



Helfen Pd-Nanopartikel als Rezyklate beim Abbau von persistenten organischen Schadstoffen?

Rolf-Alexander Düring (rolf-alexander.duering@umwelt.uni-giessen.de) und Leonard Böhm (leonard.boehm@umwelt.uni-giessen.de) Gießen

Zusammenfassung

Erste Ergebnisse aus dem Verbundprojekt "NanoPOP" (BMBF-Förderung) zeigen Pd-Nanopartikel als effiziente Katalysatoren zur reduktiven Dechlorierung von Hexachlorbenzol (HCB). Hier wurde der Abbau umweltrelevanter HCB-Konzentrationen mit möglichst geringen Mengen an Pd(0)-Nanopartikeln untersucht. Dazu wurde eine automatisierbare Extraktionsmethode optimiert, die es erlaubt, den Anteil freigelösten HCBs in der Wasserphase über die Extraktion aus dem Gasraum (Headspace-SPME) und anschließender GC-MS-Analyse zu bestimmen und im Vergleich zu Referenzmessungen Konzentrationsrückgänge durch Sorptions- und Abbauverluste abzuleiten.

Innerhalb weniger Stunden war ein nahezu vollständiger Abbau von HCB möglich; auch für sehr geringe Nanopartikelkonzentrationen ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$) konnte ein deutlicher Abbau nachgewiesen werden. Langzeitversuche mit einem zugesetzten Hemmstoff zur Darstellung des Abbauwegs von HCB über 16 Wochen zeigten beim Einsatz von 5 mg L^{-1} Pd(0) als stabile NP-Suspension eine deutliche Abnahme des HCBs und die Bildung der Transformationsprodukte bis zum Benzol.

Innerhalb von NanoPOP werden insbesondere auf biologischem Wege synthetisierte Palladium-Nanokatalysatoren auf ihre Fähigkeit, POPs wie PCB und Chlorbenzole zu dehalogenieren und schließlich zu entgiften, geprüft. Auch iodierte Röntgenkontrastmittel in Krankenhausabwässern oder bromierte Flammschutzmittel werden diesem Verfahren unterzogen.

Hintergrund

Persistente organische Schadstoffe ("POPs" – persistent organic pollutants) stellen eine der großen globalen Herausforderungen der Umweltchemie dar. Aufgrund ihres Potentials, sich in der Nahrungskette oder auch in Regionen fernab ihrer Entstehung oder ihres Gebrauchs anzureichern (siehe auch Stemmler und Lammel, 2013) sind POPs mittlerweile weltweit "geächtet", d. h. deren Herstellung, Inverkehrbringung und Gebrauch sind weitestgehend zu vermeiden. Dieser nunmehr konsequente Umgang mit den POPs wird noch keine Entlastung von Ökosystemen und der Nahrungskette herbeiführen; zu groß sind die Zeiträume für den Abbau dieser naturfremden Stoffe in der Umwelt.

Ein möglicher Abbauweg dieser Substanzen ist die mikrobielle reduktive Dehalogenierung, bei der bestimmte Mikroorganismen gezielt halogenierte aliphatische und aromatische Substanzen angreifen. Neben diesem biologischen Weg können über den Einsatz von Pd-Nanopartikeln als effiziente Katalysatoren reduktive Dehalogenierungen mit sehr hohen Umsatzraten erzielt werden. Schrittweise werden dabei die

Chloratome durch Wasserstoffatome ersetzt (z. B. Mackenzie et al. 2006, Bunge und Lechner 2009, Hildebrand et al. 2009, Kopinke et al. 2010).

Palladium spielt für industrielle Anwendungen eine immer wichtiger werdende Rolle und ist stark nachgefragt. So wird es etwa als Katalysator in der chemischen Industrie, insbesondere für C-C-Kreuzkupplungsreaktionen in der organischen Synthese, als Katalysatormetall in Abgaskatalysatoren und als Wasserstoffspeicher in Brennstoffzellen benötigt. Neben der effizienten Nutzung vorhandener Ressourcen ist daher ein vollständiges und nachhaltiges Recycling bzw. die Aufbereitung der Edelmetalle aus verschiedensten Industrieanwendungen nötig.

Die technische Herstellung der Pd-NPs aus Recycling-Prozessen erfolgt gegenwärtig mittels hydrometallurgischen und pyrometallurgischen Techniken und ist somit energieaufwendig, mit Emissionen problematischer Stoffe verbunden und nicht nachhaltig.

