

CHARAKTERISIERUNG GELÖSTER ORGANISCHER SUBSTANZ (DOM) DURCH INTERCALATION

Stefan Dultz und Gabriele Bartels-Krüger

Institut für Bodenkunde, Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover
e-mail: dultz@ifbk.uni-hannover.de

Zusammenfassung

Zur Charakterisierung der Struktur von DOM verschiedener Herkunft (organische Auflagen von Waldböden unter Buche und Fichte, Schwarztorf) wurde die Reaktion von DOM mit verschiedenen organischen Kationen (HDPy^+ , HDTMA^+ , DODBP^{2+} , BE^+ , DDTMA^+ , DDDMA^+ , DODDMA^+ , DDPy^+) eingesetzt. Nur ein Teil der Verbindungen in DOM-Lösungen wird bei der Bildung von Organo-Humaten erfasst. Die bei einem HDPy-Angebot von 100 und 200 % der KAK hergestellten HDPy-Humate weisen Basisnetzebenenabstände von 3.5-4.1 nm auf. Zwischen den aus organischen Kationen bestehenden Bilayern sind Humate in einer Schichtdicke von maximal 1 nm eingeregelt. Die jeweiligen Strukturen der vorgegebenen Humate nehmen ebenfalls Einfluss auf die Schichtdicke. Untersuchungen mit Polyacrylaten zeigen, dass kettenförmige Strukturen relativ hohen Molgewichtes diese Reaktion eingehen können. Vermutlich werden ketten- und schichtförmige Verbindungen von DOM in Organo-Humate aufgenommen, während größere dreidimensionale Verbindungen nicht eingebaut werden. Über die Bildung von Organo-Humaten scheint eine Fraktionierung von DOM nach der Struktur möglich.

Durch Erwärmung der HDPy-Humate auf 100 °C kommt es für alle Humatherkünfte gleich zu einer deutlichen Erhöhung der Kristallinität. Die Reaktion von DOM mit weiteren organischen Kationen ergibt zum Teil Organo-Humat Komplexe, deren Kristallinität die von HDPy-Humaten deutlich übertreffen. Dies ist für HDTMA, DODBP und DDDMA der Fall, während mit DDTMA hergestellte Organo-Humate im Röntgenbeugungsdiagramm amorph erscheinen.

1 Einleitung

Im Boden treten neben festen organischen Substanzen auch im Bodenwasser gelöste, organische Substanzen auf, die als dissolved organic matter (DOM) bezeichnet werden. Hierbei handelt es sich vor allem um Säuren, die über die Bodenlösung ins Grundwasser oder in Oberflächengewässer gelangen können. Nur der Teil dieser Verbindungen, der einen Membranfilter der Größe 0.45 µm passieren kann, wird zur gelösten organischen Substanz gerechnet. Hierbei handelt es sich überwiegend um Abbauprodukte pflanzlicher und mikrobieller Biomasse, die zu den Huminstoffen gehören. Huminstoffe sind gegen Mineralisierung stabilisiert, d.h. sie haben eine niedrige Umsatzrate. Im chemischen Sinne sind es keine einheitlichen Substanzen sondern polyelektrolytische Makromoleküle von unterschiedlicher Molekülmasse und Zusammensetzung. Dies macht die Analytik der Huminstoffe schwierig. Auf Grund ihrer Heterogenität zeichnen sie sich als sehr reaktionsstarke Stoffklasse aus. Auf dem Weg durch den Boden und Grundwasserleiter können sie sowohl mit nichtionischen organischen Verbindungen als auch mit Metallkationen Bindungen eingehen und damit die Transportprozesse dieser Stoffe beeinflussen. Die Sorption von DOM an Bodenminerale kann die Mobilisierung bzw. den Transport unterbinden.

