

## Literatur:

- ARZ, P., 1987: Erfahrungen mit der Herstellung von Schmalwänden, Dichtwänden und Dichtsohlen; Mitteilungen des Inst. f. Grundbau und Bodenmechanik, TU Braunschweig, Heft 23, S.59-73;
- HERMANN, R., 1993: Sicherung von Altlasten mit vertikalen mineralischen Barrierensystemen im Zweiphasen-Schlitzwandverfahren; Inst. für Geotechnik, ETH-Zürich, Band 204, S.42; Zürich.
- KIEFL, M., RADL, F., 1991: Deponie 22.8 "Rautenweg"; Die Sanierung von Altlasten in Wien; Band 2, S. 469-494; Magistratabteilung 45 - Wasserbau; Wien.
- LECHNER, P., PAVLICK, R., 1988: Richtlinien für Mülldeponien einschließlich Erläuterungen. Hrsg.: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wien.
- PROHASKA, W., 1991: Altlast 22.8.2 "Lackenjöchel"; Die Sanierung von Altlasten in Wien; Band 2, S. 551-557; Magistratabteilung 45 - Wasserbau; Wien.
- SCHWEITZER, F., 1991: Eignung von Fertigmischungen für Dichtungsschlitzwände. Wasserwirtschaft 81 (1991)5, S.222-231.
- TROPP, NEFF, 1987: Dichtungswand der Abfall-Deponie Wien, Untersuchungsergebnis, ETN-Hessen.

## Sorption chlorierter Kohlenwasserstoffe an tonigen Sedimenten

H. Fröschl<sup>1</sup>, B. Schwaighofer<sup>1</sup>, F. Ottner<sup>1</sup>, M. Jaros<sup>2</sup> & H.W. Müller<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Bodenforschung und Baugeologie  
Abteilung für Baugeologie  
Universität für Bodenkultur Wien  
Gregor Mendel-Straße 33  
A-1180 Wien

<sup>2</sup>Institut für Chemie  
Universität für Bodenkultur Wien  
Peter Jordan-Straße 70  
A-1190 Wien

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden die Wechselwirkungen zwischen ausgewählten chlorierten Kohlenwasserstoffen (leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und chlorierte Phenole) und tonigen Sedimenten untersucht. Neben natürlichen Tongesteinen aus Österreich (Hennersdorf, Freydegg) wurden Handelsprodukte (Montigel, Tixosorb) der Firma Süd-Chemie, München, herangezogen, wobei Sorptionsstudien im Mittelpunkt der Untersuchungen standen. Der hohen Schadstoffretardation des Tons aus Hennersdorf wird die nicht vorhandene Sorptionsfähigkeit des Tons aus Freydegg gegenübergestellt. Das organophile Produkt Tixosorb weist erwartungsgemäß die größte Schadstoffrückhaltekapazität auf. Zusätzlich wurden Abbauersuche an chlorierten Phenolen durchgeführt.

## EINLEITUNG

Im Rahmen der modernen Deponiebautechnik werden hohe Anforderungen an die Dichtungselemente gestellt. Mineralische Dichtschichten, im wesentlichen Tone, stellen dabei einen bedeutenden Barrierebestandteil dar. Darüber hinaus muß die natürliche geologische Barriere, die Art und Beschaffenheit des Gesteinskörpers am Deponiestandort, berücksichtigt werden.

Sickerwässer aus Deponieanlagen sind üblicherweise vielfältig zusammengesetzte Multikomponentengemische, wobei die Wechselwirkungen mit den Barriereelementen, eventuell auftretende Veränderungen im Laufe der Zeit, genau zu studieren sind.

Wie umfangreiche Studien aus den USA und Deutschland zeigen konnten, gelten chlorierte Kohlenwasserstoffe als die am häufigsten nachgewiesene Schadstoffgruppe im Abstrombereich von Abfallablagerungen (ARNETH, et al., 1989; KERNDORFF, et al., 1990). Ähnliches zeigt sich bei Untersuchungen an Altlasten, bei welchen im wesentlichen 15 Schadstoffe häufig nachgewiesen werden. Die höchsten Nachweishäufigkeiten haben die leicht flüchtigen chlorierten Verbindungen Trichlorethen und Tetrachlorethen (LORBER, 1994).

