

Reaktionen von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid in fluviatilen Sedimenten zur aeroben in situ Schadstoffeliminierung

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften an der
Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der
Universität Karlsruhe
genehmigte

Dissertation

von

Roman Siegfried Breuer

aus

Nürnberg

2004

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2004
Referent: Prof. Dr. Rolf Nüesch
Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Calmano

DANKSAGUNG

Mein herzlicher Dank gilt allen Personen, die mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt und motiviert haben.

Zu allererst möchte ich Herrn Dr. Ernst Gilbert und Herrn Dr. Jürgen Thomas für ihre Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit und des BMBF-Projektes und vor allem für ihre überaus freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

Ich danke weiterhin Herrn Prof. Dr. Rolf Nüesch für die ausgezeichneten Möglichkeiten, die mir zur Verwirklichung dieser Arbeit am Institut für Technische Chemie (ITC-WGT) zur Verfügung gestellt wurden. Herrn Prof. Dr. Wolfgang Höll danke ich für die Gelegenheit am ITC-WGT meine Diplomarbeit schreiben zu dürfen, ohne die diese Arbeit wohl nie entstanden wäre. Herrn Prof. Dr. Wolfgang Calmano danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Annette Wefer-Roehl, die über ein Jahr hinweg einen wesentlichen Beitrag zur Entstehung dieser Arbeit geleistet hat. Ich bedanke mich bei *meinen* Auszubildenden Eva Röhm, Lukas Schulz, Rouven Kerner und Lorenz Faust für ihren Einsatz und ihre Geduld bei vielen Messungen. Ich möchte mich weiter bei allen Mitarbeitern des ITC-WGT bedanken, die bei der Entstehung dieser Arbeit geholfen haben. Hervorheben möchte ich Frau Silvia von Hodenberg, Frau Gudrun Hefner, Herrn Jürgen Hiller und Herrn Richard Seile.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Firmen BUTEC Umwelttechnik, Eschborn und CAU GmbH, Dreieich die an der Umsetzung des BMBF-Projektes beteiligt waren.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden. Besonderer Dank gilt meinen Eltern für die Unterstützung während meiner Ausbildung, sowie meiner Freundin Andrea für die Kraft und Anregungen die sie mir gegeben hat.

KURZZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde anhand von Labor-, Technikums- und Feldversuchen die Umsetzbarkeit von in situ Bodensanierungstechniken für ihren Einsatz bei der Sanierung von subaquatischen Sedimenten untersucht. Zum Einsatz kamen dabei die Air Sparging-Technik zur Anregung der aeroben mikrobiologischen Abbauprozesse organischer Schadstoffe unter Verwendung der autochthonen Mikrobiologie im Sediment und der Einsatz des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid zum Abbau und zur Eliminierung biologisch resistenter Schadstoffe (In Situ Chemical Oxidation ISCO).

Anhand eines komplex kontaminierten Hafenstandortes und der dort vorgefundenen Schadstoffgruppen MKW, PAK, AOX und TBT, sowie Schwermetallen, wurde das biotische und abiotische Abbaupotenzial sowie die Kombinierbarkeit beider Sanierungsmaßnahmen untersucht. Außerdem standen die durch Wasserstoffperoxid hervorgerufenen Mobilisierungsprozesse in den Laborversuchen sowie im Porenwasser des Sedimentkomplexes im Blickpunkt dieser Arbeit. Vor allem die Gefährdung des Hafengewässers durch eine von der Wasserstoffperoxidbehandlung hervorgerufene Schwermetallmobilisierung von Kupfer und Zink konnte nachgewiesen werden.

Während sich die Anwendung von ISCO aufgrund des hohen Matrixbedarfes des Sediments, welcher auf hohe TOC-Gehalte zurückzuführen war, als unwirtschaftlich erwies, brachte die in situ Belüftung sehr erfolgversprechende Ergebnisse bezüglich des Abbaus von MKW und PAK, die wiederum mit bei der Bodensanierung erzielten Ergebnissen vergleichbar sind.

ABSTRACT

In this thesis the possibility of using common in situ soil remediation techniques for the remediation of sub-aqueous sediments was investigated in laboratory and field studies. The studies were focused on In Situ Air Sparging and In Situ Chemical Oxidation (ISCO), using hydrogen peroxide. By In Situ Air Sparging the anaerobic sediment conditions should be converted into aerobic conditions to stimulate the aerobic biodegradation by autochthone microorganisms of organic pollutants. ISCO should eliminate organic pollutants resistant to biological degradation. Using a complex contaminated harbour sediment, including the contaminants TPH, PAH, AOX and TBT, as well as heavy metals, the potential of biotic and abiotic degradation of the pollutants was examined. The combination of both degradation processes was also studied. Besides the degradation processes the mobilisation of organic and inorganic substances was investigated in laboratory tests as well as in situ in the sediment pore water. A serious danger potential for the water body in the harbour area could be shown due to the mobilisation of copper and zinc by the application of hydrogen peroxide.

The ISCO was also considered to be uneconomic due to the high hydrogen peroxide demand of the sediment, which contains high levels of total organic carbon. The In Situ Air Sparging showed very promising results for the biological degradation of TPH and PAH in the sub-aqueous sediment complex. The observed degradation was comparable to the results of soil remediation studies.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG, ABSTRACT, INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung	2
2. Projektstruktur - Forschungsvorhaben.....	5
3. Wissenschaftliche Grundlagen	7
3.1 Sedimente als Schadstoffsенke und Sedimenteigenschaften.....	7
3.2 Schadstoffbindung, -freisetzung und Bioverfügbarkeit.....	8
3.3 Sedimentmanagement - Bewertung, Abschätzung von Belastungen und integrierte Konzepte	14
3.4 Handhabung von belasteten Sedimenten und Baggergutproblematik	16
3.4.1 Historische und momentane Handhabung.....	16
3.4.2 Verwertung und Behandlung von Baggergut (ex situ)	17
3.4.3 Chancen für biologische Sanierung und in situ Techniken	18
3.4.4 Schlussfolgerungen	21
3.5 Schadstoffe und Schadstoffabbau.....	21
3.5.1 Schadstoffe	21
3.5.2 Biologischer Abbau der Schadstoffe.....	23
3.5.3 Anwendungen biologischer Prozesse in der Bodensanierung.....	25
3.5.4 Abiotischer Schadstoffabbau.....	27
3.6 Einsatz von Oxidationsmitteln zur Eliminierung von Schadstoffen.....	27
3.6.1 Advanced Oxidation Processes (AOP) und In Situ Chemical Oxidation (ISCO).....	28
3.6.2 Einsatz und Wirkung von H ₂ O ₂ und Fenton's Reagenz	29
3.6.2.1 Reaktionsmechanismen und Katalyse	30
3.6.2.2 Einflussfaktoren für die Radikalbildung beim Einsatz von H ₂ O ₂ in Böden.....	32
3.6.2.3 Schadstoffabbau durch Wasserstoffperoxid	33
3.6.2.4 Einfluss von Wasserstoffperoxid auf Organismen	36
3.6.3 Mobilisierung von Schwermetallen durch Wasserstoffperoxid	37
3.6.4 Anwendungsbeispiele für den Einsatz von ISCO mit H ₂ O ₂	37
3.6.5 Andere Oxidationsmittel	39
4. Experimenteller Teil - Material und Methoden	41
4.1 Laboruntersuchungen	41
4.1.1 Oxidationsmittelbehandlung von Sedimentsuspensionen und Herstellung von Sedimenteluaten.....	41
4.1.2 Lebensdauer und Wirkungsweise von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen .	43

4.1.3	Bestimmung des biologischen Schadstoffabbaus und der biologischen Aktivität im Sediment	43
4.1.3.1	Aerober biologischer Schadstoffabbau und Sauerstoffzehrung	43
4.1.3.2	Anaerober Schadstoffabbau	44
4.1.3.3	Einfluss von Wasserstoffperoxid auf die biologische Aktivität	44
4.1.4	Messprogramm für Laborversuche	44
4.2	Aufbau Technikumsversuch	45
4.2.1	Aquariumsversuch.....	45
4.2.2	Becken 1	46
4.2.3	Becken 2	47
4.2.4	Becken 3	48
4.3	Aufbau Feldversuch.....	49
4.3.1	Monitoringequipment.....	50
4.3.2	Belüftung.....	52
4.3.3	Wasserstoffperoxidbehandlung	55
4.3.4	Messprogramm für die Proben des Feldversuches.....	57
4.3.4.1	Monitoringparameter im Sediment	57
4.3.4.2	Monitoringparameter Poren- und Hafengewässer	57
4.4	Probengewinnung	58
4.4.1	Einleitung	58
4.4.2	Probenahme und Probenvorbereitung	58
4.4.2.1	Sedimentprobenahme und Vor-Ort-Ansprache	58
4.4.2.2	Probenvorbereitung der Sedimente	61
4.4.3	Poren- und Hafengewässerprobenahmen mit Vor-Ort Messungen.....	62
4.5	Charakterisierung der verwendeten Sediment- und Wasserproben.....	63
4.5.1	Sediment.....	63
4.5.1.1	Allgemeine Charakteristik und Korngrößenverteilung.....	63
4.5.1.2	Mineralogische Zusammensetzung	66
4.5.1.3	Organische Belastung.....	66
4.5.1.4	Nährstoffe, Matrixelemente und Schwermetalle.....	68
4.5.2	Poren- und Hafengewässer.....	69
5.	Laboruntersuchungsergebnisse und Diskussion.....	73
5.1	Verhalten von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen	73
5.1.1	Abbau von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen.....	73
5.1.2	Einfluss von Wasserstoffperoxid auf kultivierbare Mikroorganismen.....	77
5.1.3	Abbau organischer Substanz im Sediment in Abhängigkeit vom Wasserstoffperoxidzugabemodus.....	79
5.2	Wasserstoffperoxidinduzierte Mobilisierungsprozesse	81
5.2.1	Organische Substanz	81
5.2.2	Anorganische Substanzen.....	87
5.3	Biotischer und abiotischer Abbau von organischer Substanz in der Sedimentfeststoffphase	96
5.3.1	Abiotischer und aerober biotischer Abbau.....	97
5.3.2	Anaerober biotischer Abbau.....	106
5.3.3	Vergleich der untersuchten Abbauprozesse.....	107

6. Ergebnisse und Diskussion der Technikumsversuche.....	111
6.1 Aquariumsversuch	111
6.2 Beckenversuche	116
6.2.1 Allgemeine Beobachtungen	116
6.2.2 Wässrige Phase.....	118
6.2.3 Sediment.....	125
6.3 Zusammenfassung der Beobachtungen der Technikumsversuche	127
7. Ergebnisse und Diskussion der Feldstudie.....	129
7.1 Hafenwasser.....	129
7.1.1 Parameter der Fischgewässerverordnung.....	129
7.1.2 Anionen und Kationen	132
7.1.3 Organische Parameter.....	132
7.1.4 Wasserstoffperoxid.....	132
7.2 Porenwasser	132
7.2.1 Sauerstoff	134
7.2.2 Redoxpotenzial.....	137
7.2.3 pH-Wert.....	138
7.2.4 DOC	139
7.2.5 AOX	141
7.2.6 Ammonium.....	142
7.2.7 Sulfat	144
7.2.8 Chlorid.....	146
7.2.9 Nitrit, Nitrat und Carbonat	147
7.2.10 Metallionen.....	148
7.2.11 Eisen und Mangan	150
7.2.12 Andere Kationen	152
7.2.13 MKW.....	153
7.2.14 Zusammenfassung der im Porenwasser beobachteten Trends	153
7.3 Sediment	156
7.3.1 TOC.....	158
7.3.2 AOX.....	160
7.3.3 MKW.....	162
7.3.4 PAK	165
7.3.5 Zusammenfassung.....	167
7.4 Bilanzierung des Sauerstoffeintrages und Schadstoffabbaus	168
7.5 Einordnung der Ergebnisse und Anwendbarkeit der in situ Maßnahmen	169
8. Zusammenfassung und Fazit.....	171
9. Literaturverzeichnis	175

A. Anhang - Analytische Messmethoden	185
A.1 Messmethoden - Sediment.....	185
A.2 Messmethoden - Wasser	189
A.3 Biologische Messmethoden	192
B. Anhang - Tabellen und Ergänzungen zu den Labor-, Technikums- und Feldversuchen	195
B.1 Monitoringpegel und Probenahme.....	195
B.2 Sedimentdaten.....	198
B.3 Ergänzende Daten zu den Laborversuchen.....	208
B.4 Technikumsversuche.....	210
B.5 Messwerte des Porenwassermonitorings der Feldstudie.....	212
B.6 Sedimentmesswerte der Feldstudie.....	219
C. Anhang - Normenverzeichnis	221

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Fluviatil transportierte und in Bereichen mit geringen Fließgeschwindigkeiten abgelagerte Schwebstofffracht hat eine wichtige ökologische Funktion für ein Fließgewässer, birgt aber auch ein erhebliches Gefährdungspotenzial. Auf der einen Seite tragen abgelagerte Feststoffe zur Selbstreinigung des Gewässers bei, da an sie gebundene Schadstoffe mit ihnen abgelagert und im Sediment fixiert werden. Diese haben somit keinen direkten Einfluss mehr auf die Wasserqualität [FÖRSTNER 1999]. Andererseits kommt es in Bereichen starker Sedimentation auch zu einer verstärkten Ablagerung von Schadstoffen. Eine Resuspendierung des Sediments oder eine nachhaltige Änderung der Milieubedingungen würde gleichzeitig auch eine verstärkte Freisetzung von Schadstoffen zu Folge haben [FÖRSTNER 1999]. Sedimente sind also Träger und Quelle für Schadstoffe [AHLF 2001(1)].

Aufgrund des mitunter langen Transportweges der Schwebstofffracht hat diese eine heterogene Matrix, welche sich aus dem gesamten Einzugsgebiet des Fließgewässers zusammensetzen kann. Trotz der am Ort der Ablagerung relativ homogenen Korngrößenverteilung stellt die geogene und vor allem die Schadstoffzusammensetzung deshalb ein Gemisch mannigfaltiger Herkunft dar. Dies hat zur Folge, dass Hafenbecken, Stauhaltungen und andere Bereiche verstärkter Sedimentation als eine Senke für Schadstoffe fungieren. Die Zusammensetzung dieser umfasst meist das gesamte Spektrum aus industrieller, landwirtschaftlicher und kommunaler Herkunft. Das Sediment wirkt als Gedächtnis des Gewässers. Einzelne Verschmutzungen, sofern sie nicht wasserlöslich sind und sofort an die Feststoffe sorbieren, können so bis an ihren Ursprung, ihrem Verursacher, zurückverfolgt werden [FÖRSTNER 2000]. Vor allem das Potenzial des Sediments als sekundäre Schadstoffquelle wurde lange Zeit auch von der rechtlichen Seite, wie der Europäischen Rahmengesetzgebung, unterschätzt [FÖRSTNER 2000].

Gesetzliche Bestimmungen regeln die Handhabung von gebaggertem Sediment im Binnenland und an der Küste [HABAB 2000, HABAK 1999]. Allerdings gibt es keine einheitlichen nationalen und europäischen Regelungen die den Umgang mit Baggergut umfassend regeln [KÖTHE 2002]. Möglichkeiten zur Handhabung, wenn eine Vermeidung nicht möglich ist, sind die Umlagerung, die Verwertung, die Behandlung oder als letzte Alternative die Deponierung des Materials. Die kostengünstigste Methode ist die Umlagerung des Baggergutes im Gewässer, welche aber aus Umweltverträglichkeitsgründen nicht immer sinnvoll ist [NETZBAND 1998]. Für Sedimente, die bei der Sicherung von Beckentiefen oder Fahrrinnen in größeren Häfen anfallen, müssen aufgrund der nicht zu vermeidenden Mengen an Baggergut teilweise neue Wege gesucht werden, das anfallende Material zu verringern. Dabei kommen innovative Verfahren, wie die Herstellung von Ziegelsteinen und Leichtgranulaten [HAMER 1997-2000, 2003(1 & 2), ULBRICHT 2003] oder eine mechanische Trennung des gebaggerten Materials, wie in der Hamburger ME-THA-Anlage [DETZNER 1998, NETZBAND 2002], zum Einsatz.

Was passiert aber mit belasteten Sedimenten, die nicht für die Instandhaltung gebaggert werden? Was passiert zum Beispiel mit großflächigen Kontaminationen, bei denen eine Behandlung zu kostspielig ist, oder mit stillgelegten Hafenbecken, für die ein Rückbau zu Wohnanlagen in Betracht gezogen wird? Hier erweisen sich Behandlungsmaßnahmen oft als unwirtschaftlich und es wird, sofern keine akute Gefährdung besteht, ganz auf Maßnahmen verzichtet. Ein Ansatz dieses Problem zu lösen, das Sediment Capping, z. B. mit aktiven Barriersystemen (ABS) [JACOBS 1999 & 2001], wird als sehr vielversprechend, da kostengünstig, angesehen.

Auf der Grundlage dieser Problematik entstand ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördertes Verbundforschungsvorhaben (Förderkennzeichen 02WS0144/145), welches als Ziel die Entwicklung eines Verfahrens zur in situ Behandlung komplex kontaminierter subaquatischer Sedimente (z.B. Hafenschlick) hatte. Das Verfahren zielte vor allem auf die Behandlung aktiver organischer Bestandteile durch die kombinierte Anwendung einer in situ Belüftung und Zugabe eines Oxidationsmittels ab. Dadurch sollte der gesamte Sedimentkomplex biologisch und chemisch stabilisiert und die bioverfügbaren, gefährdenden Stoffe eliminiert werden. Eine langfristige Stabilisierung der Sedimentbedingungen kann schließlich als eine sehr gute Lösung der Problematik angesehen werden [FÖRSTNER 1999]. Zusätzlich könnten durch eine solche Technik die Mengen an belastetem Baggergut bzw. Sediment verringert und dieses ohne größere Risiken wieder umgelagert werden.

1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Die Ziele des BMBF-Forschungsvorhabens und dieser Arbeit überschneiden sich, abgesehen von der technischen Umsetzung, in großen Teilen und sollen deshalb in diesem Abschnitt zusammen dargestellt werden.

Primär galt es während des Forschungsvorhabens die Anwendbarkeit von Bodensanierungstechniken für die in situ Sanierung von subaquatischen Sedimenten zu untersuchen und Aussagen zum Chemismus, Transformationsprozessen, Schadstoffpfaden im Sediment und Risikopotenzialen während der Behandlung zu treffen. Weiter sollte die technische und wirtschaftliche Machbarkeit geprüft werden. Zum Einsatz als Sanierungstechnik kam eine Kombination aus Oxidationsmittelzugabe (In Situ Chemical Oxidation - ISCO), Wasserstoffperoxid, und einer in situ Belüftung (Air Sparging). Ziel der Belüftung war es biologisch abbaubare organische Schadstoffe durch die Stimulierung des aeroben mikrobiellen Stoffwechsels zu eliminieren. Schwer abbaubare und vom mikrobiellen Stoffwechsel nicht erfasste Stoffe sollten durch die Zugabe von Oxidationsmittel entfernt bzw. zu biologisch abbaubaren Zwischenprodukten oxidiert werden. Zur Beobachtung der Prozessparameter wurden sowohl Laborversuche, als auch Technikumsversuche und ein Feldversuch konzipiert.

Im Gegensatz zu der überwiegenden Anzahl an Beispielen aus der Altlastensanierungen für die Eliminierung von Einzelstoffen oder Stoffgruppen wurde hier für die Umsetzung bewusst ein komplex kontaminierter Standort gewählt. Ein solcher komplex kontaminierter Standort entspricht für subaquatische Sedimente, aber auch für belastete Böden, realen Bedingungen, da Einzelstoffverunreinigungen oder Verunreinigungen mit einzelnen Stoffgruppen selten auftreten, sondern meist mehrere Schadstoffgruppen nebeneinander vorliegen. Durch die Wahl eines solchen Standortes sollen bevorzugte Abbauprozesse und -reihenfolgen einzelner Stoffgruppen gegenüber anderen untersucht werden. Diese sollen dann mit in der Literatur beschriebenen Sanierungsfällen verglichen werden. Es sollen Aussagen zum Chemismus subaquatischer Sedimente während der Belüftung und der Zugabe von Oxidationsmitteln getroffen werden. Im Vordergrund stehen hierbei die Untersuchung von Abbaupotenzialen heterogener Schadstoffgemische in subaquatischen Sedimenten und der Vergleich von anaerobem zu aerobem Abbau, sowie ein Vergleich des biologischen zum chemisch oxidativen Abbau. Weiter gilt es Schadstoffpfade und Transformationsprozesse im Übergang Sediment zu freiem Wasserkörper zu erkennen und daraus Risikopotenziale abzuleiten. Deshalb wird ein entscheidendes Kriterium die Untersuchung der Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen sein, welche durch die Anwendung der Sanierungstechniken hervorgerufen wird. Ein besonderes Augenmerk gilt hierbei der Mobilisierung von Schadstoffen durch den Oxidationsmitteleinsatz.

Aussagen im Hinblick auf eine wirtschaftliche und ökologisch unbedenkliche Umsetzung der angedachten Sanierungstechnik sollen Untersuchungen zur Effektivität des Oxidationsmiteinsatzes und des Einflusses des Oxidationsmittels auf die Biozönose ergeben.

Vor allem der Einfluss auf eine mögliche Schwermetallmobilisierung und die Effekte einer Oxidationsmittelbehandlung auf die Biologie werden von Anwendern von ISCO meist außer Acht gelassen oder verschwiegen [GEOCLEANSE 2004, ISOTEC 2004].

Schließlich soll in dieser Arbeit ein Beitrag zur generellen Übertragbarkeit von Bodensanierungstechniken auf komplexer kontaminierte subaquatische Sedimente geleistet werden.



2. Projektstruktur - Forschungsvorhaben

Die Entstehung der vorliegenden Arbeit steht in sehr engem Zusammenhang mit einem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundforschungsvorhaben, Förderkennzeichen 02WS0144/145. Thematik des Forschungsvorhabens war die Stabilisierung und Dekontamination subaquatischer Sedimente mittels kombinierter in situ Verfahren. Das Verbundprojekt bestand aus zwei Teilprojekten, welche stark ineinander übergriffen und voneinander abhängig waren. Teilprojekt I diente der Durchführung von vorbereitenden und begleitenden Versuchen im Labor- und Technikumsmaßstab, sowie den für das Projekt notwendigen analytischen Messungen. Dieses wurde am Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt (02WS0144). Teilprojekt II war für die Planung, Installation und den Betrieb einer Pilotanlage als Feldversuch zuständig. Diese Aufgabe lag bei den Firmen BUTEC Umwelttechnik GmbH, Eschborn und C.A.U. GmbH, Dreieich (02WS0145). Der Verfasser dieser Arbeit fungierte als Schnittstelle zwischen beiden Teilprojekten und war für die Umsetzung des Teilprojektes I zuständig, sowie an der Umsetzung des Teilprojektes II beteiligt.

Ziel des Vorhabens war es im Rahmen von Labor-/ Technikums- und Feldversuchen ein Verfahren zur in-situ Behandlung komplex kontaminierter subaquatischer Sedimente (Hafenschlick, Flusssedimente, Küstensedimente und Baggergut) zu entwickeln. Dabei wurde angestrebt, die besonders aktiven organischen Bestandteile und daraus resultierende Faulprozesse durch die kombinierte Anwendung einer in situ Belüftung und Zugabe eines Oxidationsmittels abzubauen bzw. zu eliminieren und damit den gesamten Sedimentkomplex biologisch und chemisch zu stabilisieren. Schwer lösliche und /oder adsorptiv gebundene organische und anorganische Schadstoffe sollten dabei nicht mobilisiert werden.

Innerhalb des Vorhabens sollte die Anwendbarkeit und Effektivität der in situ Belüftung und der Zugabe eines Oxidationsmittels (H_2O_2) demonstriert werden. Hierzu war es vorab nötig ein entsprechendes Hafensareal für den in situ - Demonstrationsversuch auszuwählen. Voraussetzung für diesen Standort war insbesondere eine vorhandene Schadstoffbelastung des Sediments. Diese sollte sowohl für die Laborversuche, als auch für den Feldversuch eine gute Grundlage zum Nachweis von Abbauprozessen bilden. Der Hafenstandort sollte den Vorteil realer Sanierungsbedingungen bieten, welche zur Abschätzung der wirtschaftlich/ technischen Umsetzbarkeit nötig waren.

In der Evaluierungsphase des Projektes galt es, neben der Suche nach dem geeigneten Standort, die Möglichkeiten zur Umsetzung der Belüftung des Sedimentes und der Oxidationsmittelzugabe (flüssig) zu klären. Hierfür wurden einige Materialtests durchgeführt, wie sie später in dieser Arbeit teilweise beschrieben sind. Diese geschahen in Anlehnung an Erfahrungen, welche die Projektpartner durch vorangegangene, durchgeführte Bodensanierungen gewinnen konnten. Die für den Unterwassereinsatz nötigen Modifizierungen wurden im Laufe des Projektes durch die gewonnenen Erfahrungen aus den Tests vorgenommen.

Als Hafenobjekte für den Feldversuch kamen primär, aufgrund der Firmensitze der einzelnen Projektpartner, die Binnenstandorte Frankfurt, Hanau, Karlsruhe und Offenbach in Frage. Nach Sedimentprobenahmen in Hanau HA, Offenbach OF und am Frankfurter Oberhafen FFOH wurden die dort gewonnenen Proben einem umfangreichen Screening nach organischen Schadstoffen unterzogen. Dieses ergab für die entnommenen Proben und untersuchten Parameter folgendes Bild, Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Schadstoffscreening der beprobten Hafenobjekte (Frankfurter Oberhafen FFOH, Hanau HA und Offenbach OF)

Parameter // Hafen	AOX	BTEX	LHKW	MKW	PAK	PCB
FFOH	o	-	o	+	+	o
HA	-	-	-	-	+	-
OF	o	-	-	-	+	o

[-] nicht belastet, [o] Schadstoff vorhanden, [+] belastet

AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene), BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol), LHKW (leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe), MKW (Mineralölkohlenwasserstoffe), PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), PCB (Polychlorierte Biphenyle)

Das Hafenobjekt Hanau wurde nach der Untersuchung aufgrund der zu geringen Schadstoffbelastung als möglicher Standort gestrichen und es wurde von einer weiteren Beprobung des Hafens in Karlsruhe abgesehen. Die Entscheidung fiel letztendlich auf das Becken 2 des Frankfurter Oberhafens. Dieses wies gegenüber dem Offenbacher Hafen ein breiteres Schadstoffspektrum auf. Dadurch sollten umfangreichere Aussagen über die Anwendbarkeit der beiden Sanierungstechniken (Belüftung/ Oxidationsmitteleinsatz) in Bezug auf den Abbau der einzelnen Schadstoffgruppen ermöglicht werden. Vor allem die Anwesenheit von Mineralölkohlenwasserstoffen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen deckt zwei sehr wichtige Schadstoffgruppen ab.

Ein besonderes Ziel des Projektes war es, eine komplex kontaminierte Matrix zu untersuchen, da im Gegensatz hierzu viele der derzeit angewendeten Sanierungsmethoden nur auf einzelne Schadstoffgruppen abzielen und nur für diese einsetzbar sind. Die entwickelte Technik soll eine umfassendere Schadstoffbandbreite erfassen und behandeln können. Aufgrund der im Institut für Technische Chemie gegebenen analytischen Voraussetzungen wurden die beiden Stoffgruppen MKW und PAK, sowie der Parameter AOX als Untersuchungsparameter gewählt. Eine genauere Untersuchung von Einzelsubstanzen wurde nur in Einzelfällen vorgenommen. Die im Sediment in geringen Konzentrationen vorhandenen Stoffgruppen der LHKW und PCB's wurden, unter anderem wegen der sehr aufwendigen analytischen Bestimmung, nicht gesondert untersucht, sondern im Summenparameter AOX mit erfasst.

Anthropogen organisch belastete Sedimente sind häufig zusätzlich mit Schwermetallen angereichert. Untersuchungen des Frankfurter Hafensediments ergaben erhöhte Konzentrationen der Elemente Kupfer und Zink, andere Schwermetalle wie Nickel, Blei, Arsen oder Cadmium bewegten sich in einem Rahmen, der als geogener Background zu bezeichnen ist oder knapp darüber. Aufgrund dieser Belastung wurde eine Betrachtung der Schwermetalle mit in das Untersuchungsprogramm einbezogen. Weiter wurde der in den letzten Jahren immer stärker in den Vordergrund tretende Schadstoff Tributylzinnchlorid (TBT) mit seinen Derivaten untersucht. Für die zinnorganischen Verbindungen waren aber im Frankfurter Hafensediment nur schwache Belastungen festzustellen. Deshalb wurde für demonstrative Laborversuche auf ein belastetes Sediment zurückgegriffen, welches von Ports Bremen zur Verfügung gestellt wurde. Nach der erfolgreichen Standortsuche wurde ein Kooperationsvertrag mit der das Hafenbecken verwaltenden Frankfurt-Hafen Management GmbH geschlossen und eine Genehmigung für die Nutzung des Hafenbeckens beim zuständigen Regierungspräsidium Darmstadt, Abteilung Staatliches Umweltamt Frankfurt beantragt. Nach Genehmigung der Becken- und Gewässernutzung konnte umgehend mit den nötigen Installations- und Probenahmearbeiten begonnen werden.

3. Wissenschaftliche Grundlagen

3.1 Sedimente als Schadstoffsенke und Sedimenteigenschaften

Sedimente stehen oft am Ende einer langen Eintragskette durch den Wasserpfad. Die daraus resultierende Schadstoffbelastung hat ihren Ursprung in einer Vielzahl Quellen entlang des gesamten Einzugsgebietes eines Fließgewässers oder Sees. Gering wasserlösliche Stoffe lagern sich dabei an Schwebstoffe und Sedimente an und werden so transportiert und abgelagert. Die Stellen der Sedimentablagerungen sind deshalb auch ein Sammelbecken für alle im Laufe der Zeit und des Fließwegs aufgenommenen Verunreinigungen. Haupteintragsquellen im Verlauf des Gewässers sind *Luftverschmutzungen*, die durch nasse und trockene Deposition in Gewässer gelangen, *diffuse Quellen*, wie Oberflächenabschwemmungen von landwirtschaftlichen Flächen und *punktuellen Quellen*, wie Industrie, kommunale Kläranlagen, Deponiesickerwässer und Bergwerke. In den Mündungsgebieten kommen Baggeraktivitäten und Abfälle von Schiffen und aus der Schiffsindustrie hinzu. Orte der Ablagerung sind mit Seen, Stauhaltungen und Hafenbecken Bereiche mit niedrigen Fließgeschwindigkeiten [FÖRSTNER 1999].

Die abgelagerten Sedimente haben eine komplexe heterogene Zusammensetzung, welche Minerale, Verwitterungsprodukte von Mineralen, organische Substanz und in geringem Maße Mineralneubildungen beinhaltet. Die mineralische Zusammensetzung des Sediments wird dabei durch das Einzugsgebiet des Fließgewässers charakterisiert. Die organische Substanz besteht aus Abwasserschwebstoffen, Humusstoffen, Algen, u.a.. An die organische Substanz sind bevorzugt die organischen Schadstoffe gebunden. Das Spektrum dieser Schadstoffe umfasst alle existierenden umweltgefährdeten organischen Stoffe. So sind in Hafensedimenten Schadstoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Mineralölkohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle, Chlorbenzole, Pestizide und gemäß neueren Erkenntnissen auch Tributylzinnchlorid u.a. zu finden. Eine wichtige Rolle spielen auch anorganische im Sediment fixierte Schadstoffe. Auch diese werden teils durch Schwebstoffe, teils durch mineralische Stoffe transportiert und abgelagert. Schwermetalle bergen dabei, vor allem für Fische, ein großes toxisches Potenzial, wenn sie aus dem Sediment remobilisiert werden. Das toxische Potenzial eines Sedimentes hat aber meist nicht nur eine, sondern mehrere Ursachen. Metalle, organische Verbindungen und Ammonium spielen dabei in nicht marinen Sedimenten etwa die gleiche Rolle [HO 2002]. Bei marinen Sedimenten verlieren die Schwermetalle aufgrund ihrer Fixierung als schwerlösliche Sulfide an Bedeutung [HO 2002]. Wie groß das Gefährdungspotenzial eines belasteten Sediments ist, hängt von der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe ab. Diese wiederum ist sowohl von Sedimenteigenschaften, den spezifischen Eigenschaften der einzelnen Schadstoffe, sowie dem gegenüber dem Schadstoff exponiertem Organismus abhängig.

Gewässersedimente sind Lebensraum für Mikroorganismen. In 1 mL Sediment konnten bis zu 4×10^{10} Bakterienzellen nachgewiesen werden [SCHALLENBERG 1993]. In den obersten oxischen Zentimetern der Sedimentschicht finden sich beste Lebensverhältnisse und somit die meisten Mikroorganismen, aber auch in allen anderen Schichten gibt es Spezialisten, wenn auch in geringerer Anzahl. Selbst hohe Schadstoffkonzentrationen bedeuten nicht unbedingt lebensfeindliche Bedingungen für die Mikroorganismen. Biogene Reduktionsvorgänge im Sediment sind verantwortlich für anaerobe bis anoxische Verhältnisse in Gewässersedimenten. Durch diese Vorgänge entsteht eine Schichtung in den Sedimenten, für welche die mikrobiellen Aktivitäten verantwortlich sind [AHLF 2001(2)], Abbildung 3.1. Beginnend mit der Sauerstoffzehrung folgen Nitratreduktion (Denitrifikation), Eisen- und Manganreduktion, Sulfatreduktion bis zur methanogenen Fermentation und letztendlich Faulgasbildung, sobald kein Sulfat mehr vorhanden ist.

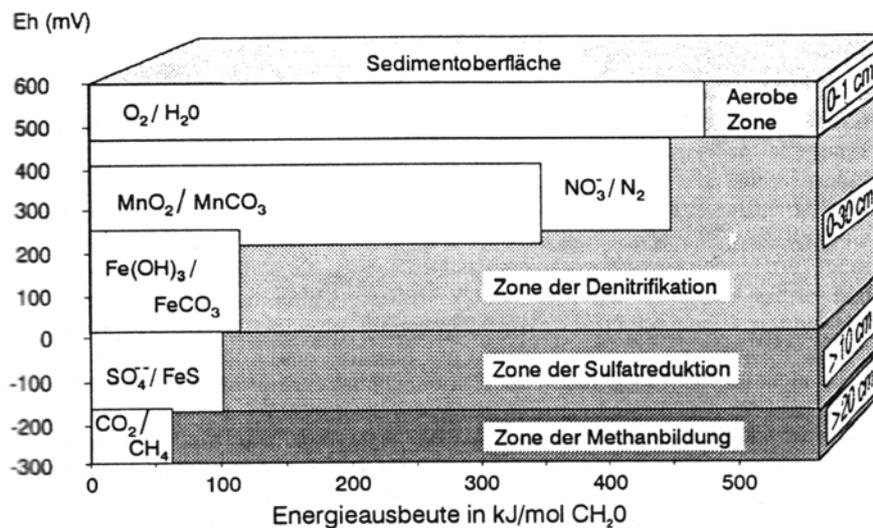


Abbildung 3.1: Abfolge von Redoxstufen in Sedimenten [FÖRSTNER 1999]

Eine wichtige Eigenschaft der Sedimente ist, bedingt durch die teilweise Fixierung von Schadstoffen, deren Gedächtnisfunktion für das Gewässer. Dadurch konnten vor allem in den sechziger und siebziger Jahren wichtige Untersuchungen zu Schwermetall- und organischen Belastungen von Flüssen und Seen durchgeführt werden [FÖRSTNER 1974, HELLMANN 1970] und rückwirkend die Verursacher von Umweltverschmutzungen ermittelt werden.

3.2 Schadstoffbindung, -freisetzung und Bioverfügbarkeit

Wichtige Gesichtspunkte neben der Herkunft und Art der Sedimentbelastung sind der Transport, die Bindung, die Freisetzung und die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen. Neben der Exposition von Organismen gegenüber Schadstoffen in der freien Wasserphase kann es zum Transfer von Schadstoffen zu Organismen durch die Mobilisierung vom Feststoff ins Porenwasser und durch den direkten Übergang von Schadstoffen vom Sediment auf den Organismus kommen. Schadstoffe sind also nicht notwendigerweise permanent an die Sedimente gebunden [ZOOMIS 2001]. Sie können durch physikalische, chemische und biologische Prozesse remobilisiert werden. Es müssen folglich bei der Untersuchung von Schadstoffen im Ökosystem Gewässer alle drei Kompartimente, freies Wasser, Porenwasser und Sediment, in die Überlegungen einbezogen werden. Über Mechanismen wie Sorption/Desorption, Diffusion, bedingt durch Lösungsgradienten, Fällung/Auflösung, Komplexbildung, biologischen Abbau u.a. kann es zu einer Beeinflussung der Stoffkonzentrationen in der wässrigen und festen Phase kommen. Die wichtigsten Prozesse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Bei den Schwermetallen ist ihre ökologische Bedeutung in der mobilen Phase wesentlich stärker als in der gebundenen Phase einzuschätzen [CALMANO 1989]. Bei den organischen Verbindungen muss die ökologische Relevanz in der gebundenen Phase stärker in Betracht gezogen werden, da eine Vielzahl anthropogener organischer Verbindungen hydrophoben Charakter aufweist und so in der Feststoffphase angereichert ist. Allerdings ist es auch hier so, dass nur bioverfügbare Stoffe ökologisch wirksam werden. Faktoren welche die Bindung von Stoffen in der Feststoffphase beeinflussen sind zum Beispiel der Anteil der Feinfraktion am Korngrößenspektrum, da diese eine größere spezifische Oberfläche hat und somit mehr Stoffe binden kann, sowie die Oberflächenladung der Partikel.

Tabelle 3.1: Wechselwirkungen zwischen wässrigen und festen Schadstoffspezies [FÖRSTNER 1999]

	wässrige Spezies	Feststoffphasen
chemisch	Auflösung Desorption Komplexierung	Fällung (Ad)Sorption Aggregatbildung
----- biogene Speziesumwandlung -----		
biologisch	Zersetzung Sekretion Zellwandaustausch	Bioakkumulation Filtration, Verdauung „Pellet“-Bildung
----- Bioturbation -----		
physikalisch	Advektion Diffusion Photolyse	Aufwirbelung Sedimentation Einlagerung

Schwermetalle

Die Bindung von Schwermetallen in Gewässersedimenten ist von vielen Parametern abhängig. Dazu zählen der pH-Wert, das Redoxpotenzial, Temperatur, Puffer- (Carbonat), und Redoxsysteme, wie $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ und wie bereits erwähnt die Korngrößenverteilung und Oberflächenladung. Nach der Ablagerung der Schwebstofffracht kommt es zu einer starken Umwandlung von organischen Substanzen, einhergehend mit Alterungsprozessen und Mineralneubildungen in den mineralischen Phasen. Dieser Vorgang führt zur einer Konsolidierung des Sedimentes, der als frühe Diagenese bezeichnet wird [FÖRSTNER 1983]. In Laborversuchen konnte die diagenetische Verstärkung der Metallbindung für Cd und Zn nachgewiesen werden [FÖRSTNER 1983]. Diagenetische Alterungsprozesse sind dafür verantwortlich, dass vorhandene Bindungen verstärkt werden. Je nach Bindungsform sind die Schwermetalle unterschiedlich stark an die Feststoffe gebunden. Abbildung 3.2 gibt eine Übersicht über die möglichen Bindungsformen der Schwermetalle in Sedimenten und Böden wieder.

Es ist allerdings nur schwer möglich, diese Bindungsformen von Schwermetallen in der Praxis zu differenzieren [FÖRSTNER 1976]. Eine von FÖRSTNER und CALMANO [1982] speziell für die Analyse der Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen entwickelte sequentielle Extraktion kann Aufschluss über Bindungsverhältnisse einzelner Elemente geben. Das in dieser Arbeit verwendete Schema der Extraktion ist im Anhang Kapitel A.1.8 genauer erläutert. Es ermöglicht eine Unterscheidung in sechs unterschiedliche Bindungsklassen:

(1) *residual gebunden (silikatisch)* - (2) *organisch, sulfidisch gebunden* - (3) *an mäßig reduzierbare Phasen gebunden (z.B. amorphe Fe-Oxide) bzw. an leicht reduzierbare Phasen gebunden (z.B. Manganoxide)* - (4) *carbonatisch gebunden* - (5) *austauschbar* - (6) *leicht löslich*

Bei Untersuchungen verschiedener Baggerschlämme (Weser, Neckar und Rotterdam) wurde festgestellt, dass der Anteil an austauschbaren Schwermetallen (Zn, Cu, Pb), mit Ausnahme des Cadmiums, in belasteten Schlämmen gering ist. Eine Anreicherung findet in den carbonatischen, leicht und mäßig reduzierbaren Phasen statt [FÖRSTNER 1982]. Weiter wurde deutlich, dass die aus anthropogenem Eintrag stammenden Metalle in den leichter verfügbaren Fraktionen vorliegen, während natürliche Komponenten schwerer verfügbar sind [FÖRSTNER 1982]. Untersuchungen mit Rheinsediment [FÖRSTNER 1976] bestätigen diese Erkenntnisse. Zusätzlich konnte eine Reihenfolge der Gesamtkonzentrationen der Kationenaustauschanteile der untersuchten Elemente aufgestellt werden [FÖRSTNER 1983]:



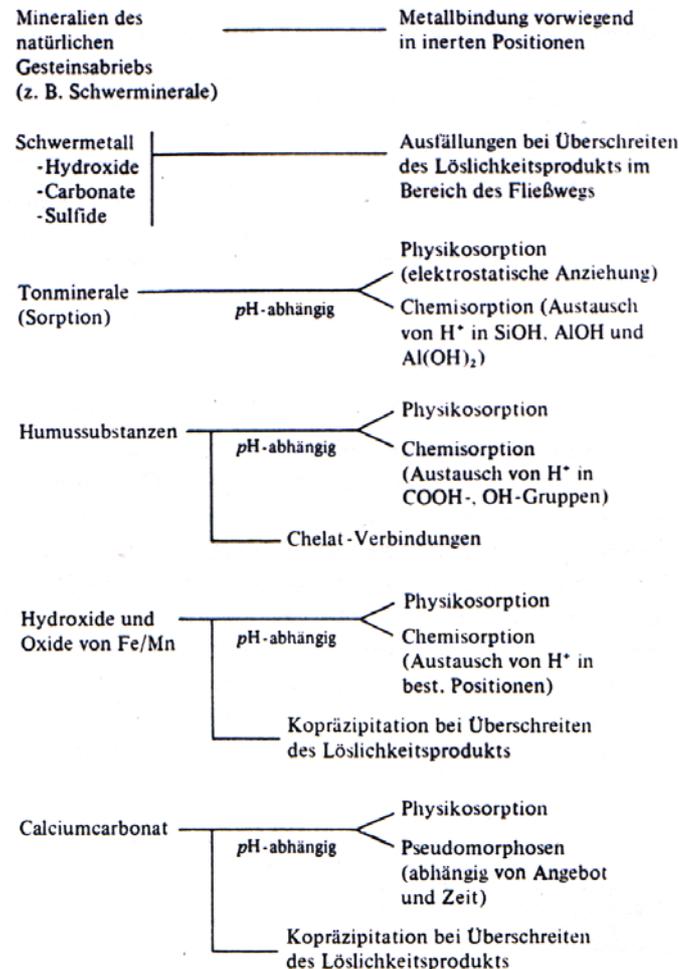
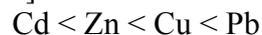


Abbildung 3.2: Bindungsformen von Schwermetallen [FÖRSTNER 1976]

Cadmium und Zink sind hier, wie auch in der carbonatischen und leicht reduzierbaren Phasen, am stärksten vertreten. Kupfer und Blei sind überwiegend in der mäßig reduzierbaren, also schwerer verfügbaren Phase angereichert. Hieraus lässt sich eine generelle Abfolge der Bindungsfestigkeit ableiten [FÖRSTNER 1982]:



Für die Bindungsverhältnisse müssen allerdings für jeden Einzelfall immer die örtlichen Umweltbedingungen, sowie metallspezifische Eigenschaften mit einbezogen werden. Dies gilt auch für das Transport- und Mobilisierungsverhalten.

Untersuchungen des Schwermetalltransports im Rheinmündungsgebiet von DE GROOT ET AL. [1973] ergaben unterschiedliche bevorzugte Transportmechanismen für die einzelnen untersuchten Metalle, siehe Tabelle 3.2. Dabei werden Pb, Cr, Cu und Hg bevorzugt in der Schwebstoffphase und Cd, Ni, Zn in der wässrigen Phase transportiert. Eine Bestätigung dieser Ergebnisse bringen Sedimentanalysen vom Niederrhein [FÖRSTNER 1976]. Diese zeigen das Cu, und Cr zu einem hohen prozentuellen Anteil in Gesteinsabrieb zu finden waren, während Cd und Zn nur sehr geringen Anteil an dieser Phase haben, Abbildung 3.3. Untersuchungen der Bindungsformen können weiterhin Aufschlüsse über die Herkunft der Metalle geben. So ist zu folgern, das Cd und Zn überwiegend anthropogene Eintragsquellen haben, siehe Abbildung 3.3. Eine Sonderrolle scheint Nickel einzunehmen, dass im Rhein bevorzugt in der wässrigen Phase transportiert wird, aber andererseits größtenteils im Gesteinsabrieb nachgewiesen wurde (Abbildung 3.3). Daraus lässt sich sowohl eine natürliche als auch anthropogene Herkunft ableiten.

Tabelle 3.2: Jährlicher Abtransport von Schwermetallen im Rhein-Mündungsgebiet [DE GROOT 1973]

Metall	in Lösung [t/a]	am Schwebstoff [t/a]	Verteilung Wasser/ Schwebstoff
Blei	695	1830	1:2,6
Chrom	1250	2820	1:2,3
Kupfer	765	1355	1:1,8
Quecksilber	42	53	1:1,3
Cadmium	125	105	1:0,8
Zink	11380	6705	1:0,6
Nickel	765	235	1:0,3

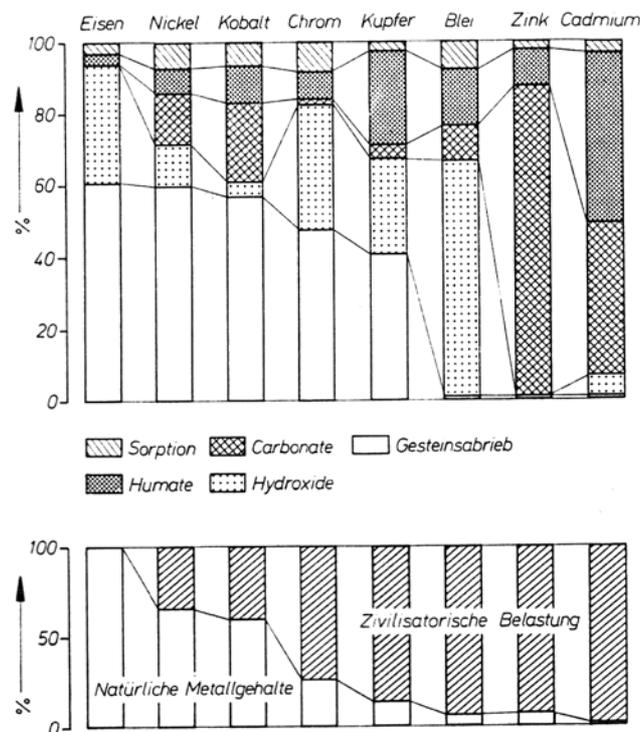


Abbildung 3.3: Verteilung der Bindungsarten (oben) und Herkunft der Schwermetalle (unten) in einer Sedimentprobe aus dem Niederrhein [FÖRSTNER 1976]

Die Mobilisierung von Schwermetallen stellt eine große ökologische Gefahr für ein Fließgewässer dar. Nur ein Teil der Metalle in Sedimenten ist aber von Umsetzungen betroffen und / oder ist biologisch verfügbar. Eisen-, Manganoxide und organische Oberflächenfilme auf detritischen Mineralkörnern spielen dabei eine große Rolle. Die Wechselwirkungen und Umsetzungen mit gelösten und kolloidalen Schadstoffen spielen sich hauptsächlich in diesem Bereich ab [CALMANO 1989]. Die wichtigsten Faktoren für eine Mobilisierung von Schwermetallen beruhen auf Veränderungen der hydrochemischen Bedingungen (pH-Wert, Redoxverhältnisse). Eine Senkung des pH-Wertes bewirkt zum Beispiel die Auflösung von Carbonaten und Hydroxiden, sowie eine Desorption von Metallkationen durch H^+ -Konkurrenz. Veränderungen der Redoxverhältnisse bewirken die Auflösung von Eisen-, Manganhydroxiden, und damit die Frei-

setzung von eingeschlossenen Metallspezies. Dies geschieht meist aufgrund einer Senkung des Sauerstoffpotenzials. Weiter kann der Eintrag von Komplexbildnern, sowie die Konkurrenz durch erhöhte Salzkonzentration die Gehalte an gelösten bzw. sich kolloidal in der Lösung befindlichen Schwermetallen erhöhen [FÖRSTNER 1983]. Nachhaltige Veränderungen der Umweltbedingungen können letztendlich auch zur Freisetzung von residual gebundenen Metallen führen. Weitere Ursachen für eine Mobilisierung von Metallen kann die Oxidation von anoxischen Sedimenten sein, wobei schwerlösliche Metallsulfide zu Sulfaten oxidiert werden. Auch der Abbau organischer Substanz, sowie durch Flutereignisse hervorgerufene Resuspendierung von Sediment tragen zur Mobilisierung von Metallen bei [AHLF 2001(2), ZOOMIS 2001]. Eine Bildung von Polysulfiden, durch fortschreitende Sulfatreduktion im Sedimentkörper führt zu einer Anreicherung von Zn, Cd und Cu [SALOMONS 1987].

Ein Indikator für das Ausmaß der zwischen Sediment und wässriger Phase stattfindenden Prozesse ist die Zusammensetzung von Porenwässern [FÖRSTNER 1999]. Da Porenwässer von kontaminierten Sedimenten in direktem Kontakt mit dem Feststoffpartikeln stehen, weisen sie in der Regel auch höhere Metallkonzentrationen auf [CALMANO 1989].