Im Rahmen des Verbundvorhabens NanoPOP an der Justus-Liebig-Universität Gießen wird das mikrobielle Recycling von Palladium und anderer Platingruppenmetalle zur nachhaltigen Synthese von Nanopartikeln mit hoher katalytischer Aktivität und Stabilität und spezifischen Funktionalitäten vorangetrieben.

Die Bewertung der katalytischen Aktivität dieser Pd-Nanopartikel erfolgt auf Grundlage des Vergleichs mit hoch effektiven Referenzmaterialien, die im Projektverbund maßgeschneidert synthetisiert werden. Diese Nanomaterialien werden für den Abbau von POPs mit hohem Bioakkumulationspotential (z.B. Chlorbenzole, PCBs) und für die Behandlung von Abwässern eingesetzt, die mit neuartigen persistenten anthropogenen Spurenstoffen belastet sind, z.B. iodierter Röntgenkontrastmittel in Krankenhausabwässern.

Neben der Optimierung der katalytischen Aktivität gilt es, Standfestigkeiten und Wiederverwendbarkeit z.B. durch Beschichtungen und Hybridmaterialien der Nanopartikel zu verbessern.

Methodik

Das katalytische Potential der Nanopartikel wird in Dehalogenierungsreaktionen mit Modellverbindungen aus der Klasse der POPs getestet. Dazu werden in Mikroreaktionsgefäßen Verfügbarkeit, Sorption und Dehalogenierung der ausgewählten POPs (z. B. Hexachlorbenzol, HCB) in Gegenwart der Pd-Nanokatalysatoren erfasst. Aus den Mikroreaktionsgefäßen (headspace vials) erfolgt via Festphasenmikroextraktion (SPME: solid-phase microextraction) direkt die Analyse der halogenierten Substanzen und ihrer Transformationsprodukte. Dieser Ansatz erlaubt den Einsatz und

die Bestimmung des katalytischen Potentials auch bei sehr geringen Mengen der eingesetzten Nanopartikel, bei möglichst hoher Anzahl an Wiederholungen bzw. Versuchsvarianten und bestmöglicher Vermeidung von Artefakten durch Probentransfer. Zudem ist es möglich, mit geringen, umweltrelevanten Konzentrationen dieser schlecht wasserlöslichen Substanzen zu arbeiten. Die Versuchsatmosphäre ist anoxisch; Temperatur und Durchmischung werden durch den Einsatz von Schüttlern und Klimakammern stabil gehalten. Aufgrund der kleinen Reaktorgröße (20 mL Volumen) und der Messung direkt im Reaktor kann die Abbaukinetik engmaschig überwacht werden.

Mit dem Versuchsaufbau (Abbildung 1) lassen sich folgende Kernfragestellungen bearbeiten:

1. Welchen Beitrag leisten Nanopartikel bzw. Bakterien beim Abbau persistenter halogener Verbindungen?
2. Wie wirken sich Qualität und Quantität der unterschiedlich synthetisierten Nanopartikel auf die Abbauraten aus?
3. Wie stark wirken sich die vorliegenden Randbedingungen (z. B. Matrix, Temperatur) auf die Abbauraten aus?
4. Verändert sich das katalytische Potential bei einer angestrebten Mehrfachnutzung?