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden - erweiternd zu bereits durchgeführten Untersuchungen mit anorganischen Testsubstanzen (OTTNER, 1991; KNAAK, 1992) - die Wechselwirkungen zwischen ausgewählten chlorierten Kohlenwasserstoffen (leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und chlorierte Phenole) und tonigen Sedimenten untersucht.

## MATERIAL UND METHODEN

### Tone

Als Untersuchungsmaterialien wurden natürliche Tone aus den Lagerstätten Hennersdorf bei Wien und Freydegg (beide Österreich) herangezogen.

Die Tonlagerstätte Freydegg (SE von Amstetten, NÖ) liegt in der niederösterreichischen Molassezone. Beprobte wurden die jungen Deckenlehme, die als Süßwasserablagerungen im Quartär gebildet wurden. Die Tone der Lagerstätte Hennersdorf (S von Wien) entstanden im O-Pannon. Es sind Ablagerungen des Wiener Beckens im Süßwassermilieu. Die mineralogischen Kenndaten der Tone von Freydegg und Hennersdorf sind in Tabelle 1 angeführt.

Zusätzlich zu diesen wurden Handelsprodukte der Firma Süd-Chemie, München, verwendet. Zum Einsatz kamen die Produkte Montigel und Tixosorb. Diese Materialien wurden deshalb ausgewählt, da Montigel als potientes Deponiedichtschichtmaterial Verwendung findet und da es sich bei Tixosorb um ein Forschungsprodukt handelt, das gezielt bei organischen Verunreinigungen eingesetzt werden kann (SCHALL, SIMMLER-HÜBENTHAL, 1994). Darüber hinaus ergibt sich der Vorteil, daß beide Tonmineralgemische in verschiedenen Studien bereits gut untersucht sind und somit eine Vergleichbarkeit von verschiedenen Substanzen möglich ist (STOCKMEYER, 1993). Bei Tixosorb handelt es sich um einen teilorganophilisierten Ton bei dem 50 % der austauschbaren anorganischen Kationen gegen organische Alkylammoniumkationen (Dimethyl-Dioktaethyl-Ammoniumsalz) ersetzt wurden.

Tab. 1: Kenndaten der untersuchten Tone

	Hauptmineralbestand (%)						Tonmineralbestand (%)					KAK (mval/100 g)	pH	spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
	Q	Ss	Fsp	Cl	Cc	Dol	Il	Ka	Vc	Cl	Sm			
Freydegg	56	41	3	-	-	-	42	42	16	-	-	15	5,7	74
Hennersdorf	25	50	3	9	6	7	20	7	-	18	55	25	7,8	128

Q = Quarz  
 Ss = Schichtsilikate  
 Fsp = Feldspat  
 Cl = Chlorit  
 Cc = Kälzit  
 Dol = Dolomit  
 Il = Illit  
 Ka = Kaolinit  
 Vc = Vermikulit  
 Cl = Chlorit  
 Sm = Smektit

Sorptionsversuche wurden in Form von Schüttel- und Perkolationsversuchen durchgeführt. Für die Schüttelversuche wurde bei den Tonproben aus Hennersdorf und Freydegg aus Homogenitätsgründen die Fraktion < 63 µm naß abgesiebt, um für die einzelnen Versuchsansätze repräsentivere Proben zu haben.

#### Chemikalien

Als Testsubstanzen wurden Vertreter aus der Gruppe der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) und Verbindungen aus der Gruppe chlorierter Phenole ausgewählt. Folgende Verbindungen wurden in Form von wässrigen Lösungen eingesetzt:

Trichlormethan	4-Monochlorphenol
Trichlorethen	2,4-Dichlorphenol
1,1,1-Trichlorethan	2,6-Dichlorphenol
Tetrachlorethen	2,4,5-Trichlorphenol
Tetrachlormethan	Pentachlorphenol
	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure

#### Analytik

Die Bestimmung der leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe erfolgte mit einem Gaschromatograph und Detektion über einen Elektroneneinfangdetektor auf Grundlage der Headspace-Technik. Die chlorierten Phenole wurden mit einer Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mittels UV-Detektor analysiert.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Sorption von Chemikalien an Feststoffen werden Verteilungskoeffizienten berechnet, die Darstellung erfolgt meist durch Sorptionsisothermen. Erfahrungsgemäß tritt oft bei Meßserien über einen großen Konzentrationsbereich eine Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten von der Konzentration auf. Die Isotherme nach Freundlich eignet sich zur Beschreibung der Sorption organischer Chemikalien relativ gut.