Für die Analyse von DOM eingesetzte Methoden sind z.B. C^{13} -NMR, Protonen-NMR, Pyrolyse-Massenspektrometrie und spektroskopische Methoden wie UV/VIS-, Fluoreszenz- und IR-Spektroskopie. Mit Hilfe dieser Methoden können Bausteine und mögliche Bindungen der Huminstoffe erkannt werden. Von Schulten und Schnitzer (1993) wurde ein strukturelles Konzept einer Huminsäure vorgestellt, die von den beiden anderen Huminstoffgruppen, Fulvosäuren und Humine, über die Löslichkeit in Salzsäure und Natronlauge getrennt wurde. Die angewandten extremen pH-Werte ziehen jedoch strukturelle Veränderungen der Substanzen nach sich, so dass eine Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse auf die im Boden vorkommende organische Substanz zweifelhaft ist. Eine Charakterisierung von DOM erscheint auch über die Reaktion mit bestimmten organischen Kationen unter Ausbildung von Schichtstrukturen möglich (Tombacz et al., 1988; Bors et al., 2001). Das Entstehen kristalliner Verbindungen bei der Reaktion synthetisch hergestellter Polyelektrolyte und ionischer Amphiphile ist in der makromolekularen Chemie wohl bekannt und gut untersucht (Thünemann, 2000). In der vorliegenden Studie wird diese Reaktion eingesetzt, um die Struktur von DOM zu untersuchen. Dabei wird DOM aus organischer Substanz verschiedener Herkunft gewonnen, um Problem material mit möglichst großer struktureller Heterogenität zu erhalten.

2 Material und Methoden

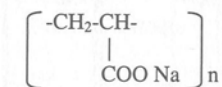
Aus den organischen Horizonten (Of, Oh) von Waldböden unter Buche (Egestorf, Deister) bzw. Fichte (Kalenberg, Deister) und von Schwarztorf (Großes Moor, Neustadt am Rübenberge) wurde DOM mittels wässriger Ausschüttelung (1 : 10) gewonnen. Die Proben wurden 20 h bei Raumtemperatur geschüttelt und zunächst über ein Faltenfilter, danach über ein Membranfilter ($<0.45 \mu\text{m}$) gereinigt, im Kühlschrank verwahrt und innerhalb einer Woche verbraucht, um den Einfluss mikrobiellen Abbaus auf die Eigenschaften von DOM zu minimieren. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) der DOM-Lösungen wurde nach der AgTU-Methode bestimmt (Schlichting et al., 1995) und weitere Kennwerte (pH, elektrische Leitfähigkeit, Trocken- und Glührückstand) ermittelt.

Die Proben wurden in Konzentrationen des 0.1-100 fachen der KAK mit dem kationischen Tensid Hexadecylpyridinium (HDPy⁺) versetzt, 20 h bei Raumtemperatur stehen gelassen, zentrifugiert und der Niederschlag zweimal gewaschen. Die Reaktion mit verschiedenen weiteren organischen Kationen

- Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA⁺)
- Dioctadecylbipyridinium (DODBPY²⁺)
- Benzethonium (BE⁺),
- Dodecyltrimethylammonium (DDTMA⁺),
- Didodecyltrimethylammonium (DDDMA⁺),
- Dioctadecyldimethylammonium (DODDMA⁺),
- Dodecylpyridinium (DDPy⁺)

deren Halogenid-Salze allesamt Schichtstrukturen aufweisen, wurde bei Zugabe in einer Konzentration in Höhe der KAK der Proben geprüft. Die Charakterisierung der Ausgangssubstanzen sowie der Reaktionsprodukte erfolgte röntgenographisch in Bragg-Brentano Geometrie mit dem Siemens D 500 Pulverdiffraktometersystem (Co K α -Strahlung). Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wurden temperaturabhängige Beugungsaufnahmen „in situ“ mit der PAAR Hochtemperaturkammer HTK P10 angefertigt. Die Oberflächenladung der HDPy- Belegungsvarianten wurde in einem Partikelladungsdetektor (PCD 03, Firma Mütec) durch Titration mit ladungsneutralisierenden Polyelektrolyten bis zum Nulldurchgang

des elektrokinetischen Potentials ermittelt (Müller, 1996). Die nähere Bestimmung des reaktionsfähigen Anteils von DOM wird unter Einsatz von Na-Polyacrylaten (Modelle nativer Huminsäuren) der allgemeinen Formel:



mit Molgewichten von 2100 bzw. 5100 g Mol⁻¹ untersucht.

3 Ergebnisse

Kennwerte der DOM-Lösungen

Die aus den organischen Horizonten unter Buche gewonnene DOM-Lösung weist gegenüber der unter Fichte einen deutlich höheren pH-Wert (6.0 gegenüber 3.5) auf (Tab.1). Die Höhe der KAK und des Trockenrückstandes weisen darauf hin, dass in dem Extrakt der organischen Auflage unter Buche die höchsten DOM-Konzentrationen erreicht werden. Dies ist auf die relativ nährstoffreiche, leicht mineralisierbare Streu der Buche zurückzuführen, während die Fichte schwer abbaubare und nährstoffarme Streu liefert. Die aus Schwarztorf gewonnene DOM-Lösung ist bzgl. des pH-Wertes und der KAK der DOM-Lösung der aus der organischen Auflage unter Fichte gewonnenen ähnlicher. Für die DOM-Lösung aus Schwarztorf werden die geringste elektrische Leitfähigkeit und der geringste Glührückstand erhalten. Hier hat Sauerstoffmangel die Zersetzung der organischen Substanz gehemmt.