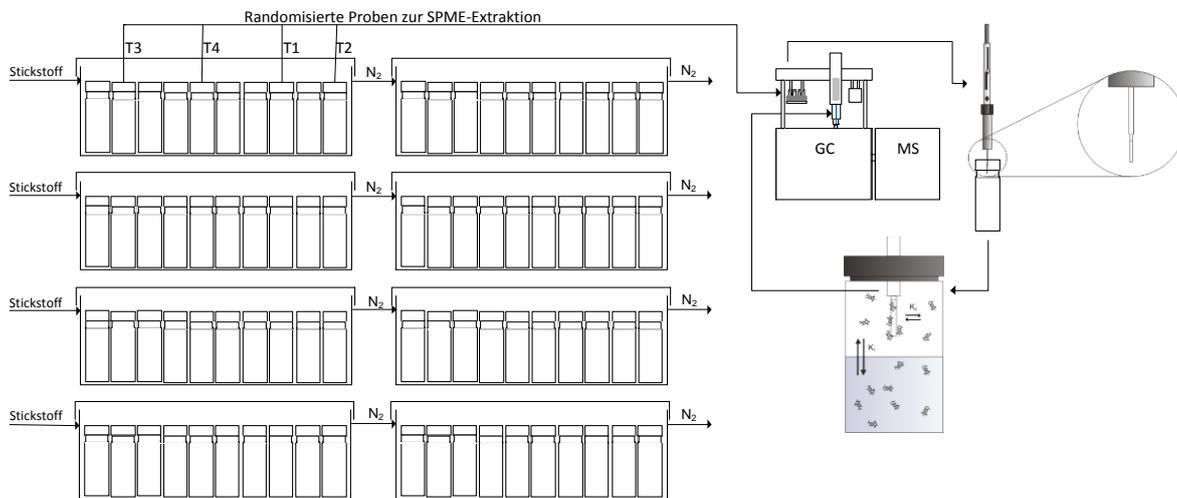


Abb. 1: Versuchsaufbau zur Untersuchung des katalytischen Potentials der Nanokatalysatoren

Mit diesem Messprinzip werden die frei gelösten Anteile der POPs über die Bestimmung ihrer Konzentrationen im Gasraum der SPME-Reaktionsgefäße (Headspace-SPME) abgeleitet. Eine reduzierte Wiederfindung im Gasraum der mit Nanopartikeln dotierten Gefäße im Vergleich zu den Kontrollen zeigt zurückgehende frei gelöste POP-Anteile. Hiermit lassen sich über die Extraktion der POPs aus dem Gasraum und anschließender GC-MS-Analyse aus diesen Konzentrationsrückgängen Verluste durch Sorption und Abbau unterscheiden. Idealerweise lassen sich die Abbauprodukte im Zuge der Dehalogenierung ebenfalls detektieren (z.B. MCB, DCB, TriCB, TeCB, PeCB als HCB-Abbauprodukte). Die Anwesenheit der geringer halogenierten Benzole oder auch die Bilanzierung über Benzol bei vollständigem Abbau bestätigt, dass es sich um Abbau und nicht um Sorption handelt.

Die Quantifizierung innerhalb dieser weitgehend automatisierbaren Methode erfolgt auf Grundlage der substanzspezifischen Verteilungsprozesse zwischen der Probenmatrix und Faser bzw. über externe oder interne Standards auch unter Verwendung deuterierter oder ^{13}C -markierter unhalogener Analyten.

Im Einzelnen wurde der HCB-Abbau in umweltrelevanten Konzentrationen ($3 \mu\text{g L}^{-1}$) in Gegenwart sehr geringer Pd(0)-Gehalte ($0,25 - 5 \text{ mg L}^{-1}$) unter anoxischen Bedingungen untersucht. Die Größenverteilung der eingesetzten Nanopartikel wird versuchsbegleitend mittels Nanopartikel-Tracking-Analyse gemessen.

Erste Ergebnisse

Die verwendete Pd(0)-Nanopartikelsuspension erwies sich über den Versuchszeitraum (Größenordnung: Wochen) als stabil (Abbildung 2).

Pd(0)-Nanopartikel katalysieren den Abbau von HCB. Die vollständige Dechlorierung bis zum Benzol war in wässriger Lösung auch bei geringsten Pd(0)-Konzentrationen innerhalb weniger Stunden abgeschlossen.

Die Zugabe eines Hemmstoffs erlaubte, bei verzögerter Reaktion, den Nachweis des Dechlorierungswegs von HCB: Beim Einsatz von 5 mg L^{-1} Pd(0) zeigte sich eine verringerte, aber dennoch deutliche Transformation des HCBs (Abbildung 3), die den Abbauweg bis hin zum Benzol nachvollziehbar machte (Abbildung 4). Trotz Hemmung der Katalyse waren nach 96 h über 70 % des HCBs umgesetzt. Für geringste Nanopartikelkonzentrationen ($250 \mu\text{g L}^{-1}$) verlängerte sich der Abbau deutlich, konnte aber dennoch nachgewiesen werden.

