

**Untersuchungen zur Isolierung und Identifizierung von Stoffwechselprodukten des Abbaus von Koniferenrinde durch Pilze und Prüfung der Wirkung der Metabolite auf die Mobilisierung von Schwermetallen aus kontaminierten Böden**

**Vom Fachbereich Chemie  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation**

**von  
Dipl.-Chem. M. Sharif Notash**

**Erstreferent: Prof. Dr. Dieter Schuller**  
**Korreferent: Prof. Dr. Werner Butte**

**Tag der Disputation: 20. April 2001**

**Untersuchungen zur Isolierung und Identifizierung von Stoffwechselprodukten des Abbaus von Koniferenrinde durch Pilze und Prüfung der Wirkung der Metabolite auf die Mobilisierung von Schwermetallen aus kontaminierten Böden**

**Vom Fachbereich Chemie  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation**

**von  
Dipl.-Chem. M. Sharif Notash**

**Erstreferent: Prof. Dr. Dieter Schuller**  
**Korreferent: Prof. Dr. Werner Butte**

**Tag der Disputation: 20. April 2001**

## **Danksagung**

Die Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung anderer nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich auf diesem Wege allen danken, die mich während meiner Promotionszeit tatkräftig unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. Dieter Schuller möchte ich für die interessante Themenstellung, die Betreuung und die stete Förderung meiner Arbeit ganz herzlich danken.

Bei Herrn Prof. Dr. Werner Butte bedanke ich mich für die Betreuung in der letzten Phase meiner Arbeit und die Übernahme der Begutachtung.

Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery danke ich für die Möglichkeit, auch weiterhin technische Geräte und Laborräume nutzen zu können.

Außerdem möchte ich meinen Dank allen Kolleginnen und Kollegen der ehemaligen Arbeitsgruppe *Ökochemie + Umweltanalytik* an der Universität Oldenburg für das sehr angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft zum Ausdruck bringen.

Mein Danke gilt auch der Fa. EUKOS, Umweltanalytik Nord GmbH, Plön, für die Möglichkeit, GC/MS – Messungen durchzuführen.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Diplom Chemiker Ralf Willenborg für die Hilfestellung bei der Verwendung der GC/MS und Herrn Diplom Chemiker Michael John für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

**Sind wir nicht schon einmal auferstanden?  
Gewiß aus einem Zustand, in welchem wir weniger  
von dem Gegenwärtigen wußten, als wir in dem  
Gegenwärtigen von dem Zukünftigen wissen.**

*Georg Christoph Lichtenberg*

*(1742-1799)*

*Für mein Volk, die Kurden*

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2. THEORETISCHER TEIL .....</b>	<b>4</b>
2.1 SCHWERMETALLE UND GEOCHEMISCHE EINFLUSSE IN DER UMWELT .....	4
2.1.1 <i>pH-Wert</i> .....	6
2.1.2 <i>Redoxpotential</i> .....	7
2.1.3 <i>Adsorption und Komplexe der Schwermetalle</i> .....	8
2.1.4 <i>Vorgänge beim Schadstoff-Transport im Boden</i> .....	9
2.2 BODENORGANISMEN .....	11
2.2.1 <i>Allgemeines</i> .....	11
2.2.2 <i>Bodenfauna</i> .....	11
2.2.3 <i>Bodenflora</i> .....	12
2.2.4 <i>Bakterien</i> .....	12
2.2.5 <i>Actinomyceten</i> .....	13
2.2.6 <i>Pilze</i> .....	13
2.3 UMWANDLUNG ORGANISCHER AUSGANGSSTOFFE .....	13
2.3.1 <i>Allgemeines</i> .....	13
2.3.2 <i>Abbau der organischen Substanzen durch Mikroorganismen</i> .....	14
2.3.3 <i>Abbau von Proteinen</i> .....	15
2.3.4 <i>Abbau von Cellulose</i> .....	16
2.3.5 <i>Abbau von Stärke</i> .....	16
2.3.6 <i>Abbau von Hemicellulosen</i> .....	17
2.4 LIGNIN.....	17
2.4.1 <i>Aufbau einer Holzfaser</i> .....	17
2.4.2 <i>Struktur von Lignin</i> .....	18
2.4.3 <i>Abbau von Lignin</i> .....	19
2.4.4 <i>Mechanismus des Ligninabbaus</i> .....	20
2.5 HUMINSTOFFE .....	21
2.5.1 <i>Allgemeines</i> .....	21
2.5.2 <i>Bauelemente der Huminstoffe</i> .....	22
2.5.3 <i>Einteilung der Huminstoffe</i> .....	23
2.5.4 <i>Säurebildung durch unvollständige Oxidation</i> .....	23
2.5.5 <i>Citronensäure-Zyklus</i> .....	24
2.6 STABILITÄTSKONSTANTE DER SCHWERMETALLE .....	25
2.6.1 <i>Huminsäuren</i> .....	26
2.6.2 <i>Citronensäure</i> .....	27
2.6.3 <i>Salicylsäure</i> .....	27
2.7 TORF .....	28
2.7.1 <i>Entstehung</i> .....	28

2.7.2	<i>Einteilung von Torfen nach Entstehungsbedingungen</i> .....	28
2.8	SANIERUNGSVERFAHREN FÜR SCHWERMETALLKONTAMINIERTER BÖDEN .....	29
2.8.1	<i>Allgemeines</i> .....	29
2.8.2	<i>Das Mietenverfahren als Methode zur Bodensanierung</i> .....	30
2.8.3	<i>Aufbau und Funktion der Mieten in Nordhorn</i> .....	30
2.8.4	<i>Reinigung des Sickerwasser</i> .....	31
<b>3.</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b> .....	<b>33</b>
3.1	MATERIALIEN.....	34
3.1.1	<i>Sand (SA)</i> .....	34
3.1.2	<i>Rindenmulch (RM)</i> .....	35
3.1.3	<i>Schwermetall-kontaminierter Boden (SMkB)</i> .....	35
3.1.4	<i>Torf (TO)</i> .....	36
3.2	NÄHRSTOFFLÖSUNG .....	37
3.2.1	<i>Nährstofflösung</i> .....	37
3.2.2	<i>Verwendete Chemikalien</i> .....	37
3.3	VERFAHREN UND MESSGERÄTE .....	39
3.3.1	<i>Lysimeter-Anlagen</i> .....	39
3.3.2	<i>Auffangen und Aufarbeiten des Sickerwassers</i> .....	42
3.3.3	<i>Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex <math>I_{BiK}</math></i> .....	42
3.3.4	<i>Gelfiltrationschromatographie (GFC)</i> .....	44
3.3.5	<i>Infrarot-Spektroskopie (IRS)</i> .....	47
3.3.6	<i>Flüssig-flüssig Extraktion (FFE)</i> .....	48
3.3.7	<i>Dünnschichtchromatographie (DC)</i> .....	48
3.3.8	<i>Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC/MS)</i> .....	49
3.3.9	<i>Photometrie</i> .....	52
3.3.10	<i>Atom-Absorptionsspektroskopie (AAS)</i> .....	52
3.4	WEITERE BESTIMMUNGEN .....	53
3.4.1	<i>Zu den Wägungen</i> .....	53
3.4.2	<i>Bestimmung der Temperatur</i> .....	54
3.4.3	<i>Bestimmung des pH-Werts</i> .....	54
3.4.4	<i>Bestimmung des Redox-Potentials</i> .....	54
3.4.5	<i>Bestimmung der Trockensubstanz und des Glühverlustes</i> .....	55
3.4.6	<i>Nährstoffbestimmung im Boden</i> .....	56
3.4.7	<i>Bestimmung von Ammonium-Stickstoff (<math>NH_4^+</math>-N)</i> .....	56
3.4.8	<i>Bestimmung von Nitrat-Stickstoff (<math>NO_3^-</math>-N)</i> .....	56
3.4.9	<i>Bestimmung von Ortho-Phosphat-P (<math>HPO_4^{2-}</math>-P)</i> .....	57
3.5	SCHWERMETALL BESTIMMUNG.....	57
3.5.1	<i>Schwermetall-Aufschluß</i> .....	57
3.5.2	<i>Königswasser-Aufschluss</i> .....	58
3.5.3	<i>Sansoni-Aufschluss</i> .....	58

3.5.4	<i>Bindungsformen der Schwermetalle</i> .....	58
3.5.5	<i>Überprüfung der Torf-Absorptionskapazität für Schwermetalle</i> .....	59
3.5.6	<i>Identifizierung der Schwermetalle durch Komplexometrie</i> .....	61
3.5.7	<i>Reinigung des Sickerwassers</i> .....	62
3.5.8	<i>AAS-Analyse auf nicht mobilisierbare Schwermetalle</i> .....	62
4.1	CHEMISCH-PHYSIKALISCHE ONLINE-DATEN DER LYSIMETER .....	64
4.1.1	<i>Farbe und Geruch des Sickerwassers</i> .....	64
4.1.2	<i>Temperatur</i> .....	64
4.1.3	<i>pH-Wert</i> .....	65
4.1.4	<i>Redoxpotential</i> .....	66
4.2	WEITERE BEHANDLUNG DES SICKERWASSERS .....	68
4.2.1	<i>Gel-Filtrations-Chromatographie (GFC)</i> .....	68
4.2.2	<i>Ausbeuten der organischen Substanzen aus dem Sickerwasser</i> .....	69
4.2.3	<i>Auswertung und Ergebnisse der Bestimmung des <math>I_{\text{BiK}}</math></i> .....	71
4.2.4	<i>IR-Spektren der Huminstoffe</i> .....	73
4.3.1	<i>DC-Analyse</i> .....	75
4.3.2	<i>Gaschromatographie und Massenspektroskopie-Analyse</i> .....	77
4.3.3	<i>Mechanismus der Derivatisierung</i> .....	79
4.4	ANALYTISCHE PARAMETER DES KONTAMINIERTEN BODENS.....	81
4.4.1	<i>Schwermetall-Gehalt in Bodenproben</i> .....	81
4.4.2	<i>Bindungsarten der Schwermetalle in Bodenproben</i> .....	82
4.4.3	<i>Nährstoffbestimmung in den Bodenproben</i> .....	84
4.5	SCHWERMETALL-BESTIMMUNG UND -MOBILISIERUNG IM SICKERWASSER.....	84
4.5.1	<i>Zink</i> .....	84
4.5.2	<i>Blei</i> .....	86
4.5.3	<i>Cadmium</i> .....	87
4.5.4	<i>Zusammenhang zwischen Schwermetallmobilisierung und Boden-Parametern</i> .....	88
4.5.5	<i>Bodenanalyse nach möglicherweise nicht mobilisierbaren Schwermetallen</i> .....	89
4.6	REINIGUNG DES SICKERWASSERS VON SCHWERMETALLEN MITTELS TORF .....	90
4.6.1	<i>Entsorgung des verwendeten Torfs</i> .....	91
<b>5.</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>92</b>
<b>6.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>96</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>100</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>106</b>
8.1	ERMITTELTE PARAMETER: TEMPERATUR, pH-WERT UND REDOXPOTENTIAL.....	106
8.2	BERECHNETE SCHWERMETALL-MOBILISIERUNG DES SICKERWASSERS .....	113
8.3	CROMATOGRAMME .....	116
8.4	FOTODOKUMENTATION .....	127

**VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN**

AAS	ATOMABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE
ATP	ADENOSIN-TRIPHOSPHAT
DC	DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE
DIN	DEUTSCHE INDUSTRIE NORM
EDTA	ETHYLENDIAMINTETRAESSIGSÄURE
$E_H$	REDOXPOTENTIAL
FFE	FLÜSSIG-FLÜSSIG EXTRAKTION
FA	FIRMA
FS	FULVOSÄURE
GC/MS	GASCHROMATOGRAPHIE/MASSENSPEKTROSKOPIE
GFC	GEL-FILTRATIONSCHROMATOGRAPHIE
GV	GLÜHVERLUST
HM	HOCHMOOR
HS	HUMINSÄURE
IRS	INFRAROT SPEKTROSKOPIE
L	LYSIMETER
MNNG	1-METHYL-3-NITRO-NITROGUANIDIN
MS	MASSENSPEKTROMETER
NGS	NIEDERSÄCHSISCHE GESELLSCHAFT FÜR SONDERMÜLL
NM	NIEDERMOOR
$R_F$	RATIO AUF FRONTS
RM	RINDENMULCH
SA	SAND
SM	SCHWERMETALLE
SMKB	SCHWERMETALL KONTAMINierter BODEN
SW	SICKERWASSER
SE	SICKERWASSERELUAT
TO	TORF
TS	TROCKENSUBSTANZ
ÜM	ÜBERGANGSMOOR
UVS	ULTRAVIOLETT SPEKTROSKOPIE

**VERZEICHNIS DER TABELLEN**

TAB. 1: SCHWERMETALLE UND IHRE ANWENDUNG.....	5
TAB. 2: pH-WERTE FÜR DIE EINSETZENDE MOBILISIERUNG VERSCHIEDENER METALLE IM BODEN.....	6
TAB. 3: EXPERIMENTELL ERMITTELTE $E_h$ [mV] FÜR VERSCHIEDEN REDOXREAKTIONEN BEI pH = 7.....	8
TAB. 4: GEOCHEMISCHE, PHYSIKALISCHE UND BIOLOGISCHE VORGÄNGE IM BODEN .....	9
TAB. 5: MÖGLICHE BINDUNGSFORMEN UND REAKTIONEN VON SM IN BODEN UND SEDIMENTEN.....	10
TAB. 6: HÄUFIGE ZUSAMMENSETZUNG VON PFLANZLICHEM MATERIAL IN % .....	14
TAB. 7: DER ANTEIL DER GRUNDBAUSTEINE DES LIGNINS IN VERSCHIEDENEN PFLANZENKLASSEN.....	18
TAB. 8: STABILITÄTSKONSTANTEN (log K) VON METALLKOMPLEXEN MIT VERSCHIEDENEN SÄUREN .....	25
TAB. 9: GLÜHVERLUST DES SANDES .....	35
TAB. 10: ELEMENTARANALYSE VON RM.....	35
TAB. 11: TROCKENSUBSTANZ SOWIE pH-WERTE DER BODENPROBEN .....	36
TAB. 12: ERMITTELTE METALLGEHALTE DES VERWENDETEN TORFS .....	36
TAB. 13: CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG, pH-WERT SOWIE TS. DES TORFES.....	37
TAB. 14: pH-WERTE DER GEMISCHE (RM + SA) IN H <sub>2</sub> O UND Ca Cl <sub>2</sub> -LÖSUNG .....	39
TAB. 15: pH-WERTE DER GEMISCHE (RM + SMKB) IN H <sub>2</sub> O UND Ca Cl <sub>2</sub> -LÖSUNG .....	39
TAB. 16 :KALIBRIERDATEN $Bi^{3+}$ .....	43
TAB. 17: GC-PARAMETER.....	51
TAB. 18: SM-LÖSUNGEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN .....	60
TAB. 19: FARBE DES SICKERWASSERS ALS FUNKTION DER ELUTIONSDAUER.....	64
TAB. 20: AUSBEUTE DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN AUS LYSIMETERVERSUCH L-A .....	69
TAB. 21: AUSBEUTE DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN AUS LYSIMETERVERSUCH L-B .....	70
TAB. 22: AUSBEUTE DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN AUS LYSIMETERVERSUCH L-C .....	70
TAB. 23: ERGEBNISSE BISMUT-KOMPLEXIERUNGSINDEX $I_{Bik}$ DES SICKERWASSERS .....	72
TAB. 24: DER ERMITTELTE, KORRIGIERTE (EINENGUNG) DER $I_{Bik}$ -WERTE.....	72
TAB. 25: AUSWERTUNG DES HUMINSÄUREN -IR-SPEKTRUMS .....	74
TAB. 26: AUSWERTUNG DES FULVOSÄUREN- IR-SPEKTRUMS.....	74
TAB. 27: $R_f$ -WERTE AUSGEWÄHLTER AROMATISCHER MODELLSUBSTANZEN .....	75
TAB. 28: $R_f$ -WERTE DER REFERENZSUBSTANZEN DER WÄSSRIGEN PHASE .....	76
TAB. 29: CHARAKTERISIERUNG DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN .....	78
TAB. 30: CHARAKTERISIERUNG DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN.....	79
TAB. 31: ANTEIL HYDROX METHYLIERUNG BEI DER DERIVATISIERUNG .....	80
TAB. 32: DEUTSCHE ABFALLKLÄRVERORDNUNG „HOLLÄNDISCHE LISTE“.....	81
TAB. 33: SCHWERMETALLGEHALTE DER BODENPROBE.....	82
TAB. 34: WICHTIGE BINDUNGSFORMEN DER SM .....	82
TAB. 35: AMMONIUM-, NITRAT- UND PHOSPHATGEHALTE DER BODENPROBEN .....	84
TAB. 36: MOBILISIERTES ZN IM SW WÄHREND DES VERSUCHSABLAUFES .....	85
TAB. 37: MOBILISIERTES Pb IM SW WÄHREND DES VERSUCHSABLAUFES.....	86
TAB. 38: MOBILISIERTES Cd IM SW WÄHREND DES VERSUCHSABLAUFES .....	88
TAB. 39: DIE <u>NICHT</u> MOBILISIERTEN SM IN DEN BODENPROBEN .....	90

TAB. 40: MESSWERTE DER TEMPERATURVERÄNDERUNGEN VON LYSIMETERN (L-A, L-B UND L-C) .....	106
TAB. 41: TEMPERATUR-MESSUNG VON LYSIMETERN (L-D, L-E UND L-F) .....	107
TAB. 42: MESSWERTE DES PH-WERTS VON LYSIMETERN (L-A, L-B UND L-C) .....	108
TAB. 43: MESSWERTE DES PH-WERTS VON LYSIMETERN (L-D, L-E UND L-F) .....	109
TAB. 44: ERMITTELTE REDOXPOTENTIALE VON LYSIMETERN (L-A, L-B UND L-C) .....	110
TAB. 45: ERMITTELTE REDOXPOTENTIALE VON LYSIMETERN (L-D, L-E UND L-F) .....	111
TAB. 46: WÖCHENTLICH ERMITTELTE ZINK-MOBILISIERUNG IM SICKERWASSER .....	113
TAB. 47: WÖCHENTLICH ERMITTELTE BLEI-MOBILISIERUNG IM SICKERWASSER .....	114
TAB. 48: WÖCHENTLICH ERMITTELTE CADMIUM-MOBILISIERUNG IM SICKERWASSER .....	115

## **VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN**

ABB. 1: PHYSIOLOGISCHE WIRKUNG VON SM IN ABHÄNGIGKEIT VON IHRER KONZENTRATION .....	4
ABB. 2: LÖSLICHKEIT VON BLEI, CADMIUM UND ZINK IM BODEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT .....	6
ABB. 3: DIE ZUSAMMENSETZUNG DER ORGANISCHEN SUBSTANZEN EINES GRÜNLANDBODENS .....	11
ABB. 4: ABBAU VON BLATTSTREU .....	15
ABB. 5: CELLULOSE - STRUKTUR UND ABBAU .....	16
ABB. 6: STRUKTURELLER AUFBAU VON HOLZ .....	17
ABB. 7: BAUSTEINE VON LIGNIN .....	18
ABB. 8: KONSTITUTIONSCHEMA VON KONIFEREN-LIGNIN .....	19
ABB. 9: BEISPIELE FÜR ABBAUPRODUKTE VON KONIFEREN-LIGNIN .....	20
ABB. 10: MÖGLICHER ABBAUWEG VON MONOMEREN LIGNINMOLEKÜLEN .....	21
ABB. 11: MÖGLICHE WEGE (1, 2, 3, 4) DER HUMINSTOFFBILDUNG .....	22
ABB. 12: DIE WICHTIGSTEN BAUELEMENTE DER HUMINSTOFFE .....	22
ABB. 13: CITRONENSÄURE-ZYKLIS .....	24
ABB. 14: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES METALL-HUMINSÄUREN-KOMPLEXES .....	26
ABB. 15: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES METALL-CITRAT-KOMPLEXES .....	27
ABB. 16: SCHEMATISCHE KRISTALLSTRUKTUR VON DISALICYLATO-ZINK-DIHYDRAT .....	27
ABB. 17: AUFBAU EINER BODENMIETE IN NORDHORN .....	30
ABB. 18: REINIGUNG VON KONTAMINIERTEN BÖDEN IM BIOBEETVERFAHREN .....	32
ABB. 19: DER ABLAUF DER UNTERSUCHUNG DES GEMISCHES (RM+SA) .....	33
ABB. 20: SKIZZE DES VERSUCHSABLAUFES ÜBER SM-MOBILISIERUNG .....	34
ABB. 21: SCHEMA DER ANLAGE .....	40
ABB. 22: VERSCHIEDENE VOLUMINA IN EINER MIT SEPHADEX GEFÜLLTEN TRENNsäULE .....	44
ABB. 23: PRINZIP DER GEL-FILTRATIONS-CHROMATOGRAPHIE .....	45
ABB. 24: GFC-CHROMATOGRAMM EINER GLUCOSE-STÄRKE -MISCHUNG .....	46
ABB. 25: AUFBAUSCHEMA DER APPARATUR .....	47
ABB. 26: FÄLLUNGSREAKTIONEN DER HUMINSTOFFE .....	47

ABB. 27: REAKTION VON DIAZOMETHAN MIT ORGANISCHEN SÄUREN .....	50
ABB. 28: DER SCHEMATISCHE AUFBAU EINER FLAMMEN-AAS .....	52
ABB. 29: METALL-PAR-CHELATE .....	61
ABB. 30: SKIZZE DES VERSUCHSAUFBAUES .....	62
ABB. 31: TEMPERATURVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-A BIS L-C .....	65
ABB. 32: TEMPERATURVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-D BIS L-F .....	65
ABB. 33: pH-WERTVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-A BIS L-C .....	66
ABB. 34: pH-WERTVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-D BIS L-F .....	66
ABB. 35: REDOX-POTENTIALVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-A BIS L-C .....	67
ABB. 36: REDOX-POTENTIALVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-D BIS L-F .....	67
ABB. 37: ELUATE DER GFC-CHROMATOGRAPHIE .....	68
ABB. 38: MONATLICHE AUSBEUTE (TROCKENRÜCKSTAND) DER LYSIMETER .....	71
ABB. 39: IR-SPEKTRUM DER ISOLIERTEN HUMINSÄUREN .....	73
ABB. 40: IR-SPEKTRUM DER ISOLIERTEN FULVOSÄUREN .....	74
ABB. 41: TOTAL-IONEN-CHROMATOGRAMM (ETHERPHASE) .....	77
ABB. 42: TOTAL-IONEN-CHROMATOGRAMM (WÄSSRIGE PHASE) .....	78
ABB. 43: BINDUNGSFORMEN VON ZINK, BLEI UND CADMIUM NACH TABELLE. 34 .....	83
ABB. 44: ZINKGEHAT DES SICKERWASSERS DER LYSIMETERN .....	85
ABB. 45: BLEIGEHALT DES SICKERWASSERS DER LYSIMETER .....	86
ABB. 46: CADMIUMGEHALT DES SICKERWASSERS DER LYSIMETER .....	87
ABB. 47: VERGLEICH DER SM-MOBILITÄT IN DEN VERSCHIEDENEN LYSIMETERN .....	89
ABB. 48: BENZOESÄURE (REFERENZ PROBE) .....	116
ABB. 49: BENZOESÄURE (ISOLIERTE PROBE) .....	116
ABB. 50: P-HYDROXYBENZOESÄURE (REFERENZ PROBE) .....	117
ABB. 51: P-HYDROXYBENZOESÄURE (ISOLIERTE PROBE) .....	117
ABB. 52: VANILLIN (REFERENZ PROBE) .....	118
ABB. 53: VANILLIN (ISOLIERTE PROBE) .....	118
ABB. 54: SYRINGALDEHYD (REFERENZ PROBE) .....	119
ABB. 55: SYRINGALDEHYD (ISOLIERTE PROBE) .....	119
ABB. 56: VANILLINSÄURE (REFERENZ PROBE) .....	120
ABB. 57: VANILLINSÄURE (ISOLIERTE PROBE) .....	120
ABB. 58: SYRINGASÄURE (REFERENZ PROBE) .....	121
ABB. 59: SYRINGASÄURE (ISOLIERTE PROBE) .....	121
ABB. 60: FERULASÄURE (REFERENZ PROBE) .....	122
ABB. 61: FERULASÄURE (ISOLIERTE PROBE) .....	122
ABB. 62: ÄPFELSÄURE (REFERENZ PROBE) .....	123
ABB. 63: ÄPFELSÄURE (ISOLIERTE PROBE) .....	123
ABB. 64: WEINSÄURE (REFERENZ PROBE) .....	124
ABB. 65: WEINSÄURE (ISOLIERTE PROBE) .....	124
ABB. 66: BERNSTEINSÄURE (REFERENZ PROBE) .....	125

ABB. 67: BERNSTEINSÄURE (ISOLIERTE PROBE) .....	125
ABB. 68: CITRONENSÄURE (REFERENZ PROBE).....	126
ABB. 69: CITRONENSÄURE (ISOLIERTE PROBE).....	126

## **VERZEICHNIS DER FOTOS**

FOTO 1: INDUSTRIEGEBIET POVEL 1979 .....	2
FOTO 2: INDUSTRIEGEBIET POVEL NACH ABRISSARBEITEN 1981 .....	3
FOTO.3: FOTOGRAFIE DER LYSIMETER-ANLAGE.....	41
FOTO 4: FRAKTIONIERT E LUATE MITTELS GFC .....	68
FOTO 5: ABRISS UND NEUBEBAUNG DER EHMALIGEN POVEL-GELÄNDE.....	99
FOTO 6: LAGE DES POVEL-GLÄNDES IM STATDGEBIET .....	127
FOTO 7: INDUSTRIEGEBIET POVEL, BLICKRICHTUNG OSTEN 1979 .....	128
FOTO 8: INDUSTRIEGEBIET POVEL NACH ABRISSARBEITEN 1981 .....	129
FOTO 9: WEITERE ABRISS- UND SORTIERUNGSARBEIT 1985 .....	130
FOTO 10: VORSORTIERUNG IN HAUFWERKEN 1989.....	131
FOTO 11: NEUBEBAUNG MÄRZ 1995.....	132
FOTO 12: NEUBEBAUNG MÄRZ 1995.....	133

## 1. Einleitung

Alle Glaubensrichtungen und Kulturen verehren den Boden als Quelle von unbegrenzter Fruchtbarkeit. Als fundamental wichtiger Bestandteil der Ökosphäre erfüllt er im Naturhaushalt vielfältige Funktionen für das Leben der Menschen, Tiere, Pflanzen und der Mikroorganismen [Brümmer, 1978 b; Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1989]. Deswegen hat der Europarat 1972 in seiner Bodencharta auf die Bedeutung des Bodens für den Naturhaushalt hingewiesen und rief dazu auf, ihn in seiner Qualität zu erhalten: „Der Boden ist eines der kostbarsten Güter der Menschheit. Er ermöglicht es Pflanzen, Tieren und Menschen, auf der Erdoberfläche zu leben“.

Jeder Eingriff des Menschen in den Stoffhaushalt der Ökosphäre kann zu erwünschten, oft jedoch auch zu unerwünschten und in ihrem Ausmaß nicht vorhersehbaren Umweltveränderungen führen, deren Korrektur dann mit großen Kosten verbunden oder unter Umständen nicht mehr möglich ist.

Die Gefahren, die von Schwermetallen für den Menschen und die Umwelt ausgehen, wurden erstmals in den 50-er Jahren an der Meeresbucht von Minamata in Japan deutlich. Damals erkrankten durch organisch gebundenes Quecksilber mehr als 20 000 Menschen, wovon 70 starben [Malle, K. G. 1986].

Die toxische Wirkung der Schwermetalle, die sich über die Luft, das Wasser und den Boden auf den Gesundheitszustand von Menschen, Tieren und Pflanzen negativ auswirken können, stehen in den letzten Jahren im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen [Berman, E. 1980; Löwe, S. 1990].

Neben der rein quantitativen Erfassung von Konzentrationen der Schwermetalle im Boden drängen sich viele Fragen nach der Herkunft (natürlich oder antropogen), nach Anreicherungsvorgängen und nach Bindungsart bzw. -partner der Schwermetalle auf. Letztere sind von entscheidender Bedeutung für die Mobilität bzw. Immobilität der Schwermetalle im Boden und Wasser. Durch Mobilität und Verfügbarkeit gelangen die Schwermetalle ins Grundwasser und dadurch in die Nahrungskette [Vernet, J.-P. 1991].

Aus Gründen der Lebens- und Umweltvorsorge ist eine gezielte Sanierung und gegebenenfalls Renaturierung eines schwermetallkontaminierten Bodens eine vordringliche Aufgabe, um:

- 1) dessen ökologischen Wert (Natur-, Wasserschutzgebiete, Erholungsgebiete) wiederherzustellen.
- 2) ihn ökonomisch (Bau-, Industrieflächen) wieder nutzbar zu machen.

Die üblichen Sanierungsmaßnahmen für Schadstoff-belastete Areale bestehen darin, den kontaminierten Bereich einzukapseln oder das betroffene Erdreich auszuheben. Im zweiten Fall wird das verunreinigte Erdreich unbehandelt auf Deponien gelagert oder in speziellen Anlagen (Bodenwäsche) gereinigt. Besondere Probleme für diese Art der Sanierung entstehen bei großflächigen Altlasten durch die großen Mengen des zu deponierenden oder zu behandelnden Materials oder wenn durch vorhandene Bebauung der belasteten Flächen die oben genannten Vorgehensweisen nicht möglich sind.

Seit einigen Jahren werden daher verstärkt Alternativen zu diesen bisher angewandten Sanierungsmethoden für belastete Areale untersucht, weil die üblichen Methoden ökologisch und ökonomisch nicht mehr vertretbar sind. Diese neuen Methoden entwickeln sich immer mehr in Richtung sogenannter „in-situ-Sanierung“, das heißt, daß eine Sanierung ohne strukturelle Veränderung des belasteten Bodenkörpers durchgeführt wird. Im Untergrund vorhandene abbaubare Schadstoffe (z.B. Mineralölprodukte) sollen in ungefährliche Abbauprodukte umgewandelt werden. In situ-Verfahren haben aber das grundsätzliche Problem, daß die Verhältnisse im Untergrund nicht einfach zu beherrschen sind. Sie sollten deswegen nicht auf Fälle angewandt werden, in denen neben abbaubaren - auch nicht abbaubare Kontaminationen (beispielsweise Schwermetalle) vorliegen und das Risiko besteht, daß es zu einer zusätzlichen Mobilisierung der Kontamination kommt, weil durch kaum zu kontrollierende Reaktionen im Untergrund, festgelegte, nicht abbaubare Stoffe in mobilisierte Formen übergeführt werden [Ruppe, J.; Lindemann, M. 1991].

In diesen Fällen von Mischkontaminationen kann oft vorteilhaft auf die Behandlung ‘on site’ ausgewichen werden, bei der kontaminierte Boden ausgehoben und auf dem Gelände behandelt wird.

**FOTO 1: INDUSTRIEGEBIET POVEL 1979**

Nach diesem Verfahren wurden beispielsweise große Teile des kontaminierten Bodens im Projekt POVEL in Nordhorn (ein großes Modellvorhaben des BMBau) gereinigt. Hierbei ging es um die Sanierung eines 15ha großen Geländes einer ehemaligen Textilfabrik und insbesondere um die Reinigung Schwermetall- belasteter Böden (siehe Foto Nr.1 und 2).



FOTO 2: INDUSTRIEGEBIET POVEL NACH ABRISSARBEITEN 1981

Angewandt wurde das Verfahren einer gezielten Mobilisierung der Schwermetalle in speziellen, nach unten abgedichteten Mieten. Dem zu dekontaminierenden Boden wurde zwecks Steigerung der biologischen Aktivität in der Miete ein Anteil an vorkompostiertem Rindenmulch zugesetzt. Damit sollte erreicht werden, daß über die Abbauprodukte des in der Miete verrottenden organischen Materials insbesondere die Mobilisierung von Schwermetallen erfolgen würde. Dieses Verfahren hat sich in der Praxis ausgezeichnet bewährt: Über das Mietenverfahren wurden in Nordhorn mehrere 10 000 m<sup>3</sup> Schwermetall-kontaminierten Bodens saniert. Aus Analysen des Sickerwassers (das in der Praxis dann einer Reinigung von Schwermetallen durch Fällungsverfahren unterzogen wurde) konnte nicht nur eine hohe Schwermetallmobilität in diesen Mieten festgestellt werden. Es wurden auch Hinweise gefunden, daß für die oben angesprochene Mobilisierung bestimmte komplexbildende Abbauprodukte des Rindenmulches verantwortlich sind.



Das Ziel dieser Arbeit war nun,

- 1) die Abbauprodukte von Koniferen-Rindenmulch in einem simulierten aeroben System zu isolieren bzw. zu identifizieren. Bei dem eingesetzten Rindenmulch handelte es sich um ein Produkt aus Kiefer-Fichten-Beständen des Klostersgutes Henningen von 1996-97.
- 2) eine Schwermetall-Mobilisierung in kontaminierten Böden durch Komplexbildungsvermögen der oben genannten Abbauprodukte festzustellen. Als Untersuchungsmaterial dienten Bodenproben vom Povel-Gelände in Nordhorn aus einem Biobeet und der oben beschriebene Rindenmulch.

Die hier gewonnenen Ergebnisse sollen zum grundlegenden Verständnis der Schwermetall-Mobilität durch die Komplexbildung mit organischen Substanzen beitragen und Impulse für die Anwendung von „in-site-Sanierungsmethoden“ bezüglich Schwermetall-belasteter Areale liefern.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Schwermetalle und geochemische Einflüsse in der Umwelt

Als Schwermetalle bezeichnet man im allgemeinen Metalle mit einer Dichte oberhalb von  $5 \text{ g/cm}^3$ , zum Beispiel Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg) und Blei (Pb).

Stoffkreislaufmengen und Akkumulation von Schwermetallen in der Umwelt sind vor allem seit dem Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert rapide und stetig angestiegen. Die Emissionsquellen der Schwermetalle sind fast ausschließlich anthropogenen Ursprungs. So treten erhöhte Emissionen beim Erzabbau, der Gewinnung der Elemente und bei der verarbeitenden Industrie auf. Die Müll- und Klärschlammverbrennung und die KFZ-Abgase sind weitere Emissionsquellen, über die die Schwermetalle in die Luft gelangen [Salomons, W.; Förstner, U. 1995; Greenwood N. und Earnshaw A. 1988].

Der Boden und das Grundwasser wird durch den Regen, die Abwässer aus Industrie, Haushalt und Deponie mit den Schwermetallen kontaminiert. Der Kreislauf schließt sich über die Nahrungskette und führt zurück zum Menschen [Heintz, A und Reinhardt, G. 1991]. Man unterscheidet biologisch essentielle und nichtessentielle Schwermetalle. Erstere (z.B. Fe, Cu, Zn) werden von Organismen in geringen Spuren zum Leben benötigt, wirken aber in höheren Konzentrationen giftig. Die nichtessentiellen Schwermetalle sind generell toxisch, ihre Schadwirkung nimmt mit steigender Konzentration stark zu. In Zusammenhang mit Schwermetall-Toxizität wurde bewiesen, daß die toxische Wirkung der Schwermetalle von ihrer Löslichkeit abhängig ist, d.h. die toxische Wirkung eines Schwermetalls ist um so größer, je besser die Verbindung in der es vorliegt, in Wasser oder Fett löslich ist [Heintz und Reinhardt 1991].

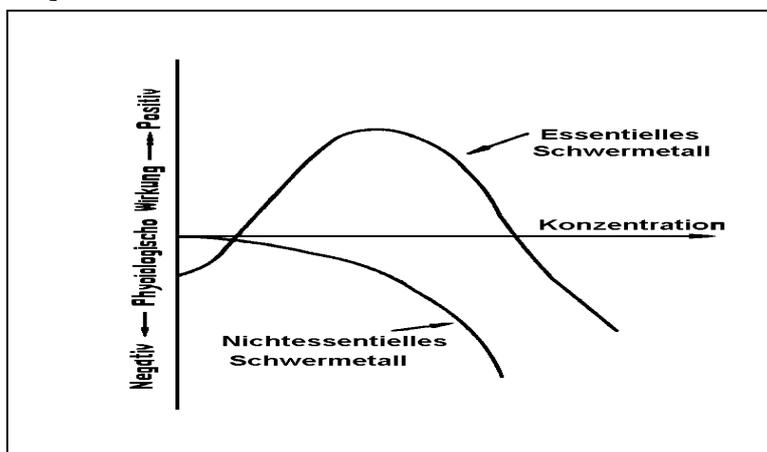


ABB. 1: PHYSIOLOGISCHE WIRKUNG VON SM IN ABHÄNGIGKEIT VON IHRER KONZENTRATION

Wie in Abbildung 1 zu entnehmen, zeigt der Bereich des Kurvenanstiegs eine Unterversorgung an essentiellen Elementen. Eine positive physiologische Wirkung der essentiellen Schwermetalle ist im Maximum des Verlaufs der Kurve zu erwarten. Bei höheren Konzentrationen, wo die Kurve abfällt, erscheint die Toxizität der essentiellen Schwermetalle. Für die nicht essentiellen Elementen wie z. B. Cadmium oder Blei ist schon im unteren Konzentrationsbereich eine gesundheitliche Gefährdung zu befürchten.

Trotz ihrer Toxizität haben die Menschen schon in der Antike Schwermetalle für Schmuck, Trinkgefäße, Waffen, Keramikglasuren etc. genutzt. Diese Nutzung ist mit der Industrialisierung sprunghaft angestiegen und erreicht heute allein für industrielle Zwecke eine außerordentliche Vielfalt (Tabelle 1).

**TAB. 1: SCHWERMETALLE UND IHRE ANWENDUNG**

<b>SM</b>	<b>Anwendung</b>
<b>Cadmium</b>	Pigmente(z.B. CDs), Korrosionsschutz, PVC-Stabilisatoren, Ni/Cd-Batterien
<b>Blei</b>	Autobatterien, Farbindustrie, Korrosionsschutz (z.B. Mennige), Antiklopfmittel (Bleitetraethyl)
<b>Nickel</b>	Edelstähle, Legierungen, Katalysatoren (z.B. in der Petrochemie), Pigmente, Ni/Cd-Batterien
<b>Quecksilber</b>	Chlor-Alkali-Elektrolyse, Fungizide, Zahnfüllungen, Thermometer, Sperrflüssigkeit

In der Natur kommen Schwermetalle in der Form von Mineralien, d.h. fest gebunden als Bestandteil vieler Gesteine vor. Luft, Wasser und Boden stehen jedoch untereinander in enger Verbindung, so daß zwischen ihnen im Rahmen von Verwitterungs-, Abbau-, Mineralisierungs-, Bindungs-, Immobilisierungs-, Umlagerungs-, und verschiedenen Transport-Prozessen ein ständiger Austausch von Stoffen stattfindet.

Dies gilt insbesondere auch für die Verteilung von Schwermetallen aus anthropogenen Quellen. So vermögen Böden gelöste Schwermetalle (etwa aus Abwässern) in sehr unterschiedlichen Maße zu binden und damit z.B. die Gefahr einer Grundwasserkontamination zu mindern. Eine Festlegung erfolgt vor allem durch Komplexbildung mit organischen Stoffen und durch Adsorption an Sesquioxide (Eisen-, Aluminium-, Manganoxide) und Tonminerale.

### 2.1.1 pH-Wert

In Bezug auf die Schwermetall-Löslichkeit und Schwermetall-Mobilität im Boden kommt dem pH-Wert eine überragende Bedeutung zu, weil er die Ausdehnung der variablen elektrischen Ladung der mineralischen Sorbenten einerseits, sowie über Protonierung bzw. Deprotonierung funktioneller Gruppen von organischen Substanzen andererseits beeinflusst. So kann ein Anstieg von nur einer pH-Einheit bereits zu einer beträchtlichen Zunahme der Adsorption oder Desorption führen [Gerth, J. 1985]. Der Einfluß des pH-Werts im Boden auf die Löslichkeit von Schwermetallen nimmt in der Reihenfolge  $Cd > Zn > Ni > Cu > Pb$  ab [Herms, U. und Brümmer, G. 1980; Blume H.-P. 1990]. Bei neutralem bis alkalischem pH-Wert findet nur eine geringe Schwermetall-Verlagerung statt, aber ein Absinken auf pH 6,5 führt bei Cd schon zu verstärkten Lösungsprozessen (Tabelle 2). Pb geht als recht schwer mobilisierbares Metall erst ab pH 4 in Lösung.

TAB. 2: pH-WERTE FÜR DIE EINSETZENDE MOBILISIERUNG VERSCHIEDENER METALLE IM BODEN

Schwermetalle	Cd	Zn	Ni	Co	Cu	As	Cr	Pb	Hg
pH-Werte	6,5	6-5,5	5,5	5,5	4,5	4,5-4	4,5-4	4	4

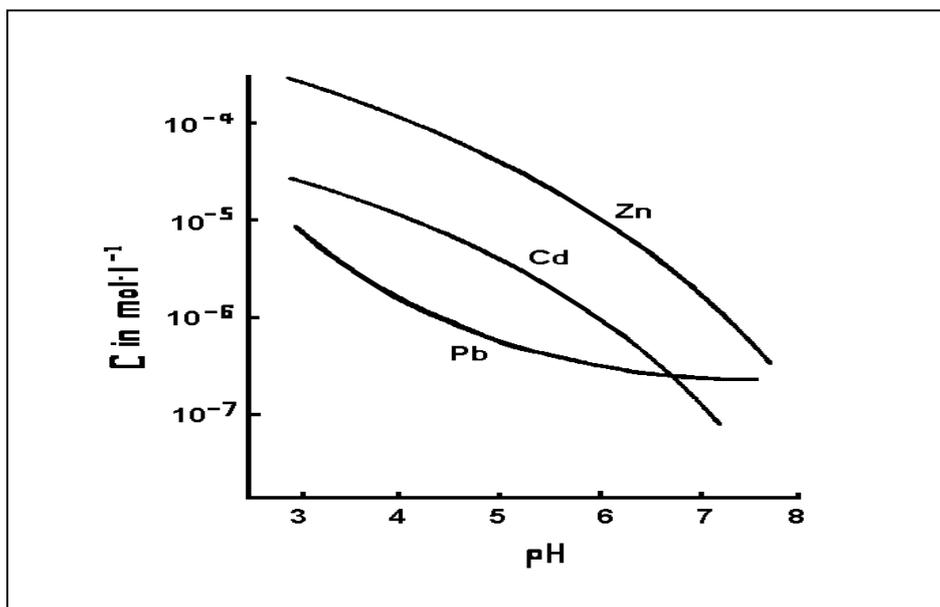
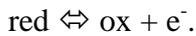


ABB. 2: LÖSLICHKEIT VON BLEI, CADMIUM UND ZINK IM BODEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM pH-WERT

### 2.1.2 Redoxpotential

Im Boden laufen zahlreiche Reduktion- und Oxidationsvorgänge ab, die aneinander gekoppelt sind (Redoxreaktion), d.h. es liegen nebeneinander viele einzelne Redox-Systeme vor:



Das Redoxpotential  $E$  kennzeichnet die Arbeit relativ zur Normal-Wasserstoff-Elektrode, die vom Redox-System bei Elektronenaufnahme bzw. -abgabe geleistet wird. Dieses Potential ist abhängig vom Standardpotential  $E^0$ , vom Verhältnis der Aktivitäten  $a_{\text{ox}}$  und  $a_{\text{red}}$  der oxidierten bzw. reduzierten Stufen und von der Anzahl  $n$  der an der Reaktion beteiligten Elektronen. Die quantitative Beziehung wird durch die Nernstsche Gleichung hergestellt:

$$E_H = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

( $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $F$  = Faradaykonstante)

Durch Einsetzen der Konstanten und Umrechnung auf dekadische Logarithmen läßt sich für eine Temperatur von 25 °C folgende Gleichung erhalten:

$$E_H = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Häufig binden Elemente in höheren Oxidationsstufen Sauerstoff an sich ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Die dann bei der Oxidation zusätzlich aus Wasser freigesetzten Protonen müssen ebenfalls berücksichtigt werden:



$$\begin{aligned} E_H &= E^0 + 59 \text{ mV} / 5 \lg a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+) / a(\text{Mn}^{2+}) \\ &= E^0 + 12 \text{ mV} \lg a(\text{MnO}_4^-) / \text{Mn}^{2+} - 100 \text{ mV} \cdot \text{pH} \end{aligned}$$

Wie aus der Gleichung ersichtlich, ist hier das Redoxpotential pH-abhängig und steigt mit sinkendem pH-Wert. Somit sind Redoxpotentiale nur bei gleichem pH-Wert miteinander vergleichbar.

Das Redoxpotential des Bodens ist das Gesamtpotential aller im Boden enthaltenen Redoxsysteme und ebenfalls stark pH-abhängig. Die Potentiale können zwischen -350 mV (stark reduzierende Verhältnisse) und + 800 mV (stark oxidierende Verhältnisse) variieren. Hohe Potentiale finden sich in gut belüfteten Böden. Es handelt sich um Böden ohne stagnierendes Grund- und Stauwasser.

Niedriges Potential finden sich in Stau- und Grundwasserböden, Überflutungsböden (Auen, Marschen) Anmooren und Mooren. In ihnen herrscht Sauerstoffmangel. Heterotrophe Mikroorganismen verwenden generell die im Boden vorhandene organische Substanz als Elektronendonator. Als Elektronenakzeptoren fungieren hier jedoch zumeist anorganische Verbindungen.

dungen hoher Oxidationstoffe (anstatt Sauerstoff im aeroben Milieu). Durch fakultative und obligate Anaerobier erfolgt z.B Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2$ ,  $\text{Mn(IV, III)}$  und  $\text{Fe(III)}$  zu  $\text{Mn(II)}$  und  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  zu  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_4$  (Tabelle 3).

Teils werden auch zersetzbare organische Substanzen zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ , Ethylen, niedermolekularen organischen Säuren (Essig-, Butter-, Milchsäure u.a.), Aminen und Mercaptanen abgebaut [Scheffer, F.; Schachtschabel, P. 1992; Schroeder, D. 1992].

**TAB. 3: EXPERIMENTELL ERMITTELTE  $E_h$  [mV] FÜR VERSCHIEDEN REDOXREAKTIONEN BEI  $\text{pH} = 7$**

Redoxreaktion	$E_h$ [mv]
Beginn der Nitrat-Reduktion	+ 450 – 550
Beginn der $\text{Mn}^{2+}$ - Bildung	+ 350 – 450
$\text{O}_2$ nicht mehr nachweisbar	+ 330
Nitrat nicht mehr nachweisbar	+ 220
Beginn der $\text{Fe}^{2+}$ - Bildung	+ 150
Beginn der $\text{SO}_4^{2-}$ Reduktion u. Sulfid-Bildung	- 50
Beginn der $\text{CH}_4$ – Bildung	- 120
$\text{SO}_4^{2-}$ nicht mehr nachweisbar	- 180

Von Bedeutung sind die Redoxverhältnisse unter anderem für den Nährstoffhaushalt, im besonderen für die Verfügbarkeit der Nährelemente mit mehreren Oxidationsstufen N, S, Fe, Mn, und Mo. S und Mo sind nur in der oxidierten, Fe und Mn nur in der reduzierten Form verfügbar, während N in beiden Formen (Ammonium und Nitrat) verfügbar ist [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992; Schroeder, D. 1992].

Jede Änderung des Redoxpotentials hat eine starke Auswirkung auf das Löslichkeitsverhalten von Schwermetallen. So kann bereits unter schwach bis mäßig reduzierenden Bedingungen eine reduktive Auflösung von Fe- und Mn-Oxiden eintreten, die abgesehen von ihrem intrinsischen Schwermetall-Gehalt über eine außerordentlich hohe Bindungskapazität für Schwermetalle verfügen. [Herms, U. 1982].

### 2.1.3 Adsorption und Komplexe der Schwermetalle

Bei der Adsorption von Schwermetallen an mineralische Komponenten sind zwei unterschiedlich starke Bindungstypen ausgeprägt:

Bei der unspezifischen Adsorption sind beliebige Schwermetalle-Komplexe über elektrostatische Bindungen an permanenten oder variablen Valenzen der Tonminerale bzw. Fe, Al- und Mn-Oxide und -Hydroxide adsorbiert.

Für die spezifische Adsorption ist eine chemische Bindung zum Schwermetall erforderlich (gegebenenfalls nach Hydrolyse bzw. Ligandendissoziation). Schwermetall-Komplexe werden an randständige OH-Gruppen bzw. an Bruchflächen von Tonmineralen oder an die Oberflächen der Metalloxide und Hydroxide angelagert. Die Bindungspositionen können in Abhängigkeit vom pH- Wert positiv, negativ oder neutral geladen sein [Gerth, J. 1985].

Organische Liganden gehen häufig mit Metall-Ionen über Komplexbildung feste Bindungen ein, wobei deren Stärke durch die Stabilitätskonstante des Komplexes definiert ist. So sind im Boden vorkommende Huminstoffe (siehe unten) wie die Tonminerale in der Lage, Kationen, Anionen und polare Moleküle zu binden und ihre Bindungskapazität ist erheblich höher als die der Tonminerale [Gerth, J. 1985; Brümmer, G. 1978a]. Hierbei sind lösliche und unlösliche organische Metallkomplexe zu unterscheiden, was für die Schwermetallmobilität von erheblicher Bedeutung ist. Lösliche organische Schwermetallkomplexe (häufig Chelatkomplexe mit Fulvosäuren, s.u.) führen zu starkem Schwermetalltransport bzw. -verlagerungen im Bodenprofil.

#### 2.1.4 Vorgänge beim Schadstoff-Transport im Boden

Verbreitung und Dauer einer Kontamination im Boden und im Grundwasser hängen von der Art und Menge der chemischen Schadstoffe sowie von geochemischen, physikalischen und biologischen Bedingungen und Prozessen ab.

TAB. 4: GEOCHEMISCHE, PHYSIKALISCHE UND BIOLOGISCHE VORGÄNGE IM BODEN

Geochemische Reaktionen	Biochemische Prozesse	Physikalische Prozesse
Lösung-Ausfällung	Organischer Abbau	Transport-Phänomene
Säure-Base-Hydrolyse	Zellsynthese	Advektion-Dispersion
Oxidation-Reduktion		Radioaktiver Zerfall
Komplexbildung		Gasbewegung
Adsorption-Desorption		

Suspendierte Schadstoffpartikel werden durch Filterung mechanisch im Boden gebunden. Gelöste Schadstoffe können zu mehr oder weniger großen Anteilen von den Bodenaustauschern (Tonminerale, Humussubstanzen, Sesquioxide) sorbiert oder nach Reaktionen mit bo-



## 2.2 Bodenorganismen

### 2.2.1 Allgemeines

Alle im Boden lebenden Organismen werden unter dem Begriff Edaphon (von griech. edaphon = Boden) zusammengefaßt. Bodenfauna und -flora machen zwischen 1% bis zu 10% (Trockengewicht) der organischen Bodenbestandteile aus [Schroeder, D. 1992].

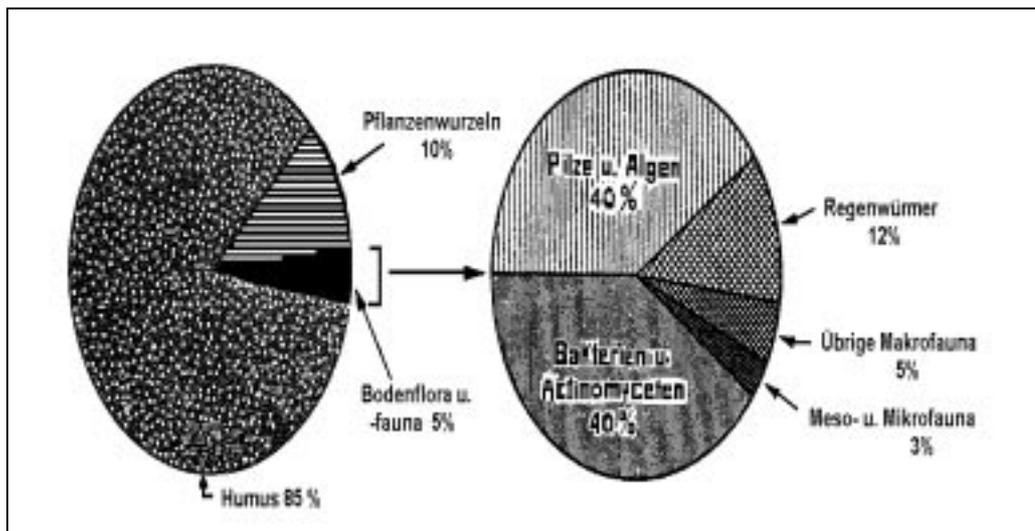


ABB. 3: DIE ZUSAMMENSETZUNG DER ORGANISCHEN SUBSTANZEN EINES GRÜNLANDBODENS

Diese Bodenflora und -fauna besteht aus Pilzen, und Algen, Bakterien, und Actinomyceten (je 40%), Regenwürmern 12%, übrige Makrofauna 5% und Meso- u. Mikrofauna 3% [Schrder, D. 1992].