Organische Schadstoffe

Sorption von organischen Schadstoffen an Feststoffphasen kann durch van der Waals Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen stattfinden. Haben Schadstoff und mineralischer Feststoff reaktive Gruppen, so kann es auch zu einer Ausbildung von chemischen Bindungen kommen.

Die Verteilung von organischer Substanz zwischen der Feststoff und Wasserphase wird durch den Verteilungskoeffizienten K_d ausgedrückt [SCHWARZENBACH 1993].

$$K_d = \frac{C_{Fest}}{C_{Wgel}} \quad (3.1)$$

K_d [L/kg] = Verteilungskoeffizient, C_{fest} [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS] = Konzentration des organischen Schadstoffs in der Feststoffphase, C_{Wgel} [$\mu\text{g}/\text{L}$] = Konzentration des gelösten organischen Schadstoffs in der Wasserphase.

Über den Anteil des organischen Kohlenstoffs in der Feststoffphase f_{oc} wird K_d auf den organischen Kohlenstoff normiert [BROMAN 1991, SCHWARZENBACH 1993]. K_d ist generell linear abhängig vom TOC-Gehalt [KARICKHOFF 1979]. Der normierte Verteilungskoeffizient K_{oc} [L/kg OC] errechnet sich wie folgt:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (3.2)$$

Für viele neutrale organische Stoffe kann K_{oc} direkt aus dem Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten K_{ow} [KARICKHOFF 1979] berechnet werden.

$$K_{oc} = 0,630 \cdot K_{ow} \quad (3.3)$$

Der Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten K_{ow} wird empirisch bestimmt. Bei Schwebstoffkonzentrationen und f_{oc} -Werten, wie sie zum Beispiel aus Rhein oder Elbe bekannt sind, hat ein großer K_{oc} zur Folge, dass wenig organische Verbindungen in der wässrigen Phase vorliegen und ein großer Teil an die Schwebstoffe gebunden ist. Nur bei sehr geringen Schwebstoffgehalten nimmt der Anteil an gelösten organischen Stoffen in der Wasserphase zu [AHLF 2001(2)].

In Tabelle 3.3 sind einige K_{oc} sowie der prozentuelle Anteil an partikelgebundenen Schadstoffen für vorgegebene f_{oc} und Schwebstoffkonzentrationen C_{Schweb} dargestellt.

Tabelle 3.3: Verteilung organischer Schadstoffe zwischen Feststoff und Wasserphase [verkürzt zusammengefasst nach AHLF 2001(2)]

organischer Schadstoff	log K_{oc}	Konzentration Feststoffphase [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	partikelgebundener Schadstoffanteil im Wasser	
			[%]	
			$f_{oc}=0,1$ $C_{Schweb}=25\text{ mg/L}$	$f_{oc}=0,1$ $C_{Schweb}=100\text{ mg/L}$
Fluoranthen	6,30	755	83,3	99,0
Benzo(a)pyren	8,30	480	99,8	99,99
Benzo(ghi)perylen	7,40	470	98,4	99,9
1,4-Dichlorbenzol	5,30	250	33,3	90,9
Hexachlorbenzol	7,26	270	97,8	99,9
PCB 28	5,49	16	43,5	93,9
PCB 101	6,72	12	92,9	99,6
PCB 180	7,93	14	99,5	99,98
Tributylzinn ⁺	4,80	550	13,6	75,9

Es wird deutlich, dass viele organische Schadstoffe überwiegend an die Feststoffphase gebunden sind. Allerdings gibt es auch polare und andere organische Substanzen die niedrigere K_{oc} und so eine bessere Wasserlöslichkeit haben. Näherungsweise gibt hier K_{ow} Aufschluss über das Verhalten dieser Stoffe. Im Widerspruch zu den von AHLF [2001(2)] berechneten Verteilungskoeffizienten von TBT beschreibt GADD [2000], dass 95% TBT an die Schwebstofffracht gebunden ist.

Hydrophobe Stoffe und Schwermetalle haben eine hohe Affinität zum gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) in der wässrigen Phase [KOELMANN 2003]. Der DOC wird gebildet durch die unvollständige Mineralisierung von partikulärer organischer Substanz oder durch Desorption von Mineraloberflächen. Der Abbau organischer Substanz ist zugleich ein Mobilisierungsprozess und ist oft Auslöser für Freisetzung von Schadstoffen. Die DOC-Bildung wird zum Beispiel durch Sediment-Störungen beschleunigt (Turbulenzen, Bioturbation, Baggern, Wind). Subaquatische Sedimente sind mitunter chemische Zeitbomben, abhängig von der Sättigung mit Schadstoffen und der vorhandenen Puffer- und Barrierekapazität. Wird diese herabgesetzt oder überschritten, kann es zu einer Freisetzung von Schadstoffen kommen [STIGLIANI 1991]. Eine große Rolle spielen biologisch abbaubare Substanzen. Je mehr von diesen Substanzen vorhanden sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass Inhaltsstoffe freigesetzt werden.

Bioverfügbarkeit

Chemisch-physikalischen Aspekte (Sorption, Mobilisierung, etc., siehe Tabelle 3.1) sowie biologische Aspekte (Resorption, Akkumulation) steuern die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen. Für organische Schadstoffe gibt es keine direkten Zusammenhänge zwischen der Schadstoffkonzentration und der biologischen Wirkung [DI TORO 1991]. Einen guten Anhaltspunkt zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit für weniger hydrophobe organische Stoffe gibt zum Beispiel die Porenwasserkonzentration [DI TORO 1991]. Für hydrophobe unpolare Stoffe dient die Nor-

mierung der partikulären Konzentrationen auf den Gesamtkohlenstoff der Abschätzung der Bioverfügbarkeit [DI TORO 1991]. Im letzteren Fall erfolgt die Aufnahme durch Organismen weitestgehend über den organischen Kohlenstoff.

Für Schwermetalle kann eine Abschätzung der Bioverfügbarkeit über die Analyse der Bindungsformen der Metalle oder ebenfalls über die Porenwasserkonzentration erfolgen.

Bioverfügbarkeit von Schadstoffen ist aber nicht immer gleichzusetzen mit Toxizität, da sowohl Pflanzen, als auch Mikroorganismen in der Lage sein können gewisse Schadstoffkonzentrationen zu ertragen.

3.3 Sedimentmanagement - Bewertung, Abschätzung von Belastungen und integrierte Konzepte

Eine noch immer nicht abschließend und einheitliche geklärte Frage ist die Bewertung der Sedimentbelastung und des vom belasteten Sediment ausgehenden Gefährungspotenzials, sowie die sich daraus ergebenden Maßnahmen. Sedimentmanagemententscheidungen werden in Europa noch immer basierend auf chemischen Analysenwerten getroffen [GANDRASS 2001].

Ein Beispiel für eine international verwendete Entscheidungsrichtlinie ist die von der EPA (US Environmental Protection Agency) in den USA entwickelte SQC (Sediment Quality Criteria) Richtlinie [EPA 1997]. Diese Richtlinie basiert auf Schadstoffgleichgewichtskonzentrationen im System Porenwasser/Sediment aus Laborversuchen. Sie besagt, dass die Schadstoffkonzentration im Porenwasser chronische Wassergrenzwerte nicht überschreiten darf. Diese Vorgehensweise basiert auf zwei fraglichen Schlussfolgerungen: a) ein Gleichgewicht liegt vor und b) schwer lösliche Schadstoffe zeigen im Wasser keine Toxizität, so zeigen sie auch im Sediment keine [O'CONNOR 2000].

Eine auf diesem Entscheidungsfindungskriterium beruhende Schlussfolgerung führt aber nur selten zu den richtigen Maßnahmen, da Belastungen dabei überschätzt oder falsch eingeschätzt werden können. So wird zum Beispiel Vorgängen wie der irreversiblen Adsorption von Schadstoffen an den Feststoffen keine Rechnung getragen. CHEN ET AL. [2000] konnten zeigen, dass das SQC für 1,4-Dichlorbenzol unter Einbeziehung der irreversiblen Adsorption um zwei Größenordnungen niedriger liegen würde als bei alleiniger Betrachtung des Gleichgewichtsmodells.

Vorhersagen über die Toxizität bzw. nicht Toxizität von Sedimenten beruhend auf einer chemischen Datenbasis sind oft nicht verlässlich [O'CONNOR 2000]. Ein weiteres Beispiel hierfür ist die additive Wirkung von Schadstoffen. Anthropogene Schadstoffe treten zumeist nicht einzeln, sondern als Gemische auf. So wurde bei den PAK eine additive Wirkung der Einzelstoffe festgestellt. Dieser Tatsache wird zwar für die Stoffgruppe der PAK inzwischen bei den SQC Rechnung getragen [SCHWARTZ 1995], doch kann dieses Phänomen auch für andere Stoffe auftreten. Die Erkenntnis, dass chemische Analysendaten alleine aufgrund der unbekanntenen Bioverfügbarkeit der Substanzen nicht ausreichen, ist in der Wissenschaft seit langem bekannt [AHLF 1995]. Weitere Gesichtspunkte, die eine Beurteilung des Belastungsgrades erschweren, sind Sediment-eigenschaften wie Heterogenität oder die autochthone Biozönose des vorliegenden Sedimentes, welche unterschiedlich auf die verschiedenen Schadstoffe reagieren kann. Ökotoxikologische Tests, um die chemischen Daten zu unterstützen, werden weitestgehend als gutes, wenn auch sekundäres Mittel angesehen [AHLF 1995]. Das große Problem in allen Beurteilungen und Managemententscheidungen liegt also darin, dass chemische Analysen keine biologischen Gefahren vorhersagen können und auf der anderen Seite die Bestimmung der Toxizität von den angewendeten Tests und den bei den jeweiligen Tests verwendeten Mikroorganismen abhängt. Diese Tests sind nicht immer zwingend aussagekräftig für das untersuchte Sediment.

Inzwischen werden aber auch von behördlicher Seite biologische und ökotoxikologische Untersuchungen vorgeschrieben [HABAB 2000, HABAK 1999]. Nach AHLF ET AL. [2001(1)] sollen für ein Sedimentmanagement unbedingt drei Aspekte betrachtet werden: die Charakterisierung der geochemischen Situation, die Bioverfügbarkeit und der mögliche biologische Abbau der Schadstoffe.

Eine genauere Beleuchtung der Vielzahl von Ansätzen zur Beurteilung von Sedimenten und Sedimentmanagementkonzepten ist in dieser Arbeit nicht möglich. Ziel dieser Ansätze muss es sein, Toxizitätsdaten und chemische Daten zur Abschätzung der Gefahren zu nutzen und dabei die Gefahrenpotenziale nicht zu über- und unterschätzen. Inzwischen beschäftigt sich ein für Europa 2002 eingerichtetes Netzwerk, SedNet, mit Management, Sanierung und allen anderen sedimentrelevanten Themen.

Exemplarisch wird ein integrierter Ansatz zur Beurteilung von Sedimentbelastungen mit ökotoxikologischen, chemisch-analytischen und ökologischen Verfahren, wie er von NEUMANN-HENSEL ET AL. [2000] vorgeschlagen wird, kurz vorgestellt. Dieser Ansatz beginnt mit einer Untersuchung der ökotoxikologischen Wirkung im Sediment, welche von chemischen Summenparametern unterstützt wird. Erst im Anschluss an diese Analysen wird entschieden, ob ein erweitertes chemisches Analysenprogramm für eine genauere Beurteilung nötig ist. Schließlich wird bei Bedarf eine ökologische Analyse nachgeschaltet. Dieser Ansatz stellt also eine ökotoxikologische Bewertung unter der Verwendung von auf Mikroorganismen beruhenden Verfahren voran, welche meist schnell und kostengünstig durchzuführen ist, um dann umfangreichere Analysen anzuschließen und abschließend zu einer Beurteilung der Sedimentqualität zu kommen.

Nicht außer Acht gelassen werden sollte bei solchen Ansätzen allerdings das Porenwasser. Die Untersuchung von Porenwässern ist wichtig für das Verständnis von Transport, Verteilung, Toxizität und biologischem Abbau von bioakkumulierenden, persistenten Schadstoffen im Sediment [AHLF 2001(1)].

Managementüberlegungen spielen eine große Rolle bei der Anwendung einer Sanierungsmaßnahme. Sie sind relevant für die Entscheidung, ob eine Sanierung sinnvoll ist oder nicht. Gibt es Aussichten auf wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Erfolg der Maßnahme oder nicht? Dies gilt in jedem Einzelfall, bei dem eine Sanierungsmaßnahme in Betracht gezogen werden kann, und auch für die in dieser Arbeit untersuchte Technik und ihre wirtschaftliche und technische Machbarkeit. Besitzt die angedachte Technik zum Beispiel die Fähigkeit, die kompletten bioverfügbaren Anteile der Schadstoffe aus dem Sediment zu entfernen und die toxische Wirkung des Sedimentes zu eliminieren? Ist die angewendete kombinierte Behandlung oder sind die einzelnen Behandlungsschritte darüber hinaus in der Lage, chemische Sedimentqualitätskriterien zu erreichen? Ist dies der Fall, so stellt diese Technik eine Alternative zu den vorhandenen Verfahren dar.

Aufgrund der vorgestellten Konzeption zur Beurteilung von Sedimentbelastungen müssten für eine Machbarkeitsstudie einer Sanierungstechnik sowohl ökotoxikologische als auch analytisch-chemische Gesichtspunkte untersucht werden. Für die Beurteilung dieser sind Erfahrungswerte unablässlich. Aufgrund der mangelnden Erfahrungswerte für toxikologische Untersuchungen und der analytischen Voraussetzungen innerhalb des Verbundprojektes wurde ein sehr umfangreiches chemisch-analytisches Untersuchungsprogramm für Sediment und Porenwasser konzipiert, um aus diesen Daten Aussagen über den Erfolg der Sanierungstechniken zu treffen. Porenwasseranalysen sollten mangelnde Erkenntnisse über toxikologische Wirkungen aufgrund der fehlenden toxikologischen Tests ersetzen. Zusätzlich ist leider immer noch davon auszugehen, dass bei dem Versuch einer marktwirtschaftlichen Umsetzung einer neuen

Technik chemisch-analytische Daten eine bessere Argumentationsgrundlage darstellen. Folglich musste auch aus diesem Grund dem „traditionelleren“ Weg hier der Vorzug gegeben werden.

3.4 Handhabung von belasteten Sedimenten und Baggergutproblematik

3.4.1 Historische und momentane Handhabung

Die ursprüngliche Handhabung von Baggergut, die Verklappung an anderen Stellen des Gewässers oder im Meer und die flächenhafte Aufspülung an Land, ist heute teilweise verboten und stößt auf Widerstand der Bevölkerung. Während früher das ausgebrachte Sediment ein willkommener Nährstofflieferant für die Landwirtschaft war, wuchs mit zunehmender Industrialisierung und der einhergehenden Umweltverschmutzung die Erkenntnis, dass das aufgebrachte Material Einfluss auf die Qualität landwirtschaftlicher Produkte hat. Dies führte schließlich zu einem Verbot der landwirtschaftlichen Nutzung von Spülfeldern [GÖHREN 1982]. Auch die Umlagerung von belastetem Material im Gewässer kann nicht mehr ohne Berücksichtigung der Umweltverträglichkeit durchgeführt werden.

Speziell in kommerziell genutzten Häfen wie Hamburg oder Rotterdam ist es aber unabdingbar, abgelagertes Schwebgut zur Erhaltung der Schiffbarkeit der Wasserwege auszubaggern. In Hamburg zum Beispiel fallen jährlich 2 Mio m³ Baggergut an [STROM UND HAFENBAU HAMBURG 1997]. Die Umlagerung ist immer noch die am meisten praktizierte Methode bei großen Flüssen, sofern das Material nicht zu stark belastet ist [NETZBAND 1998]. Belastetes Material muss aber sicher an Land deponiert werden, um ökologische Auswirkungen auf die Wasserqualität und das Flussökosystem zu vermeiden. Richtlinien für die Unterscheidung von zu deponierendem und umzulagerndem Material wurden für Hamburg zum Beispiel von der Arbeitsgemeinschaft ARGE-ELBE [1996] festgelegt. Mit sinkenden Sedimentbelastungen kann eine Umlagerung im Gewässer für die Zukunft wieder verstärkt zu einer Alternative werden [NETZBAND 1998]. Die Umlagerung stellt zugleich die wirtschaftlichste Form der Unterbringung dar [HABAB 2000]. Kann Baggergut nicht vermieden werden, so ist zuerst eine mögliche Umlagerung oder eventuelle Verwertung des Materials zu prüfen.

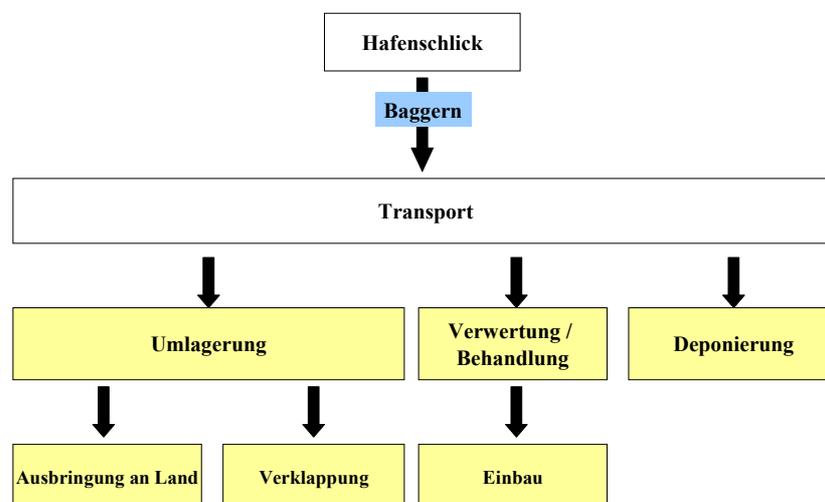


Abbildung 3.4: Umgang mit Baggergut

Gerade aber bei großen Mengen an anfallendem Baggergut, wie in industriellen Häfen, werden die Möglichkeiten der an Land Unterbringung knapp, und es muss nach neuen Wegen und Möglichkeiten gesucht werden, die Mengen an Baggergut zu verringern oder zu verwerten. Abbildung 3.4 zeigt schematisch die Möglichkeiten des Umgangs mit Baggergut. Eine Deponierung sollte dabei die letzte Option sein. Auf die Möglichkeiten der Verwertung und Behandlung des Baggergutes (ex situ) soll nachfolgend noch genauer eingegangen werden.

Während gebaggertes Sedimentmaterial ein stets präsent Problem darstellt, ist das Bewusstsein belastetes und nicht zu baggerndes Material ebenfalls sanieren zu müssen meist nicht vorhanden. Welche Maßnahmen und Möglichkeiten gibt es dieses Material zu behandeln bzw. die Gefahren, welche von diesem Material ausgehen, zu reduzieren? APITZ [2002] schlägt fünf Sedimentmanagementstrategien vor, welche sich nach den spezifischen Risiken und Zielen für den jeweiligen Sanierungsfall richten: (a) keine Maßnahme, wenn kein Risiko vom Sediment ausgeht, (b) eine beobachtete, durch natürliche Prozesse gesteuerte Sanierung (Natural Attenuation), sofern die Risiken gering sind und diese gleichzeitig von den natürlichen Prozessen gering gehalten werden, (c) eine in situ Eindämmung, bei der das Sediment abgekapselt wird und so nicht mehr in Kontakt mit dem Ökosystem tritt, (d) in situ Sanierung und als letzte Möglichkeit (e) das Ausbaggern des Sediments, wobei das Sediment wiederum in die Prozessabfolge der Baggerguthandhabung zurückgeführt werden kann, gefolgt von einer eventuellen ex situ Sanierung, Deponierung oder Verwertung.

Es kann also grundsätzlich zwischen in situ (a-d) und ex situ (e) Behandlungsmöglichkeiten unterschieden werden. Diese teilen sich wiederum in passive und aktive Sanierungsmaßnahmen auf. Passive Maßnahmen zielen nicht auf einen Schadstoffabbau ab, sondern haben nur die sichere Deponierung, Umlagerung (ex situ) oder Vermeidung des Schadstoffaustrags zum Ziel (in situ Abkapselung). Letztere Maßnahme, das in situ Sediment Capping, sowie eine Unterwasserdeponierung, wurde in den letzten Jahren als Alternative zu Behandlung und Deponierung an Land in Betracht gezogen [JACOBS 2001]. Zusammen mit Natural Attenuation zählt diese Maßnahme zu den sehr kostengünstigen Alternativen, welche sich besonders für großflächig belastete Bereiche eignet [JACOBS 1999]. Nachteil dieser Methode ist aber, dass der Gefahrenherd nicht beseitigt wird. Sollte es zu einer Beschädigung des Cappings, durch Bioturbation, Flutereignisse, o.a. kommen, wäre auch das ursprüngliche Problem wieder präsent. Aktive Behandlungsmaßnahmen sollen in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

3.4.2 Verwertung und Behandlung von Baggergut (ex situ)

Die Verwertung und Behandlung der enormen Mengen an Baggergut stellen vor allem eine finanzielle Belastung für Betreiber von Hafenanlagen dar. Vor allem in den Niederlanden [RULKENS 2000, VAN GEMMERT 1988] und Deutschland [GÖHREN 1982] wurden Anstrengungen unternommen, die Aufbereitung belasteten Materials zu optimieren. Ein von der niederländischen Forschungsanstalt TNO entwickelter Ansatz für die Behandlung von Sedimenten ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Die Verfahren zur Behandlung von Baggergut lassen sich dabei in drei Kategorien einteilen: *Schadstoffabtrennung* - *Schadstoffzerstörung* - *Schadstoffeinbindung* [ARGE-ELBE 1996]. In einem ersten Schritt erfolgt eine mechanische *Schadstoffabtrennung* nach der Korngröße. Am Ende dieses Behandlungsschrittes steht die Auftrennung in eine normalerweise gering belastete Sandfraktion und eine höher belastete Feinfraktion (< 63 µm). Ziel dieses Verfahrens ist die Verringerung der zu behandelnden, belasteten Baggergutmenge. Diese in Abbildung 3.5 als „A“-Techniken bezeichneten Maßnahmen werden großmaßstäblich angewendet. Die gewonnene Sandfraktion kann unter normalen Umständen als Baumaterial wiederverwertet werden,

während die Feinfraktion stärker schadstoffbelastet ist als das Ausgangsmaterial. Ein Beispiel für den Einsatz dieses Verfahrens ist die Hamburger METHA-Anlage, welche pro Jahr 1 Mio m³ Sediment umsetzen kann [DETZNER 1998, NETZBAND 2002, STROM UND HAFENBAU HAMBURG 1997]. In einem weiteren Verfahrensschritt wird in der METHA zusätzlich eine Feinschlufffraktion (< 20 µm) abgeschieden.

Eine weitere Behandlung, siehe Abbildung 3.5 „B“-Techniken, ist danach nur bei der Feinfraktion nötig. Die vorherige Abtrennung ist wichtig, da die „B“-Techniken wegen der höheren Kosten nur für kleinere Massenströme wirtschaftlich betrieben werden können. Folgende Techniken kommen dabei zum Einsatz: *Schadstoffabtrennung* - Chemische Extraktion, Thermische Desorption, *Schadstoffzerstörung* - Chemische und thermische Oxidation, biologischer Abbau, *Schadstoffeinbindung* - thermisch, chemisch [ARGE-ELBE 1996]. Einige dieser Techniken, wie der biologische und chemische Abbau, sowie die chemische Immobilisierung von Schadstoffen sind auch als in situ Techniken denkbar.

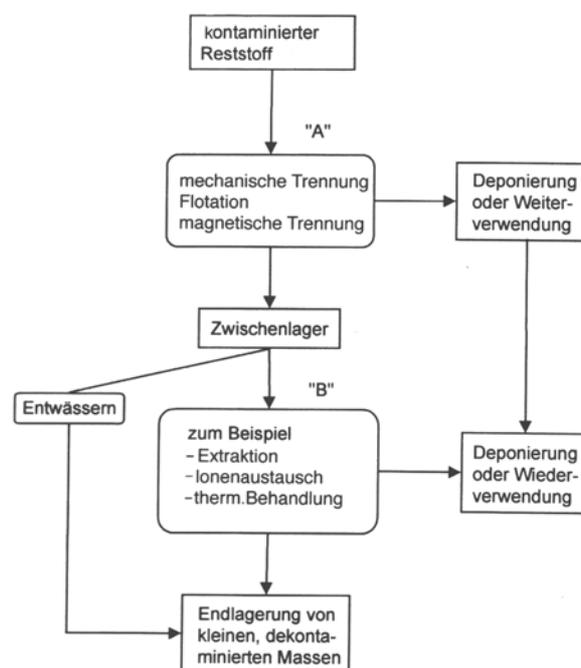


Abbildung 3.5: Konzeptioneller Ansatz für die Aufbereitung und Behandlung von Sedimenten [Van Gemert 1988]

Zusätzlich zu den genannten Verfahren gibt es bei der Wiederverwertung des belasteten Feinmaterials neue Ansätze. Häufige Verwendung findet dieses Material bis jetzt beim Einbau als Dichtungsmaterial in Deponiekörpern. Die Herstellung von Ziegelsteinen [HAMER 1997-2000, ULBRICHT 2003] und Leichtgranulaten [HAMER 2003(1 & 2)] für die Bauindustrie sind vielversprechende Verwendungsmöglichkeiten für die Zukunft.

3.4.3 Chancen für biologische Sanierung und in situ Techniken

Biologische Verfahren und in situ Verfahren, ebenso wie die Kombination beider, spielen bei der Behandlung von kontaminierten Sedimenten eine untergeordnete Rolle. Dies liegt unter anderem an der Vielzahl unterschiedlicher Schadstoffe im Sediment, die teilweise nicht biologisch abbaubar sind. Vor allem Schwermetalle können von in situ und biologischen Maßnahmen nur schwer bzw. gar nicht erfasst werden und können eine biologische Sanierung sogar hemmen.

Zum anderen erfordern biologische in situ Maßnahmen spezielle Rahmenbedingungen, wie Nährstoffe, Temperatur und Sauerstoff. Die Übertragbarkeit von Bodensanierungstechniken auf Sedimente sollte indes trotz der unterschiedlichen Prozessbedingungen und -Kosten möglich sein [RULKENS 2000]. Denkbare Sanierungstechniken wären hierbei zum Beispiel das in situ Air Sparging zur Anregung der aeroben biologischen Abbauprozesse durch eine Belüftung. In der Bodensanierung nimmt diese Technik einen hohen Stellenwert für den Abbau von organischen Schadstoffen ein. Eine Zusammenstellung aller denkbaren in situ Techniken findet sich bei JOZIASSE [2000]. Tabelle 3.4 stellt einen Teil der vorgeschlagenen Techniken vor.

Die Chancen für eine in situ Belüftung werden in dieser Studie aber aufgrund der Kosteneffektivität und aufgrund ihrer Sanierungseffekte als gering eingeschätzt. Grundsätzlich scheint eine biologische Reinigung von kontaminiertem Sediment aber machbar. Dies wurde in Bioreaktoren und bei Landfarmingversuchen nachgewiesen [FERDINANDY-VAN VLERKEN 1998]. Aber auch in der Studie von FERDINANDY-VAN VLERKEN [1998] wurde die Möglichkeit einer in situ Belüftung, aufgrund der mangelhaften Sauerstoffversorgung als gering eingeschätzt.

Ziel der biologischen Techniken kann es sein, die organischen Schadstoffe abzubauen. Die Schwermetallproblematik muss dabei aber außer acht gelassen werden. Dies hat zur Folge, dass sich die Anwendbarkeit einer solchen Technik auf allein organisch belastete Sedimente beschränkt. Stoffgruppen, für die eine biologische Sanierung verwendet wird und werden kann, sind BTEX, MKW, PAK, PCB und Chlorbenzole.

Möglichkeiten, das von Schwermetallen ausgehende Gefährdungspotenzial in situ zu verringern, sind unter anderen die Einbringung von Zement zur Immobilisierung oder das bereits erwähnte Sediment Capping, siehe Tabelle 3.4.

Die Durchführbarkeit einer in situ Maßnahme ist neben den wissenschaftlichen Aspekten auch von volkswirtschaftlichen und technischen Gesichtspunkten abhängig. Eine Anwendung muss für jeden Einzelfall abgewogen werden. Prinzipiell ist eine in situ Maßnahme durchführbar, wenn eine Baggermaßnahme für die Schifffahrt nicht nötig ist oder die Schifffahrt sowie der Routinebetrieb in den Hafenbecken nicht behindert werden. Weitere Faktoren sind die Zeitspannen die für eine Abwicklung der Maßnahme nötig sind und das Erreichen einer ausreichenden Schadstoffminderung [JOZIASSE 2000]. Gerade bei biologischen Maßnahmen spielt die verfügbare Zeit eine große Rolle, da biologische Vorgänge im Normalfall langsamer ablaufen als zum Beispiel eine chemische Oxidation. Auch dieser Aspekt kann zu einem Ausschlusskriterium für eine solche Anwendung werden, da in industriell genutzten Bereichen Einschränkungen des Betriebes über einen längeren Zeitraum nicht tragbar wären.

Tabelle 3.4: Möglichkeiten der in situ Sanierung [verkürzt zusammengefasst nach JOZAISSSE 2000]

Sanierungstechnik	Zielschadstoff	Technologiekonzept	technische Umsetzung	Machbarkeit	
				K	U
Stimulierung aeroben biologischen Abbaus	Organische Schadstoffe (PAK, MKW, etc.)	Zugabe von Elektronenakzeptoren	Sauerstoffinjektion	-	-
			Zugabe von Nitrat	-	-/+
			Zugabe von Huminstoffen	-/+	+
		Zugabe von Mikroorganismen	speziell gezüchtete Organismen	-	+
			adaptierte Organismen	-/+	-/+
Zugabe von Nährstoffen	Zugabe von Nährstoffen	-	-		
Stimulierung der reduktiven Dechlorierung	Chlorierte organische Schadstoffe	Zugabe von Elektronendonatoren	u. a. Zugabe von Elektronendonatoren zu Capping Lagen	-/+	+
Stimulierung biologischer Akkumulation und Entfernung von Schadstoffen	Metalle	Akkumulation durch Pflanzen	Aussat, Ernte und Verbrennung von Pflanzen	-/+	+
Verwendung chemischer Umsetzungen	Alle, sofern oxidierbar	Chemische Oxidation oder Reduktion von Schadstoffen	Zugabe von Oxidationsmittel (H ₂ O ₂)	-	-
	Metalle	Ausfällung von Metallen als Sulfide	Konstruktion von Nasszonen	-/+	+
Fixierung von Schadstoffen (Sorption, Immobilisierung)	Metalle	Ausfällung von Metallen als Hydroxide oder unlösliche Komplexe	pH-Wert Anhebung durch Kalk oder Hydroxide	-/+	-/+
			Fällung oder Adsorption nahe oder an Pflanzenwurzeln	+	+
		Fixierung von Metallen in anorganischer Matrix	Zugabe von Zement	-/+	+
		Adsorption an Ton- oder Aluminiumsilikatoberflächen	Tonscreen, Capping Lagen	-/+	0
	Organische Schadstoffe	Adsorption an Tonoberflächen und/oder an organischer Substanz	Tonscreen, Capping Lagen	-/+	0
Reduzierung der advektiven Dispersion in Oberflächengewässer	Alle	Erhöhung des hydrologischen Widerstands	Capping	+	0

K = Kosten, U = Umweltrelevante Effektivität; + gut, -/+ neutral, - schlecht, 0 ohne Wertung

3.4.4 Schlussfolgerungen

Obwohl in den beiden zitierten Studien die Chancen für eine biologische in situ Behandlung durch eine Belüftung als nicht sehr gut angesehen werden, so ist eine Anwendung dieser Technik doch aus rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten, welche bei der Bodensanierung gewonnen wurden, möglich [AELION 1995, BASS 2000, SUTHERSAN 1996]. Anwendungen in der Bodensanierung zeigen, dass ein Abbau organischer Schadstoffe mit dieser Technik sehr gut möglich ist. Die größte Herausforderung dürfte hierbei die technische Umsetzung der Einbringung und homogenen Verteilung des Sauerstoffs sein. Diese kann sich bei dem unter normalen Umständen sehr feinkörnigen Sedimentmaterial als schwierig erweisen. Aus diesen Gründen fördert das BMBF risikobehaftete Forschungsvorhaben, um eine Umsetzung vielversprechender aber technisch schwieriger Vorhaben zu ermöglichen.

Die zweite in diesem Vorhaben angedachte Sanierungsmethode, die Oxidationsmittelzugabe, wird von JOZIASSE [2000] als eine mögliche Sanierungsmethode für alle oxidierbaren Schadstoffe angesehen, jedoch bestehen auch für diese Zweifel hinsichtlich der Kosteneffektivität und der positiven Wirkung der Sanierung auf die Sedimente. Auch hier scheint die Einbringung und Verteilung eines der Hauptprobleme zu sein. Das Potenzial beider Behandlungsmöglichkeiten soll in den nachfolgenden Abschnitten genauer erläutert werden.

3.5 Schadstoffe und Schadstoffabbau

Aufgrund der Vielzahl an Verbindungen die in belasteten Sedimenten vorliegen können, soll in diesem Kapitel nur auf die Schadstoffe eingegangen werden, welche im Frankfurter Sediment im Areal des Feldversuches in erhöhten Konzentrationen gefunden wurden. Viele dieser Stoffe haben schädliche Wirkungen auf den menschlichen Organismus, diese reichen von toxisch über kanzerogen bis hin zu endokrinen Wirkungen.

3.5.1 Schadstoffe

Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

Unter den Parameter AOX können alle Arten halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe zusammengefasst werden, zum Beispiel leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW), Chlorkohlenwasserstoffe (CKW), Chlorbenzole, Pentachlorphenol (PCP) und polychlorierte Biphenyle (PCB). Eine Unterscheidung zwischen anthropogenen und natürlichen Stoffen ist mit der Bestimmung dieses Parameters nicht möglich [MÜLLER 1996]. Bei den nachfolgend in dieser Arbeit angegebenen Werten für AOX handelt es sich deshalb um die Summe beider Anteile. Für eine Untersuchung und Beurteilung der Wirkungsweise der angewendeten Behandlungen kann dieser Parameter aber trotzdem Informationen liefern. Eine genauere Untersuchung der einzelnen Stoffgruppen oder Einzelsubstanzen ist nur sinnvoll, wenn diese in erhöhten Konzentrationen vorliegen. Dies war im Frankfurter Sediment aber nicht der Fall.

LHKW werden als Reinigungs- und Lösungsmittel, Chlorbenzole ebenfalls als Lösungsmittel und als Zwischenprodukt in der chemischen Industrie verwendet. PCB wurden früher unter anderem als hydraulische Flüssigkeiten, Dielektrikum in Transformatoren und als Weichmacher für Kunststoffe genutzt. Seit 1989 ist ihre Anwendung verboten. Weiteren Einsatz finden Chlorkohlenwasserstoffe als Pestizide. Sie werden vor allem durch die Haut resorbiert, wirken als Narkotikum und können sowohl Leber- als auch Nierenschäden hervorrufen.

Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)

MKW stammen aus der erdölverarbeitenden Industrie und sind im wesentlichen die Bestandteile von Treibstoffen wie Diesel und Benzin.

MKW-Kontaminationen sind deshalb in der Nähe von Raffinerien, Tankstellen und Umschlagsplätzen für Treibstoff, sowie Treibstofflagern zu finden. Kurzkettige KW sind aufgrund ihrer besseren Löslichkeit toxisch, diese sind aber sehr selten an Altlastenstandorten zu finden [COOKSON 1995]. Zu den MKW zählen auch Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX), welche am Pilotstandort aber nicht nachgewiesen werden konnten.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die PAK umfassen eine Stoffgruppe mit einigen hundert Verbindungen, von denen einige stark krebserregend sind. Sie stammen aus der unvollständigen Verbrennung organischer Substanz, z. B. aus Verbrennungsmotoren, Großfeuerungsanlagen, Kokereien, entstehen aber auch bei Waldbränden.

Belastungen in Böden sind auf Altlastenstandorten von Mineralöllagern, Gaswerksgeländen, Kokereien und Teer-verarbeitenden Betrieben zu finden [RÖMPP 2003].

Zinnorganische Verbindungen (z.B. TBT)

Zwei Drittel der Gesamtjahresproduktion zinnorganischer Verbindungen finden Anwendung als Stabilisatoren für PVC-Kunststoffe. Ein Großteil der übrigen Menge wird als Biozid verkauft. Das inzwischen bekannteste Einsatzgebiet ist die Verwendung in Antifoulinganstrichen bei Schiffen (TBT-Verbindungen). Tributylzinnchlorid (TBT) dient als Konservierungstoff für Holz, Textilien und Papier. Über die Wirkung auf den menschlichen Organismus ist bis jetzt wenig bekannt, es muss jedoch von einer stark toxischen und endokrinen Wirkung ausgegangen werden. Nachgewiesen wurden hormonschädigende Wirkungen auf zahlreiche Meeresorganismen. Gegenüber Mikroorganismen ist TBT ebenfalls toxisch, jedoch zeigen einige Mikroorganismen eine teilweise Toleranz und sogar Resistenz gegenüber TBT [COONEY 1995].

Kupfer, Zink

Zink findet Anwendung in der Verzinkung von Stahl und der Herstellung von Messing, Kupfer bei der Herstellung von Kupferlegierungen, elektrischen Drähten und als Baumaterial.

Beide Elemente sind sowohl für Menschen, Tiere als auch Pflanzen ein Spurenelement [RÖMPP 1997]. Kupfer wirkt auf Wasserorganismen bereits ab 0,05 mg/L toxisch (Fischgift, Algizid). Beide Elemente können aus Rohrleitungen freigesetzt werden. Kupfer kann in erhöhten Konzentrationen zu Organschäden (Leber bei Kleinkindern) führen. Zink reduziert Nitrat zu dem toxischen Nitrit.

Blei, Cadmium, Nickel, Chrom [CALMANO 1989]

Blei ist toxisch für Mikroorganismen, während Pflanzen hohe Bleigehalte tolerieren. Blei kommt in der Natur als Bleicarbonat, -sulfid oder -oxid vor. Cadmium, das hauptsächlich als Sulfid vorkommt, ist sehr giftig. Es akkumuliert im Körper, vor allem in der Niere. Die Exposition gegenüber beiden Schadstoffen geschieht durch Rauch oder Stäube. Hohe Konzentrationen finden sich in Klärschlämmen und bei Cadmium auch in Düngemitteln.

Chrom ist als Cr(III) wenig toxisch, allerdings verursacht die sechswertige Form Hautgeschwüre und Lungenkrebs. Nickel ruft allergische Hautkrankheiten hervor. Beide Metalle finden zum Beispiel Anwendung in der galvanischen Industrie. Aus den Abwässern und Schlämmen der industriellen Anwendung stammt ihre Umweltrelevanz.

3.5.2 Biologischer Abbau der Schadstoffe

Ein Kriterium für die Anwendung von Sanierungstechnologien ist deren zu erwartende Wirksamkeit auf die vorhandenen Schadstoffe. Dazu ist eine Kenntnis der Abbaumöglichkeiten der am belasteten Standort vorliegenden Kontaminationen nötig. Diese soll hier zusammenfassend für den Abbau der fraglichen Schadstoffe im Frankfurter Sediment aus Erkenntnissen der Bodensanierung dargestellt werden.

Mikroorganismen sind ubiquitär im Untergrund vorhanden, sie nützen Schadstoffe häufig als Kohlenstoffquelle (zum Zellaufbau) oder als Energiequelle. Es gibt drei Mechanismen, die sie zur Energiegewinnung nutzen, welche gleichzeitig wichtig für den Schadstoffabbau sind: *aerobe Atmung*, welche Sauerstoff benötigt, *anaerobe Prozesse*, welche die Anwesenheit von Nitrat, Eisen, Sulfat oder Carbonaten benötigen oder *Fermentationsprozesse*, die organische Stoffe als Elektronendonatoren oder -akzeptoren brauchen. Zusätzlich zu den biologischen Vorgängen ist es nötig, die geologischen Standortbedingungen zu kennen. Zu den Bedingungen, welche die biologischen Vorgänge beeinflussen, gehören der pH-Wert, die Temperatur und der Wassergehalt im Boden. Der Bereich der Temperaturschwankungen in denen Mikroorganismengruppen überleben können, umfasst in der Regel ein Intervall von 30 bis 40 °. Boden- und Wasserorganismen wachsen typischerweise in einem Temperaturbereich zwischen 20 - 45 °C [NYER 1996]. Der Faktor Wasser sollte in Grundwasserbereichen oder im Falle von subaquatischen Sedimenten keine limitierende Rolle spielen, er wird zum limitierenden Faktor in ungesättigten Boden-zonen mit hoher Wasserhaltekapazität. Der optimale pH-Wert für Mikroorganismen liegt zwischen 6,5 und 7,5. An natürlichen Standorten beträgt er meist 5 bis 9. Unter diesen und vor allem unter der Voraussetzung von gleichbleibenden pH-Bedingungen können sich Mikroorganismen anpassen und einen Lebensraum schaffen. Schwierig wird eine biologische Maßnahme unter toxischen Bedingungen [NYER 1996].

Bakterien und Pilze sind die für den Abbau von Schadstoffen überwiegend verantwortlichen Organismen. Obwohl einzelne Mikroorganismen Einzelsubstanzen gut abbauen können, ist für eine erfolgreiche Anwendung einer mikrobiologischen Sanierung immer ein Organismenkonsortium nötig. Die wichtigsten Mikroorganismengruppen für den Abbau von Schadstoffen sind *Arthrobacter*, *Bazillus*, *Mycobacterium*, *Nocardia* und *Pseudomonas*. *Mycobacterium* und *Nocardia* sind wichtig für den Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen. Pilze eignen sich für den Abbau von PAK's, PCB's und Pentachlorphenol.

AOX

Der Abbau von chlorierten KW kann über zahlreiche Abbauege, wie reduktive, hydrolytische und oxidative Dehalogenierung ablaufen. Ein Beispiel für die biologische Umsetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen ist der Abbau von Tetrachlorethen (PCE) zu Trichlorethen (TCE), welcher unter anaeroben Bedingungen abläuft [FOGEL 1985]. Der weitere Chlorethenabbau ab dem Trichlorethen ist sowohl anaerob als auch aerob möglich. Der Abbau erfordert aber die Zugabe von Kosubstraten (Methan, Methanol, Formaldehyd), als natürliche Substrate für die Mikroorganismen, welche die Schadstoffe dann in einer Nebenreaktion abbauen [RAPHAEL 1996].

Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe können sowohl aerob, als auch anaerob abgebaut werden. Viele Substanzen werden anaerob durch reduktive Dehalogenierung gut abgebaut, allerdings ist hierzu ein geeigneter Elektronendonator nötig.

Der Abbau von aromatischen Halogenverbindungen ist ebenfalls anaerob und aerob möglich. Im Aeroben ist jedoch die Zusammensetzung der Mikrobiologie sehr wichtig und höher halogenierte Stoffe werden schlechter abgebaut. Beim anaeroben Abbau, wiederum durch reduktive Dehalogenierung, sind die Aussichten für eine Dehalogenierung besser als durch aeroben Ab-

bau. Es werden Substanzen abgebaut, welche im Aeroben nicht erfasst werden. Gute Ergebnisse liefern methanogene Metabolismen mit Fettsäuren als Elektronendonatoren. Eine universelle Anwendung ist aber weder für aeroben noch anaeroben Abbau möglich.

Insgesamt müssen die halogenierten Kohlenwasserstoffe aufgrund der notwendigen vielseitigen Randbedingungen aber als schwerer biologisch abbaubar eingestuft werden. Anaerobe Abbauewege scheinen gegenüber aeroben im Vorteil zu sein oder stellen zumindest oft den initialisierenden Schritt für den Abbau dar.

MKW

MKW sind gut biologisch abbaubar. Je länger und komplexer die Verbindungen jedoch sind und je mehr ungesättigte Anteile sie enthalten, desto schwieriger ist der biologische Abbau [RAPHAEL 1996]. Etwa 20% aller Bodenorganismen sind fähig, Kohlenwasserstoffe abzubauen [BRITTON 1984]. Normalerweise sind demnach ausreichend Mikroorganismen für den Abbau vorhanden. Optimale Randbedingungen sind Wassergehalte im Boden von über 50% und ein pH-Wert < 8,5. Außerhalb dieser Bedingungen werden Abbauprozesse gehemmt. Außerdem sollte der Abbau als aerober Prozess geführt werden [COOKSON 1995].

PAK

Biologische Abbaubarkeit von PAK's wurde nachgewiesen. Sie ist abhängig von der Anzahl aromatischer Ringe und der Bioverfügbarkeit im Boden sowie der Wasserlöslichkeit der Substanzen. Je löslicher die Verbindungen, desto schneller werden sie abgebaut, andererseits werden sorbierte PAK wesentlich langsamer abgebaut.

PAK mit zwei bis drei Ringen werden schneller abgebaut als PAK mit vier oder mehr Ringen. Dies ist dadurch zu begründen, dass die einzelnen Molekülringe von Mikroorganismen nacheinander abgebaut werden. Von Vorteil für den Abbau sind mikrobiologische Synergieeffekte und Diversität. Positiv können sich speziell für den Standort adaptierte Mikroorganismen auswirken [COOKSON 1996, RAPHAEL 1995]. Der Abbau kann sowohl aerob als auch anaerob geschehen, wobei wenig über den anaeroben Abbau bekannt ist (zu erwähnen ist eine Studie von CHANG [2002], welche sich ausschließlich mit diesem beschäftigt). Vier ausgewählte PAK, alles Drei- und Vierringsysteme, siehe Abbildung 3.6, werden aufgrund ihres verstärkten Vorkommens im Sediment des Hafensobjekts in dieser Arbeit genauer betrachtet.

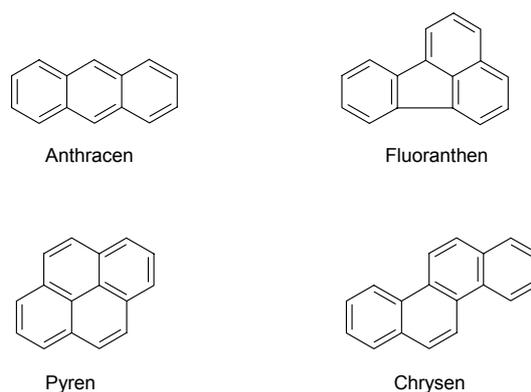


Abbildung 3.6: Strukturformeln der näher betrachteten PAK

Die bisherige Zusammenfassung stellt stark vereinfacht einige wichtige Gesichtspunkte des Abbaus der organischen Schadstoffe dar. Ein Überblick über das biologische Abbaupotenzial einzelner Stoffgruppen ist in Tabelle 3.5 dargestellt. Für eine genauere Betrachtung sei auf folgende Literatur verwiesen, AOX [COOKSON 1995], MKW [BRITTON 1984] und PAK [CERNIGLIA 1991, GIBSON 1984].

Tabelle 3.5: Abbau von Umweltschadstoffen [ANONYM 1988]

Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX, Phenol)	leicht biologisch abbaubar
Alizyklische Kohlenwasserstoffe, Alkane, PAK bestimmte chlorierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzoate, Chlorphenole, u.a)	↓
andere chlorierte Kohlenwasserstoffe, Nitrophenole, PCB	schwer biologisch abbaubar
Metalle	↓
	kein biologischer Abbau

TBT

Zum biologischen Abbau von Tributylzinnchlorid gibt es einige Beispieluntersuchungen. Mikroorganismen sind häufig am Abbau von Organozinnverbindungen beteiligt und der biologische Abbau scheint einer der Hauptabbauwege zu sein [BERGMANN 2000, GADD 2000]. Dieser findet in Bakterien, Algen und Pilzen statt [GADD 1993], wobei der aerobe Abbau dabei wesentlich schneller abläuft, als der anaerobe [BERGMANN 2000]. Der Abbau erfolgt über eine sequentielle Abspaltung der organischen Gruppen vom zentralen Zinnatom. Dies bedeutet gleichzeitig eine Verminderung der Toxizität [COONEY 1995, THAYER 1984]. Generell werden trisubstituierte Verbindungen als die toxischsten angesehen, tetrasubstituierte sind nicht toxisch und werden erst umweltrelevant, sobald sie zu trisubstituierten Verbindungen abgebaut werden [COONEY 1989]. Obwohl mono- und disubstituierte Verbindungen im allgemeinen als wesentlich weniger toxisch gelten, wirken monosubstituierte Verbindungen auf manche Mikroorganismen toxischer als trisubstituierte.

Schwermetalle

Der biologische Abbau von Schwermetallen ist nicht möglich.

3.5.3 Anwendungen biologischer Prozesse in der Bodensanierung

Biologische Abbauprozesse (in situ Bioremediation) finden in der Bodensanierung zwei Arten der Anwendung, einerseits in der Nutzung des intrinsischen Abbaupotenzials für die vorhandenen Schadstoffe durch die autochthone Biozönose (Natural Attenuation oder Intrinsic Bioattenuation) und andererseits durch meist physikalisch-biologisch unterstützte, verbesserte Abbauprozesse (Enhanced in situ Bioremediation). Erstere Maßnahme erfordert ein umsichtiges Monitoring des Schadstoffherdes, um die Abbauprozesse und die Schadstoffausbreitung zu

kontrollieren. Vorteil ist hier, dass keine weiteren Maßnahmen nötig sind, da der Schadstoffherd alleine durch die natürlichen biologischen Vorgänge begrenzt wird und somit Kosten für technische Einrichtungen gespart werden. Allerdings kann ein oft umfangreiches Monitoring sowie die Dauer der Maßnahme die Kosteneffizienz dieser Technik wieder senken. Die zweite Maßnahme, die Anregung und Verbesserung der biologischen Prozesse, geschieht entweder durch Einbringen von Sauerstoff (Air Sparging, Bioventing, Einbringen von sauerstoffreichem Wasser) oder durch Veränderung der Umgebungsbedingungen (Schaffung anaerober Bedingungen für Dehalogenierung, Einbringen von Kometaboliten zur Enzymproduktion für den Schadstoffabbau). Eine weitere Möglichkeit, Sauerstoff in den Untergrund einzubringen, ist die Zugabe von Nitrat- oder Wasserstoffperoxidlösungen. Letztere soll im folgenden Kapitel genauer diskutiert werden.

