



Charakterisierung der Sorption organischer Basen aus wässrigen Lösungen: Aktuelle Ergebnisse und Limitierungen bei der Prognose des Umweltverhaltens

Mario Schaffer^a (Mario.Schaffer@geo.uni-goettingen.de), Susann Kutzner^b (Susann.Kutzner@mailbox.tu-dresden.de), Hilmar Börnick^b (Hilmar.Boernick@tu-dresden.de), Karsten Nödler^c (Karsten.Noedler@tzw.de), Eckhard Worch^b (Eckhard.Worch@tu-dresden.de), Tobias Licha^a (Tobias.Licha@geo.uni-goettingen.de)

^a Geowissenschaftliches Zentrum, Abt. Angewandte Geologie, AG Hydrochemie, Georg-August-Universität Göttingen, Goldschmidtstraße 3, 37077 Göttingen

^b Institut für Wasserchemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden

^c TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe

Zusammenfassung

Viele organische Spurenstoffe sind basische Stickstoffverbindungen, die als organische Kationen in der Umwelt auftreten. Im Gegensatz zu organischen Anionen können organische Kationen, trotz ihrer hohen Polarität und Wasserlöslichkeit, insbesondere aufgrund von Kationenaustauschprozessen erheblich sorbieren. Das Ausmaß dieser Prozesse hängt von einer Vielzahl an Einflussgrößen ab und kann bisher nicht hinreichend in Prognosemodellen berücksichtigt werden, mit der Folge, dass die Sorption von organischen Basen meist deutlich unterschätzt wird. Die Ergebnisse geben einen Einblick in die Komplexität ihrer Sorption und liefern einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der Mechanismen und Abhängigkeiten, welche das Sorptionsverhalten organischer Kationen in der Umwelt bestimmen.

1. Einleitung

In den letzten Jahren haben ionische organische Verbindungen, aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit und ubiquitären Detektierbarkeit, in der aquatischen Umweltchemie zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ein beträchtlicher Teil dieser organischen Spurenstoffe sind protonierte Stickstoffverbindungen mit pK_s -Werten oberhalb des üblichen pH-Bereichs natürlicher Wässer, weshalb sie hauptsächlich in ihrer geladenen kationischen (ggf. zwitterionischen) Form vorliegen (Schaffer und Licha, 2014). Schätzungsweise 50 % der insgesamt etwa 160.000 vorregistrierten und registrierten REACH-Stoffe (ECHA, 2016) sind in der Lage, bei umweltrelevanten pH-Werten ($pH = 4-10$) Ionen zu bilden, von denen etwa die Hälfte basische (14 %) bzw. zwitterionische (8 %) Eigenschaften besitzt (Franco et al., 2010). Unter den pharmazeutischen Wirkstoffen ist dieser Anteil sogar deutlich höher (Manallack, 2007; 2009).

Neben chemischen und biologischen Transformationsprozessen bestimmen insbesondere Sorptionsprozesse an Feststoff-Wasser-Grenzflächen die Mobilität und somit den Verbleib organischer Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt. Während anionische Stoffe üblicherweise kaum zurückgehalten werden, können Kationen (und Zwitterionen), trotz ihrer hohen Polarität, während der Untergrundpassage erheblich retardiert werden. Zur Abschätzung der Sorptionsaffinität von organischen Stoffen werden seit vielen Jahren Korre-