### 2.2.2 Bodenfauna

Die Bodentiere werden nach ihrer Größe grob in drei Gruppen eingeteilt:

Zur Mikrofauna zählen Protozoen, wie z.B. Geißeltierchen (Flagellaten), Wimperntierchen (Ciliaten) und Amöben (Rhizopoden). Die Protozoen leben in den wassergefüllten Poren und in den Wasserfilmen, die die festen Bodenpartikel umgeben. Ihre Nahrung besteht aus Bakterien, zum Teil auch Pilzen, Algen und pflanzlichem Material [Alexander, M. 1977].

Die Mesofauna erreicht eine Größe bis zu 1 cm. Zu dieser Gruppe zählen kleine Nematoden (Fadenwürmer), Acari (Milben) und Collembolen (Springschwänze). Sie ernähren sich überwiegend von Bakterien, Pilzen und Pflanzenresten.

Alle anderen Tiere, die größer sind als 1 cm, gehören zur Makrofauna, z.B. Schnecken, Regenwürmer, Spinnentiere und Insekten. Vor allem die Regenwürmer haben durch ihre Ernährungsweise und Wühltätigkeit einen großen Einfluß auf die Durchlüftung und die Wasserfüh-

rung eines Bodens. Ihr Eingraben und sich Ernähren von Pflanzenresten fördert deren Mineralisierung und Humifizierung [Schroeder, D. 1992].

### 2.2.3 Bodenflora

Etwa 80% des Edaphons besteht aus Bodenflora, dazu gehören alle Bakterien, Actinomyceten, Pilze, Algen sowie die Flechten [Schroeder, D. 1992]. Diese Bodenmikroorganismen sind wichtig für den Ab- und Umbau der organischen Substanz. Als Saprophyten (von griech. sapos = verfault) zersetzen sie abgestorbenes pflanzliches und tierisches Material. Sie scheiden Enzyme aus, welche die Makromoleküle toten Gewebes in kleine Moleküle spalten, so daß diese die Zellwände der Mikroben passieren können. Die aufgenommenen Stoffe dienen zum Aufbau zelleigener Substanz und für den Energiestoffwechsel. Mikroorganismen spielen bei der Bodenentstehung eine wichtige Rolle. Durch die Freisetzung von CO<sub>2</sub> und verschiedenen organischen Säuren, zum Teil aber auch anorganischer Säuren (z. B. Entstehung von Schwefelsäure durch Sulfidoxidation oder Entstehung von Salpetersäure durch Nitrifikation) wird Gestein angegriffen und Nährstoffe werden verfügbar [Müller, G. 1965]. Vor allem soll hier die wichtige Rolle der Algen hervorgehoben werden, weil sie auf mineralischem Untergrund die erste organische Substanz als Grundlage für die anderen Organismen bilden [Kas, V. 1966]. Mikroorganismen haben im Boden nur eingeschränkte Verbreitungsmöglichkeiten, 90% leben in den obersten 50 cm eines Bodens [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992]. Näher auf die Rolle der Bakterien, Actinomyceten und Pilze wird in Zusammenhang mit dem Abbau der organischen Substanzen im Boden eingegangen.

### 2.2.4 Bakterien

Die Bakterien haben stets die größte Individuenzahl im Boden. Literaturangaben bewegen sich zwischen 10<sup>5</sup> und 10<sup>8</sup> Keime pro Gramm Boden [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992; Campbel, R. 1980 und Alexander, M. 1977]. Trotzdem nehmen sie weniger als 50 % der gesamten mikrobiologischen Zellmasse ein, denn sie sind viel kleiner als Pilze (um 1 µm breit und 5 µm lang bei Stäbchen-Bakterien gegenüber 5 µm im Durchmesser und bis zu mehreren Metern Länge bei Pilzhyphen) [Schlegel, H. G. 1985]. 95 % aller Bakterien leben in den obersten 30 cm eines Bodens. Bakterien bevorzugen pH-Werte um den Neutralpunkt, unter pH=5 hören die meisten von ihnen auf zu wachsen [Gary, T. R. G. und Williams, S. T. 1971]. Bakterien spielen wie die anderen Mikroorganismen auch eine entscheidende Rolle in den Kreisläufen des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Phosphors, und Schwefels [Schlegel, H. G. 1985]. Stickstoff im Boden befindet sich zu über 95 % in organischer Bindung, und zwar vor allem

in Proteinen, Nucleinsäuren und Huminstoffen [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992]. Durch den Abbau der organischen Substanz wird der als Biomasse gebundene Stickstoff wieder mineralisiert und als Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) freigesetzt. Dieses wird entweder von Organismen aufgenommen und erneut in organischer Bindung festgelegt ( $\text{NH}_4^+$ -Assimilierung), oder es wird von nitrifizierenden Bakterien zu Nitrit und weiter zu Nitrat oxidiert [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992; Fritsche, W. 1990].

### 2.2.5 Actinomyceten

Die Actinomyceten sind ebenfalls Bakterien. Sie bilden jedoch ein Mycel aus verzweigten Filamenten ähnlich dem der Pilze, wenn auch dünner [Schlegel, H. G. 1985]. Als saprophytische Organismen bauen sie unter anderem Cellulose, Chitin und andere schwer zersetzbare Naturstoffe ab [Schlegel, H. G. 1985]. Actinomyceten bevorzugen einen pH-Wert um den Neutralpunkt mit dem Optimum bei pH= 6,5 bis 8. Sie wachsen langsam, erscheinen erst, wenn die leicht abbaubaren Stoffe verbraucht sind und leben dann auf dem abbauresistenteren Material [Schlegel, H. G. 1985].

### 2.2.6 Pilze

Die Pilze haben aufgrund ihrer Größe den höchsten Biomasse-Anteil an der Bodenflora. Zahlenangaben für koloniebildende Einheiten liegen zwischen  $6 \cdot 10^3$  und  $6 \cdot 10^6$  pro Gramm Boden [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992; Campbell, R. 1980; Alexander, M. 1977]. Sie sind Eukaryonten und bilden einen weit verzweigten Vegetationskörper aus Hyphen (gegliederte Pilzfäden) oder Filamenten mit einem Durchmesser zwischen 3 und 50  $\mu\text{m}$  und eine Länge bis zu 100 Meter. Pilze leben aerob und sind am verbreitetsten in sauren Böden mit viel organischer Substanz und ausreichend Stickstoff [Schlegel, H. G. 1985].

Die Pilze werden nach den Formen und Mechanismen ihrer Fortpflanzung klassifiziert. Für diese Arbeit ist die Gattung Basidiomyceten von Bedeutung, weil sie vor allem für den Celluloseabbau (Braunfäule) und den Ligninabbau (Weißfäule) bei Holz eine entscheidende Rolle spielen [Schlegel, H. G. 1985; Gisi et al., 1990].

## 2.3 Umwandlung organischer Ausgangsstoffe

### 2.3.1 Allgemeines

Den weitaus größten Teil der organischen Masse des Bodens, als Humus oder oftmals schlicht als organische Substanz bezeichnet, bilden alle in und auf dem Boden befindlichen abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe und deren Umwandlungsprodukte, solange diese

noch nicht vollständig mineralisiert sind [Gisi et al., 1990; Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992]. Unterschieden wird zwischen Streustoffen und Huminstoffen. Erstere sind nicht oder nur schwach umgewandelte Ausgangsstoffe mit größtenteils noch sichtbaren Gewebestrukturen. Huminstoffe sind stärker umgeformte, dunkle hochmolekulare Stoffe. Zu den noch nicht umgewandelten organischen Verbindungen gehören:

- Kohlenhydrate: Zucker und Stärke als Zellinhaltsstoffe sowie Pektin, Hemicellulose und Cellulose als Zellwandbestandteile
- Lignin als Zellwandbestandteil
- N-haltige Verbindungen wie Proteine (Eiweißbausteine und -bruchstücke) sowie Nucleinsäuren hauptsächlich als Zellinhaltsstoffe
- Fette, Wachse, Harze, Gerb- und Farbstoffe

Sie stammen überwiegend aus Pflanzen und sind in diesen in unterschiedlichen Mengen enthalten (Tabelle 6).

TAB. 6: HÄUFIGE ZUSAMMENSETZUNG VON PFLANZLICHEM MATERIAL IN %

Pflanzenart	Cellulose	Lignin	Hemicellulose	Zucker, Stärke	N-haltige Verbindungen	Harze, Fette, Wachse
<b>Nadelhölzer</b>						
Holz	44	30	15	1,5	1,8	7,7
Zuwachs	44	18	9	16	4,0	5,8
<b>Laubhölzer</b>	47	20	24	0,8	2,5	1,8
Holz	37	12	14	23	6,4	2,8
Zuwachs	33	22	18		1,6	1,3
Wurzelholz	19	33	10	>3	5,4	3,1
<b>Gräser</b>						
Sprosse		31	50	50	8,7	2,7
Wurzeln	28	18	27	27	7,5	8,5
<b>Getreide</b>	39	19	17	19	2	2

### 2.3.2 Abbau der organischen Substanzen durch Mikroorganismen

Die Bodenflora baut in den Boden gelangende organische Verbindungen ab und um, und die Reaktionsprodukte dieser Umsetzungen können einen entscheidenden Einfluß auf das Verhalten von Schwermetallen haben. Deshalb ist es notwendig, näher auf den Abbau von Naturstoffen einzugehen und exemplarisch darzustellen, welche Organismen die Stoffe abbauen und welche Produkte dabei entstehen.

Die Substanzen unterscheiden sich in ihrer Abbaubarkeit. Zuerst werden die einfachen Zucker, Aminosäuren und Carbonsäuren verwertet, dann folgt der Abbau von Proteinen und Stärke, anschließend von Hemicellulosen. Cellulose und vor allem Lignin sind sehr resistente Verbindungen. Ein Jahr, nachdem sie in den Boden gelangt sind, sind von der Ausgangsmenge noch 25 bis 35% Cellulose bzw. 50 bis 85% Lignin vorhanden [Gisi et al. 1990]. Ebenfalls schwer abbaubar sind Wachse, Harze und Gerbstoffe. Abbildung 4 zeigt die Veränderung der Absolutmenge relativ zum Beginn an Lignin, Cellulose und Hemicellulose beim Abbau von Blattstreu [Alexander, M. 1977].

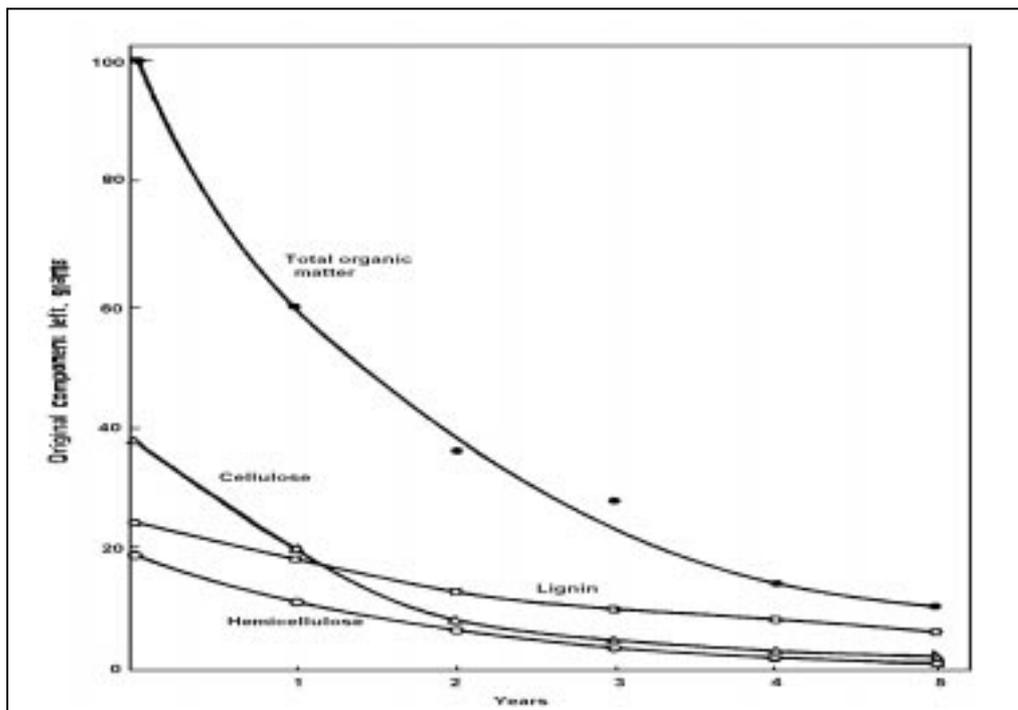


ABB. 4: ABBAU VON BLATTSTREU

Generell wird abgestorbenes Material um so schneller zersetzt, je kleiner das Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis (C:N) der Substanzen ist [Schroeder, D. 1992; und Alexander, M. 1977]. Das führt dann im Laufe des Abbaus zu einem immer größer werdenden C:N-Verhältnis, d.h. zu einer relativen Anreicherung schwerer abbaubarer Stoffe.

Die Abbauintensität ist außerdem abhängig von Standortfaktoren wie Feuchtigkeit, Durchlüftung, pH-Wert und Temperatur [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992; Schroeder, D. 1992; Mückenhausen, E. 1982].

### 2.3.3 Abbau von Proteinen

Praktisch alle heterotrophen Mikroorganismen besitzen die Fähigkeit, Proteine in Aminosäuren zu spalten und diese als Stickstoffquelle zu erschließen [Gisi et al., 1990]. Die Aminosäu-

ren können direkt in die Zelle aufgenommen und entweder zur Synthese zelleigener Proteine verwendet oder als Energie- und N-Quelle abgebaut werden. Ammonium wird entweder ebenfalls als N-Quelle assimiliert, oder es dient den Ammoniumoxidierern als Energielieferant (Oxidation zu Nitrit und Nitrat).

### 2.3.4 Abbau von Cellulose

Cellulose bildet als Gerüstsubstanz den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände und ist das am häufigsten vorkommende Kohlenhydrat überhaupt. Es besteht aus  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Glucosemolekülen. Diese Glucoseketten aggregieren zu Mikrofibrillen, wobei sie streckenweise so regelmäßig angeordnet sind, daß sich kristalline Bezirke bilden. Unter aeroben Bedingungen wird Cellulose von Pilzen, Myxobakterien und Eubakterien abgebaut, wobei durch Enzymeinwirkung (verschiedene Cellulasen) die Bindungen zwischen den Glucoseeinheiten gelöst werden [Schlegel, H. G. 1985; Weide, H. und Aurich, H. 1979; Beyer, H. und Walter, W. 1984] (Abbildung 5).

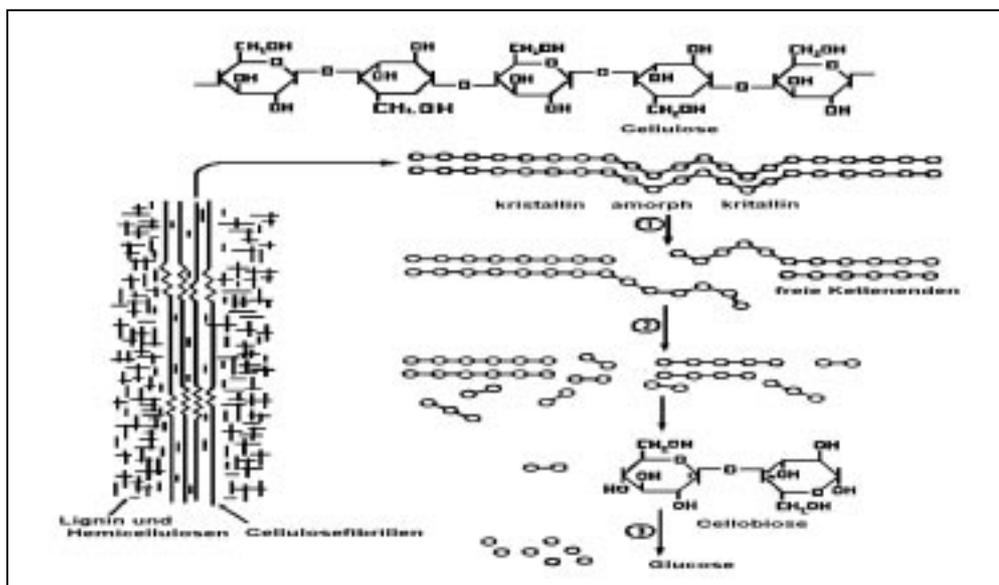


ABB. 5: CELLULOSE - STRUKTUR UND ABBAU

### 2.3.5 Abbau von Stärke

Stärke, die in den Zellen im Form von kleinen Körnern gespeichert wird, ist das vorherrschende Reservepolysaccharid in Pflanzen. Sie besteht aus zwei Glucanen: wasserlöslicher Amylose (~ 20%) mit (im Gegensatz zur Cellulose)  $\alpha$ -1,4-verknüpften Glucosebausteinen und Amylopektin (~ 80%), bei dem Glucoseketten ebenfalls durch  $\alpha$ -1,4-Bindungen verknüpft und zusätzlich durch  $\alpha$ -1,6-Bindungen verzweigt sind. Amylasen spalten Stärke in größere oder kleinere Bruchstücke [Fritsche, W. 1990]. Unter den aeroben Bakterien sind

Bacillus- und Pseudomonas-Arten gute Stärkeabbauer, ebenso die Actinomycetengattung Streptomyces. Bei den Pilzen sind es die Schimmelpilze wie Aspergillus und Penicillium. [Gisi et al., 1990].

### 2.3.6 Abbau von Hemicellulosen

Nach der Cellulose sind Hemicellulosen das mengenmäßig am weitesten verbreitete Kohlenhydrat in der Natur. Sie bestehen aus einem Gemisch verschiedener Polysaccharide, entweder aus Pentosen (Xylan) oder Hexosen (Gluc- und Galaktomannane) sowie deren Uronsäuren. Hemicellulosen werden von einer viel größeren Anzahl von Mikroorganismen abgebaut als Cellulose und dabei in ihre monomeren Bausteine zerlegt [Alexander, M. 1977; Fritsche, W. 1990; Gisi et al., 1990]. Welche Organismen die in den Boden eingebrachten Hemicellulosen abbauen, ist von den Milieufaktoren abhängig. Im sauren Boden dominieren Pilze, im neutralen bis alkalischen Boden Bakterien (Bacilli, Sporocytophaga).

## 2.4 Lignin

### 2.4.1 Aufbau einer Holzfaser

In einer Holzfaser liegen eine Vielzahl Zellen eng aneinander, deren Zellwände wiederum bestehen aus mehreren, unterschiedlich strukturierten Schichten, die verschiedene Aufgaben übernehmen, z.B. Mittellamelle und Primärwand.

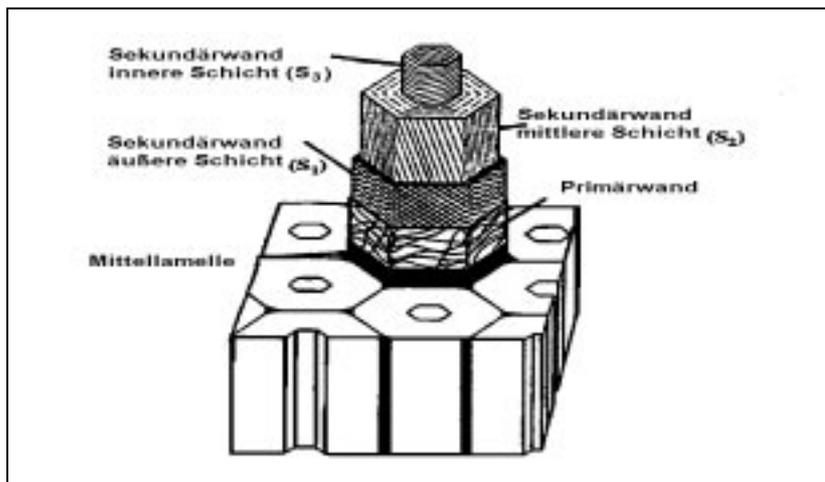


ABB. 6: STRUKTURELLER AUFBAU VON HOLZ

Lignin ist im Pflanzenreich weit verbreitet und stellt vor allem unter den höheren Pflanzen einen Hauptbestandteil der Holzfaser dar. Der Großteil des Lignins befindet sich in der verhältnismäßig starken Sekundärwand 2, während die höchste Lignin-Konzentration in der

Mittellamelle zu finden ist, und dort eine Versteifung des Pflanzengewebes verursacht [Scho-binger, U. 1958; Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992].

### 2.4.2 Struktur von Lignin

Lignin besteht aus aromatischen Komponenten vom Typ des Phenylpropan. Es ist nach der Cellulose der mengenmäßig bedeutendste Bestandteil der Pflanzen (im Holz bis zu 30%) [Scheiblich, R. und Stenzenberger, H. D. 1985; Schlegel, H. G. 1985; Nuhn, P. 1990]. Es gibt drei Grundbausteine des Lignins (Abbildung 7):

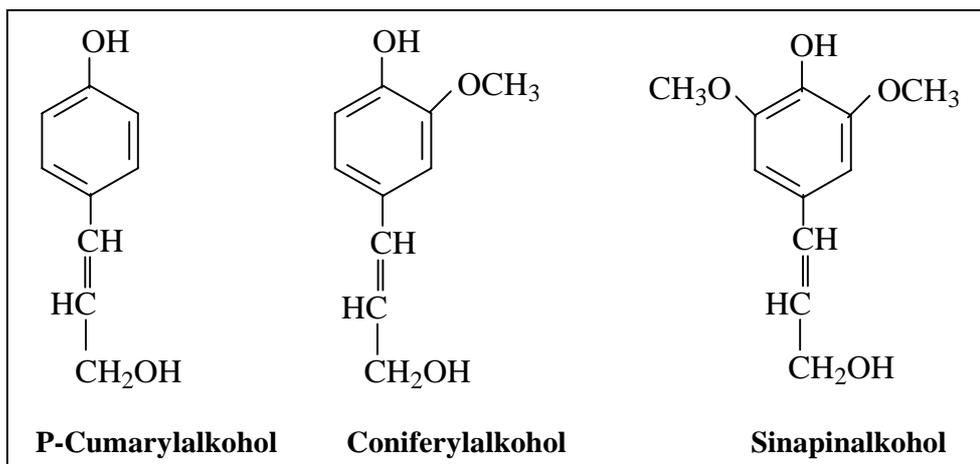


ABB. 7: BAUSTEINE VON LIGNIN

Diese drei Grundsteine des Lignins sind am Aufbau der verschiedenen Pflanzenklassen in unterschiedlichem Maße vertreten (Tabelle 7).

TAB. 7: DER ANTEIL DER GRUNDBAUSTEINE DES LIGNINS IN VERSCHIEDENEN PFLANZENKLASSEN

Pflanzenart	P-Cumarylalkohol	Coniferylalkohol	Sinapinalkohol	Ligningehalt%
Nadelhölzer	14	80	6	28-30
Laubhölzer	4	53	43	20-22
Gräser	30	50	20	14-19

Die monomeren Bausteine können durch sehr unterschiedliche Bindungen vielfältig miteinander verknüpft sein. Es dominieren die schwerabbaufähigen Arylether- und C-C-Bindungen (Abbildung 8).

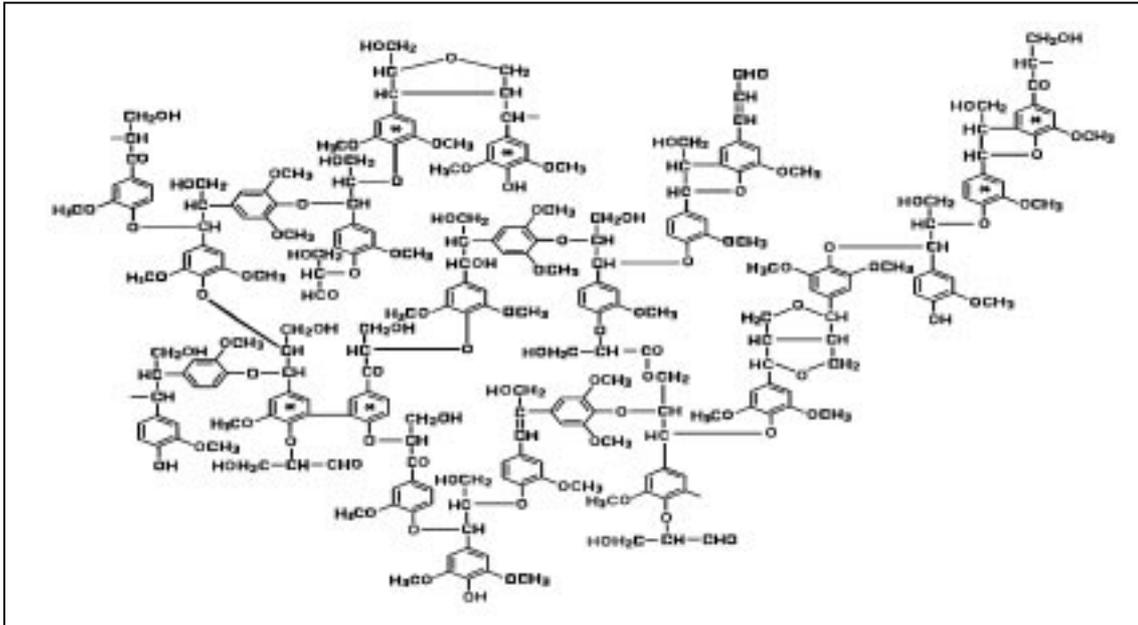


ABB. 8: KONSTITUTIONSCHEMA VON KONIFEREN-LIGNIN

### 2.4.3 Abbau von Lignin

Durch die Größe des Ligninmoleküls mit seiner komplexen Struktur und insbesondere seiner großen Vielfalt an Bindungsarten ist der Abbau erschwert. Folglich wird unter den pflanzlichen Massenprodukten Lignin biologisch am langsamsten abgebaut und zählt damit zur Hauptquelle für die Bildung von Huminstoffen. Die wichtigste Rolle beim Abbau von Lignin spielen Pilze [Alexander, M. 1977, Schlegel, H. G. 1985, Dastan, H. 1985 und Gisi et al., 1990]. Es gibt drei holzerstörende Pilzgruppen:

Weißfäulepilze (white-rot fungi) zählen zu den Basidiomyceten und sind in der Lage, alle drei Hauptkomponenten von Holz (Lignin, Cellulose und Hemicellulose) mit unterschiedlicher Zersetzungsrate, aber schließlich vollständig abzubauen. Wie ihr Name sagt, hinterlassen sie beim Abbau von Holz eine weiße Masse. Zu dieser Gruppe gehören der Schmetterlingsporling (*Polystictus versicolor*) und die Schichtpilze (z.B. *Stereum hirsutum*). Desweiteren zählen *Pleurotus osteratus*, *Polyporus versicolor*, *Phenarochaete chrysosporium* zu der Gruppe der Weißfäulepilze.

Braunfäulepilze (brown-rot fungi), ebenfalls Basidiomyceten, zersetzen hauptsächlich die Kohlenhydratkomponenten und wandeln das Holz in eine rotbraune Masse um. Lignin wird nur teilweise angegriffen und umgewandelt. Es erfolgt jedoch keine vollständige Ligninzerstörung. Zu dieser Gruppe gehören *Poria cocos* und *Formitopsis pinicola*.

Weichfäulepilze (soft-rot fungi) zersetzen je nach ihrer Art Lignin und die Kohlenhydratkomponenten in unterschiedlicher Geschwindigkeit. Zu dieser Gruppe zählen Ascomyceten und

verschiedene Fungi imperfecti. Sie entwickeln ihre maximalen ligninolytische Aktivitäten bei stark feuchten Bedingungen und vermögen das Lignin fast vollständig abzubauen. Weiter besitzen bestimmte Bakterien, wenn auch selten, die Fähigkeit, Lignin in unterschiedlichem Ausmaß zu zersetzen [Schlegel, H.G. 1985].

Es wurde eine Vielzahl der Abbauprodukte von Lignin gefunden, sowohl monomere als auch dimere, von denen exemplarisch einige in Abbildung 9 aufgeführt sind [Scheiblich, R. und Stenzenberger, H. D. 1985; Frimmel, F. H. und Abbt-Braun, G. 1993].

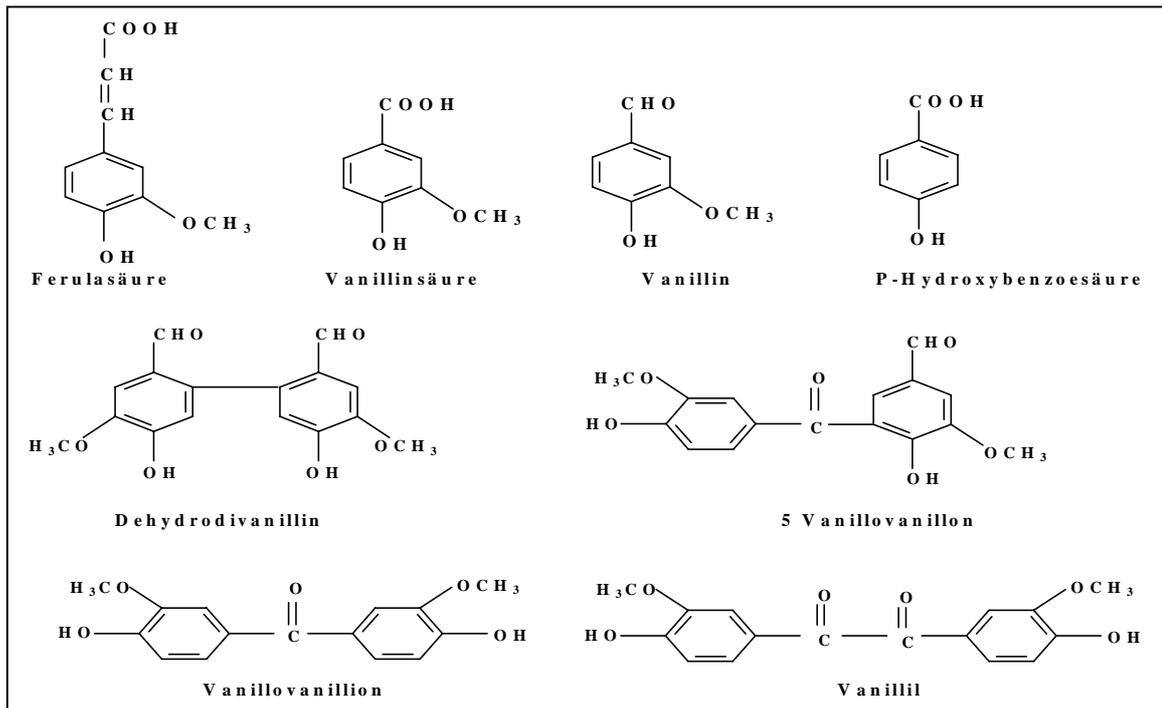


ABB. 9: BEISPIELE FÜR ABBAUPRODUKTE VON KONIFEREN-LIGNIN

#### 2.4.4 Mechanismus des Ligninabbaus

Aufgrund der Molekülgröße des Lignins und seiner komplizierten Struktur sowie einer großen Vielfalt der Bindungsarten wird nicht nur die Zersetzung erschwert, sondern auch der Abbaumechanismus.

Die Arbeiten von Crawford, R. L. [1981] und Crestini, C. et al. [1996] zeigen, daß zuerst eine Depolymerisierung des Ligninmoleküls unter Freisetzung von monomeren und dimeren Ligninfragmenten stattfindet. Dann erfolgt in weiteren Reaktionsschritten die Demethylierung, Hydroxylierung der aromatischen Ringe sowie Ringspaltung und anschließend Metabolismus der Aliphaten.

Bei der Depolymerisierung wird den Phenoloxidasen eine wichtige Rolle zugeschrieben, insbesondere der Laccase und der Peroxidase. Monomere Ligninfragmente können mit Hilfe von Enzymen bzw. Enzymsystemen bis zu aliphatischen Bestandteilen gespalten werden. Im ein-

zelen erfolgen: 1) Abbau der C<sub>3</sub>-Seitenkette 2) Demethylierung 3) Hydroxylierung 4) Ringspaltung 5) Metabolismus

Die Demethylierung von Aromaten kann durch Phenoloxidasen und durch o-Demethylase vollzogen werden. Eine vorhandene Seitenkette kann durch Oxidation zur Carboxylgruppe abgebaut werden. Durch Monooxygenasen erfolgt eine Hydroxylierung (meist in ortho-Stellung). An den so entstandenen aromatischen Dihydroxyverbindungen wird der Ring durch Dioxigenasen zwischen den beiden benachbarten OH-Gruppen (ortho-Spaltung) geöffnet. Bei der ortho-Spaltung erfolgt ein Abbau bis zum Succinat und Acetyl-Coenzym A, welche im zentralen Stoffwechsel weiter metabolisiert werden können [Weide H., Aurich H. 1979; Dastan H.1985; Crawford R.L. 1981].

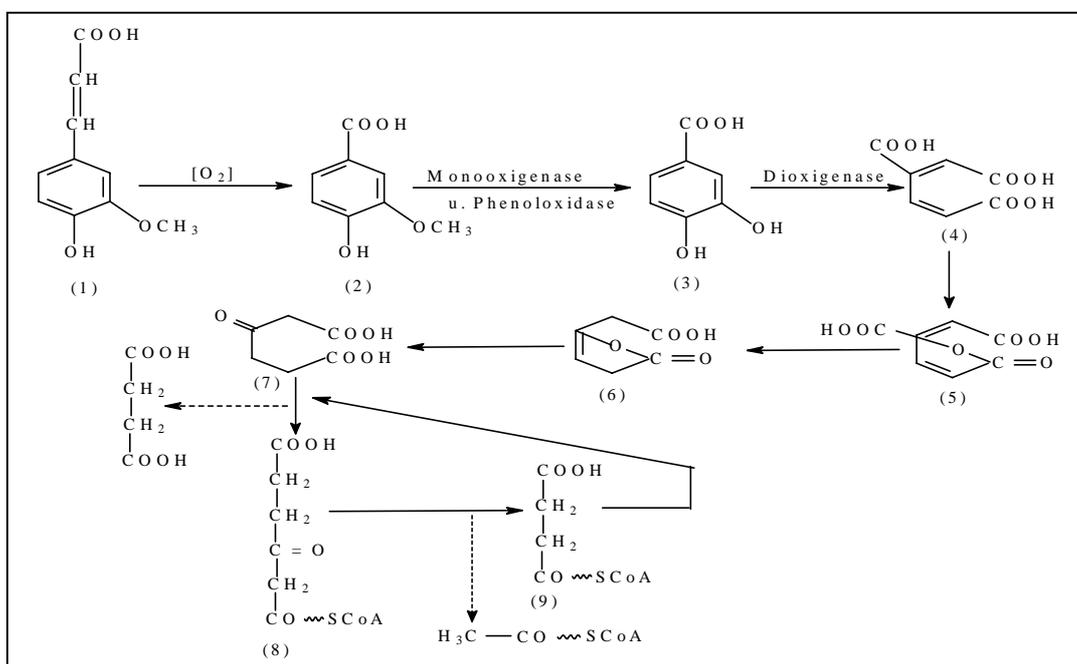


ABB. 10: MÖGLICHER ABBAUWEG VON MONOMEREN LIGNINMOLEKÜLEN

## 2.5 Huminstoffe

### 2.5.1 Allgemeines

Berzelius hat schon 1839 Huminstoffe als chemische Substanz erwähnt. Sie sind dunkel gefärbte amorphe, hochpolymere organische Verbindungen und entstehen im Boden durch Umbau (Humifizierung) aus teilweise abgebauter organischer Materie (Abbildung 11). Durch ihre relativ starke Resistenz gegen den weiteren mikrobiellen Abbau kommt es zu einer Anreicherung im Boden, was den Oberboden je nach Standort mehr oder weniger stark anfärbt [Frimmel, F. H. und Christman 1988].

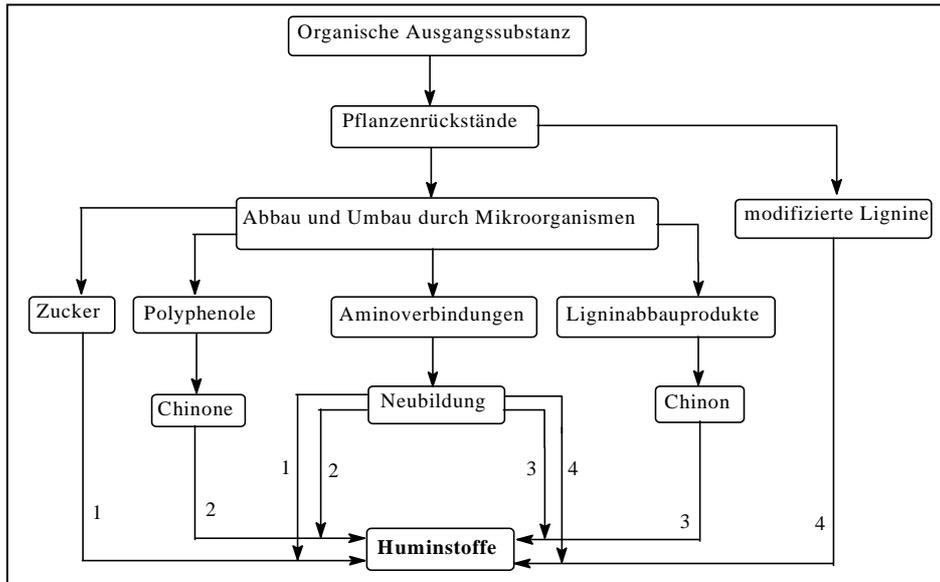


ABB. 11: MÖGLICHE WEGE (1, 2, 3, 4) DER HUMINSTOFFBILDUNG

### 2.5.2 Bauelemente der Huminstoffe

Viele Autoren haben versucht, die Bauelemente bzw. die funktionellen Gruppen der Huminstoffe zu bestimmen. Besonderes Interesse findet dabei die Bestimmung der Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen, weil diese Gruppen für die Säureeigenschaften der Huminstoffe verantwortlich sind und zu Bindung von Metallionen fähig sind.

Die Huminstoffe bestehen aus einfachen und kondensierten, iso- und heterocyclischen Fünf- und Sechs-Ringen. Durch Verknüpfung dieser Kerne mit verschiedenen Seitengruppen über unterschiedliche Brücken entstehen zahlreiche sehr hochmolekulare und nicht genau charakterisierbare Huminstoffe [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1992]. In Abbildung 12 sind die funktionellen Gruppen und die wichtigsten Bauelemente der Huminstoffe dargestellt

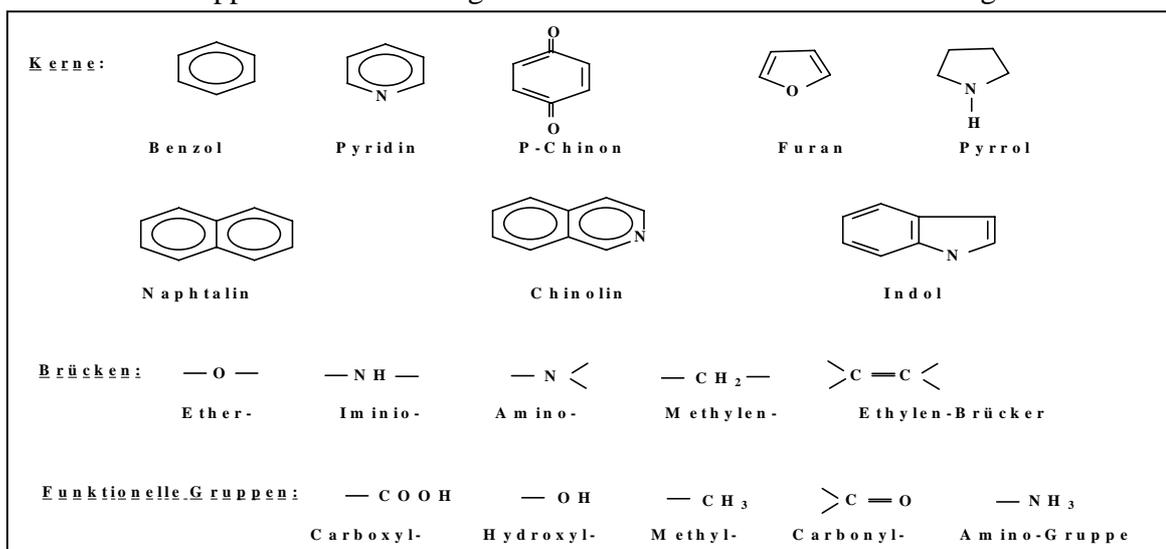


ABB. 12: DIE WICHTIGSTEN BAUELEMENTE DER HUMINSTOFFE

Diese und viele andere Bauelemente können in mannigfaltiger Weise mit beliebigem Grad der Polymerisation zusammentreten. Dadurch läßt sich keine definierte Struktur, sondern lediglich ein Strukturmodell angeben. Eine Strukturaufklärung der Huminstoffe im Sinne der Strukturbestimmung von Polysacchariden oder Peptiden ist jedoch nicht möglich, weil Huminstoffe als Polydisperse Substanzgruppen zu betrachten sind [Abbt- Braun, G.; et al. 1990].

### 2.5.3 Einteilung der Huminstoffe

Dennoch können die Huminstoffe durch verschiedene Lösungsmittel und Fällungsreaktionen in Stoffgruppen getrennt werden, die sich in C-Gehalt, Molekulargewicht und Eigenschaften unterscheiden, wobei diese einzelnen Stoffgruppen in sich auch nicht homogen zusammengesetzt sind:

Humine sind die in kalter Natronlauge unlöslichen Anteile der Huminstoffe.

Huminsäuren werden aus dem Boden durch Extraktion mit 0,5 M Natronlauge gewonnen und können durch starke Säuren wieder ausgefällt werden. Der Säurecharakter der Huminsäuren und damit auch die Fähigkeit zum Kationenaustausch beruht wie bei den Fulvosäuren vorwiegend auf der Gegenwart von Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen, die Anzahl dieser sorbierenden Gruppen ist jedoch geringer. Die Huminsäuren werden noch weiter nach ihrer Löslichkeit, Fällbarkeit und Farbe unterteilt.

Fulvosäuren sind in kalter Natronlauge löslich und nicht mit Säure fällbar. Sie unterscheiden sich von den Huminsäuren vor allem durch ihr niedriges Molekulargewicht sowie durch ihren höheren Anteil an Carboxylgruppen. Weiterhin besitzen sie reduzierende und komplexbildende Eigenschaften.

### 2.5.4 Säurebildung durch unvollständige Oxidation

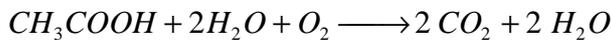
Von vollständiger Oxidation spricht man, wenn die organischen Substanzen durch den Atmungsstoffwechsel aerober Mikroorganismen zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden. Von unvollständiger Oxidation dagegen spricht man, wenn nur teilweise oxidierte organische Verbindungen als Stoffwechselprodukte ausgeschieden werden. Zu diesen zählen Acetat, Gluconat, Fumarat, Citrat, Lactat sowie diverse Ketosäuren [Schlegel, H. P. 1985].

Im Boden, dem natürlichen Standort der Pilze, erfolgt niemals eine merkliche Ausscheidung von Intermediärprodukten, denn Pilze gewinnen hier stets durch vollständige Oxidation und Assimilation des Substrats ein Maximum an Energie und Zellsubstanz. Im Labor jedoch kann es unter bestimmten Bedingungen (Überangebot von Kohlenhydraten, Entzug von Spuren-

elementen) zu einer Fehlregulation des Stoffwechsels kommen, und bestimmte, oben genannte Säuren können so durch Pilze ausgeschieden werden [Schlegel, H. P. 1985].

### 2.5.5 Citronensäure-Zyklus

Der Citronensäure-Zyklus dient zur Oxidation von Acetat zu Kohlendioxid unter Abspaltung von Wasser. Neben der Funktion der terminalen Oxidation der Nahrungsstoffe hat dieser Zyklus auch die Funktion, zahlreiche Vorstufen für die Biosynthese wie 2-Oxoglutarinsäure, Oxalacetat und Bernsteinsäure zur Verfügung zu stellen. Dieser Zyklus findet unter streng aeroben Bedingungen statt. Mit Hilfe von 8 Enzymen wird das Citrat (bzw. seine Nachfolgeprodukte) so verwandelt, daß dabei in der Bilanz das Acetat total oxidiert ist und Citrat sich wieder zurückgebildet hat. Die Bruttoreaktionsgleichung lautet:



Das Acetyl-Coenzym A reagiert mit Oxalsäure unter Bildung von Citronensäure, die unter Wasserabspaltung in die cis-Aconitsäure übergeht. Es erfolgt eine Dehydrierung zu Oxalbernsteinsäure, woraus sich unter Abspaltung von Kohlendioxid 2-Oxoglutarinsäure bildet. Aus dieser entsteht unter dehydrierender Decarboxylierung über das Succinyl-Coenzym A die Bernsteinsäure. Ihre Dehydrierung führt zur Fumarsäure, aus der sich unter Anlagerung von Wasser die L-Äpfelsäure bildet.

Diese wird dann zur Oxalessigsäure dehydriert, womit der Kreis geschlossen ist. Es finden im Citronensäure-Zyklus vier Dehydrierungen statt. Der übertragene Wasserstoff wird in der Atmungskette zu Wasser umgewandelt und die freiwerdende Energie im ATP gespeichert.

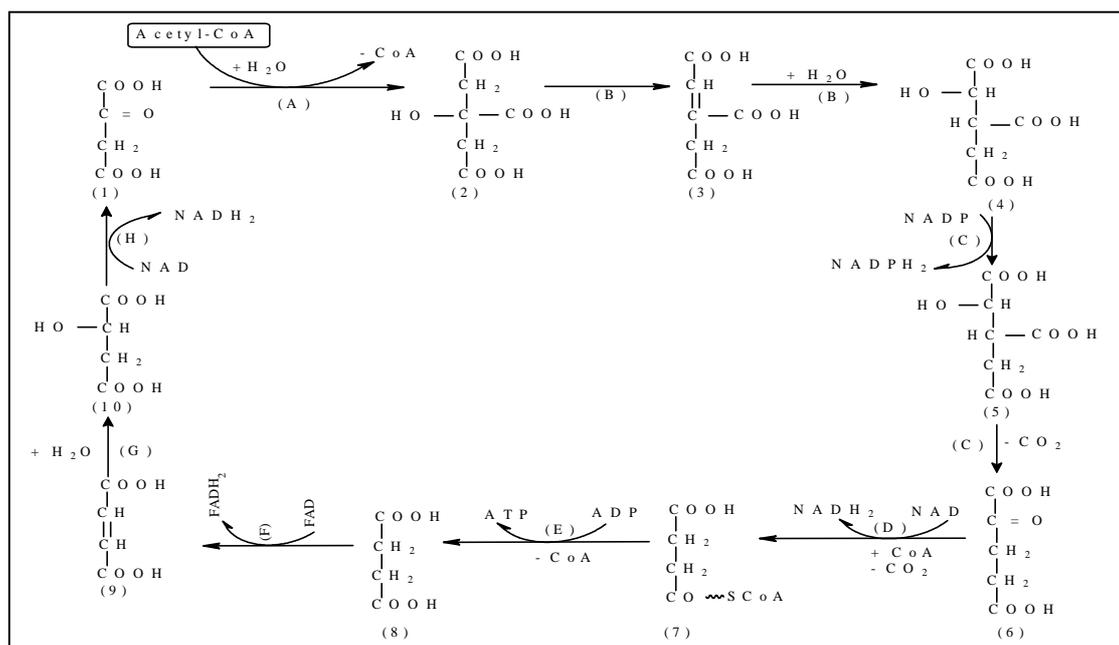


ABB. 13: CITRONENSÄURE-ZYKLIS

Oxalacetat; (2) Citrat; (3) cis-Aconitat; (4) isocitrat; (5) Oxalsuccinat; (6) 2-Oxoglutarat;  
 (7) Succinyl-Coenzym A; (8) Succinat; (9) Fumarat; (10) L-Malat  
 (A) Citrat-synthase; (B) Aconitat-hydratase; (C) isocitrat-dehydrogenase; (D) Oxoglutarat-dehydrogenase; (E) Succinat; (F) Succinat-dehydrogenase; (H) Fumarase; (G) Malat-dehydrogenase

## 2.6 Stabilitätskonstante der Schwermetalle

Die Schwermetalle liegen in Bodenlösungen in Form insgesamt negativ geladener organischer Komplexe vor oder sind in anderer Form an verschiedenste organische und anorganische Partikel gebunden. Komplexbildner werden in Haushalt, Industrie und Gewerbe eingesetzt und sind daher in vielen Abwässern enthalten.

Das Mol-Verhältnis von Komplexbildner zu Zentralion ist meistens vom pH-Wert abhängig. Mit steigendem pH-Wert steigt dieses Verhältnis an, gleichzeitig nimmt die Löslichkeit, und in der Regel auch die Stabilität der metallorganischen Komplexe zu. Als Maß für die Stabilität von Komplexen gelten Bruttokomplexbildungskonstanten  $\beta_n$ , abgeleitet vom Massenwirkungsgesetz:

$$\beta_n = \frac{[M_a L_n]}{[M]^a [L]^n} \quad \beta = \prod_{i=1}^n K_i$$

mit a und n = Molzahl;  $K_i$  = Komplexbindungskonstante

In Tabelle 8 sind Komplexbildungskonstante verschiedener Säuren mit Schwermetallen zu sehen [Sposito, G.; et al. 1981 und Martell, A. E. 1982].

**TAB. 8: STABILITÄTSKONSTANTEN (log K) VON METALLKOMPLEXEN MIT VERSCHIEDENEN SÄUREN**

Säuren	Metalle					
	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Huminsäuren	5,75	8,35	6,25	-	-	-
Citronensäure	4,98	4,08	3,75	4,15	5,00	5,40
Salicylsäure	9,2	-	12,4	-	-	-
Fulvosäuren	3,54	4,22	3,04	3,3	-	-
Nitrilotriessigsäure (NTA)	10,66	11,34	9,78	7,46	10,38	11,50
Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA)	16,5	18,0	16,5	13,88	16,45	18,4
Brenztraubensäure	1,26	2,04	-	1,26	-	0,46
D-Milchsäure	1,7	1,99	1,30	0,92	1,38	1,64
Bernsteinsäure	1,76	2,8	2,1	1,48	1,70	1,6
L-Äpfelsäure	2,93	2,45	2,36	2,24	2,86	3,17
Weinsäure	2,86	3,12	-	2,49	2,19	2,06
Lävulinsäure	1,13	-	-	0,70	0,80	0,79

Hier wird ausführlich auf die Eigenschaften der Huminsäuren, der Citronensäure und der Salicylsäure als Vertreter der makromolekularischen-alkanischen- bzw. aromatischen Säuren als organische Komplexbildner eingegangen. Die Auswahl dieser Beispiele erfolgte, um die Einflüsse von Molmasse, der unterschiedlichen Grundstruktur und der funktionellen Gruppen auf die Stabilitätskonstanten für Schwermetalle zu zeigen. Citronen- und Salicylsäure sind in der Umwelt weit verbreitet und wurden bereits als Modellliganden zur Simulation natürlicher Systeme verwendet [Herms, U. und Brümmer, G. 1984].

### 2.6.1 Huminsäuren

Eine der wichtigsten und interessantesten Eigenschaften der Huminsäuren ist, daß sie mit Metall-Ionen stabile Komplexe bilden. Der Anteil der möglichen Mechanismen an der Metall-Huminsäuren-Bindung ist von vielen Faktoren abhängig, so z.B. von der Art und der Konzentration des Liganden also der betreffenden Huminsäuren, des Metallions, außerdem vom pH-Wert, von der Ionenstärke der Lösung und von der Temperatur [Weber, J. H. 1980; Ziechmann, W, 1980].

Als funktionelle Gruppen des Huminsäurenmoleküls kommen die folgenden in der Reihenfolge ihrer Affinität zu Metall-Ionen in Frage:



Die Arbeiten von vielen Autoren zeigen, daß die Bindung von zweiwertigen Metallionen an Huminsäuren vor allem nach zwei Mechanismen abläuft [Schnitzer, M. und Skinner, S. M. 1965].