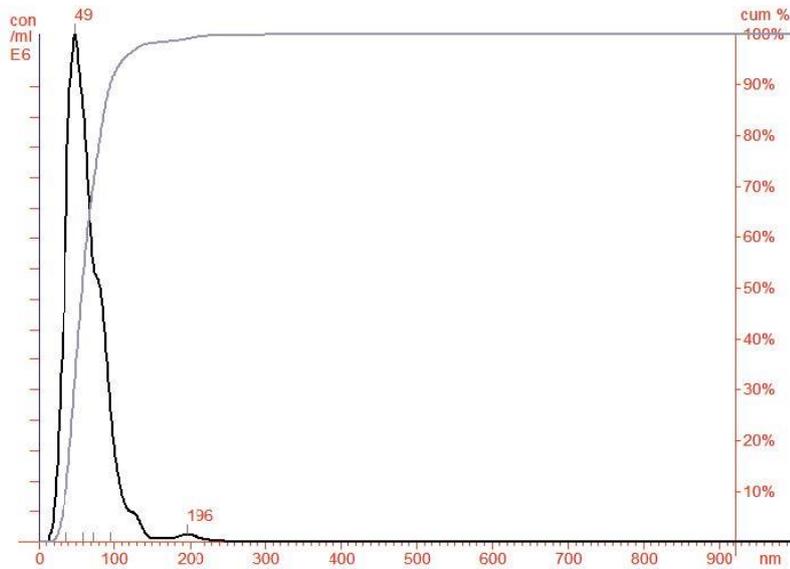


Abb. 2: Größenverteilung der verwendeten Pd(0)-Nanopartikel. Messung mittels Nanopartikel-Tracking-Analyse.

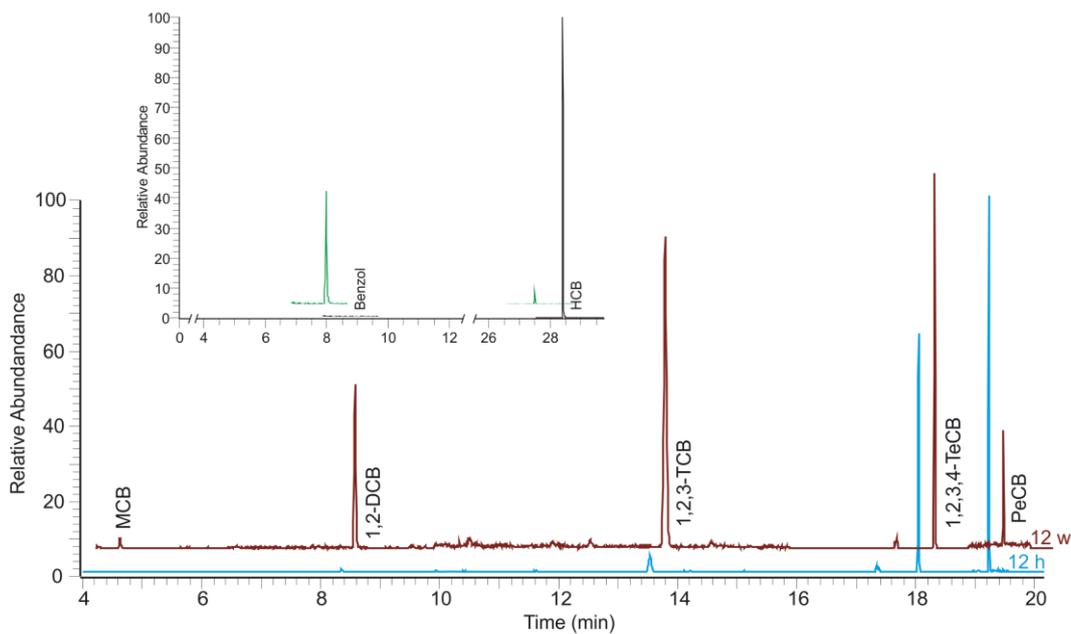


Abb. 3: Chromatogramme aus den GC-MS Messungen zum Abbau von HCB (Chromatogramm-Einsetz) bzw. zur Detektion der Transformationsprodukte in einem Versuch mit verlangsamtem Abbau von HCB (vordere Datenspur: Abbau nach 12 h, versetzte Spur: 12 Wochen)

