

# Herausforderungen bei der Ausbreitungsmodellierung ionischer, potenziell oberflächenaktiver Stoffe

J. Ranke

UFT Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie, Universität Bremen, D-28359 Bremen  
 email: jranke@uft.uni-bremen.de

## Abstract

Eine häufige Annahme für die Ausbreitungsmodellierung von Chemikalien in der aquatischen Umwelt ist die der homogenen Lösung der betrachteten Stoffe in den aquatischen Kompartimenten. Gleichzeitig ist bekannt, dass sich oberflächenaktive Stoffe in signifikantem Maß an der Luft-Wasser-Grenzfläche sowie an anderen Grenzflächen anreichern. In der Folge ist es nicht möglich, das Verhalten von oberflächenaktiven Stoffen mit den üblichen volumenbasierten Kompartimentierungen der Umwelt in befriedigender Weise zu beschreiben.

Dieser Beitrag geht den physikalisch-chemischen Hintergründen dieser Problematik nach und diskutiert Lösungsstrategien für einfache generische Ausbreitungsmodelle.

## Problemstellung

Wenn die Ausbreitung von ionischen Substanzen mit den für neutrale Organika üblichen Modellen beschrieben werden soll, müssen die folgenden zusätzlich *möglichen* Fehlerquellen betrachtet werden:

1. Abschätzungen von Sorptionskonstanten aus  $\log K_{ow}$ -Werten mit Hilfe von Linear Free Enthalpy Relationships (LFER) sind schlecht
2. Sorptionsisothermen weisen kritische Nichtlinearitäten auf
3. Oberflächenaktive Ionen haben die Tendenz, sich an der Wasser-Luft-Grenzfläche aufzuhalten, diese ist aber weder Teil des Wasserkompartiments, noch des Luftkompartimentes

Im Folgenden werden diese drei Punkte diskutiert.

## 1. Abschätzung von Sorptionskonstanten

Die Abschätzung von Sorptionskonstanten wie dem Verteilungskoeffizienten  $K_{oc}$  zwischen organischer Substanz und Wasser, oder dem Verteilungskoeffizienten  $K_d$  zwischen Boden bzw. Sediment und Wasser aus dem Verteilungskoeffizienten  $K_{ow}$  zwischen 1-Oktanol/Wasser ist für organische Ionen aus mehreren Gründen mit Schwierigkeiten verbunden:

- $K_{ow}$ -Werte für oberflächenaktive organische Ionen sind experimentell schwer zugänglich, da sie die Tendenz haben, sich an der Grenzfläche zwischen Wasser und Oktanol anzureichern und eine saubere Phasentrennung zu verhindern [1].
- Die Bestimmung von  $K_{ow}$ -Werten für ionische Substanzen ist stark von der Ionenstärke und der Art der Gegenionen abhängig [2].
- Die freie Enthalpie der Sorption setzt sich im Gegensatz zur freien Transferenthalpie zwischen Oktanol und Wasser aus einem elektrostatischen und einem hydrophoben Anteil zusammen, wobei die relativen Anteile wiederum von der Hydrophobie des Ions abhängen [3, Kap. 11.4].

## 2. Nichtlinearität von Sorptionsisothermen

Es gibt mehrere Gründe für die Nichtlinearität von Sorptionsisothermen [3, Kap. 11.4]:

- Für kleine, relativ hydrophile Ionen wird die Sorption an geladene Oberflächen am besten durch Langmuir-Isothermen beschrieben, wobei die maximal erreichbare sorbierte Konzentration durch die Kationen- bzw. Anionenaustauschkapazität bestimmt wird
- Mit zunehmender Hydrophobie geht diese Langmuir-Isotherme in eine lineare Sorptionsisotherme über, so dass viele Zwischenformen möglich sind
- Bei Sorptionsversuchen an realen Böden/Sedimenten werden Überlagerungen verschiedener Sorptionsisothermen für die verschiedenen Oberflächenkomponenten beobachtet
- Oberflächenaktive Ionen bilden ab Konzentrationen von 1/1000 bis 1/100 ihrer kritischen Micellbildungskonzentration (CMC) sogenannte Hemimicellen an festen Oberflächen, die zu einem sehr starken Anstieg der Sorptionsisotherme führen. Dies kann bei sehr hydrophoben Ionen ab Konzentrationen von ca. 100  $\mu\text{g/L}$  auftreten.

## 3. Relevanz der Wasser-Luft Grenzfläche

Um die Relevanz der Wasser-Luft Grenzfläche einzuschätzen, wird folgendes Gedankenexperiment durchgeführt:

Die maximale "surface excess concentration"  $\Gamma_m$  von Natriumdodecylsulfat (SDS) an der Wasser-Luft Grenzfläche beträgt ca.  $3.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  [4, p. 70]. Diese wird im allgemeinen in etwa bei der Konzentration  $C_{20}$  erreicht, bei der die Oberflächenspannung um 20  $\text{dyn/cm}^2$  abnimmt. Diese beträgt in diesem Fall ca.  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ . In einem Wasserwürfel mit 10 cm Kantenlänge und 1 L Volumen befinden sich bei dieser Konzentration somit  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  SDS. Die an die Luft-Wasser-Grenzfläche sorbierte Menge SDS wäre  $100 \text{ cm}^2 \cdot 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ , d.h.  $3.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ . Wenn man annimmt, dass diese Oberflächenkonzentration schon bei einer hundertfach niedrigeren SDS-Konzentration erreicht würde, wäre lediglich ein Tausendstel der Gesamtmenge an der Oberfläche adsorbiert. Es gibt allerdings hydrophobe Detergenzien, deren  $C_{20}$  um mehr als den Faktor 100 niedriger liegt, bei ähnlichen Werten für  $\Gamma_m$  [4]. Geht man auch hier davon aus, dass eine ähnliche Oberflächenkonzentration schon bei 1/100 der  $C_{20}$  annähernd erreicht wird, ergäbe sich schon ein an der Oberfläche sorbierter Anteil von 10 %.

