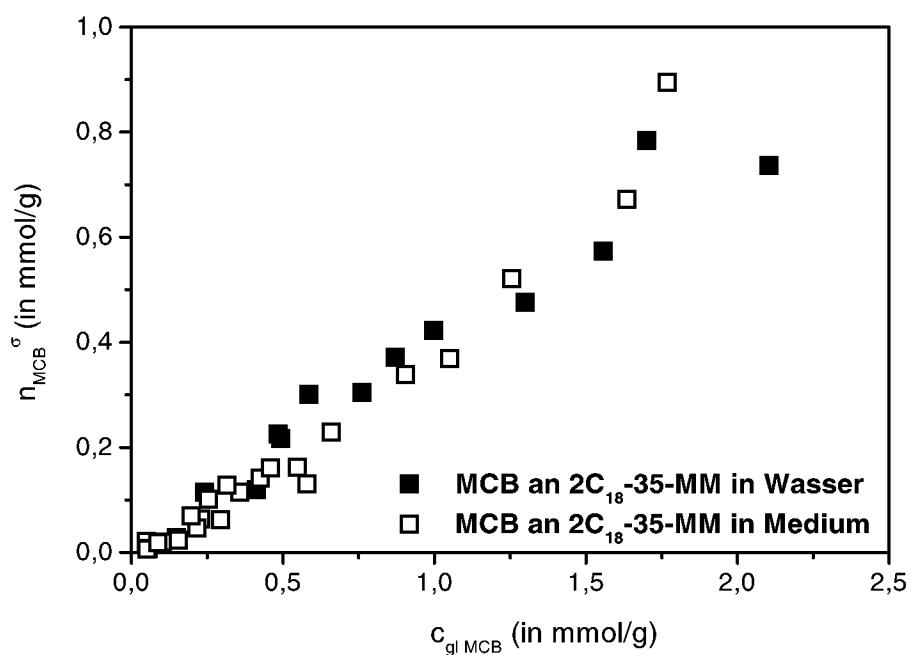


Abbildung A-1: Adsorption von MCB an 2C₁₈-40-MM in Millipore-Wasser bzw. Brunner Medium

Die Adsorption von MCB an 2C₁₈-35-MM wird durch das Mineralmedium nicht beeinflusst (Abbildung A-1). Während dies auch für den Anfangsbereich (bis ~ 1 mmol/L bzw.

160 mg/L) der Adsorptionsisotherme von DCP an C₁₂-89-MM gilt, ist oberhalb dieser Konzentration die Adsorption in Medium etwas geringer als in Reinstwasser (Abbildung A-2). Letzteres beobachtet man bei der DCP-Adsorption an 2C₁₈-35-MM fast über den gesamten Konzentrationsbereich (Abbildung A-3).

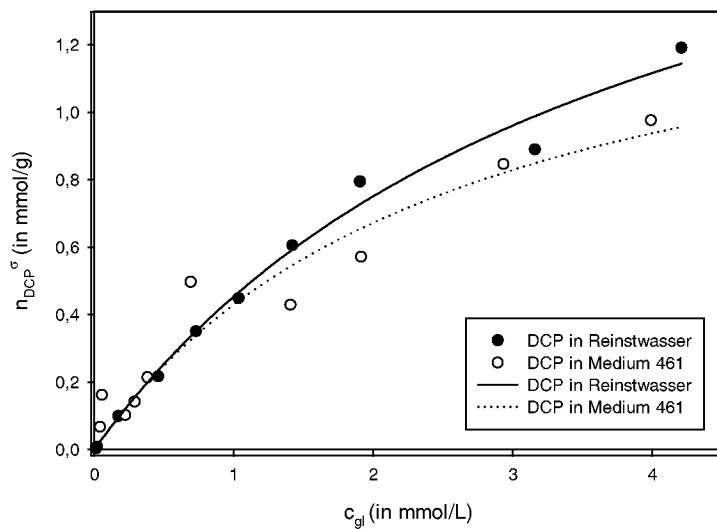


Abbildung A-2: Adsorption von DCP an C₁₂-89-MM in Reinstwasser bzw. Medium 461, (Anfangsbereich)

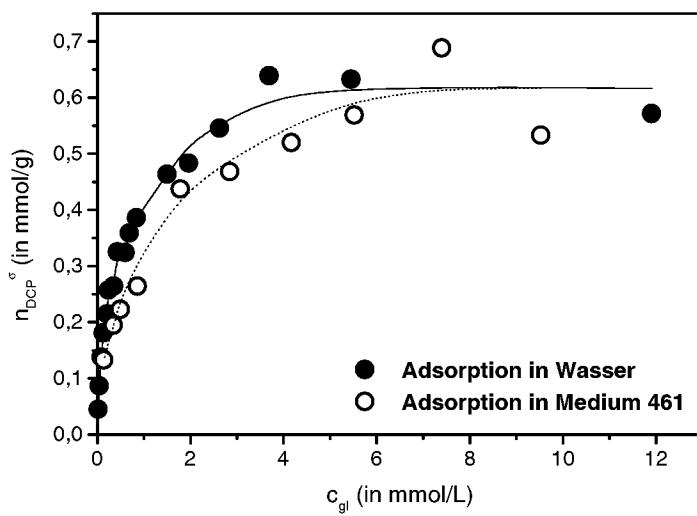


Abbildung A-3: Adsorption von DCP an 2C₁₈-35-MM in Reinstwasser bzw. Medium 461

Mögliche Gründe dafür können sein:

- Der hohe Salzgehalt (u.a. Ammoniumchlorid) des Mediums führt zu einer Verdrängung von Kationentensiden. Dadurch verringert sich der Modifizierungsgrad und damit die Adsorptionskapazität. Die im Überstand der Suspension bestimmte Tensidmenge (Tabelle A-1) zeigt, daß durch das Medium tatsächlich drei- bis viermal mehr Tensid freigesetzt wird als in Reinstwasser.

Tabelle A-1: Gelöste Menge Tensid bei C₁₂-89-MM in einer 1g/L Suspension in Reinstwasser bzw. Medium 461

C ₁₂ -89-MM in	c (C ₁₂)(in mg/L)	desorbierter Anteil (in %)*
Reinstwasser	2,1	0,8
Medium 461	9,85	3,8

* bez. auf die ursprünglich adsorbierte Menge

Der desorbierte Anteil ist allerdings nicht so groß, als daß er (alleine) für den beobachteten Effekt verantwortlich sein könnte.

- Unterschiedlicher pH in Medium bzw. Reinstwasser

Der pH-Wert in Medium beträgt durch den Phosphatpuffer etwa 7, in Reinstwasser wird ein pH von etwa 5 gemessen. Dies führt dazu, daß in Medium ein größerer Anteil das DCP als Phenolat vorliegt, als dies in Reinstwasser der Fall ist. Da das Phenolat aufgrund seiner negativen Ladung an den hydrophobierten Oberflächen wesentlich schlechter adsorbiert, ist auch die Gesamtmenge adsorbiertes DCP bei höherem Phenolatanteil geringer.^[39]

Der neutrale DCP-Anteil α_0 läßt sich berechnen aus:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad \text{Gleichung A-1}$$

mit K_a : Dissoziationskonstante, HA: protonierte Form von DCP, A⁻: deprotonierte Form von DCP

es gilt dann:

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad \text{Gleichung A-2}$$

[†] Die Messungen der Kationentensidkonzentration wurden freundlicherweise von Institut für Abfall- und Siedlungswasserwirtschaft, RWTH-Aachen durchgeführt.

In Reinstwasser liegt DCP demnach zu über 99% in der Phenolform vor, während in Medium etwa 10% dissoziiert sind.

Der zweite Aspekt ist wahrscheinlich entscheidend für die geringere DCP-Adsorption in Medium. Eine verringerte Adsorptionskapazität durch Tensiddesorption müßte auch für MCB Folgen haben, während der pH für die Adsorption des nicht-ionisierbaren MCB keine Rolle spielt.

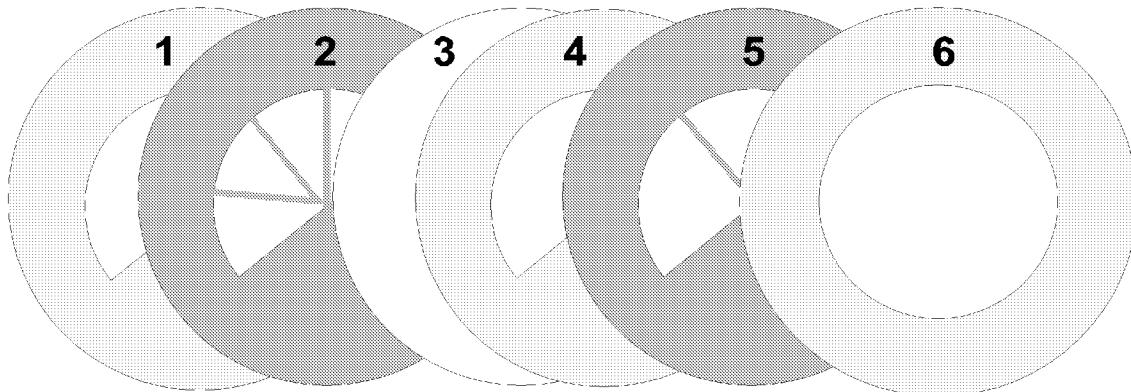


Abbildung A-4: Anordnung des Systems aus Dichtungs- und Stahlringen zur Abdichtung der Kinetikapparatur; Scheibe 1, 4 und 6: Silikonkautschuk; Scheibe 2 und 5: V2A-Stahl, Scheibe 3: Membranfilter; Silikondichtung 6 liegt oben.

