

Ermittlung von Desorptionskinetiken hydrophober organischer Schadstoffe aus Sedimenten mittels Passivsammlern*

Sabine Pelkner · Reinhard Bierl

Eingegangen: 11. Dezember 2009 / Akzeptiert: 28. Dezember 2009 / Online veröffentlicht: 27. Januar 2010
© Springer-Verlag 2010

Zusammenfassung Passivsammler können als mildes Extraktionsverfahren zur Abschätzung der biologischen Zugänglichkeit von Schadstoffen eingesetzt werden. In den Versuchen wurde die Einsatzmöglichkeit eines kostengünstigen Siliconelastomers als Passivsammler zur Abbildung von Desorptionskinetiken aus natürlichem, mit hydrophoben organischen Schadstoffen (HOC) versetztem Mittelgebirgsflusssediment erprobt.

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Kompartimenten Sediment, Porenwasser und Siliconelastomer erfolgt im Versuch unter ausschließlich diffusivem Stofftransport. Die ermittelte Desorptionsgeschwindigkeit zeigte sich als primär abhängig von den Eigenschaften der beobachteten HOC. Berechnete Diffusionsgeschwindigkeiten lagen im Bereich der in der Literatur angegebenen Größenordnungen. Weitere Untersuchungen zum Einfluss von Substanz- und Sedimenteigenschaften auf die Kinetiken sind jedoch notwendig.

Schlüsselwörter Desorptionskinetik · HOC · Passivsammler · Sediment · Siliconfaser

1 Einleitung

Seit einigen Jahren werden Passivsammler für die Beprobung in Umweltmedien eingesetzt. Zunehmend versucht man damit auch die Schadstoffaufnahme aquatischer Organismen abzubilden (Brack et al. 2009). Vorteile gegenüber dem klassischen Biomonitoring liegen u. a. in der einfacheren Analytik und der definierten Oberfläche und Zusammensetzung der verwendeten Materialien (Huckins et al. 2006).

Passivsammler erfassen die chemische Aktivität der Substanzen bzw. die frei gelösten Stoffmengen im Umweltmedium (Bayen et al. 2009). Der verwendete Ansatz basiert auf der Desorption hydrophober organischer Schadstoffe (hydrophobic organic contaminant, HOC) aus Sediment und auf der Gleichgewichtseinstellung zwischen der Matrix, dem Porenwasser und dem Elastomer (Abb. 1).

Nach Bayen et al. (2009) erfolgt die Limitierung des Massentransfers aus der wässrigen (Porenwasser-)Phase auf den hydrophoben Sammler durch Diffusion in der wässrigen Grenzschicht und durch Diffusion im hydrophoben Ad-

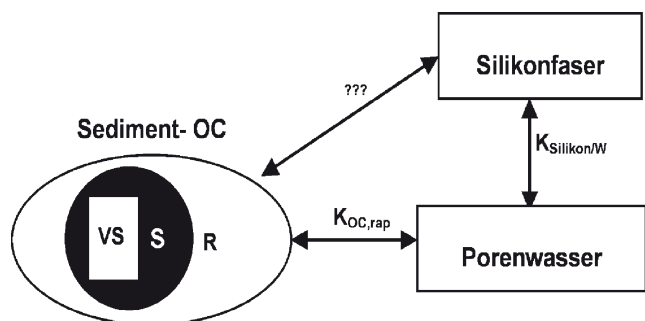


Abb. 1 Gleichgewichtseinstellung zwischen den Kompartimenten (verändert nach You et al. 2007); Subkompartimente: schnell (rapid, R), langsam (slow, S) und sehr langsam (very slow, VS) desorbierend

* Im Rahmen der Jahrestagung 2009 der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Verantwortlicher Herausgeber: Klaus Fischer

S. Pelkner (✉) · R. Bierl
Universität Trier,
FB VI – Geographie/Geowissenschaften Fach Hydrologie
54286 Trier, Deutschland
E-Mail: pelkner@uni-trier.de

sorbenten selbst. Das Überwiegen des einen oder anderen Prozesses ist abhängig von dem Verteilungskoeffizienten des Kontaminanten zwischen hydrophober und lipophiler Phase, der Diffusivität der Medien und der Durchmischung der zu extrahierenden Matrix.