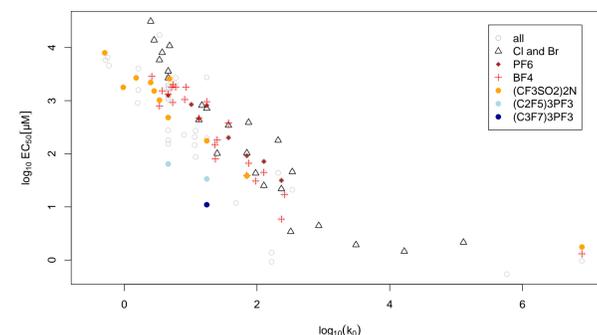
Häufig wird für Detergenzien nur die Konzentration  $C_{20}$  bestimmt. Das oben angeführte Gedankenexperiment zeigt aber, dass der Verlauf der Oberflächenspannung und der daraus ableitbare Verlauf der Oberflächenkonzentration gerade für verdünnte Lösungen über die Relevanz von Luft/Wasser-Oberflächen in der Ausbreitungsmodellierung entscheidet.

Schließlich muss berücksichtigt werden, dass die  $C_{20}$ -Werte von Kombinationen kationischer und anionischer Tenside z.T. um zwei Größenordnungen niedriger liegen als die Werte der entsprechenden Alkalisalze bzw. Halogenide. Es ist also davon auszugehen, dass auch hier die Verfügbarkeit von passenden Gegenionen die Sorption in relevanter Weise verstärkt.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>vgl. die Erhöhung der Cytotoxizität bei Kombination ähnlicher Ionen bei manchen ionischen Flüssigkeiten [5].

## Lösungsvorschläge

1. *Abschätzung von Sorptionskonstanten* Beim derzeitigen Stand der Literatur ist von einer Abschätzung von  $K_{oc}$ - oder  $K_d$ -Werten aus Oktanol-Wasser-Koeffizienten abzurufen. Für die Erarbeitung einer Datenbasis für ähnliche LFERs bietet sich aber die Bestimmung der Lipophilie von organischen Ionen mittels Gradienten-RP-HPLC an [6]. Figure 1 zeigt ein Beispiel für eine LFER im weiteren Sinne, die die Korrelation der Hydrophobie von Kationen mit der Zytotoxizität von ionischen Flüssigkeiten beschreibt.



**Figure 1:** Korrelation der in vitro Cytotoxizität von ionischen Flüssigkeiten mit dem Kapazitätsfaktor aus der Umkehrphasenchromatographie  $k_0$  und Einfluß hydrophober Anionen

2. *Nichtlinearität von Sorptionsisothermen* Die Nichtlinearität von Sorptionsisothermen ist nicht nur für ionische, sondern auch für viele andere organische Substanzen problematisch. Da die Abweichungen vom linearen Verhalten bei relativ hydrophilen Ionen drastisch ausfallen können, wenn die Konzentrationen nämlich eine annähernde Sättigung der Kationenaustauschstellen erreichen, muss man in solchen Fällen von den üblichen einfachen Ansätzen und damit möglicherweise von analytischen Lösungen auch einfacher generischer Ausbreitungsmodelle Abstand nehmen. Bei Konzentrationen weit unter der Sättigung kann aber auch eine Langmuir-Isotherme in guter Näherung durch eine Gerade beschrieben werden.

3. *Relevanz der Wasser-Luft Grenzfläche* Da die Wassertiefen und damit das Oberfläche-Volumen-Verhältnis in der Umwelt meist um einige Größenordnungen höher liegt als in dem oben angeführten Gedankenexperiment, kann in den meisten Fällen wohl auf eine separate Bilanzierung der an dieser Grenzfläche sorbierten Stoffmenge verzichtet werden.

## Literatur

- [1] D. W. Roberts. Environmental Risk Assessment of Surfactants: Quantitative Structure-Activity Relationships for Aquatic Toxicity. In *Handbook of Detergents - Part B: Environmental Impact*, pages 271–298. CRC Press, 2004.
- [2] C. T. Jafvert, J. C. Westall, E. Grieder, and R. P. Schwarzenbach. Distribution of hydrophobic ionogenic organic compounds between octanol and water: organic acids. *Environmental Science and Technology*, 24(12):1795–1803, 1990.
- [3] R. Schwarzenbach, P. Gschwend, and D. Imboden. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, Hoboken, 2nd edition, 2003.
- [4] Milton J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley, New York, 2nd edition, 1989.
- [5] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, and J. Ranke. Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 8:621–629, 2006.
- [6] J. Ranke, F. Stock, A. Müller, S. Stolte, R. Störmann, U. Bottin-Weber, and B. Jastorff. Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to in vitro cytotoxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, accepted, 2006.