

# Die Mobilisierbarkeit von ausgewählten organischen Schadstoffen in Rieselfeldböden

Ulrike Döring\* & Bernd Marschner\*

**Zusammenfassung** Am Beispiel von BaP und PCB 52 wurde der Einfluß von Salzen und des pH-Wertes auf das Desorptionsverhalten von Schadstoffen unter Berücksichtigung der DOM-Qualität bei künstlich "gespikten" und anthropogen belasteten Böden untersucht. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Wirkung bivalenter Kationen und des pH-Werts auf die Qualität als auch Quantität der extrahierbaren DOM sowie eine Wirkung auf das Mobilitätsverhalten von BaP und PCB 52. Bemerkenswert ist der Einfluß von  $\text{Ca}^{2+}$  auf die Freisetzung und Zusammensetzung von DOM und damit verbunden die Ladung und Beschaffenheit der Partikeloberfläche der Bodenmatrix. Untersuchungen über das Bindungsverhalten zwischen Sorbendenoberfläche und Schadstoffe werden daher zunehmend an Bedeutung gewinnen.

## 1. Einleitung

Bundesweit betrug die Zahl der Altlastenverdachtsflächen (z. B. ehemalige Klärschlammflächen und Erzabbaugebiete) zum Stand Dezember 1993 rund 139 000 ha (FRANZIUS 1993), wobei mit einer Zunahme durch weitere Erfassung kontaminierter Flächen im Bundesgebiet zu rechnen ist. Weltweit dürfte die Zahl kontaminierter Flächen diesen Betrag um ein Vielfaches überschreiten. Im Hinblick auf die ubiquitäre Verbreitung humantoxischer Schadstoffe, wie z.B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Polychlorierte Biphenyle (PCB), ist eine Gefährdungseinschätzung über Beurteilungskriterien wie die Erfassung des Schadstoffverteilungsverhaltens in situ notwendig. Sorption, Mobilität wie auch der Abbau organischer Schadstoffe in Böden unterliegen nicht nur den physikochemischen Eigenschaften der Stoffe, sondern multifaktoriellen Einflüssen, wie z. B. pH-Wert, Redoxbedingungen,  $\text{C}_{\text{org}}$  und oberflächenaktiven Substanzen (RYAN & ELIMELECH 1996). Ihr daraus resultierendes Desorptionsverhalten ist vom Vorliegen bodenbürtiger organischer Verbindungen, die als Cosolventen bei Transportprozessen eine gravierende Rolle spielen können (McCARTHY & ZACHARA 1989), abhängig. Dabei nimmt besonders die DOM-Qualität, die durch Molekülgröße und Ladung der gelösten organischen Verbindungen charakterisiert wird, einen hohen Stellenwert ein.

Im Rahmen von Untersuchungen über die ökotoxikologische Wirkungen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) auf Bodenorganismen sollte die Schadstofflöslichkeit bzw. -mobilisierung durch die gelöste organische Bodensubstanz (dissolved organic matter, DOM) unter Berücksichtigung der DOM-Qualität und -Quantität sowie des chemischen Bodenmilieus geklärt werden.

## 2. Material und Methoden

Die Schadstoffmobilisierbarkeit wurde an je einem Vertreter der PAK (Benzo(a)pyren (BaP)) und der PCB (2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 52)) untersucht. Als Bodenmaterial kamen Mischproben eines Y-Horizontes von anthropogen belasteten Standorten eines 1986 stillgelegten Rieselfeldareals in Berlin-Buch (Boden mit hoher PAK-Belastung: *nPAK*, Boden mit hoher PCB-Belastung: *nPCB*) sowie ein auf einen definierten Schadstoffgehalt künstlich "gespikter" Referenzboden (**3P 52**: c(PCB 52) 20 mg/kg TS; **3BaP** c(BaP) 100 mg/kg TS) zur Anwendung. Die künstlich "gespikten" Böden wurden 1,5 Jahre unter Semifreilandbedingungen gelagert. Nach dieser Lagerzeit wurde eine Konzentration von 81,0 mg/kg TS für BaP und von 19,7 mg/kg TS für PCB 52 nach der VDLUFA-Methode in den Böden ermittelt (REESE-STÄHLER et al. 1995). Die Rieselfeldböden unterscheiden sich stark im  $C_{org.}$ -Gehalt (2,3 - 5,5 %) sowie der anthropogenen Hintergrundbelastung, werden aber durch die gleiche Bodenart (mSfs) charakterisiert und weisen pH-Werte von 3,8 - 4,7 auf (siehe Tab. 1).