Der Übergang von hydrophoben organischen Schadstoffen aus dem Sediment auf den Passivsammler ist ein Prozess, der typischerweise Tage und Wochen benötigt (Kot-Wasik et al. 2007; Ouyang und Pawliszyn 2007). Ziel der Untersuchung war es, die Eignung eines einfachen Passivsammlersystems für den Einsatz in Mittelgebirgsflusssedimenten zu prüfen und die Desorptionskinetik unterschiedlicher HOC zu ermitteln.

2 Material und Methoden

Für die Versuche wurden Siliconelastomere der Fa. Goodfellow (Cambridge) in homogenisiertes, gleichmäßig mit HOC versetztes Flusssediment eingebracht und nach unterschiedlichen Zeitspannen (1, 3, 7, 10, 14, 21 und nach 28 Tagen, je 4–6 Proben) zur Analyse entnommen.

Das Siliconelastomer ist, mit einem Durchmesser von 2,0 mm, preiswert als Meterware erhältlich und wurde für die Untersuchung in Abschnitte von 2 cm Länge geschnitten. Vor dem Einsatz im Flusssediment wurde es zunächst in Methanol und Dichlormethan gereinigt und anschließend bei 280 °C unter Heliumstrom ausgeheizt.

Für die Experimente fanden Stoffe unterschiedlicher Substanzklassen und physikalisch-chemischer Eigenschaften Verwendung. Eingesetzt wurden Benzo(b)furan, Naphthalen, Lindan (γ -HCH) und PCB 77 (Tabelle 1). Diese Auswahl wurde anhand der unterschiedlichen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}), Luft-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{AW}), der Volatilität sowie der Struktur und des Molekulargewichtes der Substanz getroffen. Hintergrundkonzentrationen der Spurenstoffe Benzo(b)furan und Naphthalen konnten mittels Ultraschallextraktion des Sedimentes nicht nachgewiesen werden. Lindan und PCB 77 sind ebenfalls nur in Konzentration weit unterhalb der Bestimmungsgrenze enthalten.

Das Mittelgebirgsflusssediment stammt aus der Alzette/Luxemburg und wurde nass auf <2 mm gesiebt. Die Eigen-

Tabelle 2 Sedimenteigenschaften nach der Siebung, Angabe der Gehalte in %

Ton	<2 μ m	4
Schluff	<12,5 μ m	52,5
	<20 μ m	30,2
	<63 μ m	9,2
Sand	<125 μ m	5,1
Wassergehalt		25,8
Org. Kohlenstoff (TS)		0,64
Anorg. Kohlenstoff (TS)		0,95

schaften des auf diese Weise vorbehandelten Flusssedimentes sind in Tabelle 2 aufgelistet. 1000 g feuchtes, gesiebtes Sediment wurden mit 5 mg Benzo(b)furan, Naphthalen und PCB 77 sowie 1 mg Lindan (γ -HCH), gelöst in 0,5 ml Aceton, versetzt und 2 h verrührt. Durch Zugabe der in 0,5 ml Aceton gelösten HOC steigt der organische Kohlenstoffgehalt (TOC) des Sedimentes aufgrund des TOC des Lösungsmittels um 6,2 %. Die Auswirkungen der Zunahme des Sediment-TOC auf die Extrahierbarkeit der applizierten Spurenstoffe mittels Passivsammler wurden nicht betrachtet.

Nach einer Homogenisierung über einen Zeitraum von drei Tagen wurden für den Versuchsansatz jeweils 80 g des Sedimentes in 50 ml-Schottflaschen eingefüllt und je eine Silikonfaser zugegeben. Nach den oben genannten Zeitspannen wurden die Siliconfasern nach der Entnahme kurz abgewaschen, vorsichtig mit einem fusselfreien Baumwolltuch trocken getupft und unmittelbar im Anschluss mithilfe einer Thermodesorption-GC/MS (Gerstel TDS-2, Agilent 6890/5973 MSD) analysiert.