Tab.1: Kennwerte der DOM-Lösungen.

DOM-Lösung	pH (H ₂ O)	Leitfähigkeit ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	KAK (mmol _c L ⁻¹)	Trockenrückstand ^{*)} (%)	Glührückstand ^{**)} (%)
Of-, Oh-Horizont unter Buche	6.0	456	1.68	0.137	16.6
Of-, Oh-Horizont unter Fichte	3.5	240	0.55	0.093	11.3
Schwarztorf	3.8	159	0.51	0.045	1.7

^{*)} Trocknung bei 105 °C ^{**) % des Trockenrückstandes}

Röntgenbeugungsanalyse

HDPyCl weist eine einfache triklinische Schichtstruktur auf, in der die hydrophoben C₁₆-Ketten nebeneinander orientiert und die einfach positiv geladenen Pyridiniumringe wechselseitig am Ende der C-Ketten angeordnet sind (Paradies & Habben, 1993). Der Basisnetzebenenabstand ist 2.83 nm. Im Röntgenbeugungsdiagramm tritt eine Überstruktur bei 5.25 nm (d(001)-Reflex) hervor, deren d(002)-Werte bei 2.77 nm liegen (siehe Abb. 1).

Die gefriergetrockneten DOM-Proben erscheinen im Röntgenbeugungsdiagramm amorph (ohne Abb.).

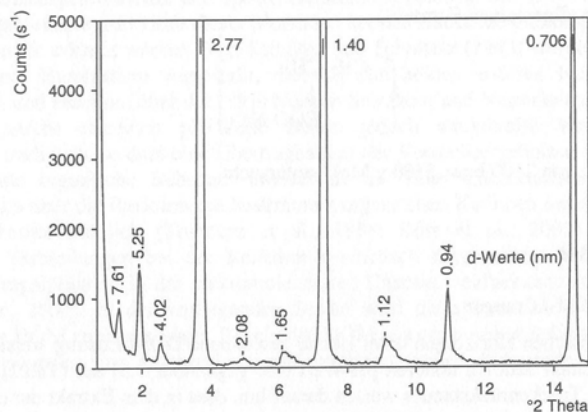


Abb. 1: Röntgenbeugungsdiagramm von HDPyCl

Die Behandlung der DOM-Lösungen mit HDPyCl-Lösung im Konzentrationsbereich vom 0.1 bis 100 fachen der KAK führt in jedem Fall zur Entstehung bräunlicher voluminöser Niederschläge, die bei einer Zugabe von HDPy in Höhe von 10 % der KAK den geringsten Umfang annehmen. Bei allen Proben wird die überstehende Lösung nicht völlig entfärbt, d.h. das nicht die gesamte DOM von der Reaktion erfasst wird. Das zugegebene Tensid wird zum Teil als HDPy⁺ Kation, und vermutlich zu einem geringeren Teil auch als HDPyCl Molekül adsorbiert (Bors et al., 2001). Die Zugabe von Tensid führt bis auf die niedrigste Belegungsvariante der aus der organischen Auflage unter Buche gewonnenen DOM-Lösung zu kristallinen Strukturen mit diskreten Interferenzen (Abb. 2), die im Röntgenbeugungsdiagramm für HDPyCl (Abb. 1) nicht vorhanden sind. Die Bildung dieser Strukturen erfolgt durch Reaktion von DOM mit Mizellen der HDPyCl-Lösung. Für Tenside sind dabei verschiedene Mizelltypen bekannt (Israelachvili, 1992; Laughlin, 1994), deren Struktur von verschiedenen Faktoren (u.a. Konzentration, Temperatur) abhängig ist. Entsprechend vielfältig können die Strukturen der HDPy-Humate sein, wobei die jeweiligen Strukturen der vorgegebenen Humate ebenfalls Einfluss nehmen.