Das Desorptionsverhalten von BaP und PCB 52 wurde in Anlehnung an DIN 19730 (DIN 19730 1995) unter Anwendung der Batch-Technik bestimmt. Modifiziert wurde das Verfahren unter Verwendung unterschiedlicher Extraktionslösungen (*Salzlösungen*: c(CaCl<sub>2</sub>) 0,01 mol/L, c(NaCl) 0,02 mol/L, c(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 1 mol/L und bidest. Wasser.; *Pufferlösungen*: pH 3 und 6 mit Citrat-Puffer nach Sørensen, pH 9 mit Glycocol; *Tenside*: c(Natriumdodecylsulfat) 346 mg/L, c(Hyamin 1622) 1,79 mg/L, c(Asolectin) 100 mg/L, c(Dodecylglucopyranosid) 75 mg/L, c(Aldrich Huminsäure) 20 mg/L; siehe DÖRING 1997). Zusätzlich eingesetzte Bodenextrakte (Boden-Lösung-Verhältnis 1:2) wurden aus einem ungekalkten (*PK*) und ehemals gekalkten (*PD*) Waldboden (Tab. 1) mit bidest. Wasser und c(CaCl<sub>2</sub>) 1·10<sup>-2</sup> mol/L gewonnen oder entstammten Säulenperkolaten aus mit unterschiedlich behandeltem Referenzboden (+ CaCO<sub>3</sub>, + HCl) gefüllten Bodensäulen (siehe MARSCHNER 1997).

**Tab.1** : Physikochemische Kenndaten und Schadstoffgehalte der Böden zum Zeitpunkt der Untersuchungen

Boden	pH CaCl <sub>2</sub>	Corg. [%]	Bodenart	PCB 52 [mg/kg TS]	BaP [mg/kg TS]
3BaP	4,7	2,3	mSfs	n.b. <sup>1)</sup>	81,0
3P 52	4,7	2,3	"	19,7	n.b.
nPAK	4,5	2,8	"	0,1	0,6
nPCB	3,8	5,5	"	0,2	0,2
PK	2,9	7,4	"	n.n. <sup>2)</sup>	0,03
PD	3,4	6,2	"	n.n.	0,06

<sup>1)</sup> n.b.: nicht bestimmt, <sup>2)</sup> n.n.: nicht nachweisbar

Von jeder Variante wurden 2 - 3 Wiederholungen durchgeführt. Die Proben wurden vor Versuchsbeginn luftgetrocknet, auf 2 mm gesiebt und erneut auf einen Wassergehalt von 10 % eingestellt. Die Schütteldauer betrug 24 h unter Anwendung eines Überkopfschüttlers (bei Raumtemperatur). Die Extrakte wurden bei 3000 U/min und 4°C 15 min zentrifugiert. Die Anreicherung von BaP und PCB 52 aus dem unfiltrierten Überstand erfolgte mittels Festphasenextraktion (SPE) über RP-C18-Säulen der Firma ICT (Applikation siehe DÖRING, 1997). Die Messung der Schadstoffe erfolgte mittels HPLC- (DAD/FD) bzw. GC-Analytik. Alle Reaktionsgefäße wurden nach Versuchsende mit org. Lösungsmittel gespült und der Verlust an organischen Schadstoffen durch Materialadsorption quantifiziert.

Neben pH-Wert und Kationenkonzentration wurde in den filtrierten Extrakten (Celluloseacetat-Filter, Porengröße 0,45 µm) der DOC-Gehalt mittels C- und N-Analyse bestimmt und in Anlehnung an AIKEN et al. (1992) in hydrophobe (HoS) und hydrophile Säuren (HiS) aufgetrennt und quantifiziert.

### 3. Berechnung

Die Berechnung der Schadstoffsdesorption basiert auf der Bestimmung des sog. Verteilungskoeffizienten  $K_D$ , der direkt aus dem Konzentrationsverhältnis der Substanz im Boden ( $c_B$ ) und der wässrigen Phase ( $c_w$ ) ermittelt wird (Glg. 1).

$$K_D = \frac{c_B}{c_w} \quad (1)$$

Dabei wird die Konzentration  $c_B$  im Boden aus der Differenz der Ausgangsmenge und der in Lösung vorliegenden Substanz berechnet (Glg. 2).