3 Ergebnisse

Zur Vorbereitung des Experiments wurden mit einem fugazitätsbasierten Gleichgewichtsmodell Abschätzungen durchgeführt. Prinzipiell stimmen die erzielten Resultate mit den auf Modellergebnissen begründeten Erwartungen überein. Die Simulation des langzeitigen HOC-Verhaltens gegenüber der Silikonfaser ergibt, dass für Benzo(b)furan niedrige extrahierbare Mengen zu erwarten sind, da sich

Tabelle 1 Eigenschaften der Spurenstoffe

	Benzo(b)furan ^c	Naphthalen ^a	Lindan ^a	PCB 77 ^a
Dampfdruck [atm]	$1,9 \times 10^{-2}$	$10^{-3,24}$	$10^{-2,15}$	$5,88 \times 10^{-5}$
Wasserlöslichkeit (25 °C) [mg/l]	–	31–34 ^b	$10^{-4,6}$	$10^{-7,47}$
Molekulargewicht [g/mol]	118,14	128,22	290,85	288,01
K_{AW}	–	$10^{-1,74}$	$10^{-3,94}$	–
log K_{OW}	2,67	3,3	3,78	6,5

^aSchwarzenbach et al. (2003)

^bVerschueren (2001)

^cMerck (2003)

dieses HOC großteils verflüchtigt und seine Aufenthaltsdauer im Sediment gering ist. Für die weiteren Umweltschadstoffe ergeben sich untereinander vergleichbare Ergebnisse. Laut Modellierung werden nur ca. 2 % der Schadstoffmenge an das Silikon angelagert. Das Sediment stellt mit 98 % die größte Senke für die Kontaminanten dar.

Die Desorptionskinetiken der Spurenstoffe aus dem Sediment zeigen i. d. R. einen zweiphasigen Verlauf. Die Streuung der einzelnen Ansätze fällt, bedingt durch einen geringen Stichprobenumfang von vier bis maximal sechs Proben pro Zeitschritt, relativ hoch aus. Folgende Beobachtungen konnten für die verschiedenen hydrophoben Substanzen gemacht werden (Abb. 2–5):

- Benzo(b)furan (Abb. 2): Zunächst lässt sich eine ansteigende Kinetik und im Folgenden eine Abnahme der an das Siliconmaterial sorbierten Substanzmengen beobachten.
- Naphthalen (Abb. 3): Die Darstellung zeigt eine ausgeprägte zweiphasige Desorptionskinetik.
- γ -HCH (Abb. 4): Für Lindan zeigt sich ebenfalls eine zweiphasige Kinetik. Die absolut desorbierte Substanzmenge an Lindan liegt im Vergleich zu Naphthalen, bedingt durch dessen höhere Substanzzugabe, niedriger.
- PCB 77 (Abb. 5): Für PCB 77 zeigt sich eine auffallend geringe Schadstoffsorption an das Elastomer. Die geringe zeitliche Auflösung und der geringe Stichprobenumfang

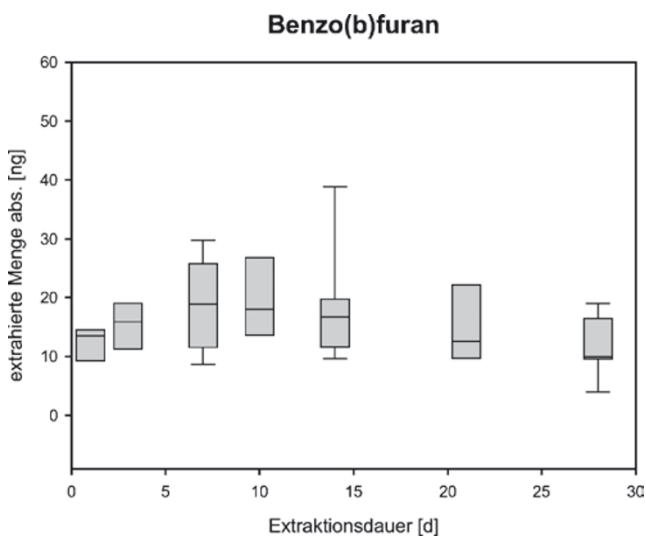


Abb. 2 Aus Mittelgebirgsflusssediment ermittelte Desorptionskinetiken von Benzo(b)furan

