

- HARVEY, S.D., R.J. FELLOWS, D.A. CATALDO und R.M. BEAN (1990) – Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene and its transformation products in soils and plant tissues by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 518, 361–374.
- PALAZZO, A.J. und D.C. LEGGETT (1986) – Effect and disposition of TNT in a terrestrial plant, *J. Environ. Qual.* 15, 49–52.
- PENNINGTON, J.C. (1988) – Plant uptake of 2,4,6-trinitrotoluene, 4-amino-2,6-dinitrotoluene, and 2-amino-4,6-dinitrotoluene using  $^{14}\text{C}$ -labeled and unlabeled compounds. US Army Engineer Waterways Experiment Station, Miss Vicksburg: Technical Report EL-88-20th.
- PREUSS, J., W.W. JUNGMANN, A. SZÖCS, P. SEIBOLD und C. BRAUN (1992) – 2. Statusbericht zum F&E-Vorhaben „Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des Rüstungsalstandortes Stadtallendorf“, 1. Halbjahr 1992. Geographisches Institut Mainz und FB Geographie der Philipps Universität Marburg, unveröffentlicht.
- ROSENBLATT, D.H., E.P. BURROWS, W.R. MITCHELL und D.L. PARMER (1991) – Organic explosives and related compounds. In: The handbook of environmental chemistry, O. HUTZINGER (Ed.) vol. 3, pp. 195–234. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- SCHACKMANN, A.V. und R. MÜLLER (1991) – Reduction of nitroaromatic compounds by different *Pseudomonas* species under aerobic conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34, 809–813.
- SCHACKMANN, A.V. (1992) – Mikrobieller Abbau aromatischer Nitroverbindungen. *Bioforum*, 464–467.
- SCHÄFER, H. (1991) – Ableitung von Sanierungsrichtwerten für Böden mit spezifischen Belastungen aus der TNT-Produktion. In: Verfahren zur Sanierung von Rüstungsallasten. SPYRA, LOHS, PREUSSNER, RÜDEN und THOME-KOZMIENSKY (Eds.), pp. 45–57 EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH.
- SCHUNERT, I. (1992) – Belastung von Pflanzen und anderen Organismen mit Xenobiotika und deren Aufnahme über den Bodenpfad. *Angew. Bot.*, 153–156.
- SCHUNERT, I., M. MANSOUR und F. ANDREUX (1992) – Binding of organic pollutants to soil organic matter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 46, 189–199.
- SHIMP, J.F., J.C. TRACY, L.C. DAVIS, E. LEE, W. HUANG, L.E. ERICKSON und J.L. SCHNOOR (1993) – Beneficial effects of plants in the remediation of soil and groundwater contaminated with organic materials. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 21, 41–77.
- TUCKER, W.L. W.L. BANWART, T.C. GRANATO und J.J. HASSETT (1989) – Screening for plant tolerance to TNT. Report for USATHAMA by CERL and the University of Illinois.
- WENZEL, A., B. GRUNDMANN und M. DIEDRICH (1991) – Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Grafenschaft/Schmallenberg.
- WHIPPS, J.M. (1990) – Carbon economy. In: The rhizosphere. J.M. LYNCH (Ed.), pp. 59–98. John Wiley & Sons, Chichester.
- WOLFF, H.J. (1991) – Erkundungsprogramm Stadtallendorf. In: Rüstungsallasten '91 – Untersuchungsmethoden – Sanierungsmöglichkeiten – Verhinderung militärischer „Neu“-Lasten. K.-W. KIEFER, H. PFAFF-SCHLEY und L. SCHIMMELPFENG (Eds.), pp. 121–128. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

## Metallsorption an Illit und Metallfreisetzung unter Einwirken der Aminosäuren Glycin und Histidin

<sup>1</sup>Alfred Chodura, <sup>2</sup>Klaus Fischer

<sup>1</sup> GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Ökologische Chemie, Ingolstädter Landstraße 1, D-85758 Oberschleißheim  
<sup>2</sup> TU München, Lehrstuhl für Ökologische Chemie, D-85350 Freising-Weihenstephan

### Zusammenfassung

Die Schwermetallionen Zn(II), Pb(II), Cr(III) und Hg(II) wurden hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens gegenüber dem illitreichen Lohrheimer Kaolin W (51% Illit, 31% Kaolinit und 18% Quarz) untersucht. Die ermittelten Adsorptionsisothermen konnten mit Hilfe der Langmuir- und Freundlich-Modelle linearisiert werden.

Die desorptive Wirkung von L-Glycin- und L-Histidinlösungen wurde gegenüber definiert schwermetallbelegten Illitproben (36,1–2300 mg kg<sup>-1</sup> Zn, Pb, Cr und Hg) bestimmt. In Abhängigkeit von der Metallbelegung, dem Aminosäure-Metall-Verhältnis, dem Elutions-pH und der Elutionsdauer konnte für die Aminosäure Glycin ein geringer, für Histidin ein erheblicher Einfluß auf die Metallfreisetzung, besonders von Pb und Cr, festgestellt werden. Die höchsten Remobilisierungsquoten bis 98% ergaben sich für Zn, wobei die Freisetzung gegenüber der aminosäurefreien Kontrolllösung um den Faktor 9,3 erhöht war. Für Pb und Cr überstieg die Histidinextraktion die Freisetzung in der Kontrolllösung maximal um das 50,8- bzw. das 40-fache. Keinen Einfluß hatten die Aminosäuren auf die Remobilisierung von Hg, das über OH-Brücken eine starke kovalente Bindung an den Illit ausbildet.