lationen verwendet, mit denen anhand von experimentell bzw. rechnerisch ermittelten $\log K_{ow}$ -Werten über empirische Korrelationsbeziehungen auf den Kohlenstoffgehalt des Sorbens normierte Sorptionskoeffizienten ($\log K_{oc}$) abgeschätzt werden können. Die Gültigkeit dieser Vorgehensweise wurde bereits vielfach für ungeladene Verbindungen gezeigt (Limousin et al., 2007; Schaffer und Licha, 2015). Für ionische Verbindungen ist die Nutzung dieser $\log K_{ow} - \log K_{oc}$ -Korrelationen allerdings oftmals ungeeignet (Abb. 1), da in diesem Konzept nur hydrophobe und keine ionischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden (Goss und Schwarzenbach, 2001; Kah und Brown, 2007; Schaffer et al., 2012a; ECETOC, 2013). Die Einbeziehung des pH-abhängigen n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log D$ führt bei organischen Säuren und deren Anionen meist zu guten Prognosen des Sorptionsverhaltens (z.B. Kah und Brown, 2007; Franco und Trapp, 2008; Schaffer et al., 2012a). Dies ist damit zu erklären, dass aufgrund der meist negativen Oberflächenladung der am häufigsten vorkommenden Geosorbentien keine zusätzlichen (attraktiven) elektrostatischen Wechselwirkungen erwartet werden können und damit nur die Veränderung des Dissoziationsgrades und der damit einhergehenden Änderung der Polarität (erfasst über $\log D$) berücksichtigt werden muss. Die deutlich stärkere Sorption organischer Kationen (und Zwitterionen) im Vergleich zu organischen Anionen kann mit Kationenaustausch als zusätzlichem und entscheidendem Sorptionsprozess erklärt werden, da natürliche Aquifermaterialien (z.B. Sande, Tonminerale, Humusbestandteile) in der Regel, aufgrund der negativen Oberflächenladung, ein gewisses Kationenaustauschpotential besitzen. Folglich müssen auch ionische Wechselwirkungen bei der Abschätzung des Sorptionsverhaltens berücksichtigt werden und die Verwendung der oben erwähnten Korrelationen ist nur wenig zielführend (Abb. 1).

Das Kationenaustauschverhalten wird dabei von zahlreichen Faktoren bestimmt (z. B. pH-Wert und Ionenstärke des Wassers; Kationenaustauschkapazität, Ladungsnulldpunkt, Organikgehalt, spezifische Oberfläche und Vorbelastung des Sorbens), deren genaue Rolle bzw. quantitativer Einfluss jedoch nur in den seltensten Fällen bekannt ist. Die Zusammensetzung der Wasserphase ist dabei von besonderer Bedeutung, da pH-Wert und konkurrierende Ionen einen erheblichen Einfluss auf das Kationenaustauschgleichgewicht

von organischen Kationen haben. Um das Sorptionsverhalten basischer Verbindungen umfassend verstehen und quantifizieren zu können, ist eine intensive Auseinandersetzung mit allen potentiell auftretenden Sorptionsmechanismen (Kationenaustausch, hydrophobe Wechselwirkungen, H-Brücken, etc.) und relevanten Einflussfaktoren unvermeidlich. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Untersuchungen, die hier exemplarisch für ausgewählte Amine vorgestellt bzw. zusammengefasst werden, für die Charakterisierung des Umweltverhaltens einer großen Bandbreite anthropogener Spurenstoffe von Bedeutung.

2. Sorptionsstudien

Neben der Komplexität ist ein Grund für den Mangel an geeigneten Vorhersagemodellen, dass zwar bereits zahlreiche Untersuchungen zum Sorptionsverhalten ionisierbarer organischer Spurenstoffe existieren, diese aber meist, aufgrund

abweichender Fragestellungen, nicht bei vergleichbaren Randbedingungen durchgeführt wurden. Für eine zukünftig bessere quantitative Vorhersage des Stofftransportverhaltens wurde deshalb damit begonnen, die einzelnen Sorptionsmechanismen und deren Zusammenwirken sowie den Einfluss wesentlicher Randbedingungen systematisch zu studieren. Dabei war bei den hier vorgestellten Untersuchungen zunächst von Interesse, welchen Einfluss ausgewählte Randbedingungen (z. B. Art und Konzentration anderer Ionen in direkter Konkurrenz um Sorptionsplätze, Eigenschaften der Feststoffoberflächen, Molekülstruktur des Sorptivs) auf die beobachtete Sorption ausüben und inwiefern weitere Wechselwirkungsmechanismen (H Brücken, Komplexbildung, etc.) eine relevante Rolle spielen.