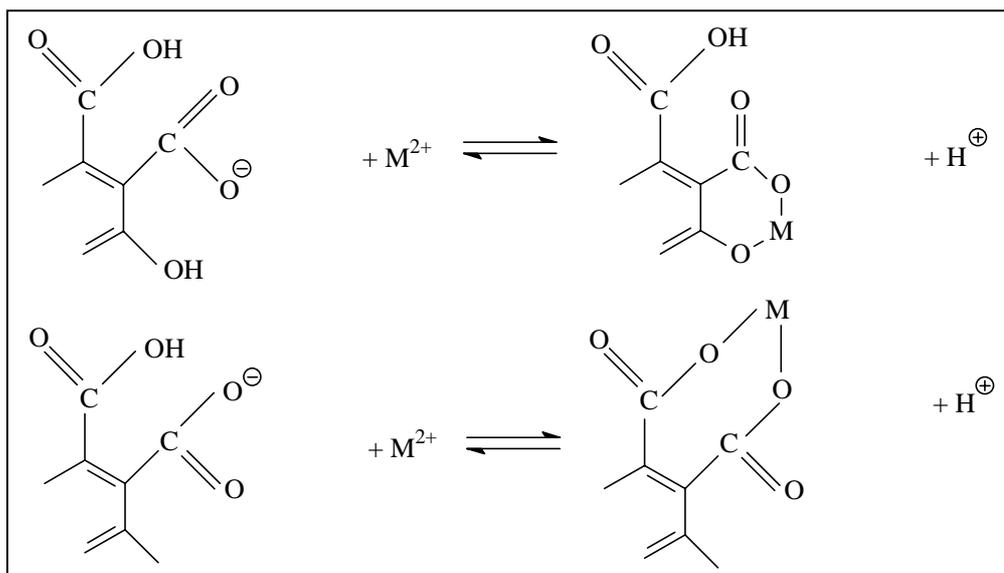


ABB. 14: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES METALL-HUMINSÄUREN-KOMPLEXES

### 2.6.2 Citronensäure

Zitronensäure formt wie alle  $\alpha$ -Hydroxy-Alkansäuren sehr stabile fünfgliedrige Chelatringe in denen die Hydroxylgruppe teilweise ionisiert ist. Sie bildet bevorzugt monomere Komplexe, wobei sie als dreizähliger Ligand vorliegt. Die Bindungsknüpfung zum Metallion (siehe Abbildung 15) erfolgt über eine terminale Carboxy-, die Hydroxyl- und die zentrale Carboxylgruppe [Wilkenson, G. und Gillard, R. D. 1987].

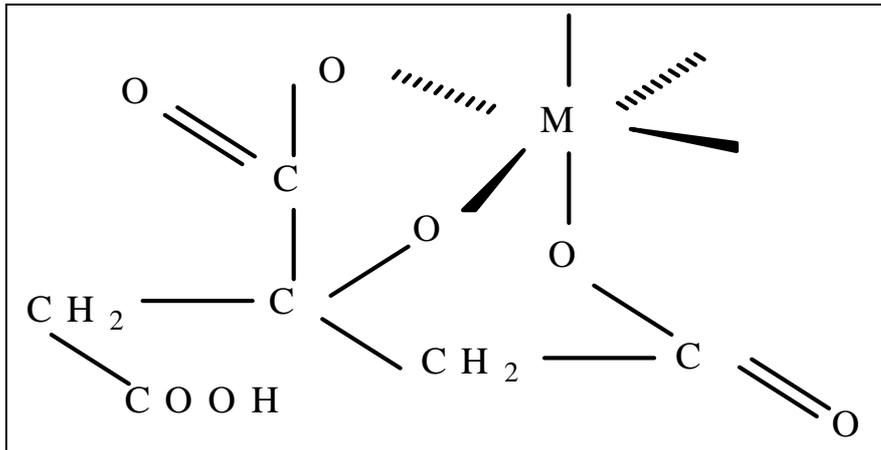


ABB. 15: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES METALL-CITRAT-KOMPLEXES

### 2.6.3 Salicylsäure

Salicylsäure ist eine von vielen einfachen chelatbildenden Säuren, die in der Natur von Mikroorganismen gebildet werden. Fünfgliedrige Ringe treten in den Komplexen der Salicylsäure und ihrer Derivate, im Gegensatz zu den Komplexen der Alkansäuren, selten auf. Aromatische Hydroxysäuren koordinieren im allgemeinen als einzählige Liganden über Carboxylgruppen. Die Kristallstruktur des dimeren Zinkkomplexes mit Salicylsäure nach [Wilkenson, G.; Gillard, R. D. 1987] in Abbildung 16 ist zu sehen.

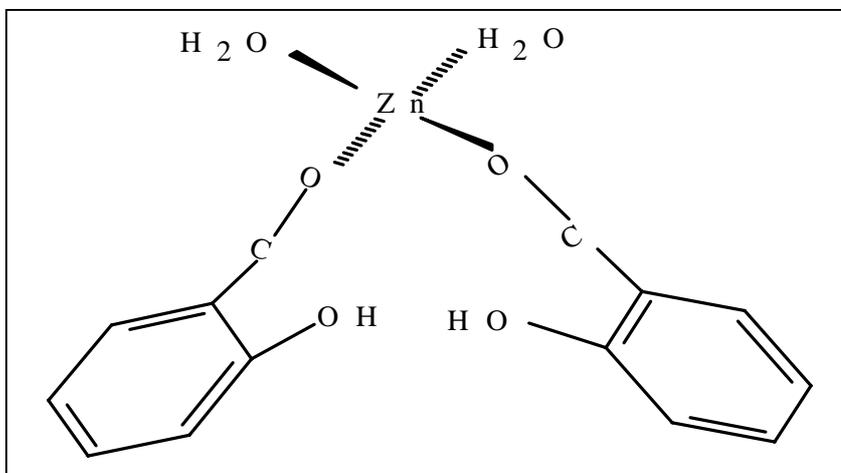


ABB. 16: SCHEMATISCHE KRISTALLSTRUKTUR VON DISALICYLATO-ZINK-DIHYDRAT

Die Untersuchungen von Herms, U. 1982 und Herms, U.; Brümmer, G. 1982 weisen darauf hin, daß das Ausmaß der Mobilisierung verschiedener Metalle nicht allein von der Stabilität der jeweiligen Metallkomplexe abhängig ist sondern vielmehr vom Verhältnis zwischen Komplexstabilität, Konzentration des Metalls im Boden und Intensität der Metallbindung im Boden bestimmt wird.

## **2.7 Torf**

Das Land Niedersachsen besitzt 90% der gesamten abbauwürdigen Torfvorräte und der Torfproduktion in der Bundesrepublik Deutschland. Die gesamte Torfabbaufäche in Niedersachsen wurde für 1989 auf 31200 ha errechnet. Davon sind 20500 ha (66%) nach gültigem Recht zum Abbau genehmigt worden [Schneekloth, H. 1990; Göttlich, K. 1990].

### **2.7.1 Entstehung**

Die Entstehung des Torfs erfolgt zum größten Teil aus Land- und Sumpfpflanzen. Solange der Luftsauerstoff keinen Zutritt hat, kommt es zur Vermoderung, zu einer Vertorfung oder Humifizierung. Ein hinreichender Abschluß von Luftsauerstoff ist nur in Mooren, den Entstehungsgebieten des Torfs gewährleistet. Man spricht von einem Moor, wenn wenigstens eine 30 cm starke Schicht von Torf vorhanden ist. Bei der Torfbildung lassen sich grundsätzlich zwei Zersetzungs Vorgänge unterscheiden:

1. Die Vorgänge, bei denen es zur Umwandlung des organischen Materials in anorganische Stoffe (hauptsächlich Wasser und Kohlendioxid) kommt. Dies hat beachtliche Stoffverluste zur Folge.
2. Die Humifizierung, welche durch Abbau der vorhandenen komplizierteren organischen Stoffe und Umbau in Huminstoffe gekennzeichnet ist, geht wiederum weitgehend mit dem Verlust der ursprünglichen Struktur einher.

### **2.7.2 Einteilung von Torfen nach Entstehungsbedingungen**

Die Zusammensetzung und damit auch die Eigenschaften eines Torfes sowohl im grubenfri-schen als auch im lufttrockenen Zustand hängen maßgeblich von den Entstehungsbedingungen an den Fundorten ab. Insbesondere sind dies Zufluß, Gehalt und Abfluß von Wasser und Mineralstoffen, pH-Wert, die torfbildenden Pflanzen und der Zersetzungsgrad des Torfs. Die übliche Einteilung von Torfen ist die folgende:

Hochmoortorf (HM): Der HM entsteht unterhalb des Grundwasser-Spiegels, also unter Luftabschluß durch Vertorfung. Das Wasser wird fast ausschließlich durch Regen zugeführt.

Übergangsmoortorf (ÜM) entsteht am Grundwasserspiegel oder unter wechselndem Wasserstand bei pH-Werten von 3.5-6.

Niedermoortorf (NM) bildet sich unterhalb des Grundwasserspiegels in Niederungen, in schwach saurem oder schwach basischem Milieu (pH-Wert von 4-7.5). Seine Entstehung trägt zum Verlanden von Seen und Flußläufen bei.

## **2.8 Sanierungsverfahren für schwermetallkontaminierte Böden**

### **2.8.1 Allgemeines**

Wie bereits in der Einleitung angedeutet, gibt es eine Reihe physikalischer und chemischer Methoden für die Sanierung von schadstoffkontaminierten Böden. Gängig sind Bodenwäsche, Extraktion mit Säuren oder Verbrennung. Andere Verfahren, wie die Immobilisierung durch Kalkung oder Adsorbentienzusatz, die Einkapselung von Kontaminationsherden oder ein Bodenaustausch, sind keine echten Sanierungen, weil die Probleme nur zeitlich oder räumlich verlagert werden.

Darüberhinaus haben alle aufgeführten, nicht-biologischen Ansätze eine mehr oder weniger starke Zerstörung des Bodens zur Folge. Nährstoffe werden ausgewaschen oder sind nicht mehr bioverfügbar, es kommt zu pH-Verschiebungen, organische Substanz und Tonminerale werden dem Boden entzogen, Aggregate und Gefüge des Bodens werden zerstört. Das gereinigte Material ist dann kaum noch als Boden zu bezeichnen.

Weniger bodenzerstörend sind biologische Verfahren, bei denen die Schadstoffe mit Hilfe von Mikroorganismen zu unschädlichen Verbindungen umgewandelt oder durch Bioakkumulation mit anschließender Separierung aus dem Boden entfernt werden. Der Abbau organischer Verunreinigungen durch Mikroorganismen ist schon länger bekannt und verschiedene Ansätze zur Prozeßoptimierung sind entwickelt worden.

Die Sanierung schwermetallkontaminierter Böden befindet sich dagegen noch in den Anfängen. Ein Abbau zu ungiftigen Verbindungen ist bei Schwermetallen kaum möglich, weil ihre Giftigkeit elementspezifisch ist [Blum, H.-P. 1990; Schroder, D. 1992]. Dennoch gibt es Versuche, sie mit Hilfe der bodeneigenen Mikroflora aus dem Boden zu eliminieren. Mikroorganismen scheiden eine Reihe von Verbindungen aus, die in der Lage sind, Schwermetalle zu komplexieren. Diese Schwermetallkomplexe sind zum Teil wasserlöslich und können dann im Boden mobilisiert und somit auch ausgewaschen werden.

### 2.8.2 Das Mietenverfahren als Methode zur Bodensanierung

Unter Mieten werden landläufig Komposthaufen im Garten oder auch im freien Gelände aufgeschüttete, mit Folie abgedeckte Viehfuttersilos verstanden. In diesen geschichteten oder locker vermischten Haufen finden mikrobiologische Prozesse statt, die das aufgeschüttete Material verändern. Im Komposthaufen werden die organischen Abfälle durch aeroben Abbau in Humus umgewandelt.

Mikroorganismen sind nicht nur in der Lage fast alle Naturstoffe abzubauen (siehe Abschnitt 2.5), sondern vermögen auch eine Vielzahl von künstlich hergestellten organischen Verbindungen zu metabolisieren. Dadurch werden diese sogenannten Xenobiotika (griech. xeno = fremd) in ihrer chemischen Struktur wesentlich um- und größtenteils zu unschädlichen Stoffen abgebaut.

Das Mietenverfahren zur biologischen Bodenreinigung wird auf dem eingangs erwähnten Gelände Povel in Nordhorn in gleicher Weise für kohlenwasserstoffbelastetes und schwermetallkontaminiertes Material angewendet. Anhand der dortigen Mieten (auch Biobeete genannt, Abbildung 17) soll hier exemplarisch das Verfahren der Schwermetalldekontaminierung dargestellt werden.

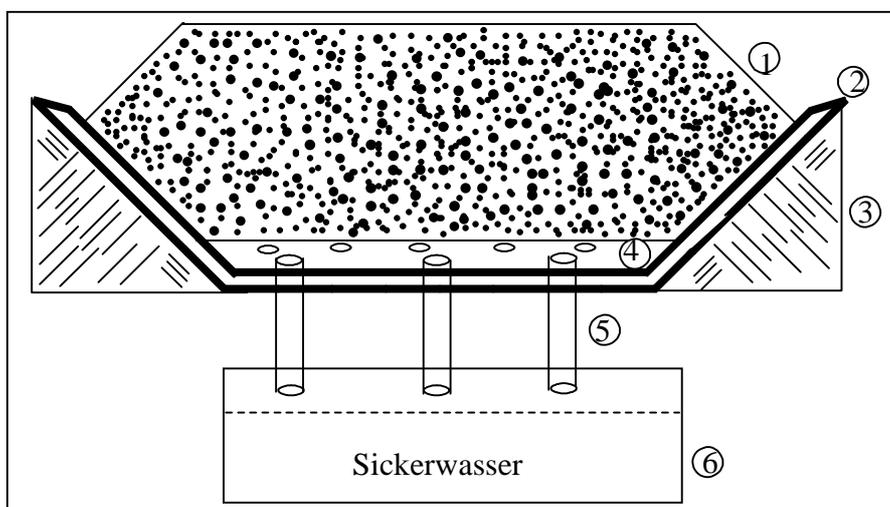


ABB. 17: AUFBAU EINER BODENMIETE IN NORDHORN

### 2.8.3 Aufbau und Funktion der Mieten in Nordhorn

Die Mieten in Nordhorn waren zum Untergrund mit Folie abgedichtete Kammern mit einer Länge von 100 m und einer Breite von 6 m. Zum Auffangen des Sickerwassers lagen auf der Folie kokosfaserummantelte, in Filterkies eingebettete Drainageröhre. Der zu reinigende Boden war mit vorfermentiertem Rindenmulch im Verhältnis 4:1 vermischt und auf dem Kiesbett ca. 1,5 m hoch aufgeschüttet. Der Zuschlag von Rindenmaterial diente sowohl der Zufuhr organischer Substanz als auch der Bodenlockerung und -belüftung. Seitlich aus dem Biobeet

herausragende Rohre sorgten für eine zusätzliche Luftzufuhr in den Mietenkörper. In einigen Fällen wurde die Oberfläche der Miete mit Gras eingesät, in anderen ließ man sich von selbst eine Vegetationsdecke entwickeln. Bei trockenen Witterungsverhältnissen wurden die Biobeete bewässert, so daß sie mit dem natürlichen Niederschlag zusammen etwa die dreifache Jahresniederschlags-Menge erhielten. Es bildete sich Schwermetall-haltiges Sickerwasser im Mietenkörper, welches über das oben beschriebene Drainagesystem aufgefangen wurde.

#### 2.8.4 Reinigung des Sickerwasser

Für eine Rückgewinnung der gelösten Schwermetalle aus dem Sickerwasser mit dem Ziel, dieses danach ohne gesundheitliche Bedenken in die Kanalisation einleiten zu können, gibt es unter anderem folgende Verfahren:

- Fällung
- Membranverfahren
- Umkehrosmose
- Elektrodialyse
- Ionenaustauscher

Alle oben genannten Verfahren sind mit dem Einsatz von komplizierten Anlagen verbunden, die ökologisch und ökonomisch nicht vertretbar sind, oder eignen sich aus anderen Gründen für ein Sanierungsvorhaben nur bedingt. Gerade aufgrund der hohen anfallenden Volumina an Sickerwasser der Biobeetanlagen auf dem Nordhorner Gelände wurde für dessen Reinigung ein anderer Weg eingeschlagen: die Absorption durch einen Torffilter. Das schwermetallbelastete Sickerwasser wird aufgefangen, über den Torffilter gereinigt und anschließend in die Kanalisation abgeleitet. Die Schwermetalle verbleiben in dem Torffilter, welcher nach Abschluß der Sanierung und anschließenden Entwässerung verbrannt wird. Die Asche wird als Sonderabfall deponiert.

Nun wird die Vorgehensweise und Reinigung der kontaminierten Böden des Biobeetverfahrens in Nordhorn in einem Blockdiagramm gezeichnet [Forschungsbericht Modellvorhaben „POVEL“ Nordhorn 1995].

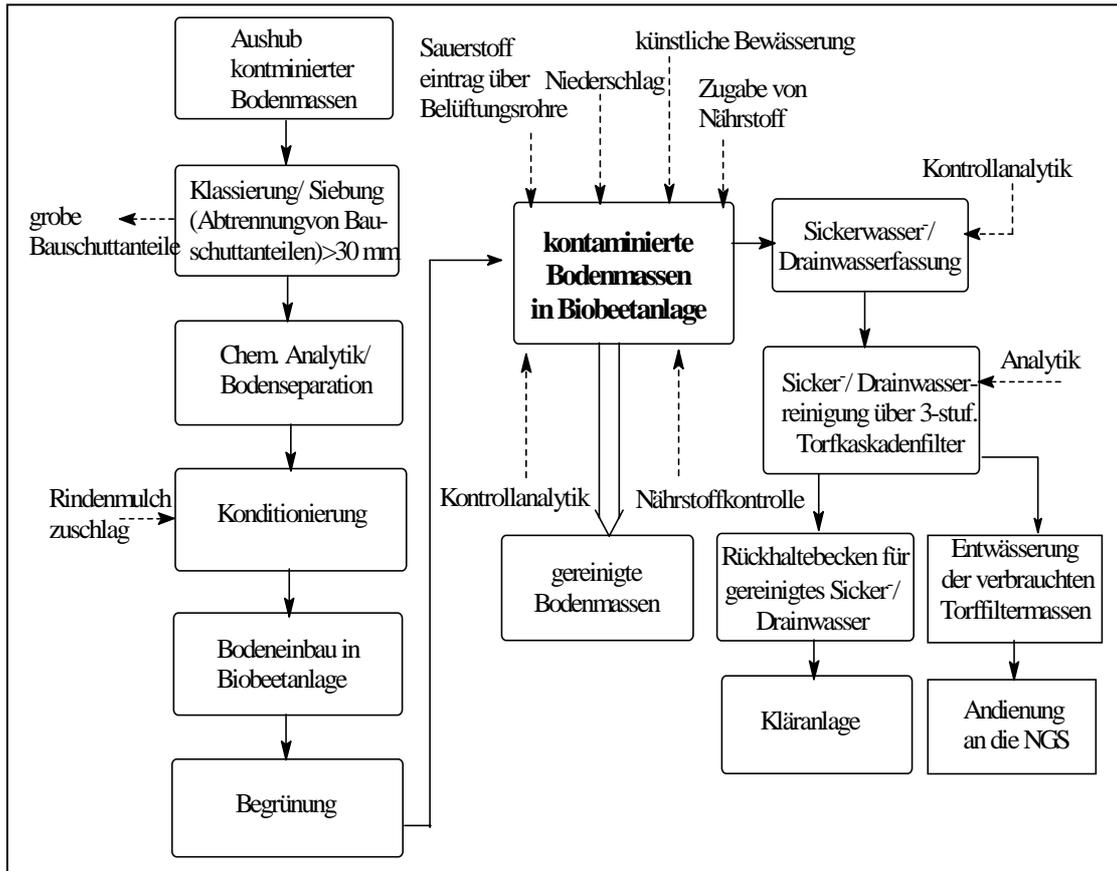


ABB. 18: REINIGUNG VON KONTAMINIERTEN BÖDEN IM BIOBEEETVERFAHREN

### 3. Material und Methoden

#### Überblick

Als Modell für ein Mietenverfahren zur Bodensanierung im Labormaßstab wurde zunächst ein möglicher Weg zur Identifizierung für eine Schwermetall (SM)-Komplexierung in Frage kommender organischer Verbindungen beschrieben. Hierfür wurde das Mietenverfahren quasi als Blindversuch mit vorgeglühtem Sand (SA) anstelle von Schwermetall-kontaminiertem Boden über einen Zeitraum von sieben Monaten durchgeführt. Der Sand diente hier also lediglich einer hinreichenden Lockerung, Belüftung und Wärmepufferung.

Der Massenanteil (24, 36 und 60 %) an Rindenmulch (RM) in den eingesetzten Gemischen wurde dabei in drei Parallelversuchen variiert [Fertig, J. 1981]. Die weitere Behandlung des Sickerwassers verdeutlicht die Abbildung 19.

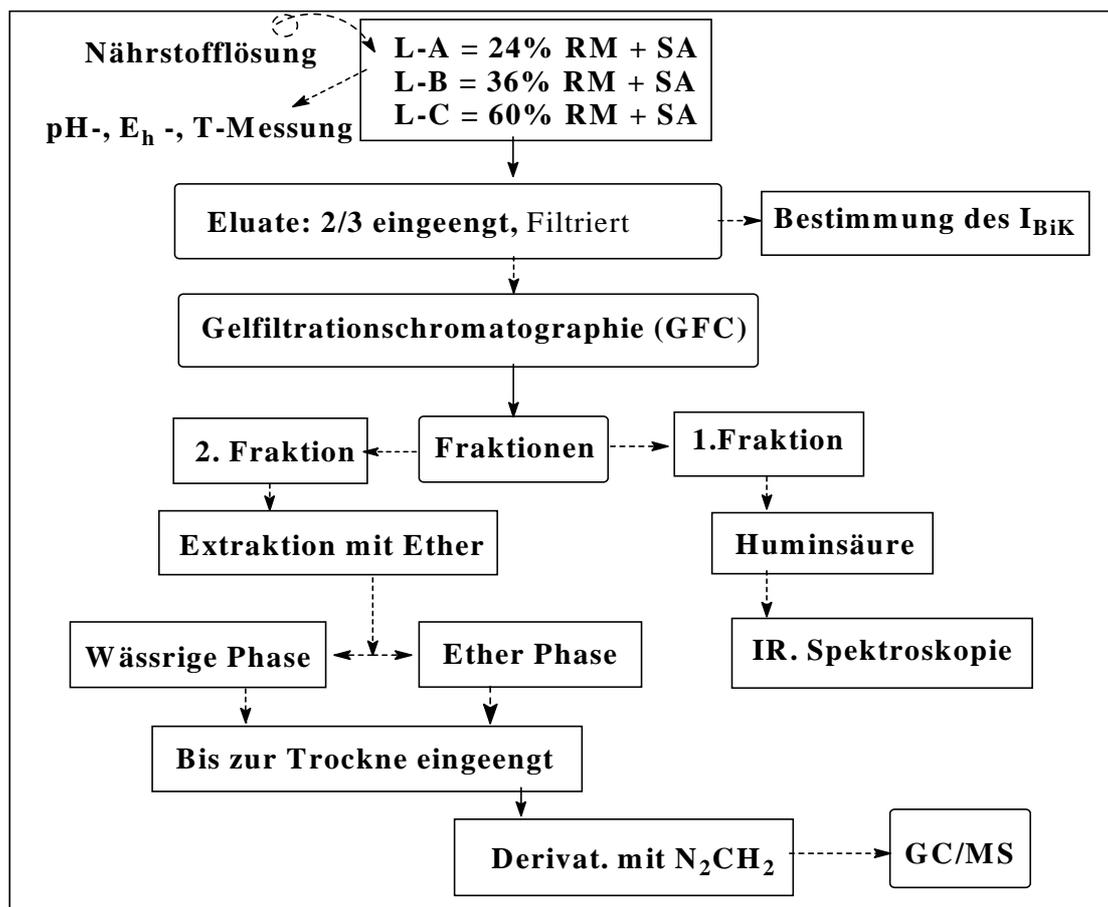


ABB. 19: DER ABLAUF DER UNTERSUCHUNG DES GEMISCHES (RM+SA)

In einem zweiten Schritt war in einer weiteren Versuchsreihe zu prüfen, inwieweit die isolierten organischen Substanzen in der Lage sind, Schwermetalle zu mobilisieren und folglich

ein Schwermetall-kontaminierter Boden (SMkB) durch die Zugabe von Rindenmulch saniert werden kann. Zentrales Experiment war auch hier die Simulation des Abbaus in einem Lysimeter unter weitgehend entsprechenden Bedingungen mit dem Unterschied, daß nun Schwermetall-kontaminierte Bodenproben aus Nordhorn anstelle von Sand zum Einsatz kamen. Der Anteil von Rindenmulch (0 %, 20 %, 30 %) in den Gemischen RM+SMkB wurde hierfür ebenfalls in drei Säulenlysimetern variiert. Durch begleitende Schwermetall-Analysen sollte ferner versucht werden, eine möglichst lückenlose Bilanz über den Verbleib der interessierenden Elemente Zn, Cd und Pb zu erstellen. Die dafür erforderlichen experimentellen Schritte sind der Abbildung 20 zu entnehmen.

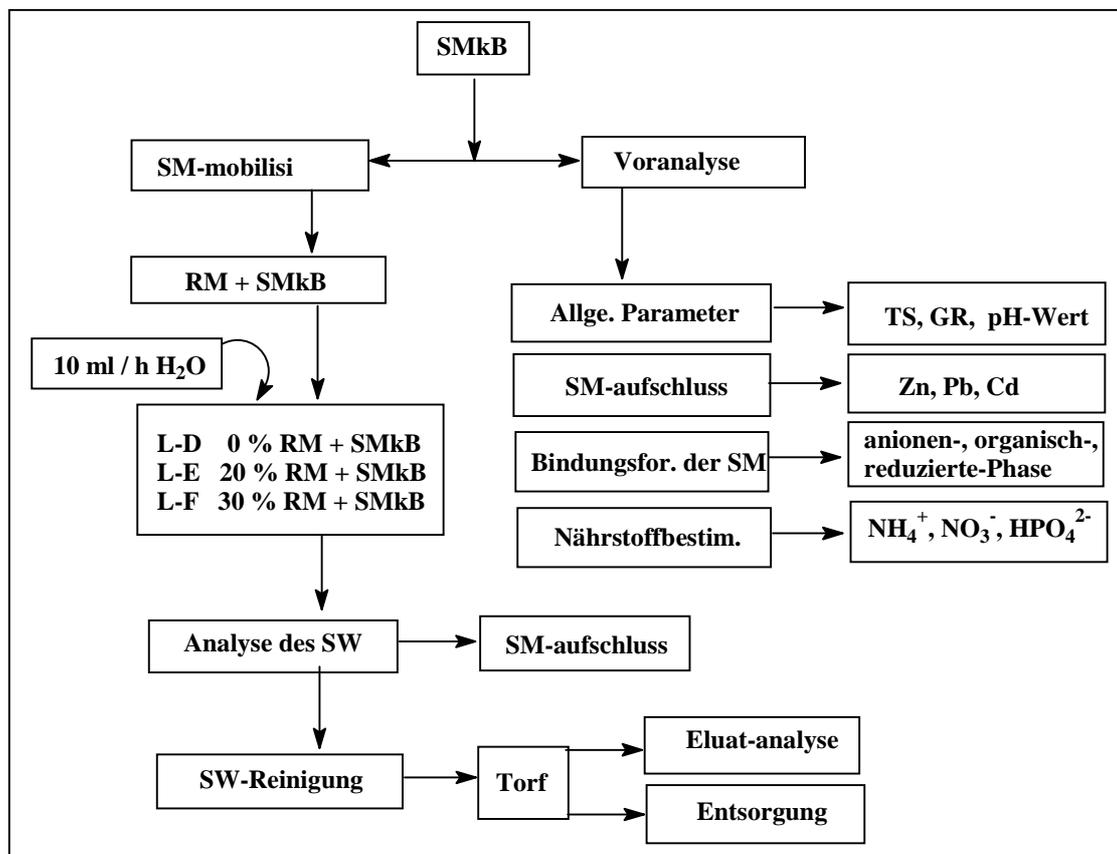


ABB. 20: SKIZZE DES VERSUCHSABLAUFES ÜBER SM-MOBILISIERUNG

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Sand (SA)

Um optimale Bedingungen für die beteiligten Mikroorganismen (Lockerung und Belüftung des Rindenmulch sowie Temperaturregulierung) zu erzielen, wurde Sand (Kinderspielplatzsand aus Königswinter) eingesetzt. Zur Vermeidung eines weiteren Eintrags an organischen

Verbindungen wurde dieser vor der Verwendung mit 20%iger Schwefelsäure gewaschen, anschließend mit vollentsalztem Wasser neutral gespült und bei 105 °C getrocknet. Die Kontrolle der Verringerung der organischen Substanzen erfolgte mittels des Glühverlustes (Abschnitt 3.4.5):

**TAB. 9: GLÜHVERLUST DES SANDES**

Material	GV [%]
SA Unbehandelt	0,65
SA Mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> behandelt	0,04

Durch das Waschen mit 20%iger Schwefelsäure konnte der Glühverlust und damit der Anteil an organischer Substanz des Sandes deutlich verringert werden.

### 3.1.2 Rindenmulch (RM)

Als organisches Ausgangsmaterial wurde Rindenmulch aus Kiefer-Fichten-Beständen des Klostersgutes Henningen des Elmer Bruchs vom Herbst 1996 verwendet. Rindenmulch besteht hauptsächlich aus Lignin, einem polyaromatischen Gewebe, und Cellulose, einem Polysaccharid. Bei der sukzessiv verlaufenden mikrobiellen Zersetzung werden zunächst niedermolekulare aromatische Systeme und Oligosaccharide gebildet, die weiter zu kleinsten organischen Molekülen abgebaut werden. So kommt es zur Bildung einer riesigen Vielfalt an Zwischen- und Endprodukten.

Rindenmulch wurde zunächst mit einer geeigneten Schreddermühle (Fa. Retsch) zerkleinert und auf sein C/N-Verhältnis elementaranalytisch untersucht.

**TAB. 10: ELEMENTARANALYSE VON RM**

Material	TS in %	pH-Wert		Elementaranalyse in %		
		Bidest. H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> -Lög.	C	N	H
RM	15	6,5	6,3	45	0,9	5,3

### 3.1.3 Schwermetall-kontaminierter Boden (SMkB)

Bodenproben stammten vom Gelände der Fa. Povel aus dem Boden Nr.9 in Nordhorn. Dabei erfolgte die Probennahme mit einem 150 cm langen Bohrstock aus Edelstahl an 3 verschiedenen Stellen im Boden (Nord, Mitte und Süd). Die Proben wurden in Plastikgefäße gefüllt, im Labor gut durchgemengt und auf <2 mm gesiebt. Die zwischenzeitliche und anschließende Lagerung erfolgte bei 4 °C in einem Kühlhaus.

TAB. 11: TROCKENSUBSTANZ SOWIE pH-WERTE DER BODENPROBEN

Probe	GR %	pH-Wert (mit H <sub>2</sub> O)	pH-Wert (mit CaCl <sub>2</sub> )
Boden 9-Nord	91	7,4	7,0
Boden 9-Mitte	89,5	7,0	6,8
Boden 9-Süd	88	7,2	6,6
<b>Gemisch</b>	<b>89,5</b>	<b>7,1</b>	<b>6,8</b>

### 3.1.4 Torf (TO)

Der verwendete luftgetrocknete Torf stammt aus Moor in Bösel-Garrel (Weser-Ems-Land). Die chemischen Zusammensetzungen von Torfen hängen sehr stark von den geographischen, geologischen und Bildungsbedingungen ab. Durch Einschwemmung und mit den atmosphärischen Niederschlägen kommen Nährstoffe ins Moor. Mit dem Wind werden zusätzlich organische und anorganische Substanzen ins Moor eingetragen.

Vor der Verwendung des oben genannten Torfs als Filter bzw. Absorptionsmittel wurde er nach folgenden Verfahren auf anorganische und organische Substanzen analysiert:

#### 1) Metall-Aufschluß mit Königswasser

Der Torf wurde wie im Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Verfahren mittels Atomabsorptionsspektroskopie nach Metall-Gehalt untersucht. Die Torfe enthalten nach ihrer geologischen Herkunft unterschiedliche Mengen von Ca, Mg, Na, K, Fe und Mn, wobei normalerweise Ca und Mg deutlich dominieren. Die in Tabelle 12 aufgeführten Werte wurden bestimmt und beziehen sich auf 1,5 g Trockensubstanz.

TAB. 12: ERMITTELTE METALLGEHALTE DES VERWENDETEN TORFS

Metalle	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn
<b>Mg</b>	0,284	0,098	0,600	0,432	0,114	0,007

#### 2) Organische Zusammensetzung

Im Rahmen des Torfbildungsprozesses (Abbau, Umbau und Aufbau) bilden sich aus der pflanzlichen Biomasse entstehen verschiedener Verbindungsgruppen u. a. Pektine, Hemicellulosen, Cellulose, Huminsäuren, Humine, Lignin und bituminöse Stoffe (Wachs, Harze, Fette, Öle), die mit Hilfe verschiedener Verfahren quantitativ bestimmt werden können. Im

Rahmen dieser Arbeit wurden nur Elementaranalysen durchgeführt, weil sie auf eine grobe Einteilung der Torfe bezüglich ihres Zersetzungsgrades hinweisen.

TAB. 13: CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG, pH-WERT SOWIE TS. DES TORFES

Material	TS in %	pH-Wert		Elementaranalyse in %		
		Bidest. H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> -Lög.	C	N	H
TO	32	6, 5	6, 2	51, 77	1, 126	5,342

## 3.2 Nährstofflösung

### 3.2.1 Nährstofflösung

Für eine ausreichend schnelle Entwicklung der am Ab- und Umbau der organischen Substanzen beteiligten Mikroorganismen war das Zutropfen einer Nährstofflösung anstelle von reinem Wasser unerlässlich. Deren Zusammensetzung erfolgte in Anlehnung an [Schopinger, U. 1958; Bender, H. 1970].

Natriumnitrat	NaNO <sub>3</sub>	4,00 g
Ammoniumchlorid	NH <sub>4</sub> Cl	1,00 g
Kaliumdihydrogenphosphat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,50 g
Kaliumchlorid	KCl	0,30 g

auf 1000 ml vollentsalztem Wasser. Der pH-Wert der Lösung betrug 6.5.

### 3.2.2 Verwendete Chemikalien

a) Für die GC/MS verwendete als Referenzsubstanzen:

▪ Adipinsäure	Merck
▪ Apfelsäure	Merck
▪ Benzoesäure	Aldrich
▪ Bernsteinsäure	Merck
▪ Brenztraubensäure	Merck
▪ Buttersäure	Merck
▪ Citronensäure	Merck
▪ Fumarsäure	Merck
▪ Galacturonsäure	Merck

▪ Glutarsäure	Merck
▪ Levulinsäure	Merck
▪ Malonsäure	Merck
▪ Oxalsäure	Merck
▪ Phenol	Aldich
▪ Phthalsäure	Aldrich
▪ P-Hydroxybenzoesäure	Aldrich
▪ Syringaldehyde	Fluka
▪ Syringasäure	Roth
▪ Trans-Ferulasäure	Aldrich
▪ Vanilinsäure	Aldrich
▪ Vanillin	Roth
▪ Weinsäure	Merck

b) *Die eingesetzten Chemikalien für die Nährstoff-Bestimmung in SMkB:*

▪ Wasser, bidest.	eigene Herstellung nach Art des Hauses
▪ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (konz.) p. A.	Riedel de Hean
▪ NaOH, p.A.	Riedel de Hean
▪ Ammoniumsulfat (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck
▪ Natriumsalicylat (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Na)	Merck
▪ Dinatriumpentacyanonitrosylferrat (Na <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>5</sub> NO.2 H <sub>2</sub> O)	Merck
▪ Natriumdichlorisocynurat (C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na)	Merck
▪ Natriumnitrat (NaNO <sub>3</sub> )	Fluka
▪ L (+)-Ascorbinsäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> )	Merck
▪ Kaliumhydrogenphosphat (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	Fluka
▪ Hexaammoniummolybdat ((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> . 4 H <sub>2</sub> O)	Fluka
▪ Kaliumantimon-(III)-oxidatrat K(SbO)C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Fluka

Sämtliche eingesetzte Chemikalien wurden kommerziell bezogen und ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Lösungen wurden grundsätzlich frisch mit bidestilliertem Wasser angesetzt. Dessen Herstellung erfolgte zunächst durch Vollentsalzung und anschließende zweifache Destillation. In einer Quarzapparatur wurde Diethylether über CaCl<sub>2</sub> aufbewahrt und am Rotationsverdampfer abdestilliert. Vor der Verwendung wurde jeweils auf Peroxidfreiheit geprüft.

### 3.3 Verfahren und Meßgeräte

#### 3.3.1 Lysimeter-Anlagen

Insgesamt wurden 6 Lysimeter (L)-Experimente durchgeführt, davon dienten 3 Lysimeter A, B und C der Untersuchung des Abbaus von Rindenmulch. Diese Lysimeter wurden mit je 5000 g eines Gemisches aus vorbehandeltem Sand und Rindenmulch (nach 3.1.1 und 3.1.2) mit unterschiedlicher Zusammensetzung gefüllt:

**TAB. 14: PH-WERTE DER GEMISCHE (RM + SA) IN H<sub>2</sub>O UND Ca Cl<sub>2</sub>-LÖSUNG**

Lysimeter	%RM	RM [g]	SA [g]	pH-Werte mit H <sub>2</sub> O	pH-Werte mit Ca Cl <sub>2</sub>
L-A	24%	1200	3800	6,8	6,5
L-B	36%	1800	3200	6,6	6,4
L-C	60%	3000	2000	6,3	6,1

Weitere 3 Versuch-Lysimeter D, E und F dienen der Simulation der Schwermetall-Mobilisierung. Diese Lysimeter wurden mit einem Gemisch aus Rindenmulch und Schwermetall-kontaminiertem Boden (SMkB) wie in Tabelle 15 gefüllt:

**TAB. 15: PH-WERTE DER GEMISCHE (RM + SMkB) IN H<sub>2</sub>O UND Ca Cl<sub>2</sub>-LÖSUNG**

Lysimeter	%RM	RM [g]	SMkB [g]	pH-Werte mit H <sub>2</sub> O	pH-Wert mit Ca Cl <sub>2</sub>
L-D	0%	-	5000	7,1	7,0
L-E	20%	1000	4000	6,8	6,7
L-F	30%	1500	3500	6,7	6,5

Alle Lysimeter-Anlagen waren wie im folgenden beschrieben identisch aufgebaut und wurden parallel über einen Zeitraum von sieben (A, B und C) bzw. neun (D, E und F) Monaten betrieben.

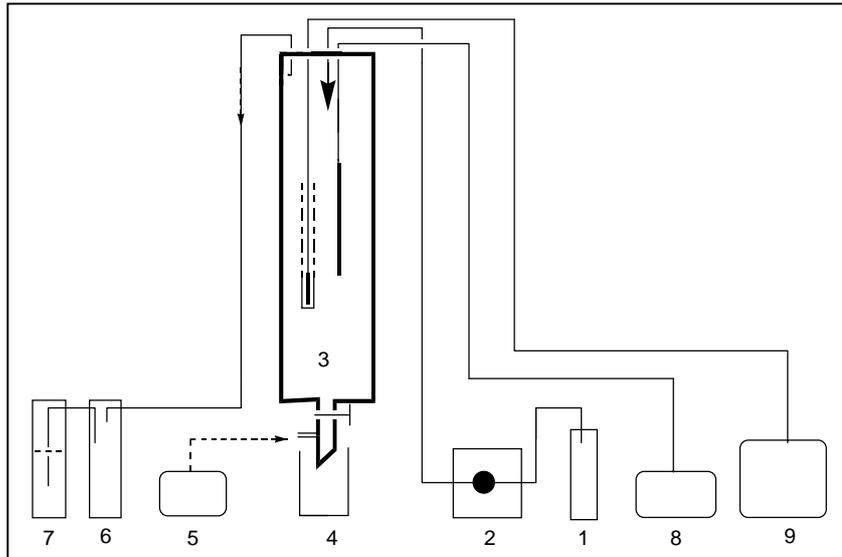


ABB. 21: SCHEMA DER ANLAGE

1) Nährstofflösung bzw. Leitungswasser, (2) Infusionspumpe, (3) Lysimeter, (4) Eluat, (5) Membranpumpe, (6+7) Waschflaschen, (8) Temperaturmeßgerät, (9) pH-Meter

L-A, L-B und L-C wurden mit Nährstofflösung nach Abschnitt 3.2.1 aus getrennten Vorratsbehältern betrieben und L-D, L-E und L-F dagegen entsprechend mit Leitungswasser.

Mittels Infusionspumpen (Infusomat der Fa. Braun Melsungen) wurde die entsprechende Lösung über Silikonschläuche (Innendurchmesser 2 mm) in die Lysimeter getropft. Die an den Pumpen eingestellten Tropfgeschwindigkeiten entsprachen weitgehend den tatsächlichen Flüssen und betragen 10 ml/h. Um die Randbedingungen (Feuchtigkeit, Temperatur und pH-Wert) für die weitere Entwicklung und Vermehrung der am Ab- und Umbau der organischen Substanzen beteiligten Mikroorganismen zu gewährleisten, wurde monatlich lediglich 21 d lang beregnet. Die übrige Zeit (9-10 d) wurde die Zufuhr der Lösung in den allen 6 Lysimetern unterbrochen.

Die Lysimeter (Innendurchmesser 10 cm, Länge 85 cm) waren gefüllt mit den Gemischen wie in den Tabellen 14, 15 beschrieben. Oberhalb und unterhalb dieses Bettes befanden sich je eine Schicht von Glaswolle, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der zugetropften Lösung zu gewährleisten und das Ausspülen von Rindenmulch / Sand bzw. Rindenmulch / Schwermetall-kontaminiertem Boden in das Sickerwasser zu verhindern. Nach oben waren die Lysimeter mit einem Stopfen mit Bohrungen für Zulauf, Druckausgleich und Meßgeräte abgedichtet. Der Hahn am Auslauf blieb über den gesamten Zeitraum des Experiments geöffnet. Die Lysimeter waren vollständig mit Al-Folie abgedeckt, um Lichtreaktionen zu minimieren und mögliche Algenbildung zu verhindern.

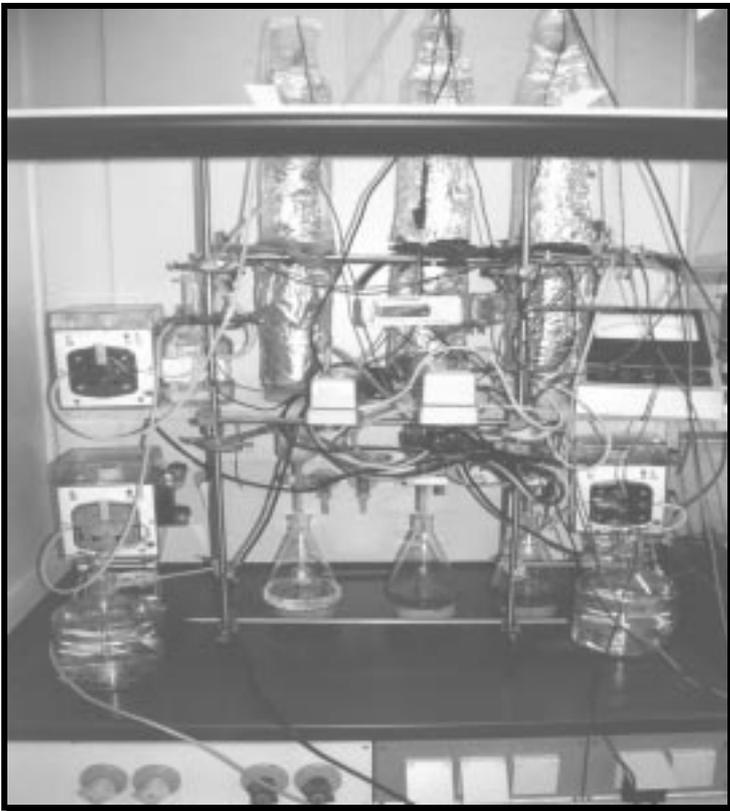
Das Sickerwasser der Lysimeter wurde zunächst in 500 ml- Erlenmeyerkolben. aufgefangen. Als Vorlage enthielten die Kolben eine Lösung von 40 mg Kupfer-(II)-sulfat in 20 ml Wasser, um weitere Pilzaktivität zu verhindern.

Um die aerob-tätigen Mikroorganismen des Lysimeterinhalts hinreichend mit Sauerstoff zu versorgen, wurde täglich für 30 min durch eine Öffnung am Auslauf mittels einer Membranpumpe Luft durch die Lysimeter gepreßt.

Der Druckausgleich in der oberen Lysimeter -Zone erfolgte über zwei Waschflaschen, deren erste mit Wasser gefüllt war. Die zweite Waschflasche war mit einer gesättigten Lösung von Kupfer-(II)-sulfat versehen, um den Austritt von Pilzsporen in die Umgebung zu unterdrücken. Messungen des lokalen Redox-Potentials im Lysimeter erfolgten gegen eine Ag/AgCl-Elektrode mit einer Redox-Messkette (Modell Ingold Pt-4805-57) sowie dem unter 3.4.3 genannten pH/mv-Meter.

Durch in die Lysimeter eingebaute 35 cm lange Messfühler und ein entsprechendes Messgerät (Modell ELV micro-Line) konnte die Temperatur jedes einzelnen Lysimeters ständig bestimmt und mit der Aussentemperatur ( $19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verglichen werden. Die Messwertnahme geschah einmal täglich mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

FOTO.3: FOTOGRAFIE DER LYSIMETER-ANLAGE



### 3.3.2 Auffangen und Aufarbeiten des Sickerwassers

Das Sickerwasser wurde jeweils für eine Dauer von einer Woche aufgefangen. Da während der monatlichen Unterbrechung der Beregnung die Sickerwasser-Bildung jeweils nach einigen Stunden versiegte, ergeben sich daraus 3 Fraktionen pro Monat und Lysimeter. Die durchschnittliche Menge einer Fraktion Sickerwasser betrug ab der 2. Woche ca. 1500 ml, wovon 500 ml für Aufarbeitung und Analysen entnommen und der Rest in PE-Flaschen bei 4 °C im Dunkeln gelagert wurden.

Im Falle der Lysimeter A, B und C wurden diese 500 ml zur Isolierung und Identifizierung von organischen Substanzen filtriert, mittels Rotationsverdampfer auf etwa zwei Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt und anschließend zur Trennung von makromolekularen und niedermolekularen organischen Substanzen durch Gelfiltrationschromatographie (Abschnitt 3.3.4) bereitgehalten. Die jeweiligen Sickerwasser-Proben (das sind 500 ml, aufgeschlossen wurden aber nur je 150 ml) von den Lysimetern D, E und F wurden nach Sansoni-Ausfluß (Abschnitt 3.5.3) mittels AAS auf Schwermetalle analysiert.

### 3.3.3 Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex $I_{\text{BIK}}$

Komplexbildner werden in Industrie und Gewerbe eingesetzt und sind daher in vielen Abwässern enthalten. Als starke Komplexbildner gelten diejenigen Verbindungen, die unter den unten aufgeführten Bedingungen einen positiven Befund ergeben. Mit diesem Verfahren, welches auf [DIN, 38409; 1982] beruht, werden summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen bestimmt. Ziel dieses Versuches ist es, festzustellen wie stark die organischen Komplexbildner im Sickerwasser (SW) der Lysimeter (L-A bis L-C) vorhanden sind.

#### ➤ Anwendungsbereich und verwendete Chemikalien

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex  $I_{\text{BIK}}$  in Bismut-Massenkonzentrationen von 0,6 bis 6 mg/L. Dies entspricht z.B. bei 0,6 mg/L  $I_{\text{BIK}}$  etwa 1,1 mg/L Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder 0,6 mg/L Nitrilotriessigsäure (NTA).

Die eingesetzten Chemikalien haben den Reinheitsgrad pro analysis (p.a.) und es wird bidestilliertes Wasser verwendet.

- Yttrium-Lösung: 25 g Yttriumnitrat  $\text{Y}(\text{NO})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 125 ml Wasser
- Xylenolorange-Lösung: 35 ml konzentrierte Schwefelsäure werden zu 800 ml Wasser in einen 1000 ml Meßkolben gegeben. Anschließend werden 25 g Citronensäure-

Monohydrat ( $C_6H_8O_7$ ). $H_2O$  und 500 mg Xylenolorange-Tetranatriumsalz ( $C_{32}H_{28}N_2O_{13}SNa_4$ ) zugefügt und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

- Bismut-Stammlösung: 263 mg basisches Bismutnitrat,  $Bi(OH)_2NO_3$  werden in 10 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.
- Reagenz-Lösung: 40 ml Xylenolorange-Lösung werden mit 10 ml Bismut-Stammlösung gemischt.

Bismut-Ionen ergeben mit Xylenolorange in schwach schwefelsaurer Lösung einen rot gefärbten Komplex. Bei Anwesenheit von starken Komplexbildnern tritt eine Schwächung der Farbintensität aufgrund der Zerlegung des Xylenolorangekomplexes auf.

#### ➤ Ansetzen der Bezugs-, Kalibrier- und Probenlösungen

Bezugslösungen: 10 Meßkolben 50 ml werden mit 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 10 ml Bismut-Stammlösung pipettiert, anschließend werden 40 ml Xylenolorange-Lösung zugegeben und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Kalibrierlösung: In 7 weiteren 50 ml Meßkolben werden nacheinander 30 ml Wasser, 100 mg Ascorbinsäure, 5 ml Yttrium-Lösung und je 5 ml der obigen Bezugslösungen zugefügt. Die Konzentration dieser Kalibrierlösungen entsprechen 0,0; 0,6; 1,2; 1,8; 3; 4,2; und 6 mg/L  $Bi^{3+}$ .

Für das Ansetzen der Kalibrierlösungen ist keine Zugabe von Komplexbildnern notwendig, sondern der Restgehalt an  $Bi^{3+}$  wird simuliert. Die Extinktionsmeßdaten der Kalibrierlösung sind in Tabelle 16 aufgeführt.

TAB. 16 :KALIBRIERDATEN  $Bi^{3+}$

Konz. $Bi^{3+}$ [mg/L]	0,6	1,2	1,8	3	4,2	6,0
Extinktion	0,129	0,234	0,330	0,542	0,750	1,062

Probenlösungen: Das Sickerwasser der Lysimeter A, B und C wird auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens mittels Rotationsverdampfer eingengt, mit Salpetersäure angesäuert und anschließend filtriert. Der pH-Wert des Filtrats beträgt 2.

In drei weiteren 50 ml Meßkolben werden 30 ml der wie oben beschrieben vorbereiteten Sickerwasserproben der jeweiligen Lysimeter, 100 mg Ascorbinsäure, 5 ml Yttrium-Lösung und 5 ml Reagenzlösung gegeben.

Die Überprüfung der Sickerwasserproben auf ihr Komplexbildungsvermögen wird nur für den dritten und den vierten Monat der Versuchsdauer durchgeführt, weil in diesem Zeitraum die größte Menge an organischer Substanz isoliert werden konnte (siehe Kapitel. 4.2.2).

Vergleichslösung: Auch wird eine Vergleichslösung angesetzt, welche 30 ml bidestilliertes Wasser und die oben aufgeführten Reagenzien enthält.

Die Messung der Extinktionen der Kalibrierlösungen und Sickerwasserproben sowie der Vergleichslösungen erfolgt in einer Quarzglasküvette bei 555 nm im Spektralphotometer.

Die Auswertung und die Ergebnisse der Bismut-Komplexierungsindex der Sickerwasserproben der Lysimeter (A, B und C) befinden sich in Kapitel 4.2.3.

### 3.3.4 Gelfiltrationschromatographie (GFC)

#### Prinzip

Wie jede chromatografische Methode benötigt die GFC zwei Komponenten: eine dispergierte Phase (Gelbildner) und ein Dispersionsmittel (Lösungsmittel). Das Aufquellen des Gelbildners im Lösungsmittel zu einem Gel bedingt eine starke Durchdringung beider Komponenten [Wucherpfenning, K. und Franke, I. 1964; Determann, H. 1967].

Das Gel, ein stark vernetztes Dextrangerüst, bildet Kugeln mit verschiedenen großen inneren Hohlräumen. Dextran ist ein hochpolymeres Kohlenhydrat, das ausschließlich aus Glucose aufgebaut ist und über 90%  $\alpha$ -1,6-glycosidische Bindungen enthält.