**Schlagwörter:** Illit; Glycin; Histidin; Metallfreisetzung

### Abstract

#### Metal Sorption by Illite and Metal Release with the Amino Acids Glycine and Histidine

The heavy metal ions Zn(II), Pb(II), Cr(III) and Hg(II) were examined in regard of their adsorption behaviour towards Kaolin W from Lohrheim (51% illite, 31% kaolinite and 18% quartz). By means of the Langmuir and Freundlich models the determined adsorption isotherms could be linearized.

The ability of glycine and histidine solutions to release heavy metal ions, pre-adsorbed on Kaolin W (36,1–2300 mg kg<sup>-1</sup> Zn, Pb, Cr and Hg), was specified. It was found a low influence of glycine, but an evident influence of histidine to the metal release, especially of Pb and Cr, depending on the metalcoating, metal-amino acid-ratio, experimental pH and testing period. The highest remobilisation fraction, up to 98%, could be found in the case of Zn. This elucidates an enhancement of the zinc release compared with the blank solution, without containing amino acids, to a factor of maximal 9,3. As far as Pb and Cr were concerned the histidine extraction exceeded the remobilisation in the blank solution by a maximum of 50,8 or 40. As Hg develops strong covalent bondings to illite by OH-bridges, the release of Hg was not affected by the amino acids.

**Key words:** Illite; glycine; histidine, metal release

## 1 Einleitung und Problemstellung

Das Verhalten von Schwermetallen im Boden wird wesentlich durch die Wechselwirkung mit Tonmineralen bestimmt. Dabei ist die Wirkungsweise der Tonminerale ambivalent. Zum einen binden sie Schwermetalle und wirken somit als Schwermetallspeicher, zum anderen können durch Desorptions-, Kationenaustausch- und Strukturumwandlungsprozesse Schwermetalle ebenso in Freiheit gesetzt werden. In den Tonfraktionen von mitteleuropäischen Böden sind oft illitische Tone vorherrschend. Daher ist der Einfluß von Illit auf die Schwermetallverteilungsprozesse von besonderem Interesse.

Illite zählen zu den nichtquellfähigen Dreischichttonmineralen. Durch isomorphen Ersatz von Si durch Al in der Teraederschicht entstehen negative Schichtladungen, die durch Kaliumionen bzw.  $H_3O^+$ -Ionen in den Zwischenschichten kompensiert werden und den starken Schichtzusammenhalt bewirken. Liegen die ladungsgebundenen Kationen in Mineralrandbereichen, sind sie gegen andere Kationen austauschbar.

Mit der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Zn(II), Pb(II), Hg(II) und Cr(III) gegenüber Illit und der Desorption der genannten Schwermetalle aus ihren adsorptiven Bindungen sollten weitere Erkenntnisse über die von Tonmineralen und Komplexbildnern beeinflussten Verteilungsprozesse von Schwermetallen gewonnen werden. Gleichzeitig war der Frage nachzugehen, inwieweit gezielt chemisch auf Verteilungsgleichgewichte Einfluß genommen werden kann, um im Rahmen einer Bodensanierung Metallanreicherungen zu initiieren. Unter diesem Aspekt ist die vorliegende Arbeit als Weiterführung eines Forschungsansatzes zu sehen, der bereits bei der Untersuchung der Freisetzung von Cu, Ni und Cd aus Illit unter Einwirken von Penicillamin und Histidin formuliert wurde [1]. Eingesetzt wurden organische Komplexbildner, im vorliegenden Falle L-Glycin und L-Histidin, die auch in Bodenlösungen vorhanden sein können [2].

Die zusätzliche Bestimmung von Adsorptionsisothermen ermöglicht es, einen Zusammenhang zwischen Adsorption und Desorption aufzuzeigen.

Während die Adsorption von Zn(II), Pb(II) und Cr(III) an Bentonit, Montmorillonit und Kaolinit in der Literatur bereits ausführlich dargestellt ist, sind Arbeiten über das Adsorptionsverhalten der genannten Schwermetalle gegenüber Illit weit geringer und im wesentlichen auf die pH-Abhängigkeit der Adsorption beschränkt [3, 4, 5].

Die Remobilisierung von Pb(II) und Zn(II) aus ihren adsorptiven Bindungen an Illit betreffend wurde eine Reihe von Extraktionsmitteln hinsichtlich ihrer desorptiven Wirkung untersucht [7].

## 2 Material und Methoden

Als Adsorbens wurde ein illitreicher Ton, der unter der Bezeichnung Lohrheimer Kaolin W im Handel ist, verwendet. Dieser Ton ist nahezu frei von organischen Beimengungen, die die Interpretation von Sorptionsdaten verkomplizieren. Die Zusammensetzung sowie charakteristische Eigenschaften des Lohrheimer Kaolin W sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Firmenanalyse wurde röntgenometrisch durchgeführt. Eine weitere Bestimmung des Illitgehalts wurde durch den Abbau von Kaolinit und  $SiO_2$  durch Ammoniumhydrogendifluorid vorgenommen.

Für die Adsorptionsuntersuchungen wurden die Schwermetalle Zn(II) [CAS-Nr. 5970-45-6] und Pb(II) [6080-56-4]

Tabelle 1: Charakterisierung des Lohrheimer Kaolin W

Zusammensetzung:	Illit	Kaolinit	$SiO_2$
1. Firmenanalyse <sup>1)</sup>	50,6 %	31,4 %	17,9 %
2. $NH_4HF_2$ -Abbau <sup>2)</sup>	49,6 %	–	–
Korngrößendurchmesser <sup>1)</sup>	BET-Oberfläche <sup>2)3)</sup> 9,4 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		CEC <sup>3)</sup> 7 meq (100 g) <sup>-1</sup> Ton
20–40 µm	0		
10–20 µm	9,50 %		
6,3–10 µm	8,50 %		
2–6,3 µm	26,0 %		
< 2 µm	56,0 %		