$$C_s = K_{Fr} C_{eq}^N$$

$C_s$  = Sorbierte Menge am Feststoff  
 $K_{Fr}$  = Freundlich-Sorptionskoeffizient  
 $N$  = Freundlich-Exponent  
 $C_{eq}$  = Konzentration in der Lösung (Gleichgewichtskonzentration)

Bei Gegenüberstellung der sorptionsrelevanten Kenndaten zeigt sich, daß im Vergleich der Substanzgruppen chlorierte Phenole höhere Verteilungskoeffizienten aufweisen als die leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme von Perchlorethen (Tabelle 2 und 3). Die Sorptionsexponenten  $N$  (Maß für die Sorptionsintensität, bei Logarithmierung der Freundlich-Gleichung entspricht  $N$  der Steigung der Geraden) sind innerhalb jeder Substanzgruppe relativ ähnlich. Bei LCKW weisen diese Werte knapp > 1 auf, bei Chlorphenolen deutlich < 1. Da die Versuche mit den LCKW durchwegs bei geringeren Konzentrationsbereichen als bei den chlorierten Phenolen durchgeführt



wurden, können unterschiedliche Koeffizienten resultieren. Ein hohes Maß an Linearität wird durch den Korrelationskoeffizienten nahe 1 bestätigt.

Tab. 2: Freundlich-Koeffizienten und Korrelationskoeffizienten für Chlorphenolsorption am Ton von Hennersdorf ( $K_{Fr}$  bestimmt mittels Regression,  $C_s$  in mg/kg,  $C_{eq}$  in mg/l)

Verbindung	$\log K_{Fr}$	N	$R^2$
2,6-DCP	0,52	0,88	0,999
4-MCP	0,77	0,74	0,997
2,4,5-TCP	1,14	0,76	0,995

Tab. 3: Freundlich-Koeffizienten und Korrelationskoeffizienten für LCKW-Sorption am Ton von Hennersdorf und an Tixosorb ( $K_{Fr}$  bestimmt mittels Regression,  $C_s$  in mg/kg,  $C_{eq}$  in mg/l)

Verbindung	Hennersdorf			Tixosorb		
	$\log K_{Fr}$	N	$R^2$	$\log K_{Fr}$	N	$R^2$
1,1,1	0,34	1,16	0,996	1,97	1,20	0,994
PER	0,96	1,12	0,987	2,42	1,07	0,995
TRI	0,44	1,15	0,981	1,85	1,09	0,999

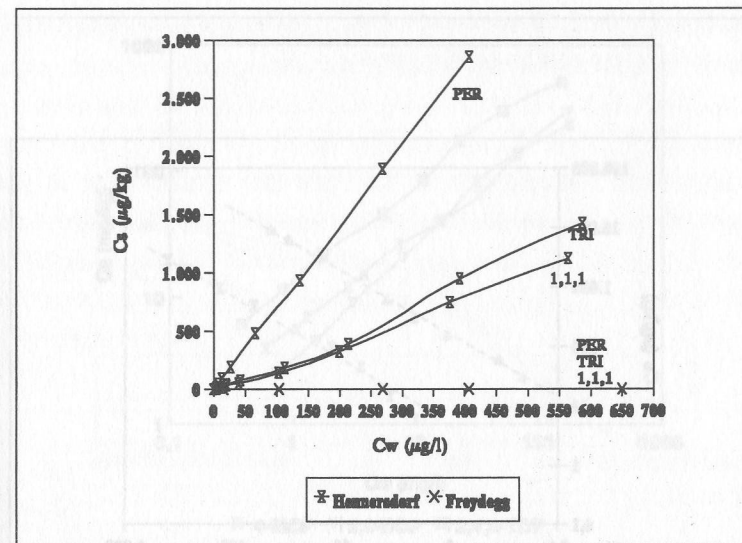


Abb. 1: Sorption von Perchloroethen, Trichloroethen und 1,1,1-Trichloroethan an den Tonproben von Hennersdorf und Freydegg