In einer mit Sephadex gefüllten Trennsäule können drei verschiedene Volumina unterschieden werden (Abbildung 22):

$V_o$  = intergranulärer Porenraum zwischen den Gelkörpern

$V_i = V_t - V_o$  = inerganulärer Porenraum in den Gelkörpern

$V_t$  = Totalvolumen der Trennsäule

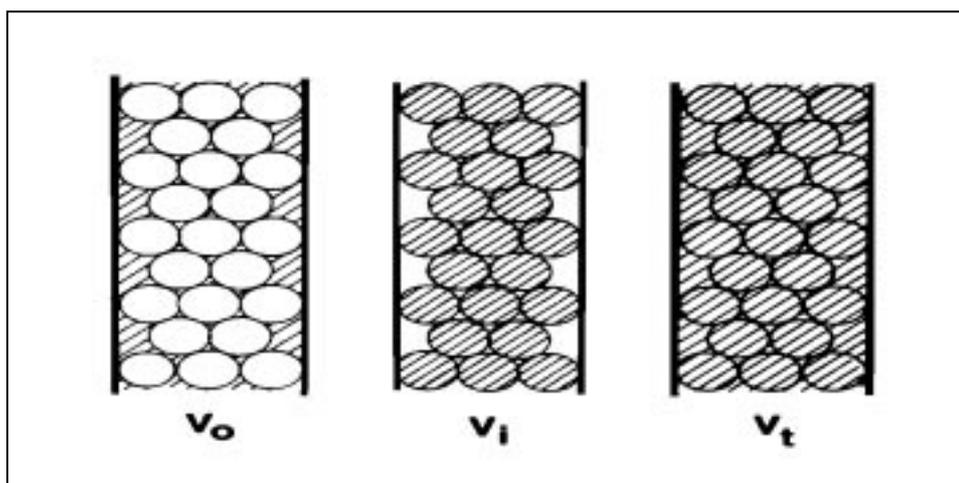


ABB. 22: VERSCHIEDENE VOLUMINA IN EINER MIT SEPHADEX GEFÜLLTEN TRENNSÄULE

Für kleine Moleküle (unterhalb der sog. Ausschlußgrenze  $M_{AG}$ ) stehen die Hohlräume der Gelkörper ( $V_i$ ) zur Verfügung, das heißt, auf Grund der Brownschen Molekularbewegung diffundieren sie in den Porenraum dieser Gelkörper und verbreiten sich gleichmäßig über den gesamten Querschnitt der Säule, während Makromoleküle nicht ins Gel eindringen können, daher mit der mobilen Phase zwischen den Gelkörpern ( $V_0$ ) transportiert werden und deshalb zuerst im Eluat erscheinen. Der Trennungsvorgang ist in Abbildung 23 schematisch dargestellt.

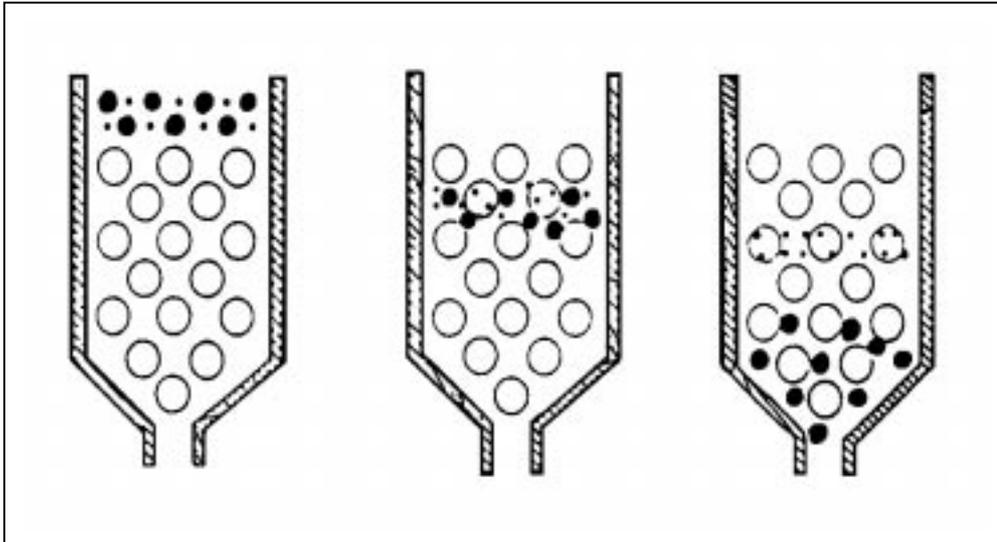


ABB. 23: PRINZIP DER GEL-FILTRATIONS-CHROMATOGRAPHIE: (1) DIREKT NACH DEM AUFBRINGEN DES GEMISCHES, (2) KLEINE MOLEKÜLE DIFFUNDIEREN IN DIE GELPARTIKEL, (3) ELUTION GROßER MOLEKÜLE

### Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der GFC-Anlage

Obwohl mehrere Autoren [Lindqvist, I. 1967; Fuchs, F. 1985 und Hejzlar, J. 1987] von der GFC als einer effektiven Trennmethode für organische Substanzen nach ihrer molekularen Größe berichten, wurde in dieser Arbeit die im folgenden Abschnitt beschriebene Anlage zunächst anhand eines einfachen Modellsystems getestet, um:

- Ihre Funktionstüchtigkeit zu überprüfen,
- Geeignete Parameter (Ausschlußgröße des Gels, Fließgeschwindigkeit, injiziertes

Volumen, Fraktionsvolumen) im Hinblick auf eine Behandlung des Sickerwasser zu ermitteln. Als Modellsystem wurde eine Mischung aus  $\alpha$ -D-Glucose und löslicher Stärke (Amylose) gewählt. Für diese Messung wurden 15 mg Glucose und 10 mg lösliche Stärke in 7 ml einer 0.2 mol/l NaCl-Lösung gelöst und in die Gelsäule injiziert. Mit einer Kochsalzlösung gleicher Konzentration wurde eluiert und in Reagenzgläser zu je 10 ml fraktioniert. Das Chromatogramm (Abbildung 24) ergab zwei deutlich getrennte Signale mit Maxima bei

Elutionsvolumen  $V_e = 50$  ml und  $V_e = 70$  ml. In den zugehörigen vereinten Fraktionen konnte Stärke mit Jodlösung sowie Glucose durch Fehlingsche Probe eindeutig nachgewiesen werden.

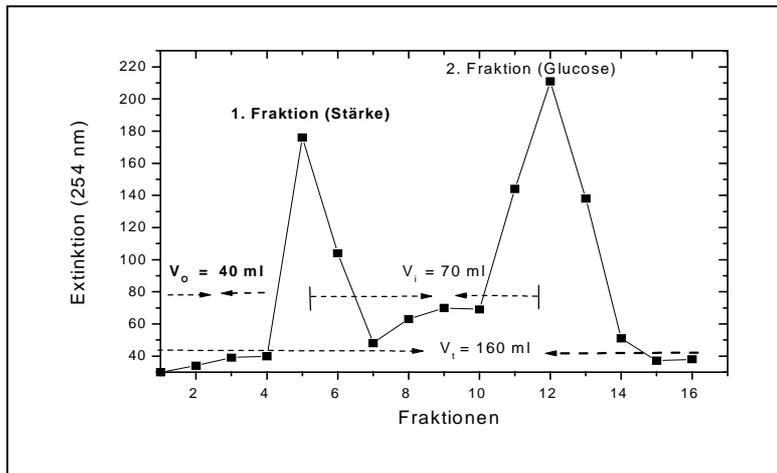


ABB. 24: GFC-CHROMATOGRAMM EINER GLUCOSE-STÄRKE -MISCHUNG

### Aufbau und Durchführung

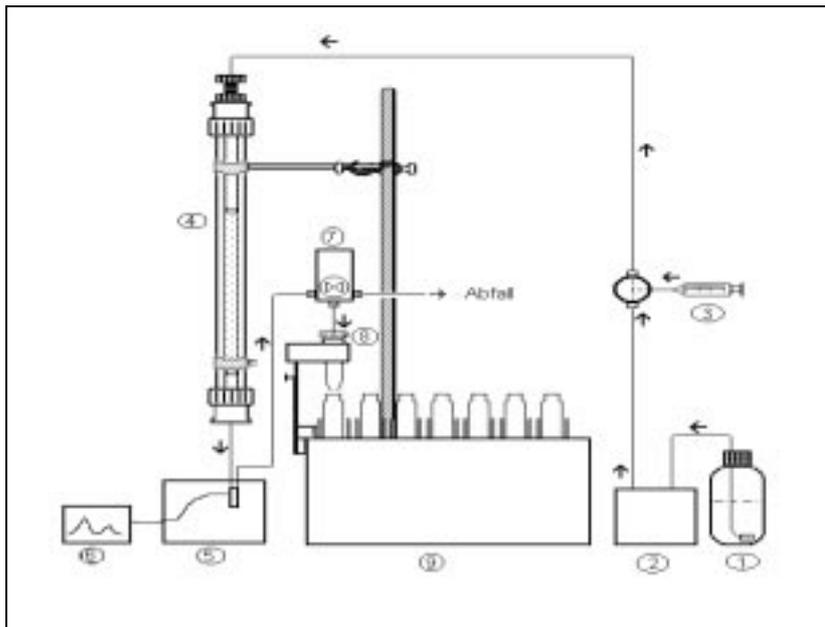
In Abbildung 25 ist eine Skizze über den Aufbau der Apparatur wiedergegeben:

Die Schlauchquetschpumpe (2) sorgt für einen gleichmäßigen Strom (10 ml/h) des Elutionsmittels (0.1 mol/l Kochsalzlösung) aus dem Elutionsmittelgefäß (1) durch die Anlage. Mit Hilfe eines zwischengeschalteten T-Stückes mit Septumverschluß (3) kann das aufgearbeitete Sickerwasser (siehe 3.3.2), aufgeteilt in Portionen zu je 7 ml mittels einer Spritze direkt in den Lösungsmittelstrom eingeschleust werden, ohne diesen zu unterbrechen. Nach erfolgter Trennung wurden dann weitere 7 ml injiziert und dieser Vorgang pro Sickerwasser-Fraktion 8-9 mal wiederholt.

Im Anschluß an die Gelsäule (4) aus bruchfestem Borosilikatglas (Modell Omnifit: Innendurchmesser 1 cm, Länge 50 cm, Druckfestigkeit 40 bar) befindet sich ein UV-VIS-Spektrophotometer (5) mit einer Durchflußküvette. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Messung der Absorption des Eluats bei  $\lambda=254$  nm und deren Aufzeichnung mittels eines Schreibers (6). Als dipergierte Phase kam die Gel Sephadex-50 zum Einsatz. Das gleichmäßige Fraktionieren erfolgt automatisch durch einen Fraktionssammler (9) mit einem Tropfenzähler (8) und Vorschaltventil (7).

Die erhaltenen Gelchromatogramme wiesen zwei getrennte Peaks auf. Nach dem Prinzip der GFC (Abschnitt 3.3.3) basierend auf den Vorversuchen wurden dem ersten makromolekulare (hauptsächlich Huminstoffe) und dem zweiten niedermolekulare organische Substanzen zugeordnet. Für die Makromoleküle wurde die bewährte Huminstofftrennung mit anschließender Charakterisierung durch Infrarot-Spektroskopie angewendet (Abschnitt 3.3.4), zur Isolierung und Identifizierung von Einzelsubstanzen in der niedermolekularen Fraktion hingegen Extraktion (Abschnitt 3.3.5), DC (Abschnitt 3.3.6) sowie GC/MS (Abschnitt 3.3.7).

ABB. 25: AUFBAUSCHEMA DER APPARATUR



### 3.3.5 Infrarot-Spektroskopie (IRS)

Wie oben angedeutet, kann die hochmolekulare Huminstofffraktion (der erste Peak der GFC-Trennung) mittels Fällungsreaktionen nach folgendem Schema in weitere Stoffklassen zerlegt werden:

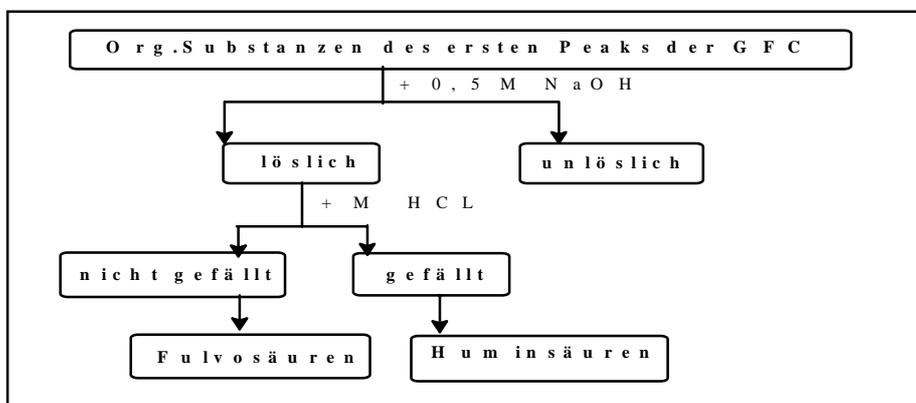


ABB. 26: FÄLLUNGSREAKTIONEN DER HUMINSTOFFE

In diesem Fall war die Gesamtheit der im ersten Peak enthaltenen Substanzen in 0,5 M Natronlauge löslich. Humine und andere komplexe Verbindungen werden also gar nicht erst mit dem Sickerwasser aus den Lysimetern eluiert. Jedoch bildete sich nach dem Ansäuern mit 1 M Salzsäure ein Niederschlag, welcher durch Filtration abgetrennt wurde. Nach [Mückenhausen E. 1982 und Scheffer, F. 1992 ] handelt es sich hier um die gefällten Huminsäuren und die in der Lösung verbleibenden Fulvosäuren. Die beiden Fraktionen wurden getrocknet, bzw. bis zur Trockne eingengt und für die IR-spektroskopische Untersuchung im Exsikkator über Blaugel aufbewahrt.

Die Aufzeichnung der IR-Spektren erfolgte an einem Spektrometer (Modell Bio-Red Digital Division Fts-7) im Wellenzahlbereich  $4000-225\text{ cm}^{-1}$ . Zur Herstellung der erforderlichen Pellets wurden die getrockneten Proben sowie KBr im Mengenverhältnis 1:4 verwendet.

### 3.3.6 Flüssig-flüssig Extraktion (FFE)

Um die niedermolekularen organischen Substanzen in der zweiten GFC-Fraktion nach ihrer Polarität von einander trennen zu können, wurde diese wie folgt behandelt:

Die wöchentliche zweite Fraktionen der GFC (ca. 90 ml, es wurden nur 62.5 ml eingespritzt) wurden vereinigt, auf 1/3 ihrer ursprünglichen Volumen eingengt und anschließend mit 1 M Salzsäure auf  $\text{pH} = 2$  eingestellt. Dann wurde diese Lösung in einen Scheidetrichter überführt und 5 mal mit 1/5 der äquivalenten Menge an peroxidfreiem Diethylether ausgeschüttelt [Staudinger, H. (1955)]. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat (geglüht bei  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und anschließend für eine DC-Analyse auf 10 ml und später für GC/MS bis zur Trockne eingengt. Die wäßrige Phase wurde in der gleichen Weise behandelt.

### 3.3.7 Dünnschichtchromatographie (DC)

Dieses Verfahren wurde verwendet um:

- Den mikrobiellen Abbauprozess während der Lysimeterversuche wöchentlich kontrollieren zu können
- Den Versuch der Voridentifizierung der Abbauprodukte des Rindenmulches zu unternehmen.

Als Adsorbentien werden vorwiegend mit Gips als Bindemittel vermischte Kieselgele oder Aluminiumoxide eingesetzt und als Träger der Adsorptionsschicht dienen Glasplatten, Aluminium- bzw. Polyesterfolien.

Für diese Arbeit wurden DC-Fertigplatten aus Glas (20 x 20 cm) mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (mit Fluoreszenzindikator) in einer Schichtdicke von 0,25 mm der Firma E.Merck AG benutzt. Als Laufmittel wurden für organische Substanzen in der wäßrigen Phase Methanol, Ethanol, Ethanol/Wasser 3:2 und in der organischen Phase Aceton/Cyclohexan 3:2, Dichlormethan und Dichlormethan/Aceton 95:5 verwendet.

Das Entwickeln erfolgte in einer an Fließmitteldampf gesättigten Kammer. Nach einer Laufstrecke von 15 cm wurden die Platten aus den Kammern genommen und an der Luft getrocknet. Zum Sichtbarmachen der Substanzflecken wurden die Platten mit einem der folgenden Nachweisreagenzien besprüht [Schwetlick, A. et al. 1988]:

- Eine Lösung von 0,04 % Bromphenolblau in Ethanol: Für organische Säuren ergeben sich gelbe Flecken auf blauem Grund. Eine Lösung von 0,025 % Umbelliferon in Ethanol/Wasser 1:2. Für organische Säuren ergeben sich gelbe bis dunkel gefärbte Flecken unter UV-Licht.

Zur Auswertung der Chromatogramme wurden die jeweilige Lage der Substanzflecken durch  $R_F$ -Werte (ratio of fronts) charakterisiert:

$$R_F = \frac{\text{Entfernung Start} - \text{Substanzfleck}}{\text{Entfernung Start} - \text{Lösungsmittelfront}}$$

### 3.3.8 Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC/MS)

Die Gaschromatographie ist eine chromatographische Methode mit gasförmiger mobiler Phase zur Analyse unzerstört bzw. reproduzierbar zersetzt verdampfbarer Stoffgemische. [Schomburg, G. 1977; Peldszus, S. et al. 1990; Goni, M. und Hedges, J. I. 1992; Goni, M. und Nelson, B. 1993; Vanlook, G. 1995] berichten in ihren Arbeiten über die Fortschritte der GC/MS Analyse für die Identifizierung von organischen Substanzen.

Jedoch stellen für die Gaschromatographie polare bzw. leicht dissoziierbare organische Verbindungen, insbesondere Carbonsäuren, wegen ihrer thermischen Zersetzung im Injektor und ihrer starken Wechselwirkung mit der stationären Phase eine problematische Stoffklasse dar. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit das zu analysierende Substanzgemisch vor der gaschromatographischen Untersuchung mit Diazomethan derivatisiert. Dies verringert zum einen die Polarität der Verbindungen und erhöht zum anderen ihre Flüchtigkeit bzw. thermische Stabilität [Begerow, J. und Deuermann, R.1998].

### Darstellung von Diazomethan in Toluol

Ein hochreaktives Derivatisierungsreagenz wie Diazomethan empfiehlt sich im Interesse eines möglichst quantitativen Umsatzes, besitzt jedoch den Nachteil, daß es regelmäßig frisch hergestellt werden muß.

Zu diesem Zweck wurden 1.00 g 1-Methyl-3-nitro-nitrosoguanidin (MNNG) in das Innenröhrchen eines Diazomethangenerators gefüllt und in 1,5 ml Wasser suspendiert. In den Außenbehälter wurden 10 ml Toluol gefüllt. Anschließend wurde die Apparatur zusammengesetzt, mit einer Klammer gesichert und mindestens eine Stunde in der Tiefkühltruhe bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Der so gekühlte Reaktor wurde in ein Eisbad gestellt und durch das Septum langsam 1 ml einer 7.5 molaren Natronlauge injiziert. Nach ca. zwei Stunden war die Reaktion beendet. Das im Toluol gelöste Diazomethan wurde in ein Reagenzglas mit Schraubverschluß überführt und konnte bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  ca. drei Wochen aufbewahrt werden.

Diazomethan ist explosiv und wie auch seine Vorstufe MNNG cancerogen. Reste von MNNG wurden mit konz. Salzsäure unschädlich gemacht und Reste von Diazomethan in Toluol mit Essigsäure vernichtet [Liao, W. T. 1982].

### Derivatisierung mit Diazomethan

Die Reaktion von organischen Säuren mit Diazomethan, bei der als Nebenprodukt nur Stickstoff gebildet wird, kann folgendermaßen beschrieben werden:

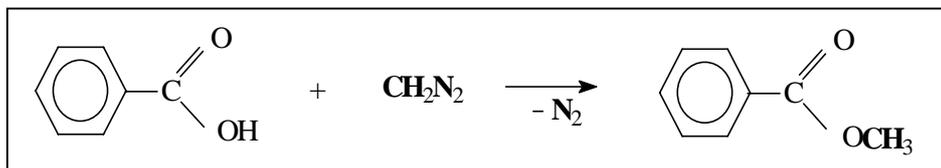


ABB. 27: REAKTION VON DIAZOMETHAN MIT ORGANISCHEN SÄUREN

Zur Derivatisierung für eine nachfolgende GC/MS-Analyse gibt es grundsätzlich zwei Methoden:

- Pre-column: Im diesem Fall wird die Derivatisierung vor dem Einbringen des Analysengemisches in den Injektor durchgeführt.
- On-column: Bei dieser Methode findet die Derivatisierung im Injektorblock statt, was voraussetzt, daß mit dem Analysengemisch ein Derivatisierungsreagenz eingespritzt wird.

### Vorgehensweise (Durchführung)

In diesem Fall wurde das nach Abschnitt 3.3.3 und 3.3.5 isolierte Substanzgemisch sowie die Referenzsubstanzen jeweils in einer Konzentration von 5 mg/L in tert-Butylmethylether (TBME) gelöst anschließend nach pre-column-Derivatisierung analysiert. Die Kapillarga-

schromatographie mit angeschlossenen massenselektiven Detektor stellt eine sehr effiziente Methode zur Trennung und Identifizierung von komplexen Substanzgemischen dar, da neben dem Vergleich der Retentionszeiten auch eine Identifizierung über das Fragmentierungsmuster einer Substanz erfolgen kann. Die Messungen am Gaschromatographen wurden in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Werner Butte am Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg durchgeführt. Die Substanzen wurden mit dem Gaschromatographen Star 3400 CX getrennt [Geißler, G. und Schöler, H. F., 1994]. Die gaschromatographischen Parameter wurden durch das Programmpaket Saturn der Fa. Varian gesteuert und sind Tabelle 17 zu entnehmen:

TAB. 17: GC-PARAMETER

Säule	DB 5 (30 m x 0,25 mm ID) (Hewlett-Packard), Optima 5 (30 mx 0,25 mm ID) (Machery & Nagel)
Trägergas	Helium
Injektionsvolumen	1 $\mu$ l
Temperaturprogramm	Start: 60 °C, 2 min Programm: 5 °C / min, 44 min Endtemp.: 280 °C, 6 min
Injektorprogramm	280 °C isotherm
Septumpülung:	5 ml/ min
Transferline	280 °C

Der Massenspektrometer (MS) der Marke Varian Saturn 3 mit Ionenfalle stand zu Verfügung.

In allen Segmenten der Versuchsdurchführung blieben folgende Parameter unverändert:

- Ionisierung                    EI, 70 eV, 25 ms
- Detektortemperatur        180 °C
- Scanzeit                        1 s
- Massenbereich                50-300 m/z
- Background mass            49

Die Zuordnung der Signale in den Total-Ion-Chromatogrammen der Proben erfolgte durch Vergleich mit den Elutionszeiten der Standardsubstanzen. Der Vergleich der jeweiligen Massenspektren von Proben- und Standardpeak sowie mit der programminternen Substanzbibliothek lieferte den zwingenden Beweis für die Identität. Darüberhinaus ermöglichte die Integration der Peakflächen die quantitative Analyse der Einzelsubstanzen.

### 3.3.9 Photometrie

Für Konzentrationsbestimmungen werden häufig photometrische Methoden nach Derivatisierung zu einem geeigneten Farbstoff angewendet. In dieser Arbeit war das der Fall für die Bestimmungen der Nährstoffe (Ammonium, Nitrat und Phosphat) im SMkB (Abschnitt 3.4.6) und bei der Verwendung der GFC (Abschnitt 3.3.3).

Die UV-Vis-Messungen wurden ausgeführt an einem Kontron-Uvikon-UV/Vis-Spektralphotometer, Modell 860, einem Zweistrahlgerät für den Wellenlängenbereich von 180 bis 900 nm; dazu wurden Quarzglasküvetten verwendet.

Für eine quantitative Erfassung der gesuchten Substanzen wurde eine geeignete Wellenlänge ausgewählt und eine Eichreihe erstellt. Diese Eichreihen wurden erstellt, um die lineare Abhängigkeit der Konzentration der Substanzen von der Extinktion der Lösung bei einer ausgewählten Wellenlänge zu zeigen. Eine Eichgerade braucht man auch zur Auswertung.

### 3.3.10 Atom-Absorptionsspektroskopie (AAS)

#### Prinzip

Die AAS nutzt das Phänomen der Resonanzabsorption. Den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption formulierte Kirchhoff in dem allgemein gültigen Gesetz, daß ein emittiertes Lichtquant von einem nicht angeregten Atom des gleichen Elements absorbiert werden kann. Daher besteht das Spektrometer aus einer Lichtquelle, die das Spektrum des zu bestimmenden Elements emittiert, einer Atomisierungseinrichtung, in der die zu analysierende Probe verdampft und atomisiert wird, einem Monochromator zur spektralen Zerlegung und einem Photomultiplier, der die ausgewählte Spektrallinie verstärkt, woraufhin das Signal zur Anzeige gebracht wird.

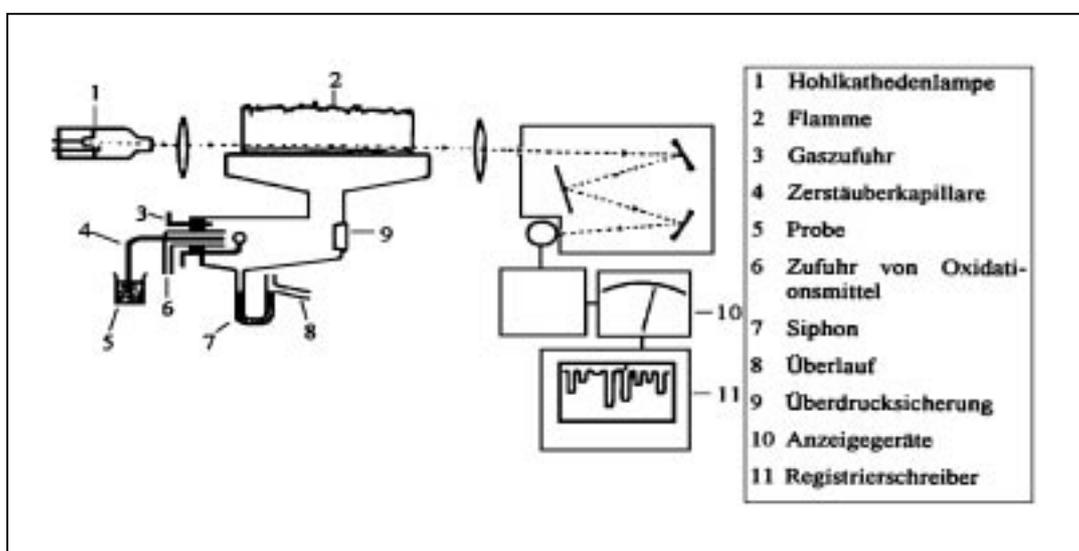


ABB. 28: DER SCHEMATISCHE AUFBAU EINER FLAMMEN-AAS

Der Absorptionsvorgang wird quantitativ durch ein modifiziertes Lambert-Beersches Gesetz beschrieben:

$$E_y = \log \frac{I_{0y}}{I_y} = e.l.c.f$$

- $E_y$  Extinktion; sie ist identisch mit dem dekadischen Logarithmus des Quotienten von Intensität vor ( $I_{0y}$ ) und nach der Schwächung ( $I_y$ ) durch die Atomdampfabsorption
- $e$  dekadischer Extinktionskoeffizient
- $l$  Atomreservoirlänge
- $c$  Atomdampfkonzentration
- $f$  Wirkungsgrad des gesamten Atomisierungsprozesses

Die meßbare Extinktion ist also entsprechend dieser Gleichung proportional zur Konzentration der Atome in der Atomisierungseinrichtung. Da die AAS keine Absolutmethode ist, muß für das jeweils zu untersuchende Element eine Eichkurve aus Eichlösungen verschiedener, bekannter Konzentrationen erstellt werden. Die Auswertung der Meßsignale erfolgt durch Intensitäts- bzw. Extinktionsvergleich von Eichlösung und Probenlösung, deren Matrix jeweils übereinstimmen muß [Welz, B. 1984].

### Vorgehensweise

Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wurden die zahlreichen Schwermetall-Bestimmungen, die in dieser Arbeit erforderlich waren, durchgeführt. Hierfür stand ein Gerät der Firma Hitachi Typ 180-70 mit einer Luft–Acetylen-Flamme zur Verfügung.

Zur Matrixangleichung an die jeweilige Probe wurden die Eichlösungen mit der bei den Versuchen verwendeten Säure angesäuert. Für jedes Schwermetall und jede Messungsreihe wurde eine Eichreihe hergestellt. Bei diesem AAS-Gerät lag die Minimumnachweisgrenze für Schwermetalle bei z.B. :

Zink = 0.2 mg/L

Blei = 1 mg/L

Cadmium = 0.1 mg/L

## **3.4 Weitere Bestimmungen**

### **3.4.1 Zu den Wägungen**

Für Wägungen wurde je nach Wägebereich eine elektronische Präzisionswaage (bis 600 g, Genauigkeit 1 mg) oder eine elektronische Analysenwaage (bis 160 g, Genauigkeit 0.1 mg),

beide Fa. Sartorius, verwendet. Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des FB Chemie der Universität Oldenburg durchgeführt. Das Einengen von wässrigen Lösungen erfolgte an einem Rotationsverdampfer bei 40 °C und 50 mbar. Wässrige Suspensionen mit schlecht absetzenden Niederschlägen wurden in geeigneten Zentrifugengläsern am Gerät RP-Hettich-Rotexa 15 min lang bei 4000 U/min zentrifugiert.

### 3.4.2 Bestimmung der Temperatur

Als Indikator für eine erhöhte mikrobielle Aktivität in den Lysimetern kann auch die Temperaturentwicklung herangezogen werden. Durch in die Lysimeter eingebaute 35 cm lange Messfühler und ein entsprechendes Messgerät (Modell ELV micro-Line) konnte die Temperatur jedes einzelnen Lysimeters ständig mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  °C bestimmt und mit der Aussentemperatur ( $19 \pm 1$  °C) verglichen werden. Diese wurde täglich einmal abgelesen und wöchentlich gemittelt.

### 3.4.3 Bestimmung des pH-Werts

Die pH-Messungen wurden elektrochemisch mit einem pH-Meter (Modell E488, Fa. Metrohm Herisau) und einer Einstabmesskette (Fa. Schott) als Elektrode durchgeführt. Zur Kalibrierung des Meßgeräts dienten kommerzielle Pufferlösungen mit pH=7 sowie pH=4. Der Fehler betrug maximal 0.1 Einheiten.

Die Bestimmung der pH/mv-Werte von Bodenproben und festen Mischungen erfolgte nach [DIN 19684, 1977]. Dafür wurden je 10 g Probe mit 25 ml Wasser bzw. 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung angesetzt und 1 h intensiv gerührt, dann für 2 h stehen gelassen. Unmittelbar vor der Messung wurde die Probe nochmals kräftig geschüttelt. In wäßriger Aufschlammung erhält man den aktuellen pH-Wert. In CaCl<sub>2</sub>-Lösung werden an Mineral- und organischen Partikeln adsorbierte H<sup>+</sup>-Ionen ausgetauscht und freigesetzt, so daß dieser pH-Wert niedriger als der aktuelle ausfällt [Scheffer, F. Schachtschabel, P. 1992].

### 3.4.4 Bestimmung des Redox-Potentials

Messungen des lokalen Redox-Potentials im Lysimeter erfolgten gegen eine Ag/AgCl-Elektrode mit einer Redox-Messkette (Modell Ingold Pt-4805-57) sowie dem unter Abschnitt 3.5.3 genannten pH/mv-Meter. Die Messwertnahme erfolgte ebenfalls täglich mit wöchentlicher Mittelung.

### 3.4.5 Bestimmung der Trockensubstanz und des Glühverlustes

Der massenspezifische Schwermetalle- und Nährstoffgehalt einer frischen Bodenprobe unterliegt durch die jeweiligen Witterungsbedingungen (und somit durch den Wassergehalt) starken Schwankungen. Folglich muß die wasserhaltige Probe zunächst vor jeder Bestimmung getrocknet werden. Zweckmäßiger ist jedoch, den Wassergehalt und den Rückstand, die sogenannte Trockensubstanz TS, einmalig zu bestimmen und die ermittelten Parameter der frischen Probe umzurechnen, d.h. durch den TS-Anteil zu dividieren. Das Trocknen erfolgte im 100 g – Maßstab bei 105 °C im Trockenschrank innerhalb von 24 h unter der Annahme von keinen weiteren Verlusten durch flüchtige Anteile. Vor dem Auswiegen wurde die Probe im Exsikkator abgekühlt.

Die Berechnung der Trockensubstanz erfolgte nach der Formel:

$$\% TS = \frac{(m_{Bt} - m_{Tara}) \times 100}{m_{Nf}}$$

Wobei:

%TS = Bodentrockensubstanz in Prozent des feuchten Bodens

$m_{Bt}$  = Bruttogewicht von Tiegel und Boden nach dem Trocknen, in g

$m_{Tara}$  = Tiegelgewicht, in g

$m_{Nf}$  = Einwaage des feuchten Bodens, in g

Das Wassergehalt wurde berechnet nach: % Wassergehalt = 100-% TS

Unter Glühverlust GV versteht man die Gewichtsabnahme einer Probe nach Glühen bei 550 °C, bezogen auf die bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe (Trockensubstanz). Er ist ein Maß für den Gehalt an flüchtigen und organischen Verbindungen. Die zurückbleibende Masse hingegen, der sogenannte Glührückstand, repräsentiert die nicht flüchtigen, anorganischen Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Glühverlust einer Probe als Vierfachbestimmung nach [DIN 19684, 1977] durchgeführt. Dafür wurden Porzellantiegel bei 550 °C im Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht, im Exsikkator abgekühlt und auf 0,1 mg Genauigkeit gewogen. Anschließend wurde die Trockensubstanz auf 0,1 mg eingewogen und bei 550 °C bis zu Gewichtskonstanz geglüht. Die heißen Tiegel wurden mit Inhalt im Exsikkator abgekühlt und anschließend gewogen. Die Berechnung erfolgte nach:

$$\% GR = \frac{(m_{Bg} - m_{Tara}) \times 100}{m_{Bt} - m_{Tara}}$$

Wobei:

% GR = Glührückstand in Prozent des trocknen Bodens

$m_{Bg}$  = Bruttogewicht von Tiegel und Boden nach dem Glühen, in g

$m_{Tara}$  = Tiegelgewicht, in g

$m_{Bt}$  = Bruttogewicht von Tiegel und Boden nach dem Trocknen, in g

$$\%GV = 100 - \%GR$$

### 3.4.6 Nährstoffbestimmung im Boden

Die Bestimmung der Bodenparameter Ammonium-N, Nitrat-N und Ortho-Phosphat-P nach den Deutschen Einheits-Verfahren (DEV) erfordert eine vorherige Extraktion der Ionen aus der Bodenmatrix in eine wäßrige Lösung. Das Prinzip der eigentlichen Bestimmung beruht in allen drei Fällen auf einer quantitativen und hochselektiven Umsetzung mittels geeigneter Reagenzien zu farbigen Komplexen oder Verbindungen. Deren Konzentration läßt sich dann leicht durch photometrische Messung der Extinktion und Erstellen einer Kalibrierfunktion (aus einer Eichreihe) nach dem Lambert-Beer-Gesetz berechnen. Abschließend müssen die Ergebnisse auf  $\mu\text{g} / \text{g TS}$  umgerechnet werden.

### 3.4.7 Bestimmung von Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4^+$ -N)

Im Boden unterscheidet man zwischen austauschbarem und nicht austauschbarem  $\text{NH}_4^+$ . Ersteres ist an der Oberfläche der festen Bodenbestandteile (Tonminerale und organische Substanz) sorbiert und kann von anderen Kationen von diesen Plätzen verdrängt werden. Nach der Definition von [DIN, 1977] sind die  $\text{NH}_4^+$  austauschbar, die durch eine neutrale Salzlösung (KCl oder  $\text{CaCl}_2$ ) extrahierbar sind. Nur dieser Anteil ist bioverfügbar, d.h. kann von Pflanzen und Mikroorganismen genutzt werden, und auch nur er wird in der Bestimmung erfaßt.

In einer PE-Flasche wurden 30 g der Bodenprobe mit 200 ml einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (0,0125 M) versetzt, 1 h im Überkopfschüttler geschüttelt und anschließend über Schwarzbandfilter filtriert. Die auf diese Art vorbereiteten Proben wurden bei der Wellenlänge  $\lambda=655 \text{ nm}$  photometrisch gemessen. Das weitere Vorgehen erfolgte analog DIN 38406.

### 3.4.8 Bestimmung von Nitrat-Stickstoff ( $\text{NO}_3^-$ -N)

Die Bestimmung der Nitrationen-Konzentration erfolgte nach der Methode mittels Natrium-salicylat [Scriptum Gewässeranalytischer Grundkurs, AG Ökochemie und Umweltanalytik]. Dabei wurde Nitrat nicht, wie Ammonium, mit  $\text{CaCl}_2$  eluiert, weil Chloridionen die Natrium-

salicylat-Methode stören. Da Nitrat im neutralen pH-Bereich praktisch nicht an Bodenpartikel adsorbiert wird, ist eine Elution mit Wasser ausreichend [Scheffer, F. und Schachtschabel, P. 1976].

Hierzu wurden 40 g der Bodenprobe mit 400 ml bidestilliertem Wasser versetzt und 20 h über Kopf geschüttelt. Anschließend wurden die Suspensionen zentrifugiert und über Schwarzbandfilter filtriert. Die Messung der Extinktion des Filtrats wurde nach [DIN 38414, 1977] bei 420 nm bestimmt.

### 3.4.9 Bestimmung von Ortho-Phosphat-P ( $\text{HPO}_4^{2-}$ -P)

Annähernd das gesamte anorganisch gebundene Phosphat liegt in Böden in Form schwerlöslicher ortho-Phosphate vor, welche jedoch nach [DIN 38405, 1977] im sauren extrahiert werden können. Der anschließenden Bestimmung liegt zugrunde, daß ortho-Phosphat-Ionen in saurer Lösung in Gegenwart von Antimon-Ionen einen Komplex mit Molybdat-Ionen bilden, der durch Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert wird. 30 g der Bodenprobe wurden mit 250 ml einer 0,02 M Calcium-Lactat-HCl-Lösung versetzt, welche zuvor mit verdünnter HCl auf einen pH-Wert von 3,6 eingestellt wurde. Nach 3 h Schütteln über Kopf wurden die Lösungen mit phosphatfreien Faltenfiltern filtriert. Von dem Filtrat wurden 40 ml in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert und anschließend mit 1 ml 10%iger Ascorbinsäure und 2 ml der schwefelsauren Molybdat-Lösung versetzt. Die Kolben wurde mit Wasser aufgefüllt, geschüttelt und nach 30 min photometrisch bei der Wellenlänge  $\lambda=880$  nm untersucht.

## 3.5 Schwermetall Bestimmung

### 3.5.1 Schwermetall-Aufschluß

Um die Schwermetall-Bestimmung mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) in einer Bodenprobe durchführen zu können, müssen die vorhandenen Schwermetalle in Lösung gebracht, bzw. aus organischen Komplexen hydrolisiert (aufgeschlossen) werden. Im allgemeinen stehen dafür mehrere Reagenzien und Methoden zur Verfügung:

- Glühen bei 600 °C
- Salpetersäure
- Salpetersäure-Salzsäure (Königswasser)
- Salpetersäure-Flußsäure
- Salpetersäure-Wasserstoffperoxid (Sansoni)
- Salpetersäure-Druckaufschluss

In Anlehnung an die in der AG Ökochemie und Umweltanalytik etablierte Methodik wurden in dieser Arbeit für Bodenproben der Königswasser-Aufschluß angewendet, für Sickerwasser-Proben dagegen der Sansoni-Aufschluß.

### 3.5.2 Königswasser-Aufschluß

Dafür wurden 1.5 g kontaminierter Boden bzw. 5 g Lysimeterinhalt (jeweils Trockensubstanz, Lysimeterinhalt in 30 cm Tiefe, nach der Beendigung des Versuches) in einen eigens dafür vorgesehene Glaskolben eingewogen, mit etwas Wasser angefeuchtet sowie mit 18 ml konz. Salpetersäure und 6 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach dem Aufsetzen der Rückflußkühler und Absorptionsgefäße, die mit ca. 10 ml 10 %iger Salpetersäure gefüllt waren, wurden die Proben zunächst über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag wurden sie 2 Stunden bei 130 °C unter Rückfluß gekocht und dann über Nacht wieder abgekühlt auf Raumtemperatur. Die Aufschlußlösung wurde über Filterpapier in 50 ml Meßkolben filtriert, der Inhalt der Absorptionsgefäße diente zum Nachspülen der Gläser. Die Kolben wurden bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt und bis zur Messung mittels AAS in PE-Flaschen bei 4 °C im Kühlraum gelagert.

### 3.5.3 Sansoni-Aufschluß

Wegen der dunklen Farbe des Sickerwassers insbesondere bei den Lysimetern E und F, welche auf einen hohen organischen Anteil hinwies, empfahl sich der Sansoni-Aufschluß, der organische Substanzen durch Wasserstoffperoxid in saurem Milieu eliminiert. Außerdem kann eine große Menge des Sickerwassers mit nur geringem Zeitaufwand aufgearbeitet werden.

Vorgehensweise: In ein 300 ml-Becherglas wurden 150 ml Sickerwasser gegeben und mit 1 ml konz. Salpetersäure angesäuert. Die Lösungen wurde auf einer Heizplatte bis auf wenige ml eingengt und mit 1 ml Wasserstoffperoxid (30%ige Lösung) sowie anschließend 50 ml Wasser versetzt. Unter permanentem Kochen wurde die Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Wasser solange wiederholt, bis die Lösung fast farblos und klar war. Anschließend wurde sie filtriert und in einen 50 ml-Messkolben überführt und aufgefüllt. Die Messung wurde mittels AAS durchgeführt.

### 3.5.4 Bindungsformen der Schwermetalle

#### Allgemeines

Zur Schwermetall-Bestimmung im Boden wurde früher in Deutschland häufig ein einfacher Elutionsversuch durchgeführt [DIN 38414, 1977]. Hierbei wurden in einer PVC-Flasche

100 g Bodenprobe und 1 l destilliertes Wasser 24 h über Kopf geschüttelt und anschließend der Schwermetall-Gehalt der Lösung bestimmt. Diese Vorgehensweise erfaßte die Schwermetalle weder quantitativ noch lieferte sie Informationen über deren Bindungsform.

Um jedoch die ökologische Gefahr der Schwermetalle insgesamt beurteilen und somit im Falle einer Sanierung gezielter vorgehen zu können, müssen die Bindungsformen der Schwermetalle im Boden zumindest abgeschätzt werden. Hierfür sind verschiedene Ansätze entwickelt worden, z.B. eine Extraktion, bei welcher der Boden nacheinander mit Extraktionsmitteln unterschiedlichen Lösungsvermögens behandelt wird. [Förstner, U. und Calmano, W. 1982; Schwedt, G. K. 1983; Zeien, H. und Brümmer, G. 1989; Rudd, T. et al., 1988].

### **Versuchsdurchführung**

10 g der homogenisierten, gesiebten Frischbodenprobe (keine TS) wurden nacheinander jeweils in 250 ml –PE-Flaschen mit verschiedenen Extraktionsmitteln eine bestimmte Zeit über Kopf geschüttelt und anschließend filtriert.

- Bestimmung der austauschbaren Schwermetall-Kationen:  
4 h mit 100 ml Ammoniumacetat-Lösung (1 mol/l, pH=7)
- Bestimmung der karbonatisch gebundenen Schwermetall-Fraktion:  
6 h mit 100 ml Natriumacetat-Lösung (1 mol/l, pH=5)
- Bestimmung der reduzierbaren Schwermetall-Fraktion:  
24 h mit 150 ml Ammoniumoxalat-Lösung (0.2mol/l, mit Oxalsäure auf pH=3 eingestellt)
- Bestimmung des organisch gebundenen Schwermetall-Gehalts:  
➤ 24 h mit einer Mischung (pH=2) aus 70 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 100 ml Ammoniumacetat-Lösung (1 mol/l) nach Erhitzen im Wasserbad auf 85 °C.

Die Lösung wurde anschließend über Schwarzband filtriert. Das Filtrat wird mit konz. Salpetersäure angesäuert und anschließend mittels AAS (Abschnitt 3.5.3) quantitativ analysiert.

### **3.5.5 Überprüfung der Torf-Absorptionskapazität für Schwermetalle**

Um die Eignung des zur Verfügung stehenden Torfes (Abschnitt 3.1.4) für die Reinigung des Sickerwassers von Schwermetallen festzustellen, wurde in einem Vorversuch untersucht, ob dieser in der Lage ist, Zn, Cd und Pb in Lösungen jeweils definierter Konzentration zu absorbieren. Entscheidend für die Dimensionierung des Torffilters war auch die Frage, in welchem Maße dies geschah, also nach der Kapazität des Torfs.

Die Versuchsanordnung hierfür entsprach (Abschnitt 3.5.7). Eingesetzt wurden 100 g Torf sowie folgende Lösungen:

**TAB. 18: SM-LÖSUNGEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN**

Schwermetalle	Zn [800 mg/L]	Pb [200 mg/L]	Cd [100 mg/L]
Lösungsmenge [L]	3	2	1

Während und nach dem Abschluß des Versuches wurde festgestellt, daß die 100 g Torf die folgende Kapazität für die Aufnahme der Schwermetalle (siehe Tabelle 18) besitzen:

Das aufgefangene Sickerwasser aus der Torf-Säule wurde mittels Azofarbstoff 4-(Pyridyl-2-azo)-resorcin (PAR) und AAS nach Schwermetall untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der Kapazität des Torfs zeigen, daß die gesamte Menge von Pb und Cd absorbiert wird und bei Zn ab dem zweiten Liter der Lösungsmenge eine Konzentration von 350 mg/L im Sickerwasser zu verzeichnen ist.

Der genaue Mechanismus des Torfs in Bezug auf die Reinigung der Schwermetalle ist bisher wenig bekannt. In diesem Zusammenhang kommen drei Mechanismen, Ionenaustausch, Adsorption und van der Waalsche Wechselwirkung in Frage.

Auf Grund der chemischen Zusammensetzung des verwendeten Torfs (Tabelle 12 u. 13) und der Ergebnisse der AAS-Analyse von Torf-Eluate in Bezug auf Alkali- und Erdalkali Metalle gehen wir davon aus, daß ein Ionenaustausch-Mechanismus zwischen Schwermetallen und anderen Metallen, die schon im Torf vorhanden waren, stattfindet.

Während des Versuchsverlaufs wurde auch festgestellt, daß mit steigender Schwermetallkonzentration im Torf sich eine Zunahme der  $H^+$  - Ionenkonzentration und damit eine Abnahme des pH-Werts in den Torf-Eluaten abzeichnet. Dies bedeutet, daß der Ionenaustausch-Mechanismus nicht allein zwischen definierten Schwermetallen und Alkali – Erdalkali Metallen verläuft sondern in diesem Prozeß auch  $H^+$ -Ionen eine entscheidende Rolle spielen.

Welches von diesen definierten und angebotenen Schwermetallen (Pb, Cd und Zn) stärker an dem Torf adsorbiert wird, hängt von verschiedenen Faktoren, wie z. B. Schwermetallkonzentration, -komplexbildungsfähigkeit und -ionenradien ab.

Über die Art und die Gründe der oben genannten Schwermetall-Bindungen insbesondere in Böden mit organischen Substanzen liegen in der Literatur unterschiedlichen Ergebnisse vor [Herms, U. 1982]. Aber viele Autoren stimmen über folgende Reihenfolge in der Intensität der Adsorption überein:  $Pb > Cd > Zn$ .

Eine Erklärung bietet sich aufgrund der Ionenradien an. Die verwendeten Schwermetalle in  $10^{-10}$  m betragen [Holleman, A. F. und Wiberg, E.1985].

$Pb^{2+} = 1,20$ ;  $Cd^{2+} = 0,97$  und  $Zn^{2+} = 0,74$

Aus den Ergebnissen dieses Vorversuchs geht hervor, daß die Kapazität des Torfs von der Lösungsmenge, Schwermetallkonzentration, -spezies sowie der -ionenradien abhängig ist.

### 3.5.6 Identifizierung der Schwermetalle durch Komplexometrie

Als Schnelltest auf das Vorliegen von Schwermetallen in der Lösung vor und nach der Reinigung mit Torf wurde der Azofarbstoff 4-(Pyridyl-2-azo)-resorcin (PAR) verwendet. Dieses Farbreagens ist

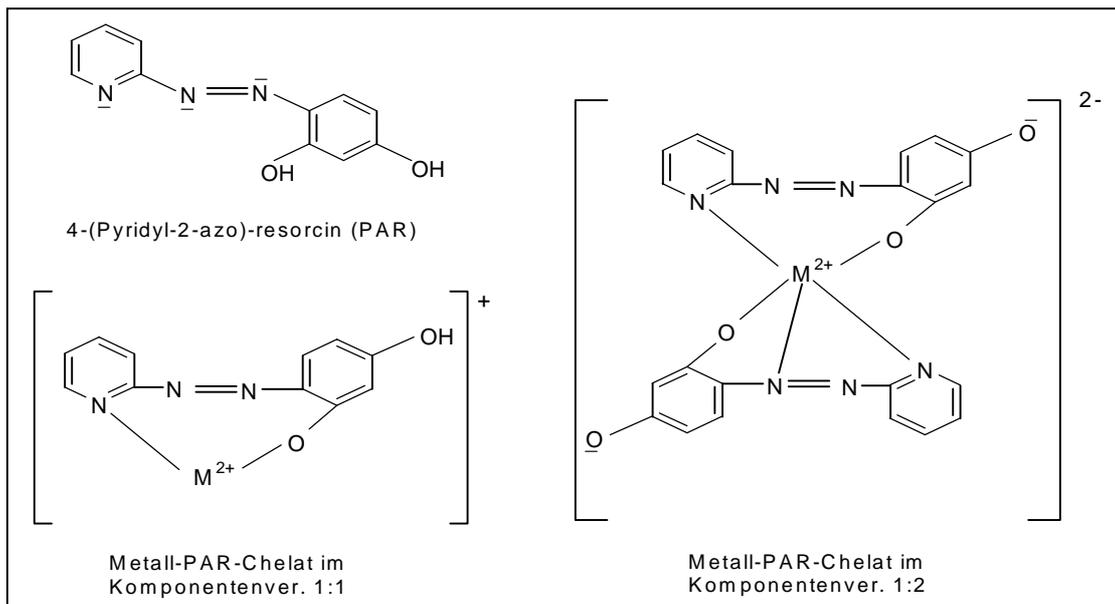


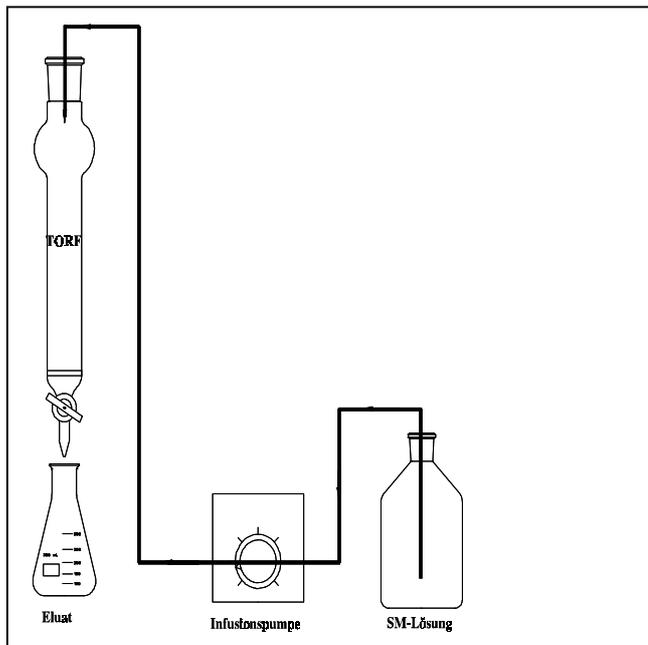
ABB. 29: METALL-PAR-CHELATE

als dreizähliger Ligand ein hervorragender Chelatbildner für Schwermetall-ionen und zeichnet sich durch eine äußerst geringe Selektivität bei der Ausbildung von farbigen Metall-PAR-Chelaten aus. Als Donoren fungieren dabei das Stickstoffatom des Pyridylrestes, das vom heterocyclischen Ring entferntere Azo-Stickstoffatom und die im basischen dissoziierte ortho-ständige Hydroxylgruppe. Es kommt zur Bildung von Chelatkomplexen sowohl im Verhältnis Metall/Ligand von 1:1 als auch 1:2 [Hermann, C., 1991]. Die gebildeten dimeren Komplexe zeichnen sich durch intensive rote Färbung aus. Die Farbe ist bis zu einer Metallkonzentration von etwa 0,5 ppm erkennbar. PAR ist ein dreizähliger Chelatligand, der in der Verbindung mit dem Metall fünfgliedrige planare Ringe ausbildet. Darauf basiert die sehr hohe Stabilität der Komplexe.

