

Originalarbeiten

Freisetzung von Schwermetallen aus dem bodenbildenden Tonmineral Illit durch Aminosäuren

¹Volker Wagner, ^{1,2}Klaus Fischer, ³Armin Weiss, ^{1,2}Antonius Kettrup

¹ GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Institut für Ökologische Chemie, Postfach 1129, D-85758 Oberschleißheim

² TU München, Lehrstuhl f. Ökologische Chemie, D-85350 Freising

³ LMU München, Institut für Anorganische Chemie, Karlstraße 3, D-80333 München

Zusammenfassung

Lohrheimer Kaolin W (51 % Illit, 31 % Kaolinit, 18 % Quarz, kein Kohlenstoff) wurde mit unterschiedlichen Mengen Schwermetallionen (0,11–6,0 mmol/100 g Cu, Ni, Cd) aus den entsprechenden Nitratlösungen belegt. In einem anschließenden Versuchsschritt wurde die Freisetzung der aufgenommenen Metalle in aminosäurehaltigen (Penicillamin und Histidin) und -freien Lösungen im schwach sauren und alkalischen Milieu getestet. In Abhängigkeit von der Metallbelegung, dem Metall-Aminosäure-Verhältnis und dem Versuchs-pH konnte eine deutliche Beeinflussung der Metallfreisetzung durch die Aminosäuren festgestellt werden. Besonders im basischen Milieu kam es bei beiden Aminosäuren zu einer Vervielfachung der Kupferionenfreisetzung (bis zum Faktor 39 (Pen) bzw. 27 (His)) gegenüber der Kontrolllösung und bei Histidin auch zu einer Erhöhung der Nickel- (Faktor 53) und Cadmiumfreisetzung (Faktor 4, 5). In diesen Fällen wurden die Schwermetalle zu 80 bis nahezu 100 % von der Tonmineraloberfläche abgelöst.

Schlagwörter: Schwermetalle; Tonmineralien; Illit; Aminosäuren

Abstract

Kaolin W from Lohrheim (51 % Illite, 31 % Kaolinite, 18 % Quarz, no Carbon) was loaded with various amounts of heavy metal ions (0.11–6.0 mmol/100 g Cu, Ni, Cd) from their nitrate solutions. In the next step the release of the bound metals was tested with or without aminoacids (penicillamine and histidine) in solutions of weak acidity or alkalinity. It was found an evident influence of the aminoacids to the metal release in dependence of metalcoating, metal-aminoacid-ratio and experimental pH. Especially in alkali environment a multiplication of the copper release (to a factor of 39 (pen) or 27 (his)) was observed. An increased nickel (factor 53) and cadmium release (factor 4.5) was found with histidine. In this cases 80 to 100 % of the heavy metals were removed from the clay-mineral-surface.

Keywords: Illite; heavy metals; amino acids; clay minerals

55 000 veranschlagt [1], so gehen neue Schätzungen unter Berücksichtigung des Gebietes der fünf neuen Länder von ca. 100 000 Verdachtsflächen aus.

In welchem Umfang vermutete oder nachgewiesene Schwermetallbelastungen zu diesen Gesamtzahlen beitragen, ist aus dem vorliegenden Datenmaterial nicht zu entnehmen. Das Bekanntwerden einiger spektakulärer Fälle (z.B. Quecksilberkontamination in Marktredwitz) und wiederkehrende Berichte über Schadensermittlungen durch Behörden legen die Vermutung nahe, daß deren Zahl nicht gering geschätzt werden darf.

Bodenbelastungen durch Schwermetalle stellen häufig ein doppeltes Umweltproblem dar: Einerseits erfordert die hohe Toxizität einiger Schwermetalle (z.B. Hg, Cd) dringend die Durchführung von Sanierungsmaßnahmen, andererseits sind die hierfür verfügbaren Technologien noch nicht optimiert, kostenintensiv und /oder ökologisch fragwürdig.

Daher besteht ein aktueller Forschungs- und Entwicklungsbedarf für ein Reinigungsverfahren, das die Nachteile vorhandener Bodenwasch- und Klassierungstechniken (u.a. Abtrennung der struktur- und funktionserhaltenden Tonfraktion, unspezifische Ausschwemmung von Nährstoffen, chemische Sekundärkontamination) weitgehend zu vermeiden sucht.

Aufbauend auf dieser Zielsetzung wird am Institut für ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg, ein Forschungsvorhaben zur Reinigung schwermetallbelasteter Böden unter Verwendung natürlicher organischer Komplexbildner durchgeführt [2, 3, 4].