Die Tonprobe aus Freydegg wies weder gegenüber chlorierten Phenolen noch gegenüber den LCKW ein meßbares Rückhaltevermögen auf (Abbildung 1). Der organophile Ton Tixosorb hat erwartungsgemäß die höchsten Sorptionskennwerte (Abbildung 2). Sorptionsentscheidend ist vor allem die Art und Quantität des organischen Kohlenstoffgehaltes. Die Tonmineralzusammensetzung, wie z. B. der Smektitgehalt, hat im Falle der Sorption von unpolaren und ungeladenen organischen Schadstoffen eine vergleichsweise untergeordnete Bedeutung. So konnte selbst für Montigel (mit 66 % Smektitanteil) praktisch keine Sorption festgestellt werden. Als Bindungsmechanismus für LCKW kommen in erster Linie hydrophobe Wechselwirkungen in Frage. Bei chlorierten Phenolen (Abbildung 3) ist zusätzlich der  $pK_a$ -Wert der Verbindung und der pH-Wert der Lösung mitentscheidend. Gerade im Kontakt mit Ton- oder Bodenproben können Wechselwirkungen zwischen wasserlöslichen Anteilen von diesen und den Chlorphenolen auftreten. Diese pH-abhängigen Reaktionen können auch bei Fragen der Migration in porösen Medien, bzw. im Untergrund von Deponien für die Mobilität der Schadstoffe beeinflussend sein.