<sup>1)</sup> Angaben der Firma Erbslöh, Lohrheim; <sup>2)</sup> eigene Analyse; <sup>3)</sup> [1]

Tabelle 2: Charakterisierung der Adsorption

Metall-ion	Gegen-ion	fest/flüssig	pH	Konz.-Bereich [mmol L <sup>-1</sup> ]	b [mmol kg <sup>-1</sup> ]	$K_L$ [L mmol <sup>-1</sup> ]	$K_F$	1/n	r
Zn (II)	Acetat	1 : 100	4,5–4,9	0,11–5,58 0,11–15,12	44,69	0,59	13,89	0,66	0,9923 0,9866
Pb (II)	Acetat	1 : 100	4,6–4,8	0,02–5,63			13,03	0,76	0,9925
Hg (II)	Nitrat	1 : 10	4,6–4,7	0,66·10 <sup>-3</sup> –0,12			4,71	0,74	0,9815
Cr (III)	Nitrat	1 : 20	4,0	0,52–19,04	39,81	0,28			0,9966

$K_L$  = Langmuirkonstante;  $K_F$  = Freundlichkonstante; 1/n = Freundlichkonstante; r = Regressionskoeffizient

in Form ihrer Acetatsalze sowie Cr(III) [7789-02-8] und Hg(II) [1600-27-7] als Nitratsalze eingesetzt. Die Desorptionsuntersuchungen wurden mit Lösungen der Aminosäuren L-Glycin [56-40-6] und L-Histidin [71-00-1] durchgeführt. Zur Pufferung der Adsorptionslösungen verwendete man einen Acetatpuffer, während die Desorptionsversuche bei pH 7,0 mit 0,01M HEPES [(N-(2-hydroxyethyl)-piperazin-N'-1-ethansulfonsäure)] und bei pH 4,5 mit 0,01M MES [2-(N-morpholino)-ethansulfonsäure] angesetzt wurden. Alle Chemikalien waren analyserein und wurden von der Firma Merck in Darmstadt bezogen.

Die Einwirkdauer der Schwermetalllösungen auf den Illit betrug drei Tage, währenddessen die Proben überkopf geschüttelt wurden. Die untersuchten Konzentrationsbereiche als auch die in den Versuchsansätzen eingestellten fest/flüssig-Verhältnisse der Adsorptionsversuche sind in Tabelle 2 dargestellt. Der Ton wurde aus der Suspension durch Zentrifugation und Membranfiltration (0,1 µm) abgetrennt und der Schwermetallgehalt des Filtrats mit ICP-AES und AAS bestimmt.

Für spätere Freisetzungsversuche wurden je 10 g Kaolin W mit Zn(II), Pb(II), Cr(III) und Hg(II) belegt.

Die Remobilisierungsversuche wurden in Zentrifugenbechern bei einem fest/flüssig-Verhältnis von 1:100 in zwei Parallelen durchgeführt. Der Gehalt an Glycin bzw. Histidin der Desorptionslösungen betrug ein definiertes Vielfaches der Schwermetallbelegung des Tons. Alle Freisetzungsversuche wurden von zwei aminosäurefreien Kontrollversuchen begleitet. Die Aufarbeitung der Proben und die Schwermetallanalytik erfolgte wie oben beschrieben.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Adsorption

Für die Schwermetallionen Zn(II), Pb(II), Cr(III) und Hg(II) wurde das Adsorptionsverhalten gegenüber dem illitreichen Ton bei Variation der Ausgangskonzentration untersucht. Um ein Ausfallen von HgO zu vermeiden, wurde die Adsorption von Hg(II) nur für geringe Ausgangskonzentrationen bestimmt. Die resultierenden Adsorptionsdaten sind in Abb. 1 dargestellt. Es konnte gezeigt werden, daß sich die Daten den Adsorptionsmodellen nach Langmuir und Freundlich anpassen ließen. Die drei Adsorptionsisother-

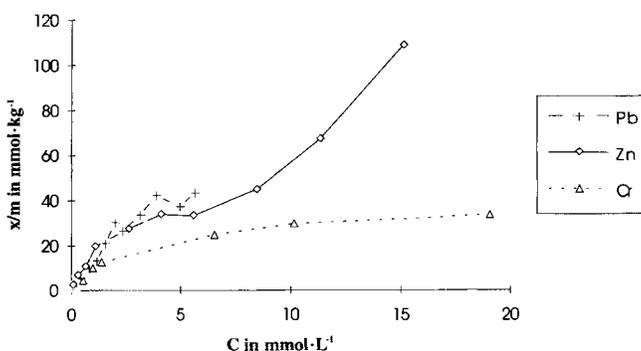


Abb. 1: Adsorptionsisothermen für Pb (II), Zn (II) und Cr (III)

men wiesen für Gleichgewichtskonzentrationen unterhalb von 1,4 mmol L<sup>-1</sup> einen nahezu deckungsgleichen Anstieg auf. Mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration resultierte für die Adsorptionsisotherme von Cr(III) nur mehr ein flacher Anstieg, während für die Metalle Pb(II) und Zn(II) vergleichbare Belegungsmengen bereits bei sehr viel geringeren Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt wurden. Für die Adsorptionsisotherme von Zn(II) ergab sich nach Erreichen des Sättigungsplateaus ein nochmaliger Anstieg der Adsorptionskurve, was auf eine Mehrschichtadsorption hindeutet. Die Bestimmung der Adsorptionsparameter erfolgte über die linearisierte Form der Gleichungen von Langmuir und Freundlich:

$$C/(x/m) = 1/(K_L \cdot b) + C/b \text{ (Langmuir)}$$

- C: Schwermetallkonzentration in der Lösung nach Gleichgewichtseinstellung (mmol L<sup>-1</sup>)  
 x/m: adsorbierte Schwermetallmenge (mmol kg<sup>-1</sup>)  
 b: Adsorptionsmaximum (mmol kg<sup>-1</sup>)  
 K<sub>L</sub>: Konstante, die zur Bindungsenergie in Beziehung steht (L mmol<sup>-1</sup>)

$$\ln(x/m) = \ln K_F + 1/n \ln C \text{ (Freundlich)}$$

- 1/n: Freundlichkonstante  
 K<sub>F</sub>: Freundlichkonstante

In Tabelle 2 sind die Bedingungen und Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen zusammengefaßt. Das Adsorptionsverhalten von Cr(III) sowie von Zn(II) im Konzentrationsbereich von 0,11–5,58 mmol L<sup>-1</sup> entsprach einem Isothermenverlauf nach Langmuir. Die K<sub>L</sub>-Werte für Zn(II) und Cr(III), die sich aus der Berechnung der linearen Regression ergaben, lagen in der gleichen Dimension, wobei allerdings der K<sub>L</sub>-Wert des dreifach positiv geladenen Cr kleiner war als der des nur zweifach positiv geladenen Zn. Der Adsorptionsparameter b, der den Sättigungsgrenzwert einer monomolekularen Belegung beschreibt, war für Zn(II) und Cr(III) nahezu identisch. Betrachtet man für die Adsorption von Zn(II) den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich, konnte die Adsorptionsisotherme von Zn(II) auch als Freundlichisotherme interpretiert werden.

Der K<sub>F/Zn</sub>-Wert wurde mit 13,89 bestimmt, während für Pb(II) und Hg(II), deren Adsorptionsisothermen ebenfalls dem Freundlichmodell entsprachen, die Konstanten K<sub>F/Pb</sub>=13,03 und K<sub>F/Hg</sub>=4,71 ermittelt wurden.

Die Annäherung der experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen an das ideale Verhalten nach Langmuir und Freundlich wird durch den Regressionskoeffizienten r ausgedrückt.

#### 3.2 Desorption

Die Rücktauschversuche wurden an schwermetallbelegten Tonproben durchgeführt, deren Schwermetallgehalte bezogen auf die Klärschlammverordnung, mit Ausnahme von Hg, je eine hohe und eine niedrige Belegung aufwiesen. In Tabelle 3 sind für hohe Schwermetallbelegungen die Extraktionswerte mit Glycin und Histidin bei pH 7,0 dargestellt. Der Aminosäureüberschuß gegenüber der Schwermetallbelegung betrug 200:1.

Tabelle 3: Schwermetallausgangsbelegung und Desorption für Met<sub>ads</sub>: Aminosäure 1 : 200 bei pH 7,0

	Zn (II)	Pb (II)	Hg (II)	Cr (III)	Konzentrationsinheit
KSV-Grenzwert [16]	200	100	2	100	mg kg <sup>-1</sup>
Ausgangsgehalt a)	1550	2300	36,1	1742	mg kg <sup>-1</sup>
b)	981	249		213	mg kg <sup>-1</sup>
Glycinextraktion von a)	778	22,8	1,2	3,3	mg kg <sup>-1</sup>
Histidinextraktion von a)	1216	394	1,3	52,0	mg kg <sup>-1</sup>

Für alle 4 untersuchten Schwermetalle lagen die Werte der Histidinextraktion über denen der Glycinextraktion. Bezogen auf die Glycinextraktion bewirkte die Elution mit Histidin für Hg(II) eine Steigerung der Freisetzung um das 1,1-fache, für Zn(II) um das 1,6-fache für Pb(II) um das 17,3-fache und für Cr(III) um das 15,9-fache.

In Abb. 2 sind die Glycin-Elutionsquoten für Cr(III), Pb(II) und Zn(II) bei pH 7,0 und einem Verhältnis von adsorbierter Metall- zur Aminosäuremenge von 1:20 in Abhängigkeit von der Elutionsdauer dargestellt. Während die Desorption von Cr(III) nach 24h einen konstant bleibenden Wert erreichte, traten für die Remobilisierung von Pb(II) und Zn(II) Remobilisierungsmaxima nach 24h bzw. 48h auf, gefolgt von einer Abnahme der Desorptionsquote mit fortschreitender Elutionsdauer. Offenbar tritt hier eine Readsorption der Schwermetallkationen bzw. positiv geladener Metallkomplexe auf.

Eine Verzehnfachung der angebotenen Glycinmenge, wie in Abb. 3 dargestellt, ergab lediglich für die Desorption von Zn(II) eine Steigerung der Freisetzung auf 50,2% nach 96-stündiger Elution. Gegenüber der aminosäurefreien Kontrolllösung zeigte sich für den Eluenten Glycin eine Steigerung der Freisetzung um den Faktor 6,5. Die Remobilisierungsquote für Cr(III) blieb gleich, während sich für Pb(II) eine Zunahme der Desorptionsquote von 0,4% auf 1,0% einstellte. Auch die Remobilisierung von Hg(II) erreichte lediglich einen Wert von 3,5% und lag somit nur unwesentlich über der Remobilisierungsquote, die sich unter Einwirken der Kontrolllösung ergab.