Die hier vorliegenden Ergebnisse wurden unter Orientierung auf die Zielsetzung dieses Vorhabens gewonnen. Dabei wurde ein typisches, bodenbildendes Tonmineral (Illit) mit Schwermetallen (Cu, Ni und Cd) in verschiedenen Konzentrationen belegt und anschließend deren Freisetzung bei Einwirkung naturidentischer Aminosäuren (L-Histidin und L-Dimethylcystein = L-Penicillamin) unter Variation des pH-Wertes und der stöchiometrischen Verhältnisse in Batch-Versuchen untersucht.

1 Einleitung und Problemstellung

Die Sanierung von Altlasten ist eine vordringliche Aufgabe für die Umweltsicherung und -technologie in der Bundesrepublik Deutschland. Wurde die Zahl der Altlasten-Verdachtsflächen für das Gebiet der alten Bundesländer auf ca.

2 Material und Methoden

2.1 Der verwendete Illit und dessen Schwermetallbelegung

Der Illit zählt zu den glimmerartigen Tonmineralien und kann näherungsweise durch die Summenformel $(K, H_3O)_y (Al_2(OH)_2[Si_{4-y}Al_yO_{10}])$ mit $y = 0,7-0,9$ beschrieben werden [5, 6]. Für die vorliegende Untersuchung wurde ein serizitischer Glimmer verwendet, dessen Teilchen sehr fein sind und der sich hinsichtlich seiner Ionenaustauscheigenschaften von Illiten praktisch nur geringfügig durch eine etwas höhere Schichtladung ($y = 0,95$) unterscheidet. Die Probe wird unter der Bezeichnung Kaolin W (Fa. Erbslöh u. Co.) aus Lohrheim gehandelt [7]. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die Probe durch Kaolinit verunreinigt. Der serizitische Glimmer macht ca. 60 % des Tonmineralanteils aus. Der Gehalt an organischen Verunreinigungen beträgt unter 0,05 %. Bei der Firmenanalyse wurde der Serizit (Illit)-gehalt röntgenometrisch ermittelt. Der Kaliumgehalt wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie gemessen. Bei der Reaktion mit Ammoniumhydrogenfluorid wird die unterschiedliche Zersetzungsgeschwindigkeit von Kaolinit, Quarz und Glimmer zu $(NH_4)_2SiF_6$ und $(NH_4)_3AlF_6$ ausgenutzt und der Serizit angereichert. Die Korngrößenver-

teilung wurde aus den Angaben der Firma Erbslöh übernommen. Zur BET-Oberflächenbestimmung diente ein Area-meter der Firma Ströhlein. Die Kationenaustauschkapazität wurde durch Kupfereintauschversuche ermittelt. Der ermittelte Wert wurde durch Belegungen mit anderen Schwermetallionen bestätigt [8].

Die Belegung des Tons erfolgte bei einem Fest: Flüssig-Verhältnis von 1 g : 100 ml durch dreitägiges Schütteln mit je 10 ml der verschiedenen konzentrierten wässrigen Lösungen der Nitratverbindungen von Cu(II), Ni(II) und Cd(II), jeweils Merck p.a.. Der pH der überstehenden Lösungen sank hierbei von ca. 6,5 auf bis zu 4. Die Belegungsmenge im Gleichgewicht wurde nach Zentrifugation (10 min bei 1000 Umin^{-1}) und Dekantieren durch Differenzmessung gegenüber gleichbehandelten Proben ohne Ton mittels ICP-AES jeweils durch Doppelproben ermittelt. Für die Freisetzungsversuche wurden je 100 g Kaolin W mit den in Tabelle 2 beschriebenen Mengen Kupfer, Nickel und Cadmium belegt.

2.2 Rücktauschversuche

Der Rücktausch der Schwermetallionen erfolgte in aminsäurehaltigen bzw. -freien (Kontrollversuche = Blind-

Tabelle 1: Eigenschaft von Kaolin W aus Lohrheim

Probe und Methode	Serizit [%]	Kaolinit [%]	Quarz [%]
1. nach Firmenanalyse	50.6	31.4	17.9
2. aus dem K-Gehalt ohne Feldspatkorrektur	58.3	–	–
3. aus dem NH_4 (HF_2)-Abbau	48.6	–	–
4. aus der Röntgenanalyse	46.2	–	–
Korngrößendurchmesser	BET-Oberfläche		Kationenaustauschkapazität Kaolin W:
> 20 μm	0	unbehandelt: $9.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	7 meq/100 g
10–20 μm	9.50 %		
6.3–10 μm	8.50 %	nach 3 : $18.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	Berechnung für den Serizitanteil: 12.5 meq/100 g
2–6.3 μm	26.0 %		
< 2 μm	56.0 %		

zu 1. und 4.: Die Genauigkeit der Röntgenanalyse wird durch Textureffekte beeinträchtigt