Ergänzungen zu Kapitel 4.1

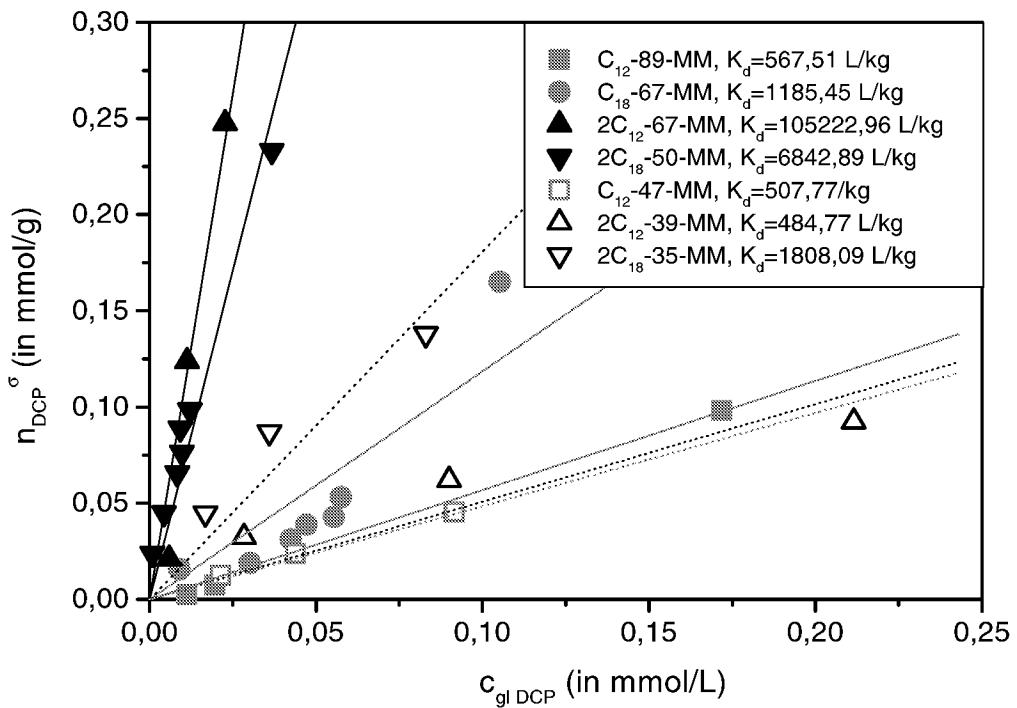


Abbildung A-5: Lineare Anpassung des Anfangsbereiches der DCP-Adsorption an verschiedenen modifizierte Schichtsilikate zur Bestimmung von K_d

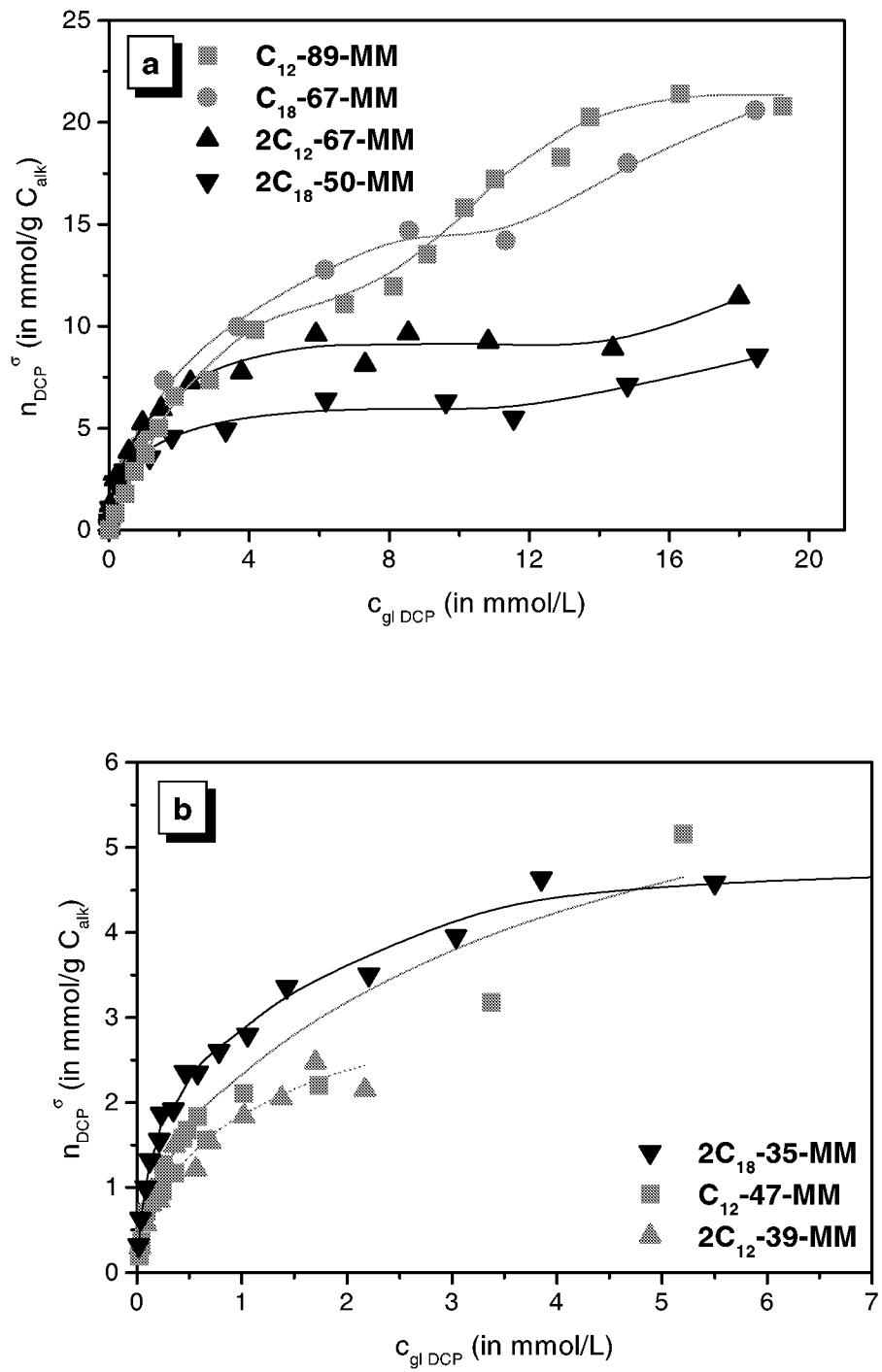


Abbildung A-6: DCP-Adsorption an verschiedenen modifizierten Organotonen normiert auf C_{alk} , den Kohlenstoffgehalt der Alkylketten der; **a.** Modifizierungsgrad > 50% der CEC; **b.** Modifizierungsgrad < 50% der CEC (unterschiedliche Achsen-skalierung!)

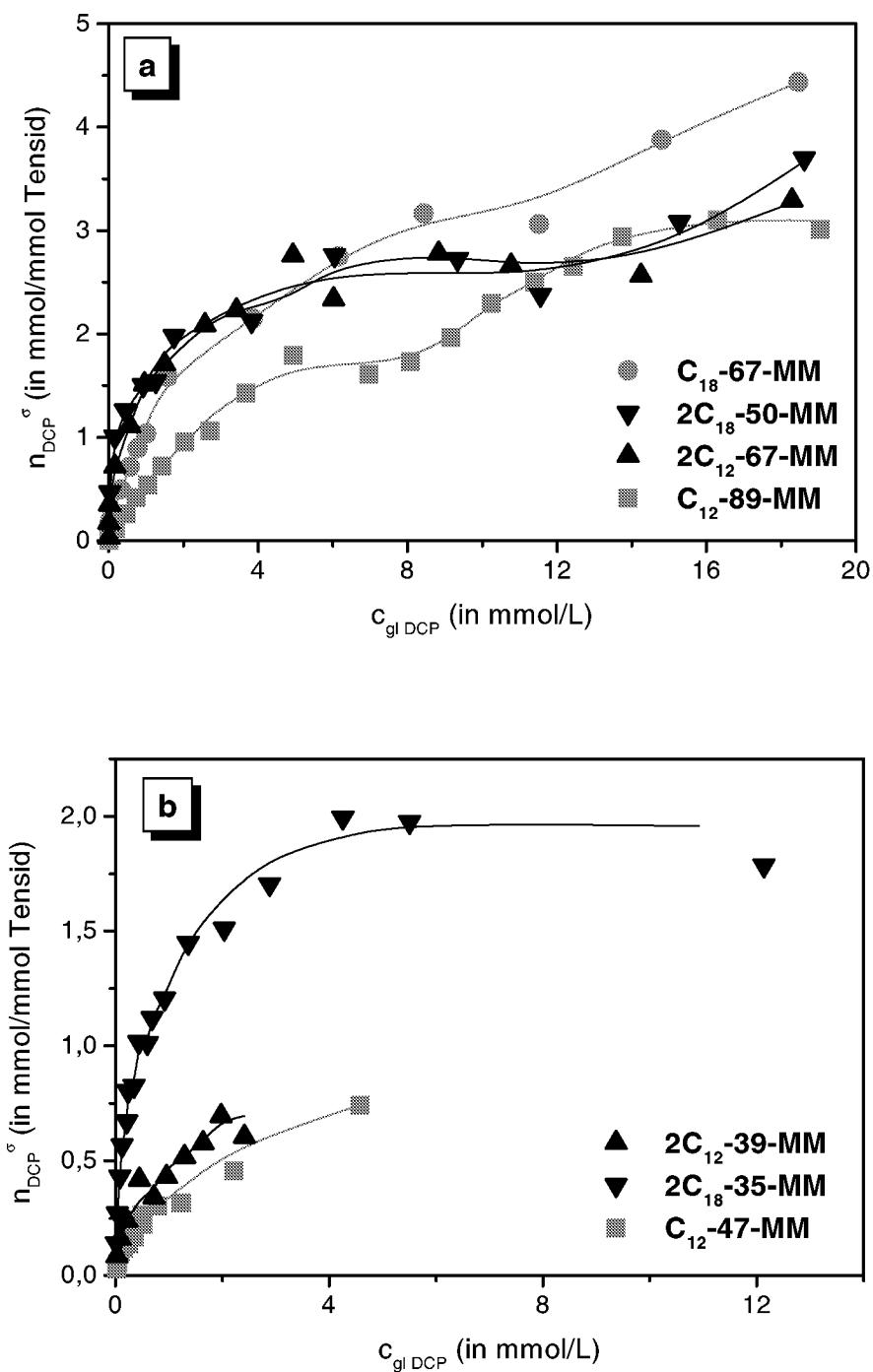


Abbildung A-7: Adsorption von DCP an verschiedenen modifizierten Tonminerale; Normierung der adsorbierten DCP-Menge auf die Molmenge Tensid pro Gramm Organoton;
a. Modifizierungsgrad > 50% der CEC; **b.** Modifizierungsgrad < 50% der CEC (unterschiedliche Achsenkalierung!)