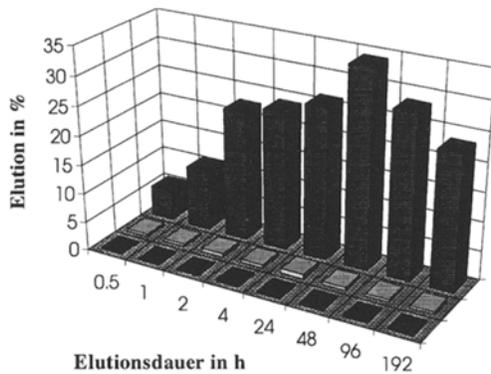
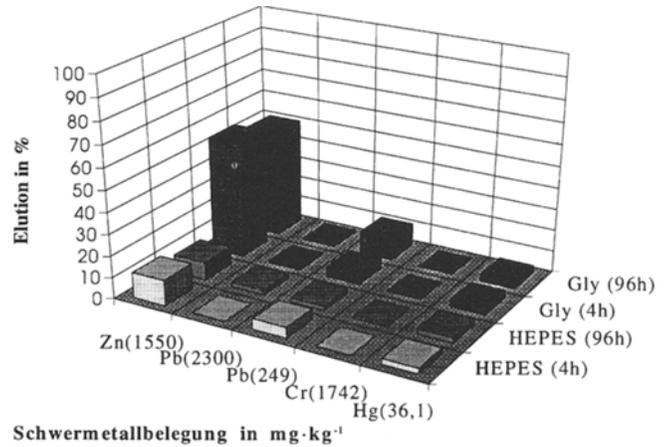
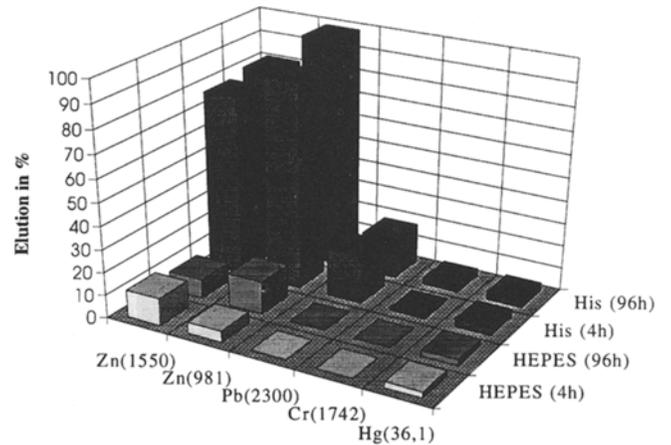


Abb. 2: Zeitlicher Verlauf der Desorption für Met<sub>ads</sub>: Glycin 1 : 20 bei pH 7,0



Schwermetallbelegung in mg·kg<sup>-1</sup>

Abb. 3: Desorption für Met<sub>ads</sub>: Glycin 1 : 200 bei pH 7,0 nach 4- und 96-stündiger Elution



Schwermetallbelegung in mg·kg<sup>-1</sup>

Abb. 4: Desorption für Met<sub>ads</sub>: Histidin 1 : 200 bei pH 7,0 nach 4- und 96-stündiger Elution

Für die Schwermetalle Pb(II) und Zn(II) wurden bei pH 4,5 höhere Freisetzungquoten als bei pH 7,0 ermittelt, woraus sich ein konkurrierender Einfluß der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen gegenüber den Adsorptionsplätzen ableiten läßt. Die Freisetzung von Pb(II) nahm mit abnehmender Ausgangsbelegung sowohl für die Desorption mit Glycin als auch für die Elution mit der Kontrolllösung zu.

Verglichen mit L-Glycin wurden mit L-Histidin durchweg höhere Desorptionsquoten erzielt. In Abb. 4 sind die Remobilisierungswerte der untersuchten Schwermetalle nach

4- und 96-stündiger Elution mit Histidin bzw. der Kontrolllösung bei pH 7,0 dargestellt. Es wurde ein 200-facher Überschuß von Histidin bezogen auf die adsorbierte Schwermetallmenge angeboten. Die höchsten Freisetzungquoten wurden wiederum für Zn(II) ermittelt. Bei einer Ausgangsbelegung von  $1550 \text{ mg kg}^{-1}$  wurden nach 96-stündiger Elution 78,5% und bei  $981 \text{ mg kg}^{-1}$  Ausgangsbelegung 98,7% des adsorbierten Zn(II) in Freiheit gesetzt. Bezogen auf die aminosäurefreien Parallelversuche ergab sich eine Erhöhung der Remobilisierung um das 9,3- und das 6,8-fache. Auch das Schwermetall Pb(II) konnte mit L-Histidin im verstärkten Maße in Freiheit gesetzt werden. Nach 96-stündiger Elution waren 17,1% der adsorbierten Pb-Menge desorbiert, entsprechend einer 50,8-fachen Steigerung der Remobilisierung gegenüber dem Blindversuch. Für die Histidinextraktion von Cr(III) ergab sich eine Freisetzungquote von 3,0%. Durch eine Steigerung der angebotenen Aminosäuremenge um das 2,5-fache erhöhte sich die Remobilisierungsquote auf 8,5%.

Ebenso wie Glycin hatte auch Histidin keinen nennenswerten Einfluß auf die Desorption von Hg(II). Erst bei einem 2000-fachen Aminosäureüberschuß bezogen auf die adsorbierte Hg-Menge wurden 8,7% des Hg remobilisiert. Die Steigerung der Freisetzungsrates gegenüber dem Blindversuch betrug aber nur das 2,8-fache.

In Abb. 5 ist die pH-Abhängigkeit der Elution für Histidin bzw. für die Kontrolllösung wiedergegeben.

Blieb die Remobilisierungsquote für Zn(II) unter Einwirken von Histidin bei pH 4,5 und 7,0 noch in etwa gleich, so zeigte doch die Blindprobe einen deutlichen Abfall der Desorption mit steigendem pH.

Die Desorption von Pb(II) stieg unter Einwirken von Histidin beim Übergang von pH 4,5 zu pH 7,0 an. Für die Kontrollproben ergab sich jedoch ein umgekehrter Verlauf der pH-Abhängigkeit. Die Freisetzung von Cr(III) erreichte sowohl in der Aminosäurelösung als auch in der Kontrolllösung bei pH 4,5 höhere Werte als bei pH 7,0. Die Änderung des Desorptionsverhaltens von Hg(II) in Abhängigkeit vom pH war relativ unbedeutend.