Tabelle 2: Versuchsübersicht

Schwermetall-Illit-Belegung:				für den Rücktausch eingesetzte Histonmenge		für den Rücktausch eingesetzte Penicillaminmenge	
	mmol/kg	mg/kg	% CEC	mmol	mmol	mmol	mmol
Cu	0.16	10.2	2.3	0.32	3.2	0.16	1.6
	1.0	63.6	14	2.0	20	1.0	10
	2.0	127.1	29	4.0	40	2.0	20
	6.0	381.3	86	12	120	6.0	60
Ni	0.12	7.0	3.4	0.24	2.4	0.12	1.2
	1.7	99.8	49	3.4	34	1.7	17
Cd	0.11	12.4	3.1	0.22	2.2	0.11	1.1
	1.0	112.4	29	2.0	20	1.0	10

CEC: Kationenaustauschkapazität berechnet für $[Me(OH)]^+$

werte) Lösungen, die mit 0,01 mol l⁻¹ MES (2-Morpholinoethansulfonsäure-monohydrat) und 0,028 mol l⁻¹ KOH bei pH 5 bzw. 4,5 (zusätzlich 0,0125 mol l⁻¹ HNO₃) oder mit 0,01 mol l⁻¹ Borsäure und 0,0375 mol l⁻¹ KOH bei pH 8,7 gepuffert waren. Diese Pufferlösungen wurden für die eigentlichen Rücktauschversuche soweit mit 0,05 molarer Aminosäurelösungen aufgestockt, bis jeweils eine 1-, 2-, 10- oder 20-fache molare Menge der Schwermetallbelegung erreicht war (→ *Tabelle 2, 4*). Das Verhältnis Lösung zu Ton betrug 100 : 1, d.h. es wurden je Doppelprobe 20 ml Lösung und 0,2 g Ton angesetzt. Die beiden Puffer enthielten als Kation Kaliumionen, die natürlich auch in die Ionenaustauschgleichgewichte und Schwermetallfreisetzung eingreifen können. Sie haben zwar nur eine sehr geringe Neigung zur Komplexbildung und stören daher die Komplexbildungsgleichgewichte wenig. Kaliumionen selbst werden aber an Glimmer relativ fest gebunden, so daß sie in der Regel relativ steile Eintauschisothermen liefern. Die spezifische Kaliumbindung wird umso ausgeprägter, je höher geladen der Illit bzw. Serizit ist. Daher waren Blindversuche mit der Pufferlösung unerlässlich. Die Messung der Schwermetallkonzentrationen der wie oben zentrifugierten und dekantierten Lösungen erfolgte wiederum mit ICP-AES. Durch die Doppelbestimmung konnte der Meßfehler mit 5–10 % bezogen auf die Belegungsmenge abgeschätzt werden.

2.3 Eigenschaften der verwendeten Aminosäuren

Histidin besitzt bis zu vier saure Protonen mit den in *Abb. 1* angegebenen pks-Werten von pK₁ bis pK₄ [9].

Penicillamin besitzt bis zu drei saure Protonen mit den in *Abb. 2* erwähnten pKs-Werten pK₁ bis pK₃ [10]. Penicillamin ist ein Hydrolyseprodukt des Penicillins. Es wurde bzw. wird in der Humanmedizin als Antibiotikum und zur Chelattherapie bei Schwermetallvergiftungen bzw. gestörter Metallausscheidung (Wilson's Disease) angewandt.

Die verwendeten Aminosäuren Histidin und Penicillamin (L(+)-Penicillamin von Aldrich und L-Histidin von Fluka) bilden mit Kupfer, Nickel und Cadmium 2 : 1- und 1 : 1-Komplexe. Die 2 : 1-Komplexe haben fünf bis acht Zeh-

nerpotenzen höhere Beständigkeitskonstanten als die 1 : 1-Komplexe (→ *Tabelle 3*). Penicillamin kann gegenüber den eingesetzten Schwermetallen als zwei- oder dreizähliger Ligand wirken. Kupfer(II)-ionen werden hierbei unter Sulfidbrückenbildung zunächst zu Cu(I)-ionen reduziert. Histidin bildet teilweise kettenförmige zwei- und dreizählige Schwermetallkomplexe.