Für die aus Schwarztorf gewonnene DOM-Lösung werden bei einem HDPy-Angebot von 10 % der KAK markante Interferenzen bei 6.6 nm erhalten, bei einem HDPy-Angebot von 100 % der KAK jedoch allein bei 3.8 nm (Abb. 2). Für alle DOM-Lösungen gleich ist auffällig, dass bei einem HDPy-Angebot von 100 und 200 % der KAK Interferenzen von 3.5 bis 4.1 nm erhalten werden. Zum Teil erscheinen hier auch die d(002) Reflexe bei 1.8 nm. Auch bei einem HDPy-Angebot in Höhe des 100 fachen der KAK wird diese Struktur weitgehend aufrechterhalten, jedoch verringert sich die Intensität dieser Interferenzen deutlich. Offensichtlich nimmt die Neigung zum Entstehen kristalliner HDPy-Humat-Strukturen bei einem HDPy-Angebot von mehr als 200 % der KAK wieder ab. Die Bindungsstärke von HDPy an DOM ist dabei relativ hoch. In den Gleichgewichtslösungen kann HDPy bis zu einem Angebot von 100 % der KAK nicht nachgewiesen werden.

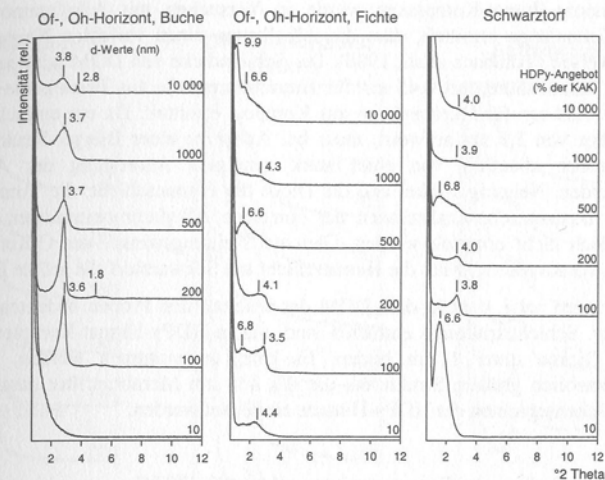


Abb. 2: Röntgenbeugungsdiagramme von HDPy-Humat Komplexen verschiedener Herkunft in Abhängigkeit vom HDPy-Angebot.

Die Struktur, für die Interferenzen von 3.5-4.1 nm auftreten, wird von Tombacz et al. (1988) nach Untersuchungen an Alkylammonium Humat Komplexen als Bilayer-Struktur angesehen, bei der der positiv geladene Kopf jeweils zur Zwischenschicht zeigt. In der Zwischenschicht befindet sich dabei die negativ geladene DOM (Abb. 3).

Bilayer stellen eine verbreitete Struktur bei Tensiden dar (Laughlin, 1994). Bei ihrer Entstehung in der Lösung richten sich von zwei Molekülen zunächst die Schwänze, für einige Tenside auch die Kopfgruppen aneinander in c-Richtung aus. Weitere dieser Moleküle lagern sich in a, b- Richtung an und bilden einen Bilayer. Wenn sich mehrere Bilayer stapeln entstehen Kristalle mit Schichtstrukturen.

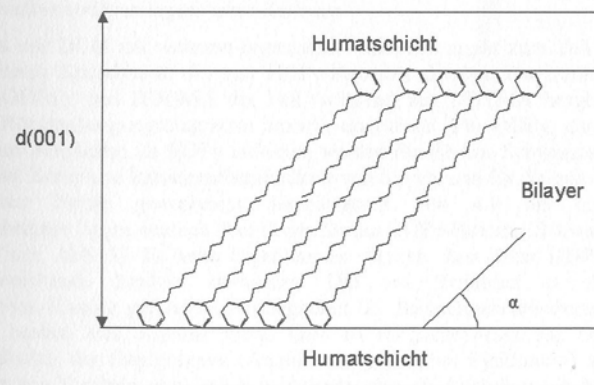


Abb. 3: Schematische Struktur des HDPy-Humat-Komplexes

An Alkylammonium-Humat-Komplexen wurde in Versuchen mit Alkylammoniumionen verschiedener Kettenlänge ermittelt, dass die Alkylketten einen variablen Neigungswinkel von 41-45° aufweisen (Tombacz et al., 1988). Die Schichtdicke von DOM wird mit 0.60 nm für synthetische Huminsäure, mit 0.45 nm für Huminsäuren, die aus Braunkohle gewonnen wurden und mit 0.84 nm für Huminsäuren aus Kompost ermittelt. Da ein einfaches HDPy-Kation eine Länge von 2.3 nm aufweist, muss bei Annahme einer Bilayer-Struktur für die untersuchten Proben ebenfalls von einer stark geneigten Anordnung der Alkylketten ausgegangen werden. Neigungswinkel und die Dicke der Humatschicht, die Tombacz et al. (1988) aus den Basisnetzebenenabständen der einzelnen Alkylammoniumionen ableiteten, können hier jedoch nicht ermittelt werden. Gleichen Neigungswinkel der C-Ketten in den HDPy-Humaten vorausgesetzt, hätte die Humatschicht aus Schwarztorf die größte Dicke.