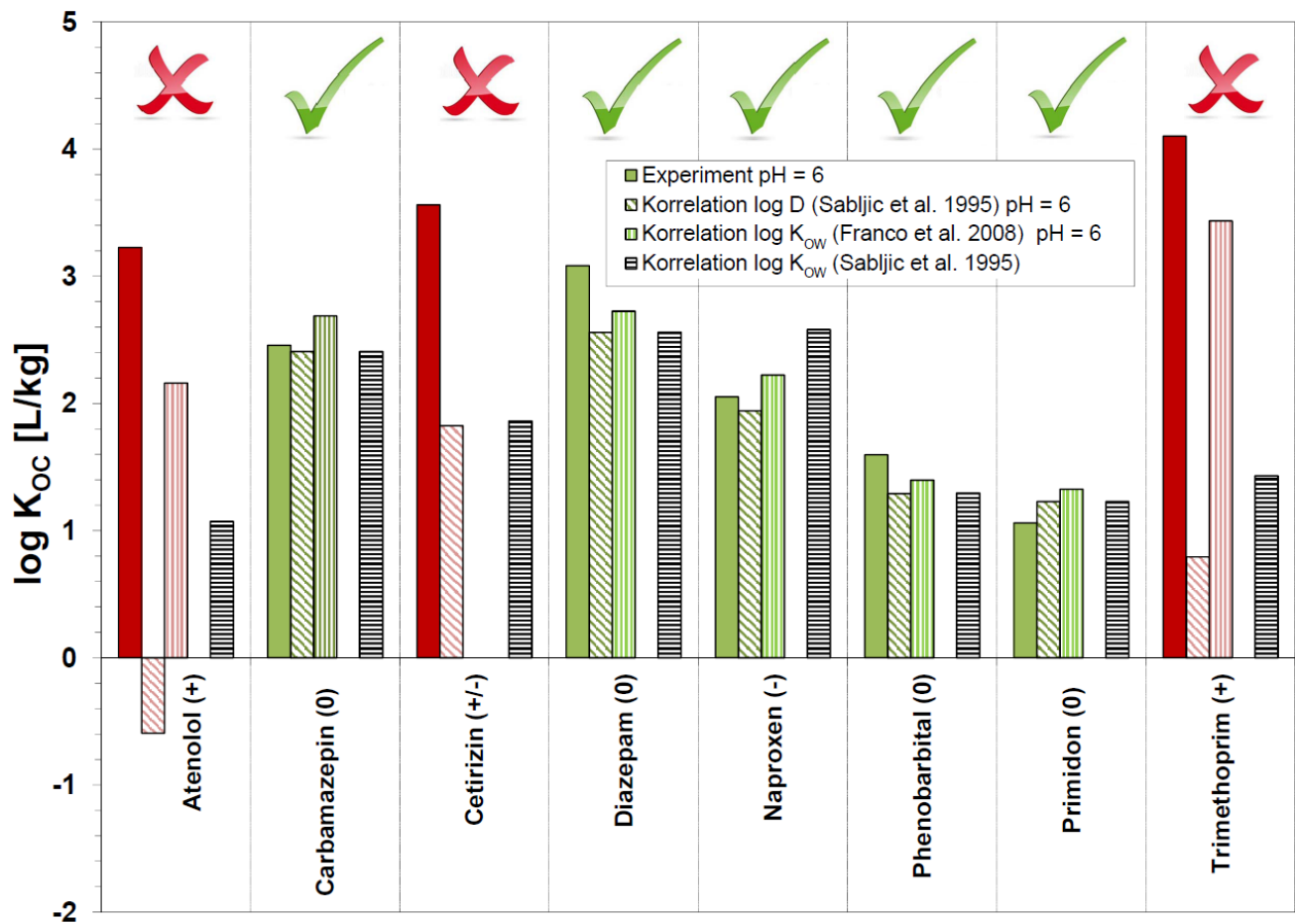


Abb. 1: Vergleich experimentell bestimmter (Schaffer et al., 2012a) und berechneter (Franco und Trapp, 2008; Sabljic et al., 1995) log K_{oc} -Werte ausgewählter de- bzw. protonierbarer Verbindungen bei pH = 6

Hierzu wurden in den vergangenen Jahren mehrere Studien mit ausgewählten, vollständig protonierten Modellaminen ($pK_s > 9$) an unterschiedlichen Sorbentien (Sedimente, Kieselgele, Sandstein, Tonminerale) und bei systematisch variierten Randbedingungen in Batch- und Säulenexperimenten durchgeführt (Schaffer et al., 2012b; Niedbala et al., 2013; Kutzner et al., 2014; Schaffer et al., 2015; Kutzner et al., 2016; Schaffer et al., 2016). Die untersuchten Modellamine umfassen mehrere Stoff-

klassen (z. B. Betablocker, Benzylamine) mit einer gewissen Bandbreite unterschiedlicher Molekülstrukturen (primäre, sekundäre, tertiäre Amine; Mono-, Di-, Triamine; mit/ohne zusätzliche H-Donor/Akzeptor-Funktionalitäten). Um definierte Ausgangsbedingungen und vergleichbare Resultate zu gewährleisten, wurden alle Sorbens/Sorptiv-Systeme vor Versuchsbeginn jeweils einer entsprechenden Vorbehandlung

unterzogen (z. B. Einstellung des pH-Wertes, initiale Vorbelastung der Sorbentien).