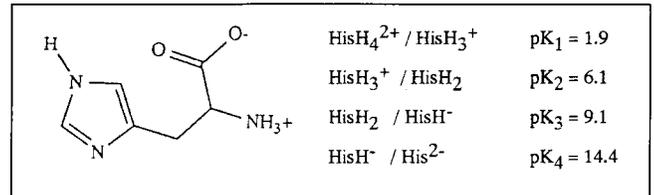
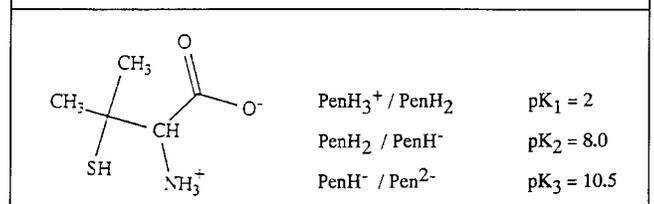


Abb. 1: Protonierungsgleichgewichte von Histidin



Penicillamin PenH₂

Abb. 2: Protonierungsgleichgewichte von Penicillamin

Tabelle 3: Eigenschaften von Penicillamin und Histidin

	L-Penicillamin		L-Histidin	
CAS-Nr.	52-67-5	71-00-1		
Molekulargewicht (g mol ⁻¹)	149.21		155.16	
Isoelektrischer Punkt	5.0		7.6	
Komplexbildungskonstanten				
Stöchiometrie	1:1	1:2	1:1	1:2
pH 4.5 und 5: Cu(I)Pen, Cu(II)His	19.5	–	10.2	18.5
pH 8.7: Cu(II)His			3.9	3.2
Nickel (II)	10.6	23.0	8.7	15.5
Cadmium (II)	12.7	20.7	6.5	11.1

Tabelle 4: Verhältnisse der Freisetzungsmenge von aminosäurehaltiger zu aminosäurefreier Lösung

Schwermetall in mmol/100 g	Pinicillamin bei pH 5.0		Penicillamin bei pH 8.7		Histidin bei pH 4.5		Histidin bei pH 8.7		
	1:1	1:10	1:1	1:10	1:2	1:20	1:2	1:20	
KaolinW	eingesetzte Aminosäuremenge AS bezogen auf die Belegungsmenge mit Schwermetall SM SM : AS								
Cu	0.16	1.5	3.0	2.3	3.5	0.9	0.5	2.0	3.8
	1.0	1.3	2.5	2.5	5.0	0.7	1.0	6.2	7.7
	2.0	1.5	2.5	3.3	6.7	0.6	1.1	8.0	10
	6.0	1.3	1.7	20	39	0.8	1.1	23	27
Ni	0.12	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	0.7	4.2	8.3
	1.7	1.0	1.0	5.0	8.0	0.8	2.0	47	53
Cd	0.11	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	1.5	4.1
	1.0	1.0	1.0	0.5	6.0	0.8	0.6	3.0	4.5

3 Ergebnisse

3.1 Charakterisierung des Illits

Obwohl Illit als Tonmineral im Boden weit verbreitet ist, sind reine Illitproben nicht zu finden. Der vielfach als Modellschichtsubstanz verwendete Illit von Fithian enthält erhebliche Mengen an organischen Verunreinigungen, die selbst eine hohe Kationenaustauschkapazität besitzen. Deshalb ist dieser Illit für Modellversuche zum Ionenaustausch und zur Ionenfreisetzung wenig geeignet.

Bei dem Dreischichtmineral Illit entsteht durch teilweisen Austausch des Siliciums durch Aluminium ein Defizit an positiver Ladung, das durch Kalium oder H_3O^+ -Ionen ausgeglichen wird. Diese Kationen sind überwiegend im Kristallinneren zwischen den Alumosilikatschichten im Schichtzwischenraum fixiert. Soweit sie an der äußeren Oberfläche der Kristalle liegen sind sie gegen andere Kationen, u.a. auch Schwermetallionen austauschbar.

Während der Kationenaustausch mit Alkali- und Erdalkalitionen stöchiometrisch und übersichtlich verläuft, können beim Eintausch von Schwermetallionen wegen der unsymmetrischen Elektronenverteilung Besonderheiten auftreten. Ein solcher Sonderfall liegt insbesondere in der Wechselwirkung mit Kupferionen vor. Hier wirkt sich das Anion stark auf das Ionenaustauschgeschehen aus. Im vorliegenden Fall wurden aus der Kupfernitratlösung maximal 7 mmol/100 g Probe eingetauscht (\rightarrow Tabelle 1). Kupfer wird in Form eines $Cu(OH)^+$ -Ions an der Tonmineraloberfläche fixiert, wie aus dem starken Absinken des pH-Wertes während des Eintausches (bis pH = 4,4 bei 250 μ molCu/10 ml) und der Berechnung der verfügbaren Oberfläche geschlossen werden kann. Nur wenn man einen Eintausch von $Cu(OH)^+$ -Ionen annimmt, steht jedem Ion die benötigte Äquivalentfläche von 44,8 \AA^2 (theoretisch 46,8 \AA^2) zur Verfügung. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß alle Ionen auf der nach der Ammoniumhydrogenfluorid-Behandlung nach der BET-Methode gemessenen Illitoberfläche von 18,4 $m^2 \cdot g^{-1}$ gebunden werden. Auch bei Bentonit [11] erfolgt eine Bindung von Protonen, zweiwertigen Kupferionen und Monohydroxo-Kupfer-II-Komplexen an Gitterhydroxylgruppen, die an Kristalldefekten und -seitenflächen vorliegen. Somit besitzt der KaolinW eine Kationenaustauschkapazität von 7 meq/100 g. Bezogen auf den Serizitanteil ergibt sich:

$7 \text{ meq}/100 \text{ g} = (51 \% \cdot 5 + 31 \% \cdot 2 + 18 \% \cdot 0) \text{ meq}/100 \text{ g}$, wobei für den Kaolinit eine Kationenaustauschkapazität von 2 meq/100 g und für Quarz eine von 0 meq/100 g angenommen wird. Nach S aufgelöst ergibt sich eine **Kationenaustauschkapazität für den Serizit von 12,5 meq/100 g**. Dies liegt an der Untergrenze des in der Literatur beschriebenen typischen Wertebereiches von 10–50 meq/100 g [12, 13, 14], der unter Einbeziehung Co_{rg} -haltiger Illite ermittelt wurde. Der reinste bisher untersuchte Illit (Illit von Sarospatak) hatte eine Kationenaustauschkapazität von ca. 18–21 meq/100 g.

Kinetische Untersuchungen zeigen, daß sich nach 4 Stunden bereits ca. 80 % des Endwertes einstellen. Bei allen

Glimmern ist zu beachten, daß auch die am Rande der Prismenflächen liegenden Zwischenschichtkationen in einem unterschiedlichen Maße eingetauscht werden können. Mit Bariumionen z.B. gelingt sogar ein mehr oder weniger quantitativer Austausch. Dieser braucht allerdings mehrere Monate. Bei den hier gewählten Versuchszeiten (3 Tage Ein- und 8 Tage Rücktausch) scheidet eine Beteiligung der Zwischenschichtkationen aus. Allenfalls die am Rande liegenden Zwischenschichtkationen können hier beteiligt sein.

3.2 Rücktauschversuche

In den Abb. 3 bis 6 sind den Schwermetallbelegungen (mmol Schwermetall pro 100 g (Ton) die rückgetauschten Schwermetallmengen (in Prozent der Belegungsmenge) gegenübergestellt. Die Rücktauschgleichgewichte der Schwermetallverteilung zwischen Ton und Lösung stellten sich nach spätestens zwei Tagen ein (\rightarrow Abb. 7).

Bei der Interpretation der Gleichgewichtseinstellungen in Tonsuspension ohne Aminosäuren, bezeichnet als „Blindwerte“, müssen die Situation des sauren und basischen Milieus getrennt betrachtet werden. Die Blindwerte für den Kupferücktausch bei pH 4,5 (\rightarrow Abb. 5) lagen mit 60–80 % meist 10–30 Prozent über den Werten bei pH 5 (\rightarrow Abb. 3), bei dem durch das geringere Angebot an eintauschbaren Protonen weniger Kupferionen durch diese verdrängt werden konnten. Die Blindwerte stiegen bei Kupfer im Sauren