Die Ergebnisse legen nahe, dass in dem DOM der untersuchten Proben bedeutende Anteile von Ketten- bzw. Schichtstrukturen enthalten sind, die in HDPy-Humat-Komplexen eigene Schichten mit Dicken unter 1 nm bilden. Es kann angenommen werden, dass dreidimensionale, erheblich größere Strukturen, die das 450 nm Membranfilter passiert haben, nicht in die Zwischenschichten der HDPy-Humate eingebaut werden.

Röntgenbeugungsaufnahmen im Temperaturintervall von 20-170 °C

Durch Erwärmung der HDPy-Humate auf 100 °C kommt es für alle Humatherkünfte gleich zu einer deutlichen Intensitätsverstärkung der Interferenzen der Basisnetzebenenabstände (Abb. 4). Die Temperaturerhöhung steigert die Ordnung, wobei dies sowohl auf den Verhältnissen im Bereich der Bilayer als auch in der Humat-Zwischenschicht beruhen kann. Durch die Erwärmung auf 100°C kann somit die Nachweisgrenze für diese Struktur herabgesetzt werden. Während die Erwärmung der aus Schwarztorf und der organischen Auflage unter Buche hergestellten Humate zu einer Verringerung der Netzebenenabstände führt, ist für die Humate aus der organischen Auflage unter Fichte, deren Interferenzen eine breite Schulter zum Kleinwinkelbereich aufweisen, eine geringe Erhöhung des Netzebenenabstandes festzustellen. Weitere Temperaturerhöhung bewirkt eine Verringerung der Intensitäten. Bei 170 bzw. 160 °C kann die Struktur nicht mehr nachgewiesen werden. Die bei diesen Temperaturen entstehende stark dunkle Verfärbung der Probe weist darauf hin, dass die HDPy-Humate thermisch instabil werden.

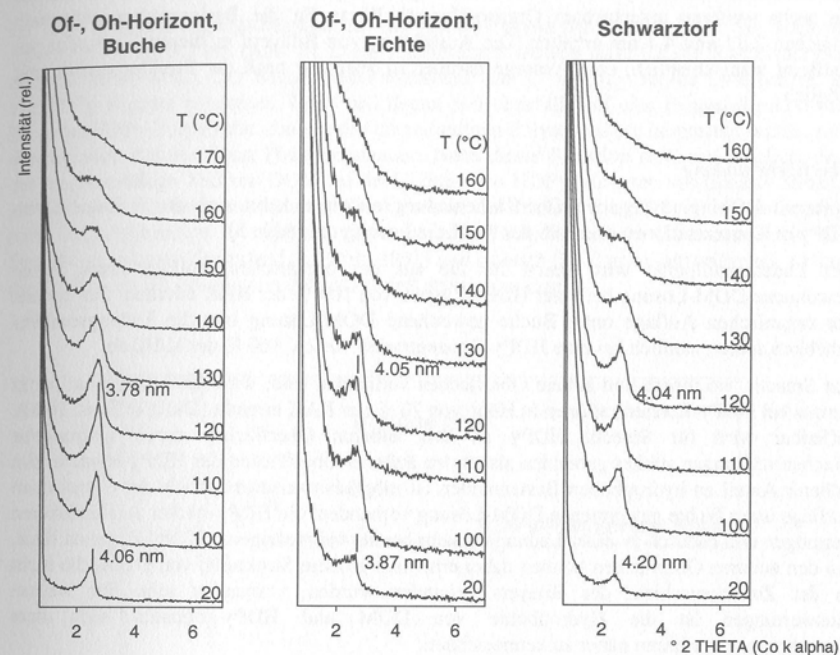


Abb. 4: Röntgenbeugungsdiagramme von HDPy-Humat-Komplexen bei einem HDPy-Angebot von 100 % der KAK im Temperaturintervall von 20-170 °C.