Ergänzungen zu Kapitel 4.2

Tabelle A-2: Volumen der Glaskugeln und des Silika und verbleibendes Gasphasenvolumen für die Untersuchung des Einflusses einer inerten Festphase auf das Gleichgewicht MCB-Konzentration in der Gas- und in der Flüssigphase

Anzahl Glaskugeln	Menge Silika (in mg)	$V_{\text{Glaskugeln}}$ (in ml)*	V_{Silika} (in ml)*	Restvolumen _{Gasphase}
10		0,23		4,77
30		0,57		4,43
50		0,9		4,1
	500		0,2	4,8
	1000		0,43	4,57

*bestimmt durch die Verdrängung von Reinstwasser

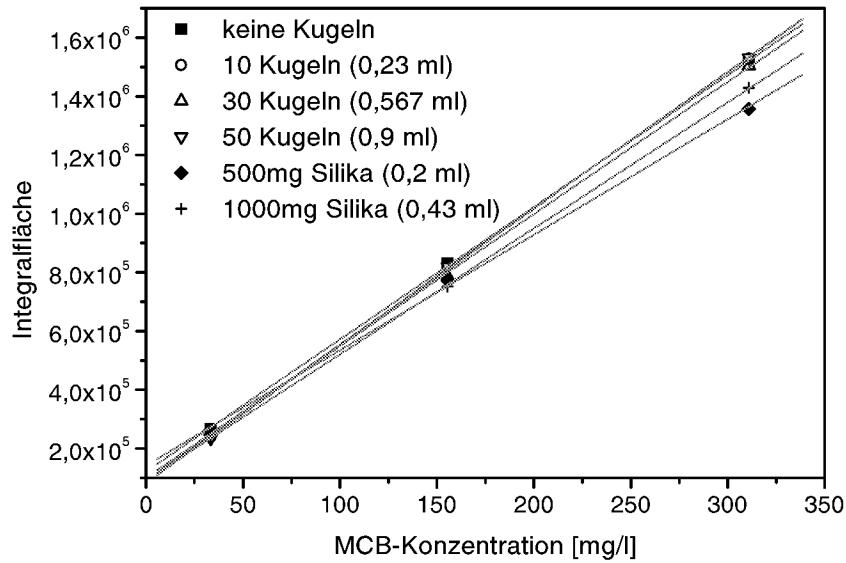


Abbildung A-8: Einfluß des Festphasenvolumens auf die MCB-Konzentration in der Gasphase, bestimmt bei drei verschiedenen MCB-Konzentrationen und unterschiedlichem Festphasenanteil (s. Tabelle A-2)

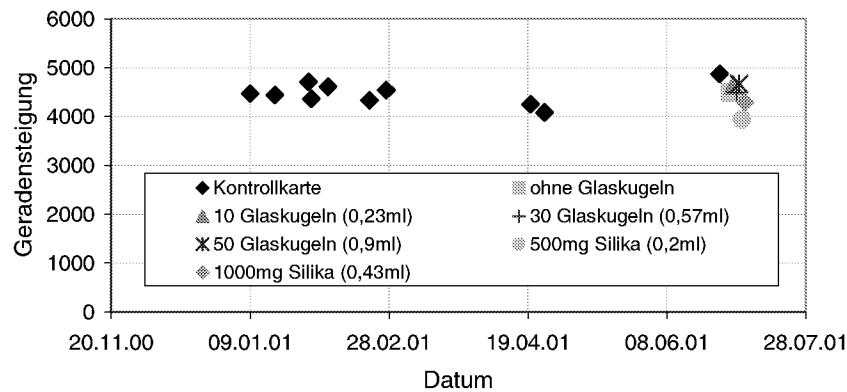


Abbildung A-9: Geradensteigungen der Kalibrationsgeraden zu Messungen von MCB-Konzentrationen mittels Headspace-GC; Vergleich mit den Geradensteigungen der Kalibrationsgeraden in Anwesenheit von inerer Festphase

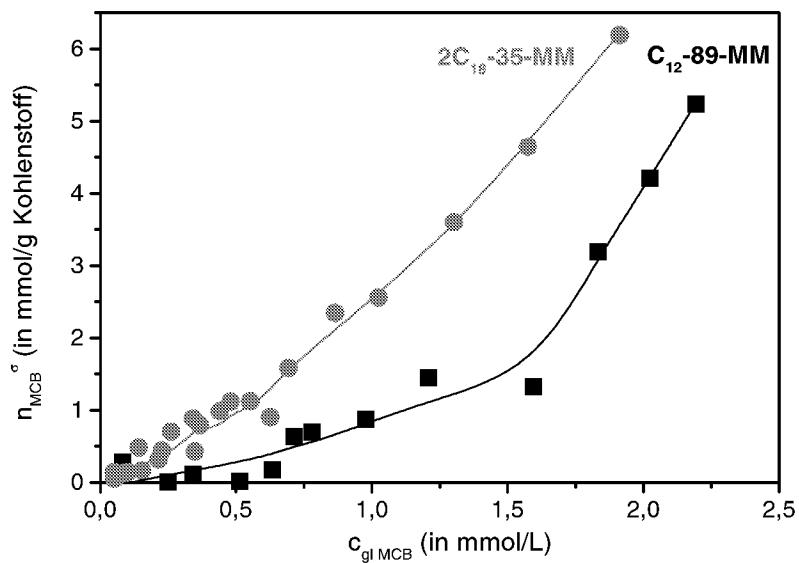


Abbildung A-10: Adsorption von MCB an C_{12} -89-MM und $2C_{18}$ -35-MM normiert auf den organischen Kohlenstoff

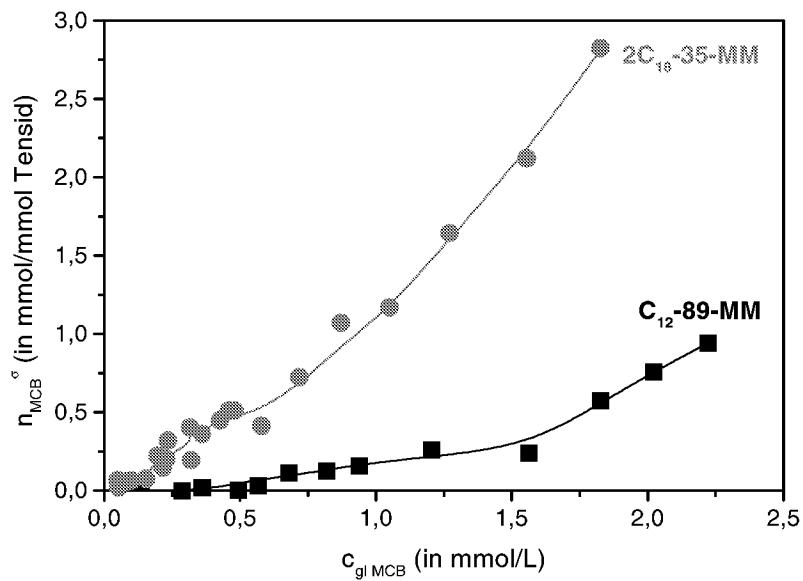


Abbildung A-11: Adsorption von MCB an $\text{C}_{12}\text{-89-MM}$ und $2\text{C}_{18}\text{-35-MM}$ normiert auf die Molmenge Tensid pro Gramm Organoton

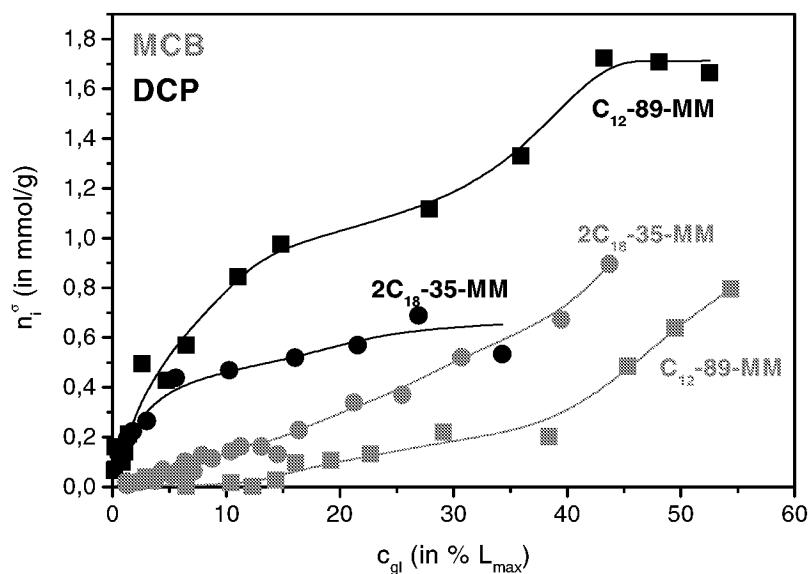


Abbildung A-12: Vergleich der Adsorption von MCB (grau) und DCP (schwarz) an $2\text{C}_{18}\text{-35-MM}$ und $\text{C}_{12}\text{-89-MM}$ bezogen auf die maximale Löslichkeit