### 3.5.7 Reinigung des Sickerwassers

Hierfür wurde jede Säule ( $\varnothing = 10$ ,  $h = 50$  cm) mit 300 g an der Luft getrocknetem Torf beschichtet. Wie in Abbildung 30 dargestellt, wurde das Sickerwasser aus einer Vorratsflasche (1) mittels Infusionspumpe (2) mit der Tropfgeschwindigkeit 20 ml/h auf die Säule (3) getropft. Das Eluat (4) wurde in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

ABB. 30: SKIZZE DES VERSUCHSAUFBAUES



Das Torfeluat wurde zunächst mit PAR-Lösung (125 mg/L) auf Schwermetalle getestet und im Falle eines positiven Ergebnisses nach Sansoni-Aufschluß mittels AAS analysiert. Der verbrauchte Torf wurde anschließend in einem Porzellantiegel bei 550 °C im Muffelofen zu Asche verglüht.

### 3.5.8 AAS-Analyse auf nicht mobilisierbare Schwermetalle

Nach der Beendigung der Versuchsdurchführung (Abschnitt 3.3.1) wurden aus den Lysimeter L-D, L-E und L-F zwei Proben in Tiefe von 20 und 40 cm entnommen um festzustellen, ob und wieweit die Inhalte der oben genannten Lysimeter noch mit Schwermetallen kontaminiert sind. Die entnommenen Proben wurden nach dem Trocknen in der Luft und nach der Homogenisierung in 5 g gewogen und anschließend nach Königswasser Aufschluß (3.5.2) mittels AAS analysiert.

## 4. Ergebnisse

### Überblick

Für eine umfassende Aufschlüsselung des Nordhorer Sanierungsverfahrens (nach einem Konzept der AG Ökochemie + Umweltanalytik an der Universität Oldenburg) sind folgende Fragestellungen von besonderer Bedeutung:

- Welche organischen Verbindungen entstehen durch mikrobiologischen Abbau von Rindenmulch?
- Lassen sich diese Verbindungen vollständig aus der wässrigen Phase isolieren und identifizieren?
- Wie erklärt sich der Prozeß der Schwermetall-Mobilisierung aus dem kontaminierten Boden und welche Rolle spielen hierbei Bodenparameter?

Zur Klärung dieser Fragen wurden insgesamt sechs Lysimeter-Experimente durchgeführt. Davon wurden drei (L-A, L-B und L-C) mit je einem Gemisch aus Sand und Rindenmulch gefüllt und mit Nährstofflösung bewässert. Diese Anlagen dienten zur Untersuchung des Abbaus von Rindenmulch. Deren Sickerwasser wurde mittels Gelfiltrationsschromatographie, Flüssig/Flüssig-Extraktion, Dünnschicht-Chromatografie, Infrarot-Spektroskopie und Gaschromatografie/Massenspektrometrie analysiert.

Die übrigen drei Lysimeter (L-D, L-E und L-F) waren mit je einem Gemisch aus schwermetallkontaminiertem Boden und Rindenmulch beschichtet und wurden mit Leitungswasser beregnet. Sie sollen die Schwermetall-Mobilisierung demonstrieren. Hier wurde das Sickerwasser mittels Atomabsorptionsspektroskopie auf seinen Schwermetallgehalt untersucht.

Darüberhinaus wurden der Schwermetall-Gehalt vor und nach dem Versuch, die Schwermetall-Bindungsformen und der Nährstoffgehalt der Bodenproben bestimmt sowie physikalisch-chemische Daten wie Temperatur, pH-Wert und Redoxpotential in den Lysimetern kontrolliert. Schließlich wurde das anfallende Schwermetall-kontaminierte Sickerwasser mittels Torf gereinigt.

Im folgenden werden zunächst die während der Abbauprozesse gewonnenen Daten der sechs Lysimeter miteinander verglichen. Dabei soll der Versuch einer Erklärung des Zusammenhangs zwischen diesen, etwa zwischen Redoxpotential und pH-Wert, unter Berücksichtigung der verschiedenen Bedingungen unternommen werden. Im Anschluß daran werden die Beobachtungen bei der Isolierung und Identifizierung der organischen Substanzen sowie die Bestimmung der mobilisierten Schwermetalle im Sickerwasser vorgestellt.

## 4.1 Chemisch-physikalische online-Daten der Lysimeter

Während der Lysimeter-Versuche wurden wie in (Abschnitt 3.4) beschrieben, die Entwicklungen von Temperatur der pH-Wert und Redoxpotential verfolgt. Aufschluß über die Abbauprozesse erteilten weiterhin organoleptische Eigenschaften (also Farbe und Geruch) des Sickerwassers.

### 4.1.1 Farbe und Geruch des Sickerwassers

Die Farbintensität des Sickerwassers nimmt wie erwartet mit dem Rindenmulchanteil im Lysimeter und folglich mit der Konzentration an eluierten Verbindungen zu (Tabelle19). Vermutlich sind überwiegend hochmolekulare organische Verbindungen (Huminstoffe) für die Farbe verantwortlich.

**TAB. 19: FARBE DES SICKERWASSERS ALS FUNKTION DER ELUTIONSDAUER**

Lysimeter	2.Monat	4.Monat	7.Monat	9.Monat
L-A	Hellgelb	Gelbgrün	Hellgelb	-
L-B	Gelb	Braun	Gelb	-
L-C	Braun	Dunkelbraun	Gelbgrün	-
L-D	Dunkelbraun	Hellbraun	Gelb	Hellgelb
L-E	Braun	Dunkelbraun	Gelb	Gelb
L-F	Braun	Dunkelbraun	Gelbgrün	Gelb

Der charakteristische angenehme, teilweise vanillinartige Geruch des Sickerwassers bei allen sechs Lysimetern ließ auf niedermolekulare Abbauprodukte mit hohem Dampfdruck schließen. Er wurde nach dem Einengen der Lösung stärker.

### 4.1.2 Temperatur

Die meisten Boden- und Wassermikroorganismen sind mesophil, d.h. sie erreichen ihre maximale Wachstumsrate zwischen 20 °C und 42 °C [Schlegel, 1992]. Zu diesen zählen auch die Bakterien und Pilze, welche am Abbau und Umbau des Rindenmulches beteiligt sind. Da die Umgebungstemperatur unter dem Abzug bei 19 °C ( $\pm 0.5$  °C) lag, wurde auf eine zusätzliche Beheizung verzichtet. Die zeitliche Entwicklung der direkt in L-A bis L-C bzw. L-D bis L-F gemessenen Temperaturen ist in den Abbildungen 31 und 32 dargestellt. Die Meßdaten sind in Kapitel 7 zu sehen.

Eine eigenständige Temperaturentwicklung weist auf eine erhöhte mikrobielle Aktivität hin, wobei das gesamte System an chemischen Reaktionen komplexen Rückkopplungsmechanis-

men unterworfen ist. Ein durch exotherme Abbauprozesse hervorgerufener Anstieg der Temperatur beschleunigt bzw. verlangsamt nämlich wiederum die Abbauprozesse als solche. Demnach ist in allen Lysimetern zwischen der dritten und dreizehnten Woche eine Aktivität zu verzeichnen. danach ist vermutlich zumindest der Abbauprozess in der vorherigen Form abgeschlossen. Das Maximum der Temperatur findet tendenziell um so später statt (siebte bis zehnte Woche) und ist um so stärker ausgeprägt (20.5 – 21.5 °C), je höher der Anteil an Rindenmulch in dem Gemisch ist.

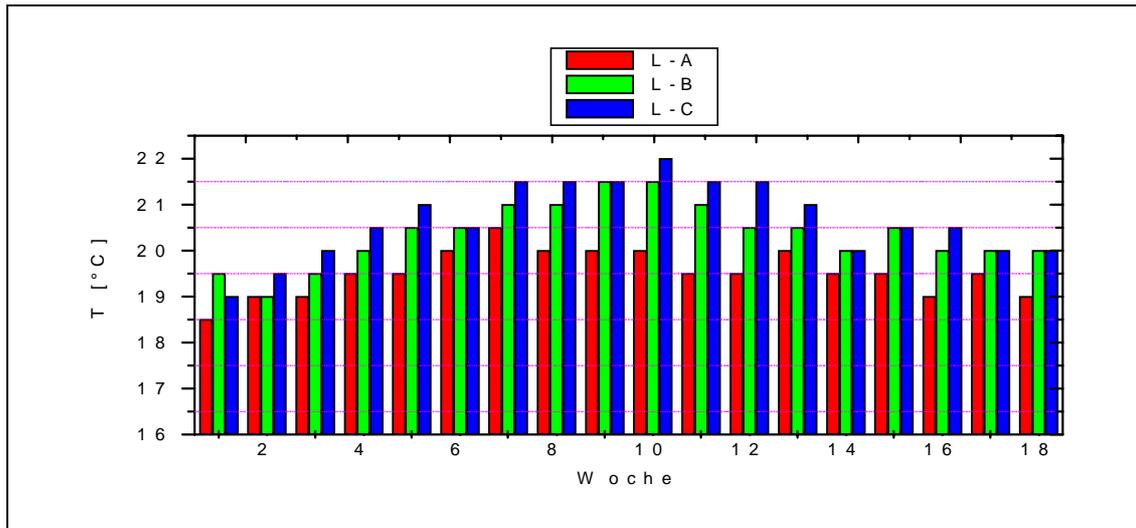


ABB. 31: TEMPERATURVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-A BIS L-C

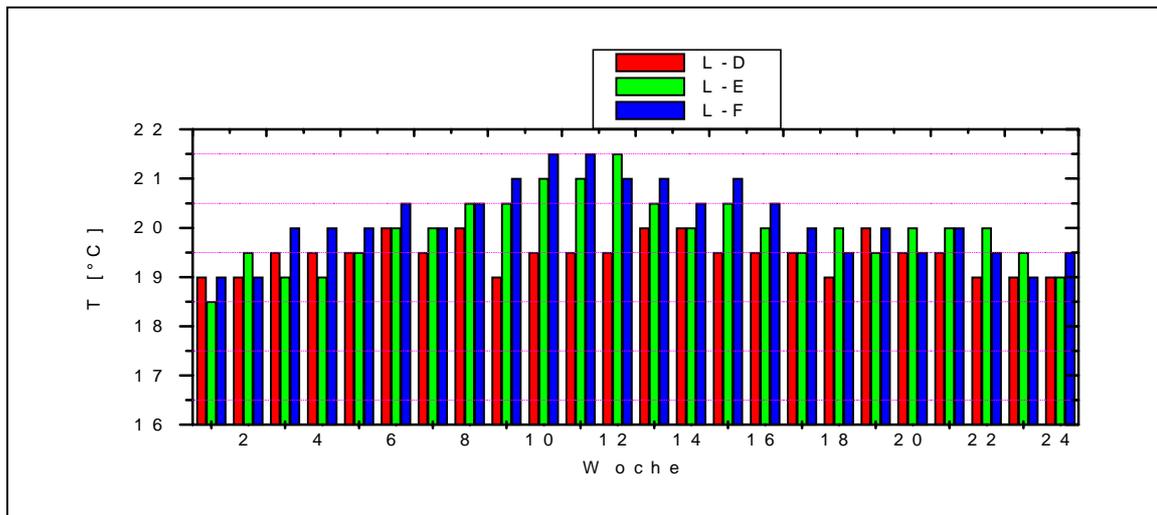


ABB. 32: TEMPERATURVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-D BIS L-F

### 4.1.3 pH-Wert

Nach Literaturangaben [Schlegel, H. G. 1992] kann sich der pH-Wert einer Bodenprobe durch mikrobielle Tätigkeiten ändern. Dies ist zurückzuführen auf die Bindung von Protonen bei der

Reduktion von Sauerstoff sowie die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  und Carbonsäuren. Die Entwicklung der pH-Werte während der Abbauprozesse in den Lysimetern, gemessen als wöchentlicher Mittelwert des Sickerwassers, findet sich in den Abbildungen 33 und 34. Die Meßdaten sind in Kapitel 7 dargestellt.

Zu beobachten ist jeweils ein anfängliches Absinken des pH-Werts ab der dritten Woche, welches abgesehen vom Anfangswert bei den drei Lysimetern etwa ähnlich ausgeprägt ist. Der Zeitpunkt (sechste Woche bis zwölfte Woche) des Minimums des pH-Werts ist abhängig vom Rindenmulchanteil in den Lysimetern. Der zeitliche Verlauf ist im wesentlichen auf die mikrobielle Aktivität (Vergleich mit der Temperatur) und die daraus resultierende Konzentration von Abbauprodukten im Sickerwasser zurückzuführen.

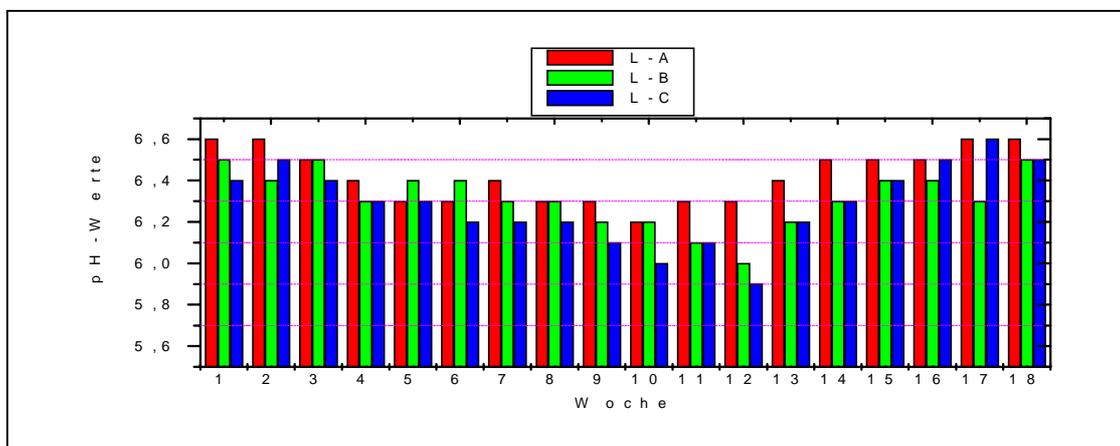


ABB. 33: PH-WERTVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-A BIS L-

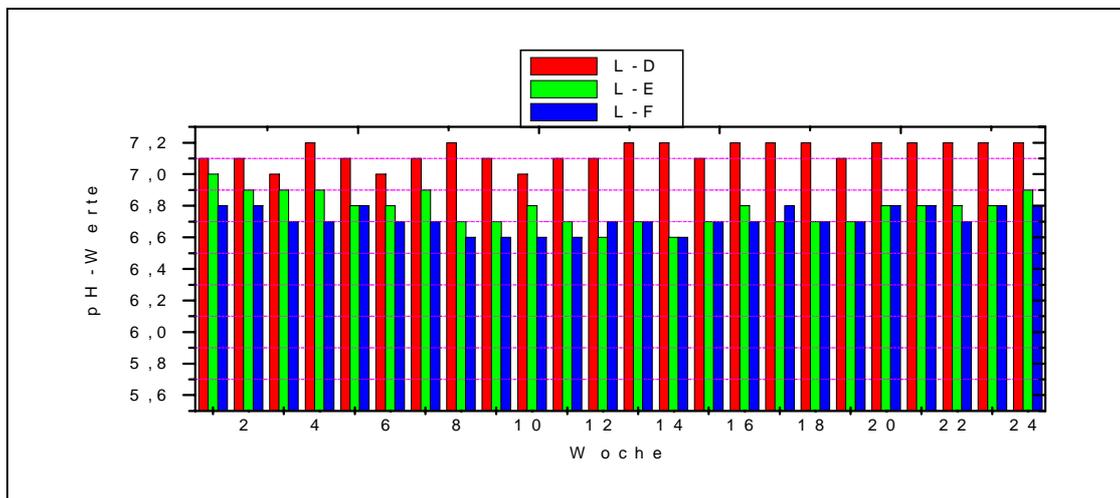


ABB. 34: PH-WERTVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-D BIS L-F

#### 4.1.4 Redoxpotential

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, ist das Redoxpotential einer der wichtigsten Parameter für biochemische bzw. physikalische Prozesse im Boden. Im Allgemeinen nehmen die Redoxpotentiale wassergesättigter Böden infolge des Sauerstoffverbrauchs bei mikrobiellem

Abbau organischer Substanzen ab, und dies geschieht je nach Vorhandensein von organischer Substanz als Elektronendonator unterschiedlich schnell. In gut durchlüfteten Böden hingegen wird Sauerstoff als Elektronenakzeptor stets erneuert [Gisi et al., 1990]. Auch in den Lysimetern werden durch die Bewässerung und Hineinpressen von Luft (Abschnitt 3.4) permanent oxidative Bedingungen aufrechterhalten. Die im Laufe des Abbaus direkt in den Lysimetern gemessenen Redoxpotentiale sind in Abbildung 35 und 36 dargestellt.

Bemerkenswert ist zunächst der allen drei Lysimetern gemeinsame kontinuierliche Anstieg von anfangs 310 mV auf 375 mV in der 7. Woche. Danach erreicht das Potential in L-A ein Maximum in der 8. Woche, fällt dann bis zur 11. Woche wieder leicht ab und steigt erneut bis zu einem zweiten Maximum in der 15. Woche an. In L-B und L-C erreicht es dagegen ein erstes Maximum erst in der 9. Woche und fällt anschließend mit leichten Zwischenanstiegen in der 16. bzw. 17. Woche ab. Der Vergleich mit dem Verlauf der pH-Werte legt den Schluß nahe, daß tendenziell eine negative Beziehung zwischen pH-Wert und Redoxpotential besteht. Ähnliche Phänomene wurden auch von Herms, U. 1982 beobachtet.

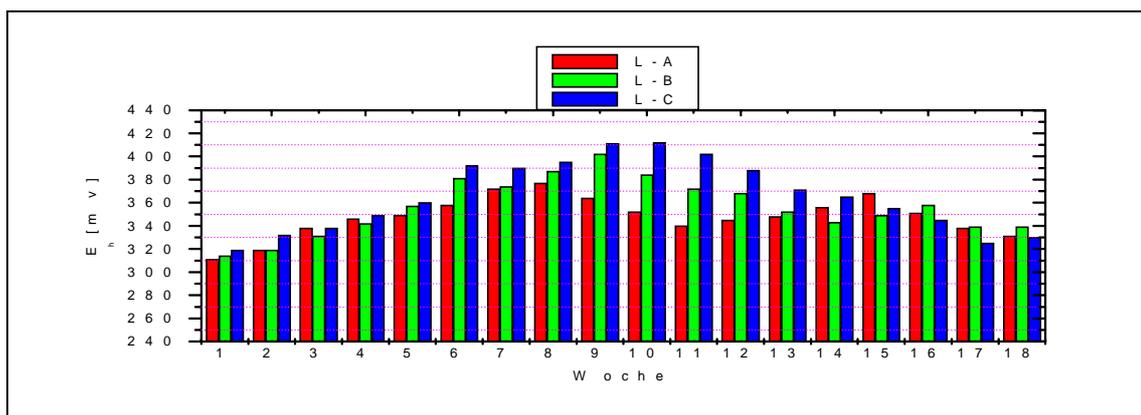


ABB. 35: REDOX-POTENTIALVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-A BIS L-C

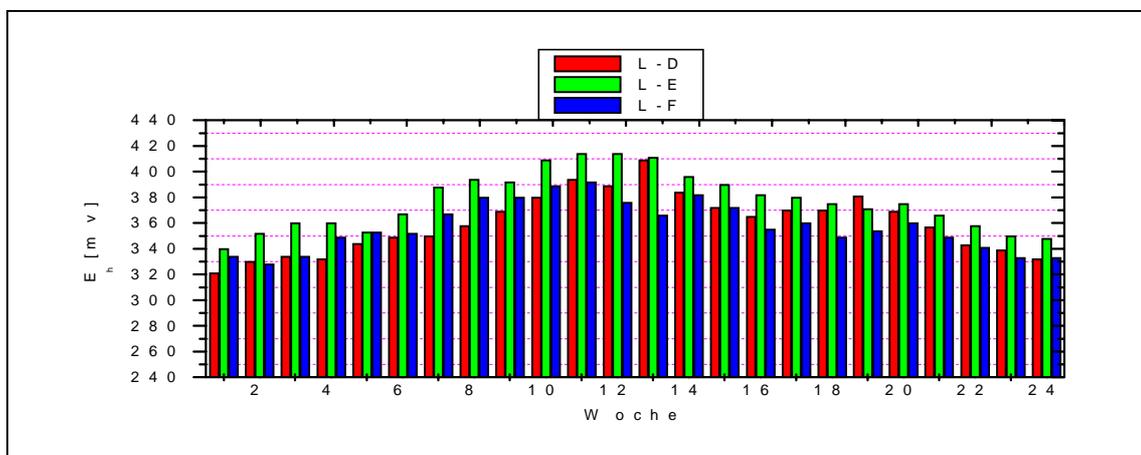


ABB. 36: REDOX-POTENTIALVERLAUF DER LYSIMETERVERSUCHE L-D BIS L-F

## 4.2 Weitere Behandlung des Sickerwassers

### 4.2.1 Gel-Filtrations-Chromatographie (GFC)

Ziel war es nun, die nach (Abschnitt 3.3.2) wöchentlich aufgefangenen und aufgearbeiteten Sickerwasser aus Lysimeter L-A, L-B und L-C näher zu charakterisieren. Da jedoch die für die Färbungen verantwortlichen hochmolekularen Huminstoffe als äußerst schwierig charakterisierbar gelten und sie darüber hinaus die Identifizierung weiterer Bestandteile störend erschweren, erschien zunächst eine weitere chromatografische Trennung angebracht. Als Methode wurde hierfür die GFC (Abschnitt 3.3.3) gewählt, die organische Substanzen nach ihrer Molekülmasse getrennt eluiert. Im folgenden sind ein auf diese Weise gewonnenes Chromatogramm und die zugehörigen Sickerwassereluate (SE) dargestellt:

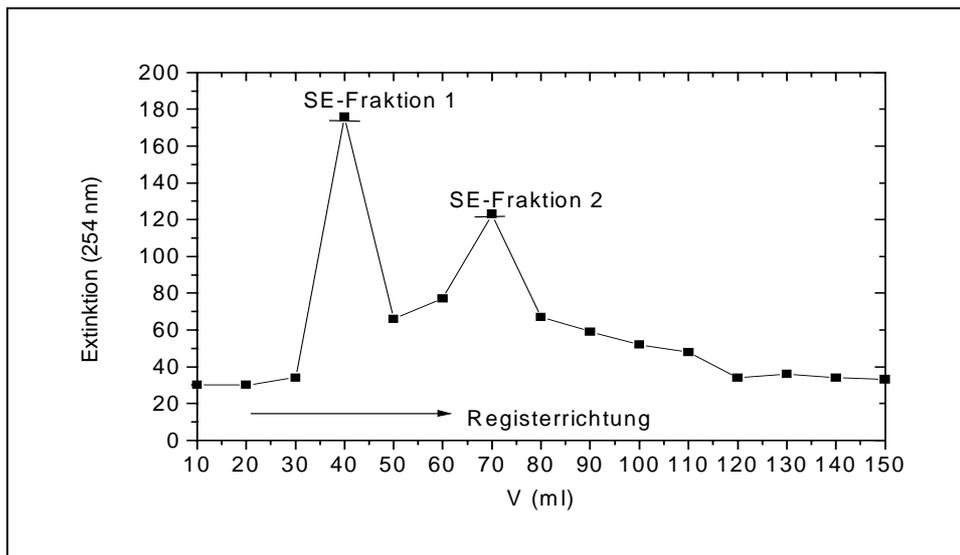
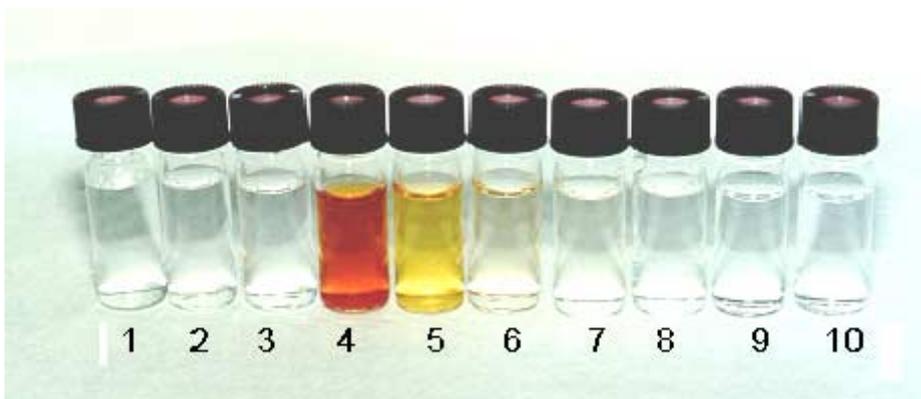


ABB. 37: ELUATE DER GFC-CHROMATOGRAPHIE

FOTO 4: FRAKTIONEN (ELUATE) DER GFC-CHROMATOGRAPHIE



Man erkennt zwei (nicht vollständig getrennte) UV-Absorptionen in den Fraktionen „4“ und „5“, welche der Einfachheit halber im Folgenden mit Sickereluate-Fraktion 1 bzw. 2 bezeichnet werden sollen. Nach den erfolgreich durchgeführten Vorversuchen anhand von Glucose-Stärke-Gemischen kann davon ausgegangen werden, daß Sickereluate-Fraktion 1 im wesentlichen gefärbte, hochmolekulare Huminstoffe enthält, während sich niedermolekulare organische Substanzen in Sickereluate-Fraktion 2 angereichert befinden.

Da sich einerseits die GF-Chromatogramme des Sickerwassers unabhängig vom Lysimeter zeitlich stark ähnelten, andererseits die Konzentrationen an Inhaltsstoffen im Sickerwasser vermutlich sehr gering waren, wurden (für die drei Lysimeter getrennt) jeweils vier wöchentliche Sickereluate-Fraktionen zu einer monatlichen zusammengefaßt.

#### 4.2.2 Ausbeuten der organischen Substanzen aus dem Sickerwasser

Die monatlichen SE-Fraktionen 1 wurden mit Hilfe der Löslichkeits- und Fällungsreaktion (siehe 3.3.4) in je zwei weitere unter-Fraktionen, nämlich die der Fulvosäuren sowie Huminsäuren, aufgeteilt und zwecks Ausbeutebestimmung ausgewogen. Die Substanzen der SE-Fraktionen 2 hingegen wurden mittels FFE (Abschnitt 3.3.5) nach Polarität auf zwei Phasen aufgeteilt. Unpolare bzw. wenig polare Verbindungen wechseln in die Etherphase, polare bleiben in der wäßrigen Phase. In beiden wurde das Lösungsmittel entfernt und die Rückstände getrocknet und ausgewogen.

TAB. 20: AUSBEUTE DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN AUS LYSIMETERVERSUCH L-A

t [Mon]	RM [g] L-A	Ausbeute [g/1200 g RM]				Monatliche Ausbeute von [g/1200 g RM]
		1. Fraktion		2. Fraktion		
		Fulvosäure	Huminsäure	Wäss. Phase	Org. Phase	
1	1200	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	0
2	1200	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	0
3	1200	0,029	0,030	0,048	0,022	0,129
4	1200	0,031	0,044	0,051	0,038	0,164
5	1200	0,035	0,045	0,052	0,037	0,169
6	1200	0,027	0,042	0,051	0,032	0,152
7	1200	n.w.	0,034	0,031	n.w.	0,065
<b>Gesamt</b>	<b>1200 g</b>	<b>0,122</b>	<b>0,195</b>	<b>0,233</b>	<b>0,129</b>	<b>0,679</b>

TAB. 21: AUSBEUTE DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN AUS LYSIMETERVERSUCH L-B

t [Mon]	RM [g] L-B	Ausbeute [g/1800 g RM]				Monatliche Ausbeute von [g/1800 g RM]
		Fraktion		2. Fraktion		
		Fulvosäure	Huminsäure	Wäss. Phase	Org. Phase	
1	1800	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	0
2	1800	0,026	0,034	0,044	0,030	0,134
3	1800	0,042	0,052	0,066	0,040	0,200
4	1800	0,047	0,060	0,055	0,039	0,199
5	1800	0,040	0,046	0,049	0,036	0,167
6	1800	0,043	0,049	0,036	0,024	0,150
7	1800	0,030	0,044	0,034	0,025	0,133
<b>Gesamt</b>	<b>1800 g</b>	<b>0,228</b>	<b>0,285</b>	<b>0, 284</b>	<b>0, 196</b>	<b>0,983</b>

TAB. 22: AUSBEUTE DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN AUS LYSIMETERVERSUCH L-C

t [Mon]	RM [g] L-C	Ausbeute [g / 3000 g RM]				Monatliche Ausbeute von [g / 3000 g RM]
		1. Fraktion		2. Fraktion		
		Fulvosäure	Huminsäure	Wäss.Phase	Org. Phase	
1	3000	n.w.	0,041	0,038	n.w.	0,079
2	3000	0,047	0,052	0,059	0,038	0,196
3	3000	0,039	0,069	0,081	0,056	0,245
4	3000	0,048	0,084	0,076	0,043	0,21
5	3000	0,047	0,077	0,080	0,059	0,263
6	3000	0,039	0,050	0,052	0,044	0,185
7	3000	0,038	0,039	0,043	0,034	0,154
<b>Gesamt</b>	<b>3000 g</b>	<b>0,258</b>	<b>0, 412</b>	<b>0, 429</b>	<b>0, 274</b>	<b>1,332</b>

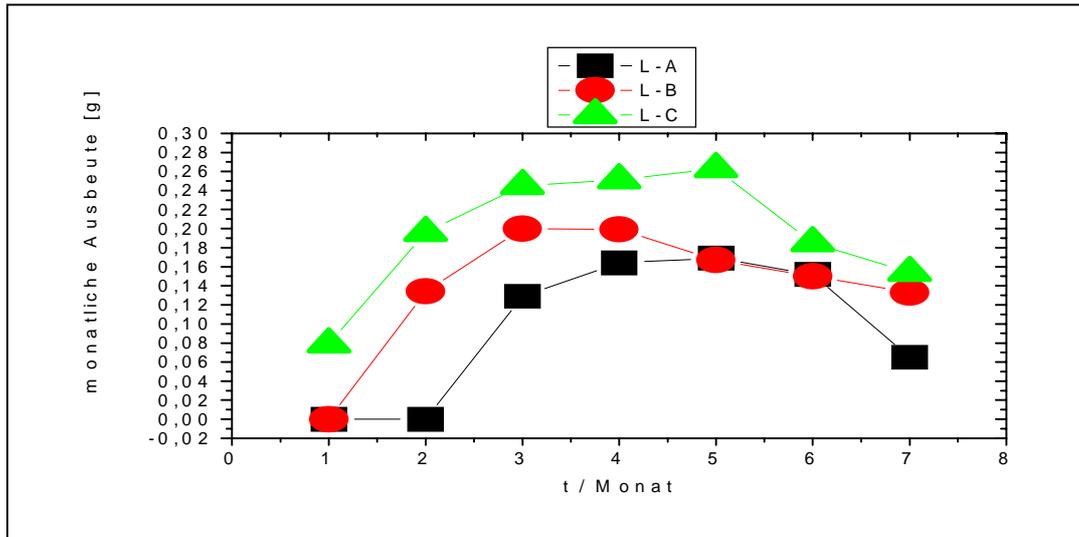


ABB. 38: MONATLICHE AUSBEUTE (TROCKENRÜCKSTAND) DER LYSIMETER

Wie in Abbildung 38 ersichtlich sind für die jeweils ersten bis zweiten Monat aus den Lysimeter nur geringe Ausbeuten zu erkennen. Dann steigen sie jedoch von vierten bis fünften Monat an und fallen dann wieder ab. Dieses Verhalten ist im Einklang mit dem der anderen bereits diskutierten chemisch-physikalischen Größen wie der Farbintensität und dem pH-Wert des Sickerwasser sowie der Temperatur und dem Redoxpotential der Anlagen. Es deutet daraufhin, daß eine ausreichende Inkubation der Lysimeterinhalte mit Mikroorganismen und infolgedessen die Entfaltung einer Aktivität erst nach einer gewissen Zeit erfolgt.

#### 4.2.3 Auswertung und Ergebnisse der Bestimmung des $I_{\text{BiK}}$

Nach der Bestimmung der Kalibrierdaten der  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen und der dafür resultierenden Ausgleichsgeraden (lineare Regression) wird der Bismut-Komplexierungsindex ( $I_{\text{BiK}}$ ) für 30 ml Sickerwasservolumen nach folgender Gleichung berechnet:

$$I_{\text{BiK}} = \frac{E_o - \bar{E}}{m} \quad I_{\text{BiK}} = \text{Bismut-Komplexierungsindex der Sickerwasserprobe}$$

$E_o$  = Extinktion der Vergleichslösung

$\bar{E}$  = Extinktion der Sickerwasserprobe

$m$  = Steigung der Ausgleichsgeraden

Die Extinktion der Vergleichslösung wird direkt gemessen. ( $E_o = 1,062$ ). Die Steigung der Ausgleichsgeraden für die Kalibrierdaten wird aus der linearen Regression ermittelt und ergibt sich zu:  $m = 0,17321 \text{ L/mg}$ .

In Tabelle 23 sind die Mittelwerte der Extinktion und der daraus ermittelte Bismut-Komplexierungsindex für die Sickerwasserproben dargestellt, welche im dritten und vierten Monat des insgesamt sieben Monate dauernden Versuchs aus den Lysimetern A, B und C gewonnen wurden.

Die Ergebnisse werden für  $I_{\text{BiK}} > 1 \text{ mg/L}$  auf 1 mg/L und für  $I_{\text{BiK}} \leq 1 \text{ mg/L}$  auf 0,1 mg/L angegeben [DIN, 38409; 1982].

TAB. 23: ERGEBNISSE BISMUT-KOMPLEXIERUNGSINDEX  $I_{\text{BiK}}$  DES SICKERWASSERS

Sickerwasser [30 ml]		Extinktion	$I_{\text{BiK}}$ [mg/L]
T [Monat]	Lysimeter		
3	L-A	0,628	2
4	L-A	0,607	2
3	L-B	0,510	3
4	L-B	0,513	3
3	L-C	0,519	3
4	L-C	0,524	3
Vergleichslösung		1,062	6

Die für die einzelnen Sickerwasserfraktionen ermittelten Extinktionen spiegeln sowohl die unterschiedlichen Rindenmulchgehalte der einzelnen Lysimeter, als auch die zeitliche Entwicklung der gelösten organischen Substanz im Sickerwasser näherungsweise wider.

Anhand der Angabe (0,6 mg/L  $I_{\text{BiK}}$  entspricht etwa 1,1 mg/L Ethylendinitrilotetraessigsäure – EDTA) siehe DIN 38409, Teil 26 - kann man das Komplexbildungspotential der verschiedenen Sickerwasserproben näherungsweise einschätzen. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die Sickerwasserproben im vorbereitenden Schritt auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt wurden:

TAB. 24: DER ERMITTELTE, KORRIGIERTE (EINENGUNG) DER  $I_{\text{BiK}}$ -WERTE

Sickerwasser	$I_{\text{BiK}}$ -Wert			
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mmol/L]
	Ermit.	Korr.	EDTA-äq.	EDTA-äq.
L-A	2	0,6	1,1	3,8
L-B	3	1,0	1,8	6,2
L-C	3	1,0	1,8	6,2

Aus der Tabelle 24 wird deutlich, daß in den untersuchten Sickerwässern ein beträchtliches Komplexbildungspotential vorliegt, das die beobachtete Mobilisierung der Schwermetalle aus dem belasteten Boden verstehen läßt.

Unter natürlichen Bedingungen eines unbelasteten Bodens haben die komplexbildenden Substanzen in der Bodenlösung eine wichtige Rolle für die für jedes Wachstum erforderliche Bioverfügbarkeit von Spurenmetallen.

#### 4.2.4 IR-Spektren der Huminstoffe

Mit Hilfe der Absorption organischer Moleküle im IR-Bereich ist es möglich, bestimmte funktionellen Gruppen aus den IR-Spektren einschätzen. Niedermolekulare und einheitliche Verbindungen geben dabei scharfe, charakteristische Banden im IR-Spektrum, jedoch ist dies bei Gemischen höhermolekularer Substanzen, wie der Huminstoffe, auch wenn sie gleiche Strukturelemente aufweisen, nicht der Fall. Aber eine Auftrennung von Huminstoffen, beispielsweise nach ihren Molmassen mittels Gel-Filtratin-Chromatographie (siehe Abschnitt 3.4.3) führt zu scharfen und charakteristischen Banden, die eine verbesserte Interpretation der IR-Spektren ermöglichen [Schnitzer, M. 1969].

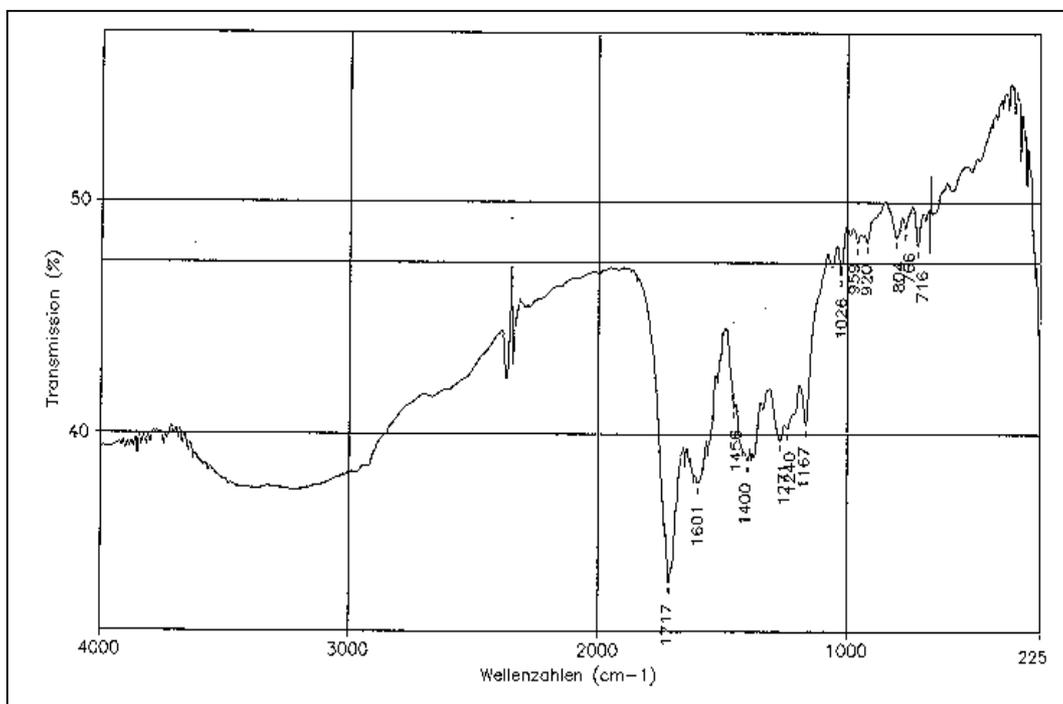


ABB. 39: IR-SPEKTRUM DER ISOLIERTEN HUMINSÄUREN

TAB. 25: AUSWERTUNG DES HUMINSÄUREN -IR-SPEKTRUMS

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	Schwingungstyp	Baustein
3500-3200	-O-H-Valenz	Phenol, Alkohol
1730-1700	-C=O-Valenz	Aliphatische Carbonsäuren
1600	-C=O-Valenz	Aromatische Carbonsäuren
1400	-CH <sub>3</sub> /-CH <sub>2</sub> -Deformation	Gesättigte KW.
1270-1200	-C-O-C-Valenz	Aromatisch-Vinylether

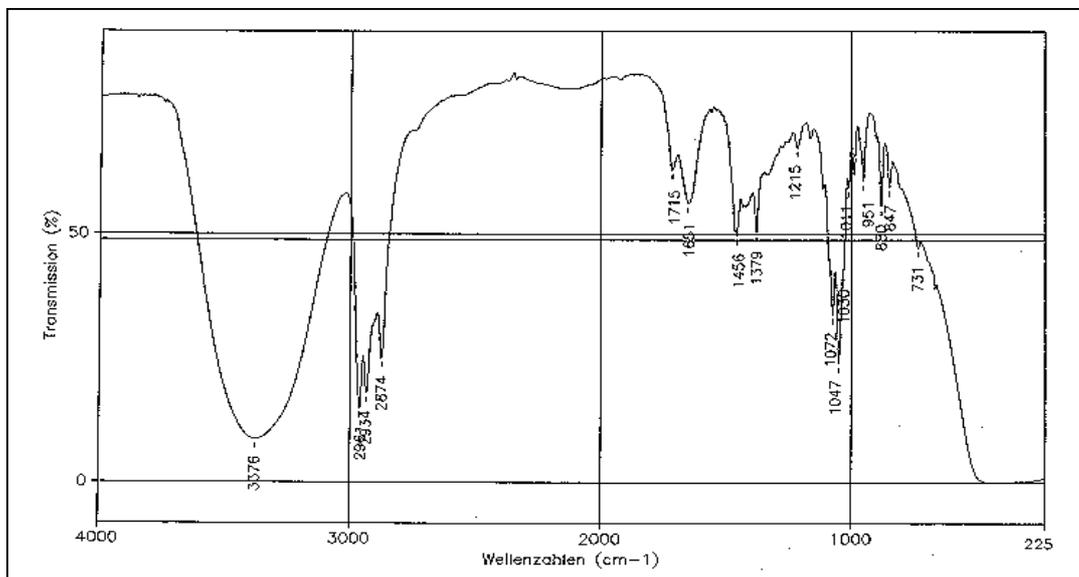


ABB. 40: IR-SPEKTRUM DER ISOLIERTEN FULVOSÄUREN

TAB. 26: AUSWERTUNG DES FULVOSÄUREN- IR-SPEKTRUMS

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	Schwingungstyp	Verbindungen
3600-3200	-O-H-Valenz	H <sub>2</sub> O, Phenole
2960-2870	-CH <sub>3</sub> -Valenz	Gesättigtes KW.
1715-1630	-C=O-Valenz	Ungesätt./aromatische Aldehyde
1470-1400	-CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> -Deformation	Gesättigte KW:
840-810	=C-H-Deformation	Disubstituierte Benzene

IR-Spektren von Humin- und Fulvosäuren verschiedenster Herkunft sind von vielen Autoren [Schulz, K. R.; Lentz, H. und Ziechmann, W.1980] veröffentlicht worden. Dabei wurden vielfach unterschiedliche IR-Spektren festgestellt.

Im Bezug auf die isolierten Fraktionen (Abbildung 39 und 40) läßt sich zunächst einmal feststellen, daß in beiden Fraktionen zahlreiche funktionelle Gruppen und Stoffklassen wie z.B. OH, CO<sub>2</sub>, CO, Carbonsäuren und Aromaten nachgewiesen werden.

Identifizierung niedermolekularer organischer Stoffe

#### 4.3.1 DC-Analyse

Wegen der geringen Ausbeuten an niedermolekularen organischen Verbindungen der Sickerwassereluate (2. Fraktion der GFC ) nach FF-Extraktion wurde auf eine monatliche Analyse verzichtet. Stattdessen wurden sämtliche gewonnenen Rückstände aus wässriger (zusammen 0, 937 g) und Etherphase (zusammen 0, 591 g) jeweils vereinigt. Um grob abzuschätzen, ob und in welchem Umfang in den komplexen Substanzgemischen tatsächlich die als Abbauprodukte erwarteten organischen Substanzen enthalten sind, wurden diese zunächst einer DC-Analyse unterworfen. Die Vermutung lag nahe, daß sich relativ unpolare aromatische Verbindungen vom Typ der Hydroxybenzoesäuren stark in der Etherphase anreichern, wohingegen die polareren aliphatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren in der wässrigen Phase verbleiben.

Unter dieser Annahme wurden zunächst für die Etherphase einige Modellsubstanzen ausgewählt und in verschiedenen Laufmitteln dünnschichtchromatographisch untersucht. Es ergab sich folgende Liste von R<sub>F</sub>-Werten:

TAB. 27: R<sub>F</sub>-WERTE AUSGEWÄHLTER AROMATISCHER MODELLSUBSTANZEN

Modellsubstanz	Laufmittel		
	Aceton/Cyclohexan 3:2 ( a )	Dichlormethan/Aceton 95:5 ( b )	Methanol ( c )
Vanillin	0,56	0,58	n.n.
p-Hydroxybenzoesäure	0,53	0,21	0,84
Benzoesäure	0,49	0,12	0,77
Syringaldehyd	0,49	0,27	n.n.
Vanillinsäure	0,47	0,19	0,88
Syringasäure	0,42	0,33	0,66
Ferulasäure	0,40	0,14	0,62

Hier ist anzumerken, daß sich die Reihenfolge der Polaritäten je nach Laufmittel teilweise unterscheidet. Die beobachteten Substanzflecken in den Dünnschichtchromatogrammen der

eigentlichen Probe (aus der Etherphase) lagen teilweise sehr dicht nebeneinander, was eine Auswertung erschwerte. Trotzdem konnten in etwa folgende  $R_F$ -Werte abgelesen werden:

- Laufmittel a: 0,51 0,49 0,44 0,41 0,40 0,38 0,36
- Laufmittel b: 0,50 0,25 0,23 0,20 0,18 0,10
- Laufmittel c: 0,81 0,78 0,74 0,73 0,67 0,65 0,64

Wenn auch eine direkte Zuordnung zu den Modellsubstanzen nicht möglich ist, so gibt doch ein Vergleich der  $R_F$ -Werte einen Hinweis darauf, daß in der Probe recht ähnliche, möglicherweise sogar eben diese Verbindungen enthalten sind. Für die wässrige Phase wurden analog folgende Verbindungen ausgewählt und mit eigenen Laufmitteln untersucht:

TAB. 28:  $R_F$ -WERTE DER REFERENZSUBSTANZEN DER WÄSSRIGEN PHASE

Modellsubstanz	Laufmittel		
	Ethanol ( d )	Methanol ( c )	Ethanol/Wasser 3:2 ( e )
Oxalsäure	0,74	0,61	0,83
Bernsteinsäure	0,72	0,55	0,85
Fumarsäure	0,70	0,59	0,74
Citronensäure	0,69	0,41	0,72
L-(+)-Weinsäure	0,67	0,58	0,71
DL-Apfelsäure	0,65	0,53	0,82
Brenztraubensäure	0,63	0,70	0,88
Lävulinsäure	0,53	0,44	0,68

Auch hier zeigen sich zum Teil erhebliche Unterschiede in der Reihenfolge der  $R_F$ -Werte. Die entsprechenden Chromatogramme der Probe (aus der wässrigen Phase) wiesen Flecken bei folgenden  $R_F$ -Werten auf:

- Laufmittel d: 0,72 0,68 0,66 0,63 0,62 0,59 0,55 0,50
- Laufmittel c: 0,58 0,57 0,45 0,43 0,42 0,41 0,35
- Laufmittel e: 0,81 0,72 0,71 0,69 0,66 0,65

Auch hier deuten die  $R_F$ -Werte der Probe im Vergleich zu denen der Modellsubstanzen auf eine Ähnlichkeit oder gar Identität mit den in der Probe enthaltenen Verbindungen hin. Um dies jedoch zu beweisen, war eine aufwendigere Derivatisierung und GC/MS-Untersuchung unumgänglich. Die erste Fraktion der GFC (Huminstoff-Fractionen) konnte mit Hilfe der

Nachweisreagenzien keine eindeutig getrennten Substanzflecken sichtbar machen, was vermutlich auf eine starke Überlagerung durch UV-aktive makromolekulare aromatische Verbindungen zurückzuführen ist.

#### 4.3.2 Gaschromatographie und Massenspektroskopie-Analyse

Wie in 3.4.5 beschrieben, wurden die Rückstände aus Wasser- und Etherphase zunächst jeweils in tert. Butylmethylether (TBME) gelöst, mit Diazomethan derivatisiert und in die GC-Säule injiziert [Minero, C., et al.; 1994]. In beiden Fällen wurden sehr komplexe Total-Ionen-Chromatogramme erhalten, die in den Abbildungen 40, 41 zu sehen sind.

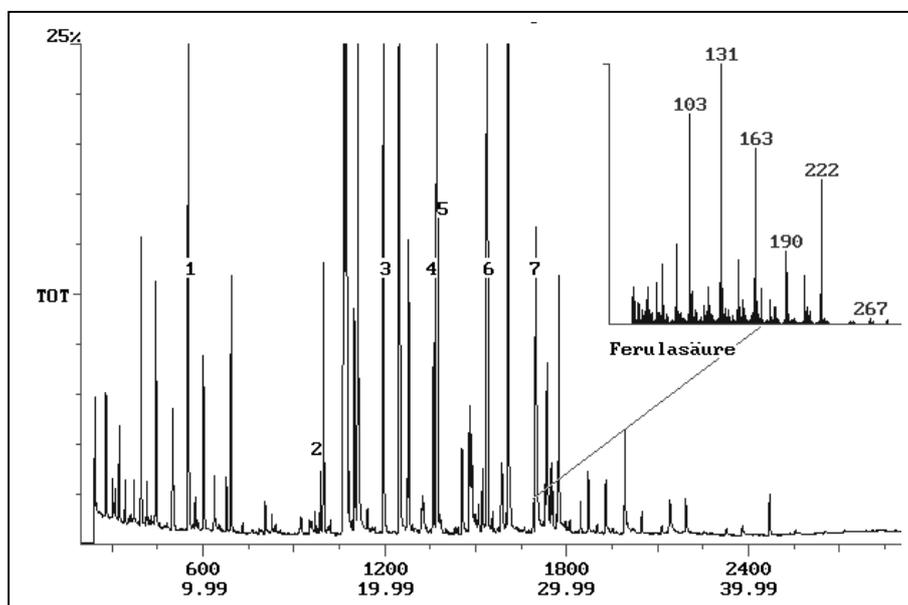


ABB. 41: TOTALIONEN-CHROMATOGRAMM (ETHERPHASE)

Bei der Auswertung erwies sich die programminterne Bibliothek NIST92 mit ihren ca. 75 000 gespeicherten Massenspektren als wertvolle Hilfe: Für zahlreiche Peaks beider Chromatogramme konnten anhand von Spektrenvergleichen plausible Vorschläge für die betreffende Substanz erhalten werden. Im Chromatogramm des Rückstandes der Etherphase wurden folgende Substanzen identifiziert (siehe Tabelle 26):

TAB. 29: CHARAKTERISIERUNG DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN

Nr. in (Abb. 40)	Name	Strukturfor.	Molekülmas.	Ret.zeit [min]	Massen Spektr.
1	Benzoessäuremethylester	$C_8H_8O_2$	136	9,7	77, 105, 136
2	Dimethoxybenzoessäure Methylester	$C_9H_{10}O_3$	166	17,2	107, 135,166
3	Vanillin	$C_9H_{10}O_3$	166	20	77, 95, 166
4	Syringaldehyde	$C_{10}H_{12}O_4$	196	22,5	79, 165, 196
5	Vanillinsäuremethylestr	$C_{10}H_{12}O_4$	196	22,6	79, 165, 196
6	Syringasäuremethylester	$C_{11}H_{14}O_5$	226	25,4	155, 211, 226
7	Ferulasäuremethylester	$C_{12}H_{14}O_4$	222	27,3	131, 163, 222

Mit aufgeführt sind die jeweiligen Retentionszeiten in Minuten sowie die drei intensivsten Signale der Massenspektren. Im Chromatogramm des Rückstandes der wässrigen Phase wurden gefunden:

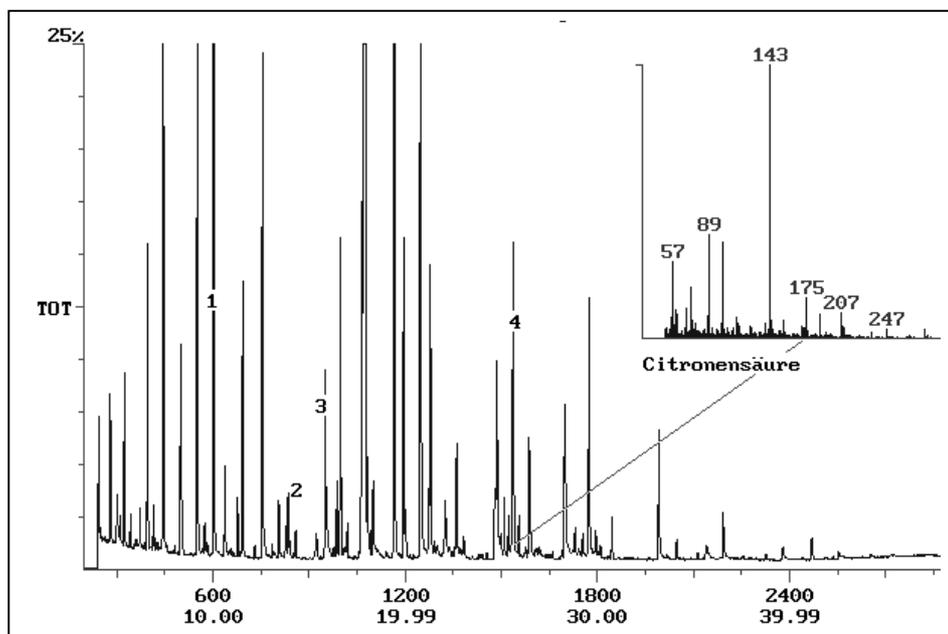


ABB. 42: TOTALIONEN-CHROMATOGRAMM (WÄSSRIGE PHASE)

TAB. 30: CHARAKTERISIERUNG DER ISOLIERTEN SUBSTANZEN

Nr. in (Abb. 41)	Name	Strukturfo.	Masse	Ret.zeit [min.]	Massen Spektr.
1	Apfelsäuredimethylester	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	176	10	61, 163, 173
2	L-Weinsäuredimethylester	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	206	14,4	75, 104, 205
3	Dimethoxybernsteinsäurei	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	143	15,9	55, 115, 146
4	Citronensäuretrimethylestr	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	268	27,5	101, 187, 247

Entgegen der ursprünglichen Erwartung traten jedoch manche identifizierten Peaks wie z.B. Bernsteinsäuredimethylester, Benzoessäuremethylester, L-Äpfelsäuredimethylester, Methoxybernsteinsäuredimethylester, Vanillin, Dimethoxybenzaldehyd, Vanillinsäuremethylester, 3,4-Dimethoxybenzoessäuremethylester, Ferulasäuremethylester, in beiden Chromatogrammen der wässrigen und organischen Phase auf.