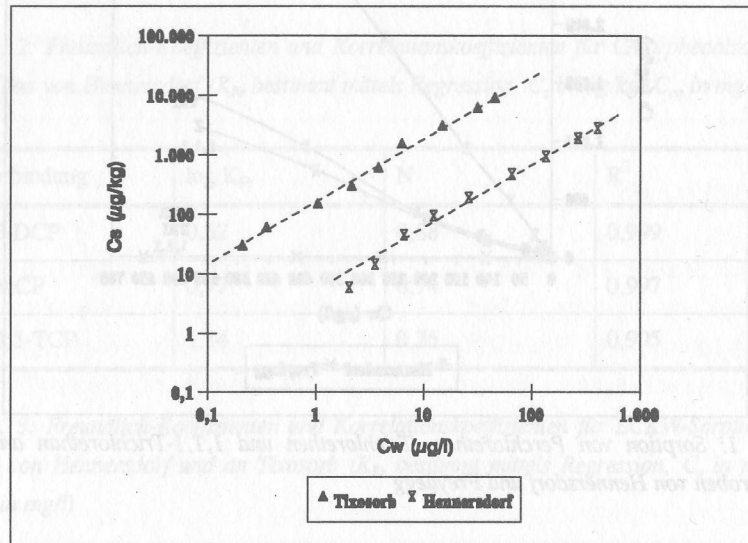


Abb. 2: Sorption von Perchloroethen an den Ton von Hennersdorf und an Tixosorb

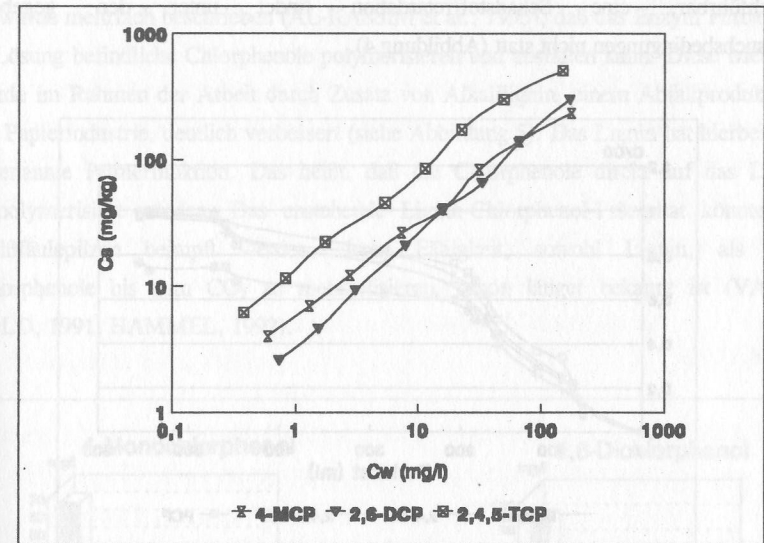


Abb. 3: Sorption von chlorierten Phenolen an den Ton von Hennersdorf

#### Perkolationsversuche

An ungestörten Tonproben aus Freydegg und Hennersdorf wurden Perkolationsversuche durchgeführt. Tonzylinder (4 cm Höhe, 10 cm Ø) wurden in schadstoffresistente Perkolationszellen eingebaut. Während im Falle der Tonprobe aus Freydegg ein relativ rascher Durchbruch der eingesetzten Chemikalien (2,4-D; 2,4,5-TCP; PCP) nachzuweisen war, konnte bei der Tonprobe aus Hennersdorf nur für 2,4-D ein Durchbruch verzeichnet werden. Die im Vergleich geringe Wechselwirkung mit dem Tonmaterial aus Hennersdorf ist vor allem durch das Vorliegen dieser Verbindung als Anion (überwiegend dissoziiert, da  $pK_a = 2,97$ ) zu erklären. Die beiden anderen Stoffe wurden selbst nach 10-monatiger Perkolationsdauer vom Ton zurückgehalten. Um einen Vergleich der Transportgeschwindigkeiten der Schadstoffe von der Abstandsgeschwindigkeit des Wassers zu ermöglichen, wurde Bromid als Tracer eingesetzt. Beim Perkolationsversuch mit dem Ton aus Freydegg ist eine Unterscheidung zwischen den Prüfchemikalien und dem Tracer praktisch nicht

durchführbar, eine Schadstoffretardation findet unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht statt (Abbildung 4).

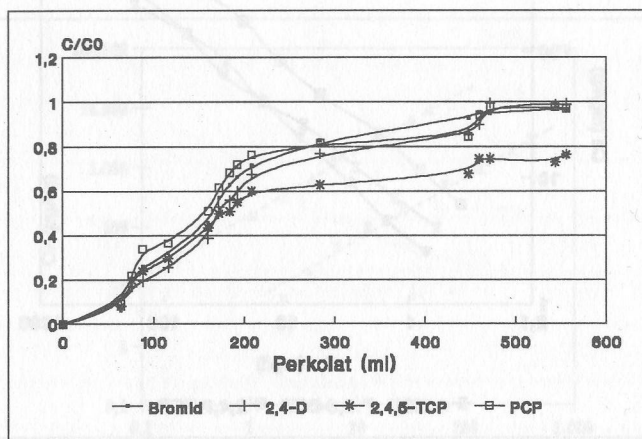


Abb. 4: Perkolationskurven von Freydegger Ton mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenol, Pentachlorphenol und Bromid als Tracer

#### ABBAU VON CHLORIERTEN PHENOLEN

Neben Sorptionsuntersuchungen wurden im Rahmen eines zweiten Schwerpunktes (Institut für Chemie, Universität für Bodenkultur Wien, Prof. Dr. R. Ebermann) Abbauersuche von chlorphenolverunreinigten Wässern auf enzymatischer und photochemischer Basis durchgeführt.

Chlorierte Phenole sind als Inhaltsstoffe nicht nur in Deponiesickerwässern, sondern auch in Abwässern der Lack- und Farbstoffindustrie, bei Kokereien und der Papierindustrie anzutreffen. Diese schwer abbaubaren Schadstoffe können die Mikroorganismenflora von Kläranlagen nachhaltig schädigen.

Es wurde mehrfach beschrieben (AL-KASSIM et al., 1993), daß das Enzym Peroxidase in Lösung befindliche Chlorphenole polymerisieren und ausfällen kann. Diese Methode wurde im Rahmen der Arbeit durch Zusatz von Alkalilignin, einem Abfallprodukt aus der Papierindustrie, deutlich verbessert (siehe Abbildung 5). Das Lignin hat hierbei eine sogenannte Primerfunktion. Das heißt, daß die Chlorphenole direkt auf das Lignin aufpolymerisiert werden. Das entstehende Lignin-Chlorphenol-Präzipitat könnte mit Weißfäulepilzen beimpft werden, deren Fähigkeit, sowohl Lignin, als auch Chlorphenole bis zum CO<sub>2</sub> zu metabolisieren, schon länger bekannt ist (VALLI, GOLD, 1991; HAMMEL, 1992).