In situ Air Sparging ist eine seit Mitte der achtziger Jahre angewendete Boden- und Grundwasseranierungstechnik. Sie kann definiert werden als die Injektion komprimierter Luft unter kontrolliertem Druck und Volumen in wassergesättigten Bodenzonen [SUTHERSAN 1996]. Ihr Leistungsvermögen für subaquatische belastete Sedimente soll innerhalb dieser Arbeit untersucht werden. Folgende Prozesse treten bei der Anwendung von in situ Air Sparging auf: *in situ Strippen* von leichtflüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC, Volatile Organic Carbon), *Verdunstung* von eingeschlossenen und sorbierten Schadstoffen aus Bereichen unterhalb des Wasserspiegels und im Kapillarsaum (nur in Böden) und *aerober biologischer Abbau* von gelösten und sorbierten Schadstoffen durch die Sauerstoffzufuhr [SUTHERSAN 1996].

Das Strippen kann dabei, in Abhängigkeit von den Schadstoffen und deren stoffspezifischen Henry Konstanten, der dominante Mechanismus sein. Leicht strippbare Substanzen sind zum Beispiel BTEX und Tetrachlorethen. Aus diesem Grund wird in situ Air Sparging in der Boden-anierung häufig kombiniert mit einer Bodenluftabsaugung angewendet (Soil Vapor Extraction, SVE). Verdunstung findet in Luftkanälen statt, welche sich durch das Einblasen bilden, dort werden die sorbierten Stoffe nicht in Wasser gelöst, sondern direkt vom Luftstrom mitgenommen. Durch den Eintrag von Sauerstoff wird schließlich der biologische Abbau stimuliert. Die Konzentration von gelöstem Sauerstoff im Grundwasser kann von 0,5 (kontaminierte Zonen) bis 4 mg/L (nicht kontaminierte Zonen) auf 6 bis 10 mg/L erhöht werden. Somit kann die Sauerstofflimitierung aufgehoben werden. Aerobe Prozesse werden verwendet, um Alkylbenzole, PAK, heterozyklische organische Substanzen und chlorierte Substanzen mit geringem Chlorsubstitutionsgrad zu verringern [THOMAS 1989]. In Tabelle 3.6 sind einige Beispiele für die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Anwendung des Air Spargings in der Bodensanierung zusammengestellt.

Tabelle 3.6: Wahrscheinlichkeiten für eine erfolgreiche in situ Air Sparging Anwendung in Böden für einige Beispielschadstoffe [SUTHERSAN 1996]

Schadstoff	Stripparkeit	Verdunstung	aerober biologischer Abbau
BTEX	hoch	hoch	hoch
Tetra-, Trichlorethen	hoch	hoch	sehr niedrig
Benzinkomponenten	hoch	hoch	hoch
Dieselskomponenten	niedrig	sehr niedrig	mittel

Wichtig für die Anwendung dieser Technik unter Wasser und in feinkörnigen Sedimenten ist die Erkenntnis, dass Air Sparging auch in Böden mit geringer Permeabilität erfolgreich eingesetzt wurde [AELION 1995, BASS 2000]. Außerdem sei an dieser Stelle auf Erfahrungen mit dem Umgang dieser und anderen Bodensanierungstechniken verwiesen, welche auf reelle Chancen einer Umsetzung unter Wasser hinweisen [AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1990, THOMAS 2000(1&2),

2001]. Eine Anwendung einer in situ Belüftung unter Wasser ist bisher nur in Einzelfällen für eutrophierte Seen und Teiche durchgeführt worden [EFFENBERGER 1994, EPHAN 1994]. Dabei konnte während der Belüftung die Schlammschicht durch biologischen Abbau um 50% verringert und die Wasserqualität nachhaltig verbessert werden.

3.5.4 Abiotischer Schadstoffabbau

Abiotische Prozesse können oftmals den Abbau von resistenten Schadstoffen einleiten, welche sonst durch biotische Prozesse alleine nicht abgebaut würden [SCHWARZENBACH 1993]. Eine vollständige Mineralisierung durch abiotische Prozesse findet zwar nicht statt, aber gemeinsam mit biotischen Prozessen sind sie wichtig für den Abbau und die Mineralisierung von Schadstoffen [WATTS 1997(2)]. Die biotischen Prozesse bilden dabei die wichtigste Grundlage für den Abbau von organischen Substanzen. Die stattfindenden abiotischen Prozesse sind die Hydrolyse, Redoxreaktionen und die Photolyse [WATTS 1997(2)]. Viele dieser Prozesse sind den biologischen sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass biologische Prozesse von Enzymen katalysiert werden. Ein Teil dieser Prozesse abiotischen läuft als natürlicher Prozess in Böden oder im Grundwasser ab (Hydrolyse, Redoxreaktionen), eine größere Bedeutung erlangen sie allerdings durch ihre Anwendung in sogenannten Advanced Oxidation Processes (AOP). Diese bilden eine Ausnahme in dieser generellen Betrachtung, da sie zur vollständigen Mineralisierung von organischen Schadstoffen führen können [LEUNG 1992, WATTS 1990].

Die wichtigsten unter einer Vielzahl von Faktoren sowohl für biotische als auch für abiotische Abbauprozesse sind die chemische Struktur des abzubauenen Stoffs, die Verfügbarkeit des Stoffs und die Verfügbarkeit eines abbauenden Reagenzes. Die Sanierung von Altlasten mit organischen Schadstoffen durch biologische Prozesse wird oft durch die Persistenz vieler anthropogener Stoffe gehemmt und erschwert oder ist gar nicht möglich. Der gezielte Einsatz von Oxidationsmitteln in innovativen Sanierungssystemen kann helfen diese in biologisch abbaubare Stoffe zu überführen und/oder diese Stoffe direkt zu mineralisieren.

3.6 Einsatz von Oxidationsmitteln zur Eliminierung von Schadstoffen

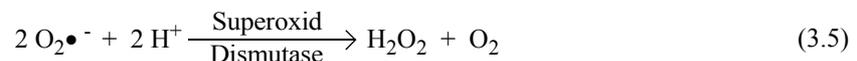
Der Einsatz von Oxidationsmitteln findet inzwischen zum Teil eine weite Verbreitung in der Sanierung von Altlastenstandorten (z.B. in den USA), stößt andererseits aber auch auf gesetzliche Restriktionen (z.B. in Deutschland). Durch den Oxidationsmitteleinsatz können Sanierungszeiträume stark verkürzt werden, da chemische Prozesse gegenüber biologischen Abbauprozessen sehr schnell ablaufen. Der Zeitersparnis bei einer Sanierungsmaßnahme steht dabei ein eventueller Kostenmehraufwand für Installation und Chemikalienbedarf gegenüber. Die chemische Oxidation führt im Idealfall zu einer kompletten Mineralisierung der betreffenden Schadstoffe zu Wasser und CO₂, sowie anorganischen Stoffen (z.B. Chlorid).

In Frage kommende Oxidationsmittel sind zum Beispiel Sauerstoffträger wie Ozon, Chlordioxid, Wasserstoffperoxid, aber auch Kaliumpermanganat und Peroxodisulfat.

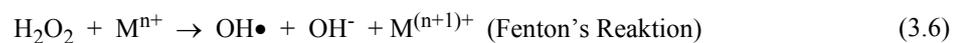
Aus diesen in Frage kommenden Oxidationsmitteln wurde für diese Arbeit Wasserstoffperoxid ausgewählt, auf welches in den folgenden Abschnitten ausführlich eingegangen werden soll. Die anderen Oxidationsmittel werden nur am Rande erläutert.

3.6.1 Advanced Oxidation Processes (AOP) und In Situ Chemical Oxidation (ISCO)

Persistente Schadstoffe umwandeln und/oder zerstören zu können ist die wichtigste Eigenschaft der AOP's. Sie sind von allen abiotischen Umwandlungs- und Abbauprozessen die am meisten in technischen Umsetzungen angewandten Prozesse [WATTS 1997(2)]. Zu den verwendeten Reagenzien gehören Ozon, UV-Licht und Ozon, Wasserstoffperoxid und Ozon, UV-Licht und Wasserstoffperoxid, Fenton's Reagenz (Wasserstoffperoxid und Katalysatoren) und Photokatalysen mit Titandioxid. Die reagierende Spezies bei den AOP's ist für gewöhnlich das Hydroxylradikal [OH•]. Hydroxylradikale sind auch in der Umwelt in geringen Konzentrationen in Oberflächenwässern und in der Atmosphäre zu finden [MILL 1980]. Sie werden durch verschiedene Mechanismen gebildet. Der wichtigste natürliche Mechanismus ist die Reduktion von Sauerstoff zu einem Superoxidradikal und die anschließende Disproportionierung über das Enzym Superoxid Dismutase zu Wasserstoffperoxid.



Dieses wird durch Katalysatoren, z.B. Metallionen (M^{n+} reduzierte Metallform, $\text{M}^{(n+1)+}$ oxidierte Metallform), unter anschließender Bildung von Hydroxylradikalen zerlegt.



Die Fenton's Reaktion und fentonartige Reaktionen spielen bei der Anwendung von AOP's eine große Rolle. Diese natürlich ablaufenden Prozesse werden dabei auf eine Sanierungsmaßnahme übertragen. In der Praxis werden Wasserstoffperoxidlösung und zumeist eine Fe(II)-Lösung gemeinsam zu der zu behandelnden wässrigen Lösung gegeben oder in den Boden initiiert. Hydroxylradikale sind instabil, stark oxidierend und reagieren mit sehr hohen Geschwindigkeiten von 10^5 bis $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit organischen Substanzen [BUXTON 1988, HAAG 1992]. Sie reagieren aber genauso mit anorganischen Wasser- und Bodenbestandteilen. In Anwesenheit von organischen Verbindungen reagieren sie mit elektronenreichen Bereichen von Molekülen, z.B. Doppelbindungen, oder erreichen Stabilität durch die Abspaltung von Wasserstoffatomen aus den Molekülen der Stoffe mit denen sie reagieren [WATTS 1997(2)]. Ob ein organischer Stoff mit dem Hydroxylradikal reagiert oder nicht, hängt also von seiner Struktur ab. So reagieren aromatische Verbindungen und Alkene schnell mit den Radikalen, andere Verbindungen wiederum reagieren gar nicht. Die Reaktionskonstanten (2. Ordnung) $k_{\text{OH}\bullet}$ von organischen Stoffen mit dem Hydroxylradikal in wässrigen Lösungen können Aufschluss darüber geben, ob ein Stoff mit den Radikalen reagiert oder nicht [WATTS 1997(2)]. Liegt die $k_{\text{OH}\bullet}$ für einen Stoff unter $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, so vermindern Konkurrenzreaktionen die Reaktion des Stoffes mit den Radikalen, da es in dem Bereich von 10^6 bis $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu radikalabfangenden Reaktionen kommt. Ein Beispiel ist die Reaktion mit dem Superoxidradikal (3.7), wodurch die Reaktionen mit organischen Stoffen verringert werden [WATTS 1997(2)].



Liegt die $k_{\text{OH}\bullet}$ für einen Stoff über $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, so überwiegen die Reaktionen mit den organi-

schen Stoffen. Die maximale Reaktionsrate $k_{\text{OH}\cdot} = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wird durch die Diffusionsrate der Hydroxylradikale im Wasser vorgegeben [WATTS 1997(2)]. In Tabelle 3.7 sind ausgewählte Reaktionskonstanten für organische Substanzen mit Hydroxylradikalen aufgelistet. Reaktionen mit Alkanen finden mit einer $k_{\text{OH}\cdot} = 10^7 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mit Alkenen und Aromaten mit einer $k_{\text{OH}\cdot} = 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ statt [LINDSEY 2000].

Tabelle 3.7: Reaktionskonstanten organischer Substanzen 2. Ordnung mit Hydroxylradikalen [HAAG 1992, WATTS 1997(2) & WATTS 2000]

Schadstoff	$k_{\text{OH}\cdot} (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Schadstoff	$k_{\text{OH}\cdot} (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$
BTEX	$3,0 - 7,8 \times 10^9$	TCE, PCP	4×10^9
PAK	$\approx 1 \times 10^{10}$	Dekan	4×10^9
PCB	$5 - 6 \times 10^9$	Dodekan	$4,7 \times 10^9$
PCE	$2,8 \times 10^9$		

Anwendung fanden AOP bisher vor allem bei der Behandlung von wässrigen Lösungen. Eine Weiterentwicklung dieser Prozesse stellen ex situ oder in situ Anwendungen für Böden dar, wie zum Beispiel In Situ Chemical Oxidation (ISCO) Anwendungen. ISCO wird vor allem in den USA von vielen Sanierungsfirmen erfolgreich betrieben [GEOCLEANSE 2004, ISOTEC 2004]. In den Bereich der ISCO fällt auch ein Teil der für das Hafensediment entwickelten Sanierungsmethode. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid und Katalysatoren um fentonartige Reaktionen hervorzurufen, ist die am weitesten verbreitete Anwendung von ISCO Prozessen [WATTS 1999(2)].

3.6.2 Einsatz und Wirkung von H_2O_2 und Fenton's Reagenz

Sauerstoff ist bei biologischen Sanierungsprozessen der meist verwendete Elektronenakzeptor und dient zur Anregung von aeroben mikrobiologischen Prozessen. Allerdings ist die Wasserlöslichkeit von Sauerstoff physikalisch auf zum Beispiel 10 mg/L bei Normaldruck und 10 °C beschränkt. Wasserstoffperoxid ist um mehr als sieben Größenordnungen besser löslich und hat so über seine Abbauewege (Gleichungen 3.8, 3.9) ein größeres Potenzial, weitere Bodenbereiche ausgehend von der Eingabestelle mit Sauerstoff zu versorgen [PARDIECK 1992]. Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid kann der Gehalt an gelöstem Sauerstoff im Wasser auf 40 bis zu 250 mg/L erhöht werden [HINCHEE 1988]. Somit ist es möglich, nachhaltig aerobe Bedingungen zu schaffen und die für die Schadstoffoxidation notwendige Sauerstoffmenge schneller in den Untergrund einzubringen. Dadurch ist Sauerstoff nicht mehr der limitierende Faktor für den Schadstoffabbau, sondern die Geschwindigkeit der mikrobiologischen Sauerstoffumsetzung. Die Entstehung von Sauerstoff aus Wasserstoffperoxid wird bei neutralem pH-Wert durch Fe(III) und dem Enzym Katalase katalysiert.



Unter in situ Bedingungen konnte eine Wasserstoffperoxidabbaurate von 0,1 - 0,01 min^{-1} gemessen werden, dem gegenüber steht eine geschätzte Nutzung des entstehenden Sauerstoffs von

$0,001 - 0,0001 \text{ min}^{-1}$ [HINCHEE 1988]. Im Idealfall werden 13% genutzt [HINCHEE 1988]. Eine Feldstudie des AMERICAN PETROLEUM INSTITUTS [1987] beschreibt den erfolgreichen Einsatz von Wasserstoffperoxid, um den aeroben biologischen Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen zu verbessern. Dabei wurden ca. 60 bis 70% der MKW-Belastung in einer Zeitspanne von einem halben Jahr bei einem Verbrauch von 1,2 bis 2,2 kg Wasserstoffperoxid pro kg Kohlenwasserstoff abgebaut. HINCHEE [1988] hingegen zweifelt den Nutzen des Peroxideinsatzes aufgrund der beschriebenen Umsatzraten stark an.

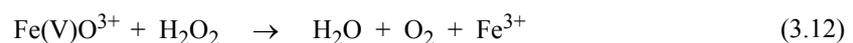
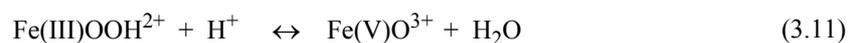
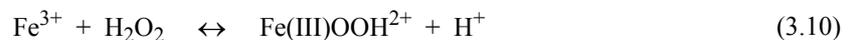
Die zweite Wirkungsweise von Wasserstoffperoxid beruht auf der bereits beschriebenen Bildung von Hydroxylradikalen durch Katalyse. Hydroxylradikale sind in der Lage, zum Beispiel Per-, Trichlorethen, aromatische Verbindungen und halogenierte Alkene abzubauen [WALLING 1975].

3.6.2.1 Reaktionsmechanismen und Katalyse

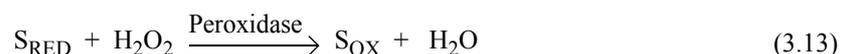
Über die Reaktionen von Wasserstoffperoxid und dessen Abbau in Böden gibt es umfassende Forschungsarbeiten, die sich mit den Abbauwegen und Einflussparametern beschäftigen. PETIGARA [2002] beschreibt vier mögliche Abbauwege:

(A) *Oxidation*, (B) *Peroxidase-Typ*, (C) *Katalase-Typ* und (D) *Haber-Weiss-Typ*.

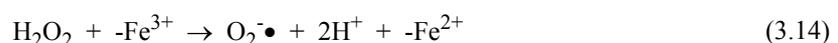
Unter (A) versteht man die stöchiometrische Oxidation von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff, wobei keine Hydroxylradikale gebildet werden. Eine mögliche Reaktion stellt der Kremerstein-Mechanismus dar, bei dem Fe(III) als Katalysator für die Oxidation von Peroxid wirkt, Gleichung (3.10 - 3.12).

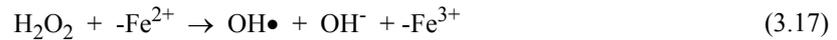
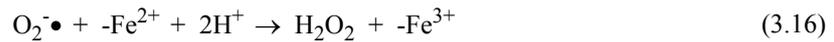


Der Katalase Typ (C) produziert, wie in Gleichung (3.8) bereits dargestellt, Wasser und Sauerstoff, ebenfalls ohne Radikalbildung. Durch den Peroxidase Typ (B) entsteht oxidiertes Substrat S und Wasser. Dieser Mechanismus ist in wässrigen Systemen zu 30 - 70% für den Wasserstoffperoxidabbau verantwortlich. Sauerstoff und Radikale werden nicht gebildet, Gleichung (3.13).

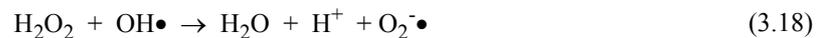


Der vierte Abbauweg, der Haber-Weiss Mechanismus, lässt sich durch die folgenden Gleichungen beschreiben (3.14 - 3.17).





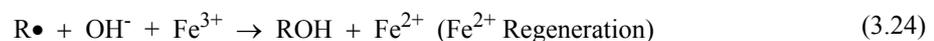
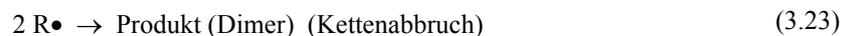
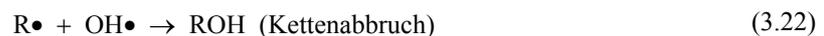
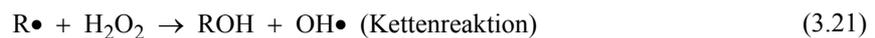
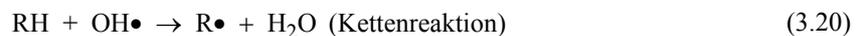
Bei diesem Mechanismus entstehen neben Sauerstoff auch die wichtigen Hydroxylradikale. Reaktion (3.14) wird als Haber-Weiss Reaktion bezeichnet. In Reaktion (3.17) findet sich auch die Fenton Reaktion wieder, als Katalysator dient hier -Fe^{2+} als Ligand an einer Oxidoberfläche. KITAJIMA [1978] erbrachte den Nachweis für die Beteiligung des Superoxidradikals sowohl bei Reaktionen, welche durch gelöstes Eisen, als auch durch Eisenoxide katalysiert wurden. Folgereaktionen dieses Mechanismus sind zum Beispiel die Reaktionen der gebildeten Radikale (Superoxidradikal, Hydroxylradikal) mit Wasserstoffperoxid (3.18) oder die Reaktion untereinander (3.7).



Hierbei geht die wichtige Hydroxylradikalspezies verloren und Sauerstoff oder weniger reaktive Radikale entstehen. Anstelle des Superoxidradikals formuliert CHEN [2001] in der vorangegangenen Reaktion die Bildung eines Hydroperoxyradikals HO_2^{\cdot} und Wasser. Das Hydroperoxyradikal wird in Anwesenheit von H^+ gebildet (3.19).



Die entscheidende Reaktion für den Schadstoffabbau ist die Bildung der Hydroxylradikale. Die gebildeten Radikale können wie folgt mit organischer Substanz reagieren und eine Kettenreaktion beginnen. Die Reaktionen (3.20) bis (3.25) stellen die möglichen Kettenreaktionen und Abbruchreaktionen dar [WALLING, WATTS 1991].



Der Anteil der Radikalbildung bei der Dekomposition von Wasserstoffperoxid ist also entscheidend für eine erfolgreiche Anwendung von AOP bei einer Altlastensanierung.

3.6.2.2 Einflussfaktoren für die Radikalbildung beim Einsatz von H_2O_2 in Böden

Die Bildung von Radikalen wird über den Anteil des Haber-Weiss Mechanismus bei der Dekomposition von Wasserstoffperoxid bestimmt. Die optimalen Bedingungen hierfür werden von den Bodeneigenschaften, Eigenschaften der Bodenlösung und der Konzentration der Wasserstoffperoxidlösung beeinflusst.

Aus Reaktion (3.17) wird ersichtlich, dass für die Radikalbildung in der Bodenlösung Fe(II) notwendig ist. Die Reaktion mit Eisen (III) und dem Enzym Katalase führt zur Bildung von Sauerstoff. Mehrere Forschungsarbeiten untersuchen das Potenzial der Feststoffphase, z.B. von Eisenoxiden, den Abbau von Wasserstoffperoxid und die Bildung von Radikalen zu katalysieren. Die Bildung von Radikalen durch einen von Goethit katalysierten Abbau konnte bei unterschiedlichen pH-Werten in Raten von $1,8 \times 10^{-8}$ bis $2,9 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ nachgewiesen werden [WATTS 1999(2)]. Ebenso konnte der Schadstoffabbau und rückschließend hieraus die Bildung von Radikalen in Anwesenheit von Hämatit, Ferrihydrit, Magnetit und amorphem Eisenhydroxid nachgewiesen werden [KWAN 2002, MILLER 1995, TYRE 1991, WANG 1993]. Ob die Oxidation der Schadstoffe in Lösung oder an den Oberflächen der Eisenoxide stattfindet, wird in vielen Studien diskutiert [LIN 1998, MILLER 1999] konnte aber bisher nicht abschließend geklärt werden. WATTS [1996 & 1997(1)] nimmt an, dass ein Teil der Schadstoffe in der sorbierten Phase oxidiert wird, andere Teile aber erst desorbiert werden, um dann in der gelösten Form oxidiert zu werden. Auch Fe(III) kann den Schadstoffabbau und die Bildung von Radikalen unter bestimmten Bedingungen initiieren und eine Kettenreaktion hervorrufen, siehe Abbildung 3.7 [KWAN 2002].

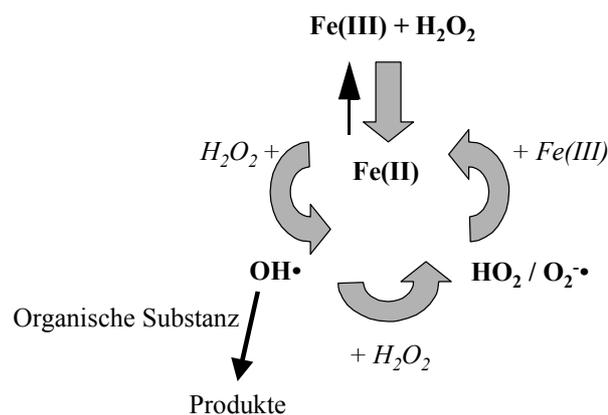


Abbildung 3.7: Schema der Fe(III) initiierten fentonartigen Kettenreaktion [verändert nach KWAN 2002]

Allerdings spielt besonders bei diesem Mechanismus und auch für den Abbau von Schadstoffen der pH-Wert eine übergeordnete Rolle. Idealerweise liegt der pH-Wert für die Kettenreaktion und den Abbau von Schadstoffen bei 2 - 3 [MILLER 1995, WATTS 1990 & 1991, TYRE 1991]. Niedrige pH-Werte stabilisieren Wasserstoffperoxid und verbessern die Radikalbildung [BACIOCCHI 2002, WATTS 1991]. Bei neutralen pH-Werten ist die Bildung von Sauerstoff bevorzugt. Allerdings konnte WATTS [1999] in einer neueren Studie beweisen, dass bei Goethit-katalysierten Reaktionen die Hydroxylradikalbildungsrate bei neutralem pH-Wert höher lag als bei saurem pH-Wert. YEY [2002] zeigte die Oxidation von Chlorphenol in einem neutralen Boden, also ohne Einstellung eines sauren pH-Wertes.

Phosphat wirkt ebenfalls stabilisierend auf Wasserstoffperoxidlösungen, vermindert aber die Radikalbildung [MILLER 1995, WANG 1993, WATTS 1996]. Hohe Karbonatgehalte im Boden verringern die Abbauraten von Wasserstoffperoxid [WANG 1993, WATTS 1999]. BACIOCCHI [2002] gelang es, die Lebensdauer von Phosphat-stabilisiertem, nicht stabilisiertem, sowie pH-Wert-stabilisiertem Wasserstoffperoxid mit der Effektivität des Schadstoffabbaus zu korrelieren. Je länger die Lebensdauer von Wasserstoffperoxid war, desto effektiver war der Schadstoffabbau

(3-Chlorphenol). Es wird also deutlich, dass eine längere Lebensdauer von Wasserstoffperoxid zu einem effektiveren Schadstoffabbau beiträgt. Da sich für Anwendungen in Böden die Einstellung eines sauren pH-Wertes als schwierig und ökologisch ungünstig erweist, ist die Erkenntnis wichtig, dass fentonartige Reaktionen und die Radikalbildung auch bei neutralem pH-Wert stattfinden und, dass es Möglichkeiten gibt, die Lebensdauer von Wasserstoffperoxid zu verlängern.

Neben gelöstem Eisen und Eisenoxiden können auch gelöstes Mangan und Manganoxide den Abbau von Wasserstoffperoxid katalysieren [CHEN 2001, COLODETTE 1988, MILLER 1995, PETIGARA 2002]. Es gilt: Der Abbau von Wasserstoffperoxid wird durch die Konzentration der Katalysatoren beeinflusst. Je höher deren Konzentration, desto schneller erfolgt für gewöhnlich der Abbau [WATTS 1990].

Als letzter Einflussfaktor soll der Gehalt an organischer Substanz (TOC) betrachtet werden. PETIGARA [2002] stellte fest, dass Wasserstoffperoxid in Böden mit hohem TOC schnell abgebaut wird. Der Abbau geschieht dabei überwiegend zu Sauerstoff, es entstehen nur etwa 10% Radikale aus Wasserstoffperoxid. Erst bei sehr geringen Wasserstoffperoxidkonzentrationen nach Abreaktion des überwiegenden Teils des zugegebenen Wasserstoffperoxids nimmt die Radikalbildung zu. Für Böden mit geringem Gehalt an organischer Substanz konnte eine stärkere Oxidation von Bodenbestandteilen und weniger Sauerstoffbildung festgestellt werden. Der Anteil, der durch den Haber-Weiss-Mechanismus gebildeten Radikale lag bei 15 bis 30% des abgebauten Wasserstoffperoxids. Hinzu kommt, dass je höher der Gehalt an TOC, oder allgemein der Anteil an oxidierbaren Matrixspezies ist, desto häufiger sind Konkurrenzreaktionen und desto weniger Radikale reagieren mit den eigentlichen Schadstoffen [LINDSEY 2000]. Die Rolle der Huminstoffe wurde von VOELKER [1996] eingehend untersucht. Fulvosäuren können Eisen komplexieren und so die Katalyse beeinflussen oder mit Radikalen reagieren.

3.6.2.3 Schadstoffabbau durch Wasserstoffperoxid

Untersuchungen zum Schadstoffabbau durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid lassen sich in zwei Kategorien unterteilen. Auf der einen Seite steht das Ziel einer Voroxidation von Schadstoffen, um diese besser biologisch abbaubar zu machen, auf der anderen Seite die komplette Mineralisierung von Schadstoffen durch den Einsatz des Oxidationsmittels.

Voroxidation

Eine Voroxidation kann gegenüber einer vollständigen Oxidation wesentlich ökonomischer sein, wenn am Ende der Maßnahme biologisch besser abbaubare Substanzen stehen, da hier der Einsatz an Oxidationsmittel wesentlich geringer ist. Die meisten wissenschaftlichen Arbeiten befassen sich mit dem Einsatz von Oxidationsmitteln zur Voroxidation in Abwässern oder Schlämmen [BOWERS 1989, 1991, CARBERRY, LEE]. BOWERS [1989, 1991] stellte fest, dass bei der Anwendung von Wasserstoffperoxid schwer biologisch abbaubare Stoffe, Dichlorphenol und 15 aromatische Verbindungen (darunter Naphthalin), in biologisch abbaubare und weniger toxische Stoffe umgewandelt wurden. Allerdings entstanden bei drei Substanzen (Resorcinol, Vanillin und Salicylsäure) sowie bei Dichlorphenol auch stärker toxische Zwischenprodukte. Die biologische Abbaubarkeit der Oxidationsprodukte war überwiegend besser, als die der Ausgangsprodukte. Im Vergleich zu anderen Oxidationsmitteln (Ozon und KMnO_4) reagierte Wasserstoffperoxid als einziges mit allen Testsubstanzen. CARBERRY [1991] (Trichlorethen TCE und Pentachlorphenol PCP) und LEE [1992] (PCP) zeigten ebenfalls, dass mit Wasserstoffperoxid behandelte resistente Substanzen besser biologisch abgebaut werden. Außerdem konnte das Aufbrechen von aromatischen Ringen und die Dehalogenierung der Substanzen nachgewiesen werden. Da sich der Oxidationsvorgang aufgrund der unspezifischen Reaktion der Hydroxytra-

dikale nicht steuern lässt, werden die Substanzen teilweise vollständig oxidiert. Nicht vollständig oxidierte Substanzen werden in einen höheren Oxidationsstatus überführt. Der Oxidationsstatus lässt sich wie folgt berechnen [STUMM 1996]:

$$OX = 4 \times (TOC - CSB) / (TOC) \quad (3.26)$$

FLATHMAN [1995] und RAVIKUMAR [1991] konnten die oben beschriebenen positiven Auswirkungen des Wasserstoffperoxideinsatzes für PCP und Ethylenglykol in Säulenversuchen mit Böden bestätigen. Auch hier konnte nach Überwinden eines ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Oxidationsschrittes, welcher alleine durch biologische Prozesse nicht möglich wäre, durch den Oxidationsmitteleinsatz eine bessere biologische Abbaubarkeit und eine geringere Toxizität erzielt werden. Der Abbau von PCP konnte von 25 - 33% ohne Behandlung auf 75% mit Wasserstoffperoxid- und auf 98% mit Fenton's Reagenz-Vorbehandlung gesteigert werden [RAVIKUMAR 1991]. Neben den positiven Auswirkungen, vor allem der Verringerung der Toxizität, muss beachtet werden, dass hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid für die Mikroorganismen schädlich sein können [CARBERRY 1991].

MTBE und ETBE (Methyl-, Ethyl- Tertiärbutylether) sind zwei weitere Substanzen, bei denen ein verbesserter biologischer Abbau nach vorhergehender Wasserstoffperoxidbehandlung aufgrund der Oxidation dieser Stoffe im Boden nachgewiesen werden konnte [YEH 1995]. Während ETBE auch ohne Behandlung biologisch abgebaut wurde, fand ein MTBE Abbau ohne Behandlung nicht statt.

Mineralisierung

Der Abbau von Schadstoffen und Schadstoffgruppen durch die Anwendung fentonartiger Oxidationsvorgänge in Böden wurde hinreichend untersucht. Der überwiegende Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit dem Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe oder von Mineralölkohlenwasserstoffen.

Studien zum Abbau von TCE zeigen das Potenzial der Fenton's Reaktion für die Eliminierung dieses Schadstoffs [CHEN 2001, HURST 1993, RAVIKUMAR 1992, TEEL 2001]. RAVIKUMAR [1992] zeigte dabei in Säulenexperimenten, dass der alleinige Einsatz von Wasserstoffperoxid TCE zwar abbaut, aber der Einsatz von Fenton's Reagenz die Effektivität steigert. Der Verbrauch pro mol abgebautem TCE sinkt dabei von 3,7 auf 2,1 mol Wasserstoffperoxid in einem schwach organisch belastetem Boden. Der Schadstoffabbau ist aber stark vom Gehalt an organischer Substanz abhängig. Untersuchungen an Böden mit unterschiedlichen Gehalten an organischer Substanz ergaben eine Verringerung des TCE-Abbaus von 70% in einem Boden mit 0,3% TOC auf nur 25% in einem Boden mit 1,2% TOC trotz eines tausendfachen stöchiometrischen Einsatzes von Wasserstoffperoxid [HURST 1993]. TEEL [2001] wies für den Abbau von TCE die pH-Wert-Abhängigkeit und die Abhängigkeit von der Art des Katalysators nach. Dabei stellte sich heraus, dass Systeme mit gelöstem Fe(II)-Katalysator bei pH 3 und hohem Abbau (91%) den ökonomischsten Wasserstoffperoxidverbrauch aufweisen (80 mol H₂O₂ / mol TCE). Systeme mit mineralischen Katalysatoren (Goethit) zeigen bei saurem pH-Wert (pH 2-3) ebenfalls hervorragende Abbaueigenschaften (99%), aber einen höheren Verbrauch an Oxidationsmittel (200 mol H₂O₂ / mol TCE). Den geringsten Abbau (22%) zeigte ein mineralisch katalysiertes System bei gleichem Wasserstoffperoxidbedarf und bei neutralem pH-Wert. Zusätzlich zu diesen Erkenntnissen beschreiben CHEN [2001] und HURST [1993] das Strippen des Schadstoffs aufgrund von Temperatur und Gasentwicklung während der Reaktion bei hohen Wasserstoffperoxidkonzentrationen. Deshalb und aufgrund des schnellen Abbaus von Wasserstoffperoxid sollten für eine in situ Anwendung ein enges Raster an Eingabestellen und niedrige Wasserstoffperoxidkonzentrationen bessere Ergebnisse liefern [CHEN 2001].

Auch für den Abbau von chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel

PCP, konnte festgestellt werden, dass Fenton's Reagenz effektiver wirkt als Wasserstoffperoxid alleine (4,3 mol statt 6,9 mol Verbrauch pro mol PCP) [RAVIKUMAR 1992]. Untersuchungen von WATTS [1993] mit Sand-Schadstoff-Modellen zeigen, dass gelöstes PCP bei einem Molverhältnis von 10:1 gut abgebaut wird. Liegt PCP aber, wie im Boden, sorbiert vor, verschlechtert sich der Abbau und Molverhältnisse von 1000:1 sind notwendig. Aggressive Oxidationsbedingungen ($c[\text{H}_2\text{O}_2] > 100 \text{ mM}$) können zum Beispiel für Hexachlorbenzol die Sorptionseigenschaften verändern und die Desorption sowie die Oxidation verbessern [WATTS 1994]. Dies hat aber ebenfalls einen großen Oxidationsmittelbedarf zur Folge.

Mineralkatalysierte Systeme (Goethit, Hämatit, Magnetit) ohne Zugabe von Eisen zeigten maximalen PCP Abbau und den geringsten Wasserstoffperoxidverbrauch [TYRE 1991, WATTS 1991]. Während die genannten Studien PCP-Abbau bei saurem pH-Wert untersuchten, konnte YEH [2002] den Abbau von Chlorphenolen nach Zugabe von Wasserstoffperoxid und Fe(II) auch bei neutralem pH-Wert nachweisen. Für den Abbau von PCP besteht ein analoger Zusammenhang bezüglich des TOC-Gehalts im Boden wie er für TCE vorgestellt wurde [TYRE 1991]. Eine einmalige Oxidationsmittelzugabe erwies sich nicht als vorteilhaft, deshalb empfiehlt WATTS [1993] eine regelmäßige Zugabe.

WATTS ET AL. [1996 & 2000] erbrachten den Nachweis für die Abbaubarkeit von Mineralölkohlenwasserstoffen durch Wasserstoffperoxid in Böden. Für den Abbau der MKW ist eine mineralisch katalysierte Oxidation am effektivsten [KONG 1998]. Der Abbau geht mit gelöstem Eisen zwar schneller von statten, doch das gleiche Abbauergebnis ist mit mineralischen Katalysatoren ökonomischer zu erreichen (150 mg statt 330 mg H_2O_2 / mg Schadstoff). Die Oxidation von MKW in der sorbierten Phase ist aufgrund des stark hydrophoben Charakters sehr wichtig und wurde bei Oxidationsbedingungen von $c[\text{H}_2\text{O}_2] > 10 \text{ mM}$ nachgewiesen [WATTS 1996 & 1999(1)]. In einem Vergleich des Abbaus von BTX-Aromaten und drei n-Alkanen stellte [WATTS 2000] fest, dass die BTX-Aromaten bevorzugt abgebaut werden (99% gegenüber 20 - 86% bei Alkanen im sauren Milieu). Der Abbau findet sowohl im sauren (bei pH 3), als auch im neutralen Milieu statt, wobei bei neutralem pH-Wert der Abbau der n-Alkane stark abnimmt (1 - 31%). Als einen großen Vorteil einer Anwendung von fentonartigen Oxidationen für die Sanierung von MKW belasteten Standorten gegenüber dem biologischen Abbau lässt sich die enorme Zeitersparnis (Abbau innerhalb von Stunden oder Tagen gegenüber Monaten oder Jahren) hervorheben [WATTS 2000].

Die letzte zu erwähnende Stoffgruppe bezüglich des Abbaus durch Wasserstoffperoxid ist die der PAK's. Fenton's Reagenz war in der Lage mehr als 80% der 2- und 3-Ringsysteme, sowie 20 - 40% der 4- und 5-Ringsysteme in einem belasteten Boden in Suspensionsversuchen zu zerstören [NAM 2001]. Ziel der Studie von NAM [2001] war die Umsetzung einer kombinierten Behandlung mit Oxidationsmittel und einem angereicherten autochthonen Bakterienkonsortium. Das Bakterienkonsortium selbst war in der Lage, in etwa die selben Mengen an PAK's zu entfernen wie das Fenton Reagenz. Die größte Problematik für eine kombinierte Anwendung entsteht durch den optimalen pH-Wert für die Fenton Anwendung bei pH 2-3. Dieses Problem wurde von Nam durch eine Komplexierung der Eisenionen gelöst. Bei neutralem pH-Wert erzielte die kombinierte Anwendung 98% Reduzierung der 2- und 3-Ringsysteme und 70 - 85% Reduzierung der 4- und 5- Ringsysteme. Die stufenweise Zugabe des Reagenz erwies sich hier als vorteilhaft gegenüber einer einmaligen Zugabe. Nachteil dieser Anwendung waren die sehr hohen Mengen an Wasserstoffperoxid von bis zu 2 g pro 5 g Boden, welche für die Oxidation nötig waren.

Es konnte also gezeigt werden, dass eine erfolgreiche Anwendung von Fenton's Reagenz Schadstoffe entfernen kann. Welche Nebenprodukte entstehen aber bei der Anwendung?

Die Behandlung mit Wasserstoffperoxid wird in der Analytik auch dazu benutzt, störende organische Substanz aus Böden zu entfernen. GRIFFITH [1977] untersuchte diese Behandlungsme-

thode und fand heraus, dass 1/5 bis 1/3 des C-Gehaltes resistent gegen diese Behandlung war. Der Rest der organischen Substanz wird entweder vollständig oxidiert oder in Folgeprodukte umgewandelt. Die Untersuchungen von Griffith ergaben, dass in Böden mit 2 bis 15% TOC die Oxidation der organischen Substanz zu wasserlöslichen Produkten (unter anderem Humin-, Fulvosäuren und deren Abbauprodukte, n-Alkane, aliphatische Säuren, Phenole, phenolischen Säuren und Fettsäuren (C16 + C18)) und wasserunlöslichen Produkten (n-Alkane (C16 - C26), Fettsäuren (C12 - C24)) führt. Außerdem konnten viele der entstandenen Substanzen nicht identifiziert werden. Neben der organischen Substanz wird auch anorganische Substanz zerstört, und es kann zu Neubildungen von Mineralen kommen.

3.6.2.4 Einfluss von Wasserstoffperoxid auf Organismen

Ein sehr wichtiger Aspekt für die Anwendung von Oxidationsmitteln im Rahmen von in situ Behandlungen ist deren ökologische und ökotoxikologische Auswirkung auf das Gesamtsystem. Darunter fallen gewollte und nicht gewollte Milieuveränderungen, welche mit der Anwendung einhergehen. So kann zum Beispiel eine ungewollte Freisetzung toxischer Substanzen die gesamte Mikrobiologie nachhaltig zerstören. Auch das Oxidationsmittel selbst kann toxisch auf Organismen wirken.

Obwohl die Endprodukte der Katalyse von Wasserstoffperoxid (Wasser und Sauerstoff), sowie die Endprodukte einer vollständigen Oxidation der Schadstoffe (Wasser und Kohlenstoffdioxid) unbedenklich sind, ist nicht katalysiertes Wasserstoffperoxid nachweislich ab Konzentrationen von 3,2 bis 500 mg/L toxisch [PARDIECK 1992]. Die Toxizität kann möglicherweise auch auf die fentonartigen Reaktionen und deren Produkte sowie hauptsächlich auf die reaktiven Spezies (Radikale) zurückgeführt werden [BÜYÜKSÖNMEZ 1998].

Mikroorganismen besitzen viele Abwehr- und Schadensbehebungsmechanismen. Aerobe und sauerstofftolerante Organismen besitzen mit Katalase, Peroxidase und Superoxid Dismutase (SOD) Enzyme, welche Wasserstoffperoxid und Superoxidradikale umsetzen können [FIORENZA 1997]. Während Katalase und Peroxidase Wasserstoffperoxid abbauen, katalysiert die Superoxid Dismutase die Disproportionierung des Superoxidradikals zu Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid, siehe Gleichung (3.5). Diese Reaktion ist wichtig, da das Enzym Katalase durch das Superoxidradikal inhibiert wird und so nicht mehr als Katalysator für Wasserstoffperoxid dienen kann. Beide Enzyme bilden gemeinsam einen Schutz gegen durch Sauerstoffspezies verursachte Toxizität [FIORENZA 1997].

Obligat anaerobe Mikroorganismen besitzen diese Enzyme nicht immer und sind so einer stärkeren Gefährdung gegenüber reaktiven Sauerstoffspezies ausgesetzt [FRIDOVICH 1978]. In Untersuchungen, die sich mit der Anwendung von Wasserstoffperoxid zur Schadstoffeliminierung und dem Einfluss auf die Mikroorganismen beschäftigten, wurde festgestellt, dass bei der Anwendung von Wasserstoffperoxid ein Anstieg der Katalase- und SOD-Aktivität nachweisbar war [BÜYÜKSÖNMEZ 1998, FIORENZA 1997]. Die Peroxidaseaktivität stieg nicht. Außerdem konnte bei nicht letalen Dosen eine Akklimatisierung der Mikroorganismen gegenüber dem Stressfaktor Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden [BÜYÜKSÖNMEZ 1998]. Toxische Effekte sind aber auch nach dieser Anpassung noch nachzuweisen. So zerstört Wasserstoffperoxid in Prozentkonzentrationen die Enzyme Katalase und Peroxidase [SCHUMB 1955]. Eine Anwendung von Fenton's Reagenz beeinflusst die autochthone Mikrobiologie negativ [WADDELL 2003].

Obwohl jedoch bei hohen Konzentrationen nur wenige Prozent der ursprünglichen Zahl an Mikroorganismen überleben, könnten diese doch für eine kombinierte Anwendung von abiotischen und biotischen Abbauprozessen ausreichen. Eine nachgewiesene Veränderung der Struktur der Mikroorganismenzusammensetzung [FIORENZA 1997] kann sich sowohl positiv als auch negativ auswirken und ist für jeden Einzelfall zu prüfen. WATTS [2002] stellte fest, dass die

Anwesenheit von Manganoxiden die Toxizität von Wasserstoffperoxid verringert. Eine Studie von RISS [1991] zum Einsatz von Wasserstoffperoxid zum Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen zeigt, dass eine toxische Wirkung nicht immer eintreten muss. Bis zu einer Konzentration von 500 ppm konnte keine toxische Wirkung nachgewiesen werden, diese trat erst bei 1000 ppm ein. THOMAS [1989] fand heraus, dass Nachteile, die aus der toxischen Wirkung des Wasserstoffperoxids hervorgehen, behoben werden können, wenn die Zugabe von einer niedrigen Ausgangskonzentration aus stetig bis zur gewünschten Endkonzentration erhöht wird.

3.6.3 Mobilisierung von Schwermetallen durch Wasserstoffperoxid

Bei der im Vordergrund stehenden Betrachtung des organischen Schadstoffabbaus wird bei der Anwendung von fentonartigen Prozessen eine mögliche Mobilisierung von an den Standorten vorhandenen Schwermetallen normalerweise übersehen. Untersuchungen von STRUSE [2002] zeigten die Mobilisierung von Cr (VI), Mn und V beim Einsatz von 3%iger Wasserstoffperoxidlösung. Bekannt ist, dass es bei sauren pH-Werten, wie sie für fentonartige Reaktionen von Vorteil sind, zu einer Schwermetallmobilisierung kommt. Ebenso muss angenommen werden, dass organisch und sulfidisch gebundene Schwermetalle durch die Oxidation der organischen Substanz auch bei neutralem pH-Wert mobilisiert werden können. Dies wird deutlich, betrachtet man die Untersuchungsmethoden bezüglich der Bindungsformen von Metallen in Böden beziehungsweise in Sedimenten [FÖRSTNER 1982]. Wasserstoffperoxid ist hier eines der Reagenzien, welches Schwermetalle aus ihren Bindungsformen freisetzt und für die Analytik zugänglich macht.

Hier gibt es eine deutliche Lücke bei den Untersuchungen zum Einfluss der in situ Anwendungen von Oxidationsmitteln auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen. In dieser Arbeit soll versucht werden, diese zu schließen und eine Grundlage für die Vorhersage von durch Wasserstoffperoxid hervorgerufenen Mobilisierungsvorgängen zu schaffen.

3.6.4 Anwendungsbeispiele für den Einsatz von ISCO mit H₂O₂

Ein Vorteil der Anwendung von ISCO ist, wie schon erwähnt, vor allem die Zeitersparnis gegenüber rein biologischen Methoden. Zusätzlich bietet sich ein Einsatz alternativ zu anderen Sanierungsverfahren an, wenn diese Anwendungen an ihre Grenzen stoßen. Zum Beispiel sind Pump and Treat- und Soil Vapor Extraction-Verfahren durch die notwendige Desorption der Schadstoffe limitiert [KAKARLA 2002, WATTS 1999(2)], dies ist bei ISCO nicht der Fall. In den 80er Jahren war die Anwendung von Wasserstoffperoxid als Sauerstofflieferant sehr populär [WATTS 1997(2)]. Nach einer Feldstudie von SPAIN [1989], der feststellte, dass selbst Phosphat-stabilisiertes Wasserstoffperoxid nahe der Eingabestellen im Boden extrem schnell abgebaut wird, wurden die Anwendungen weniger. SPAIN [1989] führte den schnellen Abbau überwiegend auf biologischen Einfluss und das Enzym Katalase zurück. In Säulenversuchen mit einem stark eisenhaltigen Boden geringer Durchlässigkeit konnte nachgewiesen werden, dass unstabilisiertes Wasserstoffperoxid schon in den ersten 2 - 4 cm verbraucht wird [KAKARLA 1997]. Stabilisiertes Wasserstoffperoxid erreichte die dreifache Tiefe. In den Bereichen, welche von Oxidationsmittel erreicht wurden, konnte ein guter Schadstoffabbau (Hexadekan), mit 15 M H₂O₂, erzielt werden. Eine Mehrfachzugabe brachte keinen weiteren Schadstoffabbau. Dadurch wird deutlich, dass für eine in situ Anwendung dieser Technik eine Optimierung der Zugabeweise und der Reagenzstabilität unbedingt nötig ist.

Eine Feldstudie von ROBERTS [2000] verdeutlicht eine weitere Problematik für die Verwirkli-

chung einer erfolgreichen Sanierung. ROBERTS [2000] stellte fest, dass das eingegebene Oxidationsmittel bevorzugt durch die gut durchlässigen Zonen fließt und es durch die Injektion zusätzlich noch zu einer Fraktionierung des Bodengefüges kommt. So werden gut durchlässige Bereiche vom Oxidationsmittel erreicht und gereinigt, nicht durchlässige aber nicht angegriffen. Die Folge sind sogenannte Reboundeffekte aus den ungereinigten Zonen in die gereinigten. Eine Veränderung der Schadstoffkonzentration erfolgt, aber die komplette Reinigung des Kontaminationsbereichs wird nicht erzielt. Die Bodenheterogenität sowie die gezielte Injektion des Oxidationsmittels sind also limitierende Faktoren für die Anwendung.

Die Anwender von ISCO arbeiten deshalb an der Optimierung von Eingabe und Stabilität des Oxidationsmittels. Kommerziell gibt es inzwischen zehn verschiedene Sanierungssysteme, in welchen fünf verschiedene Oxidationsmittel (mit verbesserter Oxidationsmitteleffektivität) und sechs Eingabemethoden variiert werden können [BROWN 2003]. Wasserstoffperoxid und Kaliumpermanganat sind dabei die am häufigsten verwendeten Oxidationsmittel.

Die neuesten Entwicklungen benutzen komplexierte Eisenkatalysatoren, um die Stabilität von Wasserstoffperoxid zu verbessern und die Sanierung effektiver und ökonomischer zu gestalten. Eine Einstellung des pH-Wertes ist nicht nötig [BROWN 2003]. Dies ist wichtig, da eine Zugabe bei gleichzeitiger pH-Optimierung für den Abbau auf pH 2 - 3 für in situ Maßnahmen nicht praktikabel ist [KAKARLA 2002].