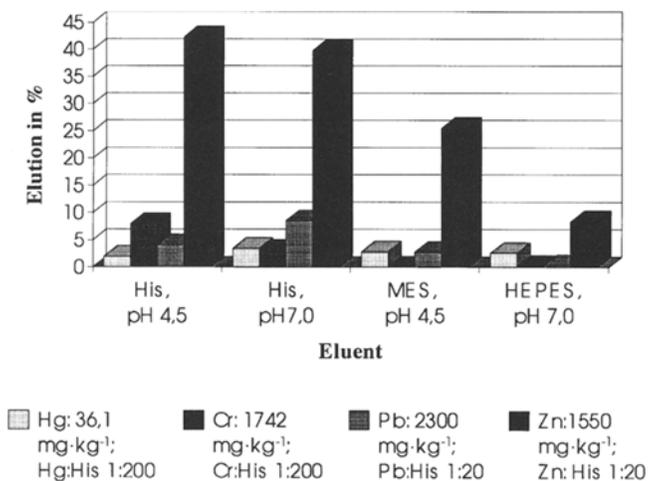


Abb. 5: pH-Abhängigkeit der Desorption

## 4 Diskussion

### 4.1 Adsorption

Für die Adsorption von Schwermetallen an Tonminerale sind im wesentlichen variable Ladungen, wie sie vorwiegend an Bruchflächen der Mineralpartikel auftreten, von großer Bedeutung. Als Bindungspositionen fungieren randständige OH-Gruppen, die abhängig vom pH-Wert positive, neutrale oder negative Ladungen tragen können [8].

Adsorptionsreaktionen auf hydroxylierten Oberflächen mineralischer Substanzen werden als spezifische Adsorption bezeichnet. Hierbei kommt der Beteiligung von hydrolytischen Reaktionen der Schwermetalle eine entscheidende Bedeutung zu [8]. Beruht die Bindung lediglich auf rein elektrostatischen Wechselwirkungen, charakterisiert durch Kationenein- und -austausch, liegt eine unspezifische Adsorption vor.

Für die Beurteilung der Adsorption von Schwermetallen an Kaolin W muß berücksichtigt werden, daß es sich bei diesem Ton um ein Gemisch aus Illit, Kaolinit und  $\text{SiO}_2$  handelt. Die Bindungsfähigkeit von Kaolinit und  $\text{SiO}_2$  gegenüber Schwermetallen ist aber wesentlich schwächer ausgeprägt als beim Illit. Die Kationenaustauschkapazitäten von Kaolinit und  $\text{SiO}_2$  können mit  $2 \text{ meq (100g)}^{-1}$  bzw.  $0 \text{ meq (100g)}^{-1}$  angenommen werden [1].

Die Adsorptionsneigung von Zn(II), Pb(II) und Cr(III) gegenüber Illit nimmt mit steigendem pH-Wert zu [3, 4, 5]. Mit steigendem pH-Wert werden verstärkt Protonen vom Substrat abgegeben und somit neue Adsorptionsplätze gebildet.

Die Adsorptionsisotherme für Zn(II) läßt sich in zwei Teilbereiche gliedern. Zunächst nähert sich die Kurve asymptotisch einem Sättigungsgrenzwert an. In diesem Bereich erscheint die spezifische Adsorption von  $\text{ZnOH}^+$  als wahrscheinlich [4]. Zwar sollte in dem untersuchten pH-Bereich von 4,7–4,9  $\text{Zn}^{2+}$  die bevorzugte Kationenspezies sein, allerdings können die Konstanten für die Bildung von Hydroxoschwermetallkomplexen an der Oberfläche von Silikaten  $10^4$ -mal größer sein als die entsprechenden  $K_1$ -Werte für die Hydrolyse in der Lösung [9]. Das  $\text{ZnOH}^+$ -Ion wird nicht nur wegen seiner geringeren Solvatationsenergie, sondern auch wegen der geringeren elektrostatischen Abstoßung gegenüber positiv geladenen Oberflächenbereichen im Vergleich zum  $\text{Zn}^{2+}$  bevorzugt adsorbiert [10]. Der nochmalige Anstieg der Adsorptionsisotherme im Konzentrationsbereich  $5,58\text{--}15,12 \text{ mmol L}^{-1}$  könnte auf eine nichtspezifische (Kationenaustausch) Adsorption von  $\text{Zn}^{2+}$  bzw.  $\text{ZnOH}^+$  zurückzuführen sein.

Die Adsorptionsisotherme von Cr(III) zeigte einen eindeutigen nach Langmuir postulierten Kurvenverlauf. Da das Adsorptionsmaximum für Zn(II) und Cr(III) nahezu identisch ist, kann von einem wirklichen Sättigungsgrenzwert bei  $40 \mu\text{mol g}^{-1}$  ausgegangen werden. Als dreifach positiv geladenes Kation sollte das Cr(III) gegenüber dem nur zweifach positiv geladenen Zn(II) bevorzugt adsorbiert werden und somit auch einen höheren  $K_1$ -Wert aufweisen. Das oktaedrisch koordinierte  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion verhält sich auf-

grund seiner günstigen Ligandenfeldstabilisierung bei Reaktionen unter Ligandenersatz außerordentlich träge. Somit sind sowohl Hydrolysereaktionen als auch die spezifische Adsorption von Cr(III) gehemmt [11]. Bei pH 4,0 ist  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Cr}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$  die dominierende Kationenspezies in der Lösung [12]. Der nahezu gleichgroße Sättigungsgrenzwert für eine monomolekulare Belegung mit Zn(II) und Cr(III) lassen auf die Adsorption von  $\text{Zn}(\text{OH})^+$  bzw.  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  mit dem gleichen Verhältnis von Ladung/Atom schließen.