Die Tatsache, daß die Verteilungen eines Alkohols/Phenols und des entsprechenden Methylethers sich paarweise ähneln, läßt darauf schließen, daß sie einer (beim Extraktionsschritt) gemeinsamen Quelle entstammen. Die Methylierung erfolgte vermutlich erst anschließend bei der Derivatisierung mit Diazomethan.

Dieser Sachverhalt wurde näher beleuchtet durch die Aufnahme von Vergleichs-Chromatogrammen der einzelnen gefundenen Carbonsäuren. Gleichzeitig konnte so die Identität der Peaks in den Proben mit den Vorschlägen von NIST92 bewiesen werden, denn es wurden exakt gleiche Retentionszeiten und Massenspektren gefunden. Die Massenspektren sämtlicher Verbindungen finden sich im Anhang.

In den Chromatogrammen fanden sich keine Hinweise auf Carbonsäuren mit noch niedrigerer Masse als Oxalsäure, Brenztraubensäure oder Fumarsäure. Möglicherweise dissoziieren sie in der GC-Säule.

#### 4.3.3 Mechanismus der Derivatisierung

Auch in den Standard-Chromatogrammen der Hydroxycarbonsäuren (nach Derivatisierung mit Diazomethan) zeigten sich sowohl die nur carboxymethylierten Ester als auch die vollständig derivatisierten Methylether. Ein Vergleich der jeweiligen Total-Ionen-Integrale liefert ungefähr folgende Anteile an hydroxymethyliertem Derivat:

TAB. 31: ANTEIL HYDROXMETHYLIERUNG BEI DER DERIVATISIERUNG

Verbindung	Rückstand wässr. Phase	Rückstand Etherphase	Standard
Äpfelsäure	12 %	-	3 %
Weinsäure	9 %	-	8 %
Hydroxybenzoesäure	-	3 %	4 %
Vanillin	49 %	44 %	28 %
Citronensäure	2 %	-	2 %
Vanillinsäure	14 %	12 %	11 %
Syringasäure	-	60 %	31 %
Syringaldehyd	-	91 %	73 %
Ferulasäure	14 %	11 %	27 %

Danach werden Phenole unter den Derivatisierungsbedingungen deutlich stärker methyliert als aliphatische Alkohole. Auch innerhalb der Phenole findet man in etwa diese Reihenfolge der Reaktivität.

Diese entspricht weitgehend der Reihenfolge der Acidität der Hydroxylgruppe infolge unterschiedlicher Substitution. Eine Formylgruppe ist stärker elektronenziehend als eine Carboxyl- oder Methoxycarbonylgruppe. Im Falle weiterer o-Methoxysubstituenten überwiegt deren acidifizierender -I-Effekt. Der Grund für diese Korrelation liegt im Mechanismus der Derivatisierung mit Diazomethan.

Diazomethan selbst ist nicht ausreichend aktiviert für einen nucleophilen Angriff einer Säure oder eines Alkohols. Erst nach (geschwindigkeitsbestimmender) Protonierung reagiert es als starkes Elektrophil. Folglich ist das entscheidende Kriterium die Acidität der Hydroxylgruppe. Im Gegensatz dazu sind die klassischen Methylierungsreagenzien Methyljodid oder Dimethylsulfat bereits ausreichend elektrophil und methylieren bevorzugt starke Nucleophile (also in etwa umgekehrter Reihenfolge der Reaktivität). Nach diesen Betrachtungen zu urteilen dürfte die in dieser Arbeit beabsichtigte Diazomethan-Derivatisierung von Carboxylgruppen nahezu vollständig verlaufen sein. In den Chromatogrammen waren keine Hinweise auf freie Carbonsäuren oder mögliche Zersetzungsprodukte zu finden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Rückstand der wässrigen Phase Weinsäure und Citronensäure, in dem der Etherphase p-Hydroxybenzoesäure, Syringaldehyd und Syringasäure eindeutig identifiziert werden konnten. Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Propan-1,2,3-Tricarbonsäure, Glutarsäure, Vanillinsäure, Ferulasäure, Benzoesäure und Vanillin (in der Reihenfolge abnehmender Polarität) wurden in beiden Rückständen nachgewiesen.

## 4.4 Analytische Parameter des kontaminierten Bodens

### Richt- und Grenzwertüberschreitungen der Schwermetalle

Zum Schutz der Böden vor einer übermäßigen Belastung mit Schwermetallen hat die Regierung der Bundesrepublik Deutschland am 25.06.1982 die Klärschlammverordnung (AbfKlärV. 1982) erlassen. Sie reglementiert die Aufbringungsmenge an Schlamm-trockenmasse pro Fläche und schreibt gesetzlich festgelegte Höchstwerte (Grenzwerte) in Böden (Hg: 2; Cd:3; Ni :50; Pb, Cr und Cu:100; Zn:300 mg/kg) vor. Für die zur Zeit bearbeitete zweite der Fassung Klärschlammverordnung sind deutlich erniedrigte

Cd-, Cu- und Zn-Grenzwerte vorgesehen (Cd: 1-1,5; Cu: 60 und Zn: 150-200 mg/kg).

In den Niederlanden sind für Böden seit dem 9.Mai 1994 neue Interventionswerte (I-Werte) und Referenzwerte (S-Werte) per Gesetz verbindlich eingeführt. Obwohl diese Bewertungsliste, sonst „Holländische Liste“ genannt, in der Bundesrepublik Deutschland zu keinem Zeitpunkt Rechtskraft besessen hat, beeinflußt sie die Altlastenbewertung nachhaltig.

TAB. 32: DEUTSCHE ABFALLKLÄRVERORDNUNG „HOLLÄNDISCHE LISTE“

Metall	alte Abfalkärverord. [mg/kg]	Neue Abfalkärverord. [mg/kg]	Holländische Liste [mg/ kg]	
			Referenz	Intervention
Zn	300	150-200	140	720
Pb	100	100	85	530
Cu	100	150-200		
Cd	3	1-1.5	0.8	12

### 4.4.1 Schwermetall-Gehalt in Bodenproben

Für die ökologische Wirksamkeit von Schwermetallen in Böden ist neben der spezifischen Toxizität der verschiedenen Elemente und ihrer Verbindungen vor allem die Konzentration sowie der Gehalt an mobilen Fraktionen von Bedeutung. Um den Belastungsgrad abschätzen zu können, wurde zuerst der Schwermetallgesamtgehalt des Bodens bestimmt (siehe 3.5.2). Vergleicht man die Tabellen 32 und 33 so wird deutlich, daß der Gehalt an Zn und Cd in den Bodenproben sämtliche Grenzwerte überschreitet:

TAB. 33: SCHWERMETALLGEHALTE DER BODENPROBE

Probebez.	Zink [mg/kg TS]	Blei[mg/kg TS]	Cadmium [mg/kg TS]
Boden 9-Nord	692	71	29
Boden 9-Mitte	701	72	31
Boden 9-Süd	688	70	29
<b>Gemisch</b>	<b>693,5</b>	<b>71</b>	<b>29,5</b>

#### 4.4.2 Bindungsarten der Schwermetalle in Bodenproben

Ein Ziel dieser Untersuchung war, festzustellen, inwieweit die vorhandenen Schwermetalle in den Bodenproben mobilisierbar sind und infolgedessen ökologischen Schaden anrichten können. Zur Bestimmung der Mobilisierbarkeit, also Pflanzenverfügbarkeit der Schwermetalle wurde die Bodenprobe nacheinander mit verschiedenen Lösungen ausgeschüttelt, deren Schwermetallkonzentrationen auf die Bodenprobe umgerechnet wurden (Tabelle 33).

Allerdings machen Förstner, U. und Calmano, W. 1982; Rudd, T. et al. 1988 darauf aufmerksam, daß diese schrittenweisen Extraktionen keine phasenspezifische Schwermetallmobilisierung sind. Bei dieser Abschätzung der Bindungsformen von Schwermetallen handelt sich es vielmehr um operationell definierte Gruppen von Komponenten, die intern sehr unterschiedliche Bindungsphasen für die einzelne aufweisen können.

TAB. 34: WICHTIGE BINDUNGSFORMEN DER SM

Schritt	Extraktionsmittel	pH-Wert	SM-Gehalt [mg/kg TS]		
			Zn	Pb	Cd
I (austauschbar)	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	7	114	18	13
II (carbonatisch gebunden)	CH <sub>3</sub> COONa	5	264	22	6
III (mäßig reduzierbar)	((COONH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) + ((COO) <sub>2</sub> )	3	142	13	n.n
IV (organisch gebunden)	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	2	78	n.n	n.n

Zink ist das in allen Proben mit Abstand in höchster Konzentration vorhandene Schwermetall (693,5 mg /kg). In den Schritten 1 bis 3 ist über 72% Zink zu mobilisieren. Der Anteil an carbonatisch gebundenem Zink ist der höchste. Der gesamte Mobilisierungsanteil an Zink in allen Extraktionsschritten beträgt 86%.

Die Blei-Konzentration in Bodenproben ist 71 mg/kg und die Verfügbarkeit bzw. die Mobilisierbarkeit von Blei in den ersten 3 Extraktionsschritten beträgt 74,5%. Der Anteil des karbonatisch gebundenen Bleis ist 40%.

Die Bindungsart des Cadmiums ist wegen der niedrigen Konzentrationen in Bodenproben (29 mg/kg) in keinem der Extraktionsschritte nachzuweisen. Eine Darstellung der Mobilisierbarkeit des Cadmiums mittels der oben verwendeten Extraktionsmittel ergibt daher nur ein ungenaues Bild. Hier ist jedoch anzumerken, daß der Anteil des austauschbaren Cadmiums über 45% liegt; der gesamte Verfügbarkeitsanteil durch Extraktionsmittel beträgt 65,5%.

#### **Fazit:**

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Schwermetall-Mobilisierung in den ausgewählten 4 Extraktionsschritten. Dieser betrug 86% bei Zink, 74,5% bei Blei und 65,5% bei Cadmium. Hier ist es nicht auszuschließen, daß die unterschiedlichen Schwermetall-Konzentrationen in den Bodenproben (siehe Tabelle 33) einen unterschiedlichen Schwermetall-Anteil in den Extraktionsschritten verursacht haben könnte.

Wie zu erwarten war, ist der gesamte Schwermetall-Gehalt aus den Bodenproben mittels 4 Extraktionsschritten nicht vollständig mobilisiert worden. Wir gehen davon aus, daß der verbleibende Rückstand der Schwermetalle (Zn=105 mg/kg, Pb=18 mg/kg und Cd=10 mg/kg) hauptsächlich in Form von Mineralen und solche in Silikatgitter eingebauten Schwermetalle für ökotoxologische Betrachtungen keine Rolle spielen.

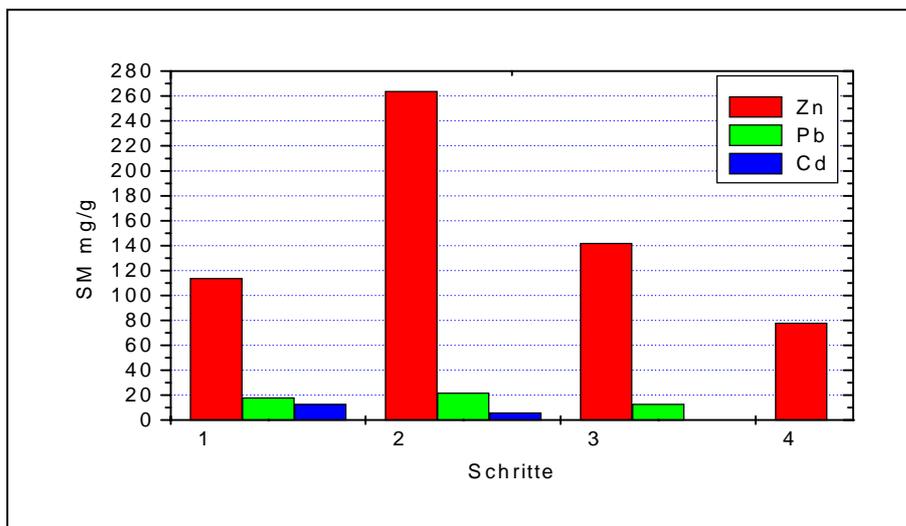


ABB. 43: BINDUNGSFORMEN VON ZINK, BLEI UND CADMIUM NACH TABELLE. 34

#### 4.4.3 Nährstoffbestimmung in den Bodenproben

Für die Aktivität und Wachstum der Mikroorganismen in einem Boden spielen die Nährstoffe wie z.B. Ammonium-N, Nitrat-N und Ortho-Phosphat-P eine wichtige und entscheidende Rolle [Schlegel, H. G. 1985]. Im Boden sind viele Bakterien und andere Mikroorganismen vorhanden, die ihre Energie aus diesen Nährstoffen insbesondere aus der Oxidation von Ammonium zu Nitrat gewinnen. Die Ergebnisse in Tabelle 35 zeigen, daß die Bodenproben die für die vorgesehenen Untersuchungen erforderlichen Nährstoffausreichend beinhalten.

TAB. 35: AMMONIUM-, NITRAT- UND PHOSPHATGEHALTE DER BODENPROBEN

Probenbez.	Ammonium [mg/kg TS]	Nitrat [mg/kg TS]	Phosphat [mg/kg TS]
9-Nord	11	9	18
9-Mitte	13	12	17
9-Süd	16	13	21
<b>Gemisch</b>	<b>13,5</b>	<b>11,5</b>	<b>18,5</b>

#### 4.5 Schwermetall-Bestimmung und -Mobilisierung im Sickerwasser

Mit dem in Abschnitt 3.3.1 näher beschriebenen Versuch sollte die direkte Wirkung der Abbauprodukte von Rindenmulch auf die Schwermetall-Mobilisierung untersucht werden. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, wird häufig in der Literatur die Ansicht vertreten, daß Schwermetalle in Abhängigkeit von den pH- und Redoxbedingungen in unterschiedlichem Maße mobilisiert werden können [Herms, U. und Brümmer, G. 1978; Gerth, J. und Brümmer, G. 1982]. Die Ergebnisse der Analysen des Sickerwassers aus den Lysimetern (L-D, L-E, und L-F) auf Schwermetall-Gehalt beschreiben in der Tat einen Zusammenhang mit dem Anteil der organischen Substanz (in diesem Fall Rindenmulch) sowie den Schwankungen des Boden-pH-Werts und Redoxpotentials im Verlauf des Abbauprozesses. Mit dem Hinweis auf die Abbildungen 33, 34, 35 und 36 wird im folgenden die Mobilisierung und Elution der einzelnen Schwermetalle aus den jeweiligen Lysimetern während des Versuchsverlaufs skizziert:

##### 4.5.1 Zink

Im Boden nehmen Intensität und Selektivität der Zn-Sorption mit sinkendem pH-Wert deutlich ab und Zn reagiert deshalb mit erhöhter Löslichkeit. Dies führt wiederum zu einer ansteigenden Verlagerung und somit auch potentieller Zn-Toxizität infolge erhöhter Aufnahme durch Pflanzen [Förstner, U. und Calmano, W. 1982; Calmano, W. 1989]. Deswegen ist die

Löslichkeit von Zn in den verschiedenen Lysimetern (mit unterschiedlichem Rindenmulch-Anteil) sehr stark vom pH-Wert abhängig. Die Löslichkeit und Mobilisierung von Zn ist während des Versuchsverlaufes in Abbildung 44 zusammengestellt.

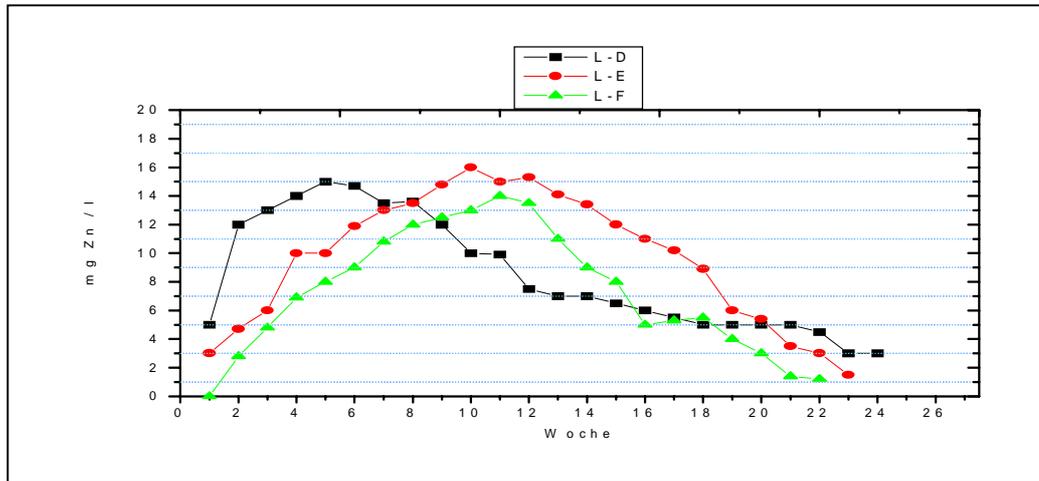


ABB. 44: ZINKGEHAT DES SICKERWASSERS DER LYSIMETERN

TAB. 36: MOBILISIERTES ZN IM SW WÄHREND DES VERSUCHSABLAUFES

Lysimeter	RM + KB [mg/kg TS]	Zn [mg / kg]	
		Mobilisiert	<u>Nicht mobilisiert</u>
L-D	0000 + 5000	31% = 215	69% = 478,5
L-E	3800 + 1200	73% = 506	27% = 187,5
L-F	3200 + 1800	71% = 492,5	29% = 201

Auffällig ist ein schneller und starker Zn-Konzentrationsanstieg in Lysimeter L-D bis zur 5. Woche, wobei allerdings der im Vergleich zu den anderen Lysimetern höhere absolute Zn-Gehalt (100% kontaminierter Boden) zu berücksichtigen ist. Ab der 6. Woche des Versuchsverlaufes war hier eine kontinuierliche Abnahme der Zn-Konzentration im Sickerwasser zu beobachten. Für die Lysimeter L-E und L-F steigt die Zn-Konzentration im Sickerwasser ab der achten Woche, was möglicherweise auf den Rindenmulchabbau und organische Zn-Komplexbindung hindeuten könnte. Der Gehalt des mobilisierten Zn im Sickerwasser bezogen auf die Zn-Konzentration des Bodens des jeweiligen Lysimeters beträgt für L-D=17%, L-E= 51% und L-F=48%. Hier ist anzumerken, daß die L-D = 5000 g Boden ohne Zusatz von Rindenmulch (3465 mg Zn), L-E = 3800 g Boden (2653 mg Zn) und L-F = 3200 g Boden (2219 mg Zn) beinhaltet. Der unterschiedliche Zusatz von Rindenmulch in den Lysimetern

und daraus resultierende pH-Werte sowie Redoxpotentialschwankungen führen zur unterschiedlichen Mobilisierung von Zn.

Wie der Abbildung 44 zu entnehmen ist, ist das Ausmaß der Schwermetall-Mobilisierung durch organische Substanzen offenbar nur zum Teil von der zusätzlichen organischen Menge (Rindenmulch) abhängig. So nimmt die Löslichkeit bzw. die Mobilisierung von Zn in den Lysimeter L-E und L-F im Vergleich zu Lysimeter L-D deutlich zu, während in der L-E mit wesentlicher ärmerer organischer Substanz zu L-F, eine stärkere Zn-Konzentration im Sickerwasser zu verzeichnen ist.

#### 4.5.2 Blei

In der Literatur wird eine hohe Affinität von Pb zu organischen Substanzen berichtet [Herms, U. und Brümmer, G. 1980; Förstner, U. 1985]. Die bisher vorliegenden Ergebnisse über den Einfluß organischer Substanzen auf die Schwermetall-Löslichkeit bzw. Schwermetall-Mobilisierung zeigen, daß Pb einen hohen Stellenwert beansprucht. Wie aus der Abbildung 45 hervorgeht, ist die Pb-Mobilisierung sowie die Sickerwasser-konzentration von Pb aus den Lysimetern (L-D, L-E und L-F), die mit unterschiedlichem Rindenmulch-Anteil beschichtet sind, mit pH- und Redoxpotential- Veränderungen verbunden.

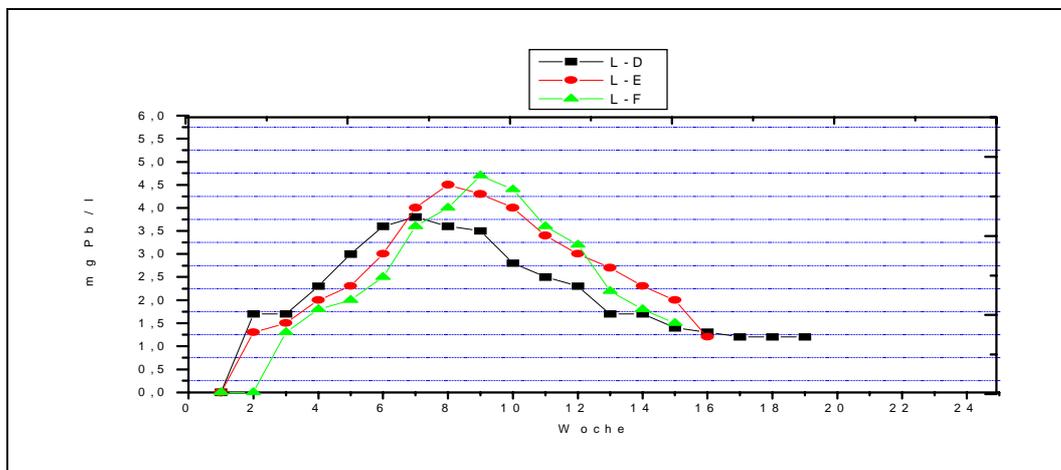


ABB. 45: BLEIGEHALT DES SICKERWASSERS DER LYSIMETER.

TAB. 37: MOBILISIERTES Pb IM SW WÄHREND DES VERSUCHSABLAUFES

Lysimeter	RM + KB [mg/kg TS]	Pb [mg/kg]	
		Mobilisiert	Nicht mobilisiert
L-D	0000 + 5000	19% = 13,5	81% = 57,5
L-E	3800 + 1200	69% = 49	31% = 22
L-F	3200 + 1800	70% = 50	30% = 21

Das Löslichkeitsverhalten von Pb und seine Mobilisierung im Sickerwasser der jeweiligen Lysimeter verlaufen unterschiedlich. Wie man der Abbildung 45 entnehmen kann, ist eine Steigerung der Pb-Mobilisierung im Sickerwasser aus Lysimeter L-D bis zur sechsten Woche zu sehen, danach nimmt die Konzentration von Pb im Sickerwasser ab. Die Pb-Mobilisierung aus den L-E und L-F erreicht ihr Maximum zuerst ab der neunten Woche des Versuchszeitraums. Diese Pb-Mobilisierung findet aus L-E und L-F mit unterschiedlichem Konzentrationsverlauf statt, was bedeuten würde, daß aus dem L-F (mit hohem Rindenmulch-Anteil) ein höhere Pb-Mobilisierung zu beobachten ist. Die mobilisierte Pb-Menge im Sickerwasser der jeweiligen Lysimeter ist bezogen auf die gesamte Pb-Menge in den Bodenproben wie folgt: L-D = 19%, L-E = 69% und L-F = 70%.

Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen der Literatur über Pb-Affinität zu organischen Substanzen überein.

### 4.5.3 Cadmium

Fassbender, H.W. und Seekamp, G. 1976 sowie Fathi, M. 1983 berichten über Löslichkeit und Verlagerbarkeit von Cd in Boden. Diesen Arbeiten ist zu entnehmen, daß Cd in der Regel mit zunehmender Bodenacidität besser löslich ist und in einer größeren Konzentration mobilisiert wird. Wegen der niedrigen Konzentration von Cd in der Trockensubstanz (29,5 mg/kg) ergibt sich ein ungenaues Bild über die Zusammenhänge zwischen Cd-Mobilisierung im Sickerwasser und Rindenmulch-Anteil in den Lysimetern.

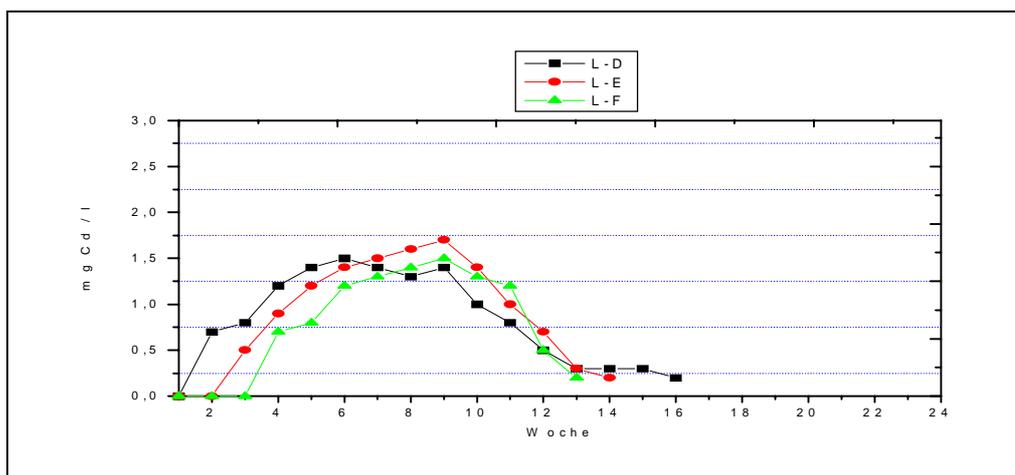


ABB. 46: CADMIUMGEHALT DES SICKERWASSERS DER LYSIMETER

TAB. 38: MOBILISIERTES CD IM SW WÄHREND DES VERSUCHSABLAUFES

Lysimeter	RM + KB [mg/kg TS]	Cd [mg/kg]	
		Mobilisiert	Nicht mobilisiert
L-D	0000 + 5000	34% = 10	66% = 19,5
L-E	3800 + 1200	63% = 18,5	37% = 11
L-F	3200 + 1800	59% = 16,8	41% = 12,7

Der Cd-Gehalt des Sickerwassers und dessen Mobilisierungsdauer aus den Lysimetern ist unterschiedlich. Wie aus der Abbildung 46 ersichtlich ist, konnte die Cd-Mobilisierung nur im Sickerwasser für die Lysimeter L-D, L-E und L-F bis zur zehnten, zwölften und dreizehnten Woche der Versuchsdauer festgestellt werden.

Diese (Cd-Konzentration) prozentual bezogen auf die gesamte Menge von Cd in den Lysimetern beträgt für L-D = 34%, L-E = 63% und L-F = 59%.

#### 4.5.4 Zusammenhang zwischen Schwermetallmobilisierung und Boden-Parametern

In den bisher vorliegenden Ergebnissen über den Einfluß organischer Substanzen auf die Schwermetall-Löslichkeit bzw. Schwermetall-Mobilisierung aus dem kontaminierten Boden zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem pH-Wert, dem Redoxpotential, der Salz- und der Schwermetallkonzentration in der Trockensubstanz.

Die Schwermetall-Gehalte des Sickerwassers aus den Lysimetern ändern sich deutlich mit dem pH-E<sub>h</sub>-Werte Veränderungen. Nach den Literaturangaben führt ein höherer Gehalt an organischer Substanz im Boden bei stark sauren Reaktionsverhältnissen zu einer erhöhten Festlegung von Schwermetallen, im schwach sauren bis neutralen Bereich wird zu einer starken Schwermetall-Freisetzung bzw. Schwermetall-Mobilisierung führen. Von diesen Effekten sind jedoch nicht alle Schwermetalle gleich stark betroffen, sondern es wird im wesentlichen die Reihenfolge Pb > Zn > Cd eingehalten [Herms, U. und Brümmer G. 1984, Hatton, D. und Pickering, W. F. 1980].

Verschiedene Salzkonzentrationen können im kontaminierten Boden eine beträchtliche Veränderung im Löslichkeitsverhalten von Schwermetallen hervorrufen. In Gegenwart von verschiedenen Anionen (z.B. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) kann die Mobilität von Schwermetallen durch Bildung löslicher anorganischer Komplexe gesteigert werden [Gerth, J. und Brümmer, G. 1979, 1981 sowie Herms U. 1982].

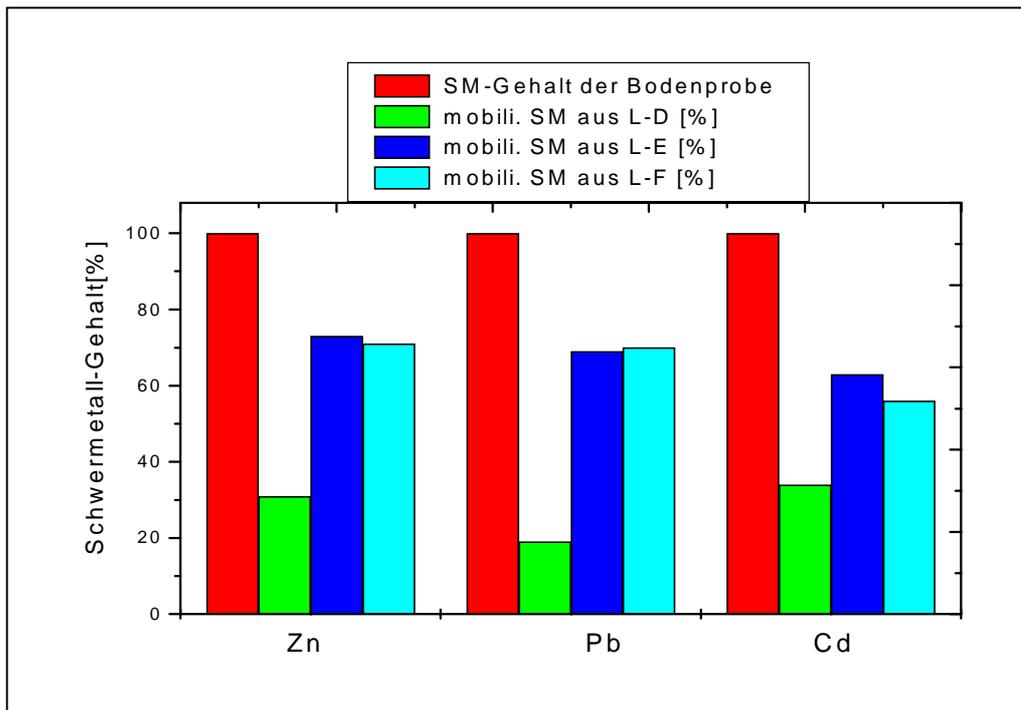


ABB. 47: VERGLEICH DER SM-MOBILITÄT IN DEN VERSCHIEDENEN LYSIMETERN

Die in dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse über die Schwermetall-Mobilisierung (siehe Kapitel 4.5) im Bezug auf pH-E<sub>h</sub>-Werte (Abbildungen 33-36) sowie Schwermetall- und Salzkonzentration in den Bodenproben (siehe Tabelle 33 und 35) stimmen mit den Literaturangaben völlig überein.

#### 4.5.5 Bodenanalyse nach möglicherweise nicht mobilisierbaren Schwermetallen

Mit Hilfe dieses Versuches (Abschnitt 3.5.2) sollte untersucht werden, ob und wieviel Prozent der Schwermetalle aus dem Schwermetall-kontaminierten Boden (SMKB) in den Lysimeter nicht mobilisiert werden könnten. Die Ergebnisse (siehe Tabelle 39) zeigen, daß in allen drei Lysimetern Zn und Pb in den behandelten Bodenproben mittels AAS nachweisbar sind. Anzumerken ist jedoch, daß hier die nachweisbare Konzentration der beiden oben genannten Schwermetalle niedriger als die berechnete und erwartete Konzentration Tabelle 39 (Spalte mit Stern) ist. Die gemessene Cd-Konzentration des SMkB in den Lysimeter wurde mit berechnetem Cd-Gehalt, verglichen. Anschließend wurde festgestellt, daß wie bei Zn und Pb eine niedrigere Cd-Konzentration in den L-D und L-E nachzuweisen ist. Was noch bei Cd auffällt ist, daß mittels AAS keine Cd-Bestimmung in L-F möglich ist. Um die Frage zu beantworten, warum die gemessene Schwermetall-Konzentrationen der Bodenproben der L-E und L-F niedriger als die berechneten Konzentrationen sind, wird das Gemisch von Rinden-

mulch-Schwermetall kontaminiertem Boden (RM+SMkB) in Betracht gezogen. Das Gemisch von (RM+SMkB) in den L- E und L-F ist keine homogene Probe mehr, weil eine exakte Trennung des Rindenmulches von kontaminiertem Boden nicht möglich ist.

TAB. 39: DIE NICHT MOBILISIERTEN SM IN DEN BODENPROBEN

Lysimeter	Schwermetalle [mg / kg TS]					
	Zn		Pb		Cd	
L-D	449	478,5*	50,5	57,5*	15	19,5*
L-E	105	187,5*	11	22*	7	11*
L-F	122	201*	8	21*	n.n	12,7*

#### 4.6 Reinigung des Sickerwassers von Schwermetallen mittels Torf

Wie in (Abschnitt 2.8) erwähnt wurde, gibt es verschiedene Verfahren (z.B. Ionenaustauscher; Membranverfahren, Fällung u. a.) für die Wasserreinigung von gelösten Schwermetallen.

Diese Verfahren sind wegen der komplizierten Anlagen und der hohen Kosten ökologisch und ökonomisch nicht vertretbar und für so hohe Volumina von schwermetallbelastetem Sickerwasser nicht geeignet. Deswegen wurde zur Reinigung des Sickerwassers von Schwermetallen in Anlehnung an das Nordhorner Vorbild Torf verwendet. Das gesamte Sickerwasser der Lysimeter L-D, L-E und L-F wurde wie in Abschnitt 3.5.7 beschriebene Anlage über Torf-Säulen mittels Infusionspumpen getropft.

Nach der Analyse der Torf-Eluate mittels AAS (nach Sansoni) lassen die Ergebnisse erkennen, daß der gesamte Schwermetall-Gehalt im Sickerwasser von Torf absorbiert wird.

Der genaue Mechanismus der Wertung des Torfs im Bezug auf die Reinigung der Schwermetalle ist bisher wenig bekannt. In diesem Zusammenhang kommen die Mechanismen wie Ionenaustauscher, Adsorption und van der Waalsche Wechselwirkung in Frage.

Auf Grund der chemischen Zusammensetzung des verwendeten Torfs geht man davon aus, daß ein Ionenaustausch-Mechanismus zwischen Schwermetallen und anderen Metallen, die schon im Torf vorhanden waren, stattfindet. Was Aufmerksamkeit erweckt ist die Senkung des pH-Werts der Torf-Eluate. Diese pH-Wert Senkung zwischen Sickerwasser und Torfeeluaten (TE) betrug 0,4. Wir gehen davon aus, daß die  $H^+$  Ionenkonzentration in den Torf-Eluaten eine entscheidende Rolle beim Austauschverhalten des Torfs spielt, weil:

- 1) die Konzentration der absorbierten Schwermetallionen am Torf höher als die Metallkonzentration der Torf-Eluate ist
- 2) die Zunahme der  $H^+$  - Ionenkonzentration und damit die Senkung des pH-Werts der TE eine weitere Erklärung für den Ionenaustausch-Mechanismus aber dieses Mal zwischen  $H^+$  - Ionen und Schwermetallionen ist.

Hier ist jedoch anzumerken, daß die Torf-Kapazität für die Schwermetall-Absorption, wie in Abschnitt 3.5.5 gezeigt wurde, begrenzt ist.

#### **4.6.1 Entsorgung des verwendeten Torfs**

Um die Verbreitung der Mikroorganismen, insbesondere der Pilze, zu verhindern, wurden nach der Beendigung der Lysimeterversuche die Sand/Rindenmulch- bzw. Boden/Rindenmulch-Gemische bei 120 °C 60 min in einem Gerät der Fa.Jürgens autoklaviert.

Nach der Beendigung der Sickerwasser-Reinigung, wurde der Torf-Filter bei 800 °C im Muffelofen verbrannt.

## 5. Diskussion

In der vorliegenden Arbeit sind die folgenden Fragestellungen von besonderer Bedeutung:

- Welche organischen Verbindungen entstehen beim mikrobiellen Abbau von Rindenmulch?
- Sind diese Verbindungen aus dem Sickerwasser isolierbar und können sie identifiziert werden?
- Können die isolierten und identifizierten Verbindungen für die Schwermetallmobilisierung aus dem kontaminierten Boden eine Rolle spielen?
- Wie ist der Einfluß der Bodenparameter im Gesamtprozeß der Mobilisierung der Schwermetalle?
- Wie kann der - experimentell belegte - Effekt der Verstärkung der Mobilisierung der Schwermetalle durch den Rindenmulchzusatz erklärt werden?

Bei den durchgeführten Modellexperimenten wird schon über die Färbung des ablaufenden Sickerwassers und bei den physikalisch-chemischen Parametern deutlich, daß nicht nur der Rindenmulchzusatz, sondern auch der native Gehalt der Böden an organischem Material und die Pufferkapazität des Bodens Einfluß nehmen:

- Die Färbung des Sickerwassers bei den Versuchsansätzen mit dem kontaminierten Boden ist insgesamt intensiver und auch über einen längeren Zeitraum beobachtbar, als die Färbung der Ansätze mit geblühtem Sand.
- Der pH-Wert der Sickerwässer in den Versuchsansätzen mit Boden sinkt weniger stark ab als bei den Kontrollläufen mit geblühtem Sand.
- Das Redoxpotential bei den Versuchsansätzen mit Boden bleibt positiver und über den Zeitablauf stabiler als bei den Kontrollansätzen mit geblühtem Sand.

Die Ausbeuten an organischer Substanz im Sickerwasser der Kontroll-Lysimeter durchlaufen zwischen der 10. und der 20. Versuchswoche ein Maximum. Dies stimmt gut überein mit der Lage des Maximums der Schwermetallmobilisierung in den Versuchsansätzen mit Boden und Rindenmulchzusatz (L-E, L-F). Für die in diesem Zeitraum in den Kontrolllysimetern L-A, L-B und L-C gebildeten Sickerwässer wurden über die Bestimmung des Bismut-

Komplexierungsindex Komplexbildungspotentiale gefunden, die denen millimolarer EDTA-Lösungen entsprechen.

Die organische Substanz in den über die Versuchszeit gesammelten Sickerwässern besteht jeweils zu etwa 50% aus höhermolekularen und niedermolekularen Stoffen.

Die hochmolekulare Fraktion besteht zu etwa 40% aus Fulvosäuren und zu etwa 60% aus Huminsäuren. Beide Substanzgruppen repräsentieren mit ihren zahlreichen funktionellen Gruppen ein erhebliches Potential zur komplexen Bindung von Schwermetallen.

Aus der niedermolekularen Fraktion wurden isoliert und identifiziert: Apfelsäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Ferulasäure, p-Hydroxy-benzoesäure, Syringaldehyd, Syringasäure, Vanillin, Vanillinsäure und Weinsäure. Auch diese Stoffe bilden mit Schwermetallionen Komplexe von zum Teil außerordentlich hoher Stabilität.

Die Möglichkeit der Mobilisierung von Schwermetallen aus Böden hängt aber nicht nur vom Vorhandensein geeigneter Eluenten ab, sondern ganz entscheidend auch von der Art der Bindung der Schwermetalle im Boden.

Bei anthropogen belasteten Böden ist davon auszugehen, daß der Großteil der Schwermetalle nicht in Form nativer Mineralgehalte (z.B. als Oxide, bzw. silikatisch oder sulfidisch gebunden) vorliegt, sondern entweder als austauschbare Kationen im Ionentauscher des Bodens, oder in verschiedenen rezenten Bindungsformen, wie komplex gebunden in organischer Matrix oder in carbonatischer Bindung.

Der in der Untersuchung eingesetzte kontaminierte Boden wurde einer sequentiellen Extraktion der Schwermetalle unterzogen, um die Anteile der verschiedenen möglichen Bindungsformen an der Festlegung der Schwermetalle im Boden zu ermitteln. Das auf Förstner und Calmano zurückgehende Verfahren der sequentiellen Extraktion unterscheidet nach den folgenden Fraktionen:

- am Ionentauscher gebunden
- carbonatisch gebunden
- in leicht reduzierbarer Matrix - Manganoxide, amorphe Eisen(III)-Oxidhydrate - gebunden
- in organischer Bindung (Huminstofffraktion)
- restlicher - mineralisch festgelegter - Schwermetallgehalt.

Der Vergleich der Ergebnisse dieser Fraktionierung der Schwermetallgehalte im untersuchten Boden nach den Bindungsformen mit den im Sickerwasser mobilisierten Schwermetallen zeigt, daß

- bei Rindenmulchzusatz (Ansätze L-E und L-F) die Summe der am Ionentauscher gebundenen, der carbonatisch gebundenen und der in leicht reduzierbarer Matrix gebundenen Schwermetalle mit dem Sickerwasser mobilisiert wird,
- im Rindenmulch-freien Ansatz (L-D) dagegen nur die im Ionentauscher gebundenen und ein Teil der carbonatisch gebundenen Schwermetalle im Sickerwasser auftritt.

Die einfache Perkolation des kontaminierten Bodens mit luftgesättigtem Leitungswasser (das entspricht etwa der Perkolation durch den atmosphärischen Niederschlag), führt dazu, daß sich die Konzentration der Schwermetalle im Perkolat der Konzentration in der Gleichgewichtsbodenlösung annähert. Die Tendenz der im Boden gebundenen Schwermetalle in Lösung zu gehen, kann durch das Potential beschrieben werden, das sich aus der Differenz der jeweils im Perkolat vorliegenden Konzentration jedes Schwermetalls zur Konzentration des jeweiligen Schwermetalls in der Gleichgewichtsbodenlösung ergibt.

Die Mobilisierung der am Ionentauscher gebundenen Schwermetalle folgt sicher dieser einfachen Beziehung. Für die carbonatisch gebundenen Schwermetalle spielt darüber hinaus die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im luftgesättigten Perkulationswasser eine Rolle, weil die Mobilisierung der carbonatisch gebundenen Schwermetalle auch über die Reaktion zum (löslichen) Bicarnat erfolgt.

Liegen im Perkolat Stoffe vor, die in der Lage sind mit den in das Perkolat übergehenden Schwermetallionen stabile Komplexe zu bilden, dann hat dies erhebliche Auswirkungen auf die in die Gleichgewichtsbeziehungen eingehenden Schwermetall-Ionenaktivitäten: Die komplex gebundenen Schwermetallionen sind dem Perkolat praktisch entzogen. Das sich aus der Differenz der Konzentration der jeweils vorliegenden freien Schwermetallionen und der jeweiligen Konzentration in der Gleichgewichtsbodenlösung ergebende Potential nimmt entsprechend zu. Da dieses Potential die Tendenz der im Boden gebundenen Schwermetalle beschreibt in die Bodenlösung überzugehen, ist eine entsprechend erhöhte Tendenz zur Mobilisierung der Schwermetalle aus dem Boden in das Sickerwasser die Folge.

Mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß im Boden vergleichsweise schwach gebundene Schwermetallgehalte aus anthropogenen Belastungen mobilisiert werden können. Wird durch Zusatz von abbaubarem organischem Material - hier in Form von Koniferenrindenmulch - und die Vorgabe abbaubegünstigender physikalisch-chemischer Randbedingungen ein Gehalt der Bodenlösung an organischen Ab-

bauprodukten (DOM = dissolved organic matter) erzeugt, so erfolgt eine Mobilisierung von Schwermetallen (und anderen mehrwertigen Kationen) mit dem Sickerwasser. Beim Prozeß der Mobilisierung dürfte das beträchtliche Komplexbildungspotential der DOM die wesentliche Rolle spielen.

## 6. Zusammenfassung

Das Vorhaben dieser Arbeit entwickelte sich aus dem Vorhandensein einer Reihe hoher, die Toleranzgrenzen in Boden und in Grundwasser überschreitende Schadstoffe (u.a. adsorbierbares organisch gebundenes Halogen- (AOX), Polyaromatische Kohlenwasserstoff- (PAK) und Schwermetall-Gehalte) auf dem Gelände des ehemaligen Textilunternehmens *Povel* am Fluß Vechte in Nordhorn. Bei der Sanierung des Geländes war für mit Schwermetallen kontaminierte Böden ein neues Reinigungsverfahren entwickelt worden, bei dem aus vorfermentierten Rindenmulch entstehendes Sickerwasser genutzt wurde, um die Schwermetalle aus dem Boden zu mobilisieren und auszutragen. Ziel der vorliegenden Arbeit war:

- a) die Isolierung und Identifizierung der Abbauprodukte von Rindenmulch durch Mikroorganismen
- b) die Bestimmung der Schwermetall-Mobilität durch die Zugabe von Rindenmulch.

Zur Isolierung und Identifizierung der Abbauprodukte wurden drei Lysimeter mit einem Sand/Rindenmulch-Gemisch unterschiedlicher Menge beschickt. Ihnen wurde eine Nährstofflösung, zusammengesetzt aus  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KCl}$ , sechs Monate lang zutropft. Während des Versuchsverlaufs wurden Temperatur-, pH-Wert- und Redoxpotentialveränderungen kontrolliert und bestimmt. Die Geschwindigkeit des Anstiegs von Temperatur und Redoxpotential, bzw. der Abfall des pH-Werts unterschieden sich in den drei Lysimetern voneinander. Das ist auf deren unterschiedlichen Anteil an Rindenmulch zurückzuführen.

Die Sickerwasserproben der Lysimeter wurden über die Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex  $I_{\text{BiK}}$  auf ihr Komplexbildungsvermögen geprüft. Sie zeigten ein hohes Komplexbildungspotential, das der einer millimolaren EDTA-Lösungen entspricht.

Das Sickerwasser der jeweiligen Lysimeter wurde täglich aufgefangen, eingengt und dessen organische Inhaltsstoffe nach ihren Molmassen mittels Gelfiltrationschromatographie (GFC) in zwei Fraktionen getrennt. Die erste Fraktion bestand erwartungsgemäß aus unterschiedlichen Makromolekülsubstanzen, die wiederum mit Fällungs- und Löslichkeitsversuchen in zwei weitere Substanzklassen, Humin- und Fulvosäuren, getrennt wurden. Diese beiden isolierten Substanzklassen wurden mittels IR-Spektroskopie analysiert, um deren Bausteine und funktionelle Gruppen zu ermitteln.

Zur Identifizierung der zweiten Fraktion der GFC wurden die klassischen Methoden der Analytik herangezogen. Hierfür wurde die Flüssig/Flüssig-Extraktion (FFE) mit Diethylether

angewendet, um diese Fraktion in zwei weitere Unterfraktionen – eine wässrige und eine organische Phase (polare und unpolare Substanzen) - zu trennen. Anschließend wurden Dünnschichtchromatographie (DC)-Versuche durchgeführt. Die erhaltenen Chromatogramme wurden über die Zeit nicht konstant; daraus läßt sich folgern, daß ein mikrobiologischer Abbauprozeß des Rindemulches während der Lysimeterversuche stattgefunden haben muß. Identische  $R_F$ -Werte und gleichartige Farbreaktionen von ausgewählten Referenzsubstanzen in verschiedenen Laufmitteln gaben unter korrespondierenden Bedingungen einen Hinweis auf die Identität der isolierten Stoffe; welche später mittels Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC/MS) bestätigt wurden.

Um eine sichere Identifizierung der mittels DC isolierten und analysierten Substanzen gewährleisten zu können, wurden Referenz- und isolierte Substanzen mit Diazomethan derivatisiert und mit der GC/MS analysiert.

Die Charakterisierung und Identifizierung der Substanzen, die in der organischen und der wäßrigen Phase angetroffen wurden und deren Chromatogramme in Abschnitt 4.3 dargestellt sind, erfolgte mit Hilfe von Referenzsubstanzen und mit Hilfe der programminternen GC/MS-Bibliothek NIST92.

Bei den identifizierten Substanzen handelte es sich um: Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, Vanillin, Syringaldehyd, Vanillinsäure, Syringasäure, Ferulasäure sowie Äpfelsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure.

Hierbei ist anzumerken, daß Bernsteinsäure, Apfelsäure, Vanillinsäure, Ferulasäure, Benzoesäure und Vanillin (in der Reihenfolge abnehmender Polarität) in beiden Phasen nachgewiesen worden sind; was bedeutet, daß die Extraktion der Substanzklassen mittels FFE mit Diethylether nicht vollständig war.

Zur Bestimmung der Schwermetall-Mobilität durch die Zugabe von Rindenmulch wurden in der Versuchsdurchführung die Bodenproben des Povel-Geländes in Nordhorn in Hinblick auf die Nährstoffkonzentration, Schwermetallkonzentration und Schwermetallbindungsart mittels Atom-absorptionsspektroskopie (AAS) und Ultraviolett-Spektroskopie (UVS) analysiert bzw. bestimmt. Die folgende Schwermetallkonzentrationen (in mg/kg TS) sind registriert worden:

Zn = 693,5

Pb = 71,0

Cd = 29,5

Durch die Bindungsanalyse wurden vier verschiedene Bindungsarten:

- Austauschbare
- Carbonatische

- Reduzierbare
- Organisch gebundene Schwermetalle

ausfindig gemacht. Der Nährstoffgehalt ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) der Bodenproben war für eine hinreichende mikrobiologische Aktivität ausreichend.

Um eine Aussage über die Schwermetall-Mobilisierung aus den kontaminierten Bodenproben machen zu können, wurden je zwei Lysimeter mit einem Boden-Rindenmulch-Gemisch unterschiedlicher Konzentration beschichtet; ein weiteres Lysimeter wurde als Blindprobe nur mit der Bodenprobe gefüllt. Diese Lysimeter wurden in einem Zeitraum von acht Monaten mit Leitungswasser beregnet.

Während dieses Zeitraums wurde die Schwankung der Randbedingungen (Temperatur, pH-Wert und Redoxpotential) registriert. Die Veränderung des Redoxpotentials stand in enger Beziehung zum pH-Wert, dort wo das Redoxpotential anstieg, sank der pH-Wert ab.

Wie die Sickerwasseranalyse gezeigt hat, stieg der Zink-, Blei- und Cadmiumaustrag mit dem Sickerwasser zunächst an, um dann gegen Ende der Beregnungszeit wieder abzufallen. Dieser Mobilisierungsverlauf setzte beim Lysimeter ohne Rindenmulchanteil für alle drei Schwermetallarten qualitativ gesehen am frühesten ein; die Gesamtmenge an ausgewaschenen Schwermetallen ist hingegen für das Lysimeter mit mittlerem Rindenmulchanteil am größten gewesen.