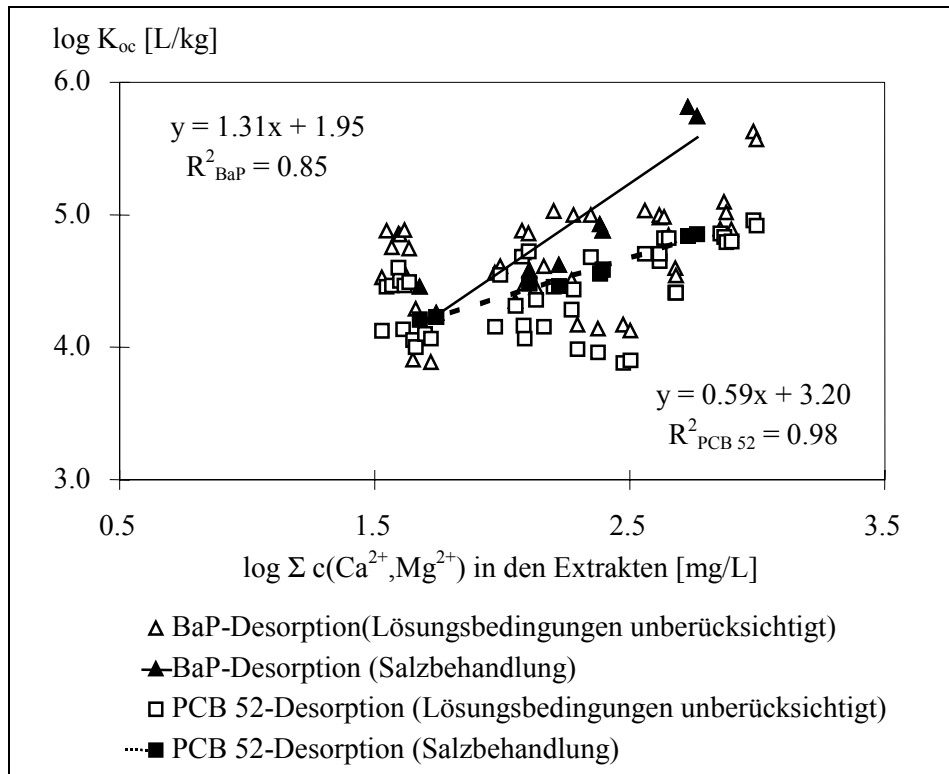
$$c_B = c_{\text{gesamt}} - c_w \quad (2)$$

Über Normierung des Sorptionskoeffizienten  $K_D$  auf den organischen Kohlenstoffgehalt  $C_{\text{org}}$  (in %) der Böden, resultiert der sog.  $K_{\text{oc}}$ -Wert, der ein Maß für das Bindungsvermögen der festen organischen Bodensubstanz darstellt. Je höher der  $K_{\text{oc}}$ -Wert, desto stärker die Bindung zwischen Schadstoff und Bodenmatrix:

$$K_{\text{oc}} = \frac{K_F}{C_{\text{org}}} \times 100 \quad (3)$$

### 4. Ergebnisse

Aus den Ergebnissen der Desorptionsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Ionenart, der Tensidart, der eingesetzten Bodenextrakte sowie der Änderung der pH-Werte konnte insbesondere der Einfluß bivalenter Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  auf das Sorptionsvermögen der festen organischen Bodensubstanz (OBS) belegt werden. Je höher der Anteil an bivalenten Kationen in Lösung, desto stärker nimmt das Bindungsvermögen der OBS zu (Abb. 1). So konnte bei der Extraktion der Böden 3BaP und 3P 52 mit Wasser eine deutlich höhere Konzentration von PCB 52 (60 µg/L) und BaP (122-192 µg/L) ermittelt werden, was in den niedrigeren Desorptionskoeffizienten  $\log K_{\text{OC}}$  4,2 - 4,4 L/kg zum Ausdruck kommt (Abb. 1).



**Abb. 1:** Beziehung zwischen den Desorptionsverteilungskoeffizienten  $K_{oc}$  (normiert auf den  $C_{org}$ -Gehalt von Ref B: 2,3 %) von BaP und PCB 52 und der Summe  $\Sigma$  der  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Konzentration in den Extrakten der "gespikten" Böden (logarithmiert); Einzelwerte für die mit Salzlösungen ( $c(NH_4NO_3)$  1 mol/L,  $c(CaCl_2)$   $1 \cdot 10^{-2}$  mol/L,  $c(NaCl)$   $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L, bidest. Wasser) erhaltenen Extrakte sowie unberücksichtigt der eingesetzten Lösungsbedingungen (Puffer- u. Tensidlösungen, Bodenextrakte); Die Regressionsgerade gilt nur für die Ergebnisse der Salzbehandlungen.

Eine deutlich geringere Freisetzung beider Schadstoffe konnte mit NaCl- und  $NH_4NO_3$ -Lösung beobachtet werden. Dementsprechend stiegen die Verteilungskoeffizienten unter Berücksichtigung der eingesetzten Salzart in Lösung an. Der höchste Desorptionskoeffizient konnte für BaP ( $\log K_{oc}$  5,8 L/kg) für die  $CaCl_2$ -Extrakte berechnet werden. Im Vergleich der beiden Schadstoffe zeigte sich, daß bei den künstlich kontaminierten Böden nach rund einem Jahr Lagerung wesentlich mehr PCB 52 als BaP prozentual desorbiert wurde, d. h. die Sorption von BaP gegenüber der festen OBS ist deutlich stärker ausgeprägt als von PCB 52. Jedoch wird die Desorption von PCB 52 deutlich stärker durch den Anteil an bivalenten Kationen in Lösung beeinflusst als die von BaP.

