

# Kurzfassung

Biogeochemische Grenzflächen (engl.: *biogeochemical interfaces*, BGIs) im Boden bestimmen den Abbau von Schadstoffen. Sie sind durch ihren biochemischen Stoffumsatz im generellen stark mitverantwortlich für die Produktivität von Nutzpflanzen und die Qualität von Trinkwasser sowie das Langzeitverhalten von Chemikalien in belasteten Böden. Ziel dieser Arbeit war es, die räumliche Verteilung und die Aktivität von Biofilmen in mikroporösen Netzwerken und deren Wechselwirkung mit den speziellen Eigenschaften von Porenstrukturen zu untersuchen. Darüber hinaus sollte die Konzentrationsverteilung von chemischen Stoffen (Konzentrationsgradienten) im Bereich von Mikrometern mittels oberflächenverstärkter Raman-Streuung (engl.: *surface-enhanced Raman scattering*, SERS) quantifiziert werden. Diese Fragestellung ist ein Teil des Schwerpunktprogramms 1315 (engl.: *priority programme*, „*biogeochemical interfaces in soil*“, SPP 1315), welches von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziert wurde und zum Ziel hatte, biogeochemische Grenzflächen in der Pedosphäre systematisch zu charakterisieren und deren Rolle im Abbau chemischer Substanzen zu enthüllen.

In der vorliegenden Arbeit wurde exemplarisch der Stoffumsatz des Bodenbakteriums *Paracoccus denitrificans* in einem geschlossenen mikrofluidischen System, welches die Topologie eines porösen Sediments abbildet (Mikromodell) untersucht. Als Maß für den Stoffumsatz wurde die Produktion von  $N_2$  bzw.  $N_2O$  über die Größenänderung von Gasblasen gemessen. Aus Videoaufnahmen wurden die Grenzflächen zwischen Gasblase und Wasser ermittelt. Diese wurde in eine aktive (Gas/Wasser) und eine passive (Gas/Matrix) Grenzfläche unterteilt. Die Wachstumskurven der Gasblasen wurden mathematisch beschrieben und angenähert. Des Weiteren wurden alle relevanten Diffusionsprozesse sowie die Ausbildung von Gradienten der Gaskonzentrationen im Wasser mit Hilfe von Computersimulationen modelliert. Ein Vergleich der Gasproduktionsraten mit aktuellen Literaturdaten zeigte dabei eine gute Übereinstimmung. Auf diese Weise war es möglich, die Aktivität der beobachteten Bakterien in Beziehung mit den veränderlichen Bedingungen und lokal begrenzten Eigenschaften in dem sie umgebenden Porennetzwerk des Mikromodells in Verbindung zu bringen.

Für eine Quantifizierung chemischer Konzentrationsgradienten in freier Lösung wurde oberflächenverstärkte Raman-Streuung verwendet. Dazu wurden Silber-Nanopartikel synthetisiert und anschließend modifiziert. Dies geschah, indem sie mit Hilfe von NaCl zu einer kontrollierten Agglomeration gebracht wurden (Präagglomeration) und nach einer definierten Zeitspanne mit Wasser verdünnt wurden, um eine weitere Agglomeration zu verhindern. Mit dieser nun wesentlich stabileren und auch SERS-aktiveren Nanopartikel-Agglomerat-Suspension wurde eine reproduzierbare Beziehung zwischen der Konzentration der Modellsubstanz Kristallviolett (engl.: *crystal violet*, CV) und der Intensität ihrer SERS-Spektren gefunden und charakterisiert.

Dabei konnten vier Konzentrationsbereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften identifiziert werden. Bei extrem geringen CV-Konzentrationen ( $1 \cdot 10^{-14}$  M -  $1 \cdot 10^{-9}$  M) wurden lediglich intermittierende SERS-Spektren mit stark unterschiedlichen Intensitäten gefunden. Diese waren nur Sekundenbruchteile detektierbar. Zwischen  $1 \cdot 10^{-9}$  M und  $1 \cdot 10^{-7}$  M konnte eine reproduzierbare, lineare Kalibration ermittelt werden. Zwischen  $1 \cdot 10^{-7}$  M und  $1 \cdot 10^{-6}$  M wurde, aufgrund von erneut einsetzender Agglomeration durch den Analyten selbst, eine stark steigende, exponentielle Kalibrierkurve gefunden. Diese war jedoch nicht stabil und veränderte sich über die Zeit. Ab  $1 \cdot 10^{-6}$  M verringerte sich die Intensität wieder mit zunehmender CV-Konzentration, was durch die Sedimentation der gebildeten Makro-Agglomerate der Nanopartikel, aber auch durch eine einsetzende Färbung der Lösung durch die hohe Analyt-Konzentration, bedingt wurde. Ferner wurde das Agglomerationsverhalten der präagglomerierten Nanopartikel-Suspension mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht und in Zusammenhang mit der Konzentration und der resultierenden SERS-Signalintensität von Kristallviolett gebracht.

Da die Diffusion eines Analyten aus einer Ölphase heraus als Modell für Gradientenmessungen an einer Schadstoffquelle dienen sollte, wurden ebenfalls präagglomerierte Nanopartikel-Suspensionen untersucht, welche über eine Beschichtung mit n-Octanol verfügten. Hierbei zeigte sich, dass die reproduzierbare Kalibration im Konzentrationsbereich zwischen  $c(\text{CV}) = 1 \cdot 10^{-9}$  M und  $1 \cdot 10^{-7}$  M bei einer n-Octanolbeschichtung nicht länger linear war. Sie folgte dort nun der Gleichung der Adsorptionsisotherme von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Isotherme). Mit Hilfe dieses Zusammenhangs konnten schließlich Konzentrationsgradienten von CV im Bereich von Mikrometern mit quantitativen SERS-Messungen in Lösung erfasst und charakterisiert werden. Dabei wurden Diffusionskoeffizienten für CV zwischen  $3 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s und  $5 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s gefunden. Die Ergebnisse stimmten dabei gut mit den Literaturwerten und den theoretischen Konzentrationsverteilungen nach den Fick'schen Gesetzen überein. Zusätzlich wurde ein Modell vorgeschlagen, welches den Übergang von einer linearen Kalibration bei Nanopartikeln ohne n-Octanolbeschichtung zu einem Zusammenhang analog der BET-Isotherme bei einer Beschichtung mit n-Octanol, erklärt.

Ebenfalls wurde eine reproduzierbare Kalibration mit quantitativem SERS für 1-Hydroxy-2-naphthoesäure, einer Zwischenstufe im bakteriellen Abbauweg des Schadstoffs Phenanthren, im Konzentrationsbereich zwischen  $8,40 \cdot 10^{-4}$  M und  $8,40 \cdot 10^{-3}$  M gefunden und charakterisiert.

Die Messung chemischer Konzentrationsgradienten im Bereich von Mikrometern mit quantitativem SERS in Lösung ist neu und wurde in der Literatur in dieser Form noch nicht beschrieben.