Beispiele sind der ISOTECSM Prozess, CleanOX[®] Prozess und das GeoCleanse[®] System [EPA 1998, KAKARLA 2002, LEVIN 2000]. ISOTECSM stellt einen modifizierten fentonartigen Prozess dar, welcher die Verteilung der Reagenzien im Boden maximiert [GREENBERG 1998, KAKARLA 2002]. Zusätzlich werden spezielle patentierte Eingabesysteme wie das Geo-Cleanse[®] System eingesetzt [BRYANT 1999, EPA 1998, LEVIN 2000]. Der Einflussradius von der Eingabestelle wird für beide Systeme mit 6 m beschrieben. Der Schadstoffabbau lag in zwei Beispielfällen für das Geo-Cleanse[®] System bei jeweils 90% für TCE [JEROME 1997, LEVIN 2000]. In einem der beiden Fällen wurde dies bereits in sechs Tagen erreicht. Die Kosteneffizienz einer solchen Anwendung ist stark von der Menge und die Tiefe der Verunreinigungen im Boden abhängig [JEROME 1997, KAKARLA 2002]. Von den Anwendern wird sie als konkurrenzfähig zu Techniken, wie Pump & Treat angesehen [JEROME 1997]. Laut LEVIN [2000] belaufen sich die Kosten auf ein Viertel gegenüber dem Aushub und einer Deponierung. Dies ist bei Zugabemengen von z. B. 605 000 L 50%iger Wasserstoffperoxidlösung bei einem Sanierungsvolumen von 32 340 m³ Boden über einen Zeitraum von 155 Tagen, wie in der von LEVIN [2000] vorgestellten Studie, allerdings schwer vorstellbar.

Für den ISOTECSM Prozess wurden spezielle patentierte Fenton-Katalysatoren entwickelt, welche bei einem pH-Wert von 5 - 7 die Ausfällung von Eisen verhindern und gleichzeitig die Bildung von Hydroxylradikalen unterstützen [KAKARLA 2002]. Die Wasserstoffperoxidkonzentrationen bei dieser Anwendung betragen 5 bis 20%, um Reaktionen der Radikale mit überschüssigem Wasserstoffperoxid zu vermeiden. In einer weiteren Studie an einem BTEX und MTBE (Methyl-Tertiär-Butyl-Ether) belastetem Standort konnte mittels dieser Technik innerhalb von drei Monaten die komplette Kontamination entfernt werden [GREENBERG 1998]. Die Technik ist nach Verringerung des pH-Einflusses und der Reagenzienstabilität aber noch immer stark vom Kontaminationsgrad und vom TOC-Gehalt am Standort abhängig. Auch für das Geo-Cleanse[®] System gibt es weitere Beispiele für eine erfolgreiche Anwendung bei der Sanierung von Mineralölkohlenwasserstoffen und chlorierten Lösemitteln [BRYANT 1999], aber auch hier beeinflussen die Standortbedingungen die Anwendbarkeit und die Kosteneffizienz.

Neben den genannten Anwendungen in den USA gibt es inzwischen auch in Europa (Niederlande, Belgien) erste Bestrebungen ISCO anzuwenden [DIKSHORN 2003, PLAISIER 2003]. Eine Feldstudie an einem mit BTEX, Phenolen, PAK, MKW und Schwermetallen stark kontaminierten Gaswerksgelände in Rotterdam zeigt die Schwierigkeiten, aber auch die Erfolge, die mit ISCO erzielt werden können [PLAISIER 2003]. Einerseits kam es bei der Eingabe von Wasserstoffperoxid

in den Untergrund zu Kurzschlüssen, wobei das Oxidationsmittel schnell wieder an der Oberfläche austrat, andererseits konnte an anderen Stellen eine gute Verteilung erreicht werden. Die Konzentrationen von BTEX, PAK und MKW im Boden wurden stark reduziert. Für die PAK wurde in Laborversuchen zusätzlich nachgewiesen, dass 2-Ringsysteme am leichtesten abgebaut werden, während höher kondensierte Systeme schwieriger zu oxidieren sind. Im Grundwasser konnten keine eindeutigen Trends nachgewiesen werden, allerdings wurde eindeutig eine verbesserte aerobe mikrobielle Aktivität nach der Oxidationsmittelzugabe festgestellt. Eine Einschränkung können jedoch die großen Mengen an Wasserstoffperoxid darstellen, welche für eine komplette Sanierung nötig sind. An dem Standort in Rotterdam wurden neben den organischen Schadstoffen hohe Gehalte anorganischer Substanz (Schwermetall, Cyanide) festgestellt, welche ebenfalls zum Wasserstoffperoxidverbrauch beitragen können. Dieser sogenannte Matrixbedarf an Oxidationsmittel multipliziert die einzusetzenden Mengen Oxidationsmittel um ein Vielfaches. Für die Gesamtfläche wurde ein Bedarf von 750 t 50% Wasserstoffperoxid abgeschätzt. In der Feldstudie wurden insgesamt 24 t auf einer Fläche von 100 m² verwendet. Am effektivsten erscheint eine Peroxidzugabe bei einer geplanten kombinierten Anwendung mit biologischem Abbau in mehreren Phasen und in mehreren Dosen. Die Mobilisierung von Schwermetallen wird von den Anwendern von ISCO, z.B. ISOTEC Inc., nicht untersucht. Eventuelle Angaben hierzu beziehen sich auf die Mobilisierung bei sauren pH-Werten [ISOTEC 2004]. Da die Systeme für eine Behandlung bei neutralem pH-Wert ausgelegt sind, wird davon ausgegangen, dass eine Schwermetallmobilisierung kein Problem darstellt.

3.6.5 Andere Oxidationsmittel

Von den alternativen Oxidationsmitteln zu Wasserstoffperoxid sind Kaliumpermanganat und Ozon die am weitest verbreiteten und bei ISCO eingesetzten. Kaliumpermanganat wird vor allem beim Abbau von TCE genutzt. Ähnlich wie bei Wasserstoffperoxid wurde für Kaliumpermanganat gegenüber Mikroorganismen eine Toxizität nachgewiesen [WADDELL 2003]. Ozon hat einen breiteren Anwendungsbereich und wird genutzt bei der Sanierung von Mineralölkohlenwasserstoffen, BTEX, PAK und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Beide Oxidationsmittel haben ein geringeres Oxidationspotenzial als Fenton's Reagenz bzw. die Hydroxylradikale ($\text{KMnO}_4 = 1,7 \text{ V}$, $\text{O}_3 = 2,07 \text{ V}$ gegenüber $2,8 \text{ V}$). Der überwiegende Anteil praktischer Feldstudien wurde in den USA durchgeführt. Für weitere Informationen zu diesen Techniken sei an dieser Stelle auf folgende Literatur verwiesen [EPA 1998, ORTs- & 2 2001 & 2003, Wickramanayake 2000].



4. Experimenteller Teil - Material und Methoden

4.1 Laboruntersuchungen

Die innerhalb dieser Arbeit bearbeiteten Laborversuche sollten grundsätzliche Prozesse, die durch den Einsatz von Oxidationsmittel (H_2O_2) bzw. durch die Zufuhr von Sauerstoff zu subaquatischen Sedimenten hervorgerufen werden, untersuchen. Dazu gehören biologische und chemische Oxidations- und Abbauprozesse, sowie die Frage der Mobilisierung von Substanzen vom Sediment in die wässrige Phase. Außerdem soll die kombinierte Anwendung von Oxidationsmitteleinsatz und Sauerstoffzufuhr als eine alternative Sanierungstechnik für komplex kontaminierte Sedimente untersucht werden. Desweiteren sollen Grundlagen für die Umsetzung beider Techniken in größermaßstäbliche Systeme (Technikumsversuche, Feldversuch) geschaffen werden.

4.1.1 Oxidationsmittelbehandlung von Sedimentsuspensionen und Herstellung von Sedimenteluaten

Trotz des Nachteils die Ergebnisse aus Rühr- und Schüttelversuchen mit Sedimentsuspensionen nicht direkt auf die natürlichen Verhältnisse, zum Beispiel in einem Hafenbecken übertragen zu können, wurden zur Untersuchung des Wasserstoffperoxideinflusses auf die Sedimentmatrix im Labor ausschließlich Versuche mit Sedimentsuspensionen konzipiert. Die Suspensionsversuche dienen dazu, den Schadstoffabbau und die Mobilisierung von Stoffen durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid unter optimalen Bedingungen, sprich optimaler Verteilung des Oxidationsmittels, zu untersuchen. Diese Versuche sollen die Grundlage für Technikums- und Feldversuche sein, welche dann auf das natürliche System übertragen werden.

Eluate des in Frankfurt und an anderen Orten entnommenen Versuchsmaterials wurden in Anlehnung an DIN 38414, S 4 (100 g Boden + 1L Wasser werden 24 h geschüttelt) hergestellt. Anstelle von destilliertem Wasser (DIN) wurde hierbei Hafenwasser aus Frankfurt verwendet, um näher an den natürlichen Verhältnissen zu arbeiten, da Porenwasser nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung stand. Vergleiche mit destilliertem Wasser und Porenwasser wurden ebenfalls durchgeführt. Die Eluate nach DIN und die dadurch „behandelten“ Sedimente dienen als Nullproben (Blindwerte) für die weiteren Untersuchungen. Ein Beispiel für eine solche Nullprobe ist in Tabelle 4.1, Zeile 1 gegeben. Auf das in der Norm verwendete Sediment/Wasser-Verhältniss δ von 1/10 wurde auch für die Suspensionsversuche zur Wasserstoffperoxidbehandlung zurückgegriffen, welche im Anschluss an die Nullproben angesetzt wurden. Auch hier wurden sowohl Eluat als auch Feststoff untersucht.

Die Einwaagen an Trockenmasse Sediment TS variierten dabei zwischen 2 und 500 g, je nach Bedarf an Sediment oder Eluat für die Analytik. Das Sediment wurde soweit nicht anderes vermerkt im natürlich feuchten Zustand eingesetzt, nachdem zuvor die Trockenmasse bestimmt wurde (trocknen bei 105°C , siehe Anhang A.1.10). Nach Einwaage von homogenisiertem, feuchtem Sediment wurde zuerst die ersprechende Menge an Hafenwasser zugefügt und das Sediment suspendiert, um anschließend eine optimale Verteilung von Wasserstoffperoxid in der Suspension zu gewährleisten. Die restliche Flüssigkeitsmenge wurde dann durch die Zugabe des Oxidationsmittels ergänzt.

Zur Wasserstoffperoxidbehandlung der Suspensionen wurden unterschiedliche Dosen 30%iger Wasserstoffperoxidlösung beginnend bei 0 und bis zu 750 g/kg TS zugegeben. Bei einzelnen

Versuchsreihen wurde vergleichsweise auch ein Sediment/Wasser-Verhältniss δ von 1/3 verwendet, dies ist bei den betroffenen Versuchen ausdrücklich vermerkt. Die Versuche in kleinem Maßstab, bis 10 g Einwaage Trockensediment, wurden als Schüttelversuche in Erlenmeyerkolben und die Versuche in großem Maßstab, ab 20 g Einwaage, in einer Rührapparatur in Bechergläsern durchgeführt. Diese Vorgehensweise hatte keinen nachweisbaren Einfluß auf die Ergebnisse.

In Tabelle 4.1 sind exemplarisch vier Ansätze der durchgeführten Behandlungsversuche und eine Nullprobe für ein Sediment mit 40% Trockensubstanz und dem Sediment/Wasser-Verhältniss δ von 1/10 dargestellt.

Tabelle 4.1: Ansätze für Suspensionsversuche

Dosis H ₂ O ₂ [g/kg TS]	Einwaage trocken [g]	Einwaage feucht [g]	Zugabe H ₂ O ₂ [mL 30%ige]	Zugabe Hafenwasser [mL]
0	5	12,5	0	42,5
50	5	12,5	0,75	41,75
250	5	12,5	3,75	38,75
50	20	50	3	167
250	20	50	15	155

Tabelle 4.2 zeigt die sich in der Suspension ergebenden Konzentrationen an Wasserstoffperoxid abhängig von Sediment/Wasser Verhältnis δ und der auf die Trockensubstanz bezogene Oxidationsmitteldosis [g/kg].

Tabelle 4.2: H₂O₂-Konzentrationen in Suspension

Dosis H ₂ O ₂ [g/kg TS]	0	50	100	250	500	750
H ₂ O ₂ Konzentration in Suspension [%] $\delta = 1/10$ [Sed./Wasser]	0	0,45	0,90	2,25	4,50	6,75
H ₂ O ₂ Konzentration in Suspension [%] $\delta = 1/3$ [Sed./Wasser]	0	1,24	2,48	6,19	12,38	18,56

Während der Versuchsdauer wurden alle Versuchgefäße bedeckt gehalten, um Verdunstungseffekte zu minimieren. Nach Abschluss der Versuche wurde die Suspension zentrifugiert und das behandelte Sediment vom Eluat getrennt. Die Sedimente dienten zu Untersuchung des Abbauverhaltens organischer Schadstoffe. Die Eluate wurden bezüglich des Mobilisierungsverhaltens der einzelnen organischen Stoffgruppen und der Schwermetalle beim Einsatz von Wasserstoffperoxid untersucht. Alle Eluate aus den Laborversuchen mit Sedimentsuspensionen wurden direkt nach Versuchsende und vor der Analyse filtriert. Die Sedimente wurden wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben gewonnen und behandelt. Der Versuch galt als beendet, sobald das zugegebene Wasserstoffperoxid vollkommen aufgebraucht und in der wässrigen Lösung nicht mehr nachweisbar war.

4.1.2 Lebensdauer und Wirkungsweise von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen

Eine wichtige Rolle für die Effektivität der Oxidationsmittelzugabe und somit für die Effektivität des oxidativen Schadstoffabbaus können die Art und Weise der Wasserstoffperoxidzugabe und die Lebensdauer [BACIOCCHI 2002] des Wasserstoffperoxids spielen. Zur Untersuchung dieser Einflüsse wurden zwei spezielle Experimente konzipiert.

Zuerst sollten hierbei Erkenntnisse zur Lebenszeit von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen gewonnen werden. Auf der Grundlage der unter Kapitel 4.1.1 beschriebenen Versuche wurde für die Sediment/ Wasser-Verhältnisse δ 1/10 und 1/3 die Abbaukinetik von Wasserstoffperoxid bis zum vollständigen Verbrauch in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt des Sedimentes, der Wasserstoffperoxiddosis und einer einmaligen bzw. mehrfachen Zugabe des Oxidationsmittels untersucht. Der Nachweis von Wasserstoffperoxid erfolgte im abzentrifugierten Überstand der Suspension, wie unter Punkt A.2.8 im Anhang beschrieben.

Die Oxidationsmittelzugabe - einmalig und mehrmalig in definierten Portionen - und deren Einfluss auf Abbau und Mobilisierung von bestimmten Substanzen wurde nachfolgend noch eingehender untersucht. Dabei wurden definierte Wasserstoffperoxiddosen (a) einmalig, (b) einmal täglich zu 50 g/kg und (c) zweimal täglich von 25 g/kg zugegeben, bis bei allen Proben die gleiche Enddosis erreicht wurde (100 bzw. 250 g/kg). Anschließend wurden sowohl die Eluate, als auch die Sedimente untersucht.

Aus diesen Versuchen sollte eine optimierte Zugabeweise von Wasserstoffperoxid für die Laborversuche und ein Zugabeschema für die Technikums- und Feldversuche abgeleitet werden. Bei der einmaligen Zugabe von größeren Dosen Wasserstoffperoxid kommt es dabei mitunter zu einer starken Schaumbildung, was aus Handhabungsgründen schon zu einem Ausschluss dieser Zugabeart in den Laborversuchen führte.

4.1.3 Bestimmung des biologischen Schadstoffabbaus und der biologischen Aktivität im Sediment

Neben dem oxidativen Schadstoffabbau durch Wasserstoffperoxid spielt der biologische Abbau von organischen Schadstoffen, das natürliche Abbaupotenzial (Natural Attenuation), eine wichtige Rolle für eine ökonomische Sanierungstechnik. Dieser sollte ohne und nach Einfluss einer Wasserstoffperoxidbehandlung des Sediments untersucht werden.

4.1.3.1 Aerober biologischer Schadstoffabbau und Sauerstoffzehrung

Zur Untersuchung des potenziellen aeroben Schadstoffabbaus in den Laborversuchen musste eine gute Versorgung des Sedimentes mit Sauerstoff gewährleistet und gleichzeitig ein Nachweis der biologischen Vorgänge erbracht werden. Um beide Vorgänge gleichzeitig zu beobachten, wurde feuchtes behandeltes Sediment in die im Anhang A.3 beschriebene WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten) Apparatur zur Messung der Sauerstoffzehrung eingewogen. Zu Vergleichszwecken erfolgte auch die Einwaage von unbehandeltem Sediment. Mit dieser Apparatur konnte der Verbrauch an Sauerstoff (Sauerstoffzehrung) und somit die biologische Aktivität des Sediments nachgewiesen werden. Sobald der Sauerstoff in der Apparatur aufgebraucht war, wurde durch Gasaustausch neuer nachgeliefert. Zur Messung des Schadstoffabbaus wurde der Apparatur in regelmäßigen Abständen (zwei bis vier Wochen) Sediment entnommen und auf die organischen Schadstoffgruppen untersucht.

4.1.3.2 Anaerober Schadstoffabbau

Mit der eben beschriebenen Methode wurde auch der anaerobe Schadstoffabbau der AOX, MKW und PAK sowie der Abbau des TOC gemessen und mit dem aeroben Abbau verglichen. Dazu wurde die Messapparatur vor Versuchsbeginn mit Stickstoff gespült, um keine Sauerstoffzufuhr zum Sediment zu ermöglichen. Das Sediment wurde in regelmäßigen Abständen untersucht. Nach jeder Sedimententnahme wurde die Apparatur erneut mit Stickstoff gespült.

4.1.3.3 Einfluss von Wasserstoffperoxid auf die biologische Aktivität

Neben einer ökonomischen und effizienten Oxidationsmittelzugabe ist es für eine kombinierte Anwendung von biologischem und chemischem Abbau von Schadstoffen wichtig, dass durch die Oxidationsmittelzugabe die autochthone Biozönose nicht nachhaltig geschädigt wird. Ziel einer Versuchsreihe war es deshalb, sowohl die maximal mögliche, nicht toxische Oxidationsmittelzugabe herauszufinden, als auch die Möglichkeit einer chronisch toxischen Wirkung des Oxidationsmittels auf die Biozönose zu untersuchen. Hierzu wurden zwei Versuche angesetzt. Einerseits ein Experiment mit einmaliger Oxidationsmittelzugabe, an dessen Ende, nach vollständiger Reaktion des zugegebenen Wasserstoffperoxids, Proben entnommen wurden. Dabei wurden Wasserstoffperoxiddosen von 10 bis 500 g/kg zugegeben. Andererseits eines mit kontinuierlicher Zugabe einer moderaten Oxidationsmittelkonzentration über einen längeren Zeitraum bei dem in regelmäßigen Abständen (täglich bzw. alle zwei Tage) Proben aus der Suspension entnommen wurden. Diese wurden wie in Kapitel A.3 Anhang beschrieben auf die kultivierbare Koloniezahl untersucht, um dadurch Rückschluss auf die biologische Aktivität zu erhalten.

4.1.4 Messprogramm für Laborversuche

Folgende, in Tabelle 4.3 zusammengestellte Parameter wurden in den unbehandelten, behandelten Sedimenten und den Eluatn aus den Laborversuchen untersucht:

Tabelle 4.3: Messprogramm der Laborversuche

wässrige Proben	Sedimentproben
Anionen, Kationen, Schwermetalle	AOX, MKW, PAK, TBT, TOC
AOX, DOC, CSB, BSB ₅	Nährstoffe (N, P)
pH-Wert, Redoxpotenzial, Sauerstoff	Schwermetalle, Metalle
UV-Spektren	Koloniezahl (in Suspension)
Wasserstoffperoxid	Sauerstoffzehrung

Alle hierfür verwendeten Analysenmethoden sind im Anhang A beschrieben.

4.2 Aufbau Technikumsversuch

Aus Ergebnissen der Laborversuche und eines kleinermaßstäblichen Aquariumversuchs, siehe Kapitel 4.2.1, der den Übergang zu dem Technikumsversuch darstellte, konnten wertvolle Erkenntnisse für den Aufbau des Technikumsversuchs gewonnen werden. Dieser wurde parallel zum Feldversuch konzipiert. Hier sollten die natürlichen Verhältnisse nachgestellt und die beiden Sanierungstechniken im Vergleich zueinander untersucht werden. Dazu wurden drei baugleiche, ca. 140 L fassende Testbecken konstruiert, siehe Abbildungen 4.2 bis 4.4. Jedes der drei Becken wurde mit ca. 66 dm³ (ca. 83 kg) feuchtem Hafensediment aus Frankfurt gefüllt und mit 47 L Hafenwasser überschichtet. Danach wurden sie ca. 50 Tage zum Konsolidieren liegen gelassen. In allen Becken wurden HDPE-Filter im Sedimentkörper installiert, um Porenwasser zu sammeln. Somit sollte analog zum Feldversuch, siehe Kapitel 4.3, ein Monitoring verwirklicht werden. Die eingebauten Filter lieferten ca. 50 mL Porenwasser, sind baugleich zu den im Feldversuch verwendeten Monitoringfiltern und werden bei der Beschreibung des Feldversuchs genauer erläutert. Die gesamte Versuchsdauer betrug 46 Wochen. Zu Beginn der Versuchsphase wurden das Porenwasser und das überstehende Hafenwasser (Beckenwasser) wöchentlich und nach 20 Wochen in einem zwei wöchentlichen Rhythmus beprobt. Dabei wurde das gesammelte Porenwasser mittels einer Schlauchpumpe (Masterflex L/S, Durchfluss 25 mL/min) abgepumpt. Es wurden jeweils die folgenden Parameter analysiert:

Sauerstoff, Redoxpotenzial, DOC, Anionen (Chlorid, Sulfat), Kationen (Ammonium, Eisen, Mangan), Schwermetalle (Kupfer, Nickel, Zink).

Sedimentproben wurden vor Einbau des Materials entnommen und auf die Parameter AOX, MKW, PAK und TOC untersucht. Während der Versuchslaufzeit (nach 30 Wochen) wurden aus jedem Becken mit Hilfe einer Spritze zwei bis drei Proben entnommen und auf TOC analysiert. Nach Versuchsende wurden die Becken auseinandergelassen. Alle sich herauskristallisierenden Schichten wurden einzeln beprobt und wiederum auf die Parameter AOX, MKW, PAK und TOC untersucht.

Einmal pro Woche wurde bei jedem Becken das verdunstete Wasservolumen (ca. 1 - 3 L) ergänzt.

4.2.1 Aquariumsversuch

Der kleinermaßstäbliche Aquariumsversuch, ca. 12 kg Sediment und 10 L Hafenwasser, verteilt in drei Kammern (6,38 dm³ \approx 4 kg je Kammer bei 50% TS), diente ebenso wie einige der Laborversuche der Untersuchung der Zugabeweise von Wasserstoffperoxid. Abbildung 4.1 zeigt den Versuchsaufbau, dabei erfolgte die Verteilung des Wasserstoffperoxids nur über die Erhöhung des hydrostatischen Drucks in den Eingabelenzen beziehungsweise durch die Diffusion in den Sedimentkörper. Untersucht wurde hierbei eine kontinuierliche Zugabe einer 1%igen Lösung im Vergleich zur periodischen Zugabe einer 5%igen Lösung.

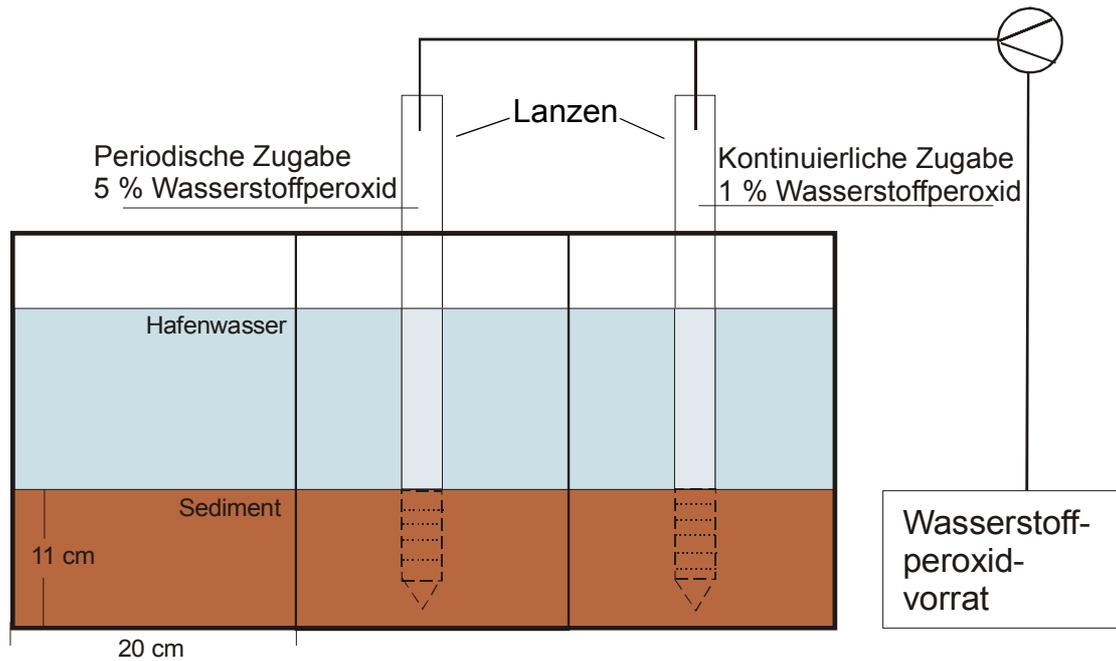
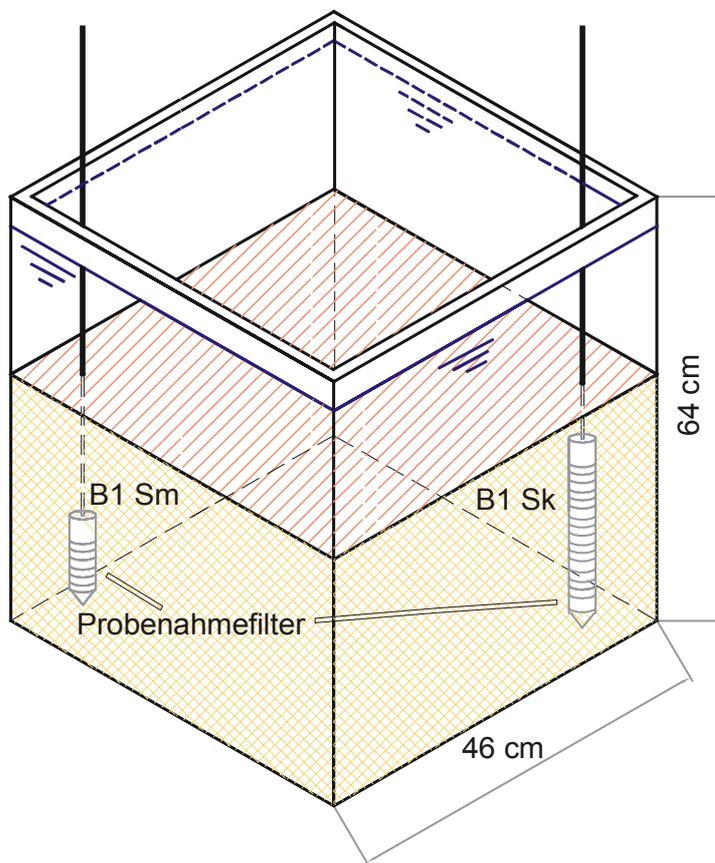


Abbildung 4.1: Aufbau Aquariumsversuch

4.2.2 Becken 1



Becken 1 der drei Versuchsbekken diente als Referenzbecken. Hier wurde keine Behandlung vorgenommen. Insgesamt wurden, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, zwei Filter zum Porenwassermonitoring installiert (**B1 Sk** - *Screen komplette Sedimentmächtigkeit* und **B1 Sm** - *Screen Mitte*). Einer dieser war identisch mit den Filtern in Becken 2 und 3, der andere erfasste die gesamte Sedimenttiefe im Becken. Mit diesem Becken sollten die natürlichen Abbaupotenziale (Natural Attenuation) geprüft und mit den durch die Behandlungstechniken erzielten Ergebnissen verglichen werden.

Abbildung 4.2: Becken 1

4.2.3 Becken 2

Abbildung 4.3a zeigt den schematischen Aufbau von Becken 2. Dieses Becken sollte die Behandlung durch in situ Belüftung simulieren.

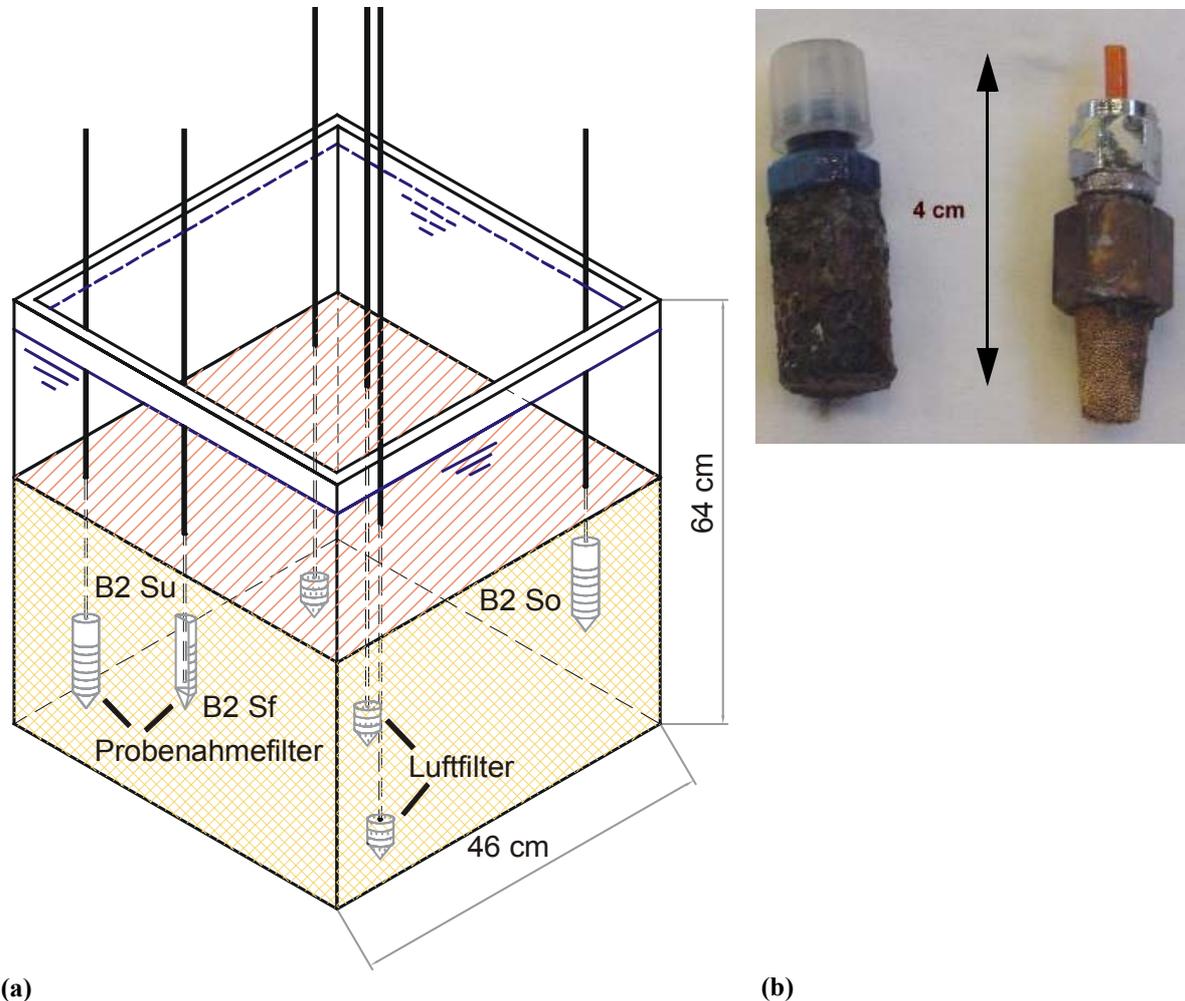


Abbildung 4.3: (a) Becken 2 und (b) zwei Belüftungsfiler

Drei Monitoringfilter (**B2 Sf** - *Fensterscreen an der Beckenwand*, **B2 So** - *Screen oben*, **B2 Su** - *Screen unten*), sowie drei unterschiedliche Belüftungsfiler (Abbildung 4.3a und b), deren Eigenschaften für die Belüftung getestet werden sollten, wurden installiert. Die Filter wurden anfangs einzeln und dann parallel unter Druckluftzufuhr mit je 12 L/h Durchfluss betrieben. Der Durchfluss konnte über ein Ventil an einem Durchflussmesser geregelt werden. Dabei sollte ein Blasendurchbruch (Kanalbildung) und die Aufwirbelung des Sedimentes vermieden werden. Da keiner der Belüftungsfiler signifikant bessere Eigenschaften zeigte, wurden alle Filter gleichzeitig betrieben und auf einen erneuten Umbau auf eine einheitliche Filterart verzichtet (Abbildung 4.3a stellt vereinfachend nur den HDPE-Filter für alle Filter dar). Aufgrund der mangelhaften Sauerstoffverteilung und immer wieder auftretender Kanalbildung durch den angelegten Luftdruck im Sediment konnte trotz des kleinen Beckenmaßstabs nur eine geringfügige Erhöhung der Sauerstoffgehalte in den Porenwasserprobenahmestellen festgestellt werden. Für eine Simulation der realen Verhältnisse war dieses Becken also bedingt geeignet. Deshalb wurde nach der Hälfte des Behandlungszeitraums dazu übergegangen, dieses Becken als eine Art Wirbelbecken zu betreiben. Der Durchfluss wurde auf 50 L/h erhöht, so dass die obersten

Schichten des sich im Becken befindlichen Sedimentkörpers ständig in Suspension gehalten wurden. So wurde eine gute Sauerstoffversorgung für diesen Teil des Sediments erreicht, um die von Sauerstoff alleine induzierten Abbauvorgänge untersuchen zu können.

4.2.4 Becken 3

Als letztes der drei Versuchsbecken diente Becken 3 der Umsetzung der Peroxidbehandlung. Wie in Becken 2 wurden auch hier drei Monitoringfilter installiert (*B3 Sf*, *B3 So*, *B3 Su*), Abb.4.4a.

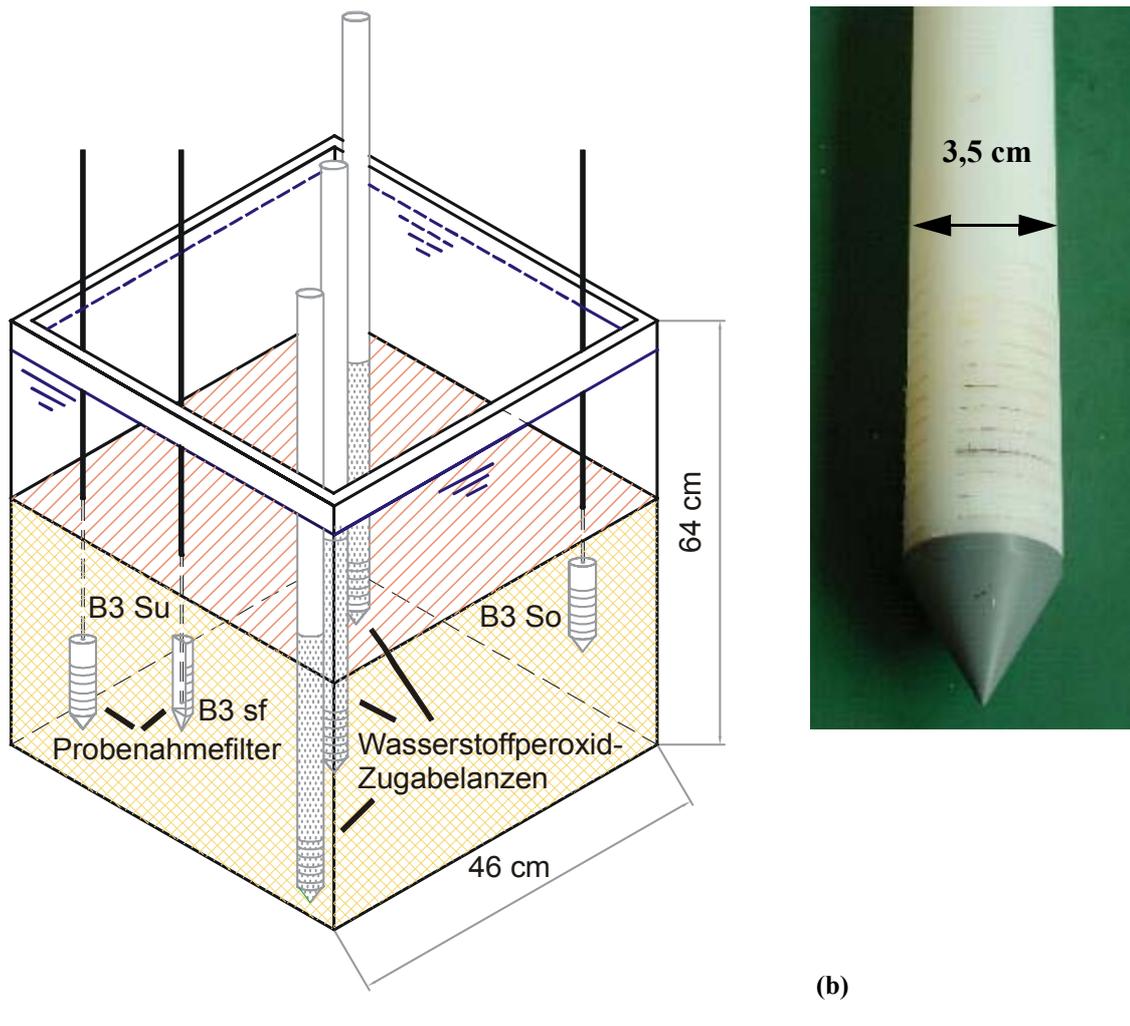


Abbildung 4.4: (a) Becken 3 und (b) Spitze der Injektionslanze

Anstelle von Belüftungsfiltren wurden hier drei, im Endbereich über 5 cm verfiltrierte, 70 cm lange Vollrohrlanzen mit 27 mm Innendurchmesser (35 mm außen) und einer Schlitzweite von 0,3 mm aus HDPE-Material verwendet, siehe Abbildung 4.4b. Diese ragten ca. 5 cm aus dem Beckenwasser heraus.

Zugegeben wurde eine 1%ige Wasserstoffperoxidlösung, welche von einer steuerbaren Dosierpumpe (Masterflex L/S) über einen Verteiler auf die drei Lanzen aufgeteilt wurde. Wasserstoffperoxid gelangte von dort ausschließlich durch Diffusion und hydrostatischen Druck ins Sediment, sodass eine Kanalbildung durch die Zugabe verhindert wurde und diese ausschließ-

lich durch Gasentwicklungsprozesse beim Wasserstoffperoxidabbau im Sediment entstand. Die Zugabe geschah periodisch und wurde über eine im überstehenden Beckenwasser angebrachte Sauerstoffelektrode gesteuert. Der Sauerstoffgehalt im Beckenwasser korreliert mit dem über Kanalbildung und Diffusion ins überstehende Wasser transportierten Wasserstoffperoxid. Die Dosierpumpe wurde deshalb über eine Steuereinheit mit der Sauerstoffelektrode verbunden, so dass die Pumpe sich bei einem Sauerstoffgehalt unter 6 mg/L ein- und bei einem Gehalt von über 10 mg/L ausschaltete. Mit dieser Vorgehensweise sollte gewährleistet werden, dass sich eingebrachtes Wasserstoffperoxid erst vollständig umsetzt, bevor weiter zudosiert wird. Verluste an Wasserstoffperoxid ins überstehende Beckenwasser konnten so nicht vermieden, aber stark verringert werden. Insgesamt wurden im gesamten Behandlungszeitraum 46 L 1%ige Wasserstoffperoxidlösung verbraucht.

4.3 Aufbau Feldversuch

Die Konzeption und der Aufbau des Feldversuchs unterlagen während der gesamten Versuchsperiode einer kontinuierlichen Weiterentwicklungs- und Verbesserungsarbeit. Nach Installation der 8 x 12 m großen, schwimmenden Arbeitsplattform, siehe Abbildung 4.5, und erfolgter Eingangsbeprobung des Sediments, konnte schrittweise mit der Installation der notwendigen Einrichtungen für Monitoring, Belüftung und Wasserstoffperoxidzugabe begonnen werden.

Im Versuchsfeld wurde während der Sedimentprobenahmen eine Wassertiefe von bis zu 2,5 m und eine Sedimentdicke bis zu 1,6 m festgestellt. Dies ermöglichte alle Installationen von der Plattform aus und es waren keine Tauchgänge und technische Installationsgeräte nötig. Den Start des Feldversuchs markierte dabei die Installation von insgesamt vier Multilevel-Monitoringpegeln MP1 bis 4 (erste Probenahme am 13. 9. 2002 = Tag 1 des Feldversuchs) und des ersten Belüftungsfilters VW1, wie sie in Abbildung 4.8, Kapitel 4.3.1 zu sehen sind.



Abbildung 4.5: Schwimmende Arbeitsplattform im Becken 2, Oberhafen Frankfurt

Dieser erste Schritt diente der Abschätzung des Einflussradius eines einzelnen Belüftungsfilters und wurde anschließend zur Planung des zu installierenden flächenhaften Rasters für das Belüftungsfeld benötigt. Nach der Fertigstellung des Belüftungsfeldes wurde das Feld zur Wasserstoffperoxidinjektion in einem angrenzenden Bereich installiert, siehe später Abbildung 4.11.

4.3.1 Monitoringequipment

Für die Überwachung des Feldversuches war ein regelmäßiges Monitoringprogramm notwendig. Aufgrund der umfangreichen und aufwendigen Analytik für Feststoffe eignen sich Sedimentproben nicht für ein regelmäßiges Monitoring. Außerdem würde eine regelmäßige Sedimentbeprobung zu einer intensiven Störung des Sedimentkomplexes führen. Deshalb wurden zusätzlich sowohl Porenwasserproben aus dem Sedimentkörper, als auch Hafenwasserproben entnommen, welche sich gut zur Überwachung einer Sanierungsmaßnahme eignen [WEGENER 2002]. Die herkömmlichen und neuesten Techniken zur Porenwasserprobenahme, Zentrifugieren von feuchtem Sediment, Vakuumfiltration oder Dialyseprobennehmer, sogenannte Peeper, [GEOLOGISCHES JAHRBUCH 1973, JACOBS 2002, TEASDALE 1995], haben den Nachteil, dass auch hier Sediment entnommen werden muss, bzw. liefern, wie die Dialysemethode, nur geringe Mengen (wenige Milliliter) an Probe. Ein Vergleich dieser Methoden findet sich bei BUFLAP ET AL. [1995], welcher die Zentrifugationsmethode empfiehlt. Allerdings ist diese Technik nur bedingt für ein Monitoring geeignet [HUPFER 2001]. Außerdem kann es bei der Anwendung der Zentrifugationsmethode zu Verfälschungen durch im Sediment zurückbleibendes Porenwasser kommen, welches eine andere Zusammensetzung hat als das gewonnene. Aus diesem Grund war es notwendig, ein geeignetes Probenahmesystem zu finden, welches für ein Monitoring in regelmäßigen Abständen ausreichende Probevolumina für die Analytik liefert. In Vorversuchen mit ca. 5 m langen Lanzen aus inertem HDPE-Rohr (kommerziell erhältliches Brunnenbaumaterial) wurde versucht, auf einfache Art und Weise Porenwasser zu gewinnen. Die Lanzen waren bis auf den Maßstab identisch mit denen im Technikumsversuch für die Wasserstoffperoxidzugabe verwendeten Lanzen. Diese bestanden aus Vollrohr (Durchmesser 35 mm innen, 44 mm außen) und waren im ins Sediment eindringenden Bereich über 1 m verfiltert (0,3 mm geschlitzt), siehe Abbildung 4.6a. Sie wurden von der Arbeitsplattform aus per Hand ins Sediment gedrückt und die sich sammelnde Flüssigkeit analysiert. Vergleiche mit Hafenwasser ergaben eindeutig, dass eine Porenwasserprobenahme mit diesem Material möglich ist. Im Anschluss an die Vorversuche blieben die Lanzen als Monitoringpunkte (Versuchsmesspegel, VMP) erhalten und lieferten bis zu 4 L Porenwasser pro Pegel und Probenahme. Auf der Grundlage dieser Lanzen wurden im Anschluss die Porenwasserfilter konstruiert und als sogenannte verlorene Filterstücke im Sedimentkörper eingebaut, siehe Abbildung 4.6a. Einer dieser Porenwasserfilter ist in Abbildung 4.6b dargestellt. Bei einer Länge von 30 cm und einem Innendurchmesser von 35 mm (44 mm außen) fassen diese Filter ca. 250 mL Porenwasser, welches über eine Schlauchpumpe abgepumpt werden konnte. Die so installierten Filter lieferten wie sich herausstellte über den gesamten Beobachtungszeitraum für einige Leitparameter, wie zum Beispiel die Leitfähigkeit, konstante Werte. Es kann also davon ausgegangen werden, dass hier eine repräsentative Porenwasserprobenahme ohne starke räumliche und chemische Schwankungsbreiten und Verfälschungen entwickelt wurde. Ein weiterer Vorteil dieser Art der Probenahme ist das größere erhaltene Probenvolumen (250 mL bzw. 4 L) gegenüber den herkömmlichen Probenahmetechniken. Grenzen könnten diesem Verfahren allerdings in größeren Tiefen gesetzt sein, wenn das Wasser nicht mehr mit einfachen Schlauchpumpen abgepumpt werden kann. Hier müssen eventuell Tauchpumpen eingesetzt werden. Jeder installierte verlorene Filter wurde mit zwei PVC-Schläuchen (6 mm Durchmesser) verbunden, die bis zur Arbeitsplattform reichten. Einer dieser Schläuche diente zur Entleerung und reichte bis zum Filterboden, der andere diente zur Entlüftung und war nur in einer Öffnung am Filterdeckel befestigt. Eine Entlüftung war nötig, damit beim Abpumpen der Proben ein Unterdruck vermieden werden konnte, welcher eventuell ein Verschließen der Schlitze durch Feinmaterial zur Folge gehabt hätte.

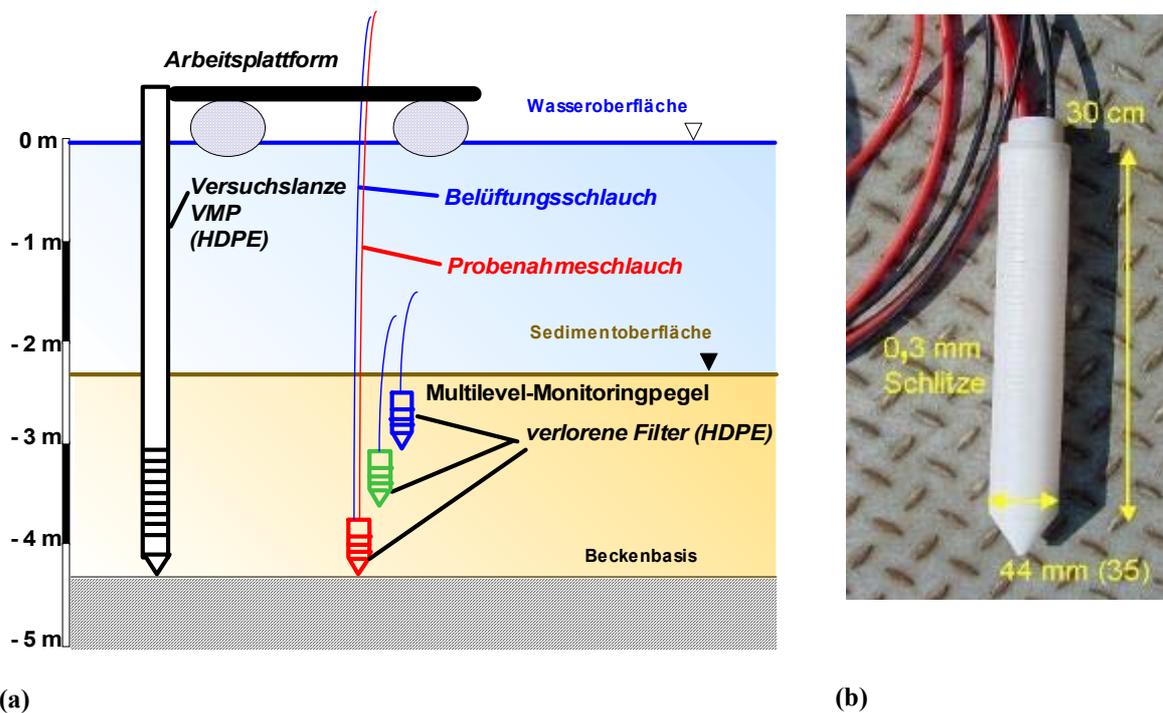


Abbildung 4.6: (a) Querschnitt durch die Monitoringinstallation und (b) Monitoringfilter (verlorener Filter)

So infiltrierte das Porenwasser ohne Druckeinwirkung in die Filter, verdrängte dort die vorhandene Luft und konnte problemlos abgepumpt werden. Messungen ergaben Infiltrationsraten von 8 - 12 mL/h, sodass ein Filter innerhalb von ca. 25 h vollläuft und theoretisch eine tägliche Probenahme möglich wäre. Die verlorenen Filter konnten wie die Versuchslanzen von der Arbeitsplattform aus mit einem Hilfsgestänge ins Sediment gedrückt werden, so dass auch hier kein größerer technischer Aufwand notwendig war. Der vom Filter und dem Hilfsgestänge beim Installieren gebildete Hohlraum wurde beim Wiederherausziehen des Hilfsgestänges mit quellfähigen Tonpellets verschlossen, um eine Kanalbildung zum Hafenwasser zu vermeiden. Bilder der Installation sind im Anhang B einzusehen.

Nachdem MP1 bis 4 und MPB (Abbildung 4.7) kurz vor Beginn der Belüftung installiert wurden, erfolgte im November 2002 die Installation der Pegel 5 bis 10. MP11 und 12 wurden im Februar 2003 in Betrieb genommen.