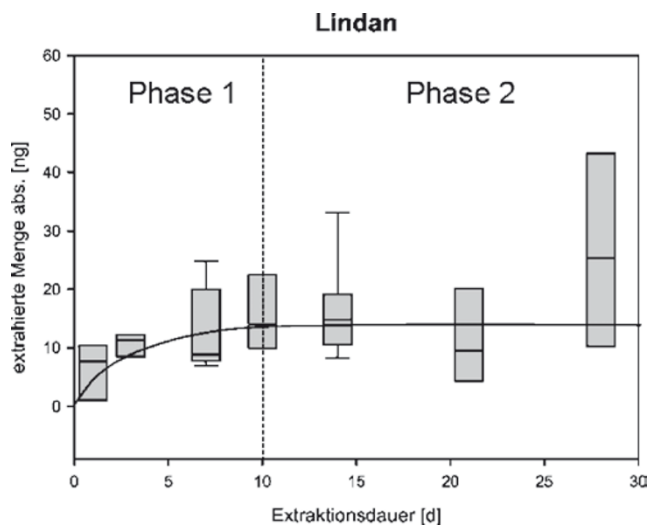


Abb. 4 Aus Mittelgebirgsflusssediment ermittelte Desorptionskinetiken von Lindan

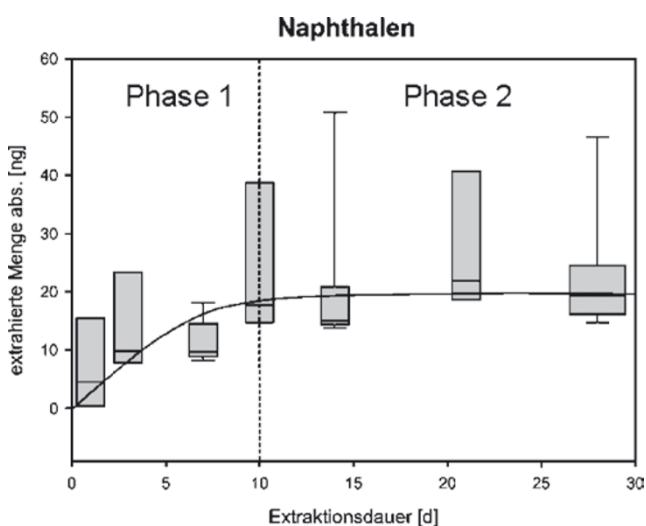


Abb. 3 Aus Mittelgebirgsflusssediment ermittelte Desorptionskinetiken von Naphthalen

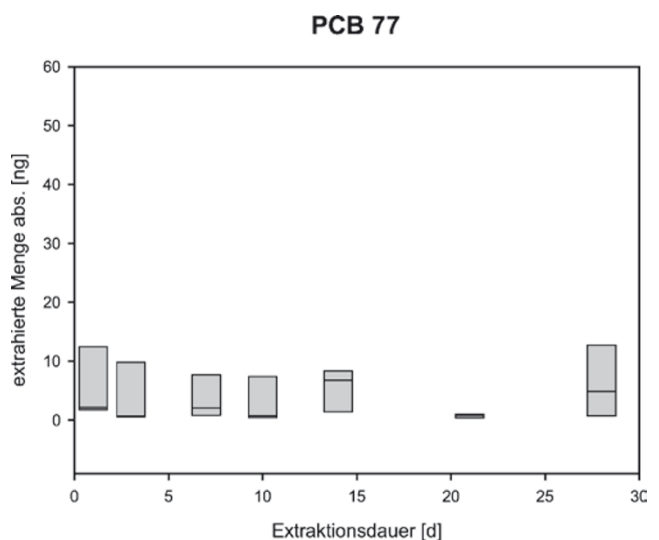


Abb. 5 Aus Mittelgebirgsflusssediment ermittelte Desorptionskinetiken von PCB 77

von 4–6 Proben (Standardabweichung) verdecken einen klar erkennbaren Verlauf der Desorption.