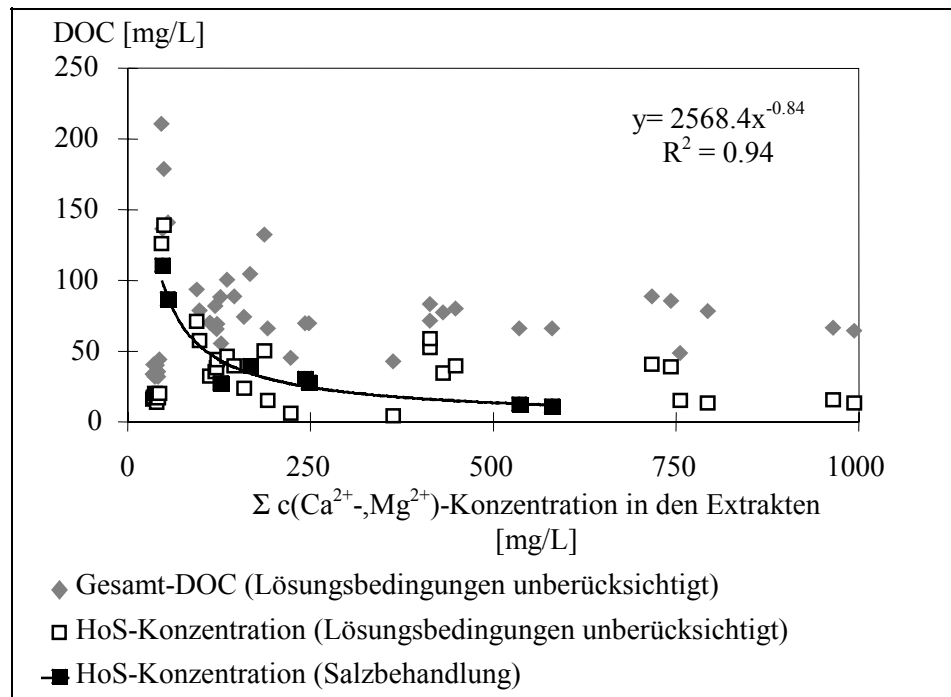
Die BaP-Konzentrationen in den Extrakten (14 - 157  $\mu g/L$ ) lagen weit über der substanzspezifischen Wasserlöslichkeit ( $\leq 4 \mu g/L$ ), wogegen die PCB 52-Konzentrationen der Extrakte (15 - 56  $\mu g/L$ ) im Bereich der Wasserlöslichkeit lagen (6 - 120  $\mu g/L$ ).

Gleichfalls läßt sich auch eine tendenzielle Zunahme des Bindungsvermögens der festen OBS und damit eine Abnahme der Schadstoffmobilisierbarkeit bei höheren Kationenkonzentrationen unberücksichtigt der jeweiligen Lösungsbedingungen der Darstellung entnehmen (Abb. 1).

Bei den anthropogen belasteten Böden konnte nur für den nPCB-Boden eine der "gespikten" Böden vergleichbare salzabhängige PCB 52-Freisetzung beobachtet werden. BaP konnte bei den untersuchten Böden nur in den Wasser- sowie den NaCl-Extrakten bestimmt werden. Hingegen lag die BaP-Konzentration in den  $CaCl_2$ - und  $NH_4NO_3$ -

Extrakten unterhalb der Bestimmungsgrenze. Auch dieses deutet auf eine Beziehung zwischen Schadstofffreisetzung und Salzart hin.

Im Hinblick auf den Einfluß von bivalenten Kationen auf die DOM-Qualität konnte eine Beziehung zwischen der Gesamt-DOC-Konzentration sowie der DOC-Konzentration der hydrophoben organischen Säuren (HoS) und der Kationenkonzentration (bivalent) in den Extrakten der "gespikten" Böden aufgestellt werden (Abb. 2).



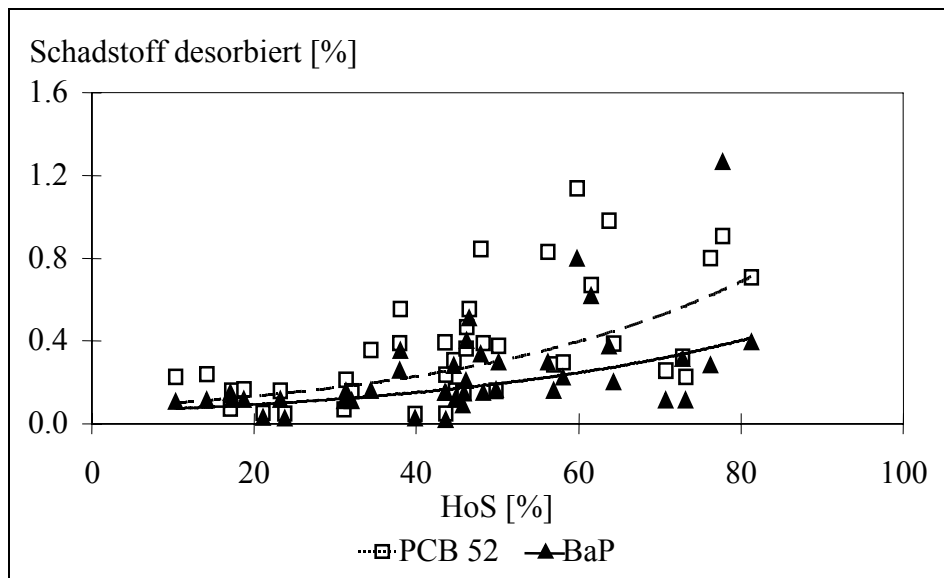
**Abb. 2:** Beziehung zwischen der Gesamt-DOC-Konzentration (dissolved organic carbon) sowie der Konzentration an hydrophoben organischen Säuren (HoS) und der Summe  $\Sigma$  der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration in den Extrakten der "gespikten" Böden; Einzelwerte für die mit Salzlösungen ( $c(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  1 mol/L,  $c(\text{CaCl}_2)$   $1 \cdot 10^{-2}$  mol/L,  $c(\text{NaCl})$   $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L, bidest. Wasser) erhaltenen Extrakte sowie unberücksichtigt der eingesetzten Lösungsbedingungen (Puffer- u. Tensidlösungen, Bodenextrakte); Die Regressionsfunktion gilt nur für die HoS-Konzentration der Salzbehandlungen.