Ein Messpunkt im Versuchsareal und sogenannter Multilevel-Monitoringpegel (MP) bestand aus mindestens einem verlorenen Filter am Beckengrund und bis zu maximal zwei weiteren verlorenen Filtern in drei unterschiedlichen Tiefen. Die Einbringung der verlorenen Filter sollte eine tiefenorientierte Auflösung der Messwerte ermöglichen, siehe Abbildung 4.6a. Beispielsweise besteht Monitoringpegel 1 (MP1) aus drei verlorenen Filtern, welche in Tiefen von 0,5 - 0,8 m, 0,7 - 1,0 m und 1,1 - 1,4 m eingebracht wurden. Die Menge der installierten verlorenen Filter war von der Mächtigkeit des Sediments abhängig.

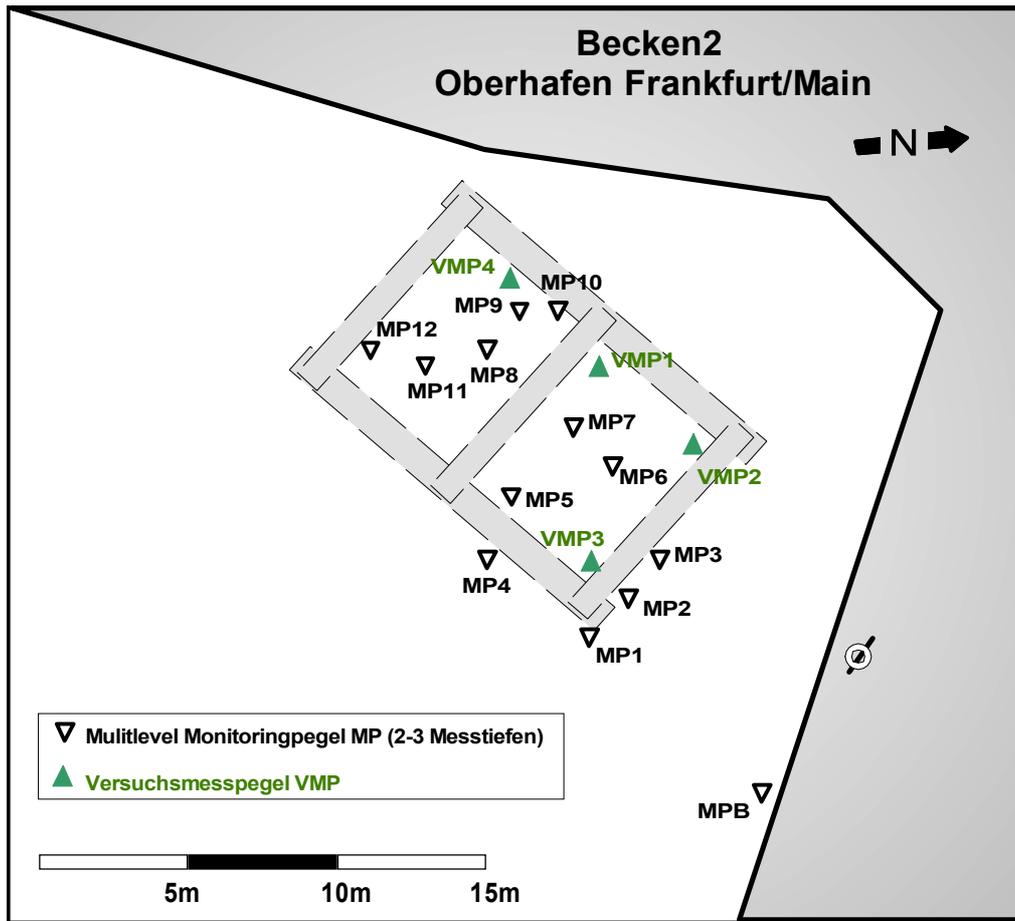


Abbildung 4.7: Lage der Multilevel-Monitoringpegel MP und Versuchsmesspegel VMP im Testfeld

In Tabelle B.1 (Anhang) sind Anzahl und die genauen Tiefen der einzelnen Monitoringfilter für jeden MP aufgelistet. Im gesamten Hafenbecken wurden 13 Monitoringpegel mit insgesamt 28 verlorenen Filtern installiert, diese sind in Abbildung 4.7 zusammen mit der Arbeitsplattform dargestellt.

Sie verteilen sich zusammen mit den Versuchsmesspegeln wie folgt auf die einzelnen Behandlungsbereiche:

Bereich BELÜFTUNG	7 Multilevel - Monitoringpegel (MP1 bis 7) + 3 Versuchsmesspegel (VMP1 bis 3)	17 verlorene Filter
Bereich WASSERSTOFF- PEROXIDZUGABE	3 Multilevel - Monitoringpegel (MP8 bis 10) + 1 Versuchsmonitoringpegel (VMP4)	6 verlorene Filter
ohne Einfluß	3 Multilevel - Monitoringpegel (MP11, 12 und B)	5 verlorene Filter

4.3.2 Belüftung

Wie zu Beginn dieses Kapitels kurz beschrieben, stellte die Installation des ersten Belüftungsfilters VW1 (VW, Vent Well) und der Monitoringpegel den Start des Feldversuchs dar. Die Belüftung wurde am 21.10.2002 gestartet (Tag 39). Von diesem Zeitpunkt an wurde das Testfeld

für die BELÜFTUNG, siehe Abbildung 4.8, sukzessive erweitert bis es am 20.1.2003 fertiggestellt wurde.

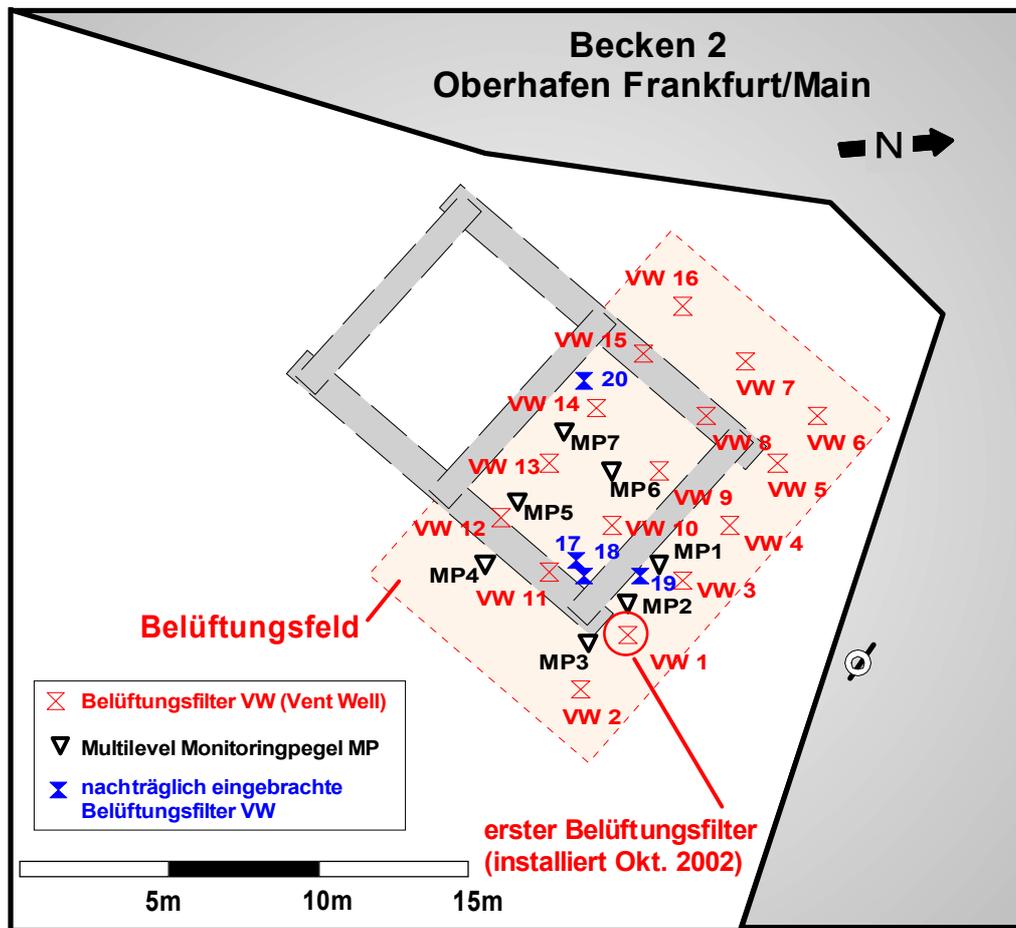


Abbildung 4.8: Belüftungsfeld mit Belüftungsfiltern und den für die Belüftung relevanten Monitoringpegel

Die innerhalb dieses Zeitraums installierten Belüftungsfilter waren baugleich mit den verlorenen Filtern zur Porenwassergewinnung und wurden ebenso mit einem Hilfsgestänge von der Arbeitsplattform aus in den Sedimentkörper gedrückt.

Alle VW wurden direkt am Beckenboden installiert. Einziger Unterschied zu den Porenwasserfiltern war die um 10 cm reduzierte Länge der Filter von 20 cm. Grund hierfür war die gewünschte, möglichst tiefe Einbringung der Luft nahe dem Beckenboden. Dieses Vorgehen sollte eine eventuell auftretende Kanalbildung, wie sie aus der Bodenbelüftung bekannt ist, durch eine möglichst große Sedimentsäule über dem Filter verhindern. Vier gleichzeitig mit VW1 installierte MP sollten Aufschluss über den Einflussradius der Luftergabe geben. Diese wurden in Abständen von 1 m (MP2 und 3), 2 m (MP1) bzw. 5 m (MP4) eingebracht, Abbildung 4.8. Sauerstoffmessungen zeigten, dass die Verteilung des Sauerstoffs trotz einer relativ homogenen Korngrößenverteilung im Sedimentkörper, siehe nachfolgendes Kapitel 4.5, eher inhomogen ist.

Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes konnte in allen MP festgestellt werden, jedoch nicht in allen Tiefen, so dass der Einflussradius zu diesem Zeitpunkt mit 2 bis 5 m nur geschätzt werden konnte. Für die Installation der restlichen Vent Wells wurde deshalb ein Installationsabstand von 2,5 m gewählt, damit es bei der Sauerstoffverteilung zu einer Überschneidung der Einflussbereiche der einzelnen Belüftungsfilter kam. Insgesamt wurden auf diese Weise 20 Filter gesetzt und 16 gleichzeitig betrieben, siehe Abbildung 4.8.

Die Speisung der VW mit Luft erfolgte anfangs über eine Doppelkopfmembranpumpe (Typ Gast DAA-V116-ED) und später über einen Kompressor, welcher eine gleichmäßigere Druckverteilung ermöglichte als die Pumpe. Die Pumpe, bzw. der Kompressor war über eine Wasserfalle für Kondenswasser mit einer Verteilerbox verbunden, wie in Abbildung 4.9 dargestellt.

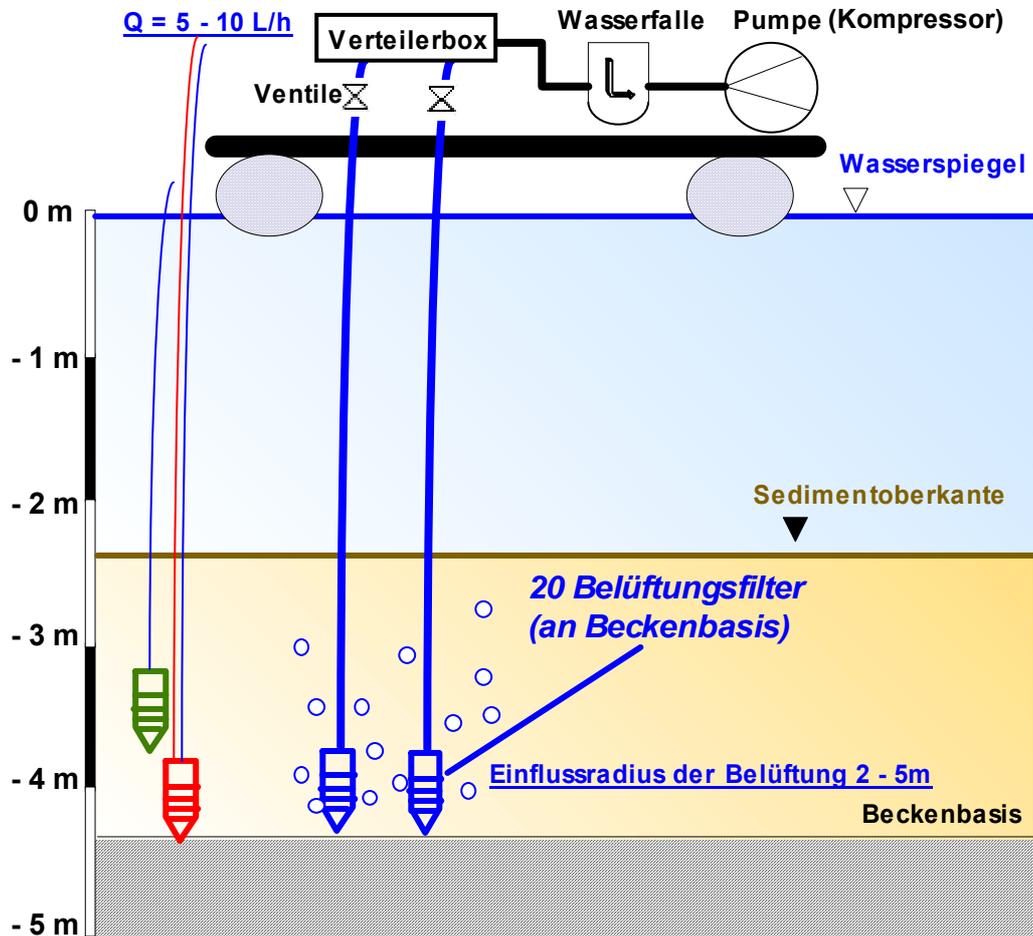


Abbildung 4.9: Querschnittsschema der Belüftung



Abbildung 4.10: Verteilerbox mit Durchflussreglern

Die Verteilerbox, Abbildung 4.10 fasste 16 Ventile mit Durchflussmesser (Schwebkörper), an die über HDPE-Schläuche die Filter angeschlossen waren. Auf diese Art und Weise konnte der Durchfluss jedes Filters individuell geregelt werden. Der Durchfluss betrug während der gesamten Behandlungszeit 5 - 15 L/h. Der eingestellte Grundwert war 5 - 6 L/h, welcher aber im Laufe der Zeit immer wieder nachreguliert werden musste, da es zu Veränderungen des Durchflusses während der Belüftung kam. Diese Veränderungen waren auf Blasendurchbrüche (Kanalarbildungen) zurückzuführen, welche nie komplett vermieden werden konnten. Ein weiterer Grund waren Verblockungen der Filter, so dass die Belüftung zeitweise an einzelnen Filter ganz zum Erliegen kam. Dies war zum Beispiel der Fall, wenn der am Filter anliegende Luftdruck nicht hoch genug war um den Gegendruck des Sediments und der Wassersäule zu überwinden. Der anliegende Druck betrug pro Belüftungsfiter zwischen 300 und 500 mbar. Insgesamt wurde über die 16 gleichzeitig betriebenen VW eine vorab geschätzte Fläche von ca. 80 m² und ein Sedimentvolumen von 88 m³ (110 t) über einen Zeitraum von ca. 13 Monaten belüftet. Nimmt man die Installationsphase hinzu ergeben sich genau 16 Monate Belüftung für einen Teil des Behandlungsfeldes.

Während der Belüftungsphase wurden weitere vier Belüftungsfiter (VW 17 bis 20) im Behandlungsareal eingesetzt. Diese waren identisch mit den im den Technikumsbecken eingesetzten Filtern, Abbildung 4.3b, brachten aber auch hier keine Verbesserung der Belüftungsleistung. Durch die Verteilerbox limitiert konnten nur 16 Filter gleichzeitig betrieben werden. Für jeden neuen Filter wurde der nächstliegende alte von der Belüftung abgetrennt. Die Gesamtbelüftung wurde hierdurch aber nicht beeinflusst. Während des gesamten Behandlungszeitraums kam es nur zur einer durch Frosteinbruch bedingten einwöchigen Unterbrechung der Belüftung. Ansonsten erwiesen sich alle eingebauten Teile als wetterfest.

4.3.3 Wasserstoffperoxidbehandlung

Die Installation des Wasserstoffperoxidbehandlungsfeldes, siehe Abbildung 4.11, erfolgte erst 5 Monate nach Fertigstellung des Belüftungsfeldes im Juni 2003. Seit 16.06.2003 war der Dauerbetrieb zur Peroxid-Injektion aktiv (Tag 276). Über acht Injektionsfilter IF 31 bis IF 38 wurden alle sechs Stunden ca. 4 L 1%ige Peroxidlösung (0,5 L pro Injektionsfilter, 16 L täglich) dem Testareal periodisch zugeführt. Dieses maß ca. 18 m² (20 m³, ca. 25 t). Die Speisung der Filter erfolgte über eine Pumpe, welche aus einem Vorratsbehälter (180 L) über acht von einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) gesteuerte Ventile jeden Filter mit Wasserstoffperoxid versorgte, Abbildung 4.12.

Die Pumpe wurde dabei zuerst von der SPS geschaltet, danach wurde jedes Ventil und somit jeder Filter einzeln für zehn Sekunden geöffnet und wieder geschlossen bevor das nächste Ventil geöffnet wurde. Im Gegensatz zu dem Technikumsversuch wurde hier eine Druckzugabe gewählt um eine weiträumigere Verteilung des Oxidationsmittels zu erreichen.

Die Konstruktion der Injektionsfilter erfolgte aus demselben Material, welches für die Belüftungs- und Monitoringfilter verwendet wurde. In der Bauweise sollte eine tiefenorientierte Zugabe berücksichtigt werden (Abbildung 4.12). Zwei der Injektionsfilter (IF 35, IF 36) wurden nach 4 Monaten durch kurze Filter (IFk 39, IFk 40, Abbildung 4.11 und 12) mit 5 cm Länge ersetzt, die auf der gesamten Länge verfiltert waren. Außerdem wurden noch zwei weitere kurze Filter (IFk 41, IFk 42) im Behandlungsfeld ergänzt, Abbildung 4.11. Diese konnten mit zwei noch freien Ventilen an die SPS angeschlossen werden. Alle Injektionsfilter wurden direkt über dem Beckenboden eingebracht. Im Zuge dieser Umbauten wurde das Zugabeintervall auf drei Stunden zwischen jeder Zugabe verkürzt, so dass von diesem Zeitpunkt an (15.10.2003) täglich 40 L zudosiert wurden.

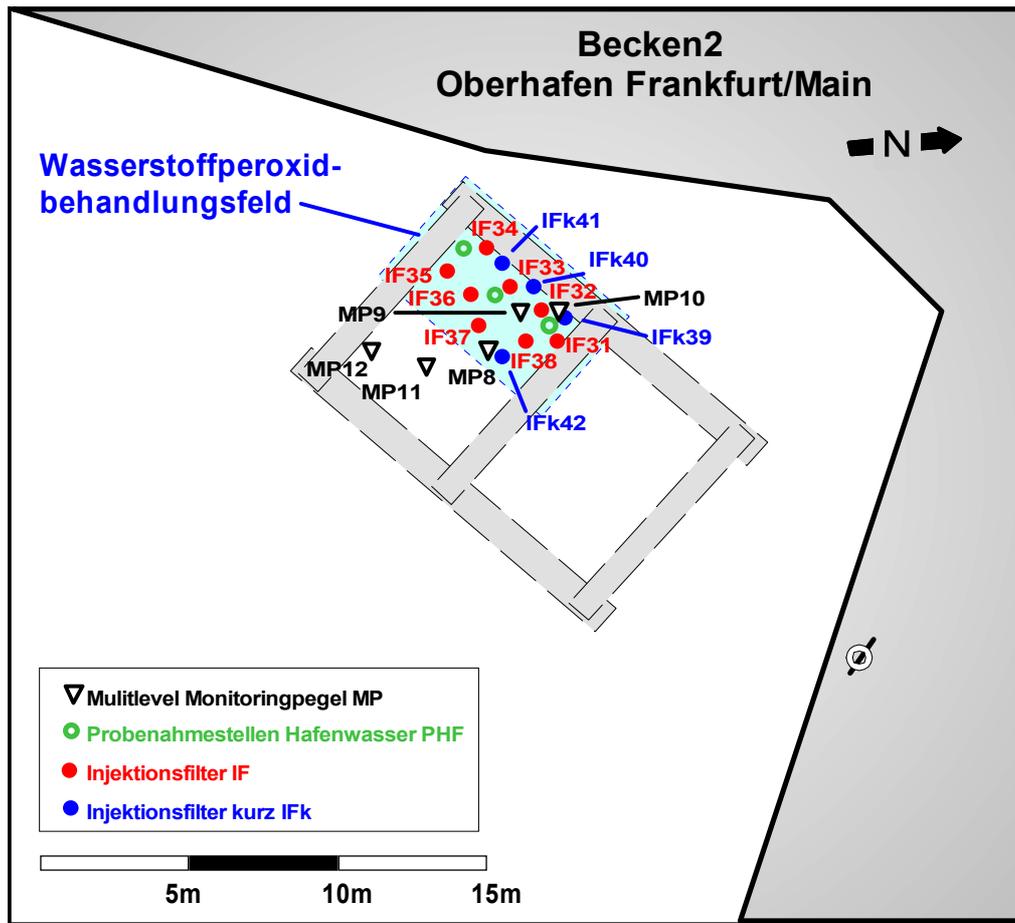


Abbildung 4.11: Lage der Injektionsfilter im Versuchsareal und der für die Peroxidinjektion relevanten Monitoringpegel

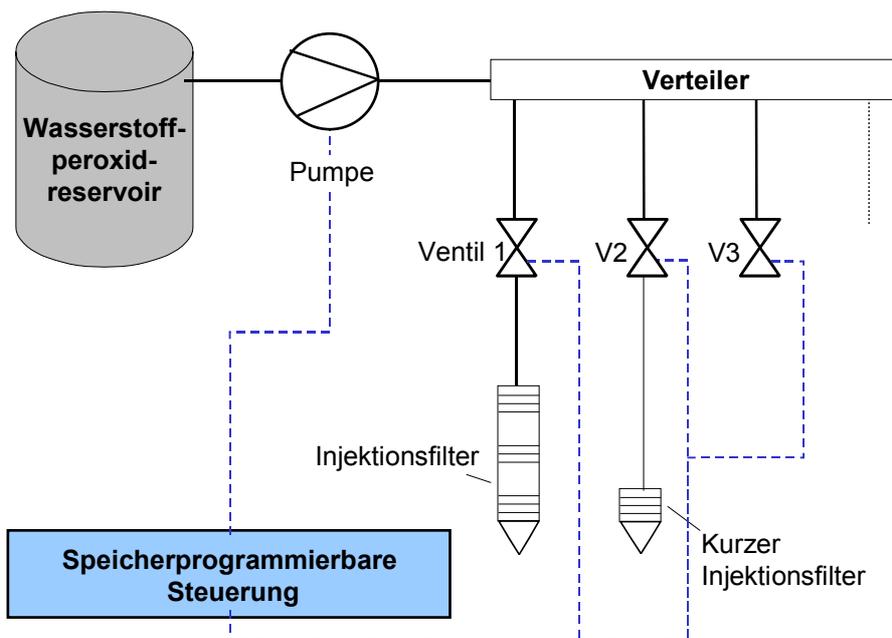


Abbildung 4.12: Fließbild der H_2O_2 -Injektion

Zur Erfassung von Wasserstoffperoxid wurden einerseits die Porenwasserproben der MP8 bis 10 verwendet und andererseits drei zusätzliche Probenahmestellen für Hafenvasser, PHF, im Behandlungsareal, siehe Abbildung 4.11, direkt über der Sedimentoberkante installiert. Diese sollten es ermöglichen, den Übertritt von Wasserstoffperoxid ins freie Hafenvasser nachzuweisen. Die Behandlungsperiode für die Wasserstoffperoxidbehandlung dauerte ca. sechs Monate. In dieser Zeit wurden 2760 L 1%ige Wasserstoffperoxidlösung dem Behandlungsareal zugeführt. Während der Behandlungszeit kam es teilweise zu technischen Ausfällen der SPS und zu Defekten an der Pumpe. Dies unterbrach die Behandlung insgesamt um ca. drei Wochen. Die Unterbrechungen hatten jedoch keinen Einfluss auf die grundsätzlichen Erkenntnisse, die aus dem Monitoring gewonnen werden konnten.

Ein Viertel des vom Schwimmsteg erreichbaren Behandlungsfeldes wurde nicht für eine Behandlung genutzt und sollte als Referenzareal dienen.

4.3.4 Messprogramm für die Proben des Feldversuches

4.3.4.1 Monitoringparameter im Sediment

Aufgrund der in der Evaluierungsphase festgestellten Sedimentbelastung, siehe Kapitel 2, wurde der Umfang des Messprogramms auf die folgenden Parameter festgelegt:

Adsorbierbare organische gebundene Halogene (AOX), Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und organischer Gesamtkohlenstoff (TOC).

Vor Beginn der Behandlung wurden außerdem Proben zur geologischen und mineralischen Charakterisierung des Hafensedimentes entnommen, hier wurden folgende Parameter zusätzlich bestimmt:

Korngrößenverteilung, Matrixelemente (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti, Ba), Nährstoffe (N, P), Schwermetalle (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn) und die Trockensubstanz.

4.3.4.2 Monitoringparameter Poren- und Hafenvasser

Das Monitoring für Poren- und Hafenvasser kann in zwei Kategorien geteilt werden. Einerseits wurden organische Parameter und andererseits anorganische Parameter untersucht.

Diese können zum Nachweis von Mobilisierungsprozessen der im Sediment festgestellten organischen Schadstoffe oder der Schwermetalle dienen. Weiterhin wurden Gruppenparameter wie DOC oder BSB₅ untersucht, um allgemeingültige Aussagen über die stattfindenden Prozesse treffen zu können.

Schließlich wurde besonderes Augenmerk auf einzelne Parameter, wie zum Beispiel Ammonium, gelegt. Dieser kann dafür geeignet sein, durch Sauerstoff induzierte biologische Prozesse aufzuzeigen. Die folgende Tabelle 4.4 zeigt alle in den wässrigen Proben gemessenen Parameter. Direkt nach der Probenahme wurde ein Vor-Ort-Messprogramm abgearbeitet.

Tabelle 4.4: Messprogramm für Poren- und Hafengewässerproben

Organische Schadstoffe	Anorganische Parameter
AOX, MKW, PAK, TBT	Anionen (Carbonat, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat); vereinzelt Phosphat
	Kationen (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na und Ammonium)
	Schwermetalle (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn und Zn)
	Wasserstoffperoxid
Summenparameter	Vor-Ort-Parameter
DOC, CSB, BSB ₅ , UV-Absorption	Geruch, pH-Wert, Redoxpotenzial, Sauerstoff, Temperatur

4.4 Probengewinnung

4.4.1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei unterschiedliche Probenmatrices gewonnen, verwendet und analysiert: Wässrige Proben, die aus Versuchsbecken im Technikumsmaßstab (*quasi natürlich*) und dem Feldversuch im Frankfurter Hafenbecken 2 (*natürliche Poren- und Hafengewässer*) stammten. Zweitens wässrige Eluate aus Batch-Suspensionsversuchen (*siehe Kap. 4.1*) und als dritte Feststoffproben (*Hafensedimente*). Letztere wurden je nach Bestimmung (Laborversuch, Feldversuchsmonitoring) unterschiedlich gewonnen und aufgearbeitet. Die Feststoffmatrix erfordert eine umfangreichere Aufbereitung, während die wässrigen Proben und die Eluate im Großen und Ganzen gleich behandelt werden konnten.

4.4.2 Probenahme und Probenvorbereitung

4.4.2.1 Sedimentprobenahme und Vor-Ort-Ansprache

Zur Probenahme von Sedimentmaterial kamen zwei unterschiedliche Probenahmegeräte zum Einsatz. Proben für Laborversuche wurden sowohl mit einem sogenannten *Riverside Bohrer*, als auch mit einem *Stechrohrbohrgerät* nach Dr. Steif entnommen, siehe Abbildung 4.13a, b. Der Riverside Bohrer ermöglicht keine ungestörte Entnahme von Sedimentmaterial. Für die Laborversuche war mit diesem Gerät gewonnenes, *gestörtes* Material aber völlig ausreichend. Das Stechrohrbohrgerät, welches erst im Laufe des Projektes angeschafft wurde und deshalb anfangs noch nicht zur Verfügung stand, ermöglicht die *ungestörte* Probenahme aus wassergesättigten subaquatischen Sedimenten. Ein mit diesem Gerät gewonnener Sedimentkern ist in Abbildung 4.13c und d dargestellt. Das Gerät kann sowohl an Land, vom Ufer oder Steg aus, oder auf dem Wasser, von einem Boot oder Ponton aus, eingesetzt werden. Proben für das Pilotanlagenmonitoring wurden, aufgrund der notwendigen horizontalen und vertikalen Auflösung der entnommenen Proben, ausschließlich mit dem Stechrohrprobennehmer, also ungestört, entnommen.



(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.13: (a) Riverside-Bohrer (b) Sedimentprobenehmer nach Dr. Steif (c) Sedimenttrammkern, sowie (d) Sedimenttrammkern aufgeschnitten

Nach der Entnahme der Sedimentkerne erfolgte eine geologische und sensorische Ansprache entsprechend DIN 4022 (Fingerprobe, Geruch und Aussehen) und eine tiefenorientierte Aufteilung der Sedimentkerne in Einzelproben. Insgesamt wurden 79 Sedimentkernproben für das Monitoring des Feldversuches aus 28 Kernbohrungen gewonnen. Für die Laborversuche wurden insgesamt 19 Proben aus Kernbohrungen, sowie Entnahmen mit dem Riverside Bohrer durchgeführt. Weiterhin konnte bei Baggermaßnahmen im Hafenbecken eine größere Menge Sediment (ca. 200 dm³) für die Technikumsversuche abgenommen werden. Das entnommene Material entstammte einem Bereich an der dem Schwimmsteg gegenüberliegenden Kaimauer (ca. 50 m Entfernung vom Versuchareal).

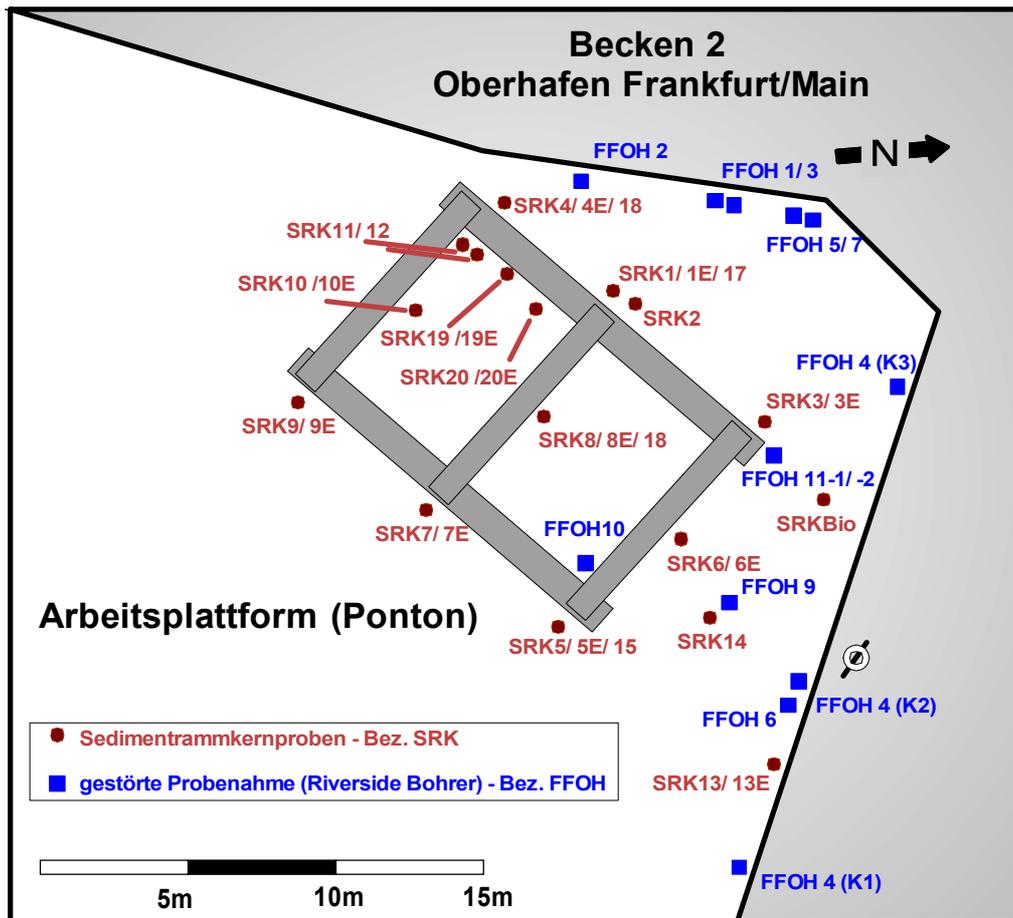


Abbildung 4.14: Probenahmestellen für das Sedimentmonitoring und die Laborversuche im Becken 2 des Frankfurter Oberhafens

Die dem Frankfurter Oberhafen entstammenden Proben wurden in der Evaluierungsphase des Projektes vom Beckenrand und später von einem im Becken für den Feldversuch installierten Schwimmponton entnommen. Weiter konnte im Laufe der Laborversuche auf in der Evaluierungsphase entnommene Sedimentproben aus den Häfen Offenbach (Bez. OF) und Hanau (Bez. HA) zurückgegriffen werden. Außerdem wurde ein mit zinnorganischen Verbindungen belasteter Hafenschlamm aus dem Hafen in Bremerhafen (Bez. BHF) von Ports Bremen zur Verfügung gestellt.

Der in Abbildung 4.14 dargestellte Ausschnitt des Lageplans des Beckens 2 im Frankfurter Oberhafen stellt die Lage des installierten Schwimmpontons mit allen Stellen, an denen im Laufe des Projektes Sedimentproben entnommen wurden, dar. Sedimentproben für das Monitoring des Feldversuches wurden vor Beginn der Behandlungsphase BELÜFTUNG, am 27.06.2002,

an insgesamt neun Punkten (SRK1 bis 10) entnommen. Während der Behandlungsphase wurden vier Stellen am 16.04.2003 zum zweiten Mal beprobt (SRK15 bis 18). Die Endbeprobung zur abschließenden Beurteilung der Behandlungsphase BELÜFTUNG, nach 12 Monaten Laufzeit, fand am 15.10.2003 (SRK1 E bis 10 E) statt. Zusätzlich wurden an diesem Tag zwei weitere Kerne zur genaueren Untersuchung der zu dieser Zeit noch nicht beendeten Behandlungsphase WASSERSTOFFPEROXIDZUGABE gewonnen (SRK19 und 20). Die gleichen Stellen wurden am 10.02.2004 nach Abschluss dieser Phase ein weiteres Mal beprobt (SRK19 E und 20 E). Als Backgroundproben dienen die Kernproben SRK13 und SRK13 E. Die restlichen, mit der Bezeichnung FFOH gekennzeichneten Probenahmestellen zeigen die für die Laborversuche entnommenen gestörten Proben.

Hierbei ist anzumerken, dass bei den Probenahmen für das Monitoring genau darauf geachtet wurde stets dieselben Stellen der Eingangsbeprobung wieder zu beproben, um reproduzierbare, belastbare Ergebnisse für die Sedimentproben zu erhalten. Aufgrund der Feststoffentnahme ist es natürlich nicht möglich identisches Probenmaterial mehrmals zu gewinnen. Diese Tatsache wird bei der Auswertung der Sedimentmonitoringergebnisse zu berücksichtigen sein.

Tabelle B.3 (Anhang) zeigt die genaue Verwendung der Proben und die vorgenommene Analytik an den einzelnen Sedimenten.

4.4.2.2 Probenvorbereitung der Sedimente

Die Sedimentproben wurden nach der Entnahme im Frankfurter Hafensareal kühl gelagert und später durch Rühren homogenisiert, dabei wurden große Steine, Äste, Muscheln, etc. entfernt (siehe Abbildung 4.15).

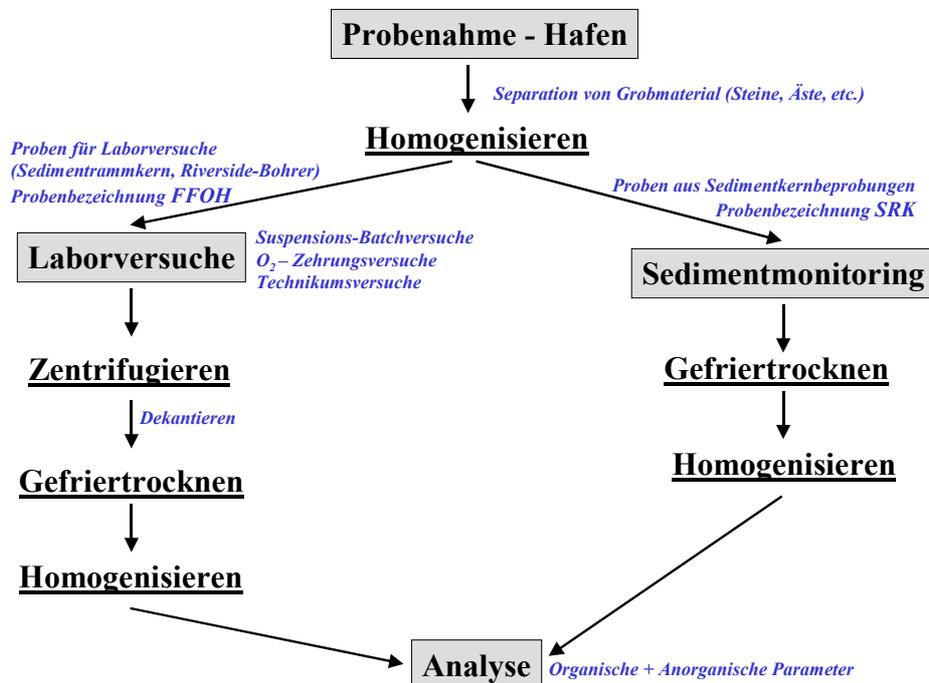


Abbildung 4.15: Behandlung und Aufarbeitung der entnommenen Sedimentproben

Auf eine Siebung des Materials wurde aufgrund der relativ guten Homogenität, des hohen Anteils an Feinmaterial (siehe Kapitel 4.5) und dem Ziel, die Probenmatrix so wenig wie möglich vor den Versuchen zu verändern, verzichtet.

Sedimentproben aus den Kernbohrungen wurden dann eingefroren und bei ca. -50 °C und einem Druck von ca. 0,1 mbar gefriergetrocknet (*Gefrierrocknungsanlage Beta 1-8K, Fa. Christ*), Abbildung 4.15 rechter Ast.

Die Proben aus der *gestörten* Probenahme wurden direkt nach dem Homogenisieren für die Laborversuche verwendet., Abbildung 4.15 linker Ast. Nach den Laborversuchen wurde die zum Suspendieren und/ oder die durch Peroxidzugabe zugefügte Flüssigkeit (*Eluat*) durch Zentrifugieren (10 min bei 3500 U/min) wieder vom Sediment abgetrennt und abdekantiert. Das Sediment wurde gefriergetrocknet.

Nach dem Trocknungsvorgang wurde das Sediment in einer Achatmühle erneut homogenisiert. Produkt dieser Aufarbeitungsschritte war ein sehr feines und homogenes Material, welches für reproduzierbare Analysenergebnisse hervorragend geeignet war. Soweit nicht anders vermerkt, geschahen alle Feststoffanalysen aus gefriergetrocknetem Material.

4.4.3 Poren- und Hafenvasserprobenahmen mit Vor-Ort Messungen

Die Messintervalle für das Poren- und Hafenvassermonitoring bewegten sich in Abständen von einer bis zu vier Wochen und sind wie die einzelnen Probenahmeumfänge der Tabelle B.2 (Anhang) zu entnehmen. Die erste Probenahme fand am 13. September (Tag 1 des Feldversuchs) statt. Der genaue Aufbau der Monitoringinstallation wurde bereits in Kapitel 4.3.1 erläutert und die Lage der Probenahmestellen im Testfeld des Feldversuches in Abbildung 4.7 dargestellt. Zu erkennen sind 13 Multilevel-Monitoringpegel MP mit verlorenen Filtern, welche in ein bis drei Tiefen an den dargestellten Punkten eingebracht wurden. Außerdem wurden vor Installation der MP's vier Versuchslanzen VMP abgeteuft, welche im Nachhinein zusätzlich zur Gewinnung von größeren Mengen Porenwassers (bis zu 4 L pro Pegel) und zum Monitoring genutzt werden konnten. Die Gewinnung von größeren Mengen an Porenwasser war vor allem für die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in der wässrigen Phase wichtig, da je MP insgesamt nur ca. 250 mL Volumen bei einer Probenahme geliefert wird, aber mindestens 1 L für die Bestimmung notwendig ist. Das Hafenvasser wurde sowohl an der Sedimentoberkante, als auch an der Wasseroberfläche direkt über VW1 beprobt.

Die Frage der Homogenität stellt sich bei flüssigen Proben nicht. Um bei dieser Probenmatrix reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, spielt vielmehr die Probenahme und die Konservierung der Proben eine große Rolle. Zur Gewinnung der Proben wurde deshalb bei allen Probenahmen die gleiche Schlauchpumpe (Fa. Heidolph, Rumo 100) und die gleiche Pumpgeschwindigkeit verwendet.

Direkt im Anschluss an die Probenahme wurden vor Ort die Parameter Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotenzial und Sauerstoff (gelöst) gemessen und die Proben für weitere Analysen konserviert. Hier kamen die in Tab. 4.5 aufgelisteten Messgeräte der Firma WTW zum Einsatz:

Tabelle 4.5: Messgeräte für Vor-Ort-Messungen

Parameter	Gerät	Elektrode
Sauerstoff gelöst	WTW Oxi 340	CellOx 325
Redoxpotenzial	WTW pH 340/ion	SenTix ORP
pH-Wert	WTW Multilab 540 pH	SenTix 41
Leitfähigkeit/ Temperatur (Wasser)	WTW LF 318	TetraCon 325
Temperatur (Luft)	WTW Multilab 540 pH	TFK 325

Anteile jeder Probe (ca. 20 mL) wurden für die Anionen- und Kationenanalytik vor Ort durch 0,45 µm Filter filtriert und die Proben für die Kationenanalytik zusätzlich mit HNO₃ auf pH 2 angesäuert. Das restliche Probenvolumen wurde bis zur Analyse kühl gelagert und dann ebenfalls filtriert (0,45 µm). Grundsätzlich wurden alle Proben nach der Entnahme schnellstmöglichst untersucht und die Parameter ihrer Dringlichkeit nach abgearbeitet. Zum Beispiel wurden von biologischen Prozessen beeinflusste Parameter, wie Ammonium und der biochemische Sauerstoffbedarf direkt am Tag nach der Probenahme analysiert, bzw. angesetzt, während weniger empfindliche Parameter, wie Anionen und Kationen an den darauffolgenden Tagen untersucht wurden.

4.5 Charakterisierung der verwendeten Sediment- und Wasserproben

4.5.1 Sediment

4.5.1.1 Allgemeine Charakteristik und Korngrößenverteilung

Alle vor der Behandlungsphase zum Monitoring gewonnenen und einige für die Laborversuche entnommenen Proben wurden direkt nach der Probenahme vor Ort geologisch beschrieben und katalogisiert. Die erbohrten Kerne wiesen alle eine prinzipielle Dreiteilung des Sedimentkörpers auf.

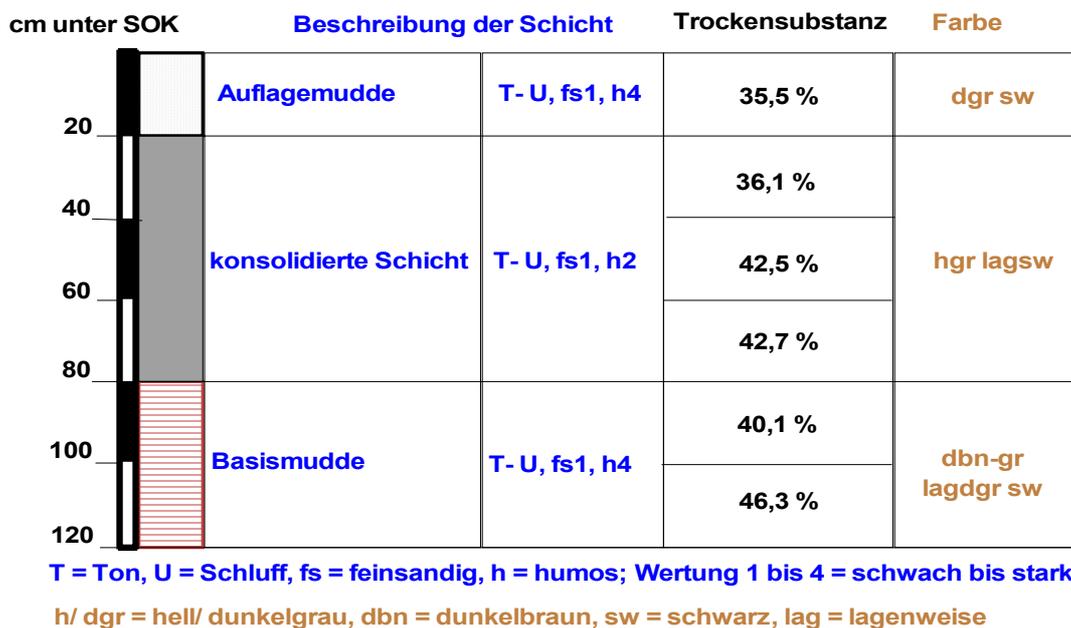


Abbildung 4.16: Schichtenverzeichnis nach DIN 4022, Sedimenttrammern SRK 13

Die Basis wurde von einer ca. 10 bis 60 cm mächtigen feinsandigen Schluffmudde mit deutlichen Grobsand- und Feinkiesanteilen, sowie Pflanzenresten und Muschelschalen gebildet. Sie wurde als Basismudde bezeichnet (Abbildung 4.16). Teilweise konnten hellgraue Reste der abdichtenden Tonschicht des Beckenbodens nachgewiesen werden. Im Hangenden wurde ein je nach Lokalität etwa 60 bis 100 cm mächtiger nahezu schichtungsloser Ton-Schluff-Komplex mit wenig Pflanzenresten erbohrt. Den Kernabschluss bildete wiederum eine ca. 20 cm mächtige tonig-schluffige Mudde mit vielen makroskopischen Pflanzenresten und gut erhaltenen

Muschelschalen. Aufbau und Eindruck wiesen auf eine junge Entstehung dieser Auflagemudde hin. Die Sedimentkerne waren gut konsolidiert, d.h. abgesehen von der aufliegenden jungen Mudde war das Material formbeständig und schnittfest. Dies bestätigten die Werte der Trockensubstanzgehalte TS, die im Mittel um 40% TS lagen. Die Auflagemudde wies dabei einen deutlich erhöhten Wassergehalt gegenüber den anderen Schichten auf. Exemplarisch ist in Abbildung 4.16 ein Schichtenverzeichnis eines Sedimentkernes (SRK13) mit Trockensubstanzgehalten, Farbe und Schichtenbezeichnung dargestellt.

Alle monitoringrelevanten Proben sind in Abbildung 4.17 dargestellt, weitere Schichtenverzeichnisse mit Bezeichnungen sind der Abbildung B.2 (Anhang) zu entnehmen. Die Sedimentmächtigkeiten lagen zwischen 0,90 m und 1,60 m.

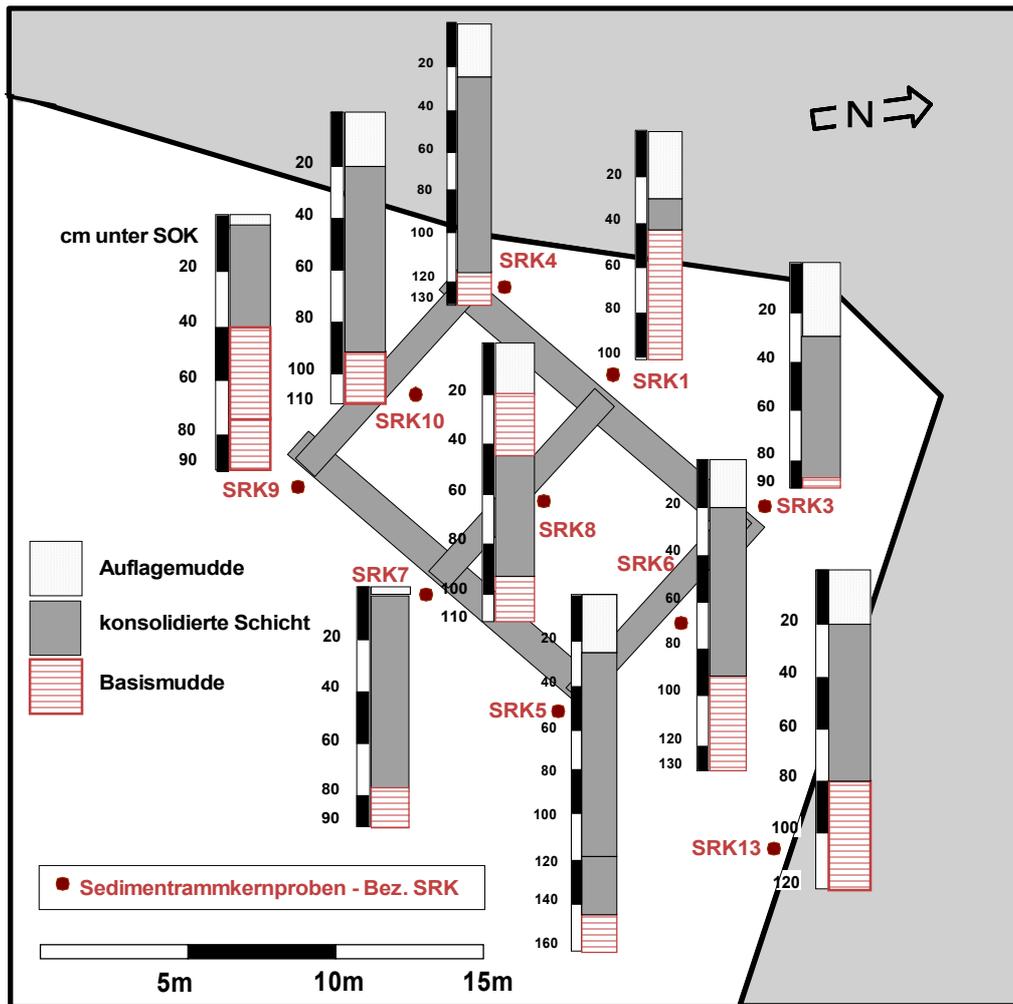


Abbildung 4.17: Schichtenverzeichnisse der Sedimentproben (SRK1 bis 10 + SRK13) für das Feldversuchsmonitoring

Die Grenze Feinschluff zu Mittelschluff wurde mit 20 µm entsprechend den Vorgaben der HABAB [2000] zur Schadstoffbeurteilung gewählt. Da mehr als 60 Gewichtsprozent der Sedimentproben dieser Kornfraktion zuzuordnen sind und insgesamt fast 90% der gesamten Ton- und Schlufffraktion, wurde auf eine vorherige Abtrennung der Fraktion > 20 µm für die Laboranalytik verzichtet.