Für die Adsorption von Pb(II) an Illit sind die Kationen  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  von Bedeutung. Untersuchungen über die Art der Bindung von Pb an Illit ergaben für pH <7 das Vorherrschen von physisorptiven Bindungen (unspezifisch), während im Basischen eine Umwandlung zur chemisorptiven Bindung stattfindet [3].

Bedingt durch die ähnlichen Ionenradien von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{K}^+$  (1,20Å bzw. 1,33Å) könnte die Adsorption von Pb(II) vornehmlich über Kationenaustauschprozesse ablaufen.

Die Konzentrationen der Hg(II)-Lösungen wurden so gewählt, daß ein Ausfallen von HgO ( $K_{s2} = 10^{-3,6}\text{M}$ ) ausgeschlossen war. Im Gegensatz zu den anderen Schwermetallen ist die Adsorption von Hg(II) nur sehr gering vom pH-Wert beeinflusst [6]. Von mehreren Autoren wird daher das  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  als adsorbierte Spezies postuliert [6, 10]. Die koordinierten OH-Gruppen können als Brückenliganden zwischen der Oberfläche und dem Hg(II) fungieren [10]. Diese besondere Art der spezifischen Adsorption würde auch die geringe Freisetzbarkeit von Hg(II) unter Einwirken verschiedener Komplexbildner erklären.

## 4.2 Desorption

Die Zunahme der desorptiven Wirkung von L-Histidin gegenüber L-Glycin bezüglich an Illit gebundener Schwermetalle ergibt sich aus der unterschiedlichen Koordinierungs-

fähigkeit der Aminosäuren. Die Aminosäure Glycin mit einem isoelektrischen Punkt von pH 6,07 liegt bei pH 4,5 als Monokation vor und ist nur mehr über den Sauerstoff zur Komplexbildung befähigt. Bei pH 7,0 ist die anionische Form des Glycinmoleküls vorherrschend. Die häufigste Koordination erfolgt als zweizähliger Chelatkomplex.

Das Histidinmolekül weist zusätzliche Koordinationsstellen im Imidazolring auf. Unter Einbeziehung des pyridinen N3-Stickstoffs, der sowohl bei pH 4,5 als auch pH 7,0 deprotoniert vorliegt, kann ein N3-O-Siebenringkomplex ausgebildet werden [13]. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes der Histidinlösung ist mit einer weiteren Deprotonierung des Komplexbildners verbunden und sollte zu höheren Remobilisierungsquoten führen. Freisetzungsvorversuche von Cu, Ni und Cd aus Illit bei pH 8,7 unter Einwirken von Histidin bestätigen diese Vermutung [1].

Die unterschiedlichen Desorptionsquoten der Schwermetalle erklären sich nicht nur aus den variierenden Stabilitätskonstanten ( $\rightarrow$  Tabelle 4) der Aminosäure-Metallkomplexe, vielmehr müssen auch Kationenaustauschprozesse und die unterschiedlich stark ausgeprägte Bindung der Schwermetalle an den Illit berücksichtigt werden. Trotz einer, verglichen mit Cr(III) und Hg(II), geringeren Stabilitätskonstante des Glycinkomplexes von Zn(II), wurde dieses Schwermetall im höchsten Umfang durch Glycin freigesetzt. Die hohen Freisetzungsquoten, die auch mit der aminosäurefreien Kontrolllösung erzielt wurden, lassen auf

Tabelle 4: Stabilitätskonstanten ( $\log K$  von  $M_1L_1$ ) der Schwermetall-Glycin- und Histidin-Komplexe [13/14]

	Zn (II)	Pb (II)	Cr (III)	Hg (II)
L-Glycin	5,0	4,7	8,4	10,3
L-Histidin	6,5	6,9	–	7,3

Tabelle 5: Freisetzungsquoten der Aminosäurelösungen im Verhältnis zur aminosäurefreien Kontrolllösung

Extraktion mit	Schwermetallbelegung [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	$\text{Met}_{\text{ads}}^{\text{Glycin/Histidin}}$					
		1 : 20	1 : 200	pH 7,0		pH 4,5	
				1 : 500	1 : 1000	1 : 20	1 : 200
L-Glycin	Zn 1550	3,4	6,0			1,9	
	602	1,0					
	Pb 2300	1,3	3,5			0,6	0,6
	249		6,5				
	Hg 36,1		1,3				0,9
L-Histidin	Cr 1742	1,1	0,9				
	213				16,8		
	Zn 1550	4,6	9,3			1,6	
	981		6,8				
	Pb 2300	23,8	50,8			11,3	
	Hg 36,1	1,3			2,8		0,7
	Cr 1742		14,5	40,0			37,9
	213				19,0		

eine lockere (physisorptive) Bindung zumindest eines Teils des adsorbierten Zn(II) schließen. Die Desorptionsbegünstigung bei höherer Protonenkonzentration weist auf Kationenaustauschprozesse unter Beteiligung von  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{GlyZn}^+$  und  $\text{HisZn}^+$  hin.

Trotz ähnlicher Stabilitätskonstanten ihrer Aminosäurekomplexe wurde Pb(II) in erheblich geringerem Umfang als Zn(II) freigesetzt. Die Effektivität des Eluenten Histidin zeigt sich aber in den hohen Steigerungen der Freisetzungsraten bezogen auf die Elution mit Glycin oder der Kontrolllösung ( $\rightarrow$  Tabelle 5). Zudem deutet die Zunahme der desorptiven Wirkung von Histidin mit steigendem pH auf eine Desorption von Pb(II) unter Komplexbildung hin, ohne daß Kationenaustauschprozesse eine entscheidende Rolle spielen.