Reaktionsverhalten weiterer organischer Kationen

Die Reaktion von DOM mit weiteren organischen Kationen ergibt zum Teil Organo-Humat Komplexe, deren Kristallinität die von HDPy-Humaten deutlich übertreffen. Dies ist für HDTMA, DODBPY und DDDMA der Fall, während mit DDTMA hergestellte Organo-Humate im Röntgenbeugungsdiagramm amorph erscheinen. Für DDPy, das eine um 4 C-Atome kürzere Alkylkette als HDPy aufweist, werden für die aus Schwarztorf hergestellten Organo-Humat Komplexe Basisnetzebenenabstände von 6.1 nm und für die aus der organischen Auflage unter Fichte gewonnenen Huminsäuren von 4.9 nm ermittelt. Diese Netzebenenabstände liegen deutlich über denen für die HDPy-Humate (Schwarztorf: 4.2 bzw. Fichte: 3.87 nm; Abb. 2). Es kann angenommen werden, dass diese DDPy-Humate vom Bilayer abweichende Struktur aufweisen. Die von Tombacz et al. (1988) für Alkylammonium-Humate gefundene Abhängigkeit der Basisnetzebenenabstände von der C-Kettenlänge besteht hier offenbar nicht. Dies ist möglicherweise auf Unterschiede im Reaktionsverhalten der Kopfgruppen (Ammonium gegenüber Pyridinium) zurückzuführen. Auch wurden von Tombacz et al. die Huminsäuren über die Löslichkeit in Natronlauge und Salzsäure gewonnen, während in dieser Untersuchung die wässrige Extraktion eingesetzt wurde.

Mit Ausnahme der DDPy-Humate und den röntgenamorphen DDTMA-Humaten werden für die sechs weiteren untersuchten Organo-Humate Werte für die Basisnetzebenenabstände zwischen 2.82 und 4.4 nm erhalten. Die Ausbildung von Bilayern in diesen Verbindungen erscheint wahrscheinlich, eine Aussage darüber ist aber erst nach der Strukturbestimmung möglich.

Oberflächenladung

Während DOM eine negative Oberflächenladung aufweist, kehrt sich durch Zugabe von HDPy in Konzentrationen oberhalb der KAK die Ladung um (Abb. 5).

Der Ladungsnullpunkt wird zuerst für die aus der organischen Auflage unter Fichte gewonnene DOM-Lösung bei einer HDPy-Zugabe von 100 % der KAK erhalten. Für die aus der organischen Auflage unter Buche gewonnene DOM-Lösung tritt die Ladungsumkehr erheblich später, nämlich bei einer HDPy-Konzentration von ca. 160 % der KAK ein.

Für Smectit, wo innere und äußere Oberflächen vorhanden sind, wird der Ladungsnullpunkt bereits bei HDPy-Konzentrationen in Höhe von 70 % der KAK erreicht (Dultz & Bors, 2000). Offenbar wird für Smectit HDPy an den äußeren Oberflächen durch hydrophobe Wechselwirkungen stärker gebunden als an den äußeren Oberflächen der HDPy-Humate. Ein höherer Anteil an hydrophoben Bestandteilen ist möglicherweise in der aus der organischen Auflage unter Fichte gewonnenen DOM-Lösung vorhanden, die HDPy stärker zu stabilisieren vermögen und dadurch zu einer Ladungsumkehr bereits bei niedrigeren HDPy-Zugaben führt. An den äußeren Oberflächen können dabei erheblich größere Strukturen von DOM, die nicht in der Zwischenschicht des Bilayers gebunden wurden, vorhanden sein. Für weitere Auswertungen ist die Hydrophobie von DOM und HDPy-Humaten nach dem Kontaktwinkelverfahren näher zu kennzeichnen.

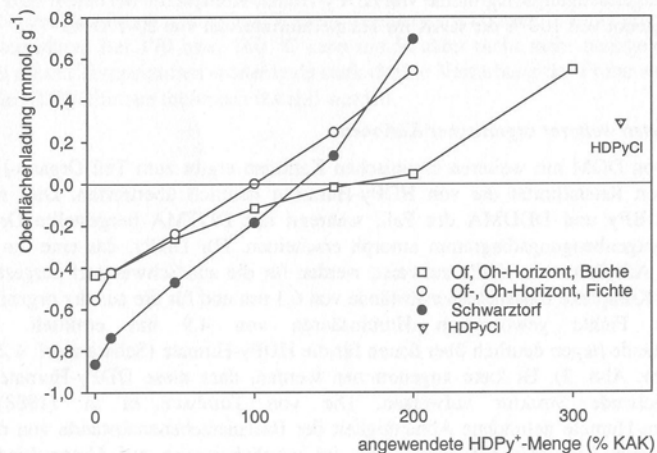


Abb. 5: Einfluss verschiedener Mengen an HDPy (0-300 % der KAK) auf die Oberflächenladung von DOM-Lösungen verschiedener Herkunft.

