

Kurzfassung zur Dissertation „Characterization of sorption processes of organic cations onto selected oxidic surfaces“

Da eine Vielzahl polarer und oftmals ionisierbarer anthropogener organischer Spurenstoffe, wie z. B. Pharmakarückstände, in verschiedenen Bereichen des Wasserkreislaufes nachweisbar ist, besteht die Notwendigkeit die Wirkung und das Verhalten solcher Spurenstoffe in der Umwelt näher aufzuklären. Trotz der Tatsache, dass bereits zahlreiche Untersuchungen zum Sorptionsverhalten ionisierbarer organischer Spurenstoffe bestehen, sind zuverlässige prognosefähige Sorptionsmodelle, welche eine ausreichend genaue Vorhersage der Sorption von organischen Kationen ermöglichen, zurzeit noch nicht verfügbar. Das generelle Ziel dieser Arbeit bestand daher darin, das grundlegende Prozessverständnis der Wechselwirkungen zwischen gelösten kationischen organischen Substanzen und festen Oberflächen einschließlich relevanter Einflussgrößen zu verbessern. Die Untersuchungen basierten auf einer differenzierten Prozessbetrachtung, um letztlich die wesentlichen Voraussetzungen für eine zukünftig zuverlässige Prognose des Sorptionsverhaltens kationischer organischer Verbindungen zu liefern. Aufgrund der komplexen Überlagerung mehrerer Mechanismen können die grundlegenden Zusammenhänge mit heterogen zusammengesetzten natürlichen Sorbentien nicht eindeutig aufgeklärt werden. Daher wurde bewusst mit weitgehend homogenen, synthetischen Sorbentien gearbeitet. Die Verwendung wohldefinierter Sorbentien mit unterschiedlichen Eigenschaften sowie die Variation der Elektrolytkonzentration und der gezielte Einsatz verschiedener Sorptive waren die "Werkzeuge", die verwendet wurden, um die zugrunde liegenden Sorptionsprozesse zu identifizieren und zu separieren.

Zunächst wurde die Rolle des bereits identifizierten Ionenaustauschmechanismus näher betrachtet. Hierfür wurden systematische Batchversuche mit der kationischen Spezies von Metoprolol (MET), einem Wirkstoff der Arzneimittelklasse der Beta-Blocker und ein typisches Beispiel für in Oberflächen- und Abwässern vorkommende kationische organische Spurenstoffe, an definierten synthetischen Kieselgel unter Variation relevanter Einflussgrößen (z. B. Art und Konzentration konkurrierender anorganischer Kationen) durchgeführt. Alle Sorptionsdaten konnten mit dem Freundlich-Isothermen Modell gut beschrieben werden. Generell wurde eine deutliche Verringerung der Sorption des organischen Kations mit zunehmender Konzentration konkurrierender anorganischer Kationen beobachtet, was die dominierende Rolle von Kationenaustauschprozessen bestätigt. Aufgrund der höheren Valenz zweiwertiger Kationen besitzen diese Ionen einen wesentlich stärkeren Einfluss auf das Austauschgleichgewicht von MET als einwertige Kationen. Dieser nahm jedoch, relativ betrachtet, mit steigender Elektrolytkonzentration ab. Bei konkurrierenden Ionen gleicher Wertigkeit konnte eine gewisse Abhängigkeit der Sorptionsaffinität von der Größe der

hydratisierten Ionen beobachtet werden. Für den untersuchten Konzentrationsbereich wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Freundlich-Sorptionskoeffizienten und dem Logarithmus der Äquivalentkonzentration konkurrierender anorganischer Kationen gefunden. Dies ermöglicht die Vorhersage der MET-Sorption innerhalb des Bereichs der untersuchten Randbedingungen. Außerdem haben Experimente mit Mischungen mit mehr als einem gelösten anorganischen Kation gezeigt, dass eine Vorausberechnung des kombinierten Konkurrenzeffektes durch einfache Addition der Beiträge einzelner Ionen nur bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen erreicht werden kann. Mit zunehmender Ionenstärke nimmt die Vorhersagbarkeit ab und die Sorption wird überschätzt. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die Besetzung zugänglicher Austauschstellen mit konkurrierenden Ionen ein Maximum erreicht (Kationenaustauschkapazität). Allerdings trat auch bei hohen Elektrolytkonzentrationen eine immer noch signifikante Sorption des in wesentlich geringeren Konzentrationen vorliegenden organischen Kations auf. Eine solche ausgeprägte Sorption wurde selbst nach einer Ladungsumkehr auf der Kieselgeloberfläche durch pH-Absenkung festgestellt. Dies spricht dafür, dass neben dem dominierenden Ionenaustausch noch weitere Wechselwirkungsmechanismen an der Sorption beteiligt sind.