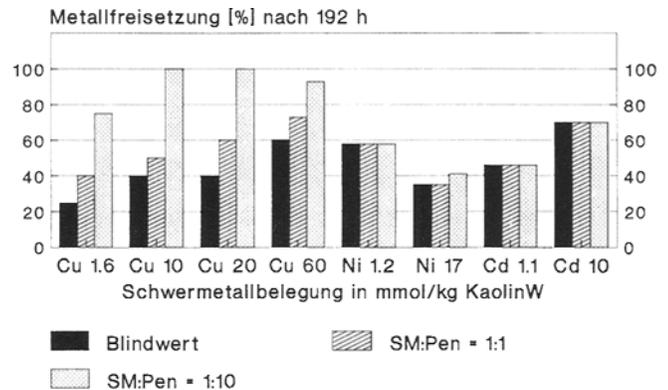


Abb. 3: Rücktauschversuche bei pH 5,0 mit Penicillamin

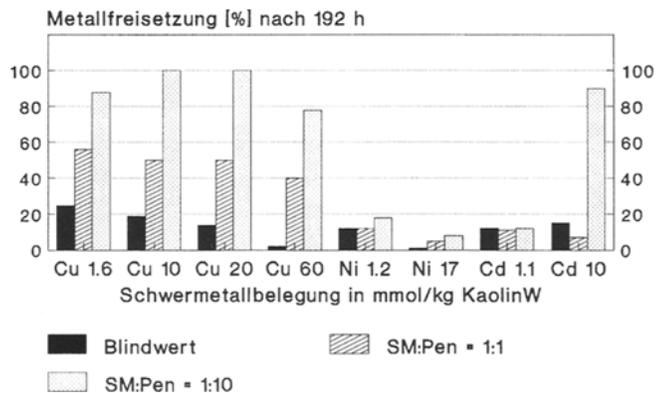


Abb. 4: Rücktauschversuche bei pH 8,7 mit Penicillamin

mit der Belegungshöhe. Der Nickelrücktausch bei pH 4,5 (→ Abb. 5) war kleiner als der bei pH 5 (→ Abb. 3). Auch fielen die Blindwerte bei Nickel mit der Belegungshöhe. Dies kann an einer höheren Bindungsstärke des Nickels zum Illit liegen, wodurch größere Nickelmengen schwerer von Protonen verdrängt werden können. Die Blindwerte bei Cadmium entziehen sich einer unmittelbaren Deutung.

Die Blindwerte bei pH 8,7 (→ Abb. 4, 6) waren bei allen Elementen mit maximal 25 % Rücktausch viel niedriger als im Säuren. Bei Kupfer und Nickel sank der rückgetauschte Anteil mit der Belegungshöhe, bei Cadmium blieb er annähernd gleich.

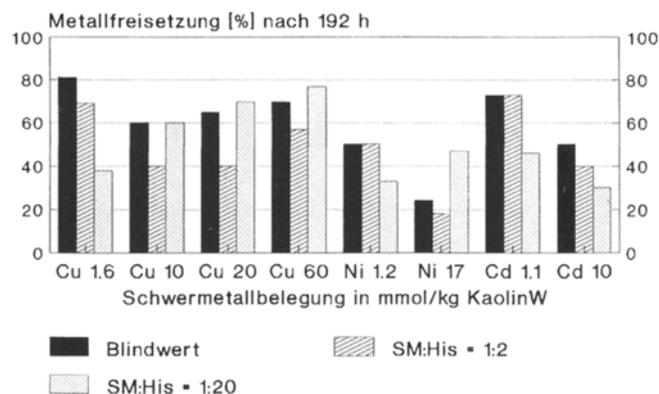


Abb. 5: Rücktauschversuche bei pH 4,5 mit Histidin

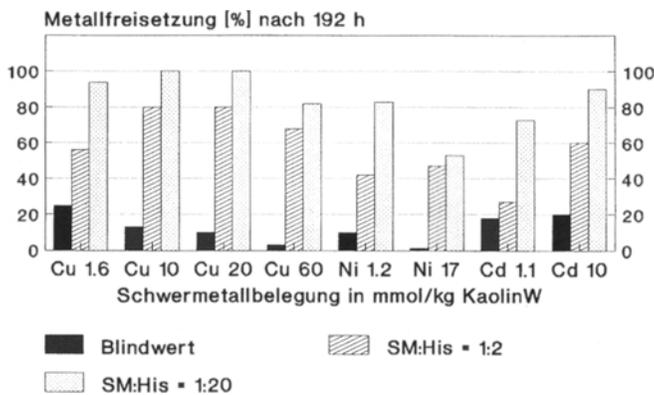


Abb. 6: Rücktauschversuche bei pH 8,7 mit Histidin

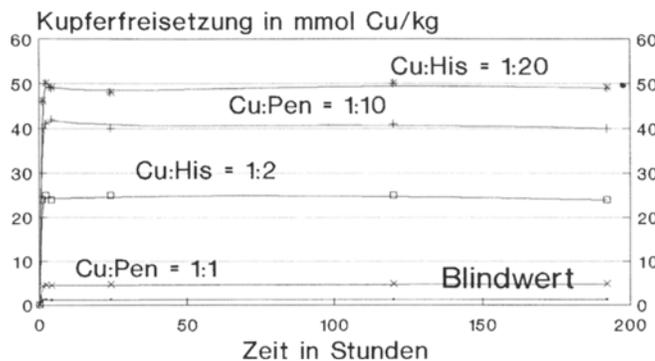


Abb. 7: Rücktauschversuche bei pH 8,7 mit Histidin und Penicillamin bei mit 60 mmol/kg belegtem Kaolin W