Aus der Untersuchung der Kernproben ergab sich eine mittlere Korngrößenverteilung in Gewichtsprozent wie folgt (n = 23).

Tabelle 4.6: Mittlere Korngrößenverteilung des Frankfurter Hafensediments

< 2 µm	46,6%	Tonfraktion	46,6%
< 20 µm	13,8%	Feinschluff	38,2%
< 32 µm	13,1%	Mittelschluff	
< 63 µm	11,3%	Grobschluff	
< 125 µm	3,3%	Sand	12,2%
< 200 µm	2,3%		
< 500 µm	1,2%		
< 1000 µm	5,4%		

Abbildung 4.18 zeigt exemplarisch die Summenkurven für die Korngrößenverteilung der tiefenorientiert entnommenen Proben von SRK 13. Hier sind deutliche Unterschiede zwischen Auflage- und Basismudde gegenüber dem konsolidierten Teil zu erkennen. Sowohl Basis- als auch Aufagemudde haben einen geringeren Anteil an Feinmaterial (Ton und Schluff), dafür aber einen höheren Anteil an Mittelsand zwischen 0,5 und 1 mm Korngröße.

Das Sediment ist insgesamt sehr feinkörnig, was sowohl für die Belüftung als auch die Wasserstoffperoxidzugabe erhöhte technische Anforderungen betreffend einer gleichmäßigen Luft-, bzw. Flüssigkeitsverteilung zur Folge hat.

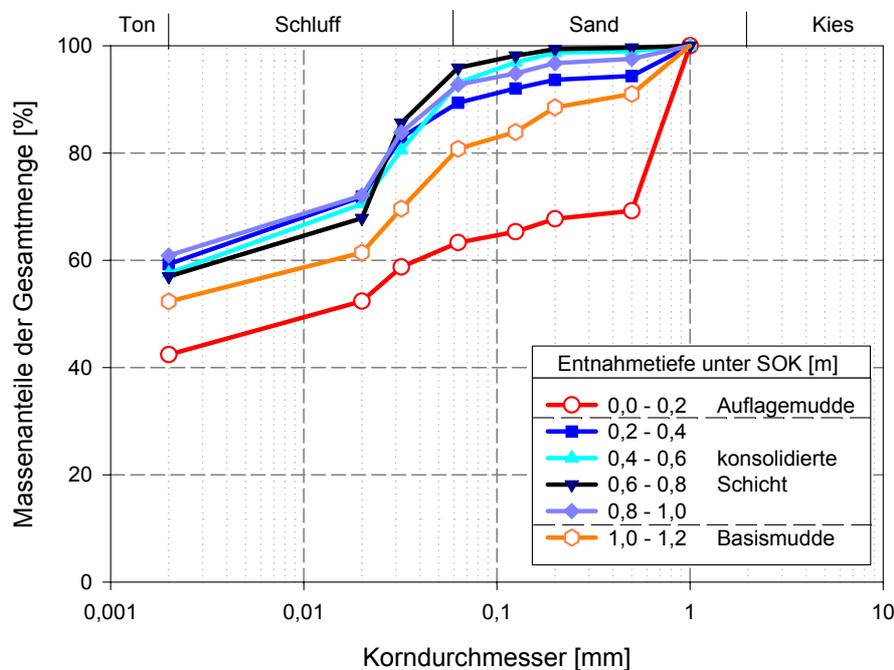


Abbildung 4.18: Summenkurven der Korngrößenverteilung des Sedimenttrammkerns SRK13

Die Sedimente rochen bei der Entnahme teils muffig und faulig. In den unteren und mittleren Lagen, vor allem in der Basismudde, wurde häufig ein starker Geruch nach Mineralölkohlenwasserstoffen festgestellt. Außerdem waren dort immer wieder pechschwarze Linsen zu erken-

nen. Während der Probenahmen war ein starker Austritt an Faulgasen aus dem Sedimentkörper zu beobachten, welcher durch das Einbringen des Stechrohrprobenehmers hervorgerufen wurde. Darüberhinaus konnten flächenhafte Ausgasungen beobachtet werden, wenn durch die Sogwirkung vorbeifahrender Schiffe auf dem Main der Wasserspiegel im Hafenbecken vorübergehend abgesenkt wurde.

4.5.1.2 Mineralogische Zusammensetzung

Zur mineralogischen Charakterisierung des Frankfurter Hafensedimentes wurden die bei SRK5 entnommenen Sedimentproben röntgendiffraktometrisch untersucht (siehe Anhang A.1.7). Dabei wurde zum einen das Gesamtsediment und zum anderen die Feinfraktion $< 2\mu\text{m}$, zur Bestimmung der Tonminerale, betrachtet.

Bei der Untersuchung des Gesamtsedimentes konnten neben Quarz, Kalium- (Orthoklas) und Natriumfeldspat (Albit) auch Schichtsilikate und Verwitterungsprodukte dieser als mineralische Bestandteile des Sedimentes nachgewiesen werden. Zu den Schichtsilikaten zählen Muskovit und Chlorit, sowie Illit und Kaolinit. Außerdem wurden mit Calcit und Dolomit carbonathaltige Mineralien festgestellt.

Die Untersuchung der Feinfraktion $> 2\mu\text{m}$ bestätigte das Vorhandensein der Tonminerale Muskovit/ Illit, Chlorit und Kaolinit. Zudem konnte in dieser Fraktion zusätzlich Smektit nachgewiesen werden. Röntgendiffraktogramme der untersuchten Proben sind in Anhang B, Abbildung B.3 und B.4 dargestellt.

4.5.1.3 Organische Belastung

Den zweiten Schritt der Sedimentbeurteilung stellte die Untersuchung der organischen Schadstoffbelastung dar. Nachdem in der Evaluierungsphase im Frankfurter Hafen erhöhte Werte für die Stoffgruppen AOX, MKW und PAK festgestellt wurden, beschränkte sich die Analytik auf diese Parameter. Zusätzlich wurde noch der Summenparameter TOC bestimmt. Tabelle 4.7 zeigt eine Auflistung der ermittelten Konzentrationsbereiche und Mittelwerte für diese Schadstoffgruppen für die bei der Ausgangsbeprobung entnommenen Sedimentproben aus Frankfurt (FFOH).

Die gemessenen Werte wurden nach drei Richtlinien beurteilt und eingeordnet. Einerseits wurde eine Klasseneinteilung nach der in Kapitel 3.3 vorgestellten Empfehlung zur Bewertung von Sedimentbelastungen von NEUMANN-HENSEL ET.AL. [2000] vorgenommen, welche das ATV-REGELWERK ABWASSER UND ABFALL [1997] für die chemisch-analytische Bewertung zugrunde legt. Die Stoffgruppen PAK und MKW wurden hier in Anlehnung an die Umweltbehörde Hamburg ergänzt. Weiter wurde die vom Niederländischen Ministerium für Wohnen, Raumplanung und Umwelt herausgegebene HOLLAND-LISTE [1994] eingesetzt, welche Orientierungswerte zur Sanierungsbedürftigkeit von verunreinigten Böden und Grundwasser beschreibt. Die Dritte eingesetzte Richtlinie war das Regelwerk der LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL [1997], welches die Anforderung für die stoffliche Wertung von mineralischen Abfällen über eine Zuordnung in Einbauklassen regelt. Hierzu gehört Sediment, sobald es ausgebaggert wird.

Tabelle 4.7: Organische Schadstoffbelastung vor Beginn des Feldversuches

Parameter	Bereich FFOH	Ø FFOH	ATV ¹⁾	Holland-Liste ²⁾	LAGA ³⁾
AOX [mg/kg]	170 - 550	270	Klasse III - IV (< 500)	-	-
MKW [mg/kg]	1440 - 26660	4980	≥ Klasse V (1000 - 2500)	5000	> Z 2 (1000)
Σ PAK* [mg/kg]	5,3 - 37,3 (49,4***)	12,2	≥ Klasse IV** (10-20)	40**	Z 1 (5-15), Z 2, > Z2 (20)**
TOC [g/kg]	31,2 - 84,2	39,2	-	-	-

¹⁾ Bewertung von Sedimentbelastungen nach NEUMANN-HENSEL [2000] auf Grundlage des ATV-Regelwerks: Klassen I - V, sehr gering bis extrem stark belastet

²⁾ HOLLAND-LISTE [1994]: Eingreifwerte für die Bodensanierung

³⁾ LAGA [1997]: Zuordnungswerte für Einbauklassen, Z 0 = uneingeschränkter Einbau, Z 1 = eingeschränkter offener Einbau, Z 2 = eingeschränkter Einbau mit technischen Sicherungsmaßnahmen, Z 3, 4, 5 = Deponierung

* Die Summe der PAK bezieht sich auf die Komponenten Anthracen, Chyrsen, Fluoranthen und Pyren. Diese Substanzen machen über 60% aller 16 EPA-PAK im Frankfurter Hafensediment aus. Deshalb wurden zur Vereinfachung der Analytik für das Monitoring des Feldversuches nur diese vier Substanzen ausgewertet.

** Die Werte der Richtlinien beziehen sich jeweils auf die 16 EPA-PAK. Die Holland-Liste erfasst nur zehn dieser Substanzen. Das in der Σ PAK erfasste Pyren ist nicht unter diesen zehn Substanzen.

***Maximumwert für alle 16 EPA- PAK bei SRK5-4 (14 konnten nachgewiesen werden)

Vergleicht man die von den einzelnen Regelwerken vorgegebenen Werte mit dem Frankfurter Hafensediment so ist dieses als belastet, teils als stark belastet zu bezeichnen. Bei der ATV RICHTLINIE [1997] fallen die Stoffgruppen AOX, MKW und PAK in die Klassifizierungen III bis V, siehe Tabelle 4.7. Dies bedeutet das Sediment ist mittel (III) bis extrem stark belastet (V). Als Zielvorgabe (Orientierungswert) sieht dieses Regelwerk die Klasse II vor, diese wird im Mittel für alle Stoffgruppen überschritten. Die von der HOLLAND-LISTE [1994] vorgegebenen Orientierungswerte stellen die Eingreifwerte für eine Bodensanierung dar, die in diesem Fall auch auf Sedimente angewendet werden sollen. Hier überschreiten einzelne Sedimentwerte die Vorgaben. Zwar liegen die gemessenen Werte im Mittel unter den Eingreifwerten, doch weisen einzelne Proben stark erhöhte Werte auf. Die letzte Regelung, LAGA [1997], legt fest, wie entnommenes Sedimentmaterial gegebenenfalls weiterverwertet werden kann. Sie reguliert die bautechnische Verwendung in Deponiekörpern, z.B. als Oberflächenabdichtung. Material der Klassen Z1 und Z2 kann mit Einschränkungen als solches Baumaterial verwendet werden. Überschreitet das Material allerdings diese Zuordnungsklassen, muss es selbst deponiert werden. Auch hier lässt sich feststellen, dass das entnommene Material so stark belastet ist, dass es überwiegend nicht als Baumaterial dienen könnte und so kostspielig deponiert werden müsste.

Vereinzelt wurden zusätzlich die Parameter MBT, DBT und TBT in die Messungen mit einbezogen. Für den Parameter TBT wurden im Mittel Werte von 63 µg/kg gefunden (26 µg/kg organisch gebundenes Zinn). Ein von der Bundesanstalt für Gewässerkunde herausgegebenes Konzept zur Handhabung von TBT-belastetem Baggergut [BLABAK 2001] beschreibt Richtwerte für die Umlagerung von TBT-haltigem Baggergut. Das in Frankfurt entnommene Material bewegt sich zwischen den dort festgelegten Richtwerten R1 20 µg/kg (8,2 µg/kg organisch gebundenes Zinn) und R2 600 µg/kg (gültig bis 2005). Dies hätte im Falle einer Baggermaßnahme zur Folge, dass dieses Sediment nicht ohne eine Auswirkungsprognose umgelagert werden dürfte [BLABAK]. Bei Überschreiten des Richtwertes R2 dürfte das Sediment nicht umgelagert werden. In Bezug auf diesen Parameter kann das Sediment also als belastet betrachtet werden.

Eine detaillierte Aufstellung aller Messwerte der Eingangsbeprobung ist den Tabellen B.4 und B.5 (Anhang) zu entnehmen.

Wie bereits eingangs in Kapitel 2 erwähnt, konnten leichtflüchtige Schadstoffe, wie LHKW und BTEX, im Sediment analytisch nicht nachgewiesen werden. Diese wurden deshalb im Laufe dieser Arbeit nicht näher untersucht.

4.5.1.4 Nährstoffe, Matrixelemente und Schwermetalle

Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphor spielen eine wichtige Rolle für eine biologische Sanierungsmaßnahme. Mikroorganismen brauchen diese Nährstoffe für ihren Stoffwechsel. Eine Untersuchung einzelner Sedimentproben ergab ein C/N Verhältnis zwischen 15/1 und 20/1 für das Frankfurter Hafensediment. Dies entspricht einem C/N Verhältnis einer Braunerde, also eines normal nährstoffreichen Bodens. Auch Phosphor ist ausreichend im Sediment vorhanden, siehe Tabelle 4.8, so dass von keinem Nährstoffmangel für die Biologie auszugehen ist.

Organisch belastete Sedimente weisen häufig auch erhöhte Werte an Schwermetallen auf, da beide Belastungen entweder einen gemeinsamen Ursprung (chemische Industrie) haben oder aber, weil es durch Adsorptionsprozesse der Schwermetalle an die Schwebstofffracht zu einer gemeinsamen Anreicherung von organischem Material und Schwermetallen im Sediment kommt. Deshalb wurden mittels eines Königswasseraufschlusses die Gesamtgehalte an Schwermetallen und zur Vervollständigung des Sedimentbildes die Matrixelemente bestimmt. Tabelle 4.8 fasst die Matrixelemente und Nährstoffe zusammen, Tabelle 4.9 die Schwermetallbelastungen (Siehe auch Tabelle B.6, Anhang).

Als Vergleichswerte zur Beurteilung der anthropogenen Schwermetallbelastung dienen die Werte eines Tongestein-Standards nach TUREKIAN & WEDELPOHL [1961], welcher den natürlichen geogenen Background definiert [MÜLLER 1993]. An dieser Stelle sei auf den von MÜLLER [1981] vorgeschlagenen Geoakkumulationsindex I_{geo} zur Beurteilung von Sedimentablagerungen in Bezug auf Schwermetalle hingewiesen.

Tabelle 4.8: Nährstoffe und Matrixelemente

Element	N	P	S	Al	Ba	Ca	Fe	K	Na	Mg	Mn	Ti
g/kg	2,90	2,47	5,15	7,56	0,28	49,45	21,42	1,62	0,68	7,61	0,52	0,15

Tabelle 4.9: Schwermetalle

Element	As	Pb	Cd	Co	Cu	Cr	Ni	Sn	Zn
FFOH [mg/kg]	12	165	4	12	165	75	60	12	1180
<i>Tongestein-Standard [mg/kg]</i>	13	20	0,3	19	45	90	68	6	95
<i>ATV [Zielvorgabe Klasse II]</i>	< 20	< 100	< 1,2	-	< 60	< 100	< 50	-	< 200
<i>LAGA [Einordnung]</i>	Z 0 < 20	Z 1.1 < 200	Z 2 < 10	-	Z 1.2 < 200	Z 1.1 < 100	Z 1.1 < 100	-	Z 2 < 1500
<i>Holland-Liste [Eingreifwert]</i>	55	530	12	240	190	380	210	-	720

Gegenüber dem geologischen Background sind Kupfer und Zink stark erhöht. Eine leichte Erhöhung zeigt sich auch bei Blei und Cadmium. Betrachtet man die Schwermetallgehalte und versucht diese, wie die organischen Stoffgruppen, nach den genannten Richtlinien einzuordnen, so bewegen sich fast alle Elemente in gering belasteten Bereichen.

Die Werte für Arsen, Cadmium, und Chrom liegen nach ATV unter der Zielvorgabe Klasse II (sehr schwach bis schwach). Blei und Nickel überschreiten die Zielvorgabe, liegen aber noch immer im Bereich von schwach bis mittel belastet. Die LAGA erlaubt den uneingeschränkten (Z 0), bzw. eingeschränkten offenen (Z 1) Einbau des Sedimentes mit diesen Metallgehalten, einschließlich der Menge an enthaltenem Kupfer. Auch die Eingreifwerte der HOLLAND-LISTE werden von keinem der bisher genannten Elemente erreicht.

Ausnahmen bilden Kupfer und Zink. Während die Kupferbelastung bei der ATV-Regelung schon als Mittel eingestuft wird, sie im Mittel den Eingreifwert der HOLLAND-LISTE fast erreicht und in einzelnen Fällen weit über diesem liegt, überschreitet der Zinkgehalt diese beiden Richtlinien. Der Eingreifwert bei Kupfer liegt bei 190 mg/kg (FFOH 165 mg/kg). Für Zink liegt er bei 720 mg/kg, sodass alle entnommenen Proben diesen überschreiten. Die LAGA erlaubt ab 1500 mg/kg keinen Einbau mehr, somit könnte das Sediment aufgrund der erhöhten Zinkwerte nur noch mit Sicherungsmaßnahmen eingebaut werden, teilweise müsste es sogar deponiert werden. Die ATV stuft die Zinkbelastung als mittel bis stark belastet ein.

Aufgrund der eben geschilderten Zinkproblematik wäre das Hafensediment selbst nach einer erfolgreichen Sanierungsmaßnahme, das heißt dem Abbau der organischen Schadstoffe, nicht für eine Weiterverwertung, bzw. gefahrlose Umlagerung geeignet. Trotzdem weist das vorgestellte Sediment hervorragende Qualitäten bezüglich der Zielsetzung dieser Arbeit auf. Sowohl biologisch gut abbaubare (MKW, PAK), als auch mäßig bis schlecht biologisch abbaubare organische Schadstoffe (AOX, PAK) sind im ausreichenden Maße vorhanden, um die Umsetzung der angedachten Techniken, Belüftung und Oxidationsmitteleinsatz, zu demonstrieren. Darüber hinaus ermöglicht die Schwermetallbelastung mit Kupfer und Zink, sowie das Vorhandensein anderer Schwermetalle, Untersuchungen bezüglich der Mobilisierung dieser durch die Anwendung von Oxidationsmitteln bei Sanierungstechniken. Ebenso kann mit diesem Sediment ein Vergleich zwischen Belüftungsmaßnahme und Oxidationsmittelzugabe im Hinblick auf die Schwermetallmobilisierung und den Abbau von organischen Schadstoffen erstellt werden.

4.5.2 Poren- und Hafenvasser

Das aus den insgesamt 27 verlorenen Filtern gewonnene Porenwasser (PW) zeigt eine grundlegend andere Charakteristik als das vom Main beeinflusste Hafenvasser (HFW). Tabelle 4.10 fasst alle wichtigen gemessenen Parameter vergleichend für HFW und PW zusammen.

Dabei wurden annähernd 60 Hafenvasser- und eine Auswahl von 350 Porenwasserproben aller gemessenen Proben ausgewertet. Die verwendeten Porenwasserproben waren dabei nicht beeinflusst von den beiden Behandlungsarten abgesehen von dem Parameter Sauerstoff (gelöst). Dieser ist mit und ohne Einfluss von Belüftung und von Wasserstoffperoxidzugabe dargestellt. Bei allen anderen Parametern wurden beeinflusste Probenwerte für diese Betrachtung nicht berücksichtigt.

Schon zu Beginn der Monitoringphase konnten einige charakteristische Porenwassermerkmale gegenüber dem Hafenvasser herausgearbeitet werden, welche im Laufe der Zeit als Leitparameter für die Kontrolle der Probenahmen dienten. Auffällig hierbei war vor allem der signifikante Unterschied in der Leitfähigkeit beider Wässer. Während das Hafenvasser eine

Leitfähigkeit von ca. 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufwies, konnte im entnommenen Porenwasser stets eine Leitfähigkeit von weit über 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nachgewiesen werden. Folglich gab eine niedrige Leitfähigkeit bei der Porenwasserprobenahme stets eine Hinweis auf Probleme mit den Monitoringfiltern (z.B. Löcher in den Verbindungsschläuchen), welche dann sofort behoben werden konnten.

Tabelle 4.10: Vergleich Hafenvasser - Porenwasser

Parameter	Hafenvasser			Porenwasser		
	Bereich			Bereich		
in [mg/L]	Min	Max	Ø	Min	Max	Ø
pH-Wert	7,5	8,2	7,8	6,6	7,2	7,0
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	550	880	730	1540	3500	2250
Sauerstoff (gelöst)	6,5	15,2	9,4	0,37 [0,40]*	3,5 [21,9]*	0,98 [2,9]*
Redoxpotenzial [mV]	90	220	170	- 120	+ 105	- 25
AOX [$\mu\text{g}/\text{L}$]	14	120	46	33	388	205
MKW	-	-	-	$\leq 0,2$	0,6	0,3
DOC	5	13	6,7	14	88	41,2
BSB ₅	0,8	5,6	3,2	16,1	48,3	32,0
Chlorid	32,1	60,1	46,0	41,7	220,5	84,6
Carbonat	194	287	246	530	1770	1155
Nitrat	15,5	28,8	21,0	0,4	34,7	6,6
Sulfat	74,3	120,2	102,7	0,3	36,4	4,9
Ammonium	0,11	1,35	0,62	18,1	105,5	57,2
Calcium	73,9	120,5	92,6	168,7	430,4	268,3
Eisen	0,02	0,91	0,11	0,13	23,0	4,70
Kalium	4,5	11,6	6,7	13,5	45,7	27,9
Kupfer	-	-	$\leq 0,01$	-	-	$\leq 0,01$
Magnesium	14,4	27,3	22,6	27,8	110,6	54,6
Mangan	0,02	0,56	0,09	0,20	2,80	1,08
Natrium	20,0	42,8	31,7	41,7	118,8	77,6
Phosphor	0,03	0,50	0,23	0,06	5,4	1,60
Zink	0,01	0,03	0,02	$\leq 0,01$	0,09	0,02
andere Schwermetalle	-	-	$\leq 0,01$	-	-	$\leq 0,01$

* Werte inklusive der von Belüftung und Wasserstoffperoxidzugabe beeinflussten Proben

Auch alle anderen vor Ort gemessenen Parameter zeigten deutliche Unterschiede zwischen HFW und PW. Wie zu erwarten, konnten niedrige Sauerstoffwerte und ein überwiegend negatives Redoxpotenzial für das PW gegenüber hohen, bzw. positiven Werten für das HFW erfasst

werden. Auch über den pH-Wert war eine Unterscheidung HFW (7,8) zu PW (7,0) möglich. Für alle organischen Messwerte und alle nachgewiesenen Kationen waren für das Porenwasser deutlich höhere Werte zu verzeichnen als für das Hafenvasser. Besonders interessant sind hierbei die Parameter AOX und DOC, sowie Ammonium, Eisen und Mangan. AOX und DOC können geeignete Parameter sein, um Mobilisierungs- und Abbauvorgänge der organischen Substanzen nachzuweisen. Ammonium ist ein Indikator für biologische Vorgänge des Stickstoffkreislaufes. Die hohen Ammoniumgehalte stellen darüber hinaus auch ein großes Gefährdungspotenzial für Fisch und Mensch dar, sollten sie durch äußere Einflüsse oder durch Diffusion in größeren Mengen ins Hafenvasser gelangen. Eisen und Mangan sind wichtig, da sie in Lösung als Katalysator für das zugegebene Wasserstoffperoxid dienen. Ihr Vorhandensein ist für die in Kapitel 3.6.2 beschriebene Radikalbildung von Bedeutung.

Die untersuchten Anionen zeigen eine typische Charakteristik für Porenwasser. Aufgrund der sauerstoffarmen Verhältnisse sind die Nitrat- und Sulfat-Werte niedrig, andererseits sind die Carbonatgehalte aufgrund biologischer Aktivität hoch. Zusätzlich zeigt das PW höhere Chloridwerte als das HFW.

MKW konnten im Hafenvasser nicht und im Porenwasser nur im Bereich der Nachweisgrenze (0,2 mg/L) nachgewiesen werden. Aussagen zu diesem Parameter sind deshalb schwierig.

Betrachtet man das Hafenvasser alleine, so sind hier außer den jahreszeitlichen und fließgewässerbedingten Schwankungen keine Besonderheiten festzustellen. Die überwiegende Anzahl der Parameter erreicht sogar Trinkwasserqualität [TRINKWASSERVERORDNUNG 1990], abgesehen von dem teilweise kritischen Parameter Ammonium.

Aufgrund der Genehmigungsbedürftigkeit der Behandlung und der für das Projekt erhaltenen Auflagen vom Regierungspräsidium Darmstadt (Abteilung Staatliches Umweltamt) mussten zu den aufgeführten Parametern noch zusätzlich die Schwebstoffe gemäß der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG [2002] bestimmt werden. In regelmäßigen Abständen musste über die Ergebnisse Bericht erstattet werden. Diese sowie andere, unter Umständen fischtoxische Stoffe, wie Kupfer, Zink und Ammonium wurden während des gesamten Hafenvassermonitorings gemäß der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG [2002] besonders beobachtet. Die angedachte Behandlung sollte keinesfalls die Hafenvasserqualität negativ beeinflussen. Auf die Monitoringergebnisse wird in Kapitel 7 detailliert eingegangen.



5. Laboruntersuchungsergebnisse und Diskussion

5.1 Verhalten von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen

Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht der Abbau von Wasserstoffperoxid, welcher für einen effektiven Einsatz bei einer Sanierungsmaßnahme von Bedeutung ist sowie Aussagen zu den Abbauwegen (Katalyse), der Einfluss auf die Mikrobiologie im Sediment und die Effektivität des Schadstoffabbaus hinsichtlich der Zugabe. Ziel ist es, eine optimierte Zugabeweise für die in situ Anwendung zu ermitteln, welche eine ökonomische abiotische Voroxidation bis hin zur Mineralisierung bewirkt und gleichzeitig die Mikrobiologie nicht nachhaltig schädigt, um durch das zu Sauerstoff umgesetzte Wasserstoffperoxid biologische Abbauprozesse zu stimulieren.

5.1.1 Abbau von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen

In Kapitel 3.6 wurden die möglichen Abbaumechanismen für Wasserstoffperoxid beschrieben. Dabei ist anzunehmen, dass drei der vorgestellten Abbauewege für die nachfolgend dargestellten Versuche eine besondere Rolle spielen:

- die enzymatisch gesteuerte Katalyse (3.8),
- die mineralische Katalyse durch gelöste und Feststoffspezies (3.6, 3.9, 3.14, 3.17),
- und Reaktionen von gebildeten Radikalen mit dem Wasserstoffperoxid (3.7, 3.18).

Die Untersuchungen zum Abbau von Wasserstoffperoxid wurden in Abhängigkeit vom Sediment/ Wasser-Verhältnis δ und der Zugabemenge an Wasserstoffperoxid durchgeführt. Dabei wurden zwei verschiedene δ von (1/3) und (1/10) verwendet und die Wasserstoffperoxidzugabedosis bezogen auf die eingesetzte Trockensubstanz variiert.

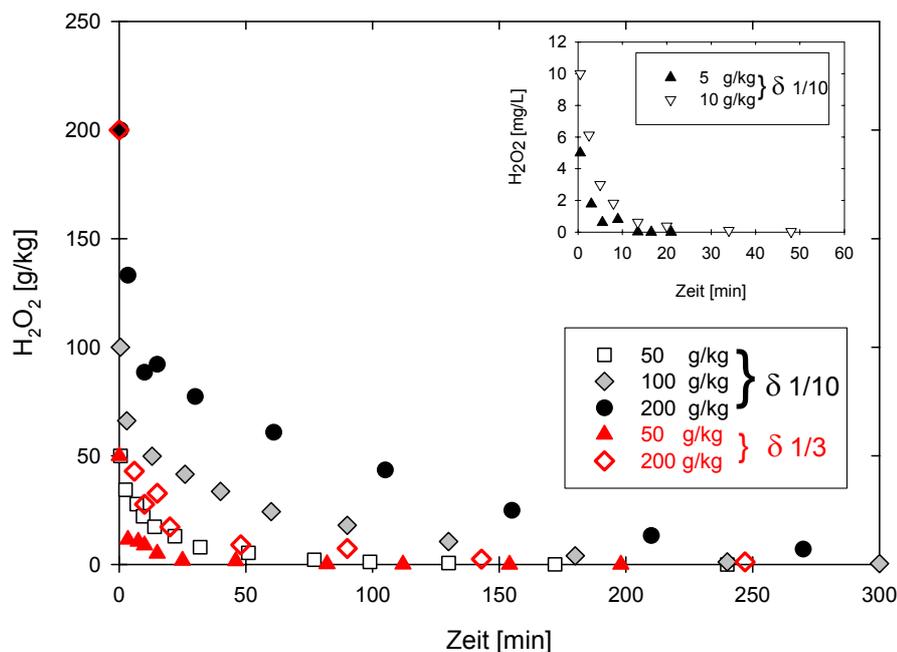


Abbildung 5.1: Abbau von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen bei δ von (1/3) und (1/10) in Abhängigkeit von der Oxidationsmittelzugabe

Zugegeben wurden entsprechende Mengen an 30%iger Peroxidlösung. Erste Versuche ergaben eine konzentrationsabhängige Beeinflussung der Lebensdauer von Wasserstoffperoxid. Je höher die einmalig zugegebene Menge an Wasserstoffperoxid bezogen auf die Trockensubstanz an Sediment ist, desto länger ist auch die Lebensdauer des Wasserstoffperoxids für ein δ von (1/10), Abbildung 5.1. Vergleicht man die für ein δ von (1/3) und (1/10) dargestellten Abbaukurven bei einer Zugabe von 50 und 200 g/kg so zeigt sich, dass es bei einem engeren δ von (1/3) zu einem deutlich schnelleren Abbau der eingesetzten Wasserstoffperoxidmenge kommt. Es wird ebenso deutlich, dass ein größerer Anteil an Oxidationsmittel (> 50 g/kg der Zugabe), unabhängig von der Gesamtzugabemenge spontan abgebaut wird und sich der Abbau anschließend verlangsamt. So kann bei der Betrachtung der 50% Abbaumarke, Abbildung 5.2, festgestellt werden, dass diese innerhalb von wenigen Minuten für alle Zugabemengen erreicht wird. Bei einer Zugabe von 50 g/kg (δ (1/10), y_{50}) werden 50% zum Beispiel innerhalb von 7 Minuten abgebaut, während diese Marke bei einer Zugabe von 200 g/kg (y_{200}) erst bei ca. 11 Minuten erreicht wird. Im weiteren Kurvenverlauf ist eine Verlangsamung des Abbaus deutlich zu erkennen, so dass sich ein kompletter Abbau von Wasserstoffperoxid nach ca. 15 (5 g/kg Zugabe) bis 450 Minuten (200 g/kg Zugabe) ergibt. Eine signifikante Verlangsamung ist aber erst bei Zugabedosen über 50 g/kg in Abhängigkeit der Zugabe feststellbar, Abbildung 5.1 und 5.2.

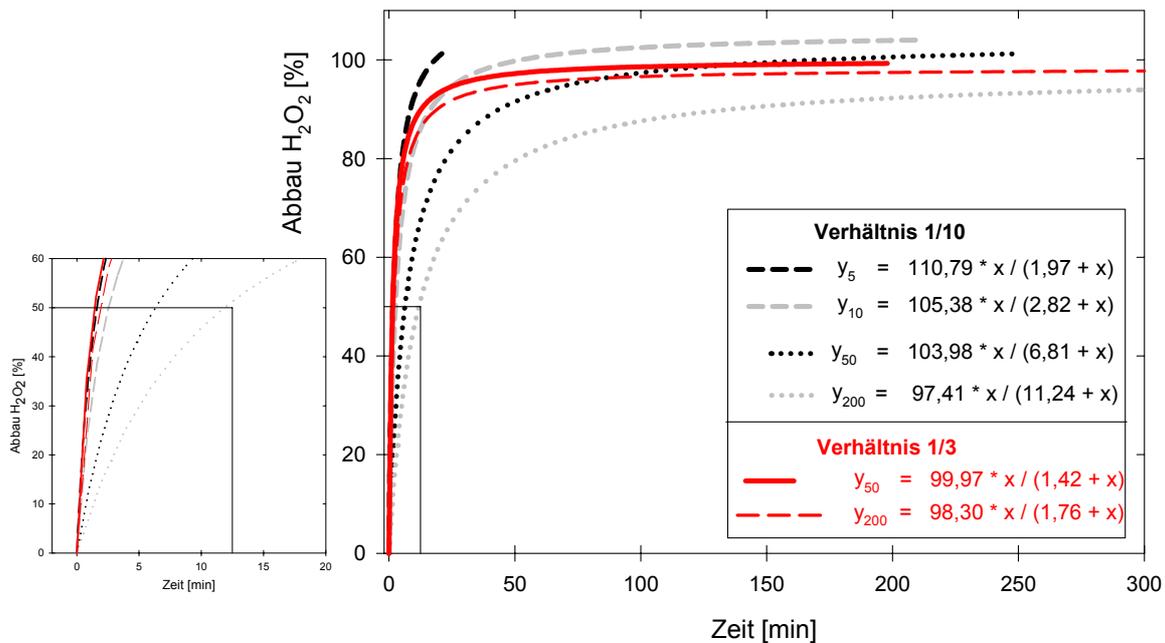


Abbildung 5.2: Abbau von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen in Abhängigkeit von der Zeit (bei δ (1/3) und (1/10), Zugabe 5 - 200 g/kg)

Für ein δ (1/3), bei einem erhöhten Feststoffanteil also, ist eine Verlangsamung des Abbaus auch bei größeren Zugabemengen kaum feststellbar. Die 50% Abbaumarke wird sowohl für eine 50 g/kg, als auch für eine 200 g/kg Zugabe sehr schnell innerhalb von nur zwei Minuten erreicht. Daraus kann gefolgert werden, dass der überwiegende Anteil der Abbauprozesse an den Feststoffpartikeln, sowie den Grenzflächen Feststoff/ wässrige Phase und nicht in der wässrigen Phase stattfindet. Dies wird bestätigt durch Untersuchungen des Peroxidabbaus im filtrierten Hafens- und Porenwasser. Hier dauerte der Abbau von 50% des zugegebenen Peroxids bei zusätzlich geringeren Peroxidzugaben wesentlich länger, z. B. 230 min im Porenwasser (Ausgangskonzentration 10 g/L) und 2955 min im Hafenswasser (Ausgangskonzentration 5 g/L). Für die angestrebte in situ Anwendung bei einem δ von annähernd (1/1) und bei einem statischen nicht durchmischten System bleibt aufgrund dieser Beobachtungen festzustellen, dass

eine längere, für den Schadstoffabbau nötige Lebensdauer nur bei sehr hohen Wasserstoffperoxidzugaben realisierbar ist. Die Effektivität der Behandlung muss, wenn möglich, durch die Art und Weise der Zugabe gesteuert werden.

Bei der Betrachtung der gemessenen Kurven lässt sich der primäre Einfluss des Enzyms Katalase auf den Abbau vermuten (die Abbaukurven gleichen einer Michaelis-Menten Kinetik für einen enzymatischen Abbau), der für die anfängliche schnelle Reduktion der Wasserstoffperoxidmenge verantwortlich scheint. Beim anschließenden verlangsamten Abbau, vor allem bei Zugabemengen über 50 g/kg, sollten dann nach einer gewissen Zeit die mineralisch katalysierten Abbauprozesse überwiegen. Ist diese Annahme richtig, hat dies zur Folge, dass anfangs eine bevorzugte Umsetzung zu Sauerstoff stattfindet und es erst mit anhaltender Reaktion zur Bildung von Radikalen kommt.

Diese Vermutung konnte durch eine Variation in der Versuchsdurchführung bestätigt werden. Dazu wurde mit einer Zugabemenge von 50 g/kg eine Dosis gewählt, bei welcher die Wasserstoffperoxidlebensdauer über eine Stunde beträgt und eine Reduktion der enzymatischen Katalyse aufgrund der Zerstörung des Enzyms zu erwarten war. Diese Dosis wurde in Parallelversuchen täglich bzw. wöchentlich (insgesamt je vier mal) zugegeben. Es zeigt sich für beide Zugabeperioden eine identische, signifikante Verlängerung der Lebensdauer von Wasserstoffperoxid durch die Mehrfachzugabe im Vergleich zu einer einmaligen Zugabe, welche unabhängig von der Anzahl der Zugaben ist. Die Auswirkung bzw. Lebensdauererlängerung ist für die einzelnen täglichen und wöchentlichen Zugaben gleich, siehe Abbildung 5.3.

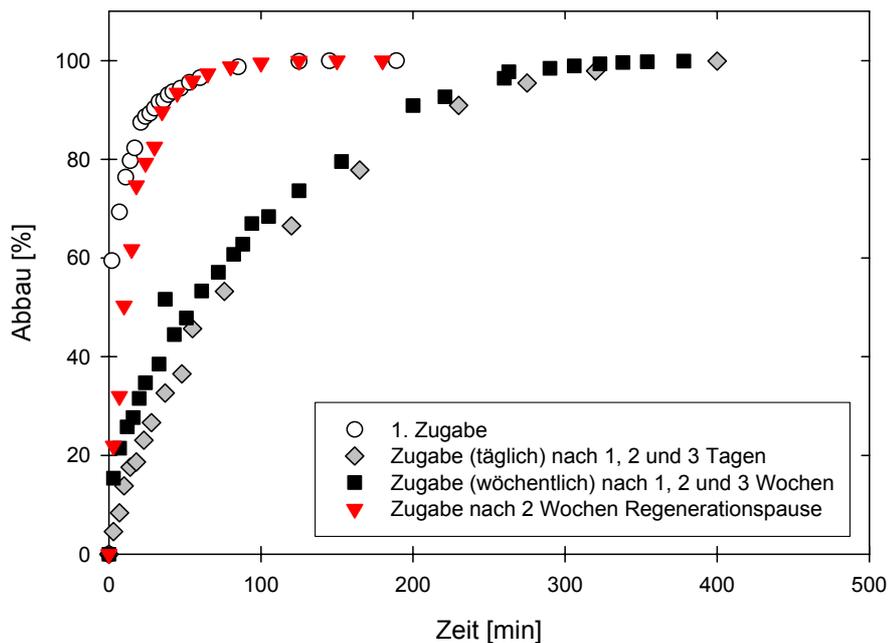


Abbildung 5.3: Abbau von Wasserstoffperoxid bei mehrfacher Zugabe zu Sedimentsuspensionen (δ (1/10), Zugabe jeweils 50 g/kg)

Bei den Mehrfachzugaben erfolgt eine Verlängerung der Lebenszeit bis zu einem 95%igen Abbau von Wasserstoffperoxid von ca. 50 auf 275 Minuten, also um mehr als das fünffache. Die Lebensdauer bei 95% Abbau wird an dieser Stelle verwendet, da der 100% Wert nicht immer eindeutig zu bestimmen war.

Ein Großteil des Enzyms Katalase wird also durch die erste Wasserstoffperoxidzugabe zerstört, weshalb bei den weiteren Zugaben die mineralische Katalyse bestimmend für den Abbau ist. Einen weiteren Nachweis hierfür erbringt eine Messung des Wasserstoffperoxidabbaus nach ei-

ner zweiwöchigen Regenerationsphase, Abbildung 5.3. Diese reicht aus, um das enzymatische Katalysepotenzial beinahe vollständig wiederherzustellen. Die Wasserstoffperoxidlebensdauer verringert sich und der Kurvenverlauf erreicht annähernd wieder den der ersten Zugabe. Die zugegebene Peroxidmenge schädigt die Mikrobiologie folglich nicht nachhaltig, so dass nach dem Aussetzen der periodischen Zugabe innerhalb von zwei Wochen wieder genügend Enzym nachgebildet werden kann.

Der Wasserstoffperoxidabbau bei der allerersten Zugabe ist also überwiegend enzymgesteuert, während bei den weiteren Zugaben von einer überwiegenden langsameren mineralischen Katalyse auszugehen ist. Beide Katalysewege laufen dabei in beiden Fällen parallel zueinander ab, da weder der Ausschluss der Enzymaktivität nach der ersten Zugabe, noch die komplette Unterdrückung der mineralischen Katalyse bei voller Enzymaktivität wahrscheinlich ist.

Der dritte zu diskutierende Abbaumechanismus, die Abreaktion von Wasserstoffperoxid mit gebildeten Radikalen spielt anfänglich während des enzymatisch gesteuerten Abbaus, ebenso wie die mineralische Katalyse, nur eine untergeordnete Rolle. Während des mineralisch gesteuerten Abbaus, also bei den Mehrfachzugaben und im Bereich des verlangsamten Abbaus, kann dieser Mechanismus jedoch einen erheblichen Anteil des Abbaus von Wasserstoffperoxid bewirken. Dieser Anteil kann aber nicht ohne einen Nachweis von Radikalen (welcher nicht vorgenommen wurde) abgeschätzt werden.

Die Erkenntnis, dass die Katalaseaktivität mit der ersten Zugabe einer Dosis von 50 g/kg stark vermindert wird, ist für die in situ Anwendung von entscheidender Bedeutung. Eine längere Lebensdauer des Wasserstoffperoxids ist nötig, um die Bildung von Radikalen zu gewährleisten. Diese Ergebnisse legen eine periodische Zugabeweise des Oxidationsmittels als die effektivste Zugabeart nahe. Die erste Zugabe kann dabei nur dazu dienen, die Katalaseaktivität zu verringern, um anschließend eine erhöhte Radikalbildung zu erreichen. Danach kann die Zugabe in größeren Abständen erfolgen, um eine Abreaktion des Wasserstoffperoxids vor der nächsten Zugabe zu ermöglichen und den Wasserstoffperoxidverbrauch so ökonomisch wie möglich zu gestalten. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die Abstände ausreichend gering gehalten werden, um die Regeneration der Katalase zu minimieren.

Aus der Literatur ist der stabilisierende Effekt von Phosphat für Wasserstoffperoxid bei der Anwendung in Böden bekannt [BACIOCCHI 2002, WATTS 1996]. Untersuchungen mit Hafensediment ergaben, dass sich ein Effekt von Phosphat (Kaliumdihydrogenphosphat) erst bei einer hohen Konzentration von 1 g/kg Suspension zeigt. Dabei wurde die Lebenszeit um etwa das fünffache (bei 95%igem Abbau) gegenüber einem System ohne Phosphat verlängert, also ein ähnlicher Effekt erzielt wie er bei einer mehrfachen Zugabe zu beobachten ist. Erst bei Phosphatkonzentrationen von 10 g/kg konnte eine deutliche Verlängerung der Lebenszeit um das mehr als 16-fache gemessen werden. Allerdings ist bei einem so hohen Bedarf die Wirtschaftlichkeit des Phosphateinsatzes nicht mehr gegeben, da der erreichte Effekt auch durch eine mehrfache Zugabe zu erzielen ist. Der Grund für die geringe Stabilisierung durch Phosphat kann die schnelle Adsorption von Phosphat an das Sediment sein, wodurch es nicht mehr als Stabilisator fungieren kann. Ähnliche Effekte wurden auch für Böden beschrieben [KAKARLA 1997].

Auch der TOC-Gehalt kann einen Einfluss auf die Lebensdauer haben. In den in Frankfurt entnommenen Sedimentproben wurden TOC-Gehalte von 3,1 bis 8,4% gemessen. Deshalb wurden Messungen mit sechs verschiedenen Sedimenten mit TOC-Gehalten von 0,5 bis 8,4% (unter Hinzunahme von Sedimenten mit geringen TOC-Gehalten aus den Häfen Offenbach und Hanau) durchgeführt. Um den Katalaseeinfluss zu minimieren wurde gefriergetrocknetes Sediment verwendet. Die Untersuchungen ergaben bei TOC-Gehalten bis zu 3% eine Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidlebensdauer vom TOC-Gehalt, Abbildung 5.4. Je größer der TOC-Gehalt ist, desto schneller ist der Abbau. Dieser Einfluss ist für höhere TOC-Gehalte (> 3,5%) nicht mehr nachweisbar, Abbildung 5.4.

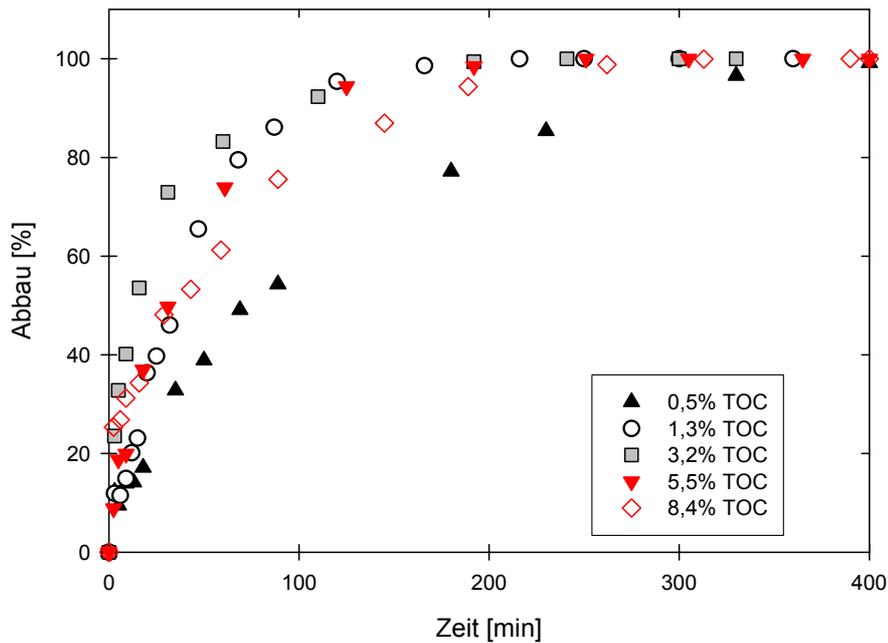


Abbildung 5.4: Einfluss des TOC-Gehaltes auf den Abbau von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen (δ (1/10), Zugabe jeweils 50 g/kg)

Gründe für dieses Verhalten erschließen sich aus den erzielten Ergebnissen nicht. Für die Anwendung der Sanierungstechnik bedeutet dies, dass der Einfluss des TOC-Gehaltes gegenüber den Einflüssen der Katalaseaktivität vernachlässigt werden kann.

5.1.2 Einfluss von Wasserstoffperoxid auf kultivierbare Mikroorganismen

Die beschriebene Regeneration der Katalaseaktivität ist auf die mikrobiologische Aktivität im Sediment, welche trotz der in Kapitel 3.6.2 beschriebenen toxischen Wirkung von Wasserstoffperoxid scheinbar erhalten bleibt, zurückzuführen. Ziel mikrobiologischer Untersuchungen war es deshalb, herauszufinden, ob es zu einer akut oder chronisch toxischen Wirkung von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen kommen kann.

Hierzu wurde in einem ersten Versuch die Dosis einer einmaligen Peroxidzugabe stetig erhöht. In einem zweiten Versuch wurde eine moderate Dosis, jeweils 25 g/kg, über mehrere Tage (täglich) zu einer Sedimentsuspension zugegeben. Anschließend wurden in beiden Versuchen die kultivierbaren koloniebildenden Einheiten (KBE) in der Suspension bestimmt.

Abbildung 5.5 zeigt, dass die nachgewiesenen koloniebildenden Einheiten (KBE) ab einer einmaligen Dosis von 50 g/kg und höher stetig abnehmen. Eine Erhöhung der Zugabemenge über 100 g/kg bewirkt eine deutliche Abnahme der KBE. Bei einer Dosis von 250 g/kg konnten schließlich keine Kolonien mehr nachgewiesen werden. Für geringe Zugaben bis zu 25 g/kg konnte hingegen eine Zunahme der Koloniezahl festgestellt werden, welche durch die Freisetzung von organischer Substanz in die Lösung und einem somit größeren Substrat- und Nährstoffangebot (organisch C) für die Mikroorganismen erklärt werden kann. Bei niedrigen Peroxidzugaben findet also keine nachhaltige Schädigung der Mikroorganismen statt und es kann eine maximal mögliche Zugabedosis definiert werden.

Während geringe Zugabemengen sogar eine positive Auswirkung auf die Entwicklung der Mikrobiologie haben können, ist bei einer kombinierten abiotischen und biotischen in situ Behandlung darauf zu achten, dass die zugegebenen Mengen nicht zu hoch dosiert werden, um nicht die komplette Mikrobiologie abzutöten.