Der Einfluß von Glycin auf die Desorption von Cr(III) war äußerst gering. Auch die remobilisierende Wirkung von Histidin erschließt sich nur aus dem Verhältnis der Freisetzungsraten gegenüber der Kontrolllösung. Die geringe Eluierbarkeit von Cr(III) könnte in der Ausbildung spezifischer Bindungen von  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  an Illit, aber auch in der oktaedrischen Koordinierung von Cr(III) und der sich daraus ergebenden gehinderten Angreifbarkeit begründet sein. Da für Cr(III) aufgrund der günstigen Ligandenfeldstabilisierung Reaktionen unter Ligandenersatz nur äußerst langsam ablaufen, wäre zu überprüfen, ob eine Steigerung der Elutionsdauer eventuell zu höheren Freisetzungsraten führt.

Die Bindung von  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  an Illit, die über OH-Brücken gebildet wird, weist einen hohen kovalenten Charakter auf, der für die geringe und zudem von der Art der Aminosäure unabhängige Eluierbarkeit von Hg(II) verantwortlich ist.

## 5 Schlußbemerkung

In der vorliegenden Untersuchung konnte gezeigt werden, daß die Adsorptionsaffinität der Schwermetalle Zn(II), Pb(II), Cr(III) und Hg(II) bei definiertem pH-Wert gegenüber Illit sehr unterschiedlich ausgeprägt ist, wobei aber die resultierenden Adsorptionsisothermen den Gleichungen nach Langmuir bzw. Freundlich interpretierbar waren.

Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstärken der Schwermetalle an den Illit konnte für die Desorption mit Glycin bzw. Histidin kein direkter Zusammenhang zwischen den elementspezifischen Remobilisierungsquoten und den zugehörigen Stabilitätskonstanten der Metall-Glycin bzw. Metall-Histidin-Komplexe gefunden werden.

Die Effektivität der Komplexbildner bezüglich der Desorption erschließt sich aus dem Verhältnis der Freisetzungsraten der Aminosäureextraktion zur aminosäurefreien Extraktion der Kontrolllösung ( $\rightarrow$  Tabelle 5). Hier zeigte sich, daß Histidin durchaus ein erhebliches Potential hinsichtlich der Freisetzung von Schwermetallen aus Illit aufweist.

## 6 Literatur

- [1] WAGNER, V.; FISCHER, K.; WEISS, A.; KETTRUP, A.: Freisetzung von Schwermetallen aus dem bodenbildenden Tonmineral Illit durch Aminosäuren. USWF-Z. Umweltchem. Ökotox. 7 (2) (1995) 63-68
- [2] MONREAL, C.M.; MCGILL, W.B.: Centrifugal extraction and determination of free amino acids in soil solutions by TLC using tritiated 1-Fluoro-2,4-Dinitrobenzene. Soil. Boil. Biochem., 17 (4) (1985) 533-539
- [3] HILDEBRAND, E.; BLUM, W.E.: Lead fixation by clay minerals. Naturwissenschaften, 61 (4) (1974) 169
- [4] FARRAH, H.; PICKERING, W.F.: The sorption of zinc species by clay minerals. Australian Journal of Chemistry, 29 (1976) 1649-56
- [5] KOPPELMANN, M.H.; EMERSON, A.B.; DILLARD, J.G.: Adsorbed Cr(III) on chlorite, illite and kaolinite: An x-ray photoelectron spectroscopy study. Clays and Clay Minerals, 28 (2) (1980) 119-24
- [6] FARRAH, H.; PICKERING, W.F.: The sorption of mercury species by clay minerals. Water Air and Soil Pollution, 9(1) (1977) 23-31
- [7] FARRAH, H.; PICKERING, W.F.: Extraction of heavy metal ions sorbed on clays. Water, Air and Soil Pollution, 9 (1977) 451-498
- [8] GERTH, J.: Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch die Bodenfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedener Bodenkomponenten. Dissertation, Universität Kiel (1985)
- [9] SCHINDLER, P.W.; FÜRST, B.; DICK, R.; WOLF, P.U.: Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ . J. Colloid. Interface Sci., 55 (1976) 469-475
- [10] RAI, D.; ZACHARA, J.; SCHWAG, A.; SCHMIDT, R.; GRIZIN, D.; ROGERS, J.: Chemical attenuation rates, coefficients and constants in leachate migration, Vol. I, II. Report EA-3356 to EPRI by Pacific northwest Laboratories, Richland, WA (1984)
- [11] BAES, C.F.; MESMER, R.E.: The hydrolysis of cations (1976) 211-365
- [12] GRIFFIN, R. A.; AU, A.K.; FROST, R.R.: Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. Journal of Environmental Science and Health, A 12 (8) (1977) 431-449
- [13] LAURIE, S.: Comprehensive coordination chemistry, Vol 2: Amino acids, peptides and proteins. Pergamon Press (1987) 739-750
- [14] MARTELL, A.E.: Critical stability constants, Vol 1. Plenum Press, N.Y. (1974) 115-447
- [15] FISCHER, K.; RAINER, C.; BIENIEK, D.; KETTRUP, A.: Desorption of heavy metals from typical soil components (clay, peat) with glycine. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 46 (1991) 53-62
- [16] BERGS, C.: Novelle der Klärschlammverordnung. Korrespondenz Abwasser, 38 (6) (1991) 738-742
- [17] BITTEL, J.E.; MILLER, R.J.: Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite and kaolinite. J. Environ. Qual., 3 (1964) 250-253

### Zu [1] 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 Vielfachung 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.