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Experimente mit den Betablockern Atenolol und Metoprolol zeigten, dass Kationenaustausch bereits bei sehr geringen Kationenaustauschkapazitäten den entscheidenden Sorptionsprozess an natürlichen Aquifermaterialien darstellen kann und hydrophobe Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle spielen (Schaffer et al. 2012b). Die unterschiedliche Sorption der beiden Sorptive zeigte allerdings auch, dass weitere polare Interaktionen (z. B. H-Brücken) zur Gesamtsorption beitragen. Dies wurde in separat durchgeführten Experimenten bestätigt, da selbst bei sehr hohen Überschusskonzentrationen konkurrierender anorganischer Kationen noch eine nennenswerte Sorption von Metoprolol beobachtet wurde (Kutzner et al., 2014).

Da die Sorption vom Kationenaustausch dominiert wird, zeichnete sich in den verschiedenen Versuchen eine hohe Sensitivität, insbesondere gegenüber den Oberflächeneigenschaften der Sorbentien und der ionischen Zusammensetzung der Lösung, ab. Generell konnte eine Abnahme der Sorption mit steigender Konzentration konkurrierender Kationen beobachtet werden ($I < 1 \text{ mol/L}$). Die deutliche Abnahme der sorbierten Metoprololmenge lässt sich durch eine Verschiebung des Austauschgleichgewichts zugunsten der in großem Überschuss zugegebenen Kationen erklären. Der Einfluss der Art und der Konzentration konkurrierender anorganischer Kationen wurde separat an zwei unterschiedlichen Sorbentien untersucht, wobei bereits einfache Regressionen zur Bestimmung der Sorptionskoeffizienten im untersuchten Konzentrationsbereich abgeleitet werden (Abb. 2; Niedbala et al., 2013; Kutzner et al., 2014). Generell scheint das Freundlich-Modell für die Beschreibung der Sorption organischer Kationen am besten geeignet zu sein, was vermutlich auf die Überlagerung der unterschiedlichen Teilprozesse zurückzuführen ist. Die Freundlich-Exponenten, d. h. die Nicht-Linearität der Isothermen, ändern sich zudem in Abhängigkeit von dem verwendeten Sorbentien, was ein Hinweis für das Vorhandensein energetisch heterogener Sorptionsplätze darstellt. Darüber hinaus erwies sich der Einfluss der konkurrierenden Kationen mit gleicher Valenz als sehr ähnlich (Abb. 2). Die Übertragung der Ergebnisse der Einzelstudien auf Mischsysteme ($\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$) mit mehr als einer konkurrierenden Kationenart war nur für geringe Ionenstärken möglich (Kutzner et al., 2014).

Neueste Ergebnisse zeigen, dass die Sorption bei sehr hohen Ionenstärken keinesfalls auf den Wert null (keine Sorption) zurückgeht, sondern sogar wieder ansteigt und vergleichbare Sorptionskoeffizienten wie bei minimaler Konkurrenz erreicht werden (Kutzner et al., 2016). Als mögliche Ursache kommt der Anstieg der effektiven Konzentration (Aktivität) im Vergleich zur tatsächlichen Konzentration in Betracht, was womöglich zu einer verbesserten Sorption des organischen Kations durch nicht-ionische Sorptionsprozesse (ohne Konkurrenz) führt. Aktuell mit Benzylamin-Homologen

durchgeführte Versuche an Sandsteinmaterialien machen zudem deutlich, dass die resultierende Sorption, trotz dominierenden Kationenaustauschprozessen und ansonsten gleicher Struktur der Sorptive, vom Amintyp (primär < sekundär < tertiär, mehr/weniger H-Akzeptor/Donor-Stellen, Schaffer et al., 2016; Kutzner et al., 2016) und der Ladung (Monoamin << Diamin < Triamin) abhängt. Es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, dass sich die Reihenfolge der Sorptionsaffinitäten der verschiedenen Amintypen je nach Sorbens (Tonminerale bzw. Torf) durchaus ändern kann (Droge und Goss, 2012; 2013).