Untersuchungen mit Modellsubstanzen

In den Röntgenbeugungsdiagrammen der HDPy-Polyacrylate erscheinen die stärksten Interferenzen bei 3.7 nm (Abb. 6). Diese Interferenzen wurden nicht für die Na-Polyacrylate erhalten (ohne Abb.). Der Basisnetzebenenabstand von 3.7 nm liegt an der Untergrenze der für HDPy-Humate erhaltenen Werte und deutet hier ebenfalls auf eine Bilayer-Struktur hin. Bei dem HDPy-Polyacrylat, das aus der kürzerkettigen Polyacrylsäure hergestellt wurde, sind die höchsten Anteile dieser Phase entstanden. Nach dieser Reaktion erscheint möglich, dass der reaktionsfähige Teil von DOM bei der Bildung von HDPy-Humaten von linearer Struktur ist. Theoretisch können auch planare Strukturen an der Bildung von HDPy-Humaten beteiligt sein. Die gegenseitige Einregelung von organischen Kationen in der Zwischenschicht von Smectit ist bekannt (Greenland & Quirk, 1962) und ist auch für Humate anzunehmen, so dass die Struktur in der Lösung von der im Kristall abweichen kann.

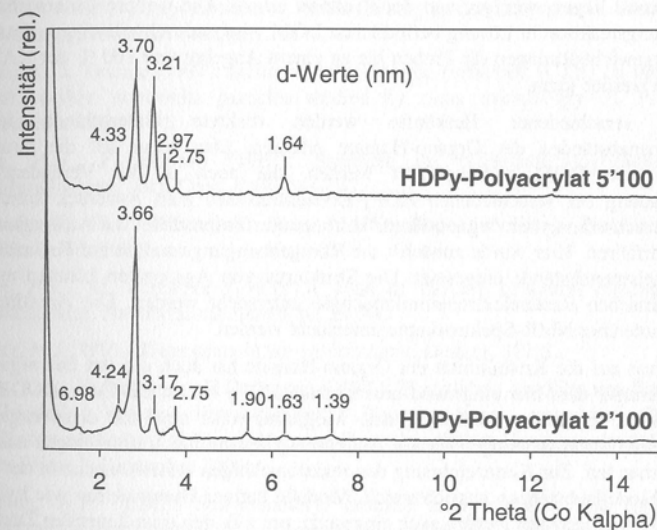


Abb. 6: Röntgenbeugungsdiagramme von HDPy-Polyacrylaten verschiedenen Molgewichtes bei einem HDPy-Angebot von 100 % der KAK.

4 Diskussion

Die von HDPy-Humaten erhaltenen Röntgenbeugungsdiagramme weisen eine gewisse Ähnlichkeit mit denen von Organo-Smectiten und Vermiculiten auf. Ein Teil der Verbindungen in DOM-Lösungen lässt sich in Schichten von organischen Kationen einregeln. Untersuchungen mit Polyacrylaten haben gezeigt, dass auch kettenförmige Strukturen relativ hohen Molgewichts an dieser Reaktion beteiligt sein können. Das Reaktionsverhalten von Schichtstrukturen von DOM wie polykondensierten aromatischen Ringen ist in weiteren Versuchen zu prüfen.

Über die Bildung von Organo-Humaten scheint dabei eine Fraktionierung von DOM nach der Teilchenstruktur und -größe möglich. Während bei der Ausfällung von Organo-Humaten aus DOM-Lösungen ketten- und schichtförmige Strukturen erfasst werden, ist anzunehmen, dass sich bevorzugt dreidimensionale Strukturen weiterhin in der Lösung befinden. Möglicherweise werden auch Verbindungen, deren Durchmesser an der Obergrenze der $< 0.45 \mu\text{m}$ Fraktion liegen, weniger von der Reaktion erfasst. Die weitere Untersuchung des nach der Fällungsreaktion in Lösung befindlichen DOM wird dadurch erleichtert, dass HDPy in den Gleichgewichtslösungen für Proben bis zu einem Angebot von 100 % der KAK nicht nachgewiesen werden kann.