Auch hier läßt sich ein enger Bezug zwischen der HoS-Konzentration in den Extrakten der Salzbehandlungen zu der bivalenten Kationenkonzentration herstellen ( $R^2 = 0,94$ ) und mit einer negativen Potentialfunktion beschreiben. So konnten nach Extraktion mit bidest. Wasser 71 % an HoS (hydrophobe Säuren) in den Lösungen nachgewiesen werden, mit NaCl-Lösung 45 % und mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung nur 18 % HoS. Die Gesamt-DOC-Konzentration sowie die der hydrophoben organischen Säuren in den Extrakten (unberücksichtigt der Lösungsbedingungen) lassen gleichfalls eine Abnahme der DOM-Freisetzung sowie apolarer Stoffe bei einem hohen Anteil an bivalenten Kationen erkennen.

Im Hinblick auf DOM-Schadstoff-Wechselwirkung sind für die Schadstoffmobilisierbarkeit weniger die absoluten DOC-Konzentrationen (Gesamt-DOC) als vielmehr die DOM-Zusammensetzung, d.h. der HoS-Anteil, für die Schadstoffmobilisierung relevant. So läßt sich der desorbierte Schadstoffanteil der "gespikten" Böden (unberücksichtigt der Lösungsbedingungen) in Verbindung mit dem nachgewiesenen HoS-Anteil in den Extrakten setzen (Abb. 3). Entsprechend dem freigesetzten Anteil apolarer organischer Bodensubstanzen nahm der mobilisierte Anteil an PCB 52 und BaP in den Extrakten zu. Zwischen dem HoS-Anteil und dem desorbierten

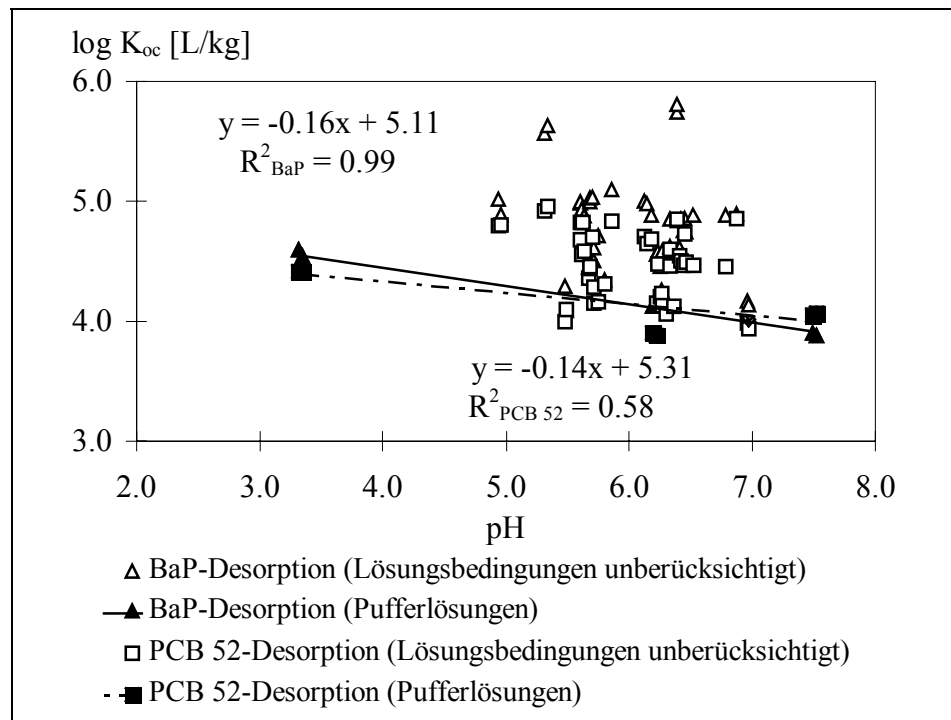
Schadstoffanteil in den Extrakten der Salzbehandlungen konnte ein Korrelationskoeffizient für BaP mit  $R = 0,66$  und für PCB 52 mit  $R = 0,77$  ( $n = 6$ ) berechnet werden, was auf einen indirekten Zusammenhang zwischen DOM-Qualität und der Schadstofffreisetzung hinweist.