Ergänzungen zu Kapitel 4.3

Bestimmung der Halbwertszeit und der Abklingrate der reinen Verdünnung

Die Verdünnungsdauer liegt in der gleichen Größenordnung wie der Adsorptionsprozeß selbst (Minutenbereich). Zur Quantifizierung der zur Verdünnung benötigten Zeit wurden die sigmoidalen Kurven mit Hilfe der folgenden Gleichung angepaßt (Abbildung A-13):

$$y = 1 - \frac{c_0 + (c_{gl} - c_0)}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)} \quad \text{Gleichung A-3}$$

c_0 = Anfangskonzentration (in mg/L); c_{gl} = Gleichgewichtskonzentration nach Verdünnung (in mg/L);
 x_0 = Halbwertszeit; dx = Abklingrate des exponentiellen Funktionsanteils

Die Werte für x_0 und dx sind in Tabelle A-3 dargestellt:

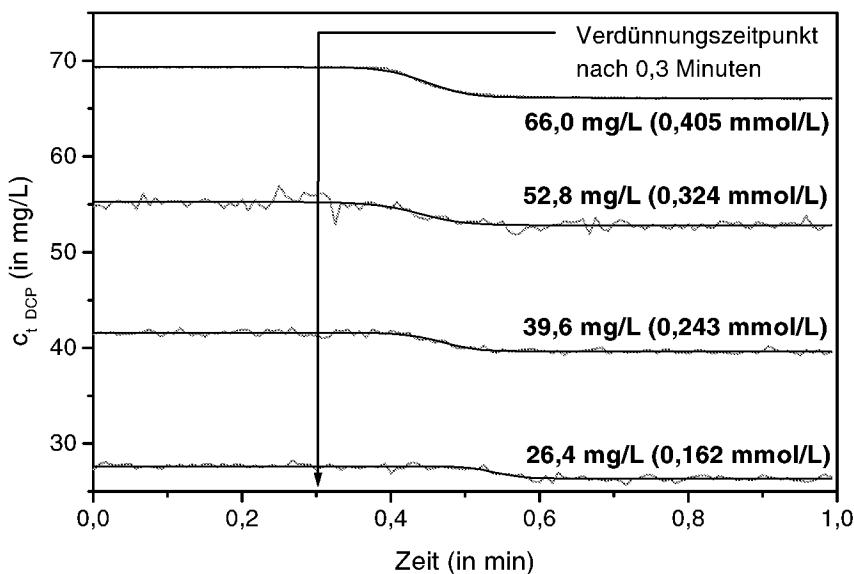


Abbildung A-13: Anpassung der Verdünnungskinetik bei verschiedenen DCP-Konzentrationen

Tabelle A-3: Aus der Anpassung erhaltene Halbwertszeit x_0' (da Startzeitpunkt der Verdünnung bei 0,3 Minuten liegt, erhält man die tatsächliche Halbwertszeit x_0 durch Subtraktion von 0,3 Minuten von x_0') und Abklingrate dx

Messung	x_0'	x_0	dx
2	0,54039	0,24039	0,01996
3	0,46856	0,16856	0,02373
4	0,43795	0,13795	0,03046
5	0,44879	0,14879	0,02774

Die Verdünnungskinetik für die Messungen bei konstanter DCP-Konzentration (und variabler Suspensionskonzentration) entspricht der Verdünnungskinetik bei 0,405 mmol/L DCP.

Tabelle A-4: Halbwertszeiten für die Adsorptionskinetiken bei Variation der DCP-Konzentration

	c_0 (DCP) (mmol/L)	$t_{1/2}$ Adsorption (min)	$t_{1/2}$ Verdünnung (min)
Variation der DCP-Konzentration	0,162	0,185	0,24039
	0,243	0,248	0,16856
	0,324	0,16	0,13795
	0,405	0,142	0,14879

Tabelle A-5: Halbwertszeiten für die reine Verdünnung und die Desorptionskinetiken bei unterschiedlichen DCP-Konzentration

$t_{1/2}$ Verdünnung (in min)	$t_{1/2}$ Desorption (in min)	c_{gI} DCP (in mmol/L)	n_{ads} DCP (in mmol/g)
0,21	0,86	0,22	0,11
0,19	1,18	0,21	0,1
0,21	0,73	0,29	0,12
0,22	0,88	0,27	0,11

Ergänzungen zu Kapitel 4.4

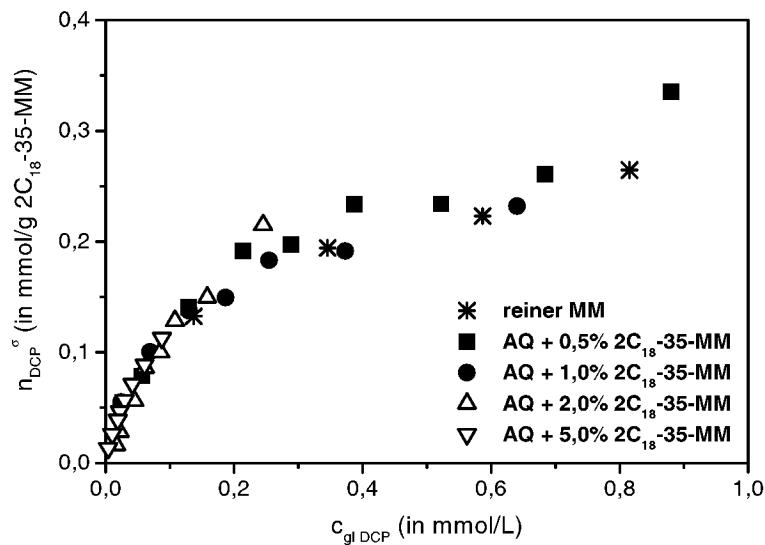


Abbildung A-14: Adsorption von DCP an $2C_{18}-35-MM$ und verschiedenen Gemischen aus $2C_{18}-35-MM$ und Aquifermaterial (normiert auf $2C_{18}-35-MM$)

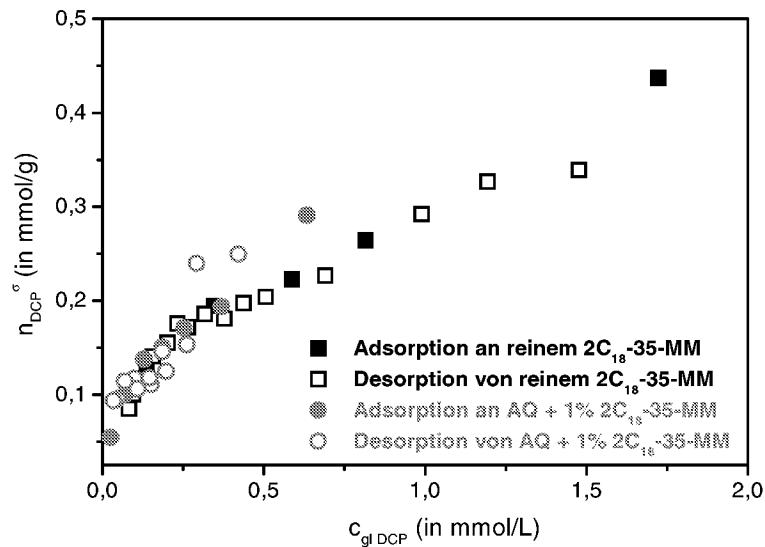


Abbildung A-15: Ad- und Desorption von DCP an reinem $2C_{18}-35-MM$ und einem Gemisch aus 1% $2C_{18}-35-MM$ und Aquifermaterial

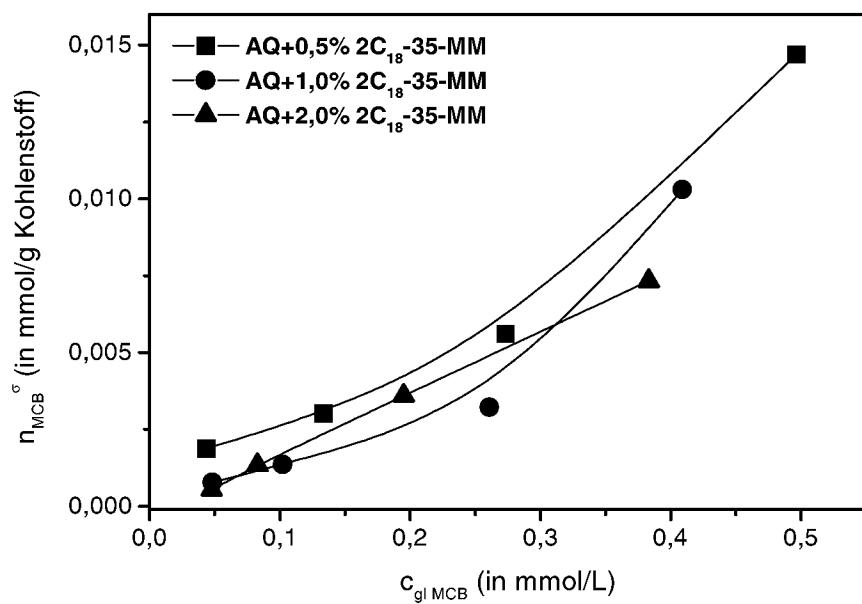


Abbildung A-16: Adsorption von MCB an verschiedene 2C₁₈-35-MM/Sediment-Gemische (normiert auf den organischen Kohlenstoffgehalt)