Für DOM verschiedener Herkunft werden diskrete Unterschiede in den Basisnetzebenenabständen der Organo-Humate erhalten. Dies kann auf die strukturelle Heterogenität von DOM zurückgeführt werden, die auch in der Veränderung der Oberflächenladung bei verschiedenen HDPy-Konzentrationen zum Ausdruck kommt. Die eingehende Beschreibung der Organo-Humatstrukturen erfordert dabei die Anwendung einer Reihe von Verfahren. Hier wurde zunächst die Röntgenbeugungsanalyse zur Kennzeichnung der Basisnetzebenenabstände eingesetzt. Die Strukturen von Aggregaten könnten mit Hilfe der atmosphärischen Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden. Die Anordnung der Moleküle könnte über NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Großen Einfluss auf die Kristallinität der Organo-Humate hat auch die Art des organischen Kations. Gegenüber dem hier eingehend untersuchten HDPy bilden HDTMA, DODBPY und DDDMA stärker kristalline Strukturen aus. Möglicherweise sind für diese organischen Kationen bessere Voraussetzungen für die Abtrennung bestimmter Verbindungen aus DOM-Lösungen vorhanden. Zur Kennzeichnung des reaktionsfähigen Anteils erscheint der weitere Einsatz von Modellschubstanzen aussichtsreich. Modelle nativer Huminsäuren wie hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren werden auch eingesetzt, um z.B. den grundlegenden Zusammenhang zwischen Struktur und Bindungsaffinität aufzuklären (Sequaris et al., 2001).

Tenside werden in großen Mengen für verschiedene technische Anwendungen benutzt und können auf verschiedenen Wegen in die Umwelt gelangen und diese belasten (Schwuger, 1997). Neben Tonmineralen mit ausschließlich kolloidgebundenen Transportvorgängen (Niemeyer & Thieme, 1997) kommt auch die reaktionsstarke Stoffgruppe DOM als Träger für Tenside in Frage. Der mikrobielle Abbau von DOM ist relativ gering, wodurch Lösungs-transport über große Distanzen möglich ist. Nur bei höheren Tensidkonzentrationen treten Fällungsreaktionen ein, die den weiteren Transport unterbinden können. Auch aus diesem Grund hat die Untersuchung von Organo-Humaten Bedeutung. Zentral für die Mobilität von DOM ist aber das Sorptionsverhalten an Bodenminerale.

5 Literatur

- Bors, J., A. Patzko, I. Dekany (2001): Adsorption behavior of radioiodides in hexadecylpyridinium-humate complexes. *Applied Clay Science* 19, 27-37.
- Dultz, S., J. Bors (2000): Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite. *Applied Clay Science* 16, 15-29.
- Greenland, D.J., J.P. Quirk (1962): Adsorption of 1-n-Alkyl Pyridinium Bromides by Montmorillonite. *Clays Clay Min.* 9, 484-499.
- Israelachvili, J. (1992): *Intermolecular & Surface Forces*. 2nd edition, Academic Press, 450 p..
- Laughlin, R.G. (1994): *The aqueous phase behavior of surfactants*. Academic Press, 558 p..
- Müller, R.H. (1996): *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 254 S..
- Niemeyer, J., J. Thieme (1997): Influence of a cationic surfactant (CTB) on the morphology of swollen nontronite particles studied by x-ray microscopy. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 160, 93-95.
- Paradies, H.H., F. Habben (1993): Structure on N-Hexadecylpyridinium Chloride Monohydrate. *Acta Cryst.* C49, 744-747.
- Schlichting, E., H.-P. Blume, K. Stahr (1995): *Bodenkundliches Praktikum*, 2. Aufl., Blackwell, 295 S..
- Schulten, H.R., M. Schnitzer (1993): A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* 80, 29-30.
- Schwuger, M.J. (1997): *Detergents in the environment*. Dekker, 317 S..
- Sequaris, J.M., F. Baßmann, H.D. Narres (2001): Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren (Modelle nativer Huminsäuren): Zusammenhang zwischen Struktur und Bindungsaffinität für Pyren. Vortrag, Bodenkundlicher Kongress der DBG und ÖBG in Wien, 3. September 2001
- Thünemann, A.F. (2000): Self-assembly, ordered nanostructures and functionality of polyelectrolyte-amphiphile complexes. *Habilitationsschrift, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fak. Univ. Potsdam*, 188 S..
- Tombacz, E., K. Varga, F. Szanto (1988): An X-ray diffraction study of alkylammonium humate complexes. *Colloid Polym. Sci.* 266, 734-738.