Aus den Ergebnissen der anthropogen belasteten Böden läßt sich kein kausaler Zusammenhang zwischen Gesamt-DOC- sowie DOC-Konzentration der hydrophoben organischen Säuren zu der bivalenten Kationenkonzentration herstellen, weder in den Extrakten der Salzbehandlungen noch in den unberücksichtigt der Lösungsbedingungen. Dies ist auf die stark voneinander differierende Extraktzusammensetzung der anthropogen belasteten Böden nach der Salzbehandlung zurückzuführen. Ein Bezug zu dem freigesetzten HoS- und dem Schadstoffanteil kann nur in den Extrakten des *nPCB*-Bodens (Pearsonscher Korrelationskoeffizient  $R = 0,84$  mit  $n = 6$ ) hergestellt werden.



**Abb. 3:** Beziehung zwischen dem desorbierten Schadstoffanteil und dem Anteil an hydrophoben organischen Säuren (HoS) (in %) in den Extrakten der "gespikten" Böden; Einzelwerte unberücksichtigt der eingesetzten Lösungsbedingungen (Salz-, Puffer- u. Tensidlösungen, Bodenextrakte)

Aus den Ergebnissen der Untersuchung des pH-Einflusses auf das Desorptionsverhalten konnten Schadstoffgehalte in den Extrakten für BaP von 100-250  $\mu\text{g/L}$  und für PCB 52 von 40-100  $\mu\text{g/L}$  in den Extrakten der "gespikten" Böden nachgewiesen werden. In Abhängigkeit von der eingesetzten Pufferlösung nahmen die Desorptionskoeffizienten beider Schadstoffe mit steigendem pH-Wert linear ab. Bei einem pH-Wert von 7,5 der Bodenextrakte (Glycin-Puffer mit pH-Wert = 9) wurde für BaP ein Extraktionsmaximum erreicht (niedriger  $\log K_{oc} = 3,9$  L/kg). Für PCB 52 dagegen lag das Extraktionsmaximum bei pH 6 (NaCitrat 6) (Abb. 4).



**Abb. 4:** Beziehung zwischen den Desorptionsverteilungskoeffizienten  $K_{oc}$  (normiert auf den Corg. Gehalt von Ref B: 2,3 %) von BaP und PCB 52 (logarithmiert) und dem pH-Wert der Extrakte mit den "gespikten" Böden; Einzelwerte für die mit Pufferlösungen (pH: 3 - 6, NaCitrat nach Sörensen, pH: 9, Glycocoll) erhaltenen Extrakte sowie unberücksichtigt der eingesetzten Lösungsbedingungen (Puffer- u. Tensidlösungen, Bodenextrakte); Regressionsgleichung gilt für die Ergebnisse der Pufferlösungen.

Aus den Ergebnissen der Pufferlösungen ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen pH-Wert der Lösung und der Schadstofffreisetzung - insbesondere BaP-Freisetzung (Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,99$ ). Auffällig sind auch hier die weit über den Löslichkeitsbereich (95 - 445  $\mu\text{g/L}$ ) liegenden Konzentrationen an BaP. Die Konzentrationen von PCB 52 entsprechen dem substanzspezifischen Löslichkeitsbereich (60-120  $\mu\text{g/L}$ ).

Gegenüber den Ergebnissen in Abhängigkeit von der Konzentration bivalenter Kationen kann ein Bezug zwischen pH-Wert der Bodenextrakte und den Desorptionskoeffizienten der Schadstoffe unberücksichtigt der Lösungsbedingungen nicht aufgestellt werden.

Auch bei den anthropogen belasteten Böden ergibt sich kein linearer Zusammenhang zwischen pH-Wert der Bodenextrakte und den Desorptionskoeffizienten. Ein Extraktionsoptimum bei  $\text{pH} = 6$  kann für PCB 52 im *nPCB*-Bodenextrakt ( $\log K_{oc} = 3,4$  L/kg) und für BaP im *nPAK*-Bodenextrakt ( $\log K_{oc} = 4,9$  L/kg) nachgewiesen werden.