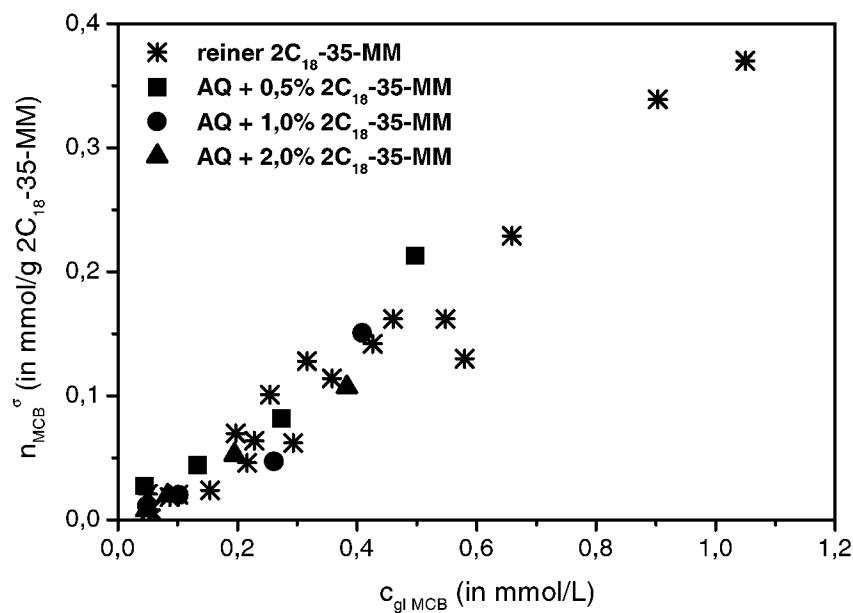


Abbildung A-17: Adsorption von MCB an 2C₁₈-35-MM und verschiedenen Gemischen aus 2C₁₈-35-MM und Aquifermaterial (normiert auf 2C₁₈-35-MM)

Ergänzungen zu Kapitel 4.5

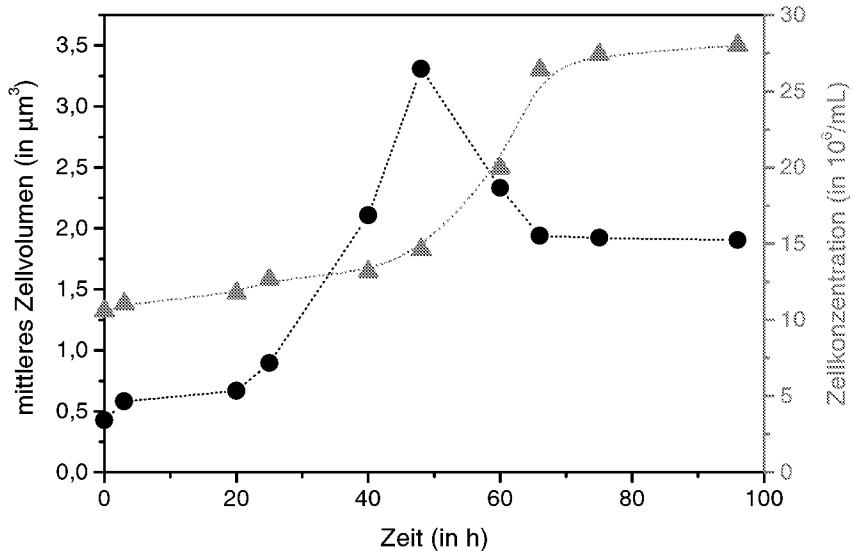


Abbildung A-18: Zeitliche Änderung des mittleren Zellvolumens und der Zellkonzentration von *Ralstonia eutropha* beim Abbau von 50 mg/L DCP

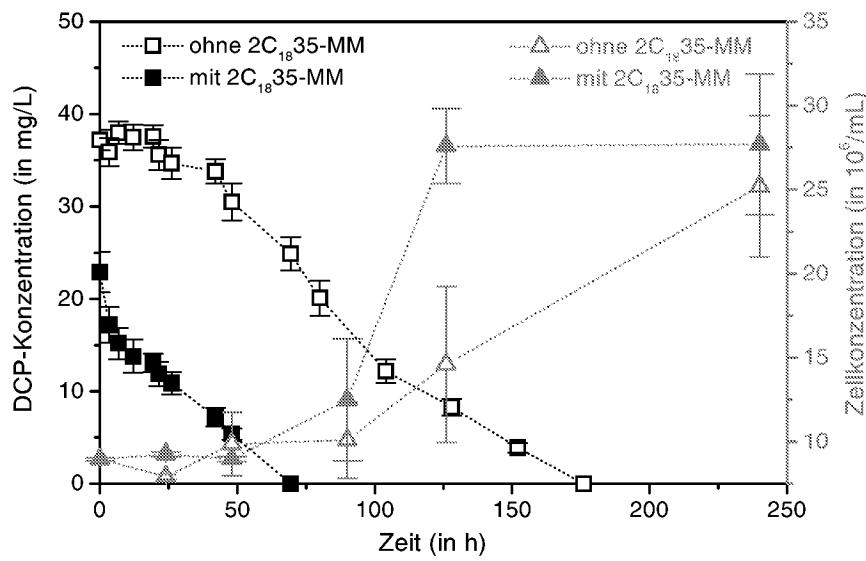


Abbildung A-19: Zeitliche Änderung der DCP- und der Zellkonzentration von *Ralstonia eutropha* beim Abbau von 40 mg/L DCP mit und ohne 2C₁₈-15-MM (1 g/L)

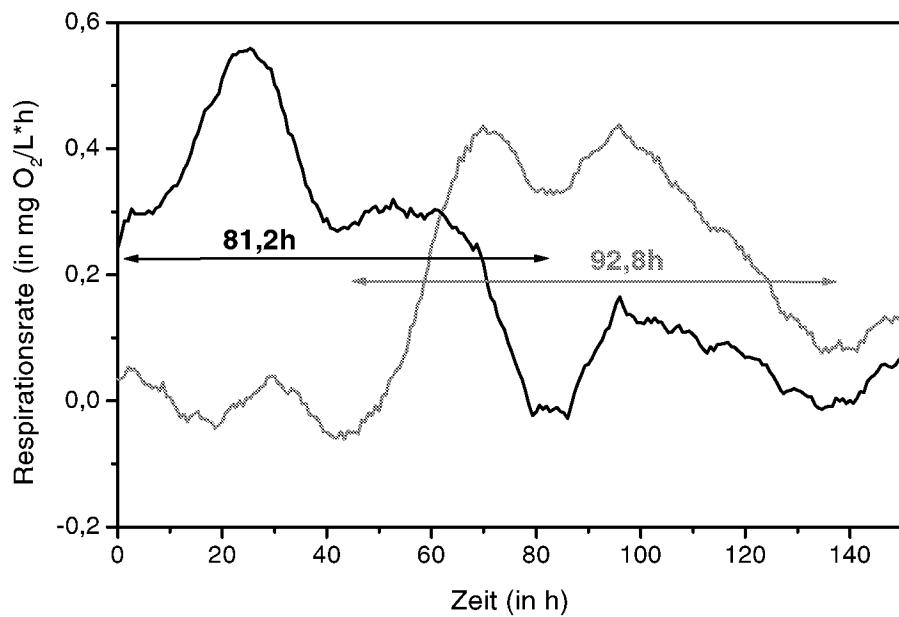


Abbildung A-20: Vergleich der Respirationsraten beim Abbau von 40 mg/L DCP durch *Ralstonia eutropha* mit und ohne 2C₁₈-35-MM

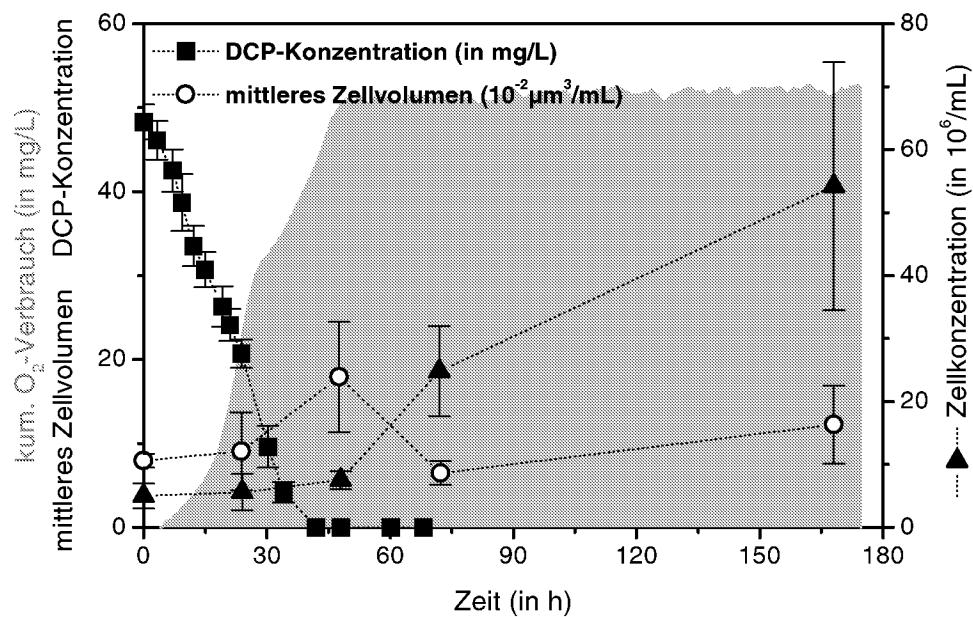


Abbildung A-21: Zeitliche Änderung der Zellatmung, Zellkonzentration und des mittleren Zellvolumens von *Ralstonia eutropha*, sowie zeitliche Änderung der DCP-Konzentration beim Abbau von 80 mg/L DCP in Gegenwart von 2C₁₈-35-MM