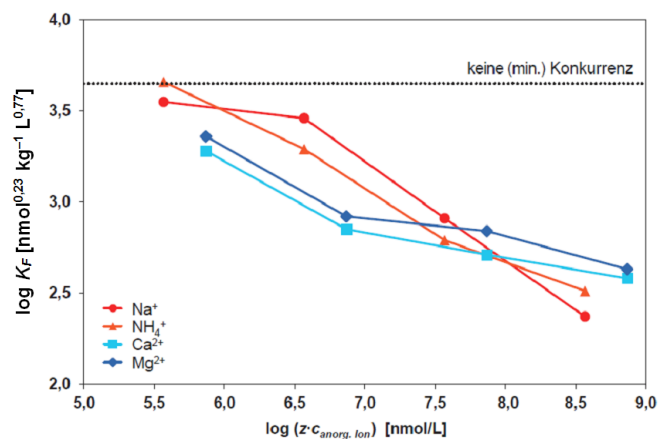


Abb. 2: Zusammenhang zwischen den Freundlich-Koeffizienten K_F von Metoprolol an Silicagel ($n = 0,77$) und den Äquivalentkonzentrationen konkurrierender anorganischer Kationen (Kutzner et al., 2014).

4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse geben einen Einblick in die Komplexität der Sorption organischer Basen und liefern einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der Mechanismen und Abhängigkeiten, welche das Sorptionsverhalten geladener organischer Spurenstoffe in der Umwelt bestimmen (Details können den entsprechenden Zitaten entnommen werden). Derzeitig genutzte Prognosemodelle beziehen sich oft lediglich auf die Sorption ungeladener organischer Verbindungen und berücksichtigen ionische Wechselwirkungen an geladenen Oberflächen nicht, so dass die Sorption anhand dieser Modelle meist deutlich unterschätzt wird. Ein aktuell verfolgter und vielversprechender Ansatz besteht in der Adaption von Poly-Parameter-lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen (pp-LFER, Endo und Goss, 2014). Die Sorptionskoeffizienten werden hier mittels multipler linearer Regression ausgewählter Sorptiv-Parameter, welche repräsentativ für verschiedene Wechselwirkungsarten sind, bestimmt. Der Einfluss der übrigen Randbedingungen (Eigenschaften des Sorbens und der Wasserphase) wird durch die an experimentelle Daten angepassten Regressionsparameter beschrieben. Jede dieser Korrelationen gilt jedoch nur für das untersuchte System und die Übertragbarkeit auf andere (heterogene) Systeme und Bedingungen ist bisher sehr eingeschränkt. Folglich sind universell einsetzbare, prognosefähige Sorptionsmodelle für organische Kationen, die alle relevanten Prozesse und Einflussgrößen miteinander ver-

knüpfen und somit eine ausreichend genaue Vorhersage der Sorption von organischen Kationen erlauben, zurzeit noch nicht verfügbar.

Für eine zukünftig bessere quantitative Vorhersage des Umweltverhaltens ist es daher wichtig, die einzelnen Sorptionsmechanismen und deren Zusammenwirken auch unter dem Einfluss wesentlicher Randbedingungen systematisch zu studieren. Aufgrund der Rückkopplung vieler relevanter Einflussgrößen ist es bisher noch nicht gelungen einzelne bzw. einen Satz an Systemparametern zu identifizieren, welche für quantitative Vorhersagen herangezogen werden können. Auch im Hinblick auf die Trinkwasserversorgung erfordert die immer größer werdende Anzahl von Befunden organischer Stoffe in Gewässern eine zielgerichtete Priorisierung auf diejenigen Substanzen, die für die Wasserversorgung tatsächlich relevant sind. Nicht zuletzt deshalb werden weitere systematische Untersuchungen unter Verwendung zusätzlicher Modellverbindungen und Sorbentien mit bekannten molekularen bzw. oberflächenchemischen Eigenschaften benötigt, um geeignete Voraussetzungen für eine zukünftige Entwicklung von Prognosemodellen zu schaffen.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der geförderten Projekte GEOCAT (LI 1314/3-1 bzw. LI 1314/3-2) und SORPOX (BO 4133/1-1 bzw. BO 4133/1-2) sowie dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW) für die finanzielle Förderung des Projektes „Hot-Target-Analytik“ (W 3/01/14).