## 5. Diskussion

Für BaP konnten sowohl in den "gespikten" als auch in den anthropogen belasteten Böden deutlich höhere Desorptionskoeffizienten ( $\log K_{oc}$  3,9 - 5,8 L/kg) bestimmt werden als für PCB 52 ( $\log K_{oc}$  3,2 - 4,9 L/kg). Die für beide Schadstoffe ermittelten Desorptionskoeffizienten stehen in allgemeiner Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Daten (für PCB 52: 4,3 - 5,4 bei KAN et al. 1997 sowie PAYA-PEREZ et al. 1991; und für BaP 5,3 - 6,1 bei TEBAAY et al. 1992 und RABER 1996). Das deutlich unterschiedliche Desorptionsverhalten von BaP und PCB 52 kann zum einen auf den molekularen Aufbau und zum anderen auf die unterschiedliche Wasserlöslichkeit

zurückgeführt werden. In Folge der ortho-Position der Cl-Substituenten von PCB 52 werden die Wechselwirkungen (z.B. Van der Waals-Bindungen) mit der Bodenmatrix abgeschwächt (RAHMAN et al. 1994). Die deutlich über der substanzspezifischen Wasserlöslichkeit nachgewiesenen BaP-Konzentrationen in den Extrakten der "gespikten" Böden sind auf die aus dem Boden freigesetzten Cosolventen, wie z.B. DOM, zurückzuführen. Hingegen weisen die geringen Konzentrationen der freigesetzten Schadstoffe in den Extrakten der anthropogen belasteten Böden auf ein geringes Gefährdungspotential für das Grundwasser hin.

Bei Anwesenheit von Salzen wurden sowohl in den "gespikten" Böden als auch in den anthropogen belasteten Böden wesentlich weniger Schadstoffe sowie DOM vom Boden desorbiert. Dabei zeigte sich, daß nicht unbedingt die Ionenstärke der Lösung, sondern der gelöste Anteil an bi- bzw. multivalenten Kationen (wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) ausschlaggebend ist.  $\text{Na}^+$ -Ionen können ebenfalls einen regressiven Einfluß auf die Desorption von Schadstoffen sowie auf die Freisetzung von DOM ausüben (ROY & DZOMBAK 1996), der jedoch wesentlich geringer als bei  $\text{Ca}^{2+}$  ist. RYAN & GSCHWEND (1996) wiesen in ihrem Übersichtsartikel daraufhin, daß mit Zunahme der Ionenstärke und insbesondere mit Anstieg bivalenter Kationen eine verminderte Freisetzung von apolaren Substanzen, wie z. B. organischen Bodenkolloiden, zu beobachten ist. Apolare Verbindungen, wie z. B. BaP und PCB 52 aber auch DOM, werden durch die Hydrat-Hülle der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus den wässrigen Lösungen verdrängt (Aussalzeffekt), d. h. es liegen weniger  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle in der direkten Umgebung der apolaren Substanzen vor, womit ein Anstieg der Aktivitätskoeffizienten hydrophober Substanzen verbunden ist (GORDON & THORNE 1967; HASHIMOTO et al. 1984; SCHWARZENBACH et al. 1993). Des weiteren können  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen organische Moleküle zum einen an der Festphase über sog. Ca-Brücken oder über Charge-Transfer-Komplexe binden, zum anderen aber auch in gelöstem Zustand mit funktionellen Gruppen organischer Bodensubstanzen eine Ausfällung jener bewirken.

Der fehlende Bezug zwischen den Desorptionskoeffizienten der Schadstoffe und der DOM-Quantität und -Qualität in den Extrakten der anthropogen belasteten Böden deutet auf Unterschiede in der Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz (z. B. technogene, thermisch schwer umsetzbare Stoffe) hin.

Bei den Studien über den pH-Einfluß auf die Schadstoffdesorption zeigte sich zum einen eine stark vom Puffersystem abhängige Desorption insbesondere bei BaP und zum anderen eine mit steigendem pH-Wert verbundene Abnahme der Verteilungskoeffizienten. Eine stärkere Bindung der organischen Schadstoffe an der organischen Bodensubstanz im sauren pH-Bereich wäre demnach auf die Kondensation von Makromolekülen auf der Partikeloberfläche zurückzuführen (GHOSH & SCHNITZER 1980; SENESI et al. 1994), so daß die Schadstoffe von organischen Bodensubstanzen hohlraumartig umschlossen werden (ENGBRETSON & WANDRUSZKA 1994 sowie MURPHY et al. 1994) und somit nicht freigesetzt werden können. Die mit steigendem pH-Wert abnehmenden Desorptionskoeffizienten können umgekehrt auf eine Aufweitung der Makromoleküle und somit eine verstärkte Desorption der Schadstoffe zurückgeführt werden.

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Glycin (amphoter) und NaCitrat (dreiprotonige Hydroxysäure) könnte die Sorption der Substanzen an Oberflächen zu einer Ladungsänderung der Partikeloberflächen und damit verbunden zu einer Freisetzung von DOM unterschiedlicher Ladung resp. Qualität führen.

Im Vergleich zu den Salzextrakten wiesen die Extrakte mit Pufferlösungen höhere Ionenstärken auf. Auch hier zeigte sich, daß der im Vergleich zum Gesamtkationengehalt überwiegend vorhandene  $\text{Na}^+$ -Gehalt nicht den gleichen regressiven Einfluß auf die Schadstoffdesorption ausübt wie der, der von bivalenten Kationen ausgeht.