Die Ergebnisse des Schwermetallaustrags im Sickerwasser führen zu folgender Mobilitätsreihe:  $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$ . Hier ist insbesondere anzumerken, daß die erhöhte Menge des Rindenmulchs keine erhöhte Schwermetallmobilität verursacht. Diese Beobachtung ist eine Bestätigung der These, denen zufolge wasserlösliche organische Moleküle Schwermetalle bei schwach-saurem Milieu und neutralem pH-Wert in Lösung bringen können.

Die Schwermetalllöslichkeit und –mobilität ist abhängig von:

1. dem Schwermetallgehalt im Boden
2. der Wechselwirkung zwischen dem Redoxpotential und dem pH-Wert
3. dem Wechselspiel zwischen Ad- und Desorptionsvorgängen
4. dem Einfluß der löslichen und unlöslichen organischen Komplexbildner auf die Schwermetall-Mobilität sowie -Immobilität.

Das in höheren Volumina anfallende Schwermetall-kontaminierte Sickerwasser sollte so gereinigt werden, daß die Einleitung in die Kanalisation keine Bedenken hervorrufen kann. Für diesen Zweck wurde ein ökologisch vertretbares und ökonomisch kostengünstiges Verfahren ausgewählt, welches darin bestand, Torf als abschließendes Filtrations-Absorptionsmittel zu

benutzen. Der so entstandene, mit Schwermetall-belastetem Sickerwasser vollgesogene Torf wurde schließlich bei 550 °C zu Asche verglüht.

Zusammengefasst gibt es in der sogenannten „in situ Sanierung“ zwei unterschiedliche Verfahren, um einen mit toxischen Schwermetallen belasteten Boden zu sanieren:

- a) Immobilisierung der Schwermetalle durch direkte Zugabe der schwerlöslichen, organischen Komplexbildner, wie z.B. Trimercapto-S-Triazin ( $C_3N_3S_3$ ). Bei diesem Verfahren gibt es zwei Nachteile; erstens die ständige Veränderung des pH-Werts im Boden, die zur einer Schwermetalllöslichkeit, bzw. -mobilität führen kann. Zweitens ist es ökologisch und ökonomisch nicht vertretbar, ein schwermetallbelastetes Areal mit zusätzlichen Chemikalien zu sanieren.
- b) Mobilisierung der Schwermetalle durch den Zusatz von Kompost und/oder anderen organischen Substanzen, wie z.B. Rindenmulch. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, hat sich dieses Verfahren in Nordhorn (Foto 5) bewährt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind eine weitere Bestätigung.

**FOTO 5: ABRISS UND NEUBEBAUNG DER EHMALIGEN POVEL-GELÄNDE**



**Abriß 1981**



**Neubebauung 1995**

## 7. Literatur

- ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F. H.; SCHULTEN, H. R. (1990):** Strukturelle Charakterisierung isolierter aquatischer Huminstoffe - Anwenderbarkeit, Grenzen und Vergleich ausgewählter Methoden. *Vom Wasser*. **74**: 325-338
- ALEXANDER, M. (1977):** Introduction to soil microbiology. John Wiley & Sons; New York, London und Santa Barbara
- BEGEROW, J.; DUNEMANN, R. (1998):** Derivatisierung für die chromatographische Spurenanalytik. S. **67-93**; in: Analytischer Taschenbuch, Bd. 18; ( Hrsg. Günzler, H. et al.), Springer Verlag; Berlin und Heidelberg
- BENDER, H. (1970):** Biologie und Biochemie der Mikroorganismen. Verlag Chemie; Weinheim
- BERMAN, E. (1980):** Toxic metals and their analysis. Heyden; London
- BEYER, H.; WALTER, W. (1984):** Lehrbuch der Organischen Chemie. Hirzel Verlag; 20. Auflage; Stuttgart
- BLUME, H.-P. (1990):** Handbuch des Bodenschutzes. Ecomed Verlag; Landsberg
- BRÜMMER, G. (1978 a):** Einfüße organischer Substanzen auf Löslichkeit, Bindung und Umwandlung mineralischer Bodenkomponenten. *Mitteil. Dtsch. Bodenkund. Ges.* **27**:173-180
- BRÜMMER, G. (1978 b):** Funktion des Bodens im Stoffhaushalt der Ökosphäre. *Natur und Umweltschutz in der BRD*. Paul Parey Verlag; Hamburg und Berlin
- BRÜMMER, G.; GERTH, J.; HERMS, U. (1986):** Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **149**: 382-398
- CALMANO, W. (1989):** Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen - chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen. TÜV Verlag; Rheinland
- CAMPBELL, R. (1980):** Mikrobielle Ökologie. Verlag Chemie; Weinheim
- CRAWFORD, R. L. (1981):** Lignin biodegradation and transformation. John Wiley & Sons; New York
- CRESTINI, C.; BERNINI, R.; PORRI, A. (1996):** Biodegradation of monomeric, dimeric and polymeric lignin models by *Lentinus edodes*. *Holzforschung*. **50**:193-200

- DASTAN, H. (1985):** Untersuchungen zur Aufklärung der Abbauprozesse von Lignin unter besonderer Berücksichtigung des Energiestoffwechsels der höheren Pilze am Beispiel von *Polytrichum versicolor*. Diss., Univ. Oldenburg
- DETERMANN, H. (1967):** Gelchromatographie. Springer Verlag; Berlin, Heidelberg und New York
- DIN (1989):** Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 38 409; H 26. Beuth Verlag; Berlin
- DIN (1977):** Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau, Bestimmung des Glühverlustes und des Glührückstandes, 19684; H 3. Beuth Verlag; Berlin
- FABBENDER, H. W.; SEEKAMP, G. (1976):** Fraktionen und Löslichkeit der Schwermetalle Cd, Co, Cr, Cu, Ni und Pb im Boden. *Geoderma*. **16**: 55-69
- FATHI, M. (1983):** Bindung von Quecksilber, Cadmium und Blei in pflanzlichen und tierischen Geweben im Hinblick auf die menschliche Ernährung. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**: 589-593
- FATHI, M.; LORENZ, H. (1980):** Bindungsformen von Cadmium und Blei in Biotopen. Dietrich Reimer Verlag; Berlin
- FERTIG, J. (1981):** Untersuchungen von Wechselwirkungen zwischen Belüftung, Wärmebildung, Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidbildung und Abbau der organischen Substanz bei der Kompostierung von Siedlungsabfällen. Diss.; Univ. Gießen
- FÖRSTNER, U.; CALMANO, W. (1980):** Bindungsformen von Schwermetallen in Bagger Schlamm. *Vom Wasser*. **56**: 83-92
- FRIMMEL, F. H.; ABBT-BRAUN, G. (1993):** Refraktäre organische Säuren in Gewässern. VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim
- FRIMMEL, F. H.; CHRISTMAN, R. F. (1988):** Humic substances and their role in the environment. Report on the Dahlem workshop in Berlin, Interscience Publications; New York
- FRITSCH, W. (1990):** Mikrobiologie. Gustav Fischer Verlag; Jena
- FUCHS, F. (1985):** Gelchromatographische Trennung von Wasserinhaltsstoffen, Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Gelmatrix, Probensubstanz und Elutionsmittel. *Vom Wasser*. **66**: 127-138
- GARY, T.R.G.; WILLIAMS, S.T. (1971):** Soil Microorganisms. Oliver & Boyd; Edinburgh

- GEIBLER, G.; SCHÖLER, H. F. (1994):** Gaschromatographic determination of phenol, methylphenols and nitrophenols in water at  $0,1 \mu\text{g} / \text{l}^{-1}$ . *Water Res.* **28**: 2047-2053
- GERTH, J. (1985):** Untersuchungen zur Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodenfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkomponenten. Diss., Univ. Kiel
- GERTH, J.; BRÜMMER, G. (1979):** Quantitäts-Intensitäts-Beziehungen zwischen Cadmium, Zink und Nickel in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes, *Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Ges.* **29**: 555-556
- GISI, U.; SCHENKER, R.; SCHULIN, R.; STADELMANN, F. (1990):** Bodenökologie. Georg Thieme Verlag; Stuttgart
- GONI, M.; HEDGES, J. I. (1992):** Lignin dimers: Structures, distribution, and potential geochemical applications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**: 4025-4043
- GONI, M.; NELSON, B.; BANCHETTE, R.; HEDGES, J. I. (1993):** Fungal degradation of wood lignins. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**: 3985-4002
- GÖTTE, R. (1998):** Entwicklung und Prüfung eines photometrischen Mehrkomponenten-Schnelltestes für Schwermetalle unter Anwendung von PAR als Komplexbildner. Diss., Univ. Oldenburg
- GÖTTLICH, K. (1990):** Moor und Torfkunde. E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägeler u. Obermiller); Stuttgart
- GREENWOOD, N. N.; EARSHAW, A. (1988):** Chemie der Elemente. VCH-Verlagsgesellschaft; Weinheim
- HATTON, D.; PICKERING, W. (1980):** The effect of pH on the retention of Cu, Pb, Zn and Cd by clay-humic acid mixtures. *Water Air Soil Pollut.* **14**: 13-21
- HEINTZ, A.; REINHARDT, G. (1991):** Chemie und Umwelt. Vieweg Verlag; Braunschweig
- HEJZIAR, J. (1987):** Effect of inorganic salts on adsorption in Sephadex-gel-chromatography of aquatic organic substances. *Water Res.* **21**: 1311-1318
- HERMANN, C. (1991):** Zur Bildung subkolloidalen Cadmiumsulfidpartikel - PAR als Indikator des Partikelwachstums. Diplomarbeit, Univ. Bielefeld
- HERMS, U. (1982):** Untersuchung zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktionen, Redoxbedingungen und Stoffbestand. Diss., Univ. Kiel

- HERMS, U.; BRÜMMER, G. (1980):** Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. *Landwirtsch. Forschg.* **33**: 408-423
- HERMS, U.; BRÜMMER, G. (1984):** Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit- und -bindung im Boden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **147**: 400-424
- KAS, V. (1966):** Mikroorganismen im Boden. Francksche Verlagshandlung; Stuttgart
- LIAO, W. T. (1982):** Structural characterization of aquatic humic material. *Environ. Sci. Technol.* **16**: 403-410
- LINDQVIST, I. (1967):** Adsorption effects in gel filtration of humic acid. *Acta. Chem. Scand.* **21**: 2564-2566
- LÖWE, S. (1990):** Cadmium – ein Schwermetall mit toxischer Wirkung. *CLB.* **41**: 1990
- MALLE, K.G.(1986):** Spurenanalytik im Umweltschutz. *Spektrum der Wissensch.* **10**: 62-73
- MINERO, C.; VINCENTI, M.; LAGO, S.; PELIZZETTI, E. (1994):** Determination of trace amounts of highly hydrophilic compounds in water by direct derivatization and gas chromatography – mass spectrometry. *Fresenius. Z. Anal. Chem.* **350**: 403-409
- MARTELL, A. E. (1982):** Critical stability constants. **5**: First Supplement, Plenum Press; York New
- MATTHESS, G. (1984):** Transportverhalten von Schadstoffen im Boden. *Gewässerschutz, Wasser und Abwasser.* **65**: 413-427
- MÜCKENHAUSEN, E (1982):** Die Bodenkunde. DLG-Verlag; Frankfurt a. M.
- MÜLLER, G. (1965):** Bodenbiologie. Gustav Fischer Verlag; Jena
- Nuhn, P. (1990):** Naturstoffchemie. 2. Auflage; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft; Stuttgart
- PELDZUS, S.; GERHARD, G.; BRODESSER, J.; SCHÖLER, H.F. (1990):** Nachweis von Chlorphenoxyalkancarbonsäuren in gering belasteten Wässern nach Flüssig/Flüssig Extraktion. *Vom Wasser.* **75**: 34-45
- PICKERING, W.F.(1981):** Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **12**: 233-245
- RUDD, T.; CAMPBELL, J.; LESTER, J. N. (1988):** The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge. *Environ. Poll.* **50**: 225-242

- RUPPE, J.; LINDEMANN, M. (1991):** Altlasten-Praxisleitfaden zur Erfassung, Erkundung, Bewertung und Sanierung. Schmidt Verlag; Berlin
- SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1989):** Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag; Stuttgart
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. (1995):** Heavy Metals. Springer Verlag; Berlin, Heidelberg
- SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1992):** Lehrbuch der Bodenkunde. 13. Auflage, Hartge Verlag; Stuttgart
- SCHEIBLICH, R.; STENZENBERGER, H. (1985):** Chemisch-technische Grundlagen zur Nutzung von Holz und Holzabfallstoffen als Chemierohstoff, Technochemie. GmbH; Dossenheim
- SCHINNER, F.; ÖHLINGER, R.; KANDELER, E. (1991):** Bodenbiologische Arbeitsmethoden. Springer Verlag; Berlin und Heidelberg
- SCHLEGEL, H. G. (1985):** Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- SCHNEEKLOTH, H. (1990):** Verfügbare Torfreserven in Niedersachsen im Jahre 1989. Telma (Berichte der Gesellschaft für Moor- und Torfkunde). **20:** 181-189
- SCHNITZER, M.; SKINNER, S. I. (1965):** Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. Soil Sci. Soc. Amer. J. **33:** 75-81
- SCHOBINGER, U. (1958):** Chemische Untersuchungen über die Umwandlung von Weizenstroh-Lignin im Laufe der Verrottung. Diss., ETH Zürich
- SCHOMBURG, G. (1977):** Gaschromatographie. Chemie Verlag; Weinheim
- SCHROEDER, D. (1992):** Bodenkunde in Stichworten. 5. Auflage, Hirth Verlag; Berlin
- SCHULZ, K. R.; LENTZ, H.; ZICHMANN, W. (1980):** Raman- und IR-Spektren von Ligninen und Huminstoffen. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. **33:** 42-43
- SCHWEDT, G.K. (1983):** Bindungsformen chemischer Elemente in Bio- und Umweltmaterialien: Zur Mobilität von Elementen in Böden und Sedimenten. CLB. **34:** 455-458
- SCHWETLICK, K.; et al. (1988):** Organikum. Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin
- SPASITO, G.; HOLZCLAW, K.M.; LEVESQUE-MADORE, C. S. (1981):** Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage 1. Determination of stability constants and linear correlation analysis. Soil Sci. Soc. Amer. J. **45:** 465-468
- STAUDINGER, H. (1955):** Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Springer Verlag; Berlin und Heidelberg

- VAN LOOK, G. (1995):** Fluka Chemie - Derivatization Reagents. Eigenverlag der AG  
Fluka; Schweiz
- VERNET, J.-P. (1991):** Heavy metals in the environment. Elsevier; Amsterdam,  
New York, London
- WEBER, J. H. (1988):** Binding and transport of metals by humic materials. S.165-178, in:  
Humic substances and their role in the environment; (F. Frimel und R. F. Christman  
Hrsg.), John Wiley & Sons; New York und London
- EIDE, H.; AURICH, H. (1979):** Allgemeine Mikrobiologie. Gustav Fischer  
Verlag; Stuttgart
- WELZ, B. (1984):** Atomabsorptionsspektrometrie. 3. Auflage, Verlag Chemie; Weinheim
- WILKINSON, G.; GILLARD, R. D.; MC CLEVERTY, J. A. (1987):** Comprehensive  
coordination chemistry. Pergamon Press; Oxford, New York und Frankfurt
- WUCHERPFENNING, K.; FRANKE, I. (1964):** Beitrag zur Bestimmung einer  
Kennzahl für Polyphenole in Weinen durch Gel-Filtration. Die Weinwissenschaft.  
19:362-369
- ZEIEN, H.; BRÜMMER, G. (1989):** Chemische Extraktion zur Bestimmung von  
Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Ges. 59: 505-510
- ZIECHMANN, W. (1980):** Huminstoffe. Verlag Chemie; Weinheim

## 8 Anhang

### 8.1 Ermittelte Parameter: Temperatur, pH-Wert und Redoxpotential

TAB. 40: MESSWERTE DER TEMPERATURVERÄNDERUNGEN VON LYSIMETERN (L-A, L-B UND L-C)

L	1. Monat [Woche]	T [°C]	L	2. Monat [Woche]	T [°C]
L-A	1	19	L-A	4	20.5
	2	20		5	20
	3	20		6	21
L-B	1	20	L-B	4	20.5
	2	20		5	20
	3	19		6	20.5
L-C	1	19	L-C	4	20.5
	2	20		5	20
	3	20		6	21

L	3. Monat [Woche]	T [°C]	L	4. Monat [Woch]	T [°C]
L-A	7	21	L-A	10	20
	8	20.5		11	20
	9	21		12	19.5
L-B	7	20.5	L-B	10	21.5
	8	20		11	21.5
	9	20.5		12	20
L-C	7	21.5	L-C	10	20
	8	20		11	21.5
	9	21		12	20

L	5. Monat [Woche]	T [°C]	L	6. Monat [Woch]	T [°C]
L-A	13	20	L-A	16	19
	14	20		17	19
	15	19.5		18	20
L-B	13	20.5	L-B	16	20
	14	21		17	20
	15	20.5		18	19
L-C	13	20	L-C	16	20
	14	20.5		17	20
	15	20		18	20

TAB. 41: TEMPERATUR-MESSUNG VON LYSIMETERN (L-D, L-E UND L-F)

L	1. Monat [Woche]	T [°C]	L	2. Monat [Woch]	T [°C]
L-D	1	20	L-D	4	20.5
	2	20		5	20
	3	19		6	20
L-E	1	20	L-E	4	20
	2	19.5		5	20
	3	20.5		6	19.5
L-F	1	19	L-F	4	19
	2	20		5	20
	3	19		6	20

L	3. Monat [Woche]	T [°C]	L	4. Monat [Woch]	T [°C]
L-D	7	21	L-D	10	21.5
	8	20.5		11	20.5
	9	21		12	20
L-E	7	19.5	L-E	10	21.5
	8	20.5		11	20.5
	9	21		12	22
L-F	7	20	L-F	10	20
	8	19		11	20.5
	9	19		12	19

L	5. Monat [Woche]	T [°C]	L	6. Monat [Woch]	T [°C]
L-D	13	20	L-D	16	20.5
	14	19		17	19.5
	15	20.5		18	20
L-E	13	20	L-E	16	19
	14	20		17	20
	15	19		18	20
L-F	13	20.5	L-F	16	20
	14	19		17	20
	15	20		18	19.5

L	7. Monat [Woche]	T [°C]	L	8. Monat [Woche]	T [°C]
L-D	19	20.5	L-D	22	20
	20	20		23	19
	21	20		24	20
L-E	19	19	L-E	22	20
	20	20.5		23	19
	21	20		24	20
L-F	19	19	L-F	22	20
	20	19.5		23	20
	21	19.5		24	19

TAB. 42: MESSWERTE DES PH-WERTS VON LYSIMETERN (L-A, L-B UND L-C)

L	1. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert	L	2. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert
L-A	1	1	6.6	L-A	4	4	6.4
	2	2	6.6		5	5	6.3
	3	3	6.5		6	6	6.3
L-B	1	1	6.4	L-B	4	4	6.2
	2	2	6.3		5	5	6.2
	3	3	6.4		6	6	6.1
L-C	1	1	6.2	L-C	4	4	6.1
	2	2	6.2		5	5	6.1
	3	3	6.1		6	6	6.1

L	3. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert	L	4. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert
L-A	7	7	6,4	L-A	10	10	6,4
	8	8	6,3		11	11	6,5
	9	9	6,4		12	12	6,5
L-B	7	7	6,2	L-B	10	10	6,3
	8	18	6,3		11	11	6,2
	9	9	6,3		12	12	6,3
L-C	7	7	6,0	L-C	10	10	6,1
	8	8	6,1		11	11	6,1
	9	9	5,9		12	12	6,2

L	5. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert	L	6. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert
L-A	13	13	6,4	L-A	16	16	6,6
	14	14	6,5		17	17	6,5
	15	15	6,6		18	18	6,6
L-B	13	13	6,3	L-B	16	16	6,3
	14	14	6,3		17	17	6,3
	15	15	6,2		18	18	6,4
L-C	13	13	6,1	L-C	16	16	6,2
	14	14	6,2		17	17	6,2
	15	15	6,2		18	18	6,2

TAB. 43: MEßWERTE DES PH-WERTS VON LYSIMETERN (L-D, L-E UND L-F)

L	1. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert	L	2. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert
L-D	1	1	7.0	L-D	4	4	6.9
	2	2	6.9		5	5	6.8
	3	3	6.9		6	6	6.8
L-E	1	1	6.7	L-E	4	4	6.6
	2	2	6.7		5	5	6.7
	3	3	6.6		6	6	6.6
L-F	1	1	7.4	L-F	4	4	7.4
	2	2	7.4		5	5	7.3
	3	3	7.3		6	6	7.2

L	3. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert	L	4. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert
L-D	7	7	6.9	L-D	10	10	6.6
	8	8	6.8		11	11	6.5
	9	9	6.7		12	12	6.7
L-E	7	7	6.6	L-E	10	10	6.6
	8	8	6.5		11	11	6.5
	9	9	6.6		12	12	6.4
L-F	7	7	7.2	L-F	10	10	7.2
	8	8	7.4		11	11	7.4
	9	9	7.3		12	12	7.3

L	5. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert	L	6. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert
L-D	13	13	6.7	L-D	16	16	6.7
	14	14	6.7		17	17	6.8
	15	15	6.8		18	18	6.8
L-E	13	13	6.4	L-E	16	16	6.6
	14	14	6.5		17	17	6.7
	15	15	6.6		18	18	6.7
L-F	13	13	7.3	L-F	16	16	7.2
	14	14	7.3		17	17	7.3
	15	15	7.2		18	18	7.3

L	7. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert	L	8. Monat [Woche]	Frakt.	pH-Wert
L-D	19	19	6.8	L-D	22	22	6.9
	20	20	6.8		23	23	6.9
	21	21	6.9		24	24	6.9
L-E	19	19	6.6	L-E	22	22	6.7
	20	20	6.5		23	23	6.7
	21	21	6.6		24	24	6.6
L-F	19	19	7.4	L-F	22	22	7.3
	20	20	7.4		23	23	7.4
	21	21	7.4		24	24	7.3

TAB. 44: ERMITTELTE REDOXPOTENTIALE VON LYSIMETERN (L-A, L-B UND L-C)

L	1. Monat [Woche]	Eh[mV]	L	2. Monat [Woche]	Eh[mV]
L-A	1	311	L-A	4	346
	2	319		5	349
	3	338		6	358
L-B		308	L-B	4	339
	2	315		5	346
	3	324		6	363
L-C	1	313	L-C	4	354
	2	319		5	367
	3	331		6	378

L	3. Monat [Woche]	Eh[mV]	L	4. Monat [Woche]	Eh[mV]
L-A	7	372	L-A	10	352
	8	377		11	340
	9	364		12	345
L-B	7	382	L-B	10	391
	18	398		11	377
	9	409		12	368
L-C	7	381	L-C	10	384
	8	374		11	372
	9	387		12	368

L	5. Monat [Woche]	Eh[mV]	L	6. Monat [Woche]	Eh[mv]
L-A	13	348	L-A	16	351
	14	3356		17	338
	15	368		18	331
L-B	13	357	L-B	16	342
	14	348		17	356
	15	334		18	344
L-C	13	352	L-C	16	358
	14	343		17	339
	15	349		18	331

TAB. 45: ERMITTELTE REDOXPOTENTIALE VON LYSIMETERN (L-D, L-E UND L-F)

L	1. Monat [Woche]	Eh[mV]	L	2. Monat [Woche]	Eh[mV]
L-D	1	321	L-D	4	332
	2	330		5	344
	3	334		6	341
L-E		336	L-E	4	354
	2	332		5	367
	3	341		6	378
L-F	1	293	L-F	4	308
	2	298		5	314
	3	310		6	319

L	3. Monat [Woche]	Eh[mV]	L	4. Monat [Woche]	Eh[mV]
L-D	7	350	L-D	10	380
	8	358		11	396
	9	369		12	419
L-E	7	390	L-E	10	434
	18	414		11	410
	9	426		12	389
L-F	7	314	L-F	10	307
	8	302		11	288
	9	314		12	280

L	5. Monat [Woche]	Eh[mV]	L	6. Monat [Woche]	Eh[mv]
L-D	13	443	L-D	16	411
	14	447		17	379
	15	426		18	370
L-E	13	380	L-E	16	364
	14	380		17	352
	15	372		18	369
L-F	13	272	L-F	16	322
	14	289		17	319
	15	312		18	306

L	7. Monat [Woche]	Eh[mV]	L	8. Monat [Woche]	Eh[mv]
L-D	19	359	L-D	22	349
	20	350		23	342
	21	343		24	338
L-E	19	382	L-E	22	365
	20	380		23	351
	21	369		24	344
L-F	19	294	L-F	22	294
	20	289		23	307
	21	280		24	312

## 8.2 Berechnete Schwermetall-Mobilisierung des Sickerwassers

**TAB. 46: WÖCHENTLICH ERMITTELTE ZINK-MOBILISIERUNG IM SICKERWASSER**

L	1. Monat [Woche]	Zn mg/L	L	2. Monat [Woch]	Zn mg/L
L-D	1	12	L-D	4	44.5
	2	26		5	45.4
	3	38		6	55.8
L-E	1	5	L-E	4	29
	2	15		5	38
	3	22		6	50
L-F	1	3	L-F	4	23.6
	2	12		5	29.4
	3	17.5		6	42.5

L	3. Monat [Woche]	Zn mg/L	L	4. Monat [Woch]	Zn mg/L
L-D	7	66.7	L-D	10	47.3
	8	62.5		11	32
	9	52.5		12	25.3
L-E	7	53	L-E	10	70
	8	57		11	75
	9	60		12	80
L-E	7	43.9	L-F	10	59.2
	8	41.4		11	61
	9	53.8		12	66

L	5. Monat [Woche]	Zn mg/L	L	6. Monat [Woche]	Zn mg/L
L-D	13	21.7	L-D	16	18.3
	14	20		17	18
	15	19.4		18	18
L-E	13	84	L-B	16	66
	14	82		17	59
	15	78		18	45
L-F	13	63.6	L-F	16	49.6
	14	71.4		17	43.6
	15	57		18	42

L	7. Monat[Woche]	Zn mg/L	L	8. Monat[Woch]	Zn mg/L
L-D	19	13.6	L-D	22	11
	20	11		23	n.n
	21	12		24	n.n
L-E	19	38	L-B	22	21
	20	35		23	8
	21	27		24	n.n
L-F	19	35.8	L-C	22	17
	20	33.8		23	6
	21	19		24	n.n

TAB. 47: WÖCHENTLICH ERMITTELTE BLEI-MOBILISIERUNG IM SICKERWASSER

L	1. Monat [Woche]	Pb mg/L	L	2. Monat [Woch]	Pb mg/L
L-D	1	n.n	L-D	4	2
	2	1		5	2.6
	3	1.3		6	3.4
L-E	1	n.n	L-E	4	2
	2	1.3		5	2.3
	3	1.5		6	3
L-F	1	n.n	L-F	4	1.8
	2	n.n		5	2
	3	1.3		6	2.5

L	3. Monat [Woche]	Pbmg/L	L	4. Monat [Woch]	Pb mg/L
L-D	7	3.5	L-D	10	2.4
	8	3.2		11	2.5
	9	3		12	2.3
L-E	7	4	L-E	10	4
	8	4.5		11	3.4
	9	4.3		12	3
L-F	7	3.6	L-F	10	4.4
	8	4		11	3.8
	9	4.7		12	3.5

L	5. Monat [Woche]	Pb mg/L	L	6. Monat [Woche]	Pb mg/L
L-D	13	1.7	L-D	16	1
	14	1.7		17	n.n
	15	1.4		18	n.n
L-E	13	2.7	L-E	16	1.2
	14	2.3		17	n.n
	15	2		18	n.n
L-F	13	3.3	L-F	16	2
	14	2.5		17	1.3
	15	2.3		18	n.n

TAB. 48: WÖCHENTLICH ERMITTELTE CADMIUM-MOBILISIERUNG IM SICKERWASSER

L	1. Monat [Woche]	Cd mg/L	L	2. Monat [Woch]	Cd mg/L
L-D	1	n.n	L-D	4	0.7
	2	n.n		5	0.9
	3	0.5		6	1
L-E	1	n.n	L-E	4	0.4
	2	n.n		5	0.7
	3	0.3		6	0.9
L-F	1	n.n	L-F	4	0.7
	2	n.n		5	0.8
	3	n.n		6	1.2

L	3. Monat [Woche]	Cd mg/L	L	4. Monat [Woch]	Cd mg/L
L-D	7	1	L-D	10	0.3
	8	0.9		11	n.n
	9	0.5		12	n.n
L-E	7	1.2	L-E	10	0.8
	8	1.3		11	0.6
	9	1.1		12	0.4
				13	0.3
L-F	7	1.3	L-F	10	0.6
	8	1.2		11	0.5
	9	0.8		12	0.3

### 8.3 Chromatogramme

#### a) Spektren der identifizierten Verbindungen der organischen Phase:

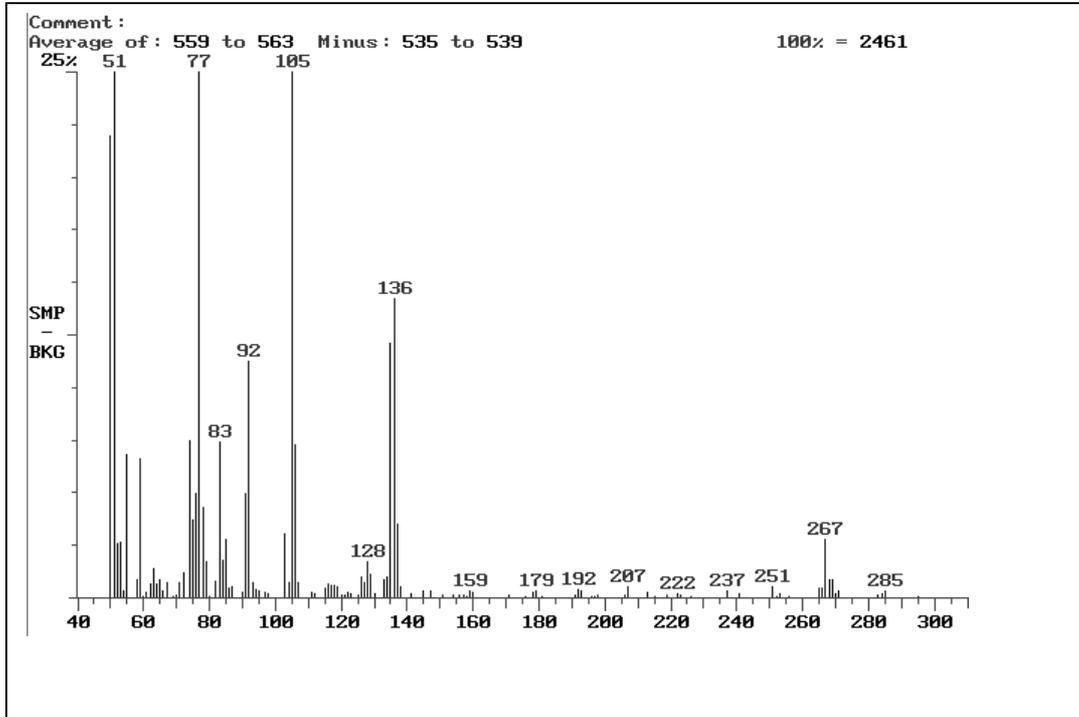


ABB. 48: BENZOESÄURE (REFERENZ PROBE)

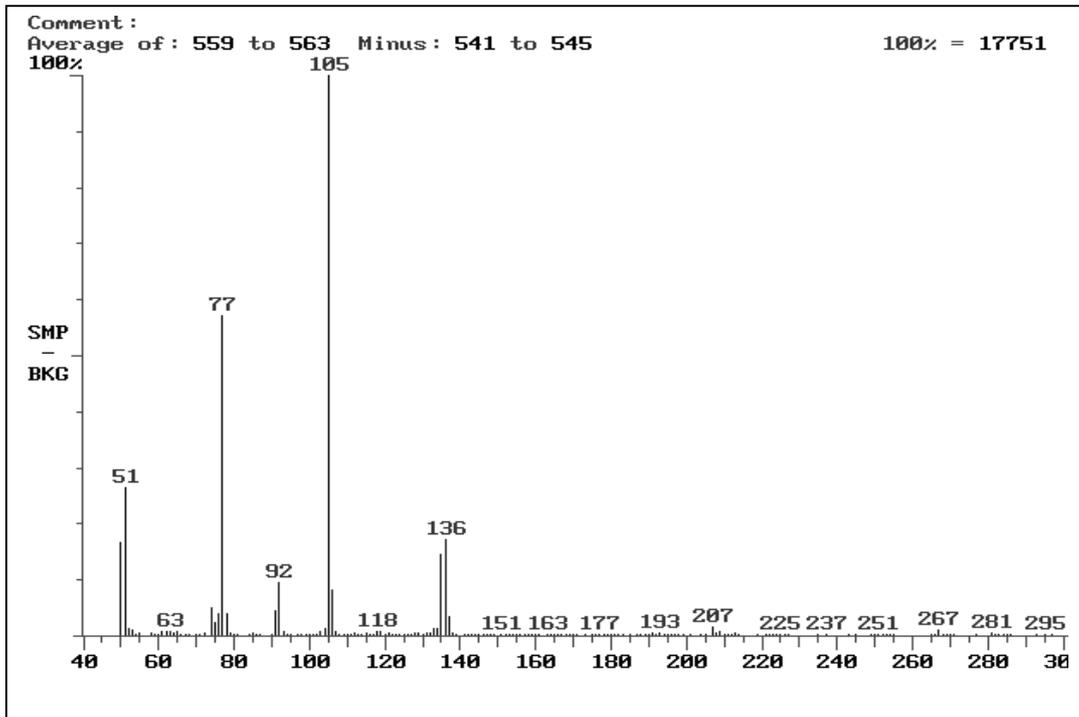


ABB. 49: BENZOESÄURE (ISOLIERTE PROBE)

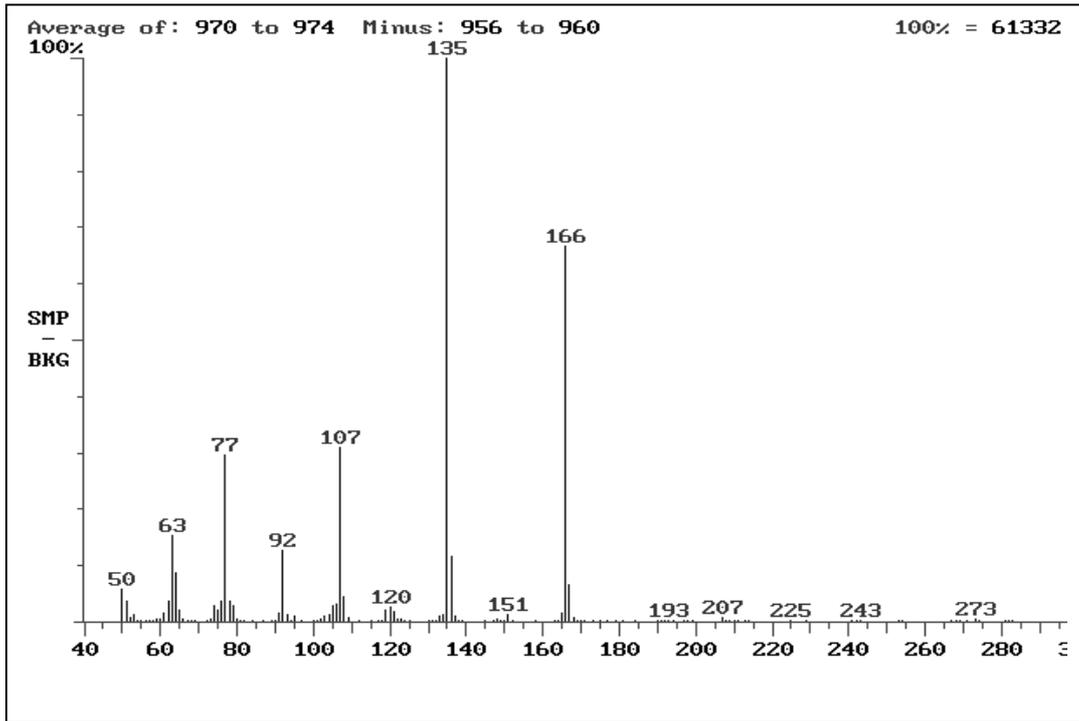


ABB. 50: P-HYDROXYBENZOESÄURE (REFERENZ PROBE)

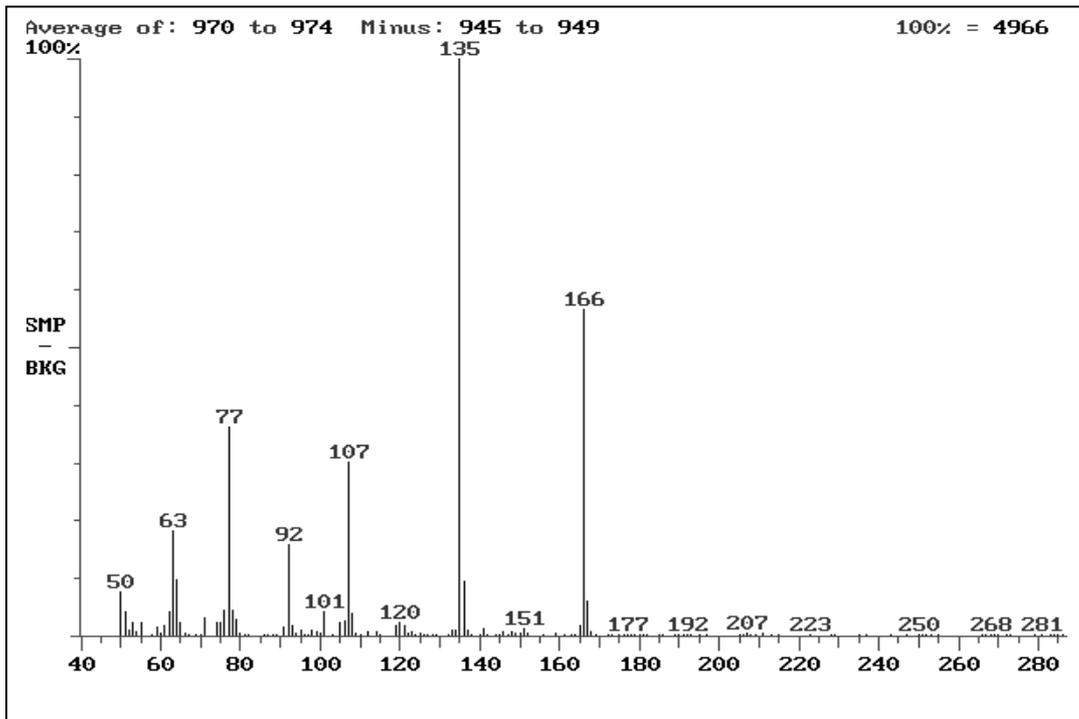


ABB. 51: P-HYDROXYBENZOESÄURE (ISOLIERTE PROBE)

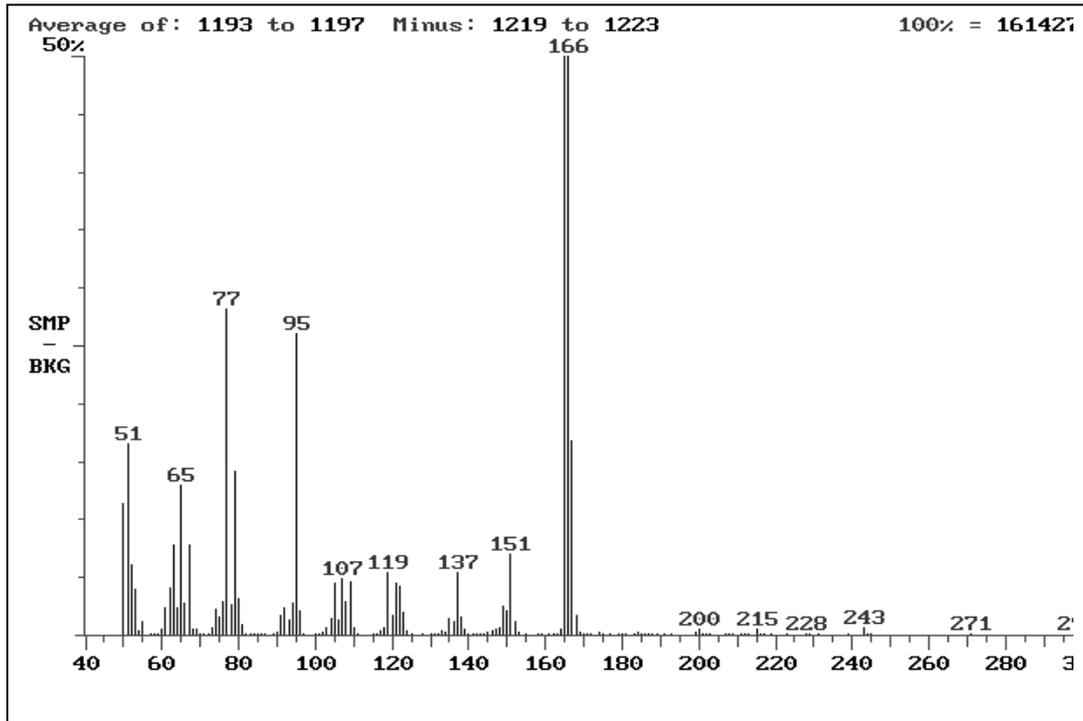


ABB. 52: VANILLIN (REFERENZ PROBE)

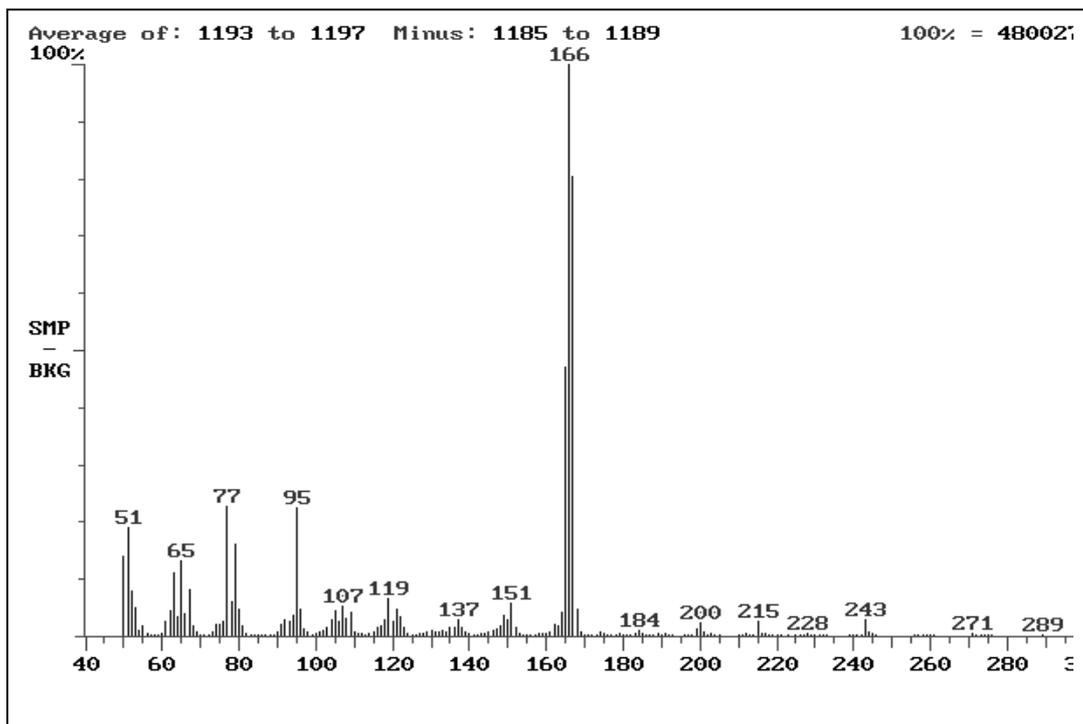


ABB. 53: VANILLIN (ISOLIERTE PROBE)

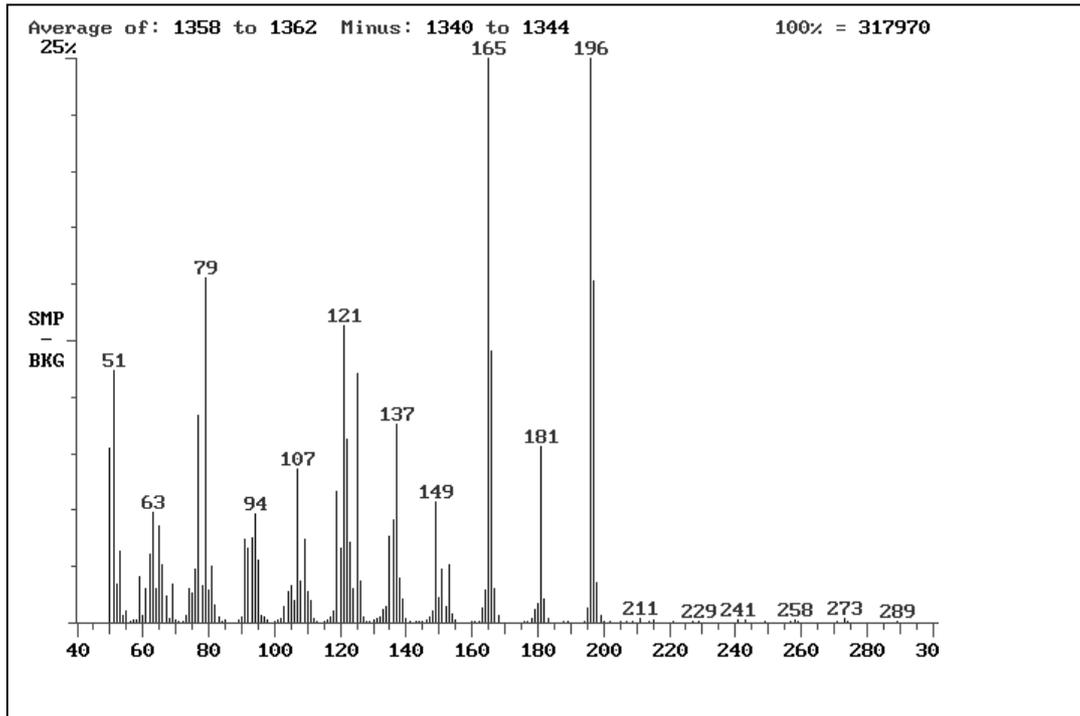


ABB. 54: SYRINGALDEHYD (REFERENZ PROBE)

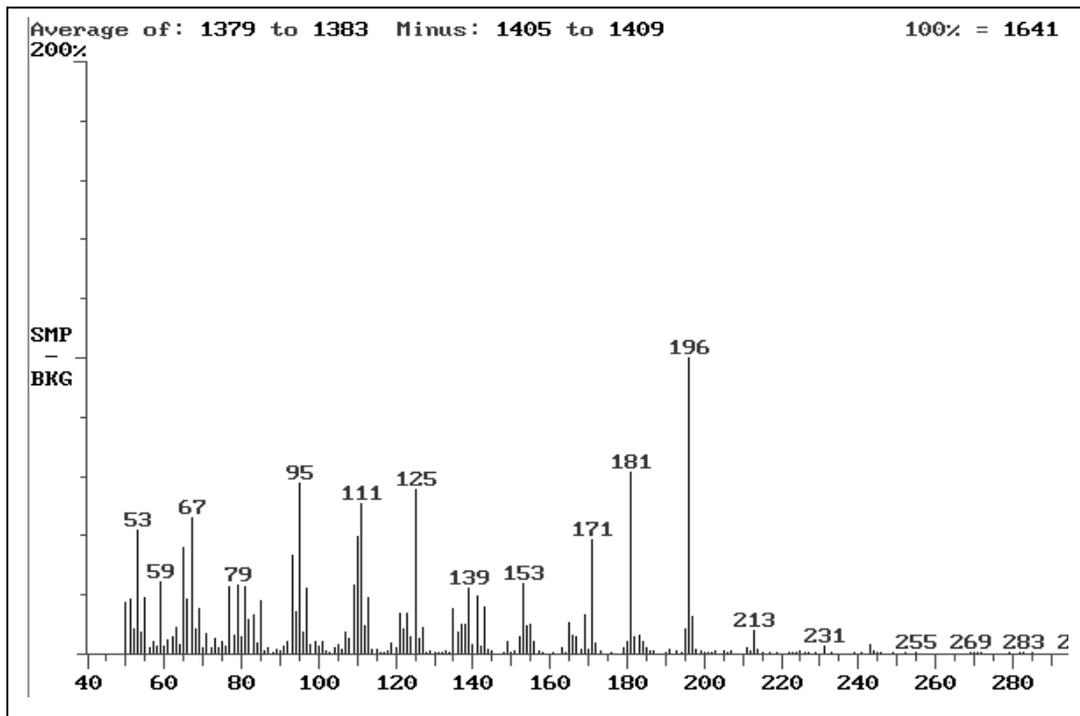


ABB. 55: SYRINGALDEHYD (ISOLIERTE PROBE)

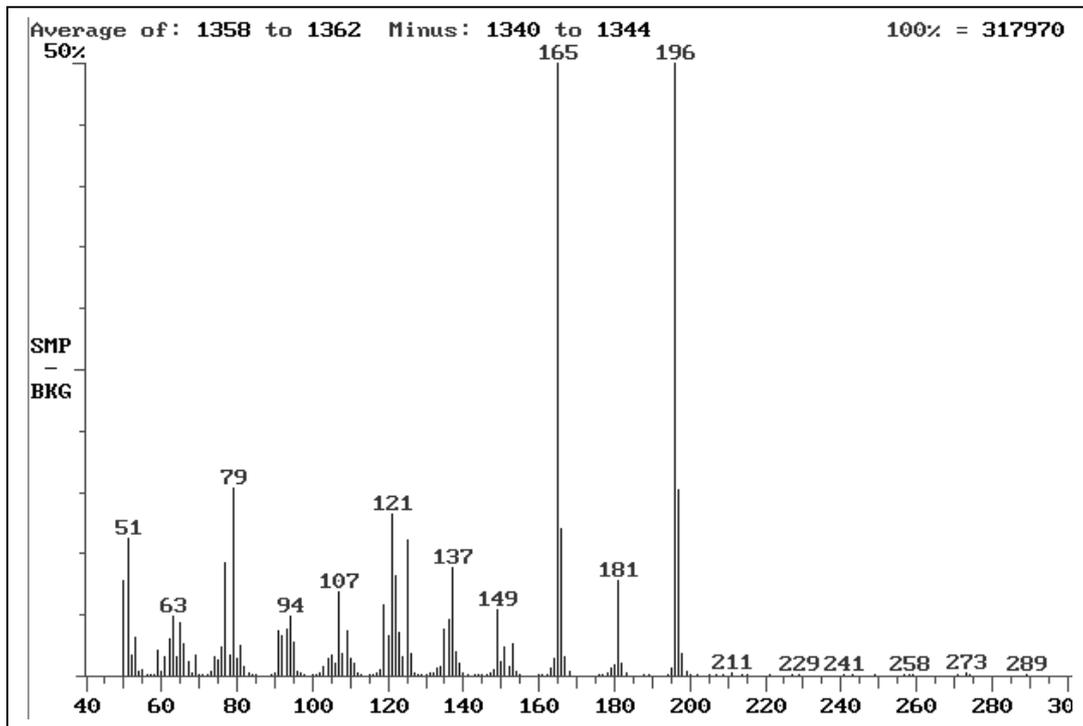


ABB. 56: VANILLINSÄURE (REFERENZ PROBE)