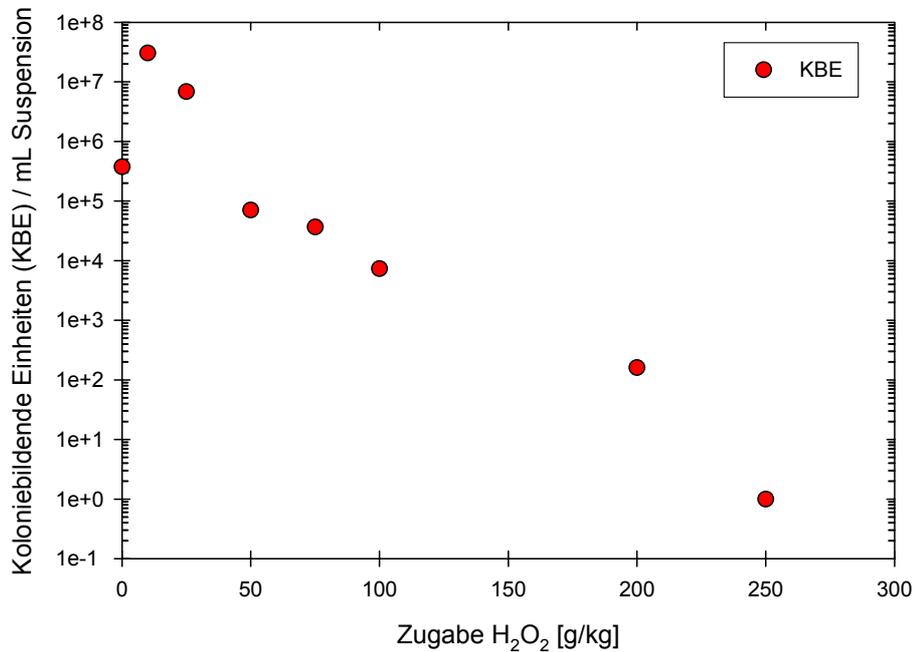


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der kultivierbaren koloniebildenden Einheiten (KBE) in Sedimentsuspensionen δ (1/3) von der Wasserstoffperoxidosis

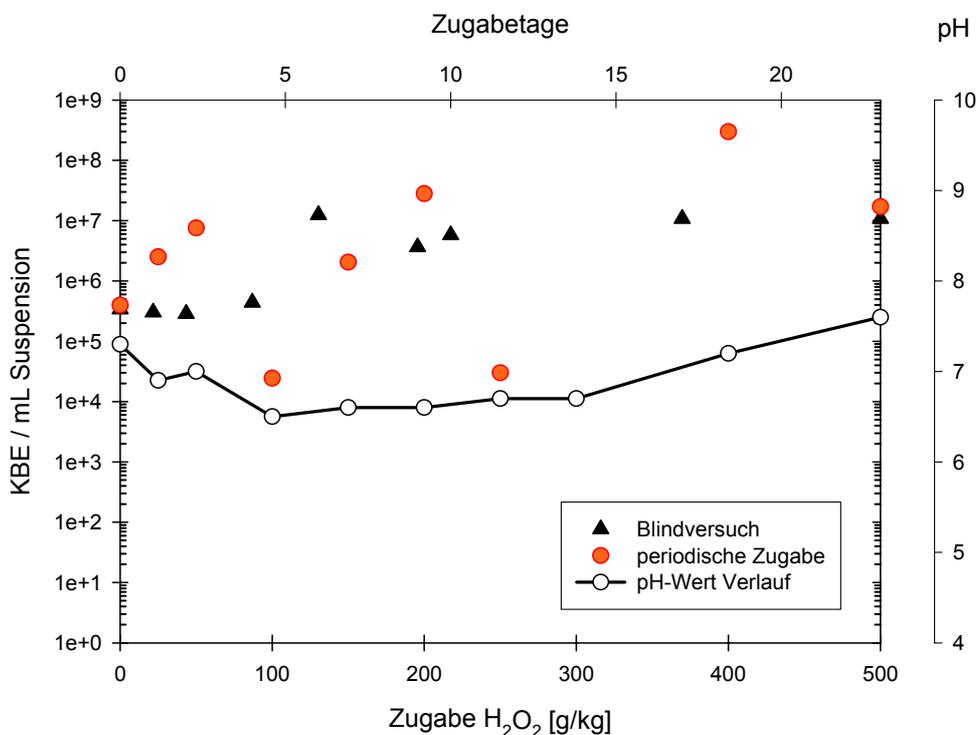


Abbildung 5.6: Entwicklung der KBE und des pH-Wert-Verlaufs bei einer täglichen Peroxidzugabe von 25 g/kg zu Sedimentsuspensionen, δ (1/3)

Die tägliche Zugabe einer moderaten Dosis (25 g/kg) bewirkt, bedingt durch die bereits angesprochene Bereitstellung von Nährstoffen, anfangs ebenfalls eine Zunahme der KBE, Abbildung 5.6. Im weiteren Verlauf schwanken die KBE im Vergleich zu einem Blindversuch ohne Peroxidzugabe stark. Die KBE bewegen sich dabei in einem Bereich von +/- zwei Größenordnungen vom mittleren Wert des Blindversuches (ca. 4 Mio KBE / mL Suspension) zwischen 30 000 und 300 Mio KBE / mL Suspension.

Es sind also durch eine tägliche Zugabe auch negative Effekte für die Mikrobiologie nachweisbar, wodurch die zwischenzeitliche starke Verringerung der KBE zu begründen ist. Auf der anderen Seite bleibt die mikrobiologische Aktivität stets erhalten und es kommt im Anschluss an eine Verringerung zu einem teils überproportionalen Wachstum, welches wiederum auf die Bereitstellung von Nährstoffen zurückgeführt werden kann (der gelöste organische Kohlenstoff betrug während des Versuchs zwischen 500 und 1500 mg/L). Diese können von den vorhandenen Mikroorganismen sehr gut umgesetzt werden.

Eine weitere Rolle spielt sicherlich die Adaption der Mikroorganismen an die neuen Lebensverhältnisse (Nährstoffe), sowie die Resistenz beziehungsweise Akklimatisierung der Mikroorganismen gegenüber der Peroxidbehandlung. Sind einzelne Organismen beziehungsweise Organismengruppen nicht in der Lage sich im Verlauf der Wasserstoffperoxidbehandlung zu akklimatisieren, werden diese aus dem Mikroorganismenkonsortium entfernt, wodurch die zwischenzeitliche Verringerung der KBE zu erklären ist. Der Einfluss des pH-Wertes, welcher für das Überleben von Mikroorganismen bei nachhaltigen Veränderungen von entscheidender Bedeutung ist, ist hier auszuschließen, siehe Abbildung 5.6. Der pH-Wert sinkt zwar im Laufe der Zugabeperiode von einem Anfangswert von $\text{pH} = 7,3$ auf einen Wert von $\text{pH} = 6,5$ ab, steigt aber am Ende der Behandlungsdauer wieder auf einen pH-Wert von 7,9 an. Schwankungen dieser Größenordnungen sollten von dem überwiegenden Teil der Mikroorganismen geduldet werden können.

Leider gibt es für diese Arbeit keine Informationen über die Zusammensetzung der Mikrobiologie und die Auswirkungen der Peroxidbehandlung auf die Zusammensetzung dieser.

5.1.3 Abbau organischer Substanz im Sediment in Abhängigkeit vom Wasserstoffperoxidzugabemodus

Die verlängerte Lebensdauer von Wasserstoffperoxid, sowie der Erhalt der mikrobiologischen Aktivität bei einer periodischen Zugabe von niedrigeren Wasserstoffperoxidmengen legt die Zugabeform einer Mehrfachdosierung über einen kontinuierlichen Zeitraum nahe. Ein weiterer Aspekt, der für die Zugabeart von Bedeutung ist, ist die Effektivität des Schadstoffabbaus. Diese kann gegebenenfalls durch die Zugabeweise beeinflusst werden. Deshalb wurden in drei Parallelversuchen unterschiedliche Zugabeformen gewählt. Zwei unterschiedliche Gesamtzugabemengen an Wasserstoffperoxid (100 und 250 g/kg) wurden dabei einmal komplett und in den weiteren Versuchen einmal täglich in Portionen von 50 g/kg, beziehungsweise zweimal täglich in Portionen von 25 g/kg zugegeben. Das Wasserstoffperoxid konnte vor jeder erneuten Zugabe komplett abreagieren.

In Abbildung 5.7 sind die Ergebnisse der Untersuchung für die Summerparameter TOC sowie AOX dargestellt. Es kann eine TOC bzw. AOX-Verringerung im Sediment in Abhängigkeit von der zugegebenen Wasserstoffperoxidmenge festgestellt werden. Allerdings bewirkt eine portionsweise Zugabe des Oxidationsmittels für den Abbau von TOC keine signifikante Verbesserung gegenüber einer einmaligen Zugabe. Bei einer Zugabemenge von 250 g/kg ist im Gegensatz zu der Zugabe von 100 g/kg eine Abnahme des TOC um ca. 3 g/kg durch die porti-

onsweise Zugabe feststellbar, allerdings bewegt sich diese noch nahe am analytisch erfassbaren Bereich, so dass diese eher zu vernachlässigen ist. Auch die unterschiedlich hohen Dosierungen (25, bzw. 50 g/kg) zeigen keine Verbesserung des Abbaus für die jeweiligen Gesamtzugaben. Es ist also festzustellen, dass die Verringerung der TOC-Menge im Sediment mehr von der Gesamtzugabe an Wasserstoffperoxid abhängt, als von der Art und Weise der Zugabe. Bezüglich des Abbaus des Parameters AOX gelten dieselben Erkenntnisse, siehe Abbildung 5.7.

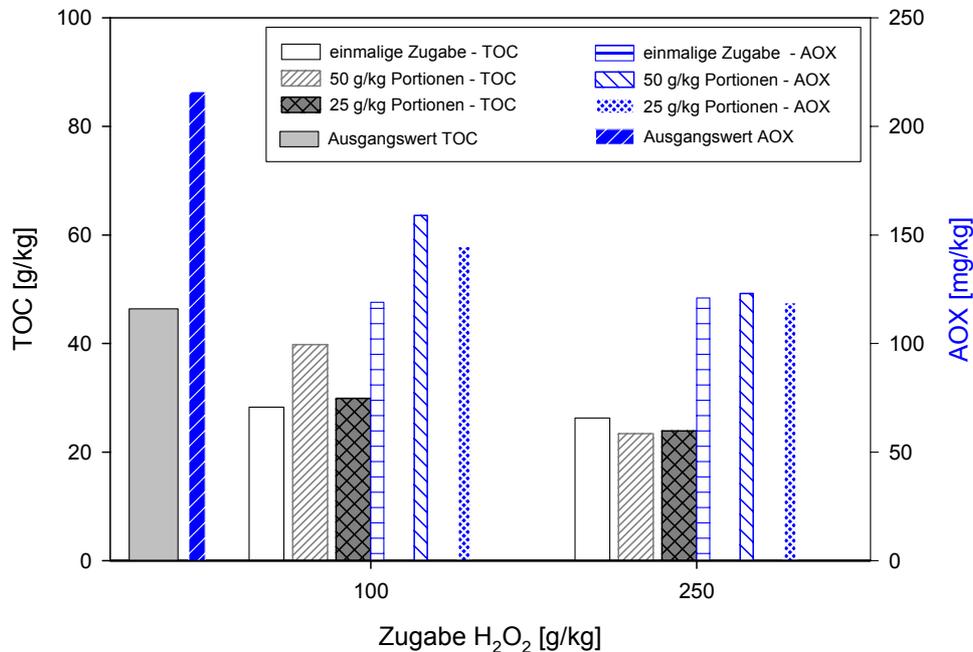


Abbildung 5.7: Einfluss der Zugabeweise auf den Abbau des TOC-Gehaltes im Sediment

Die anderen Schadstoffgruppen wurden nicht untersucht.

Betrachtet man diesen Gesichtspunkt alleine für sich, wäre es möglich, die gewünschte Peroxidmenge in Form einer einmaligen Zugabe zuzudosieren. Die Ergebnisse deuten an, dass die Effektivität des Abbaus nicht von der Zugabeweise abhängt. Aufgrund der Wirkung auf die Biologie und der Erkenntnisse bezüglich der Lebensdauer, welche entscheidend für eine effektive Oxidation ist, bleibt aber festzuhalten, dass eine Zugabeweise und -dosis gewählt werden sollte, welche alle diese Aspekte berücksichtigt. So haben die vorangegangenen Versuche gezeigt, dass der Abbaumechanismus für Wasserstoffperoxid durchaus von der Art und Weise der Zugabe abhängt.

Ein weiterer Aspekt für die Wahl einer periodischen Zugabe ist die stark exotherme Reaktion, die bei hohen Zugabemengen festgestellt wurde. Zusätzlich kommt es zu einer heftigen Gasentwicklung. Diese wiederum ist problematisch für eine in situ Anwendung, wenn dadurch Sediment resuspendiert wird oder Kanäle gebildet werden, die das Wasserstoffperoxid wieder direkt aus dem Sediment herausleiten können.

Für eine kombinierte abiotische und biotische in situ Sanierung ist der Erhalt der Mikroorganismen unbedingt nötig. Deshalb sollte in dem konkreten Beispiel des Frankfurter Hafensediments die einmalige Zugabedosis 100 g/kg nicht überschritten werden, um das Überleben einer ausreichenden Anzahl an Organismen zu garantieren. Im Hinblick auf eine erfolgreiche biologische und eine möglichst ökonomische Sanierung sollte die Zugabedosis so gering wie möglich gehalten werden. Für eine Eliminierung der Katalaseaktivität wiederum ist eine ausreichend

große Dosis zu wählen. Diese scheint mit 50 g/kg groß genug zu sein, da auch weitere Zugaben die Lebensdauer von Wasserstoffperoxid nicht weiter verlängern. Da die Effektivität des TOC-Abbaus bei der Zugabe von 25 g/kg Portionen der bei Zugabemengen von 50 g/kg gleicht, kann aus diesen Versuchen eine portionsweise Zugabe von 25 g/kg Wasserstoffperoxid als ausreichend definiert werden.

Für die Laborversuche wurde diese Vorgehensweise in allen Versuchen soweit nicht anders vermerkt umgesetzt. Für die Technikumsversuche und den Feldversuch musste die Vorgehensweise aus verschiedenen Gründen variiert werden, dies wird anschließend in Kapitel 6 dargestellt.

5.2 Wasserstoffperoxidinduzierte Mobilisierungsprozesse

Durch die Behandlung organisch belasteter Sedimente mit Wasserstoffperoxid kommt es zum Abbau und zur Mobilisierung von Stoffen. Die Mobilisierung wurde sowohl für anorganische als auch organische Substanzen in dieser Arbeit eingehend untersucht. Mobilisierungsprozesse können eine positive Auswirkung auf den biologischen Abbau von organischer Substanz haben, indem nicht für den biologischen Abbau verfügbare Stoffe wieder verfügbar gemacht werden. Zu negativen Auswirkungen kann es durch die Mobilisierung von toxischen Stoffen, wie z.B. von Schwermetallen kommen.

5.2.1 Organische Substanz

Den Untersuchungen der im Frankfurter Hafen relevanten Schadstoffgruppen wurden Untersuchungen zum Verhalten einiger Summenparameter vorangestellt. Diese umfassten den gelösten organischen Kohlenstoffgehalt (DOC), den chemischen (CSB), sowie den biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB₅) und die UV-Absorption bei 254 nm, die in diesem Falle als ein Indikator für gelöste aromatische Verbindungen diente. Diese Parameter können allgemein gültige Informationen über das Mobilisierungsverhalten organischer Substanz liefern. Untersucht wurde dabei der durch Abzentrifugieren und anschließender Filtration gewonnene wässrige Überstand (Eluat) aus den Suspensionsversuchen.

In Abbildung 5.8 sind die Kurvenverläufe für den CSB, DOC und die UV-Absorption in Abhängigkeit von der zugegebenen Wasserstoffperoxidmenge dargestellt.

Die Kurvenverläufe für den CSB und den BSB₅ (nicht dargestellt) sind, abgesehen von der Größenordnung, annähernd identisch zu dem des DOC. Das Verhältniss dieser beiden Parameter zum DOC ist später in Abbildung 5.9 dargestellt. In Abbildung 5.8 wird deutlich, dass anfänglich mit steigender Oxidationsmittelzugabe die Menge an mobilisierter organischer Substanz zunimmt. Dies geschieht bis zu einer Zugabe von ca. 250 g/kg Wasserstoffperoxid. Über einen weiten Bereich (25 - 150 g/kg Zugabe) ist sogar ein linearer Anstieg der DOC-Konzentration proportional zu der Wasserstoffperoxidzugabe zu verzeichnen. Innerhalb dieses Bereichs wurden von einem Gramm Wasserstoffperoxid 30 mg Kohlenstoff pro kg Trockensubstanz mobilisiert. Das verwendete Sediment hat einen TOC-Gehalt von 3,5% (35 g/kg), so dass die maximale DOC-Mobilisierung bei 250 g/kg Zugabe rechnerisch bei 21,4% (7,5 g/kg) liegen sollte. Nachgewiesen wurde eine Mobilisierung von 17,3% des Gesamtkohlenstoffs. Zurückgeführt werden kann dies auf den Rückgang des Mobilisierungsprozesses bei weiterhin steigender Zugabedosis im Bereich von 150 bis 250 g/kg. Nach dem Erreichen des Maximums verringert sich der Gehalt an organischem Kohlenstoff in der wässrigen Phase bei steigender Wasserstoffperoxid dosierung.

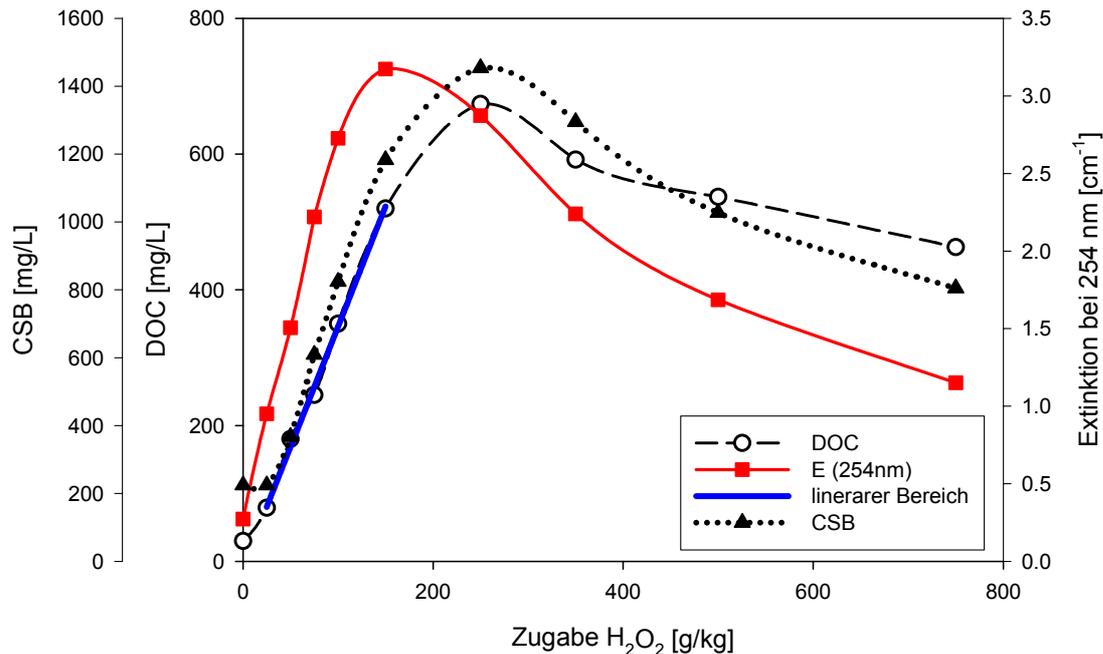


Abbildung 5.8: Einfluss der Wasserstoffperoxidosis auf die Mobilisierung von CSB, DOC und von Verbindungen aromatischen Charakters (UV-Absorption) in Sedimentsuspensionen, δ (1/10)

Es muss also neben dem Mobilisierungsprozess auch zu Um- bzw. Abbauprozessen (z.B. Oxidation) kommen, welche den Rückgang der DOC-Konzentration in der Lösung bewirken. Unwahrscheinlich ist, dass die Mobilisierungs-, Ab- und Umbauprozesse zeitlich getrennt voneinander ablaufen, deshalb müssen sie parallel zueinander stattfinden. Bei geringeren Zugabemengen überwiegt der Mobilisierungsprozess stark gegenüber den Ab- und Umbauprozessen. Mit zunehmender Wasserstoffperoxidosis kommt es zu einer Verschiebung der Gewichtung dieser Prozesse. Ab einer Dosis von ca. 250 g/kg muss die Abbaureaktion in der Lösung ein Übergewicht gegenüber den anderen Prozessen bekommen, so dass mehr organische Substanz in der Lösung abgebaut, als mobilisiert und umgebaut wird. Die parallel zu den Mobilisierungsprozessen stattfindenden Mineralisierungsprozesse in der Lösung und Abbauprozesse direkt im Sediment können nicht ohne die Betrachtung des TOC-Gehaltes im Sediment nachgewiesen werden. Dies soll in den nachfolgenden Kapiteln geschehen.

Vergleicht man die in Abbildung 5.8 dargestellte Kurve für die UV-Absorption mit dem Kurvenverlauf für den DOC, so stellt man fest, dass diese prinzipiell den gleichen Verlauf hat. Die UV-Absorption dient an dieser Stelle dazu, den Anteil an aromatischen Verbindungen am Gesamt-DOC qualitativ darzustellen. Im Unterschied zum Kurvenverlauf des DOC steigt die UV-Absorptionskurve steiler an und erreicht früher ihr Maximum, bei ca. 150 g/kg Zugabe. Nach Erreichen des Maximums nimmt der aromatische Charakter in der Lösung stärker ab als der DOC-Gehalt der Lösung. Daraus kann gefolgert werden, dass Verbindungen mit aromatischem Charakter durch die Anwendung von Wasserstoffperoxid sowohl bevorzugt mobilisiert, als auch bevorzugt umgebaut und mineralisiert werden. Dies steht in engem Zusammenhang mit der in der Literatur beschriebenen bevorzugten Reaktion von OH-Radikalen mit ungesättigten Verbindungen [WALLING 1975].

Wie bereits gezeigt (Abbildung 5.8) und beschrieben, sind die Kurvenverläufe für CSB und BSB_5 dem für DOC fast identisch. Setzt man nun die gemessenen Werte ins Verhältnis zueinander, lassen sich Aussagen über den Oxidationsgrad und die biologische Abbaubarkeit treffen. Abbildung 5.9 zeigt das Verhältnis CSB/DOC, mit Hilfe dessen Aussagen zum Oxidationssta-

tus der gelösten organischen Substanz gemacht werden können. Mit steigender Wasserstoffperoxidosis wird dieses Verhältnis kleiner zu Gunsten des DOC.

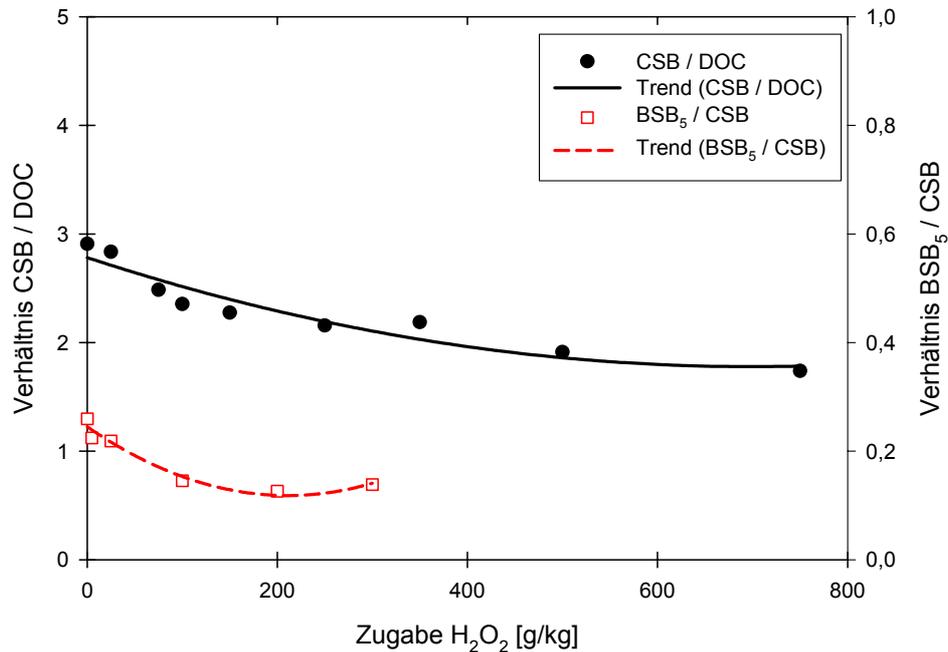


Abbildung 5.9: Einfluss der Wasserstoffperoxidosis auf die CSB/DOC- und BSB_5/CSB -Verhältnisse in Sedimentsuspensionen, δ (1/10)

Dies würde bedeuten, dass der Oxidationsgrad der gelösten organischen Substanz mit steigender Wasserstoffperoxidzugabe zunimmt. Der CSB erfasst aber einen Großteil aller, auch anorganische, oxidierbaren Substanzen. Deshalb kann der Grund für die Abnahme des CSB/DOC-Verhältnisses auch eine anfangs schnellere Mobilisierung oxidierbarer anorganischer Substanz im Verhältnis zur organischen Substanz und eine anschließend verstärkte Mobilisierung organischer Substanz sein. Aufgrund der schnellen Mobilisierung organischer Substanz, siehe Abbildung 5.8, ist es aber wahrscheinlicher, dass der Anteil an anorganischer Substanz eine untergeordnete Rolle im CSB/DOC-Verhältnis spielt.

Vielmehr ist die Überführung der organischen Substanz in höhere Oxidationsstufen verantwortlich für die Abnahme. Dies zeigt die Berechnung des Oxidationsstatus OX nach Gleichung (3.23), wobei für den TOC hier der DOC eingesetzt wurde. In Abbildung 5.10 wird deutlich die Änderung von gering oxidierten zu höher oxidierten Substanzen innerhalb des DOC bei steigender Wasserstoffperoxidzugabe herausgestellt. Der OX + 4 entspricht dem Oxidationsstatus von anorganischem CO_2 , ein OX von - 4 entspricht dem von Methan [STUMM 1996]. Die Anwesenheit von anorganischer Substanz kann zu einer zu geringen Einschätzung des Oxidationsstatus der organischen Substanz führen, sollte sie schwerer oxidierbar sein als die organische Substanz. Es wird aber trotzdem deutlich, dass es zu einer Erhöhung des OX von - 0,72 auf + 0,14 der gelösten organischen Substanz kommt, $\Delta + 0,86$.

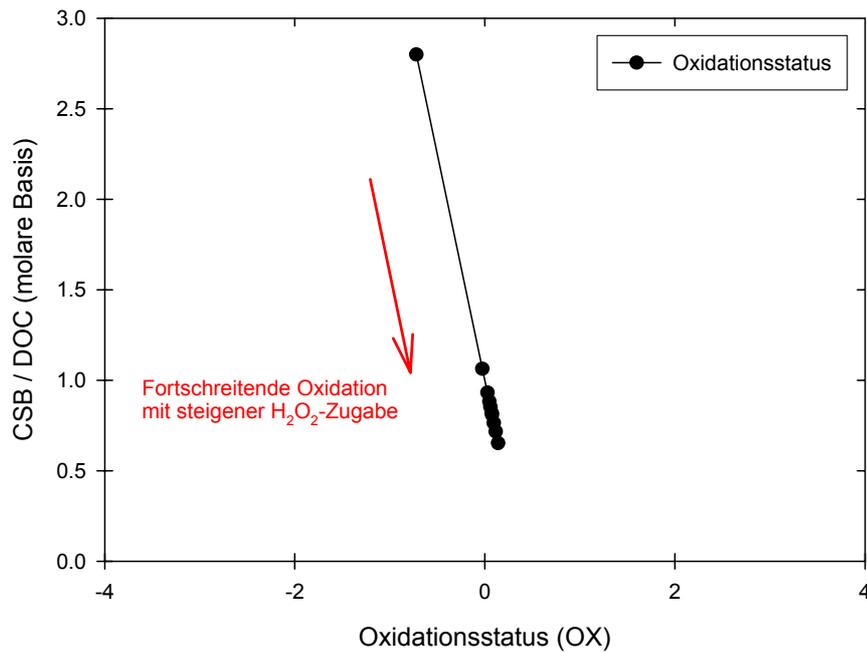


Abbildung 5.10: CSB/DOC-Verhältnis vs. Oxidationsstatus (OX)

Bei der Betrachtung des BSB₅/CSB-Verhältnisses, welches eine Aussage über die biologische Abbaubarkeit der gelösten organischen Substanz macht, stellt man zunächst eine Verringerung des Verhältnisses zu Gunsten des CSB und somit eine mit steigender Peroxidzugabe fortschreitende Verschlechterung der biologischen Abbaubarkeit fest. Bei erhöhter Zugabe nimmt das Verhältnis wieder leicht zu, aber insgesamt muss bei einem Verhältnis von 0,13 bis 0,26 von einem ungünstigen BSB₅/CSB-Verhältnis für den biologischen Abbau gesprochen werden. Ein Verhältnis von 0,6 bis 0,75 würde für eine gute biologische Abbaubarkeit sprechen. Auch das BSB₅/CSB-Verhältnis ist beeinflusst von anorganischer Matrix, welche das Ergebnis der vorangegangenen Betrachtung insofern verfälschen kann, dass das biologische Abbaupotenzial unterschätzt wird.

Schon bei geringen Zugabemengen an Wasserstoffperoxid werden nicht unerhebliche Mengen an DOC freigesetzt. Die Versuche zum Einfluss von Wasserstoffperoxid auf das mikrobielle Wachstum haben zusätzlich gezeigt, dass dieses Angebot an Nährstoffen für Mikroorganismen durchaus zu einer erhöhten mikrobiologischen Aktivität führen kann. Die biologische Abbaubarkeit der freigesetzten Substanzen spielt dabei eine erhebliche Rolle.

Auch für das Ökosystem ist die Abbaubarkeit wichtig, da die freigesetzten Substanzen die Wasserqualität, z.B. in Hafenbecken, nachhaltig verschlechtern können, sollten sie resistent gegen biologische Abbauprozesse sein. Die nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxid erhaltenen Eluate wurden deshalb im Laufe eines Zeitraums von 4 Monaten regelmäßig belüftet, so dass immer genügend Sauerstoff in der Lösung vorhanden war, und die Sauerstoffzehrung verfolgt. In regelmäßigen Abständen wurden sie auf ihren DOC-Gehalt untersucht. Bei diesem modifizierten Zahn-Wellens-Test [ZAHN 1974], ohne zusätzliches Animpfen von Mikroorganismen, stellte sich heraus, dass ein biologischer Abbau des DOC direkt nach Beginn der Versuchszeitraums einsetzt, siehe Abbildung 5.11.

Der anfangs schnellere Abbau kommt etwa nach 80 Tagen, unabhängig von der ursprünglichen Wasserstoffperoxid dosierung, zum Erliegen. Dabei wurde in allen Proben durchschnittlich 1,5 mg/L Sauerstoff pro Tag verbraucht, wobei der Verbrauch anfangs höher war und im Laufe der Zeit abnahm. Dies entspricht mehr als einer Verdopplung des im Hafenwasser gemessenen

BSB₅ von 3,2 mg/L, liegt aber noch weit unter den im Porenwasser gemessenen Werten (32 mg/L).

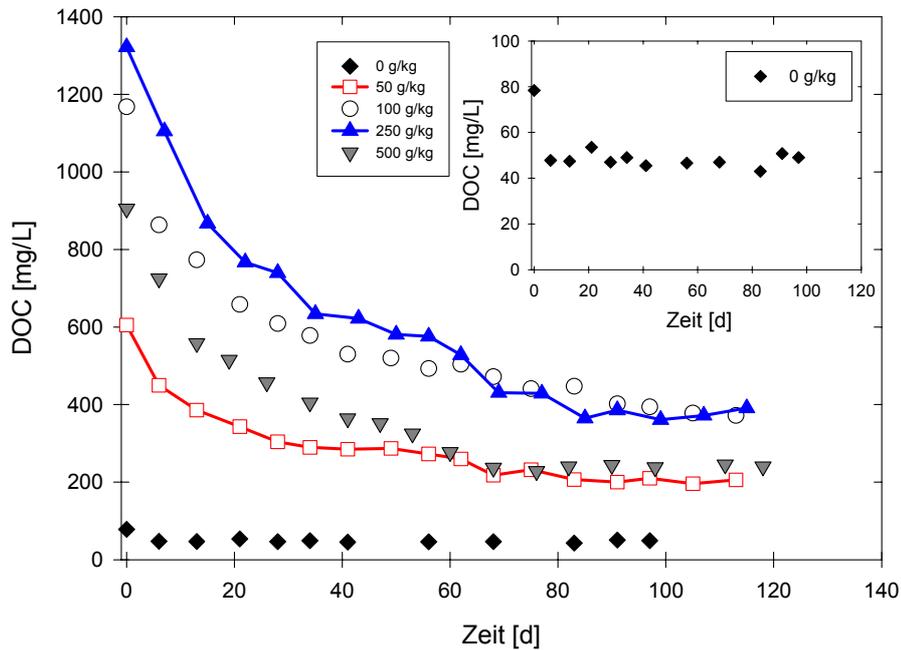


Abbildung 5.11: Aerobere biologischer Abbau des DOC in Eluaten aus wasserstoffperoxidbehandelten Sedimentsuspensionen in Abhängigkeit von der Zeit und der Wasserstoffperoxidosis

Abbildung 5.12 zeigt, dass mit Ausnahme des Blindversuchs ohne Wasserstoffperoxidzugabe alle Proben in etwa den gleichen prozentualen Abbau zeigen, der mit zunehmender Peroxidosis leicht ansteigt.

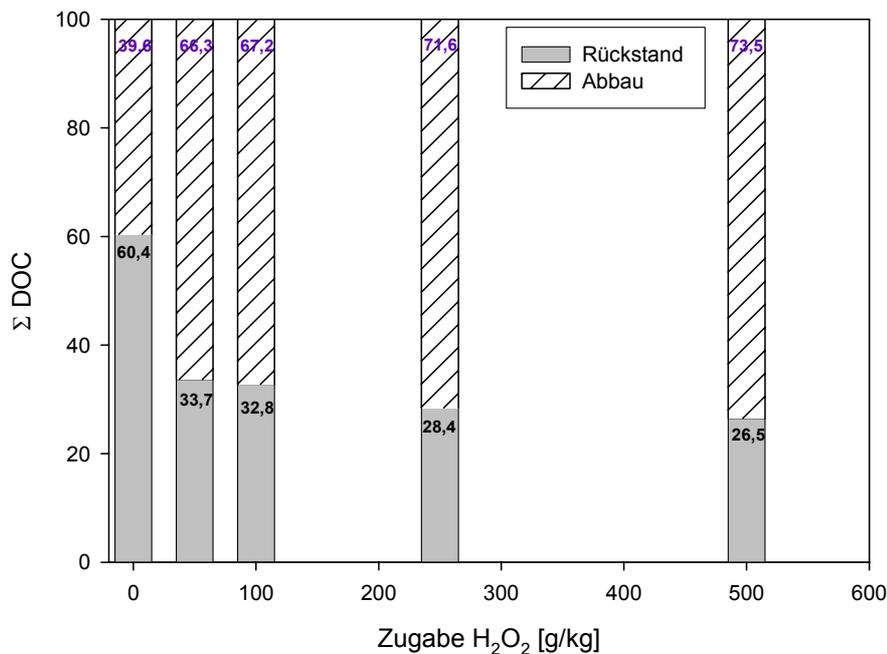


Abbildung 5.12: Biologischer Abbau des DOC in Eluaten aus peroxidbehandelten Sedimentsuspensionen

Beim Blindversuch wurden 39,6% (30 mg/L) des DOC biologisch abgebaut, bei den behandelten Proben betrug der Abbau zwischen 66,3 und 73,5% (400 - 950 mg/L). Es zeigt sich, dass die Menge an zugegebenem Peroxid keinen grundsätzlichen Einfluss auf die Abbaubarkeit der mobilisierten Substanz hat. Die durch die Peroxidbehandlung freigesetzte organische Substanz ist dabei etwas besser biologisch abbaubar, als die ohne Behandlung mobilisierte. Weiter kann festgestellt werden, dass die organische Substanz wesentlich besser biologisch abbaubar ist, als dies das BSB₅/CSB-Verhältnis vermuten lässt. Dennoch muss beachtet werden, dass auch nach Erliegen der biologischen Abbauprozesse noch wesentlich größere Gehalte an resistenter organischer Substanz in Lösung sind als ohne Peroxidzugabe. Diese DOC-Werte belaufen sich mit 200 bis 380 mg/L auf das 4- bis 8-fache gegenüber dem Blindversuch (ca. 47mg/L).

Schadstoffgruppen

Im Anschluss an die grundlegenden Untersuchungen zur Mobilisierung von organischer Substanz soll nun die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf die einzelnen Schadstoffgruppen betrachtet werden. Die Versuche ergaben, dass weder MKW (Nachweisgrenze 0,2 mg/L), PAK (NWG 10 µg/L pro Einzelsubstanz) noch TBT (NWG 2 µg/L) in der wässrigen Phase nachzuweisen waren. Diese Tatsache konnte vor allem für die Gruppe der PAK, aufgrund der bevorzugten Mobilisierung von aromatischen Verbindungen, wie sie durch die UV-Absorption in Abbildung 5.8, gezeigt wurde, nicht erwartet werden. Es muss deshalb angenommen werden, dass diese und auch die beiden anderen Stoffgruppen nicht oder nur dann mobilisiert werden, wenn sie einem vorhergehenden Umbau in der Feststoffphase unterliegen oder sie in der wässrigen Phase schnell umgebaut werden. So sind sie nach der Mobilisierung für die Analytik nicht mehr zu erfassen. Für die MKW kann zum Beispiel der Umbau von schlecht wasserlöslichen langkettigen Alkanen zu besser wasserlöslichen Fettsäuren als ein solcher Prozess in Frage kommen. Bei den PAK ist zum Beispiel ein Aufbrechen der Ringstrukturen denkbar, wodurch die Umbauprodukte der Ausgangssubstanzen zwar noch aromatisch sein können, aber die Ausgangsstoffe nicht mehr nachgewiesen werden können. Dennoch könnte trotzdem eine Mobilisierung dieser Umbauprodukte stattfinden. Auch eine schnelle Wiederadsorption der mobilisierten Stoffe an die Feststoffphase kann nicht ausgeschlossen werden.

Die einzige in Lösung nachweisbare Schadstoffgruppe ist die der AOX. Für diese, siehe Abbildung 5.13, gelten die gleichen Erkenntnisse zu den Mobilisierungs-, Um- und Abbauprozessen, wie für den DOC. Die Kurvenverläufe sind wiederum nahezu identisch, wobei das Kurvenmaximum für die AOX, wie bei der UV-Absorption, früher als für den DOC erreicht wird, bei ca. 100 g/kg Zugabe. In dem dargestellten Fall wurden maximal ca. 4 mg/kg, von einer Gesamtkonzentration von 185 mg/kg AOX im Sediment, mobilisiert, also nur ein geringer Prozentsatz von 2,2%. In allen vorgenommenen Untersuchungen war die Mobilisierung in die wässrige Phase nie größer als 4% (7 mg/kg) des Gesamt-AOX im Sediment. Der AOX-Abbau im Sediment wird im nachfolgenden Kapitel besprochen.

Auch für diese Stoffgruppe kann, wie für die Verbindungen mit aromatischen Charakter, eine begünstigte Reaktion gegenüber dem Gesamt-DOC festgestellt werden. Dies steht wiederum in Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Dehalogenierungsreaktionen der Hydroxylradikale [CARBERRY 1991]. Indirekt kann dies sowie die bevorzugte Reaktion mit aromatischen Verbindungen auch als Nachweis für die Bildung von Radikalen herangezogen werden.

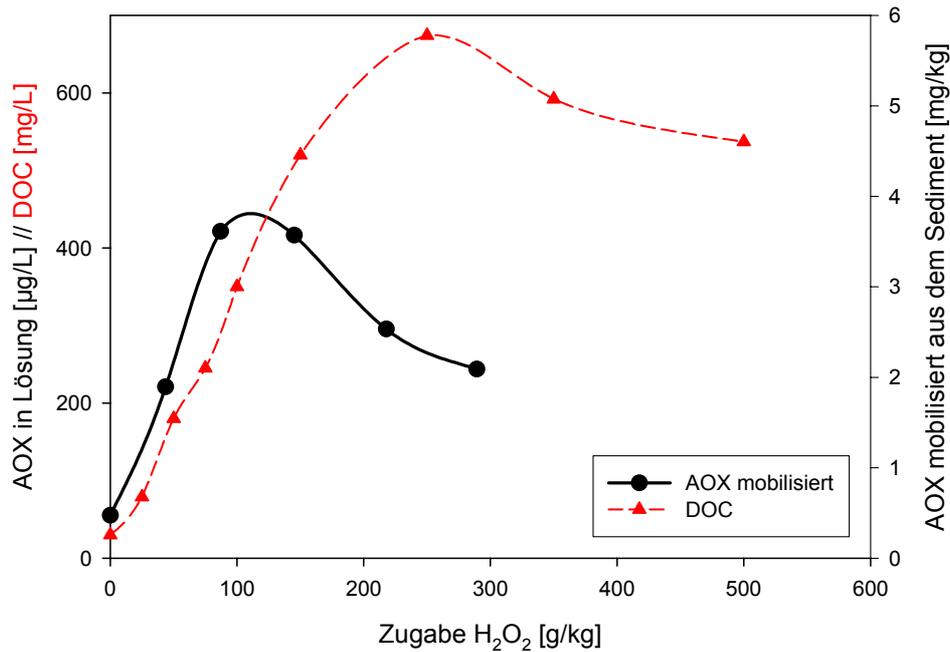


Abbildung 5.13: Mobilisierung von AOX in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidkonzentration, δ (1/10)

5.2.2 Anorganische Substanzen

Gegenstand von Mobilisierungsprozessen können neben organischen Stoffen anorganische Anionen, z.B. Sulfat oder Chlorid, und anorganische Kationen, z.B. Eisen oder Schwermetalle, sein. Der Grund für die Mobilisierung liegt dabei in unterschiedlichen Vorgängen. Die Freisetzung von Anionen, wie Chlorid und Sulfat, kann z.B. durch die Dehalogenierung von organischer Substanz oder die Oxidation von Metallsulfiden erfolgen. Kationen, vor allem Schwermetalle, können ebenfalls durch die Oxidation von Metallsulfiden oder durch die Auflösung anderer Metallverbindungen sowie durch den Abbau organischer Substanz (z.B. Komplexbildnern) mobilisiert werden. Die Mobilisierung anorganischer Komponenten geschieht zeitgleich zu der Mobilisierung organischer Stoffe.

Insgesamt wurden neun Versuche mit sechs unterschiedlichen Sedimenten aus dem Frankfurter Versuchsareal in Suspensionen mit Hafenwasser für die Darstellung dieser Prozesse ausgewertet. In Abbildung 5.14 ist, abhängig von der Wasserstoffperoxidzugabemenge und der sich daraus ergebenden Peroxidkonzentration in der Suspension, die Entwicklung der Sulfat und Chloridkonzentration im Eluat dargestellt. Die Ausgangskonzentrationen an Sulfat beziehungsweise an Chlorid betragen, sofern kein deionisiertes Wasser verwendet wurde, ca. 103 mg/L (Sulfat) beziehungsweise 46 mg/L (Chlorid) und gehen in Abbildung 5.14 mit in die dargestellten Werte ein. Es wird deutlich, dass die mobilisierte Menge an Sulfat mit steigender Peroxidkonzentration stetig zunimmt, während für Chlorid nach einem anfänglichen durch die Peroxidzugabe hervorgerufenen Anstieg der Wert konstant bleibt, Abbildung 5.14.

Die mobilisierte Chloridmenge lag dabei bei allen Suspensionsversuchen bei durchschnittlich 80 mg/L (800 mg/kg TS) und in einem Bereich von 70 bis 100 mg/L. Aufgrund der Konstanz der mobilisierten Menge ist nicht davon auszugehen, dass aus Dehalogenierungsprozessen freigesetztes organisch gebundenes Chlorid einen großen Anteil an der Gesamtchloridmenge einnimmt. Die maximal freigesetzte Menge an organisch gebundenem Chlorid war, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, gering (ca. 0,4 mg/L). Über die maximal mineralisierte Menge an AOX wird

zu klären sein, wieviel Chlorid aus organischer Substanz letztendlich freigesetzt wird. Es scheint sich bei dem freigesetzten Chlorid vielmehr um vormalig an Mineraloberflächen sorbierendes und aus dem Porenwasser stammendes Chlorid zu handeln.

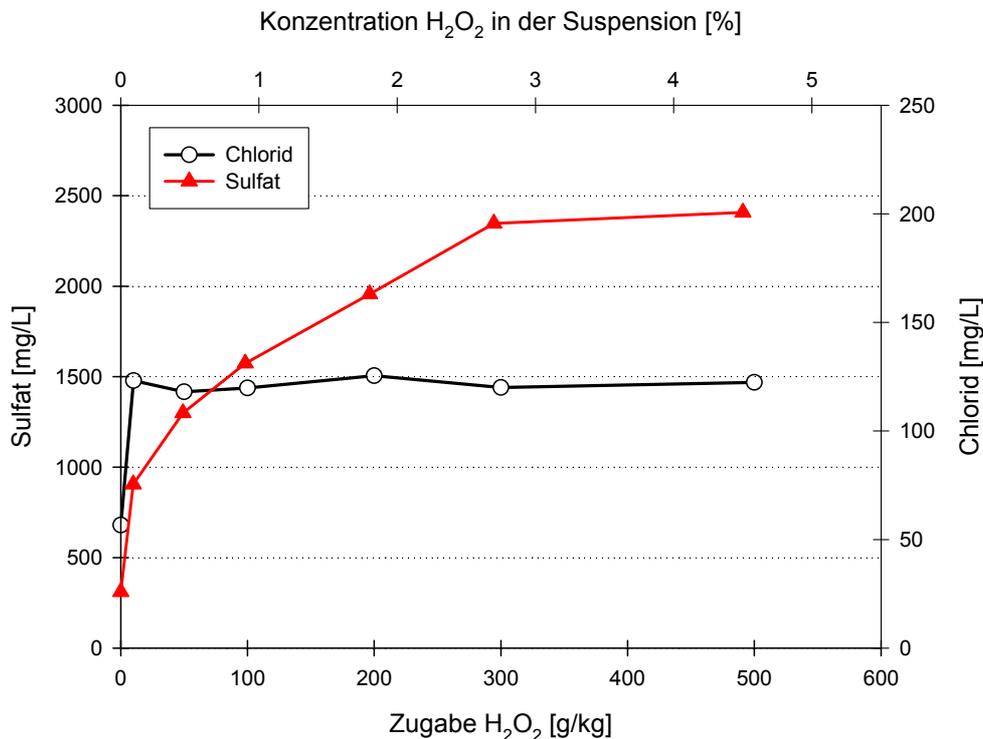


Abbildung 5.14: Freisetzung der Anionen Sulfat und Chlorid in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidosis in Sedimentsuspensionen, δ (1/10)

Sulfat wurde bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 100 g/kg (1%) in einem Konzentrationsbereich von 900 bis 1800 mg/L (9 - 18 g/kg) mobilisiert, der Durchschnittswert lag bei ca. 1300 mg/L. Bei der maximal zugegebenden Peroxidkonzentration (500 g/kg) lag die freigesetzte Menge schon bei 1600 bis 2900 mg/L (16 - 29 g/kg), durchschnittlich 2200 mg/L.

Das Mobilisierungspotenzial M_X eines Stoffes X sei an dieser Stelle als die molare Equivalentmenge pro kg Trockensubstanz definiert, welche pro Mol Wasserstoffperoxid freigesetzt wird. Vorausgesetzt die komplette Sulfatmenge stammt aus der Oxidation sulfidischer Metallspezies, würde dies bedeuten, dass ca. 114,6 mmol (eq) pro kg TS an Sediment metallische Spezies von einer Peroxidmenge von 500 g/kg freigesetzt werden könnten. Für Sulfat bedeutet dies umgerechnet auf die molare Basis an eingesetztem Peroxid ein Sulfat-Mobilisierungspotenzial M_S von 7,79 mmol (eq)/kg TS pro mol eingesetztem Wasserstoffperoxid für das Frankfurter Hafensediment bei einer Zugabe von 500 g/kg.

In Abbildung 5.14 ist aber auch deutlich zu sehen, dass die Kurve für die Sulfatfreisetzung ab einer Zugabe von 300 g/kg Peroxid abflacht, so kann für eine Zugabe von 100 g/kg noch ein M_S von 23,03 mmol (eq)/kg TS pro mol Wasserstoffperoxid errechnet werden. In allen Versuchen wurde ein Bereich für M_S von 5,9 bis 122,5 mmol (eq)/kg TS pro mol Wasserstoffperoxid festgestellt. Dabei ist das M_S für niedrige Peroxidzugaben am höchsten und sinkt mit größeren Zugaben ab, siehe auch Abbildung B.3 (Anhang). Das von der Wasserstoffperoxidzugabemenge abhängige Mobilisierungspotenzial M_S kann mit der folgenden aus den gemittelten Werten empirisch erstellten Gleichung berechnet werden:

$$M_G = 5,57 + (1992,8)/(7,76 + \text{ZugabePeroxid}) \quad (5.1)$$

Für Sulfat konnte außerdem eine starke Abhängigkeit der freigesetzten Menge von den verwendeten Sedimenten festgestellt werden. Die spezifischen Eigenschaften der Sedimente lassen soweit keinen Rückschluss auf Einflüsse wie TOC-Gehalt oder Gesamtschwefelgehalt des Sediments, welche die Freisetzung beeinflussen, zu. Es liegt deshalb nahe, dass der Anteil an sulfidisch gebundenen Metallspezies einen großen Einfluss hat.

Stark vereinfacht angenommen könnte pro mobilisiertem mmol (eq) Sulfat ein mmol (eq) Metall freigesetzt werden und daraus die Menge an freigesetztem Metall vorhergesagt werden. Allerdings ist bei genauerer Betrachtung dazu die Kenntnis der mineralischen Zusammensetzung der Ausgangsmatrix notwendig. Zusätzlich sind Kenntnisse des Mobilisierungspotenzials M_{Me} der einzelnen unterschiedlichen Metallsulfidspezies durch den Einfluss von Wasserstoffperoxid erforderlich. Es muss außerdem die Frage gestellt werden, welche anderen Metallbindungsformen durch die Wasserstoffperoxidbehandlung beeinflusst werden und ob diese zu einer Mobilisierung von Schwermetallen beitragen können.