Bei der Aminosäure Penicillamin wurden die Rücktauschversuche bei pH 5 und 8,7 durchgeführt. Penicillamin liegt bei pH 5 im wesentlichen als betainartiges Neutralkmolekül und bei pH 8,7 hauptsächlich als einfach geladenes Anion vor (→ Abb. 2). Die Ergebnisse sind in den Abb. 3 und 5 dargestellt. Penicillamin konnte sowohl im Säuren wie im Basischen den Rücktausch von Kupfer aus Illit deutlich unterstützen. Durch eine Zugabe von Penicillamin im 1 : 1-Verhältnis zur Belegungsmenge mit Kupfer konnten im Säuren mit der Belegung steigend 40 bis über 70 % und im Basischen etwa 50 % der Ionen in Lösung gebracht werden. Dies waren (→ Tabelle 4) bei pH 5,0 die 1,3- bis 1,5-fache Menge und im Basischen mit der Belegung steigend die 2,2- bis 20-fache Menge des aminosäurefreien Parallelversuchs. Diese besonders im schwach alkalischen Bereich starke Erhöhung des rückgetauschten Anteils durch die Aminosäurezugabe fiel bei Zugabe der zehnfachen Menge Penicillamin noch deutlicher aus. Kupfer wurde hier bei pH 5 und 8,7 quasi quantitativ gegen Kalium-, Penicillamin⁺- bzw. H₃O⁺-Ionen auf der Illitoberfläche ausgetauscht. Der Nickel- und Cadmiumrücktausch wurde durch die Aminosäure im Säuren kaum beeinflusst. Die Komplexbildung scheint hier nicht stärker zu sein als die Konkurrenz der Protonen um die Kationenaustauschplätze. Im Basischen konnte Penicillamin jedoch auch den Rücktausch von Nickel und Cadmium fördern.

Bei der Aminosäure Histidin wurden die Rücktauschversuche bei pH 4,5 (→ Abb. 4) und 8,7 (→ Abb. 6) durchgeführt. Histidin liegt bei pH 4,5 überwiegend als einfach geladenes Kation vor, bei pH 8,7 sollte dagegen die Existenz eines Monoanions überwiegen (→ Abb. 1). Ein 1 : 2-Verhältnis von Belegungsmenge Schwermetall: Histidin hemmte wider Erwarten den Kupferrücktausch. Dies zeigen die unter eins liegenden Verhältnisse der Freisetzungsmenge von aminosäurehaltiger zu aminosäurefreier Lösung (→ Tabelle 4). Diese Hemmung wurde erst bei einem 20-fachen Histidinüberschuß teilweise wieder aufgehoben. Ein Grund für diese Hemmung könnte sein, daß Histidin bereits auf der Illitoberfläche Kupferkomplexe bildet, die dort fester gebunden wurden, als die Kupferionen allein. Diese Histidinkomplexe werden anscheinend erst durch einen großen Überschuß an Histidinkationen verdrängt und somit in Lösung gebracht. Der Rücktausch von Nickel und Cadmium durch Histidin bei pH 4,5 deutet auch auf eine Hemmung der Freisetzung hin, die sich jedoch durch einen Histidinüberschuß noch verstärkt (Ausnahme Ni 17 mmol/kg Ton). Bei pH 8,7 fördert Histidin den Rücktausch von Nickel und Cadmium sehr stark. Bei den genannten Schwermetallionen erhöhten sich die Rücktauschraten bei 1 : 2-Zugabe von Histidin auf ca. 30–80 % und bei 1 : 20-Zugabe auf 50–100 %. Dies entsprach dem Mehrfachen des Blindwertes, bei Nickel in der Belegung von 17 mmol/kg Ton sogar dem jeweils ca. 50-fachen.

Kinetische Untersuchungen zeigten einen raschen Rücktausch der an den Kaolin W gebundenen Schwermetalle an. Wie aus Abb. 7 ersichtlich werden z.B. bei einer Kupferbelegung von 60 mmol/kg Kaolin W nach 2 Stunden meist schon 100 % des Endwertes erreicht.

4 Schlußbemerkung

Im vorliegenden Bericht werden erste Versuche zur Freisetzung von Schwermetallionen (Cu, Ni, Cd) aus metallbelegtem illitischen Tonmaterial durch die Aminosäuren Penicillamin und Histidin vorgestellt. Bei geeigneten Versuchsbedingungen (neutrale bis basische Lösung und Aminosäureüberschuß) konnten die eingetauschten Kationen quantitativ durch Komplexbildung in Lösung gebracht werden. Auf der Basis der erfolgreichen Freisetzung von Schwermetallionen aus Tonmineralien sollen die Arbeiten mit anderen bodentypischen Feststoffen fortgeführt werden, um aus den gesammelten Daten eine Freisetzung aus realem Boden vorausschauend beurteilen zu können.