Nachfolgend sollte durch die Untersuchung einer noch höheren Konzentrationsstufe an konkurrierenden anorganischen Kationen ($c > 1 \text{ M}$), die Vermutung einer auftretenden Sättigung des Austauschers bestätigt sowie der Beitrag von nicht-ionischen Wechselwirkungsprozessen separat studiert werden. Hierbei erhöhte sich die Sorption des organischen Kations an den beiden untersuchten Kieselgelen (amorph und sphärisch) allerdings wieder deutlich. Der unerwartete Wiederanstieg der Sorption wurde auf sorptiv-spezifische, nicht-ionische Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindung, hydrophobe Sorption) zurückgeführt, deren Anteil sich in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration verschiebt. Es wird angenommen, dass ein Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsverlauf des Aktivitätskoeffizienten und der beobachteten Sorption (ausgedrückt als Sorptionskoeffizient) besteht bzw. dass für ein ähnliches Verhalten die gleiche Ursache vorliegt. Anhand der erzielten Ergebnisse wurde ein konzeptioneller Modellvorschlag erarbeitet, der zunächst zwei verschiedene Sorptionsprozesse: 1.) Ionenaustausch und 2.) Nicht-Ionenaustausch unterscheidet.

Im letzten Teil der Arbeit bestand das wesentliche Ziel darin, eine Beziehung zwischen den Sorbenseigenschaften und den verschiedenen Wechselwirkungen zu finden, um geeignete Parameter für eine Vorausberechnung der Sorption organischer Kationen zu bestimmen. Aus diesem Grund stellte zunächst die umfassende und möglichst exakte Erfassung der Sorbenseigenschaften einen besonderen Schwerpunkt dar, um die Abhängigkeiten und beobachteten Effekte besser beschreiben zu können. Die Untersuchungen wurden auf zwei grundsätzlich unterschiedliche oxidische Materialien (Siliziumdioxid bzw. Aluminiumoxid)

begrenzt. In 120 Säulenversuchen kamen insgesamt fünf Sorbentien, drei Sorptive und vier Elektrolytkonzentrationen zum Einsatz. Die Sorptionsstärke der verschiedenen Sorbentien ergab für alle untersuchten Einflussgrößen eine identische Reihenfolge. Erwartungsgemäß sorbieren die Modellsubstanzen an positiv geladenem Aluminiumoxid deutlich schwächer im Vergleich zu den untersuchten Kieselgelen. Die Ergebnisse zeigen einen direkten Zusammenhang zwischen der Anzahl an OH-Oberflächengruppen und dem Sorptionsausmaß. Dieser Sorbensparameter berücksichtigt neben Kationenaustauschprozessen auch nicht-ionische Wechselwirkungen. Basierend auf der gefundenen linearen Korrelation wird die Sorptionsvorhersage für die untersuchten Modellsubstanzen an verschiedenen Sorbentien ermöglicht. Die Studien mit der kationischen Spezies von Isopropyl-(4-methylbenzyl)-amin (iP4MBA), einer strukturell mit MET verwandten Substanz, zeigten im Vergleich zu MET eine ähnliche, jedoch geringere Sorption. Dieser Unterschied wird einer geringeren H-Akzeptor-/ Donorsumme zugeschrieben. Um den Beitrag nicht-ionischer Wechselwirkungen zur Gesamtsorption näher zu quantifizieren, wurden Versuche mit einer ungeladenen Substanz (Benzylalkohol; BA) durchgeführt. Aufgrund des Fehlens elektrostatischer Wechselwirkungen wurde eine deutlich schwächere Sorption im Vergleich zu den organischen Kationen beobachtet und eine Unabhängigkeit von der Ionenstärke gefunden. Bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen kam es jedoch zu einer erheblichen Verbesserung der Sorption, so dass dieser Effekt nicht spezifisch für kationische Substanzen ist und vermutlich auf die Zunahme nicht-ionischer Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

Die erhaltenen Ergebnisse verdeutlichen die hohe Komplexität der Sorption von organischen Kationen an geladenen Feststoffoberflächen und liefern einen weiteren Beitrag zum besseren Prozessverständnis, was von entscheidender Bedeutung für eine genaue Vorhersage und angemessene Umweltrisikobewertung ist.