Literatur

- Droge, S.T.J., Goss, K.-U., 2012. Effect of sodium and calcium cations on the ion-exchange affinity of organic cations for soil organic matter. *Environmental Science and Technology* 46(11), 5894-5901.
- Droge, S.T.J., Goss, K.-U., 2013. Sorption of organic cations to phyllosilicate clay minerals: CEC-normalization, salt dependency, and the role of electrostatic and hydrophobic effects. *Environmental Science and Technology* 47(24), 14224-14232.
- ECETOC - European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, 2013. Environmental exposure assessment of ionisable organic compounds. Technical Report 123 (<http://www.ecetoc.org/wp-content/uploads/2014/08/ECETOC-TR-123-Environmental-risk-assessment-of-ionisable-compounds.pdf>), letzter Zugriff: 7. Juli 2016
- ECHA - European Chemical Agency, 2016. ECHA-Datenbank für vorregistrierte (<http://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/pre-registered-substances>) und bereits registrierte (<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances>) REACH-Stoffe, Stand: 4. Juli 2016
- Endo, S., Goss, K.-U., 2014. Applications of polyparameter linear free energy relationships in environmental chemistry. *Environmental Science and Technology* 48(21), 12477-12491.
- Franco, A., Trapp, S., 2008. Estimation of the soil-water partition coefficient normalized to organic carbon for ionizable organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(10), 1995-2004.
- Franco, A., Ferranti, A., Davidsen, C., Trapp, S., 2010. An unexpected challenge: ionizable compounds in the REACH chemical space. *International Journal of Life Cycle Assessment* 15(4), 321-325.
- Goss, K.-U., Schwarzenbach, R.P., 2001. Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds. *Environmental Science and Technology* 35(1), 1-9.

- Kah, M., Brown, C.D., 2007. Prediction of the adsorption of ionizable pesticides in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(6), 2312-2322.
- Kutzner, S., Schaffer, M., Börnick, H., Licha, T., Worch, E., 2014. Sorption of the organic cation metoprolol on silica gel from its aqueous solution considering the competition of inorganic cations. *Water Research* 54, 273-283.
- Kutzner, S., Schaffer, M., Licha, T., Worch, E., Börnick, H., 2016. Sorption of organic cations onto silica surfaces over a wide concentration range of competing electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, Article in press.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22(2), 249-275.
- Manallack, D.T., 2007. The pKa distribution of drugs: application to drug discovery. *Perspectives in Medicinal Chemistry* 1, 25-38.
- Manallack, D.T., 2009. The acid-base profile of a contemporary set of drugs: implications for drug discovery. *SAR and QSAR in Environmental Research* 20 (7-8), 611-655.
- Niedbala, A., Schaffer, M., Licha, T., Nödler, K., Börnick, H., Ruppert, H., Worch, E., 2013. Influence of competing inorganic cations on the ion exchange equilibrium of the monovalent organic cation metoprolol on natural sediment. *Chemosphere* 90(6), 1945-1951.
- Sabljić, A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J., 1995. QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log KOC vs. log KOW correlations. *Chemosphere* 31(11), 4489-4514.
- Schaffer, M., Boxberger, N., Börnick, H., Licha, T., Worch, E., 2012a. Sorption influenced transport of ionizable pharmaceuticals onto a natural sandy aquifer sediment at different pH. *Chemosphere* 87(5), 513-520.
- Schaffer, M., Börnick, H., Nödler, K., Licha, T., Worch, E., 2012b. Role of cation exchange processes on the sorption influenced transport of cationic β -blockers in aquifer sediments. *Water Research* 46(17), 5472-5482.
- Schaffer, M., Licha, T., 2014. A guideline for the identification of environmentally relevant, ionizable organic molecule species. *Chemosphere* 103, 12-25.
- Schaffer, M., Licha, T., 2015. A framework for assessing the retardation of organic molecules in groundwater: Implications of the species distribution for the sorption-influenced transport. *Science of the Total Environment* 524, 187-194.
- Schaffer, M., Kröger, F., Nödler, K., Ayora, C., Carrera, J., Hernández, M., Licha, T., 2015. Influence of a compost layer on the attenuation of 28 selected organic micropollutants under realistic soil aquifer treatment conditions: insights from a large scale column experiment. *Water Research* 74, 110-121.
- Schaffer, M., Warner, W., Licha, T., 2016. Organic molecules as sorbing tracers for the characterization of fracture surface areas in Enhanced Geothermal Systems (EGS). In *Proceedings, 41st Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford, SGP-TR-209*.

Korrespondenzadresse:

Mario Schaffer
Geowissenschaftliches Zentrum
Abt. Angewandte Geologie (AG Hydrochemie)
Georg-August-Universität Göttingen
Goldschmidtstraße 3
37077 Göttingen
Mario.Schaffer@geo.uni-goettingen.de