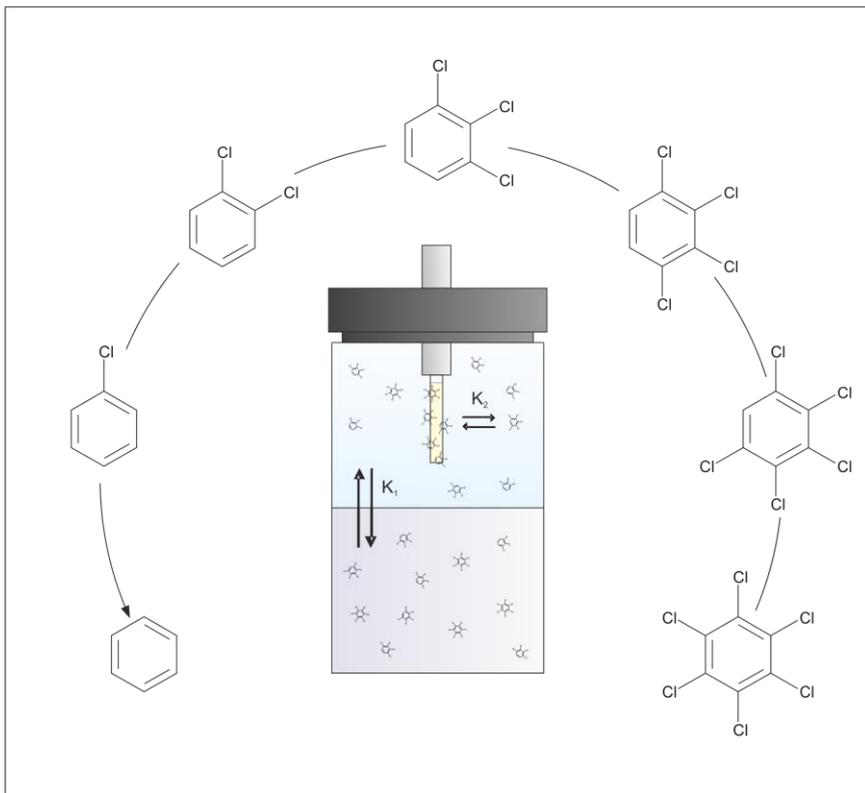


Abb. 4: Schrittweise Dehalogenierung von Hexachlorbenzol in Gegenwart von Palladium-Nanopartikeln.

Ausblick

Das katalytische Potential soll für weitere POPs wie PCBs und PBDEs, aber auch für iodierte Röntgenkontrastmittel geprüft werden. Randbedingungen wie Temperatur und Gaszusammensetzung werden weiter systematisch untersucht. Im Rahmen des Projektverbunds wird Bio-Palladium mit Hilfe von Mikroorganismen gebildet und auf sein katalytisches Potential untersucht. Für den praktischen Einsatz z. B. in der Abwasserreinigung werden verschiedene Möglichkeiten zum Schutz der Pd(0)-Partikel vor Katalysator-Vergiftung und Hybridmaterialien mit dem Ziel einer möglichst häufig wiederkehrenden Verwendung geprüft.

Literatur

- Bunge, M & U. Lechner (2009), Anaerobic reductive dehalogenation of polychlorinated dioxins. *Applied Microbiology & Biotechnology* 84, 429–444.
- Hildebrand, H & K. Mackenzie, F-D. Kopinke (2009), Highly active Pd-on-magnetite nanocatalysts for aqueous phase hydrodechlorination reactions. *Environmental Science & Technology* 43, 3254-3259.
- Kopinke, F-D. & D. Angeles-Wedler, D. Fritsch, K. Mackenzie (2010), Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorinated aromatics in contaminated waters—Effects of surfactants, organic matter and catalyst protection by silicone coating. *Applied Catalysis B: Environmental* 96, 323–328.
- Mackenzie, K. & H. Frenzel, F-D. Kopinke (2006), Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface

competition. *Applied Catalysis B: Environmental* 63,161–167.

Stemmler, I. & G. Lammel (2013), Wo verbleiben langlebige Schadstoffe im Ozean? Hinweise auf lokale Wiederkehr bereits vergangener Belastungsmaxima. *Mitt Umweltchem Ökotox* 19, 60-62.

Dank

Die Autoren bedanken sich bei den Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit innerhalb des Vorhabens "Mikrobielle Synthese und Recycling von Hybrid Palladium-Nanokatalysatoren und ihre Anwendung für die Behandlung von persistenten Umweltschadstoffen - NanoPOP" das vom Institut für Angewandte Mikrobiologie der Justus-Liebig-Universität Gießen (Dr. Michael Bunge) koordiniert wird. Das Gesamtvorhaben wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung unterstützt (FKZ: 03X3571C).

Korrespondenzadresse:

PD Dr. Rolf-Alexander Düring
 Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
 Interdisziplinäres Forschungszentrum für biowissenschaftliche Grundlagen der Umweltsicherung (IFZ)
 Heinrich-Buff-Ring 26
 35392 Gießen
 Tel: 0641-99-37104
 E-Mail: rolf-alexander.duering@umwelt.uni-giessen.de