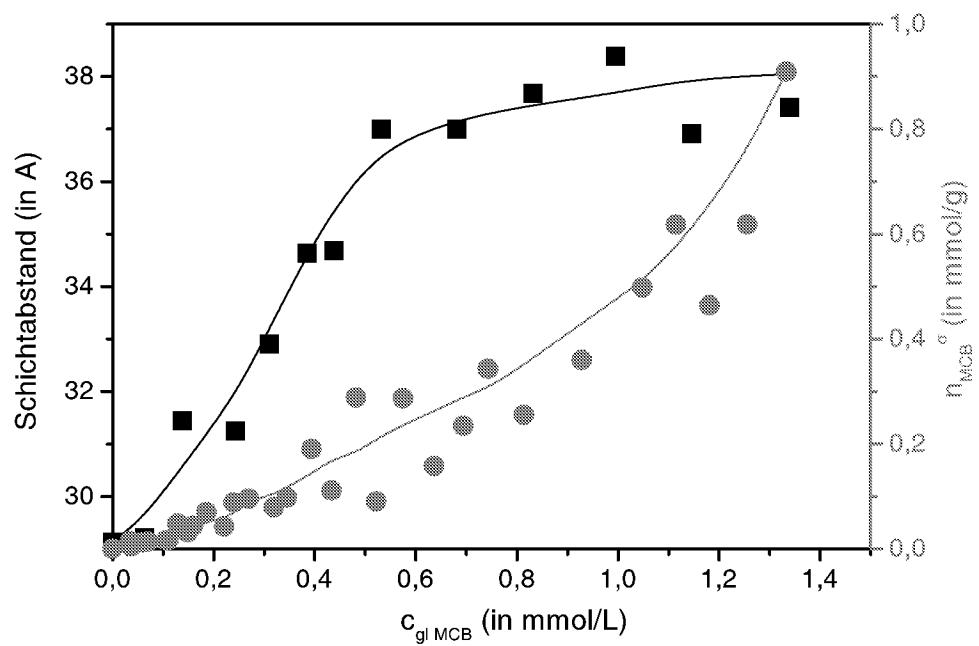


Abbildung A-22: Änderung des Schichtabstandes von 2C₁₈-35-MM durch MCB-Adsorption aufgetragen gegen die Gleichgewichtskonzentration

8. Literaturverzeichnis

- ¹ Alexander, M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4259-4265 (2000).
- ² Weber, J. B., Best, J. A. & Gonesse, J. U. in *Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil*, (eds. Linn, D. M., Carski, T. H., Brusseau, M. L. & Chang, F.-H.) (Soil Science Society of America, SSSA Special Publication Number 32, Madison, 1993).
- ³ Hamaker, J. W. & Thompson, J. M. in *Organic chemicals in the soil environment* (eds. Goring, C. A. J. & Thompson, J. M.) 49-143 (Marcel Dekker Inc., New York, 1972).
- ⁴ Lawrence, M. A. M., Davies, N. A., Edwards, P. A., Taylor, M. G. & Simkiss, K. Can adsorption isotherms predict sediment bioavailability? *Chemosphere* **41**, 1091-1100 (2000).
- ⁵ Weiss, A. About sealing of waste disposals by clays with special consideration of organic compounds in percolating water. *Appl. Clay Sci.* **4** (1989).
- ⁶ Nüesch, R. Tongesteine als Barrieren für Deponien und ihre Eignung. *Tonmineralogie und Geotechnik* **1**, 17-25 (1991).
- ⁷ Scherer, M. M., Richter, S., Valentine, R. L. & Alvarez, P. J. J. Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in-situ groundwater clean-up. *Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.* **30**, 363-411 (2000).
- ⁸ Zhu, L., Ren, X. & Yu, S. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3374-3378. (1998).
- ⁹ Klumpp, E. & Schwuger, M. J. in *Detergents in the environment* (ed. Schwuger, M. J.) (Marcel Dekker Inc., New York, 1997).
- ¹⁰ Jordon, J. W. Alteration of the properties of bentonites by reaction with amines. *Mineral. Magazine* **28**, 598-605 (1949).

- ¹¹ Jordon, J. W. Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. *J. Phys. Chem.* **53**, 294-306 (1949).
- ¹² Jordon, J. W., Hook, B. J. & Finlayson, C. M. Organophilic bentonites. II. Organic liquid gels. *J. Phys. Chem.* **54**, 1196-1208 (1950).
- ¹³ Barrer, R. M. & Macleod, D. M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkylammonium montmorillonites. *Trans Farad. Soc.* **51**, 1290-1300 (1955).
- ¹⁴ Barrer, R. M. & Reay, J. S. S. Sorption and intercalation by methylammonium montmorillonites. *Trans Farad. Soc.* **53**, 1253-1261 (1957).
- ¹⁵ Barrer, R. M. & Kelsey, K. E. Thermodynamics of interlamellar complexes. Part 2. Sorption by dimethyldioctadecylammonium bentonite *Trans Farad. Soc.* **57**, 625-640 (1961).
- ¹⁶ Lagaly, G. & Weiss, A. Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf ebenen Silikatoberflächen; Teil I: Darstellung der n-Alkylammoniumderivate von glimmerartigen Schichtsilikaten. *Kolloid Z. u. Z. Polymere* **237**, 266-273 (1969).
- ¹⁷ Lagaly, G. & Weiss, A. Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silikatoberflächen; II: Paraffinähnliche Strukturen bei den n-Alkylammonium-Schichtsilikaten mit hoher Schichtladung (Glimmer). *Kolloid Z. u. Z. Polymere* **237**, 364-368 (1969).
- ¹⁸ Lagaly, G. & Weiss, A. Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silikatoberflächen; III: Paraffinähnliche Strukturen bei den n-Alkylammonium-Schichtsilikaten mit hoher Schichtladung (Vermiculite). *Kolloid Z. u. Z. Polymere* **238**, 485-493 (1969).
- ¹⁹ Lagaly, G. & Weiss, A. Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silikatoberflächen IV. Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Schichtsilikaten. *Kolloid Z. u. Z. Polymere* **243**, 48-55 (1971).
- ²⁰ Jamrah, A. I. Modified clay sorbents for selective removal of organic contaminants from aqueous systems **PhD-Thesis** University of Delaware (1993).
- ²¹ Heitmann, H. *Wechselwirkung von Tensiden und organischen Schadstoffen an Schichtsilikaten* **Dissertation** Universität Dortmund, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3298 (1996).
- ²² Jasmund, K. & Lagaly, G. *Tonminerale und Tone* (Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1993).
- ²³ Xu, S., Sheng, G. & Boyd, S. A. Use of organoclays in pollution abatement. *Advances in agronomy* **59**, 25-61 (1996).
- ²⁴ McBride, M. B., Pinnavaia, T. J. & Mortland, M. M. in *Fate of Pollutants in air and water environment* (ed. Suffet, I. H.) 145-154 (John Wiley & Sons, New York, 1977).

- ²⁵ Mortland, M. M., Shaobai, S. & Boyd, S. A. Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Min.* **34**, 581-585 (1986).
- ²⁶ Boyd, S. A., Shaobai, S., Lee, J.-F. & Mortland, M. M. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays and Claymin.* **36**, 125-130 (1988).
- ²⁷ Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A. & Lagaly, G. Interlamellar liquid sorption on hydrophobic silicates. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 62-67 (1985).
- ²⁸ Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A. & Lagaly, G. Interactions of hydrophobic layer silicates with alcohol-benzene mixtures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 422-427 und 427-431 (1986).
- ²⁹ Regdon, I., Király, Z., Dékány, I. & Lagaly, G. Adsorption of 1-butanol from water on modified silicate surfaces. *Colloid Polym. Sci.* **272**, 1129-1135 (1994).
- ³⁰ Dékány, I., Farkas, A., Kiraly, Z., Klumpp, E. & Narres, H. D. Interlamellar adsorption of 1-pentanol from aqueous solution on hydrophobic clay material. *Colloid Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects* **119**, 7-13 (1996).
- ³¹ Dékány, I. et al. Adsorption of nitrobenzene and n-pentanol from aqueous solution on hydrophilic and hydrophobic clay minerals. *Colloid Polym. Sci.* **274**, 981-988 (1996).
- ³² Farkas, A. & Dékány, I. Interlamellar adsorption of organic pollutants in hydrophobic montmorillonite. *Colloid Polym. Sci.* **279**, 459-467 (2001).
- ³³ Patakfalvi, R. & Dékány, I. Structural properties of cationic surfactant/pentanol/water systems and their interaction with negatively charged layer silicates. *Colloids and Surfaces A* **183-185**, 715-724 (2001).
- ³⁴ Smith, J. A., Jaffé, P. R. & Chiou, C. T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1167-1172 (1990).
- ³⁵ Jaynes, W. F. & Vance, G. F. BTEX-sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 1742-1749 (1996).
- ³⁶ Sheng, G., Xu, S. & Boyd, S. A. Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Wat. Res.* **30**, 1483-1489 (1996).
- ³⁷ Sheng, G., Xu, S. & Boyd, S. A. Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1553-1557 (1996).
- ³⁸ Sheng, G. & Boyd, S. A. Polarity effect on dichlorobenzene sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Clays and Claymin.* **48**, 43-50 (2000).