5 Literatur

- [1] THOME-KOZMIENSKY, K.J.: Altlasten, Bd. 3, 9–12, Berlin, EF-Verlag (1989)
- [2] BIENIEK, D.; FISCHER, K.: Dekontamination schwermetallbelasteter Böden mit organischen Komplexbildnern. In: Jessberger, H.L. (Hrsg.): Erkundung und Sanierung von Altlasten (1991) 37–45, Rotterdam (Balkema)
- [3] FISCHER, K.; RAINER, C.; KETTRUP, A.: Removal of heavy metals from soil components under the influence of amino acids. In: Farmer, J.G. (Hrsg.): Proc. 8th Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, 1 (1991) 395–398, Edinburgh
- [4] FISCHER, K.; RAINER, C.; KETTRUP, A.: Desorption of heavy metals from typical soil components (clay, peat) with glycine. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 46 (1–3) (1992) 53–62
- [5] HEIM, D.: Tone und Tonminerale, Stuttgart, F. Enke Verlag (1990)
- [6] HOFMANN, U.: Clays and clay minerals, Washington (1956) 273–287
- [7] WAGNER, V.: Über den Einfluß der Aminosäuren Histidin und Penicillamin auf das Austauschverhalten von Schwermetallen (Cu, Ni, Cd) am Tonmineral Illit, Diplomarbeit am Institut für anorganische Chemie, LMU München (1991)
- [8] CHODURA, A.: Über das Adsorptionsverhalten von Zn(II), Pb(II), Cr(III) und Hg(II) an Illit und die Freisetzung der genannten Schwermetalle aus ihren adsorptiven Bindungen unter Einwirken der Komplexbildner L-Glycin und L-Histidin, Diplomarbeit am Institut für anorganische Chemie, LMU München (1993)
- [9] LAURIE, S.: Comprehensive coordination chemistry, Amino acids, peptides and proteins, Pergamon Press, New York 2 (1987)
- [10] SIGEL, H.: Metal Ions in biological systems, Amino acids 9 (1979)
- [11] STEGER, H.F.: On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite, Clay and Clay Minerals, 21 (1973) 429–436
- [12] BODEK, J.; LYMAN, W.J.; REEHL, W.F.; ROSENBLATT, D.H.: Environmental inorganic chemistry, Pergamon Press (1988)
- [13] RAI, D.; ZACHARA, J.; SCHWAB, A.; SCHMIDT, R.; GIRZIN, D.; ROGERS, J.: Chemical attenuation rates, coefficients and constants in leachate migration, Report EA-3356 to EPRI by Pacific northwest Laboratories (Battelle Institute), Richland, Washington 1, 2 (1984)
- [14] MARTELL, A.E.: Critical stability constants, 1, Plenum Press, New York (1980)

Originalarbeiten

Analytik und Toxizitätstests an Verbrennungsprodukten von Kunststoffen

Armin Hauk, Martin Sklorz, Gabriele Bergmann, Otto Hutzinger

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-95440 Bayreuth

Zusammenfassung

Der Charakterisierung von Verbrennungsprodukten wird in Zukunft eine immer größere Bedeutung zukommen. Charakterisierung heißt in diesem Zusammenhang nicht nur eine möglichst vollständige analytische Beschreibung der Verbrennungsprodukte, sondern auch die Option, von Verbrennungsprodukten schnelle mikrobiologische Tests zum Screening der Toxizität durchführen zu können. Für den VCI-Modellofen wurde eine Sammeleinrichtung bestehend aus zwei in Serie geschalteten Tenaxkartuschen und einer nachfolgenden Molekularsiebkartusche entwickelt, die diese Anforderung erfüllt. Auf den Tenaxkartuschen werden die schwer bis mittelflüchtigen Substanzen aus dem Rauchgas gesammelt, die anschließend mit Ethanol eluiert werden und sowohl qualitativ als auch quantitativ mit GC/MSD und GC/IRD ohne weitere Aufarbei-

tung analysiert werden können. Die akute Toxizität wird nach entsprechender Verdünnung mit Wasser mit dem Leuchtbakterientest (Microtox) bestimmt. Die leichtflüchtige Rauchgasfraktion wird auf dem Molekularsieb angereichert und nach Überstauen mit einer Desorptionslösung am Headspace-GC/MSD qualitativ und quantitativ analysiert. Die Tauglichkeit dieser Abgassammelmethode konnte sowohl für natürliche Materialien wie Holz und den Massenkunststoff Polystyrol, als auch für ein neuentwickeltes duroplastisches Polymere (auf Epoxi-Novolak-Basis, aminisch gehärtet) demonstriert werden.

Schlagwörter: Kunststoffverbrennung; Leuchtbakterientest; Analytik der Verbrennungsprodukte