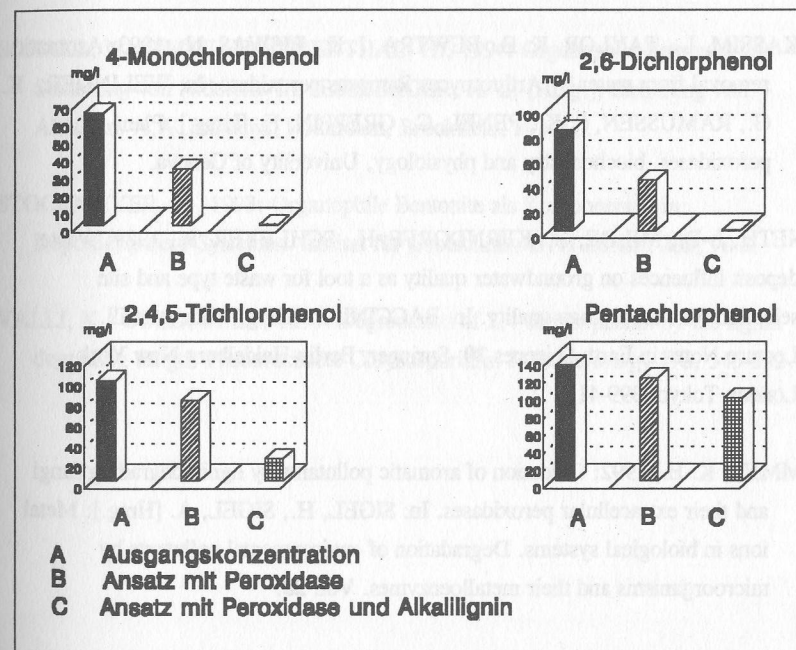


Abb. 5: Polymerisation und Ausfällung von Chlorphenolen aus der Lösung durch Zugabe von Peroxidase und Alkalilignin (Versuchsdauer: 1 h)



## DANKSAGUNG

Die durchgeführten Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und aus Mitteln des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft finanziell unterstützt.

Herrn Univ.-Prof. Dr. F. Wurst und Herrn P. Kuna (Technische Universität Wien bzw. Forschungsgesellschaft Technischer Umweltschutz) wird für Diskussionen und die Hilfestellung bei der chemischen Analytik gedankt.

## LITERATUR

AL-KASSIM, L., TAYLOR, K. E., BEWTRA, J. K., BISWAS, N., 1993: Aromatic removal from water by *Arthromyces Ramosus* peroxidase. In: WELINDER, K. G., RAMUSSEN, S. K., PENEL, C., GREPPIN, H. [Hrsg.]: Plant peroxidases, biochemistry and physiology, University of Geneva.

ARNETH, J.-D., MILDE, G., KERNDORFF, H., SCHLEYER, R., 1989: Waste deposit influences on groundwater quality as a tool for waste type and site selection for final storage quality. In: BACCINI, P. [Hrsg.]: The landfill. Lecture Notes in Earth Sciences 20, Springer, Berlin Heidelberg New York London Tokyo, 399-415.

HAMMEL, K. E., 1992: Oxidation of aromatic pollutants by lignin-degrading fungi and their extracellular peroxidases. In: SIGEL, H., SIGEL, A. [Hrsg.]: Metal ions in biological systems. Degradation of environmental pollutants by microorganisms and their metalloenzymes. Vol. 28.

KERNDORFF, H., SCHLEYER, R., ARNETH, J.-D., STRUPPE, T., 1990: Vorkommen und Bedeutung halogenorganischer Verbindungen als Grundwasserkontaminanten aus Abfallablagerungen. In: HAGENDORF, U. & LESCHBER, R. [Hrsg.]: Halogenkohlenwasserstoffe in Wasser und Boden. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 82, Gustav Fischer, Stuttgart, New York, 185-202.

KNAAK, B., 1992: Tone als Barrieregesteine bei Mülldeponien, mineralogische und geochemische Untersuchungen an Tonen aus Mannersdorf, Göllersdorf und Hennersdorf. Diplomarbeit, Universität für Bodenkultur Wien, 112 S.

LORBER, K. E., 1994: Umweltanalytik zur Bewertung von Altlasten. Waste Magazin 2, 43-46.

OTTNER, F., 1991: Mineralogische und geochemische Untersuchungen an tonigen Barrieregesteinen von Deponieanlagen. Dissertation, Universität für Bodenkultur Wien, 188 S.

SCHALL, N., SIMMLER-HÜBENTHAL, H., 1994: Organophile Bentonite zur Sicherung von Altlasten. In: JESSBERGER, H. L. [Hrsg.]: Sicherung von Altlasten. A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, 203-212.

STOCKMEYER, R., 1993: Organophile Bentonite als Komponenten in Deponiebarriere-Systemen. Institut für Geotechnik, ETH Zürich, 202, 90 S.

VALLI, K., GOLD, M. H., 1991: Degradation of 2,4-dichlorphenol by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete Chrysosporium*. J. Bacteriology 173, 345-352.