- ³⁹ Lo, I. M.-C., Lee, S. C.-H. & Mak, R. K.-M. Sorption of nonpolar and polar organics on dicetyltrimethylammonium-bentonite. *Waste Manage. Res.* **16**, 129-138 (1998).
- ⁴⁰ Lo, I. M. C., Lee, C.-H. & Liljestrand, H. M. Tricaprylmethylammonium bentonite complexes as adsorbents for benzene, toluene, ethylbenzene and xylene. *Wat. Sci. Technol.* **34**, 319-325 (1996).
- ⁴¹ Lin, S. H. & Cheng, M. J. Phenol and chlorophenol removal from aqueous solution by organobentonites. *Environ. Technol.* **21**, 475-482 (2000).
- ⁴² Herwig, U. *Physikochemische Wechselwirkungen von s-Triazinen mit Bodenbestandteilen Dissertation*, Universität Düsseldorf, Bericht des Forschungszentrums Jülich 3530 (1998).
- ⁴³ Carrizosa, M. J., Calderón, M. J., Hermosín, M. C. & Cornejo, J. Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Sci. Total Environ.* **247**, 285-293 (2000).
- ⁴⁴ Carrizosa, M. J., Koskinen, W. C., Hermosin, M. C. & Cornejo, J. Dicamba adsorption-desorption on organoclays. *Appl. Clay Sci.* **18**, 223-231 (2001).
- ⁴⁵ Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H.-D. & Schwuger, M. J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Appl. Clay Sci.* **18**, 211-222 (2001).
- ⁴⁶ Smith, J. A. & Galan, A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 685-692 (1995).
- ⁴⁷ Zhu, L., Chen, B. & Shen, X. Sorption of phenol, p-nitrophenol and aniline to dual-cation organobentonites from water. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 468-475 (2000).
- ⁴⁸ Sheng, G., Xu, S. & Boyd, S. A. A dual funktion organoclay sorbent for lead and chlorobenzene. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 73-78 (1999).
- ⁴⁹ Socias-Viciiana, M. M., Hermosin, M. C. & Cornejo, J. Removing prometrone from water by clays and organic clays. *Chemosphere* **37**, 289-300 (1998).
- ⁵⁰ Jaynes, W. F. & Boyd, S. A. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 43-48 (1991).
- ⁵¹ Socias-Viciiana, M. M., Hermosin, M. C. & Cornejo, J. Removing prometrone from water by clays and organic clays. *Chemosphere* **37**, 289-300 (1998).
- ⁵² Zhao, H. & Vance, G. F. Sorption of trichloroethylene by organo-clays in the presence of humic substances. *Wat. Res.* **32**, 3710-3716 (1998).
- ⁵³ Dentel, S. K., Jamrah, A. I. & Sparks, D. L. Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays. *Wat. Res.* **32**, 3689-3697 (1998).
- ⁵⁴ Boyd, S. A., Lee, J.-F. & Mortland, M. M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature* **333**, 345-347 (1988).

- ⁵⁵ Lee, J.-F., Crum, J. R. & Boyd, S. A. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1365-1372 (1989).
- ⁵⁶ Klumpp, E., Heitmann, H. & Schwuger, M. J. Synergistic effects between cationic surfactants and organic pollutants on clay-minerals. *Colloid Surface A* **78**, 93-98 (1993).
- ⁵⁷ Xu, S. & Boyd, S. A. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**, 1382-1391 (1994).
- ⁵⁸ Xu, S. & Boyd, S. A. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 312-320 (1995).
- ⁵⁹ Burris, D. R. & Antworth, C. P. In situ modification of an aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants. *J. Contam. Hydrology* **10**, 325-337 (1992).
- ⁶⁰ Wagner, J., Chen, H., Brownawell, B. J. & Westall, J. C. Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 231-237 (1994).
- ⁶¹ Montgomery, D. M., Sollars, C. J., Sheriff, T. S. & Perry, R. Organophilic clays for the successful stabilisation/solidification of problematic industrial wastes. *Environ. Technol. Letters* **9**, 1403-1412 (1988).
- ⁶² Lo, I. M.-C. Solidification/stabilization of phenolic waste using organic-clay complex. *J. Environ. Eng.* **122**, 850-855 (1996).
- ⁶³ Lo, I. M.-C., Mak, R. K. M. & Lee, S. C. H. Modified clays for waste contaminant and pollutant attenuation. *J. Environ. Eng.* **123**, 25-31 (1997).
- ⁶⁴ Domagk, G. Eine neue Klasse von Desinfektionsmitteln. *Dtsch. Med. Wochenschrift* **61**, 829-832 (1935).
- ⁶⁵ Neu, T. Significance of bacterial surface-active compounds in interaction of bacteria with interfaces. *Microbiol. Rev.* **60**, 151-166 (1996).
- ⁶⁶ Isquith, A. J., Abbott, E. A. & Walters, P. A. Surface-bonded antimicrobial activity of an organosilicon quaternary ammonium chloride. *Appl. Microbiol.* **24**, 859-863 (1972).
- ⁶⁷ Nakagawa, Y. et al. Disinfection of water with quaternary ammonium salts insolubilized on a porous glass surface. *Appl. Environ. Microbiol.* **47**, 513-518 (1984).
- ⁶⁸ Nye, J. V., Guerin, W. F. & Boyd, S. A. Heterotrophic activity of microorganisms in soil treated with quaternary ammonium compounds. *Environ. Sci. Technol.* **228**, 944-951 (1994).
- ⁶⁹ Garcia, M. T., Campos, E., Sanchez-Leal, J. & Ribosa, I. Effect of the alkyl chain length on the anaerobic biodegradability and toxicity of quaternary ammonium based surfactants. *Chemosphere* **38**, 3473-3483 (1999).

- ⁷⁰ Garcia, M. T., Ribosa, I., Guindulain, T., Sanchez-Leal, J. & Vives-Rego, J. Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.* **11**, 169-175 (2001).
- ⁷¹ Ventullo, R. M. & Larson, R. J. Adaption of aquatic microbial communities to quaternary ammonium compounds. *Appl. Environ. Microbiol.* **52**, 356-361 (1986).
- ⁷² Hennes-Morgan, E. C. & de Oude, N. T. in *Handbook of Ecotoxicology* (ed. Calow, P.) 594-618 (Whitacker, 1994).
- ⁷³ Shimp, R. J. & Young, R. L. Availability of organic chemicals for biodegradation in settled bottom sediments. *Ecotox. Environ. Safety* **15**, 31-45 (1988).
- ⁷⁴ Knaebel, D. B., Federle, T. W., McAvoy, D. C. & Vestal, J. R. Effect of mineral and organic soil constituents on microbial mineralization of organic compounds in a natural soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, 4500-4508 (1994).
- ⁷⁵ Gao, B., Yang, L., Wang, X., Zhao, J. & Sheng, G. Influence of modified soils on the removal of diesel fuel oil from water and the growth of oil degradation micro-organism. *Chemosphere* **41**, 419-426 (2000).
- ⁷⁶ Guerin, W. F. & Boyd, S. A. Differential bioavailability of soil-sorbed naphtalene to two Bacterial Species. *Appl. Environ. Microbiol.* **58**, 1142-1152 (1992).
- ⁷⁷ Crocker, F. H., Guerin, W. F. & Boyd, S. A. Bioavailability of naphtalene sorbed to cationic surfactant-modified smectite clay. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2953-2958 (1995).
- ⁷⁸ Feng, Y., Park, J.-H., Voice, T. C. & Boyd, S. A. Bioavailability of soil-sorbed biphenyl to bacteria. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1977-1984 (2000).
- ⁷⁹ Laor, Y., Strom, P. F. & Farmer, W. F. Bioavailability of phenanthrene sorbed to mineral-associated humic acid. *Wat. Res.* **33**, 1719-1729 (1999).
- ⁸⁰ Ogram, A. V., Jessup, R. E., Ou, L. T. & Rao, P. S. C. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acids in soils. *Appl. Environ. Microbiol.* **49**, 582-587 (1985).
- ⁸¹ Theng, B. K. G., Aislable, J. & Fraser, R. Bioavailability of phenanthrene intercalated into an alkylammonium-montmorillonite clay. *Soil Biol. & Biochem.* **33**, 845-848 (2001).
- ⁸² Ortega-Calvo, J.-J., Fesch, C. & Harms, H. Biodegradation of sorbed 2,4-dinitrotoluene in a clay-rich porous medium. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3737-3742 (1999).
- ⁸³ Häggblom, M. M. & Valo, R. J. in *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals* (eds. Young, L. Y. & Cerniglia, C. E.) (Wiley-Liss, New York, 1995).
- ⁸⁴ Jensen, J. Chlorophenols in the terrestrial environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **146**, 25-51 (1996).

- ⁸⁵ Scheffer, F. & Schachtschabel, P. *Lehrbuch der Bodenkunde* (Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1998).
- ⁸⁶ Jasmund, K. & Lagaly, G. *Tonminerale und Tone* (Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1993).
- ⁸⁷ Sposito, G. *The surface chemistry of soils* (Oxford University Press, New York, 1998).
- ⁸⁸ van Olphen, H. An introduction to clay colloid chemistry-For clay technologists, geologists and soil scientists (John Wiley & Sons, New York, 1977).
- ⁸⁹ Mortland, M. M. in *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes* 59-76 (Soil Science Society of America, Madison, 1986)
- ⁹⁰ Klumpp, E., Lewandowski, H. & Sequaris, J.-M. Surface modifications of soil minerals by amphiphilic substances (surfactants, synthetic and natural macromolecules). *Progr Colloid Polym Sci* **109**, 202-213 (1998).
- ⁹¹ Rheinländer, T., Klumpp, E. & Schwuger, M. J. On the adsorption of hydrophobic pollutants on surfactant/clay complexes: Comparison of the influence of a cationic and a nonionic surfactant. *J. Disper. Sci. Technol.* **19**, 379-398 (1998).
- ⁹² Xu, S. & Boyd, S. A. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir* **11**, 2508-2514 (1995).
- ⁹³ Zhong Zhang, Z., Sparks, D. L. & Scrivner, N. C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1625-1631 (1993).
- ⁹⁴ Lagaly, G. Crystalline silicic acids and their interface reactions. *Advances in Colloid and Interface Science* **11**, 105-148 (1979).
- ⁹⁵ Barrer, R. M. & Brummer, K. Relations between partial ion exchange and interlamellar sorption in alkylammonium montmorillonites. *Trans Farad. Soc.* **59**, 959-968 (1963).
- ⁹⁶ McBride, M. B. & Mortland, M. M. Segregation and exchange properties of alkylammonium ions in smectite and vermiculite. *Clays and Claymin.* **21**, 323-329 (1973).
- ⁹⁷ Dékány, I., Szántó, F. & Weiss, A. The liquid-crystal structure of adsorbed layers and the stability of dispersed systems in organic liquids. *Colloids and Surfaces??*, 107-121 (1989).
- ⁹⁸ Dékány, I., Farkas, A., Kiraly, Z., Klumpp, E. & Narres, H. D. Interlamellar adsorption of 1-pentanol from aqueous solution on hydrophobic clay material. *Colloid Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects* **119**, 7-13 (1996).
- ⁹⁹ Regdon, I., Dékány, I. & Lagaly, G. A new way for calculating the adsorption capacity from surface excess isotherms. *Colloid Polym. Sci.* **276**, 511-517 (1998).
- ¹⁰⁰ Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* (Verlag Chemie, Weinheim, 1987).