4 Diskussion

Die mittels Elastomer abgebildeten Desorptionsgeschwindigkeiten für die ausgewählten HOC aus Flusssediment zeigen Verläufe, die vorwiegend den Eigenschaften der Spurenstoffe zugeordnet werden können. Benzo(b)furan ist das einzige bei Raumtemperatur flüssige HOC und stellt den flüchtigsten Spurenstoff dar. Dies führt offensichtlich zu einer Verflüchtigung des Kontaminanten aus dem Sediment im Laufe der Untersuchung und damit zu abnehmenden Gehalten auf dem Sorptionsmaterial (Abb. 2). Naphthalen, welches einen zu Lindan ähnlichen K_{ow} besitzt, sorbiert aufgrund seiner vergleichsweise hohen Wasserlöslichkeit in geringeren Mengen als Lindan an das Siliconelastomer. Lindan stellt sich, trotz seines hohen Molekulargewichts, als der Spurenstoff mit der höchsten Mobilität dar (Abb. 3 und 4). PCB 77 sollte aufgrund des hohen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten zwar verstärkt an den Passivsammler sorbieren, jedoch ist scheinbar die initiale Desorption aus dem Sediment vergleichsweise eingeschränkt, was zu geringeren an die Siliconfaser sorbierten Substanzmengen führt (Abb. 5).

Zur Plausibilitätsüberprüfung der Desorptionskinetiken berechnete Diffusionsgeschwindigkeiten der verwendeten HOC ($4,28\text{--}7,06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) liegen im Rahmen der in der Literatur (Naphthalen: $3,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; Hayduk und Laudie 1974) angegebenen Größenordnung. Von einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Sediment und Siliconfaser ist in einem Zeitraum von 28 Tagen jedoch noch nicht auszugehen. Die hohe Streuung ist auf den geringen Stichprobenumfang und auf die inhomogene Struktur des natürlichen Sediments zurückzuführen.

5 Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung der Siliconelastomere als Passivsammler eine zeitlich integrierte Betrachtung der Freisetzung von Schadstoffen in Sedimenten bei reduziertem analytischen Aufwand ermöglichen. Gegenüber anderen Verfahren zur Ermittlung von Desorptionski-

netiken, wie beispielsweise der Verwendung von Tenax TA, besteht der Vorteil in der zeitsparenden und lösungsmittelfreien Analyse des kostengünstigen Materials mittels Thermodesorption und GC-MS.

Der Vergleich verschiedener Passivsammlersysteme und ihrer differierenden spezifischen Extraktionsbedingungen gestaltet sich schwierig. Die Variabilität ermittelter Desorptionskinetiken hydrophober organischer Substanzen aus Umweltkompartimenten ist in der Literatur, bedingt durch unterschiedliche Temperaturbedingungen, ungleiche Durchmischung der zu extrahierenden Phase sowie der unterschiedlichen Struktur bzw. Eigenschaften des organischen Kohlenstoffs im Medium, sehr hoch. Ein weiterer Nachteil der Extraktion mittels Passivsammler besteht darin, dass die Kalibrierung des Sorptionsmaterials nicht in der eigentlichen Matrix erfolgen kann.

Weitere Untersuchungen zum Einfluss von Substanz- und Sedimenteigenschaften (Korngrößenverteilung, Gehalt und Struktur des organischen Kohlenstoffs, Kontaktdauer usw.) sind geplant.

Literatur

- Bayen S, Ter Laak TL, Buffle J, Hermens JLM (2009) Dynamic exposure of organisms and passive samplers to hydrophobic chemicals. *Environ Sci Technol* 43(7):2206–2215
- Brack W, Bandow N, Schwab K, Schulze T, Streck G (2009) Identifizierung toxischer Verbindungen in Sedimenten: Ansätze zur Integration von Wirkung und Bioverfügbarkeit. *Umweltwiss Schadst Forsch* 21:240–244
- Hayduk W, Laudie H (1974) Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solution. *AIChE, J* 20(3): 611–615
- Huckins JN, Petty JD, Booi K (2006) *Monitors of organic chemicals in the environment – semipermeable membrane devices*. Springer, Boston
- Kot-Wasik A, Zabiegala B, Urbanowicz M, Dominiak E, Wasik A, Namiesnik J (2007) Review – advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta* 602:141–163
- Merck (2003) *Chemikalien und Reagenzien*. Merck KGaA, Darmstadt
- Ouyang G, Pawliszyn J (2007) Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. *J Chromatogr A*, 1–2:226–235
- Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM (2003) *Environmental Organic Chemistry*, 2. Aufl. Wiley, New York
- Verschueren K (2001) *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, 4. Aufl. Wiley, New York
- You J, Pehkonen S, Landrum PF, Lydy MJ (2007) Desorption of hydrophobic compounds from laboratory spiked sediments. *Environ Sci Technol* 41:5672–5678