### **Danksagung**

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) geförderten Verbundprojektes "Bodenökologische Untersuchungen zur Wirkung und Verteilung von organischen Stoffgruppen (PAK, PCB) in ballungsraumtypischen Ökosystemen" durchgeführt.

## **6. Literatur:**

- Aiken, G. R.; McKnight, D. M.; Thorn, K. A.; Thurmann, E. M. (1992): Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Org. Geochem.* 18, 567-573
- DIN 19730-V (Febr. 1995): Bodenbeschaffenheit: Ammoniumnitratextraktion zur Bestimmung mobiler Spurenelemente in Mineralböden.
- Döring, U. (1997): Physikochemische Einflüsse auf das Sorptionsverhalten von Benzo(a)pyren und 2,2', 5,5'-Tetrachlorbiphenyl an der gelösten organischen Bodensubstanz und in anthropogen beeinflussten Böden. Dissertation, Technischen Universität Berlin, Institut für Ökologie und Biologie Fachbereich 7. pp. 153.
- Engebretson, R.; von Wandruszka, R. (1994): Microorganisation in dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1934-1941.
- Franzius, V. (1993): Stand der Bodenreinigungsverfahren bei der Altlastensanierung. *UTA* 6: 463-472.
- Ghosh, K.; Schnitzer, M. (1980): Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.* 129: 266-276.
- Gordon, J.; Thorne, R. (1967): Salt effects on the activity coefficients of naphthalene in mixed aqueous electrolyte solutions. I. Mixtures of two salts. *J. Phys. Chem.* 71: 4390-4399.
- Hashimoto, Y.; Tokura, K.; Kishi, H.; Strachan, W. (1984): Prediction of seawater solubility of aromatic compounds. *Chemosphere* 13: 881-888.
- Kan, Amy T.; Fu, g.; hunter, m. a.; tomson, m. b. (1997): Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to lula and surrogate sediments. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2176-2185.
- McCarthy, J. F.; Zachara, J. M. (1989): Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23, 496-502.
- MARSCHNER, B. (1997): Chemische und biologische Einflußfaktoren der PAK- und PCB-Mobilisierung im Boden. In: Berlin, Technische Universität, ed. Habilitationsschrift. Berlin.
- Murphy, E.; Zachara, J.; Smith, St. PHILLIPS J. WIETSMA, T (1994): Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic acid. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1291-1299.
- PAYA-PERÈZ, A.; Riaz, M.; LARSEN, B. (1991): Soil sorption of 20 PCB congeners and six chlobenzenes. *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 21: 1-17.
- Raber, Bernd (1996): Verteilungsverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Desorption aus Böden unter dem Einfluß von gelöster organischer Substanz (DOM) unterschiedlicher Herkunft. Dissertation; Geographisches Institut der Ruhr-Universität Bochum, ed. Wissenschafts-Verlag Dr. Wigbert Maraun.
- Rahman, M.; Payá-Pérez, A. B.; Skejö-Andresen, H.; Larsen, B. (1994): Surfactant Solubilization of Hydrophobic Compounds in Soil and Water. *Environ. Sci. & Poll. Res.* 1: 131-139.

- Reese-Stähler, G.; Klementz, D.; Pestemer, W. (1995): Gezielte Herstellung eines mit PCB 52 und BaP dotierten Bodens und rückstandsanalytische Bestimmung von PCB und PAK in Rieselfeldböden. In: Umwelt, GSF - Forschungszentrum für; Gesundheit; GmbH, eds. Statusseminar Förderschwerpunkt "Ökotoxikologie" des BMBF. München: GSF-Forschungszentrum; p. 138
- Roy, S.; Dzombak, D. (1996): Colloid release and transport processes in natural and model porous media. *Colloids and Surfaces, Physico. Engin. Aspects* 107: 245-262.
- Ryan, J.; Elimelech, M. (1996): Review colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects* 107: 1-56.
- Schwarzenbach, R.; Gschwend, Ph.; Imboden, D. (1993): *Environmental Organic Chemistry*. 1. Aufl.; ISBN 0-471-12223-8; Inc.: J. Wiley & Sons; 681 p.
- Seaman, J. C.; Bertsch, P. M.; Miller, W. P. (1995): Chemical Controls on Colloid Generation and Transport in a Sandy Aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1808-1815
- Senesi, N.; Miano, T. (1994): *Humic Substances in the global environment and implications on human health*. 1. Aufl.; ISBN 0-444-89593-0; Amsterdam: Elsevier Science B. V.; 1368 p.
- Tebaay, R.H. (1992): Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten. In: *Ökologie, Landesanstalt für; Landschaftsentwicklung; (LÖLF), Forstplanung NW; Recklinghausen, eds. Beurteilung von PAK und PCB in Kulturböden*. Düsseldorf: Landesamt f. Wasser und Abfall NW (LWA).