- ¹⁰¹ Giles, C. H., MacEwan, T. H., Naakhwa, S. N. & Smith, D. Studies in adsorption: Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. *J. Chem. Soc.* **3**, 3973-3993 (1960).
- ¹⁰² Giles, C. H., Smith, D. & Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm - Part I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 755-765 (1974).
- ¹⁰³ Giles, C. H., D'Silva, A. P. & Easton, I. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm - Part II. Experimental Interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 755-778 (1974).
- ¹⁰⁴ Calvet, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspectives* **83**, 145-177 (1989).
- ¹⁰⁵ Delle Site, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 187-439 (2001).
- ¹⁰⁶ Valsaraj, K. T. & Thibodeaux, L. J. On the linear driving force model for sorption kinetics of organic compounds on suspended sediment particles. *Environ. Toxicol. Chem.* **18**, 1679-1685 (1999).
- ¹⁰⁷ Wu, S.-C. & Gschwend, P.-M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 717-725 (1986).
- ¹⁰⁸ Nzengung, V. A., Nkedi-Kizza, P., Jessup, R. E. & Voudrias, E. A. Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1470-1475 (1997).
- ¹⁰⁹ Deitsch, J. J., Smith, J. A., Arnold, M. B. & Bolus, J. Sorption and desorption rates of carbontetrachloride and 1,2-dichlorobenzene to three organobentonites and a natural peat soil. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3169-3177 (1998).
- ¹¹⁰ Schlegel, H. G. *Allgemeine Mikrobiologie* (Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1992).
- ¹¹¹ Stryer, L. *Biochemistry* (W. H. Freeman and Company, New York, 1995).
- ¹¹² Palleroni, N. J. in *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals* (eds. Young, L. Y. & Cerniglia, C. E.) (Wiley-Liss, New York, 1995).
- ¹¹³ Wistreich, G. A. & Lechtman, M. D. *Microbiology* (Glencoe Publishing Co., Inc., Encino, California, 1980).
- ¹¹⁴ Klauth, P. Quantitative Erfassung von Bakterien und deren spezifische Aktivität in komplexen Habitaten mittels Fluoreszenzmikroskopie und digitaler Bildverarbeitung **Dissertation**, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, (2001).

- ¹¹⁵ Knorr, C. & von Schell, T. *Mikrobieller Schadstoffabbau - ein interdisziplinärer Ansatz* (Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1997).
- ¹¹⁶ Hale, D. D., Reineke, W. & Wiegel, J. in *Biological degradation and bioremediation of toxic chemicals* (ed. Chaudhry, G. R.) (Dioscorides Press, Portland, 1994).
- ¹¹⁷ van Olphen, H. *An introduction to clay colloid chemistry - For clay technologists, geologists and soil scientists* (John Wiley & Sons, New York, 1977).
- ¹¹⁸ Clancy, S. F., Steiger, P. H., Tanner, D. A., Thies, M. & Paradies, H. H. Micellar behaviour of distearyldimethylammonium hydroxide and chloride in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **98**, 11143-11162 (1994).
- ¹¹⁹ Rippen. *Handbuch Umweltchemikalien* (1986).
- ¹²⁰ Martinius, H. (Universität des Saarlandes, Forschungszentrum Jülich, **Diplomarbeit**, Saarbrücken, 2000).
- ¹²¹ Perkampus, H.-H. in *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen* 69-87 (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1986).
- ¹²² Schmitt, A. Derivativ-Spektroskopie; Eine Einführung mit praktischen Beispielen. *Angewandte UV-Spektroskopie, Perkin-Elmer, Überlingen* **1** (1977).
- ¹²³ Shibata, S., Furukawa & Nakashima, M. R. Dual-wavelength spectrophotometry; Part VI. determination of phenol in industrial waste and the determination of 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in mixtures by first derivative spectra. *Anal. Chim. Acta* **81**, 206-210 (1976).
- ¹²⁴ Backhaus, W. Arbeit in Vorbereitung.
- ¹²⁵ Schellenberg, K., Leuenberger, C. & Schwarzenbach, R. P. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 652-657 (1984).
- ¹²⁶ Theng, B. K. G. G., D. J.; Quirk, J. P. Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. *Clays Clay Min.* **7**, 1-17 (1967).
- ¹²⁷ Srinivasan, K. R. & Fogler, H. S. Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: Adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solution. *Clays and Clay Min.* **38**, 287-293.
- ¹²⁸ Karickhoff, S. W. Organic pollutant adsorption in aquatic systems. *J. Hydraul. Eng.* **110**, 707-735 (1984).
- ¹²⁹ persönliche Mitteilung E. Klumpp
- ¹³⁰ Peng, J., Cui, W., Wilson, G. W. & Lin, W. Determining granular activated carbon adsorption isotherms of benzene as a volatile organic compound. *Water Qual. Res. J. Canada* **35**, 219-230 (2000).
- ¹³¹ Gullick, R. W. & Weber Jr., W. J. Evaluation and shale for organoclays as sorbent additives for low-permeability soil containment barriers. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1523-1530 (2001).

- ¹³² Smith, J. A. & Galan, A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 685-692 (1995).
- ¹³³ Stapleton, M. G. Dissertation (University of Delaware, Delaware, 1995).
- ¹³⁴ Zhang, P.-C. & Sparks, D. L. Kinetics of phenol and aniline adsorption and desorption on an organo-clay. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 340-345 (1993).
- ¹³⁵ persönliche Mitteilung, A. Pohlmeier
- ¹³⁶ Lo, I. M. C. & Liljestrand, H. M. Laboratory sorption and hydraulic conductivity tests: evaluation of modified-clay materials. *Waste Manag. and Res.* **14**, 297-310 (1996).
- ¹³⁷ Lo, I. M.-C., Liljestrand, H. M. & Daniel, D. E. in *Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil* (eds. Daniel, D. E. & Trautwein, S. J.) (American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1994).
- ¹³⁸ Buhr, H. O. & Miller, S. B. A dynamic model of high-rate algal bacterial wastewater treatment pond. *Wat. Res.* **17**, 29-37 (1983).
- ¹³⁹ Shaw, L. J. et al. Bioavailability of 2,4-dichlorophenol associated with soil water-soluble humic material. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4721-4726 (2000).
- ¹⁴⁰ Sikkema, J., de Bont, J. A. M. & Poolman, B. Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons. *Microbiol. Rev.* **59**, 201-222 (1995).
- ¹⁴¹ Escher, B., Snazzi, M. & Schwarzenbach, R. P. Uptake, speciation, and uncoupling activity of substituted phenols in energy transducing membranes. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3071-3079 (1996).
- ¹⁴² Filip, Z. Wechselwirkungen von Mikroorganismen und Tonmineralen - eine Übersicht. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkund.* **142**, 357-386 (1979).
- ¹⁴³ Weissenfels, W. D., Klewer, H.-J. & Langhoff, J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and bio-toxicity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **36**, 689-696 (1992).
- ¹⁴⁴ Weber, J. B. & Coble, H. D. Microbial decomposition of diquat adsorbed on montmorillonite and kaolinite clays. *J. Agric. Food Chem.* **16**, 475-478 (1968).

Vielen Dank an:

Meinen Doktorvater Prof. Dr. Dr. h. c. M. J. Schwuger, dem ich an dieser Stelle für die interessante Themenstellung und die hervorragenden Arbeitsbedingungen in seinem Institut danken möchte.

Prof. Dr. A. Schäffer, für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. E. Klumpp, der die Arbeit wissenschaftlich betreute und durch viele Diskussionen belebte. Seine kontinuierliche Unterstützung war essentiell bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Dr. H.-D. Narres, der immer ein interessanter Diskussionspartner war, danke ich ebenfalls für seine hilfreiche Unterstützung und für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern im Institut für Angewandte Physikalische Chemie und des Instituts für Agrosphäre möchte ich für ihre Kollegialität und das ausgezeichnete Arbeitsklima danken. Insbesondere danke ich Herrn R. Niehaus und Herrn H. Rützel, für die Zusammenarbeit, die mir viel Spaß gemacht hat.

Für die hilfreichen Diskussionen zur Interpretation der Kinetikdaten danke ich Herrn Dr. R. Kasteel, Herrn Dr. O. Nietsche und Herrn Dr. A. Pohlmeier.

Bei meinem Kollegen aus der Mikrobiologie, P. Klauth, Th. Muckenheim, J. Groeneweg, H. Kneifel und H. Martinius, möchte ich mich ganz herzlich bedanken: Sie haben mir den Einblick in eine neue Fachrichtung ermöglicht und die Diskussionen haben viel dazu beigetragen, ein Verständnis für interdisziplinäre Forschung mit allen spannenden Aspekten und Problemen zu entwickeln.

Bei Frauke Baßmann möchte ich mich für ihr immer „offenes Ohr“ als Kollegin und Freundin ganz herzlich bedanken.

Besonderer Dank geht an auch alle Freunde aus Aachen, die ich in der „Jülicher“ Zeit gewonnen habe. Sie haben großen Anteil daran, daß mir die Zeit meiner Promotion in schöner Erinnerung bleiben wird.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich nicht erst seit dieser Arbeit unterstützen und vor allem bei Stefan Schunk, der alle Höhen und Tiefen dieser Doktorarbeit hautnah miterleben durfte.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-3989
Juni 2002
ISSN 0944-2952