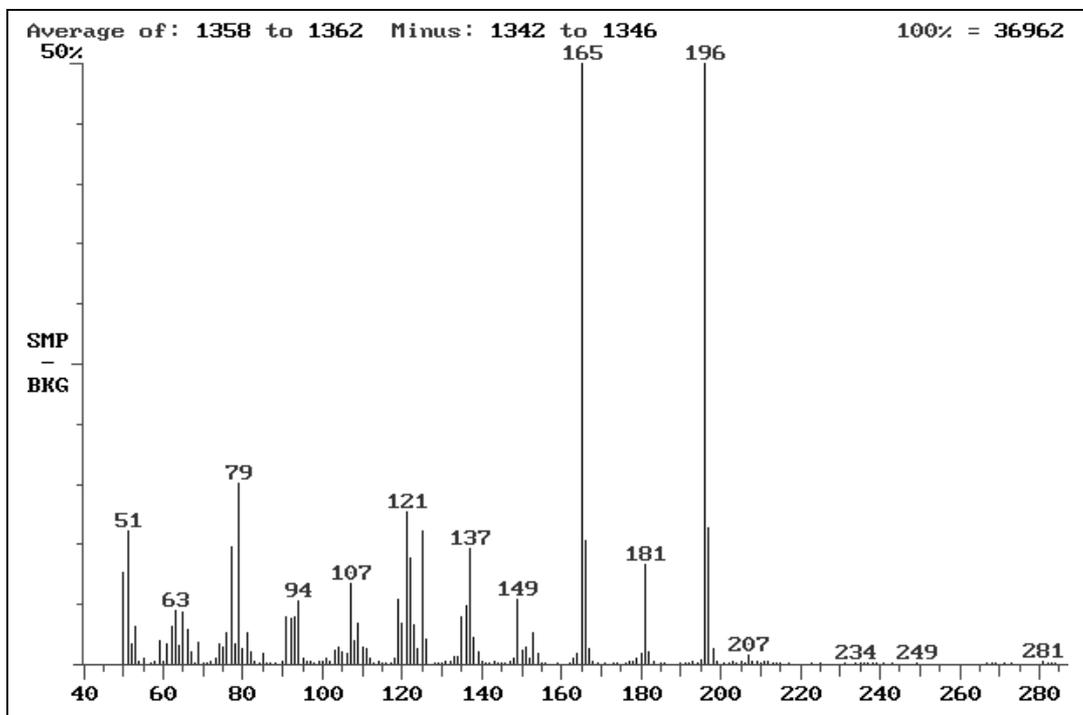


ABB. 57: VANILLINSÄURE (ISOLIERTE PROBE)

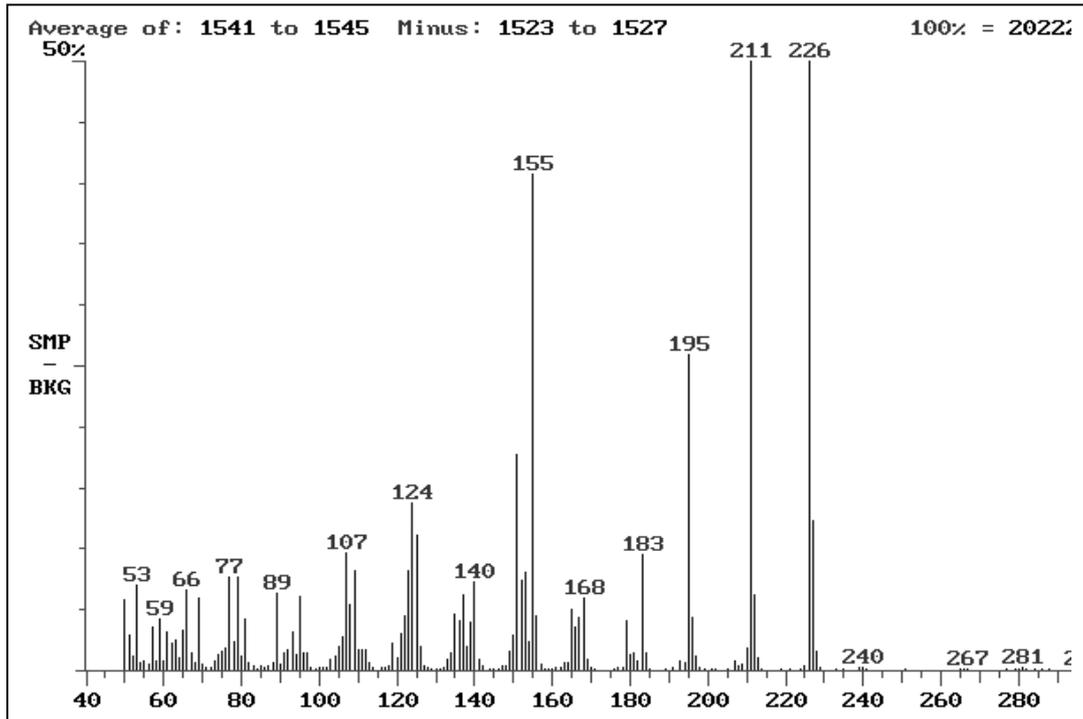


ABB. 58: SYRINGASÄURE (REFERENZ PROBE)

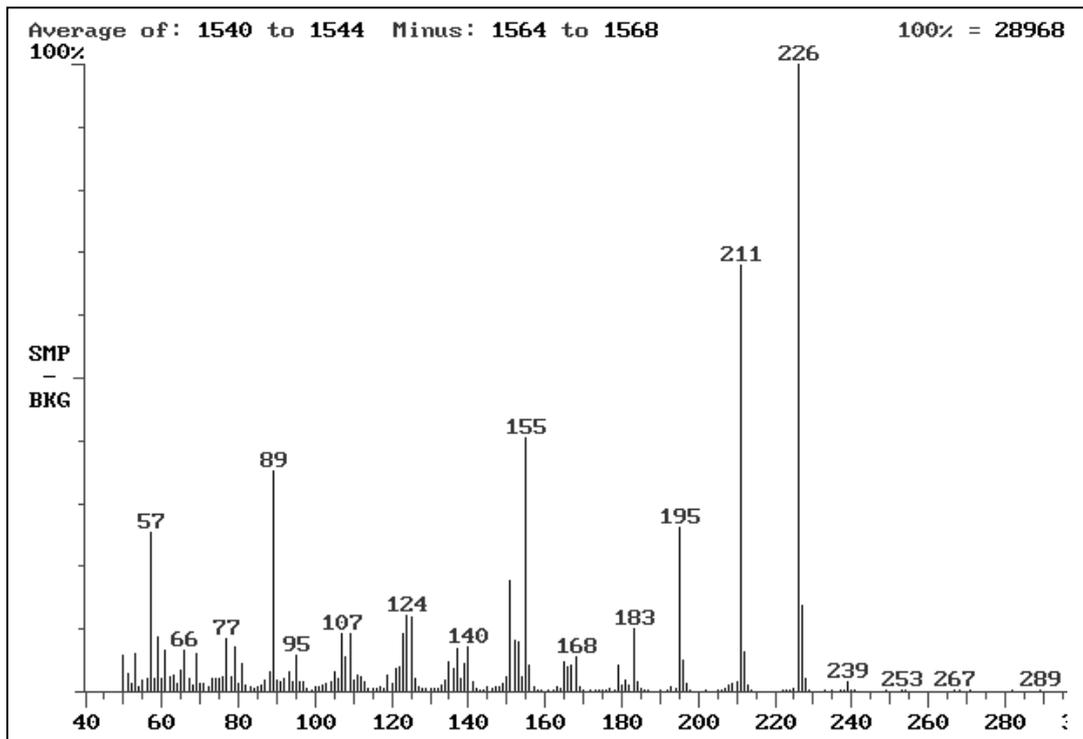


ABB. 59: SYRINGASÄURE (ISOLIERTE PROBE)

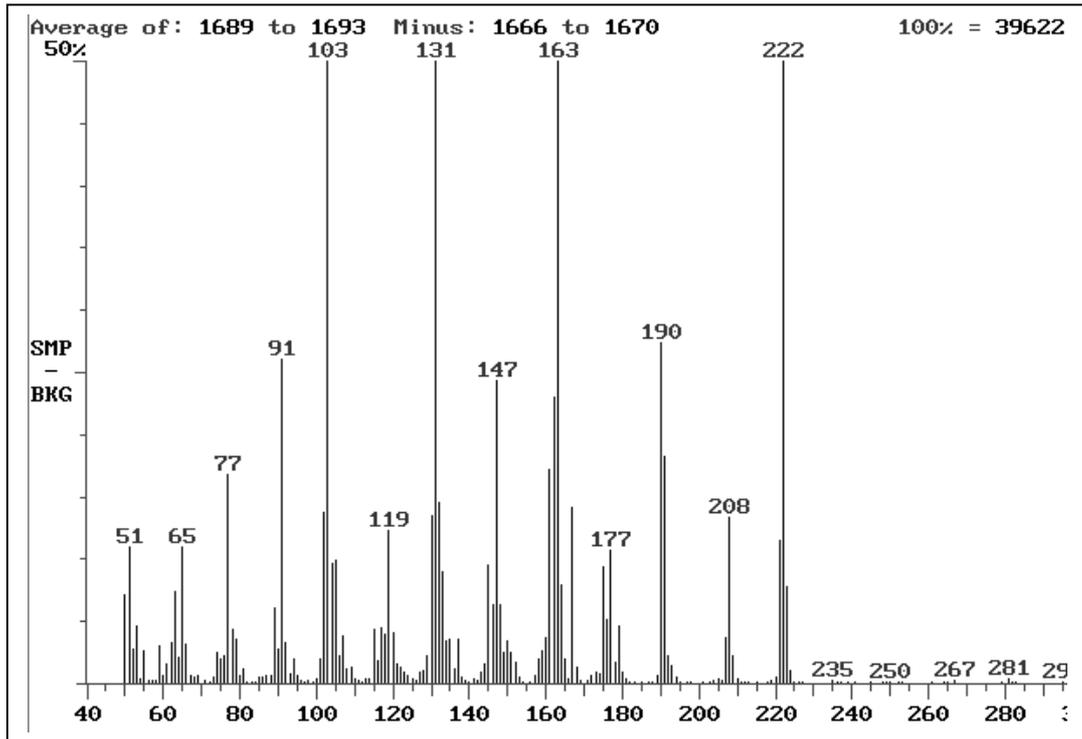


ABB. 60: FERULASÄURE (REFERENZ PROBE)

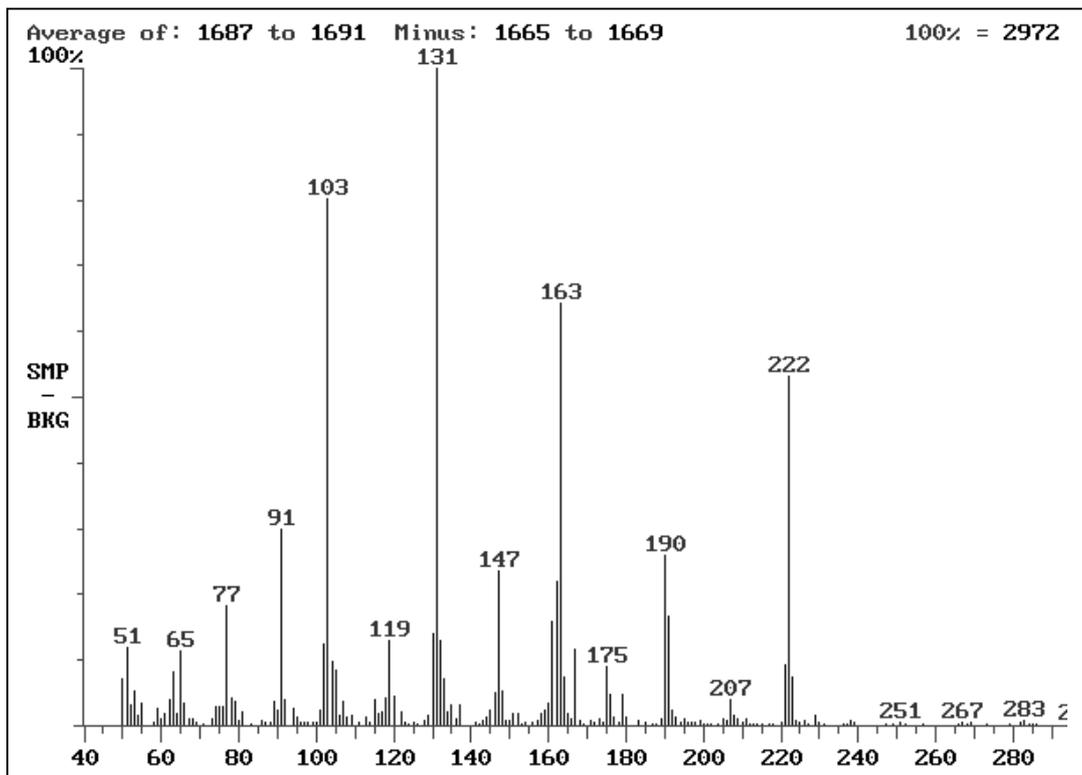


ABB. 61: FERULASÄURE (ISOLIERTE PROBE)

## b) Spektren der identifizierten Verbindungen der wäßrigen Phase:

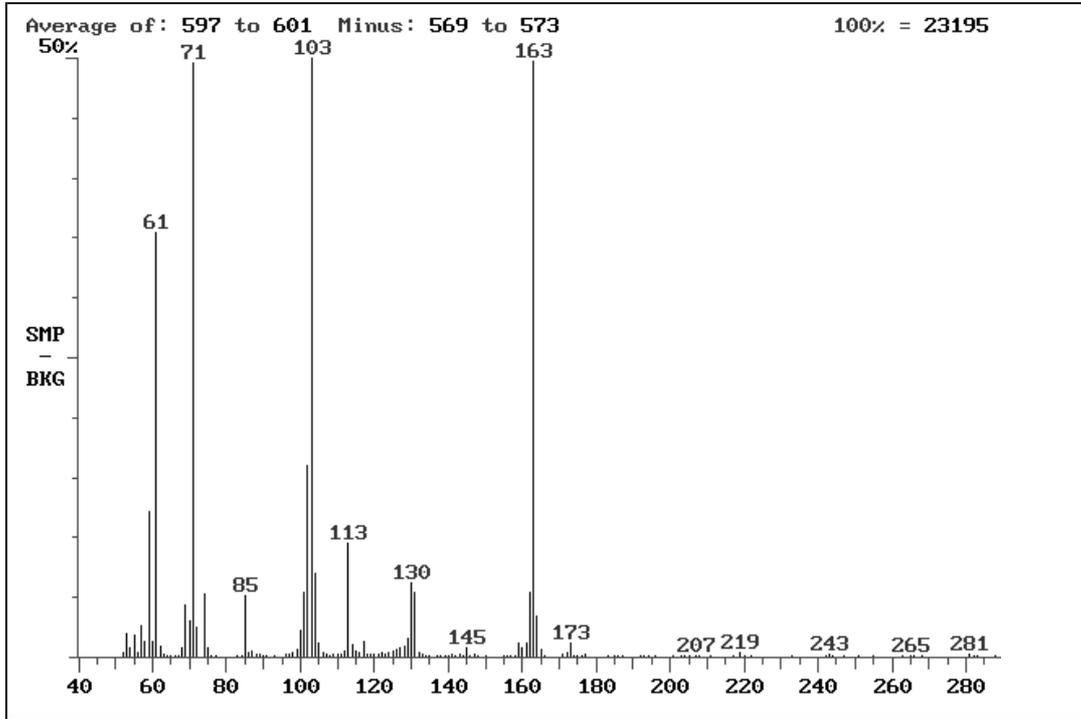


ABB. 62: ÄPFELSÄURE (REFERENZ PROBE)

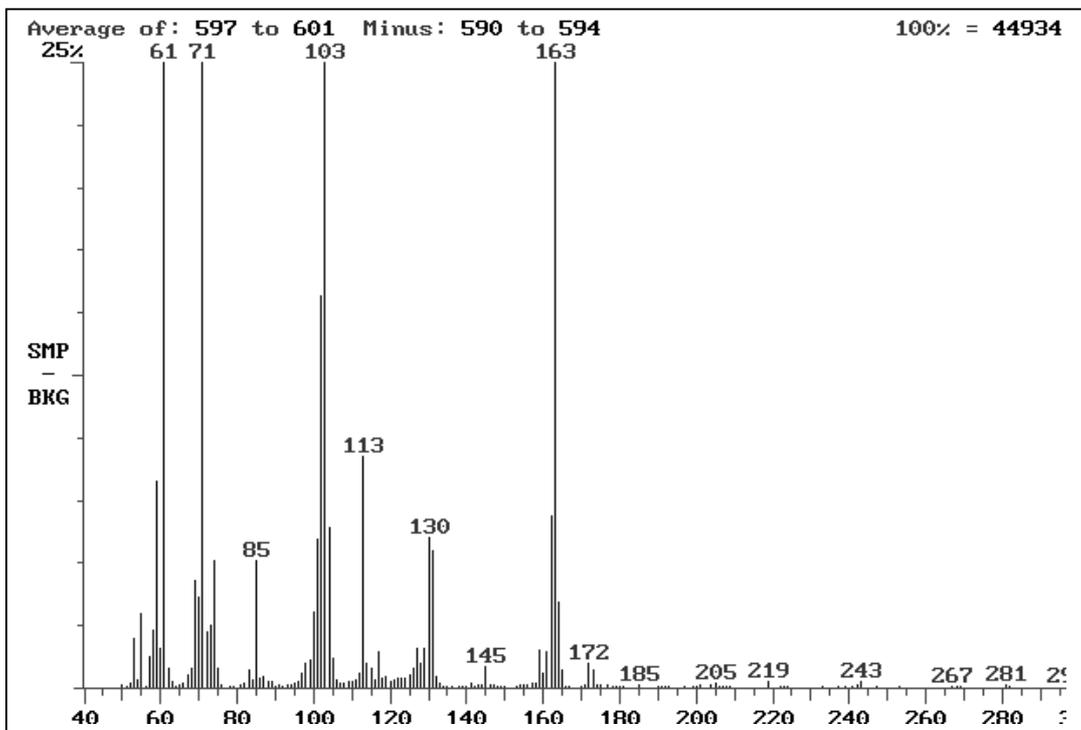


ABB. 63: ÄPFELSÄURE (ISOLIERTE PROBE)

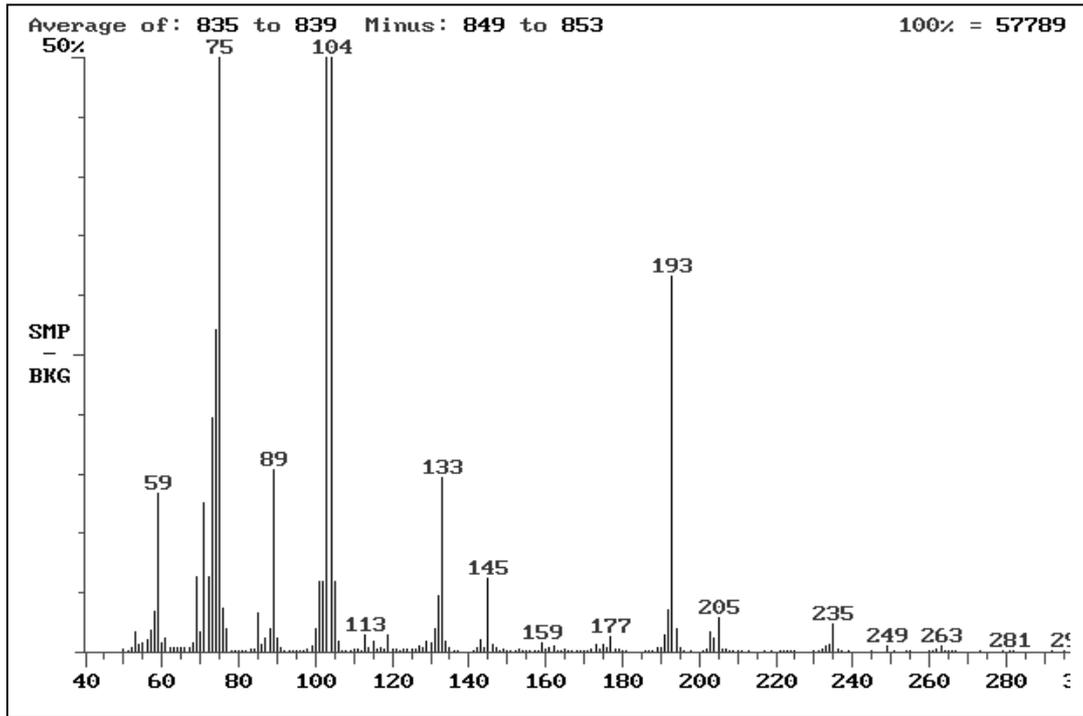


ABB. 64: WEINSÄURE (REFERENZ PROBE)

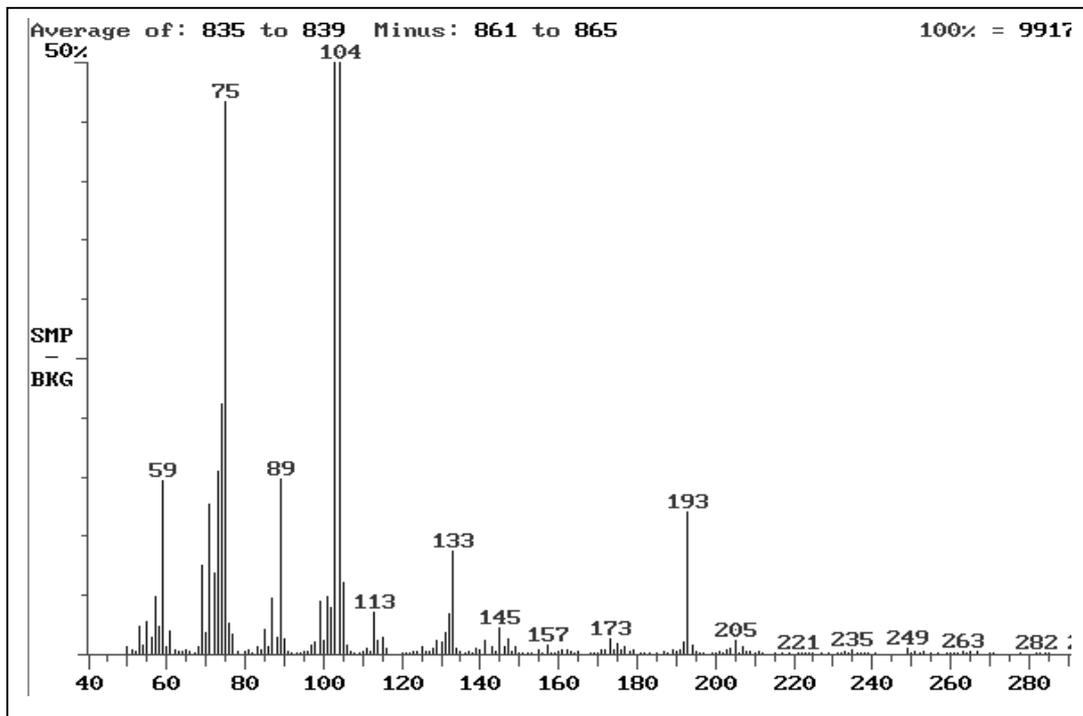


ABB. 65: WEINSÄURE (ISOLIERTER PROBE)

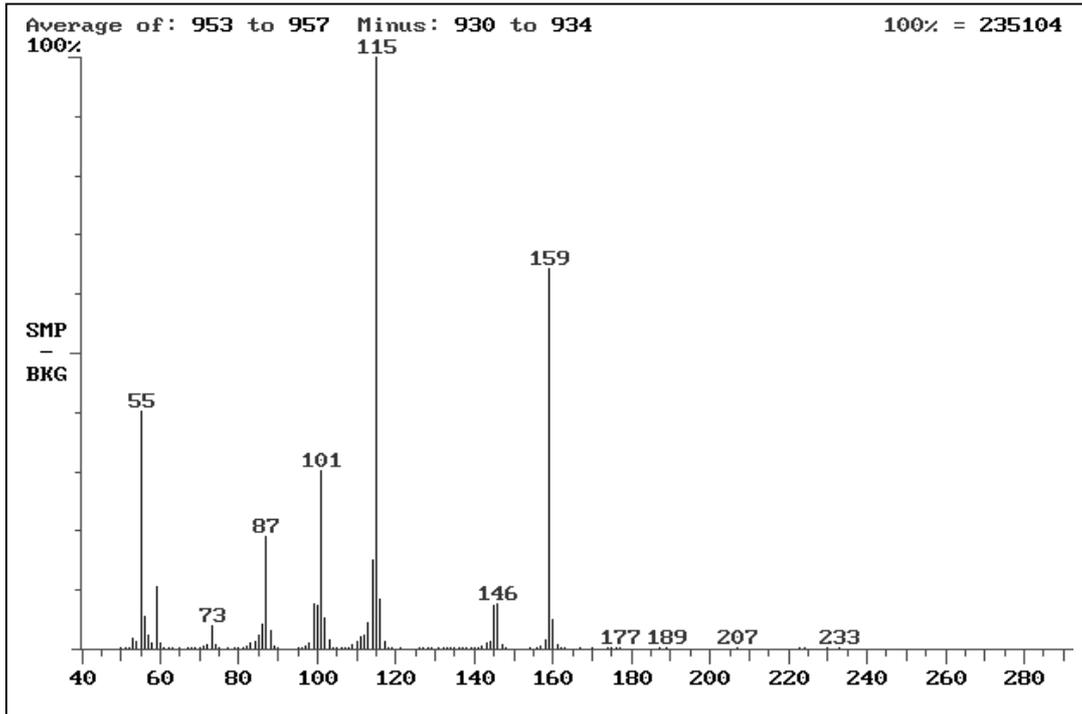


ABB. 66: BERNSTEINSÄURE (REFERENZ PROBE)

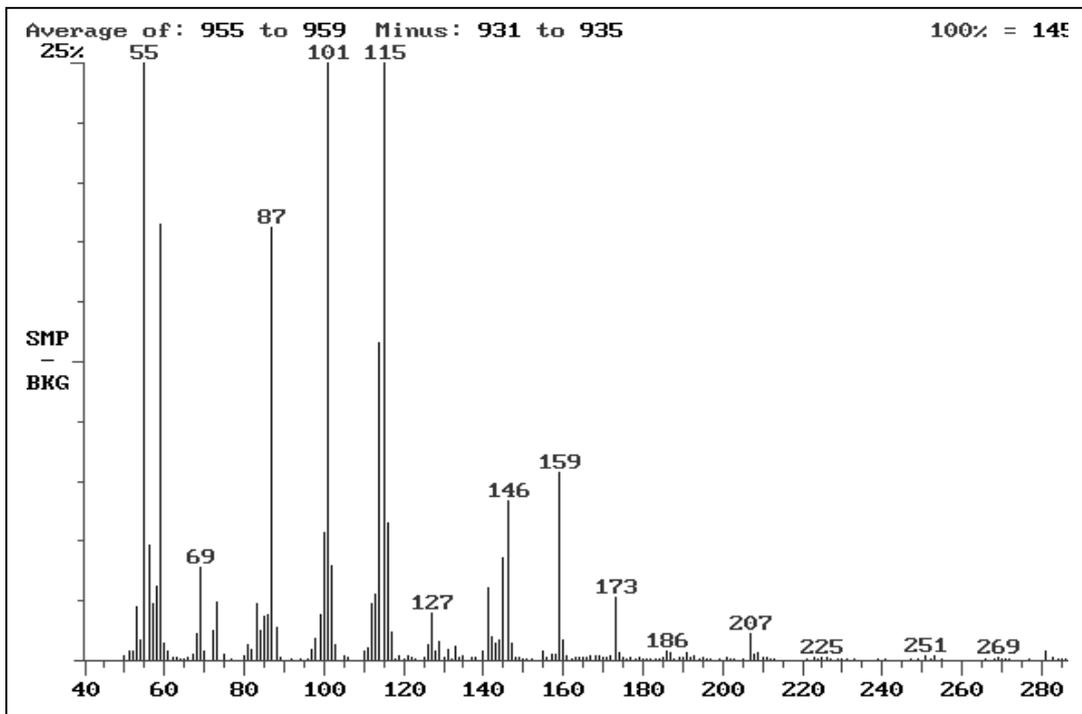


ABB. 67: BERNSTEINSÄURE (ISOLIERTE PROBE)

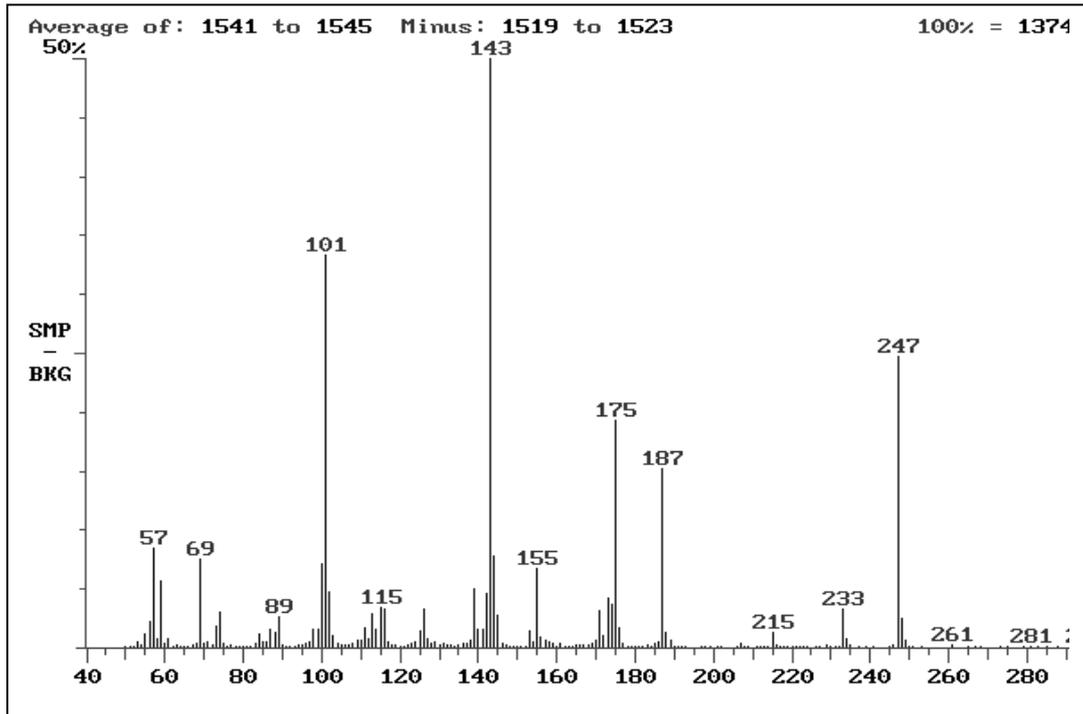


ABB. 68: CITRONENSÄURE (REFERENZ PROBE)

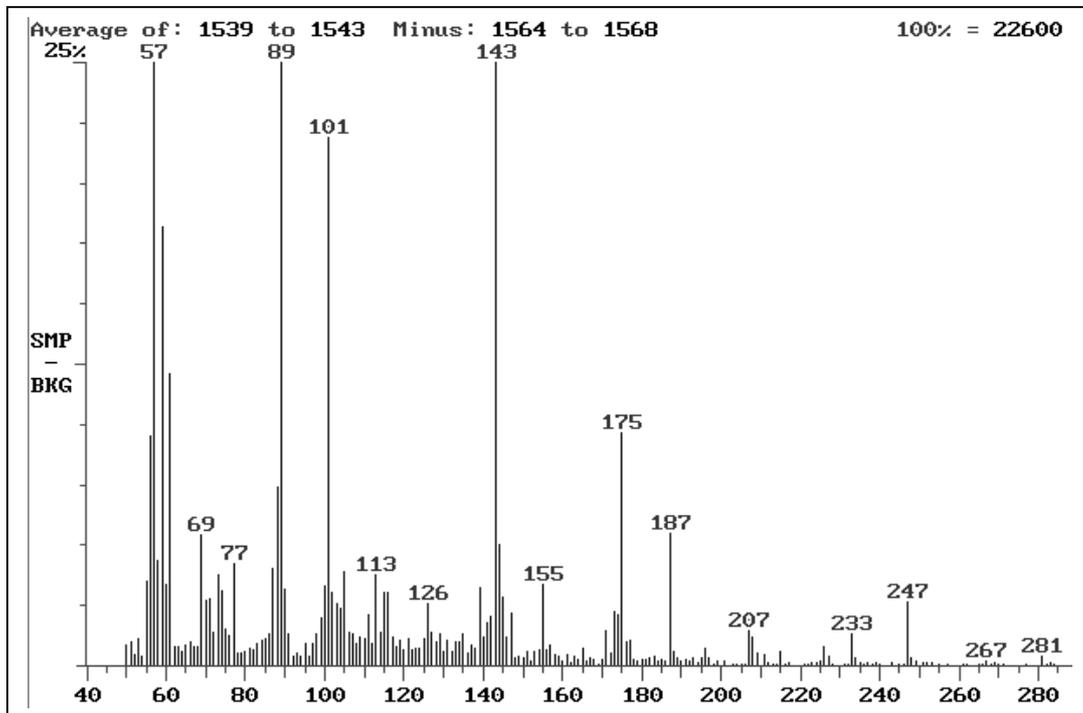


ABB. 69: CITRONENSÄURE (ISOLIERTER PROBE)

## 8.4 Fotodokumentation

FOTO 6: LAGE DES POVEL-GLÄNDES IM STATDGEBIET

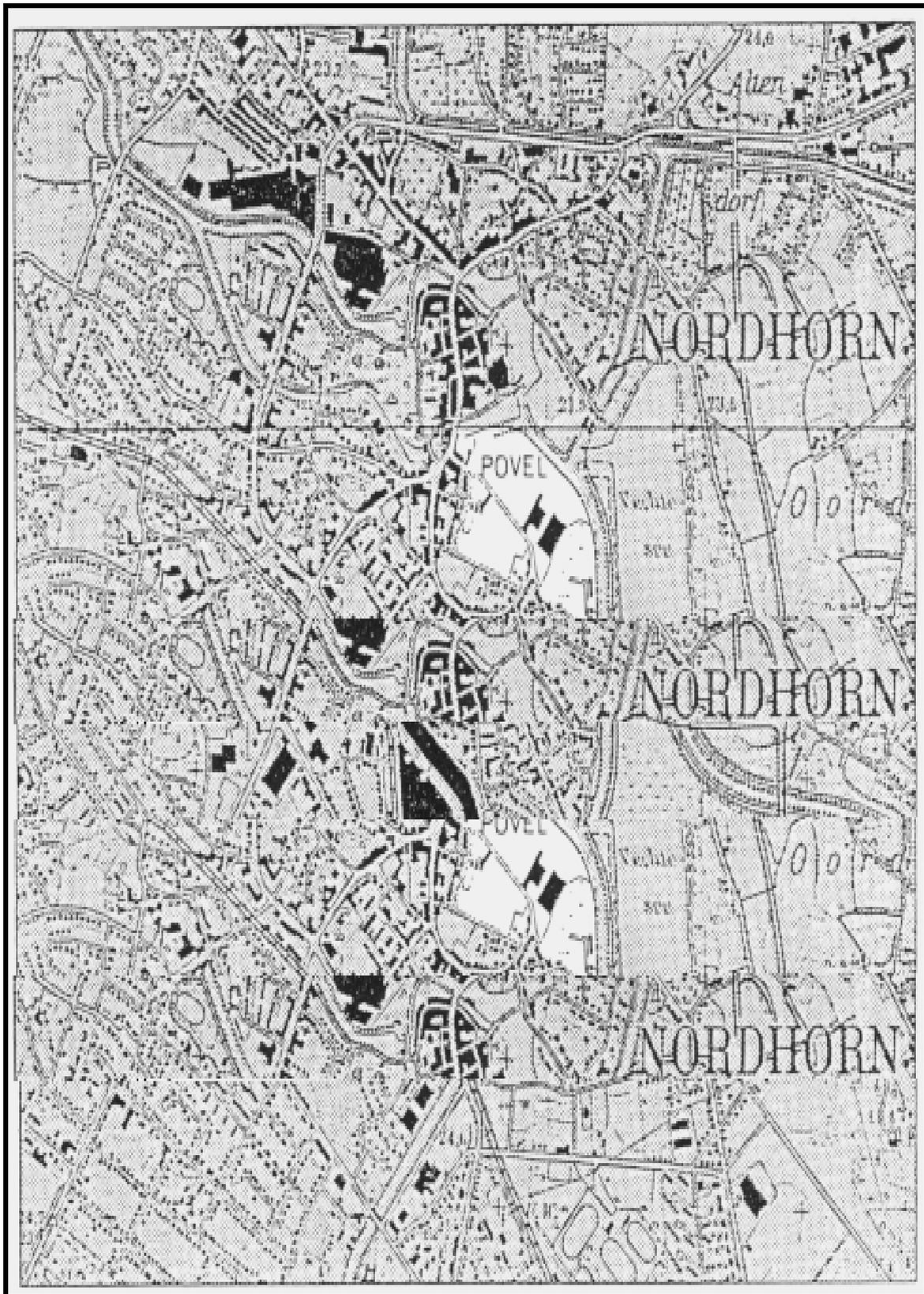


FOTO 7: INDUSTRIEGEBIET POVEL, BLICKRICHTUNG OSTEN 1979

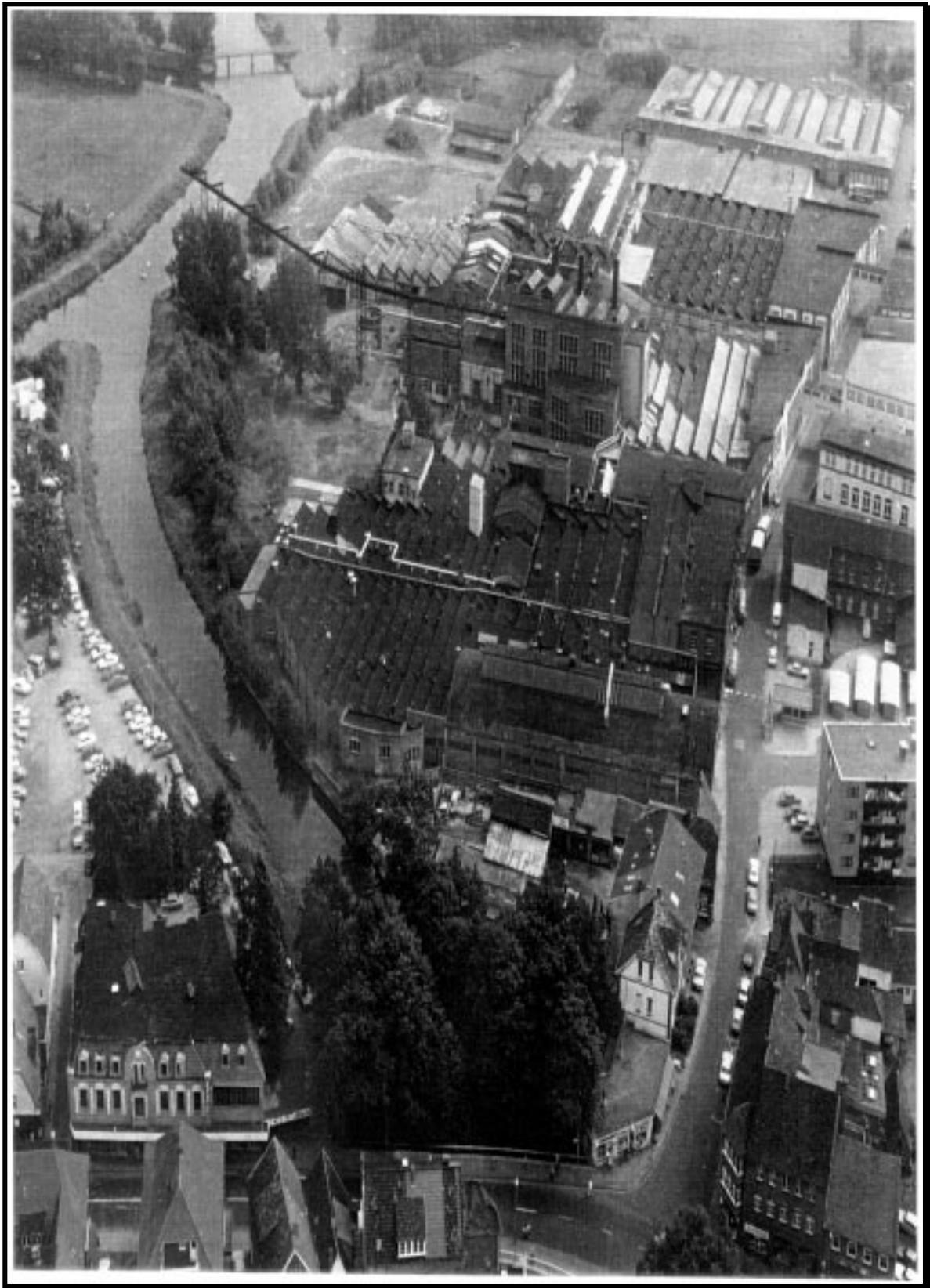


FOTO 8: INDUSTRIEGEBIET POVEL NACH ABRISSARBEITEN 1981



**FOTO 9: WEITERE ABRISS- UND SORTIERUNGSARBEIT 1985**



**FOTO 10: VORSORTIERUNG IN HAUFWERKEN 1989**

FOTO 10: VORSORTIERUNG IN HAUFWERKEN 1989

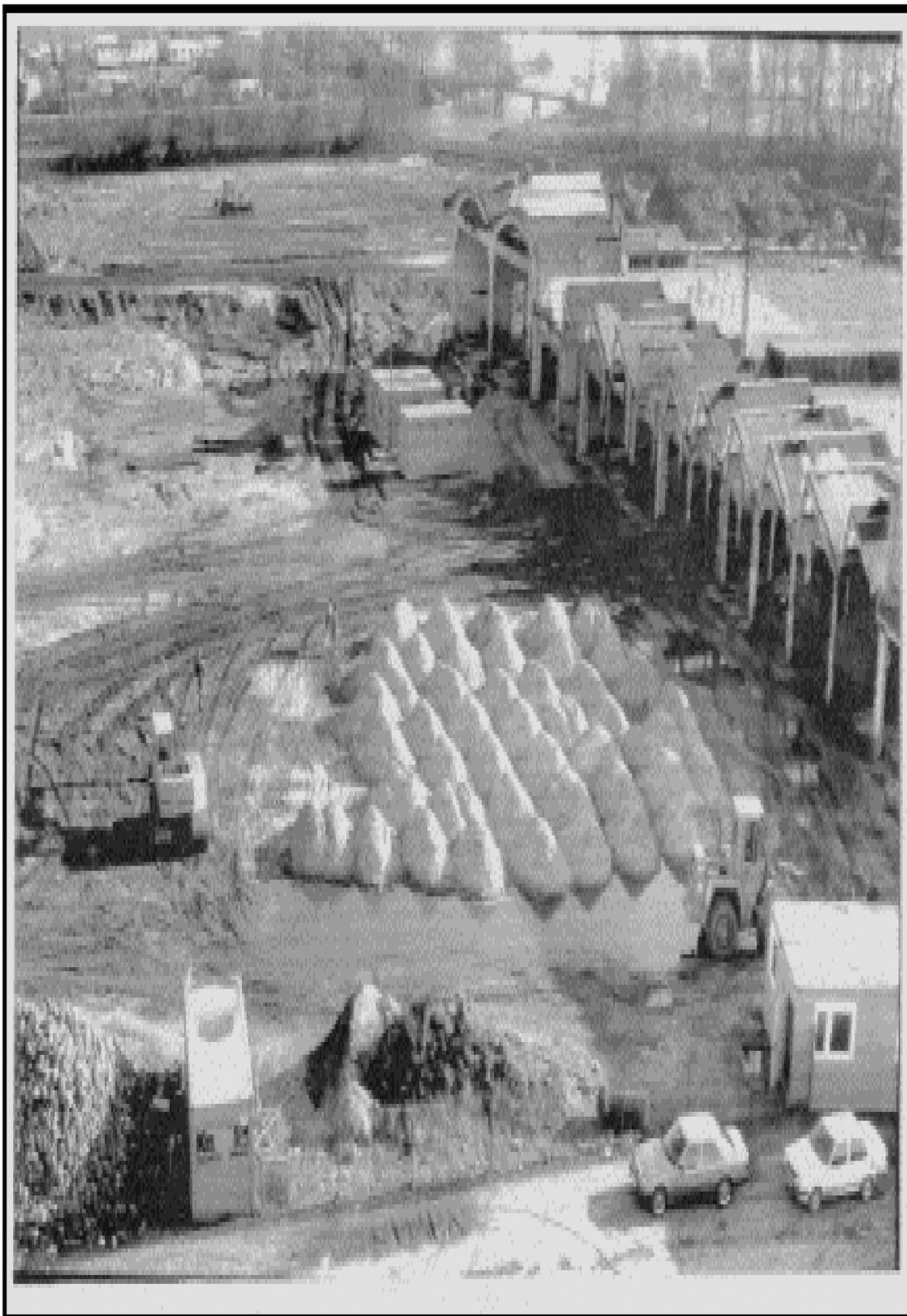


FOTO 11: NEUBEBAUNG, MÄRZ 1995

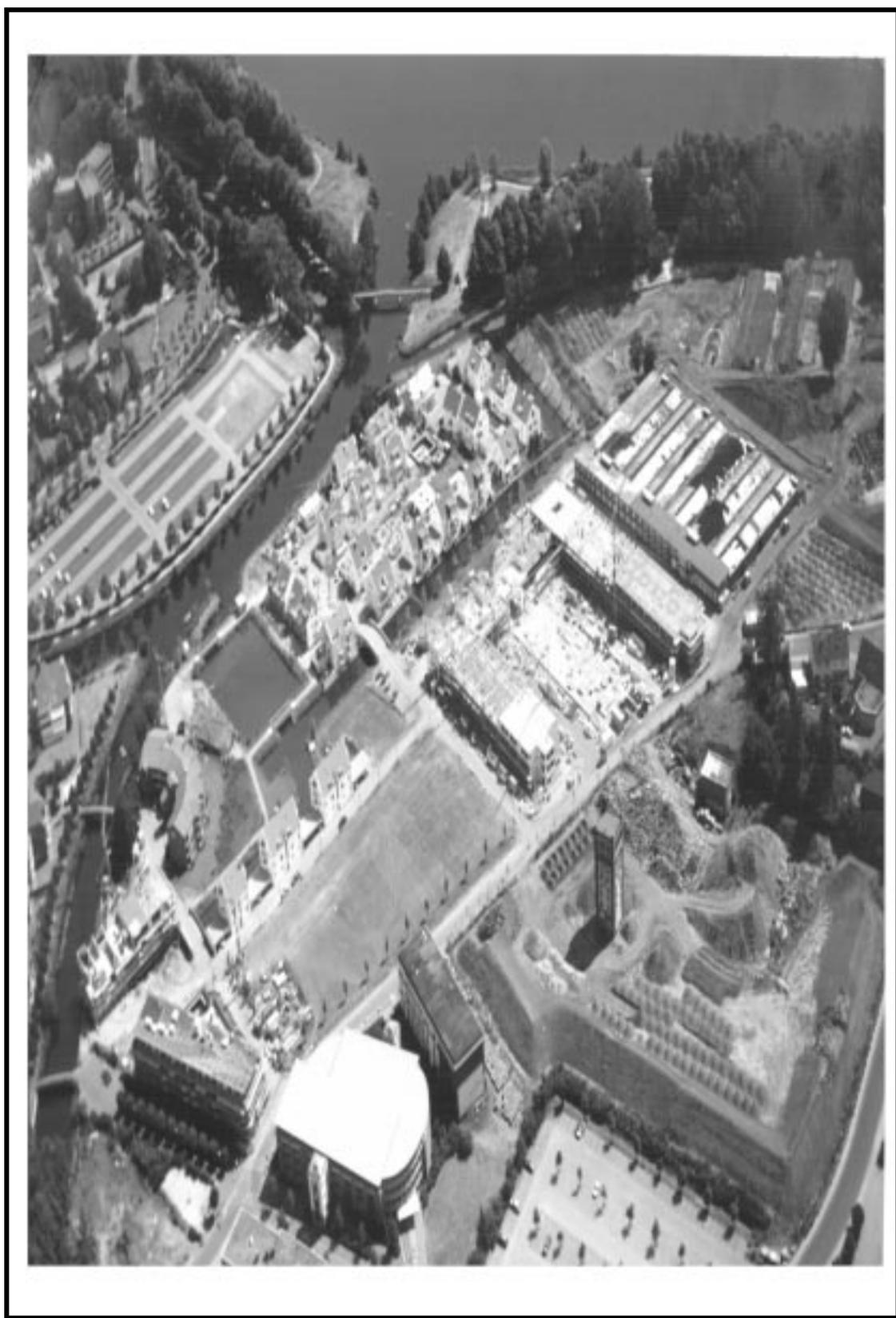
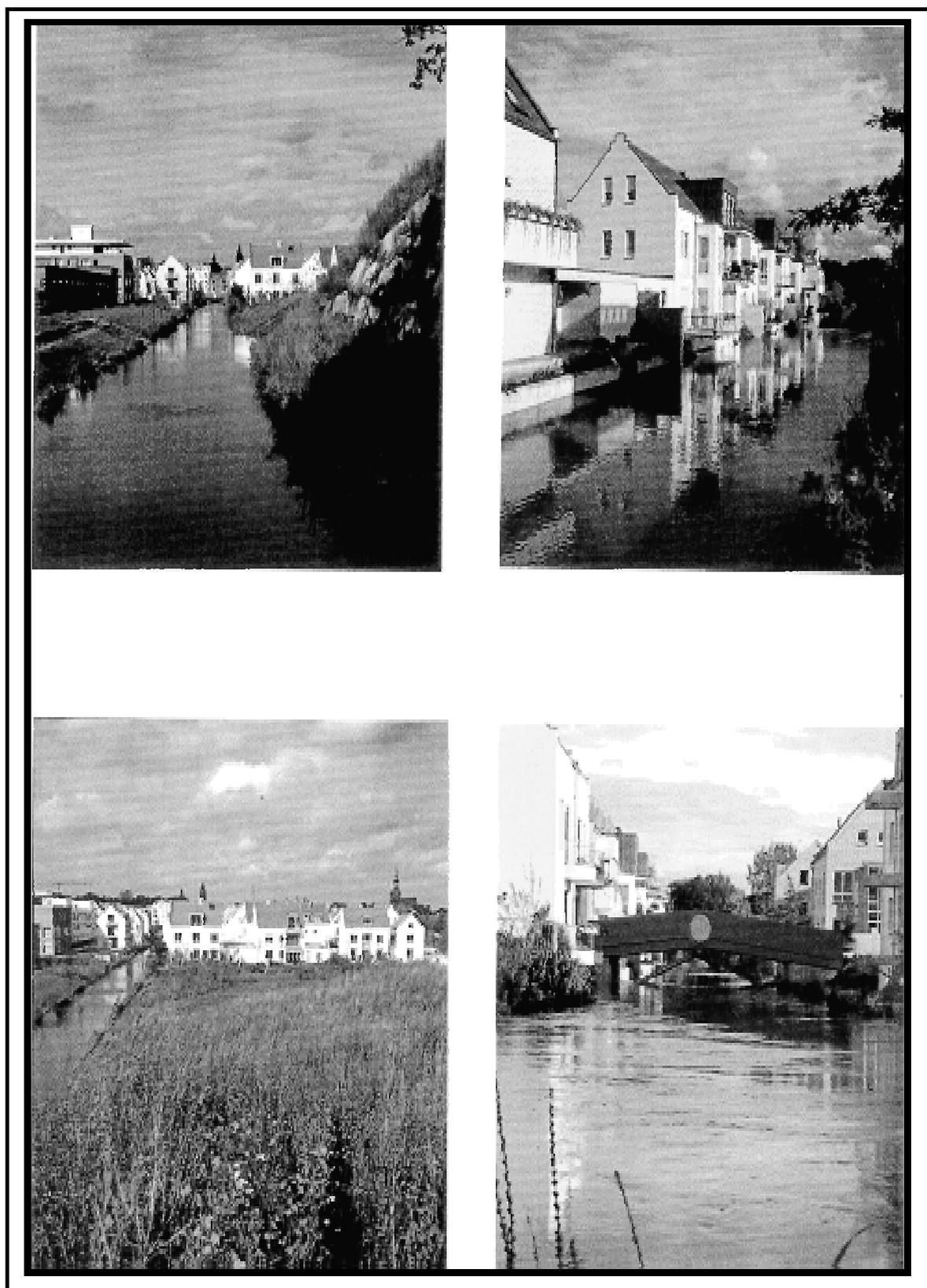


FOTO 12: NEUBEBAUNG, MÄRZ 1995



Versicherung:  
Hiermit versichere ich,  
daß ich diese Arbeit selbständig angefertigt  
und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel  
verwendet habe.

Oldenburg, den 24 Januar 2001

.....

## **Lebenslauf**

**Name:** Notash  
**Vorname:** Mohamad Sharif  
**Geburtsdatum:** 21.03.61  
**Geburtsort:** Urumiehe/Iran  
**Familienstand:** ledig

**Schulbildung:** 1966-1972 Grundschule/Iran  
1972-1978 Gymnasium/Iran  
Abschluß: Abitur

**Hochschulbildung:** 10/79-3/81 Studium des Gesundheitswesen an der Freien  
Universität Urumiehe/Iran  
9/88-7/89 Studienkolleg an der Universität Bonn  
10/90-10/96 Studium der Chemie an der Universität Oldenburg  
Abschluß: Diplom

Seit Februar 1997 Promotion an der Universität Oldenburg