Suspensionsversuche haben gezeigt, dass es im Frankfurter Hafensediment zu keiner Mobilisierung der Elemente Arsen, Blei, Cadmium und Zinn kommt. Bis auf das Element Blei sind alle diese Elemente nur in geringen Konzentrationen im untersuchten Sediment vorhanden, was ein Hauptgrund für die nicht nachweisbare Mobilisierung sein kann. Zusätzlich kann es zwei weitere Gründe für die nicht stattfindende Freisetzung geben: (a) diese Elemente sind nicht sulfidisch oder in anderen angreifbaren Phasen (z.B. austauschbaren Phasen) gebunden oder (b) die sulfidischen und angreifbaren Phasen dieser Elemente werden von Wasserstoffperoxid nicht angegriffen. Für As, Pb und Sn, welche noch in ausreichend hohen Konzentrationen vorhanden sind, um eine eventuelle Mobilisierung nachzuweisen, kann angenommen werden, dass keine der im Sediment vorhandenen Bindungsformen, auch die sulfidisch gebundenen Anteile, von Wasserstoffperoxid angegriffen wird. Daten zu den Bindungsformen dieser Metalle liegen aber nicht vor. Aufgrund der sehr geringen Backgroundkonzentration von Cadmium im Sediment und der elementspezifischen Eigenschaften, die denen von Zink sehr ähnlich sind, muss davon ausgegangen werden, dass sich Cadmium eher wie das nachfolgend beschriebene Zink verhält und nicht wie As, Pb und Sn.

Neben der Oxidation von Schwermetallsulfiden können auch Änderungen des pH-Milieus zur Auflösung von Metallverbindungen und zur Freisetzung führen. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 beschrieben, ist die Beeinflussung des pH-Wertes durch die Wasserstoffperoxidbehandlung gering, was sicherlich auf eine hohe Pufferkapazität des Sediments zurückzuführen ist. Auch bei den Versuchen zur Schwermetallmobilisierung konnte ein Absinken des pH-Wertes von 7,6 auf 6,0 beobachtet werden (Abbildung 5.15, 5.16), jedoch kann der Einfluss dieser pH-Wert-Erniedrigung auf die Freisetzung von Schwermetallen vernachlässigt werden.

In den Abbildungen 5.15 und 5.16 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Elementen Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink dargestellt. Für alle diese Elemente ist eine deutliche Mobilisierung in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidzugabemenge festzustellen. Die stärkste Mobilisierung erfährt dabei Zink (14,3 - 30,4 mg/L, Ø 20,3 mg/L), gefolgt von Mangan (3,4 - 6,4 mg/L, Ø 5,3 mg/L) und Kupfer (1,5 - 2,6 mg/L, Ø 2,0 mg/L). Die Werte beziehen sich auf eine Zugabe von 500 g/kg Peroxid, siehe Abbildung 5.15. Geringer mobilisiert werden die Elemente Nickel (0,9 - 2,2 mg/L, Ø 1,6 mg/L), Chrom (0,9 - 1,3 mg/L, Ø 1,1 mg/L), Eisen (Ø Maximalwert 0,8 mg/L) und Cobalt (0,2 - 0,6 mg/L, Ø 0,3 mg/L), Abbildung 5.16. Für Eisen ist als einziges Element bei steigender Zugabe wieder ein Rückgang der Konzentration festzustellen, zurückzuführen auf die Wiederausfällung von amorphen Eisenhydroxiden

bei neutralem pH-Wert. Außerdem kann für Eisen die mobilisierte Menge gegenüber der vorhandenen Gesamtmenge im Sediment vernachlässigt werden (maximal werden 4 mg/kg mobilisiert bei einem Fe-Gehalt von > 20 g/kg).

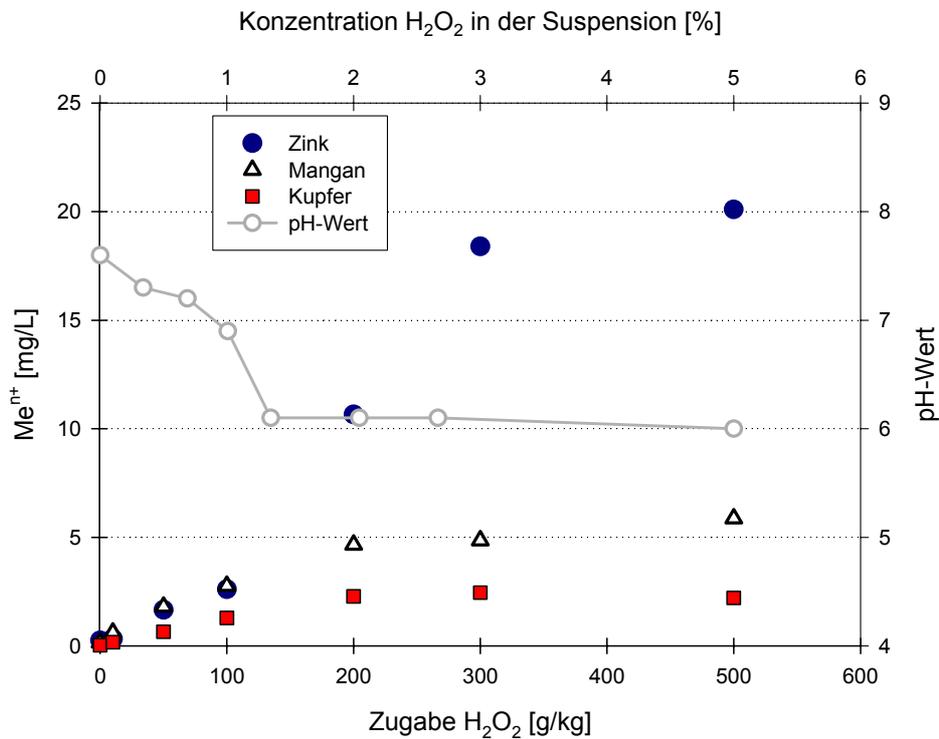


Abbildung 5.15: Freisetzung von Zink, Mangan und Kupfer durch den Einfluss von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen, δ (1/10)

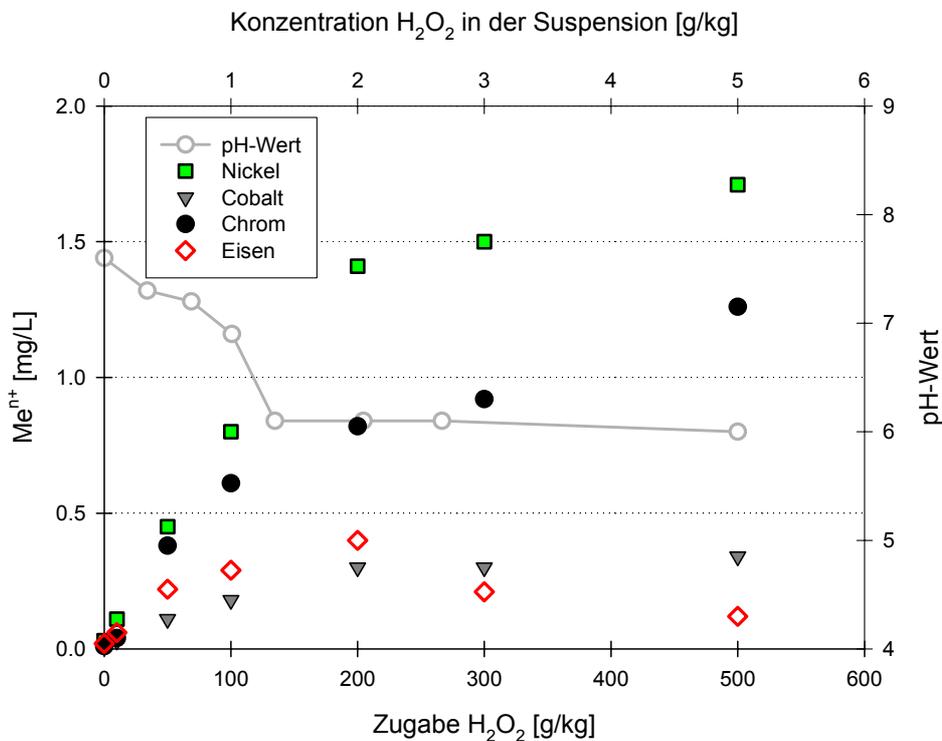


Abbildung 5.16: Freisetzung von Nickel, Cobalt, Chrom und Eisen durch den Einfluss von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen, δ (1/10)

Auch für die Mobilisierung der Metallspezies ist, wie bei der Freisetzung von Sulfat, eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Sediment zu verzeichnen. Die Menge an mobilisiertem Metall ist natürlich vom Gesamtgehalt des Metalls im Sediment abhängig. Sie folgt keinen offensichtlichen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Peroxidzugabe, für Kupfer und Cobalt scheint jedoch die maximal möglich freisetzbare Menge in den untersuchten Sedimenten erreicht worden zu sein, was das Abflachen der Kurvenverläufe begründet. Für alle anderen Elemente ist durch eine weitere Erhöhung der Peroxidzugabe eine weitere Mobilisierung möglich. Betrachtet man nur die freigesetzte Menge an Metall und das sich daraus berechnende Mobilisierungspotenzial M_{Me} für die einzelnen Elemente, Tabelle 5.1, ergibt sich folgende Rangfolge für die maximale Freisetzung durch Wasserstoffperoxid im untersuchten Sediment:

$$\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co}$$

Wie für Sulfat ist festzustellen, dass das M_{Me} mit zunehmender Peroxidzugabe abnimmt, vergleiche M_{Me} bei 100 g/kg (1%) und 500 g/kg (5%) Zugabe. Summiert man alle M_{Me} der gemessenen Metalle auf und vergleicht die freigesetzte Equivalentmenge mit der freigesetzten Equivalentmenge an Sulfat so können nur 1,2% (bei 100 g/kg) bzw. 2,2% (500 g/kg) der errechneten potenziell freisetzbaren Metallmenge nachgewiesen werden.

Betrachtet man die in Tabelle 5.1 zusammengestellten prozentualen Anteile der mobilisierten Metalle, so ergibt sich eine andere Rangfolge der bevorzugt mobilisierten Elemente. Die extrem starke Mobilisierung von Zink ist somit nicht nur auf eine bevorzugte Freisetzung, sondern auf den Gesamtgehalt an Zink im Sediment zurückzuführen (Mobilisierung bis ca. 18%). Andererseits wird Cobalt nur in geringen Konzentrationen freigesetzt. Bezogen auf die Gesamtmenge im Sediment ist Cobalt aber eines der bevorzugt mobilisierten Elemente (maximal ca. 26%). Bei einer Zugabe von 500 g/kg werden dabei 10 bis 30% eines jeden der untersuchten Metallspezies freigesetzt.

Tabelle 5.1: Anteil der wasserstoffperoxidbedingten Schwermetallmobilisierung und Mobilisierungspotenziale M_{Me}

Element	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
\varnothing Gehalt im Sediment [mg/kg]	12	75	165	520	60	1180
\varnothing Mobilisierung - 100 g/kg H_2O_2 -Zugabe [%]	11,1	3,1	6,8	4,7	9,6	6,6
Bereich bei 100 g/kg H_2O_2 -Zugabe [%]	8 - 14	1 - 5	5 - 8	4 - 5	7 - 13	5 - 9
$\varnothing M_{Me}$ bei 100 g/kg H_2O_2 -Zugabe [$\mu\text{mol (eq) kg}^{-1} \text{TS mol}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$]	3,6	7,9	30,3	62,6	16,8	164,5
\varnothing Mobilisierung - 500 g/kg H_2O_2 -Zugabe [%]	25,8	12,0	14,8	11,9	28,4	17,6
Bereich bei 500 g/kg H_2O_2 -Zugabe [%]	15 - 34	8 - 16	14 - 17	10 - 16	26 - 31	16 - 22
$\varnothing M_{Me}$ bei 500 g/kg H_2O_2 -Zugabe [$\mu\text{mol (eq) kg}^{-1} \text{TS mol}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$]	2,0	6,9	10,5	33,6	9,3	105,5

Die sich aus dieser Betrachtung ergebende Rangfolge der bevorzugten Mobilisierung bezogen auf die prozentualen Anteile des Gesamtmetallgehaltes im Sediment stellt sich deshalb wie folgt dar:

$$\text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} \geq \text{Cr}$$

Das errechnete Mobilisierungspotenzial kann also über die realen Verhältnisse betreffend der bevorzugten Freisetzung bestimmter Metallspezies in Sedimenten hinwegtäuschen, da zwei wichtige Einflussgrößen, die Backgroundkonzentration des Metalls und die Bindungsformen der einzelnen Elemente, nicht berücksichtigt werden. Betrachtet man die prozentuale Freisetzung der Elemente und vergleicht diese mit dem M_{Me} , so kommt man überein, dass Cr das am wenigsten von der Peroxidbehandlung beeinflusste Schwermetall ist. Über die anderen Schwermetalle scheint eine letztendlich gültige Aussage vorerst schwierig.

Abgesehen von Cobalt ist die Schwankungsbreite der mobilisierten Prozentanteile der einzelnen Metalle, trotz der unterschiedlichen Schwermetallgehalte der verwendeten Sedimente, gering. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Freisetzung der Metalle überwiegend von der Anwesenheit bestimmter Bindungsformen abhängt, vorausgesetzt es besteht eine ähnliche Zusammensetzung der Bindungsformen der einzelnen Elemente in den unterschiedlichen Sedimenten.

Deshalb wurden nachfolgend weitere Untersuchungen für die Elemente Zink, Nickel, Mangan und Kupfer angestellt. Dabei wurden diese Metalle auf ihre Bindungsformen im Sediment und die Veränderung der Bindungsformen durch die Peroxidbehandlung untersucht (siehe Anhang A.1.8). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den nachfolgenden Abbildungen 5.17 und 5.18 dargestellt.

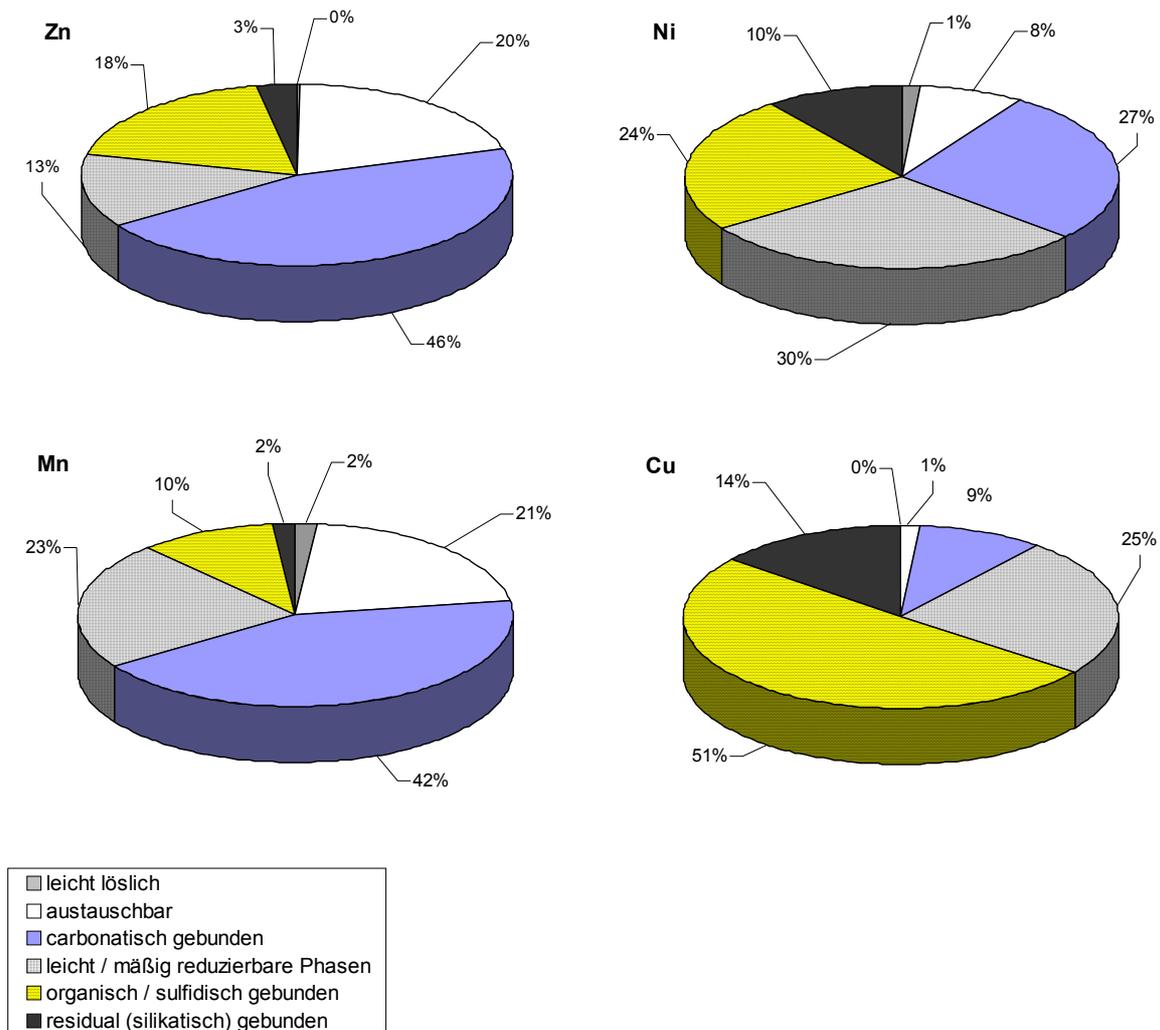


Abbildung 5.17: Bindungsformen der Schwermetallspezies im Frankfurter Hafensediment

Abbildung 5.17 zeigt die vor der Peroxidbehandlung festgestellten Anteile der Bindungsformen für die vier untersuchten Metallspezies für ein ausgewähltes Sediment aus dem konsolidierten Bereich eines Sedimentkerns. Die Größenordnung der Anteile der Bindungsformen ist für alle untersuchten Sedimente aus dem Frankfurter Hafen annähernd gleich, so dass das in Abbildung 5.17 und 5.18 dargestellte Sediment repräsentativ für den Großteil aller entnommenen und untersuchten Sedimentproben im konsolidierten Bereich der Sedimentkerne ist. Die Basis- und Auflagemudde zeigen eine leicht veränderte Zusammensetzung bezüglich der Bindungsformen, auf welche aber nicht näher eingegangen werden soll.

Ein Anteil an leicht löslichen Metallspezies ist dabei in den Sedimenten des konsolidierten Bereichs entweder gar nicht vorhanden (Zn, Cu) oder zu vernachlässigen (Ni, Mn), siehe Abbildung 5.17. Die anderen Bindungsformen haben für jedes Element eine unterschiedliche Charakteristik, wobei sich Zn und Mn sehr ähnlich sind.

Beide weisen etwa 20% austauschbare, ca. 45% carbonatisch gebundene und 2 - 3% residual gebundene Spezies auf. Der Unterschied zwischen beiden ist die beim Zink stärker vertretene organisch/sulfidisch gebundene Phase, 18% gegenüber 10% und die geringer vorhandene leicht/mäßig reduzierbare Phase. Nickel und Kupfer haben einen wesentlich höheren Anteil an residual gebundener Phase, 10% bzw. 14% und dafür einen wesentlich geringeren Anteil an austauschbar gebundenen Spezies, 8% bzw. 1%.

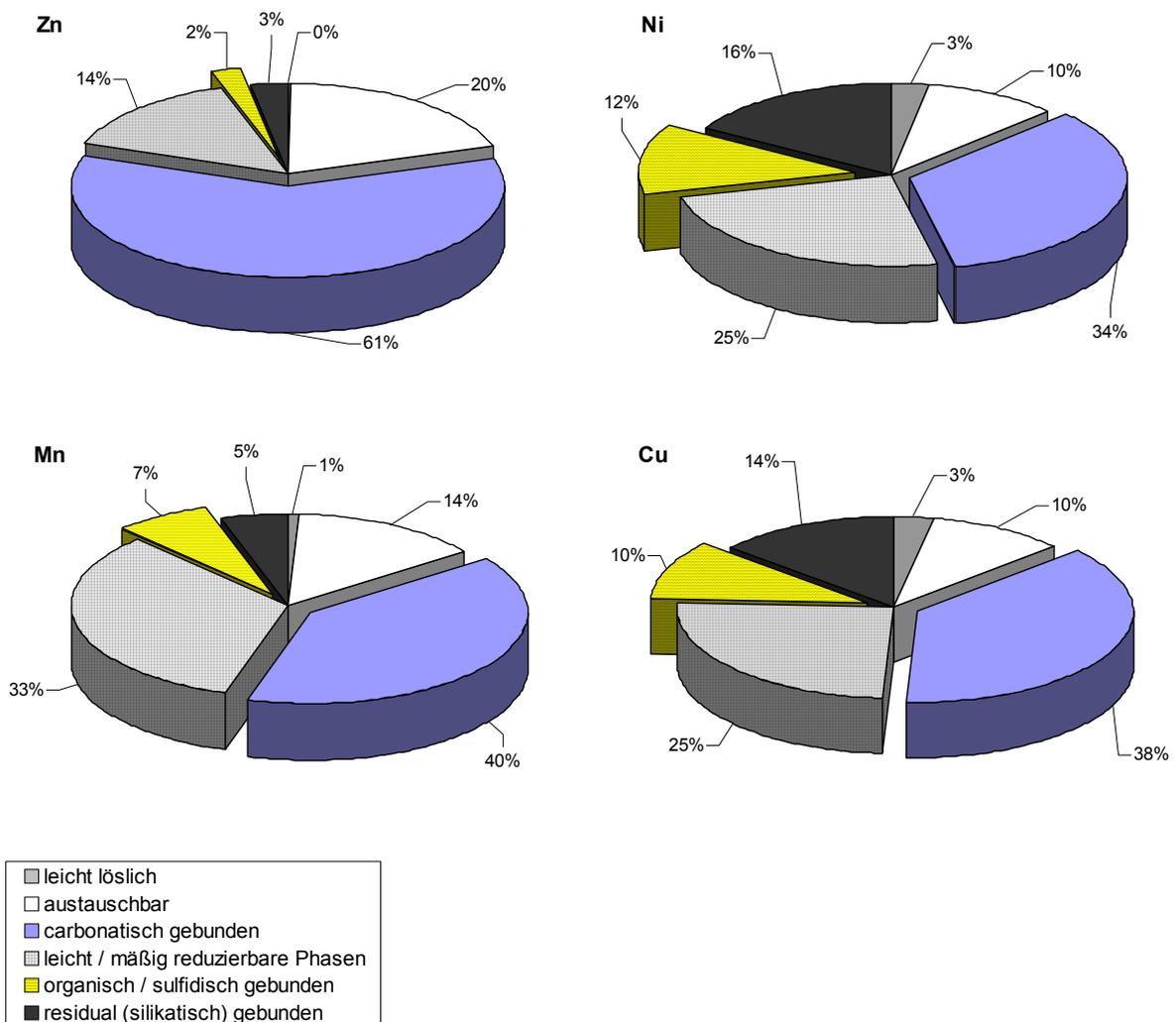


Abbildung 5.18: Veränderte Bindungsformen der Schwermetallspezies nach einer Behandlung mit Wasserstoffperoxid (250 g/kg) im Frankfurter Hafensediment

Während für Nickel alle anderen Phasen mehr oder weniger gleich verteilt sind (24 bis 30%), ist für Kupfer der geringe Anteil carbonatisch gebundener Phasen (9%) und der sehr hohe Anteil organisch/sulfidisch gebundener Phasen (51%) auffällig.

Nach erfolgter Wasserstoffperoxidbehandlung gibt es für die Elemente Zn, Ni und Mangan in den leicht verfügbaren Phasen (leicht löslich und austauschbar) so gut wie keine Veränderungen. Anders ist dies beim Kupfer, hier nehmen beide Phasen gegenüber dem unbehandelten Sediment zu. Ebenso unverändert bleiben die residualen und die leicht/mäßig reduzierbaren Phasen. Abgesehen von Mangan, wo es in der leicht/mäßig reduzierbaren Phase zu einem relativen Anstieg kommt, gibt es für keines der Elemente eine signifikante Veränderung in diesen Phasen.

Eine auffällige Zunahme für alle Metallspezies gibt es abgesehen von Mn allerdings für die carbonatisch gebundene Phase. Diese Zunahme geht dabei deutlich zu Lasten der organisch/sulfidisch gebundenen Phasen, diese nehmen durchgehend bei allen Metallspezies ab. In dieser Darstellung handelt es sich vorerst nur um eine relative Verschiebung der Bindungsformen der einzelnen untersuchten Elemente. Der Verlust bei der organisch/sulfidisch gebundenen Phase und der Anstieg in der carbonatischen Phase wird aber für alle Elemente deutlich. Es bleibt zu klären, ob es neben diesen relativen auch zu absoluten Veränderungen der Bindungsformen in der Sedimentphase kommt.

In Tabelle 5.2 sind deshalb die prozentualen Veränderungen und die Veränderungen der absoluten Massen im Sediment zusammenfassend gegenübergestellt. Diese bestätigen, dass es neben den relativen Ab- und Zunahmen der einzelnen Phasen auch zu einer absoluten Ab- und Zunahme kommt.

Abgesehen von dem nicht für alle Elemente zufriedenstellenden Vergleich von im Sediment gemessener Abnahme der Metallkonzentration und der in der Lösung wiedergefundenen Schwermetallmenge, können eindeutige Folgerungen bezüglich der Veränderungen der Schwermetallbindungsverhältnisse durch eine Wasserstoffperoxidbehandlung getroffen werden. Die stets zu hohe Wiederfindung in den Eluatn kann durch Verdunstungseffekte aufgrund der Gasentwicklung bei der Peroxidbehandlung oder durch die auf 81 bis 91% begrenzten Wiederfindung der Metallgehalte in der Sedimentphase, bedingt durch sechs Extraktionsschritte, begründet werden.

Die Betrachtung der Absolutmassen bestätigt weitestgehend die Beobachtungen, die bei der Betrachtung der relativen Verhältnisse gemacht wurden. Die organisch/sulfidisch gebundenen Metallspezies werden bei allen Elementen durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid reduziert. Außer bei Mangan und Zink, wo es zu einer Verringerung der austauschbar gebundenen Phase kommt, und der leichten Verminderung der leicht/mäßig reduzierbaren Phase bei Nickel, wird bei keinem Metall eine der anderen Phasen im Sediment nachhaltig verringert.

Die Freisetzung der Schwermetalle ist also, wie bereits vermutet, fast ausschließlich auf eine Mobilisierung der organisch/sulfidisch gebundenen Spezies zurückzuführen, wobei der Anteil der sulfidisch gebundenen Schwermetalle gegenüber dem Anteil der organisch gebundenen überwiegen dürfte.

Während bei Nickel der freigesetzte Anteil aus den organisch/sulfidisch und leicht/mäßig reduzierbaren Phasen komplett in die wässrige Phase übergeht, sind für alle anderen Elemente auch Umverteilungsprozesse in andere Bindungsformen zu beobachten. Besonders auffällig ist die signifikante Zunahme des carbonatisch gebundenen Anteils für Zink und Kupfer. Für Kupfer kommt es zusätzlich noch zu einer Zunahme des leicht löslichen und des austauschbaren Anteils.

Eine Erklärung für die Zunahme der carbonatischen Bindungsform findet sich einerseits in dem hohen Carbonatgehalt des Porenwassers (\varnothing 1155 mg/L) aus dem eingesetzten feuchten Sediment und andererseits in den Löslichkeitsprodukten der entsprechenden Metallcarbonate.

Tabelle 5.2: Relative und absolute Veränderungen der Metallbindungsformen im Frankfurter Hafensediment durch die Wasserstoffperoxidbehandlung*

Phase/Element		Zn	Ni	Mn	Cu
leicht löslich	relativ %	o	+ 1,5	o	+ 3
	mg/kg	o	+ 0,5	- 2,5	+ 4
austauschbar	relativ %	o	+ 2	- 4,5	+ 9
	mg/kg	-16	o	- 22,5	+ 11
carbonatisch	relativ %	+ 15	+ 6,5	+ 3,5	+ 28
	mg/kg	+ 113	o	o	+ 35
leicht/mäßig reduzierbar	relativ %	+ 1	-4	+ 10	o
	mg/kg	o	-5	+ 30,5	- 2,5
organisch /sulfidisch	relativ %	- 16	-12	- 9	-40
	mg/kg	- 171	- 7,5	- 35,5	- 58,5
residual (silikatisch)	relativ %	o	+ 6	o	o
	mg/kg	-3	o	+ 0,5	- 3
absolute Abnahme im Sediment	%	7,5	23	7	10
	mg/kg	78,0	12,0	29,5	14,0
in Lösung nachgewiesene Menge	mg/kg	109,4	12,7	53,6	22,3

o keine nachweisbare Veränderung; - Abnahme; + Zunahme in der Sedimentphase

* Messdaten siehe Tabelle B.8 (Anhang)

Zink- und Kupfercarbonat haben mit $6 \times 10^{-11} \text{ mol}^4/\text{L}^4$ und $1,37 \times 10^{-10} \text{ mol}^4/\text{L}^4$ die niedrigsten Löslichkeitsprodukte bei 20 °C der vier in Frage kommenden Salze und fallen somit zuerst aus. Nickelcarbonat mit einem Löslichkeitsprodukt von $1,35 \times 10^{-7} \text{ mol}^4/\text{L}^4$ bleibt in Lösung. Mangan, bei einem Löslichkeitsprodukt von Mangancarbonat mit $8,8 \times 10^{-10} \text{ mol}^4/\text{L}^4$ in derselben Größenordnung wie Kupfercarbonat, unterliegt anderen Prozessen wie der Bildung von leicht/mäßig reduzierbaren Phasen (z.B. amorphen Manganoxiden). Diese Bindungsform nimmt bei Mangan als einzigem Element deutlich zu und ist zugleich die einzige Phase, welche für Mangan zunimmt.

Da ein Anteil des freigesetzten Kupfers zusätzlich in der austauschbaren Phase angereichert wird, ist von einer großen Affinität von Kupfer zu den Kationenaustauschplätzen im Sediment auszugehen, was wiederum ganz im Gegensatz zu Zink und Mangan steht, welche aus dieser Phase verdrängt werden.

Basierend auf den soeben vorgestellten Ergebnissen können für das Mobilisierungsverhalten der untersuchten Schwermetalle folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Die Mobilisierung von Schwermetallspezies durch Wasserstoffperoxid ist abhängig von der Schwermetallkonzentration und dem Anteil mobilisierbarer Bindungsformen im Sediment.
2. Es werden überwiegend organisch/sulfidisch gebundene Metallspezies freigesetzt. Die Freisetzung aus der austauschbaren sowie leicht/mäßig reduzierbaren Phase spielt nur bei einzelnen Elementen eine, wenn auch untergeordnete, Rolle.

3. Das Mobilisierungspotenzial eines Schwermetalls M_{Me} ist abhängig von der zugebenen Peroxidmenge.
4. Die Mobilisierung von einzelnen Schwermetallen kann durch die Bildung und Wiederausfällung von Carbonaten und leicht/mäßig reduzierbaren Phasen verringert werden.

Aus diesen Erkenntnissen ergibt sich, dass Nickel und Cobalt aufgrund ihrer starken Mobilisierung aus den organisch/sulfidischen Bindungen und der nicht stattfindenden Wiederausfällung der stärksten Gefährdung hinsichtlich einer Freisetzung in die wässrige Phase unterliegen. Kupfer und Zink werden ebenfalls stark aus der organisch/sulfidischen Phase mobilisiert, allerdings verringert sich das Gefährdungspotenzial durch ihre Wiederausfällung als carbonatische Bindungsform. Am wenigsten unterliegen Chrom und Mangan den Mobilisierungsprozessen, wobei Mangan zusätzlich durch die Bildung von amorphen Manganoxiden wieder in die Feststoffphase zurückgeführt wird.

Die Wiederausfällung von Carbonaten und die Bildung von amorphen Manganoxiden erklärt teilweise die Diskrepanz zwischen der durch die Sulfatfreisetzung errechneten potenziellen Mobilisierung von Schwermetallen und den in Wirklichkeit gemessenen Werten. Im vorgestellten Fall wurden ca. 0,9 mmol (eq) Zink und 0,3 mmol (eq) Kupfer wieder als Carbonat fixiert. Dies bedeutet, dass für Zink und Kupfer ein Vielfaches der letztendlich mobilisierten Menge wieder als gebundene Form im Sediment fixiert wird. Nur ein Bruchteil der insgesamt aus der organisch/sulfidischen Bindungsform mobilisierten Menge bleibt also in Lösung. Eine letztendliche Bilanzierung für die aus sulfidischen Bindungsformen freigesetzten und in andere Bindungsformen umgewandelten Schwermetalle ist aufgrund der mangelnden Daten bezüglich der organischen Bindungsformen, sowie der teilweisen Mobilisierung aus anderen Phasen nicht möglich. Ein weiterer nicht abschätzbarer Faktor ist die Freisetzung von Sulfat aus anderen Verbindungen.

Laborexperimente bieten zwar einen Anhaltspunkt für die potenziell stattfindende Mobilisierung, und sie können durch die idealisierte Verteilung des Oxidationsmittels eine Art Worst Case Szenario darstellen, aber sie können nicht die realen Verhältnisse widerspiegeln. Außerdem sind die in den Laborversuchen zugebenen Mengen an Wasserstoffperoxid für eine ökonomische in situ Sanierung nicht realistisch. Darum ist eine Gegenüberstellung der Laborergebnisse mit den Werten der Pilotanlage erforderlich, um letztendlich das Gefährdungspotenzial einer in situ Anwendung von Wasserstoffperoxid hinsichtlich einer Schwermetallmobilisierung abzuschätzen.

Andererseits zeigen die Ergebnisse, dass das Mobilisierungspotenzial für Schwermetalle auch bei neutralem pH-Wert nicht unterschätzt werden darf. Dies betrifft vor allem ISCO Anwendungen, bei denen, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, 50%ige Peroxidlösungen in großen Mengen eingesetzt werden, wobei auf eine Schwermetallmobilisierung meist nicht geachtet wird.

5.3 Biotischer und abiotischer Abbau von organischer Substanz in der Sedimentfeststoffphase

Bei der Untersuchung des Abbauverhaltens von organischer Substanz im Sediment standen der abiotische Abbau durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid und der aerobe biologische Abbau im Vordergrund. Ein Augenmerk wurde außerdem auf die mögliche Kombination beider Prozesse gerichtet, und es wurde ein Vergleich zum anaeroben biologischen Abbau erstellt.

5.3.1 Abiotischer und aerober biotischer Abbau

Zum Nachweis aerober biologischer Abbauprozesse wurde parallel zu den Schadstoffuntersuchungen im Sediment die Sauerstoffzehrung der Sedimente bestimmt. Es stellte sich heraus, dass diese im unbehandelten Sediment im Durchschnitt bei ca. 100 mg O₂ / kg TS pro Tag lag. Die Messwerte unterlagen aufgrund der biologischen Prozesse teils starken Schwankungen. Nach der Wasserstoffperoxidbehandlung konnte kein Einfluss auf das Ausmaß der Sauerstoffzehrung nachgewiesen werden. Solange es durch die Behandlung nicht zu einer Abtötung der Mikrobiologie kam, blieb der Sauerstoffbedarf unverändert. Trotz des nachweislich hohen Bedarfs an Sauerstoff und der Umsetzung von organischer Substanz zu CO₂ und trotz einer langen Versuchsdauer von bis zu 5 Monaten, konnte der aerobe biologische Abbau über den TOC-Gehalt im Sediment nicht nachgewiesen werden. Bei TOC-Gehalten von 30 bis 80 g/kg und einem theoretisch maximalen Abbau von bis zu 5 g/kg (berechnet für 150 Tage) liegen die Veränderungen im Verlauf der Untersuchungsperiode teilweise noch in den analytisch erfassbaren Grenzen. Diese erweisen sich trotz sorgfältiger Aufbereitung des Sedimentmaterials aufgrund von Sedimentheterogenitäten als zu ungenau für einen derartigen Nachweis.

Im Gegensatz zu dem aeroben biologischen Abbau konnte die Verringerung des TOC durch Wasserstoffperoxideinsatz im Sediment deutlich nachgewiesen werden. Abbildung 5.19 zeigt den TOC-Gehalt im Sediment in Abhängigkeit von der Zugabedosis. Diesem ist der in die wässrige Phase mobilisierte Anteil (DOC), wie er bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde (Abbildung 5.8), sowie die Ausgangskonzentration, TOC₀ = 38 g/kg, gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der TOC-Gehalt mit zunehmender Peroxiddosis auf bis zu 21,5 g/kg sinkt. In den durchgeführten Versuchen konnte eine maximale Reduzierung des TOC-Gehaltes von ca. 30 - 50% nachgewiesen werden, im dargestellten Fall waren es 43%. Die Reduzierung war abhängig vom ursprünglichen Gesamt-TOC. Je größer der Gesamt-TOC, desto geringer war der prozentuale Anteil des aus dem Sediment eliminierten organischen Kohlenstoffs. In Abbildung 5.19 wird deutlich, dass sich die eliminierte Menge an Kohlenstoff in zwei Fraktionen aufteilt. Einerseits handelt es sich um den schon angesprochenen mobilisierten Anteil (DOC) und andererseits um den mineralisierten Anteil.

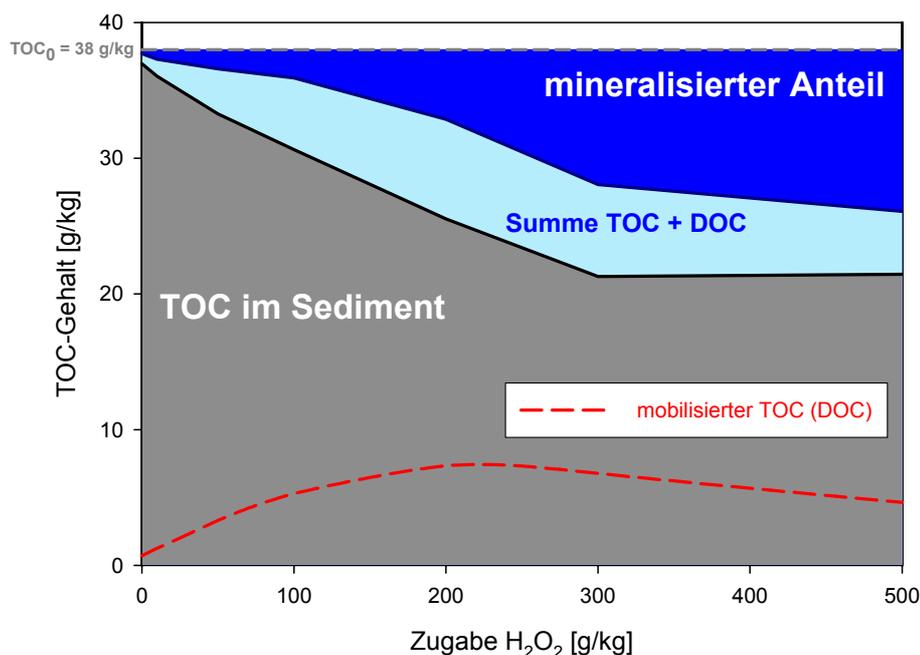


Abbildung 5.19: Mineralisierung und Mobilisierung von TOC durch Wasserstoffperoxid

Dieser ergibt sich aus der Differenz der Ausgangskonzentration an TOC und der Summe aus Rest-TOC im Sediment und mobilisiertem DOC. Es kommt also zu einer Umsetzung eines Teils des TOC zu CO₂ und Wasser. Der Anteil des maximal mobilisierten Kohlenstoffs betrug dabei 10 - 20% des Gesamt-TOC und der des maximal mineralisierten TOC 20 - 30% des Gesamt-TOC, siehe Tabelle 5.3.

Auch die Mobilisierung und Mineralisierung waren abhängig von der Ausgangskonzentration TOC₀ des organischen Kohlenstoffs. Für beide gilt, dass die absolute Menge an mobilisiertem bzw. mineralisiertem Kohlenstoff in g/kg mit steigender Ausgangskonzentration TOC₀ ansteigt, aber die relativ zur Ausgangskonzentration mobilisierte und mineralisierte Menge in Prozent abnimmt, siehe Tabelle 5.3. Dies deutet an, dass die Effektivität der Abbau- und Mobilisierungsprozesse mit steigender Wasserstoffperoxidosis sinkt.

In Tabelle 5.3 sind außerdem die mineralisierten und mobilisierten Mengen an organischem Kohlenstoff bezogen auf die Einsatzmengen an Wasserstoffperoxid aufgelistet. Diese sind in mg organisch C / g H₂O₂ angegeben und beziehen sich auf ein kg TS.

Tabelle 5.3: Mineralisierung und Mobilisierung von organischem Kohlenstoff durch Wasserstoffperoxid

TOC ₀ g/kg	max. Mobilisierung		max. Mineralisierung		H ₂ O ₂ g/kg	Ø Mobilisierung mg DOC/g H ₂ O ₂	Ø Mineralisierung mg TOC/g H ₂ O ₂
	%	g/kg	%	g/kg			
32,2	19,4	6,2	31,7	10,2	10	53,5	-
38,0	17,5	6,7	28,2	10,7	50	57,6	39,3
49,1	14,7	7,2	30,4	14,9	100	49,3	26,7
84,2	9,7	8,3	18,4	15,5	200	35,6	26,2
					300	21,6	28,2
					500	9,1	25,7

Dabei ist eine klare Reduzierung der mobilisierten Menge an DOC mit steigender Zugabedosis an Wasserstoffperoxid festzustellen. Die mobilisierte Menge an DOC sinkt von knapp 60 mg DOC / g H₂O₂ bei niedrigen Peroxidzugaben auf kleiner 10 mg DOC / g H₂O₂ bei einer Zugabe von 500 g/kg.

Nicht so deutlich ist dieser Trend bei der Mineralisierung von organischer Substanz. Zwar ist für die in Tabelle 5.3 dargestellten gemittelten Werte eine Reduzierung der Mineralisierung von 40 auf 25 mg TOC / g H₂O₂ festzustellen, diese war aber nicht in allen Versuchen reproduzierbar. Bei einer maximalen Mineralisierung von 40 mg TOC / g H₂O₂ und einer minimalen von 20 mg TOC / g H₂O₂ ist die Variation nicht so groß wie bei der Mobilisierung, so dass hier ein Mittelwert für die Mineralisierung durch Wasserstoffperoxid von 29 mg TOC / g H₂O₂ angegeben werden kann.

AOX

Für den Gruppenparameter AOX konnten bei der Betrachtung der Mobilisierung in die wässrige Phase Parallelitäten zu dem Verhalten des DOC festgestellt werden. Auch in der Feststoffphase gibt es Gemeinsamkeiten, denn auch für den AOX ist kein aerober biologischer Abbau, wohl aber ein abiotischer Abbau feststellbar.

Da ein biologischer Abbau weder in den unbehandelten, noch in den behandelten Proben festzustellen war, ist davon auszugehen, dass entweder gar kein oder nur ein minimaler biologischer Abbau stattfindet, welcher durch die Behandlung nicht verbessert wird. Die

Größenordnung der gemessenen AOX-Werte [mg/kg], welche um einen Faktor 100 niedriger liegt als die des TOC, sowie die analytische Genauigkeit der Bestimmungsmethode lassen die Erfassung von Veränderungen in diesem Bereich aber zu. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass ein wirksamer aerober biologischer Abbau für diese Stoffgruppe, welcher zu einer deutlichen Reduzierung führt, nicht stattfindet.

Der abiotische Abbau (Dehalogenierung) ist wiederum abhängig von der Zugabedosis an Wasserstoffperoxid, wobei der AOX-Gehalt bis zu einer Zugabe von 200 g/kg stetig abnimmt, siehe Abbildung 5.20. Anschließend kann mit einer weiteren Erhöhung der Dosis kaum noch ein weiterführender Abbau erzielt werden. Auch alle weiteren, durchgeführten Versuche zeigen, dass hier eine Grenze für den Abbau erreicht wird.

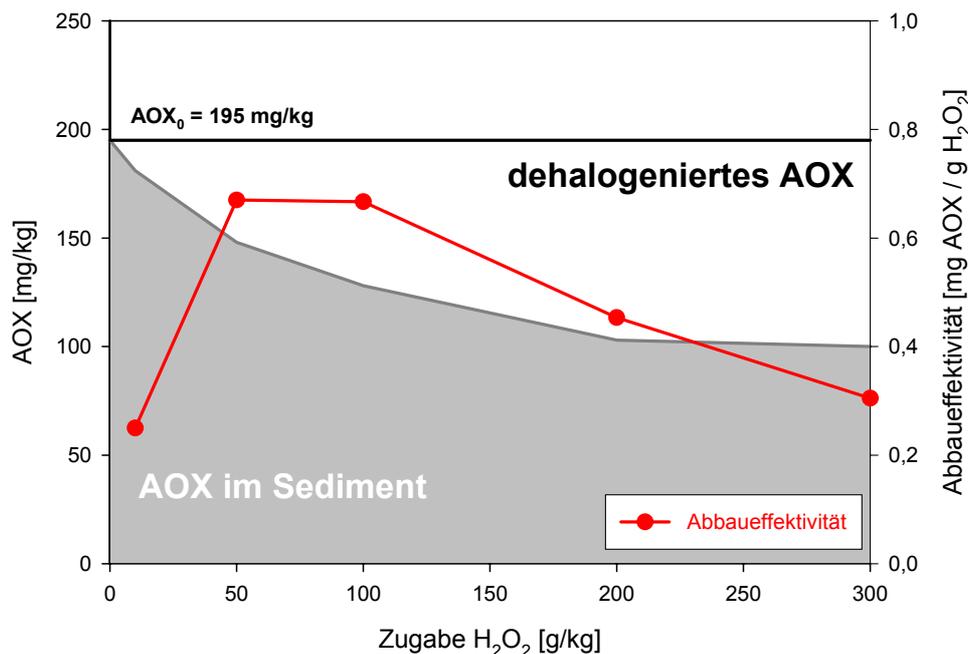


Abbildung 5.20: Dehalogenierung von AOX durch Wasserstoffperoxid

Aufgrund der geringen mobilisierten AOX-Mengen im Verhältnis zum Gesamtgehalt im Sediment wurde die Mobilisierung für die Darstellung vernachlässigt und die gesamte AOX-Verringerung im Sediment als Dehalogenierung dargestellt. Diese ist abhängig von der zugegebenen Wasserstoffperoxidosis und beträgt zwischen 0,35 und 0,6 mg AOX / g H₂O₂ pro kg TS. Wie in Abbildung 5.20 dargestellt, ist die Abbaueffektivität pro Gramm Wasserstoffperoxid für Zugaben im Bereich von 50 bis 100 g/kg am größten und sinkt danach aufgrund der Annäherung an die maximal mögliche Eliminierung ab. Der maximal erreichte Abbau im Sediment lag dabei bei 48 - 58%. Die starke Verringerung der AOX-Gehalte im Sediment und die im Verhältnis dazu geringe Konzentration an gelöstem AOX lässt folgern, dass es zu einer umfassenden Dehalogenierung der halogenhaltigen organischen Substanz im Sediment und in der Lösung kommt.

In wie weit die dehalogenierte organische Substanz auch mineralisiert wird, kann nicht eindeutig geklärt werden. Auch die verhältnismäßig geringe Überführung in lösliche AOX-Formen kann darüber keinen Aufschluss geben, da eine Überführung in dehalogenierte lösliche organische Substanz (DOC) möglich ist. Betrachtet man die maximal dehalogenierte AOX-Menge im Sediment, mit ca. 100 mg/kg, und vergleicht diese mit einer durchschnittlich mobilisierten DOC-Menge, z.B. 5 g/kg, oder mit dem TOC-Gehalt im Sediment, so nimmt die AOX-Fraktion nur einen sehr geringen Prozentanteil von 2% in der wässrigen Phase bzw. \varnothing 0,7% im Sediment

ein. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass AOX überwiegend den Gesetzmäßigkeiten folgen müssen, welche für TOC bzw. DOC gelten.

Rückblickend auf die bereits dargestellte Mobilisierung von anorganischem Chlorid (Abbildung 5.14) in die wässrige Phase kann nun die Vermutung bestärkt werden, dass die aus der Dehalogenierung von organischer Substanz stammende Chloridmenge nur einen geringen Anteil des mobilisierten Chlorids einnimmt. Es wurden ≈ 800 mg/kg Chlorid mobilisiert, die aus der organischen Substanz freigesetzte Chloridmenge beträgt jedoch maximal 100 mg/kg, also nur 12,5%. Außerdem sind zur Mobilisierung der aus der organischen Substanz freigesetzten Chloridmenge höhere Wasserstoffperoxidkonzentrationen nötig. Die maximal gemessene Chloridmenge konnte aber schon nach einer geringen Peroxidzugabe nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Chloridmenge durch das aus organischer Substanz freigesetzte Chlorid konnte nicht nachgewiesen werden. Verantwortlich hierfür sind voraussichtlich Sorptions- und Desorptionsprozesse, wobei sich ein Sorptions- / Desorptionsgleichgewicht für Chlorid in den Suspensionen einstellen muss.

Basierend auf der nachgewiesenen Abbaucharakteristik ist für diese Stoffgruppe eine Anwendung von ISCO, wie sie für chlorierte Einzelsubstanzen oder Stoffgruppen, wie TCE und PCP, bereits in Böden angewendet wird, in Sedimenten durchaus denkbar. Aufgrund des nicht vorhandenen biologischen Abbaupotenzials ist eine rein biologische Sanierung, sowie eine Kombination beider Techniken gestützt auf die gesammelten Laborerkenntnisse nicht sinnvoll. Außerdem scheint der Abbau auf einen Anteil der AOX limitiert zu sein, über welchen an dieser Stelle leider keine Aussagen getroffen werden können.

MKW

Im Widerspruch zu dem in der Literatur beschriebenen guten aeroben biologischen Abbau von MKW [COOKSON 1995] und dem Potenzial von Wasserstoffperoxid ebenfalls MKW eliminieren zu können [WATTS 1996 & 2000], konnte unter Laborbedingungen mit dem Frankfurter Hafensediment weder ein biologischer Abbau, innerhalb eines Zeitraumes von vier Monaten, noch ein abiotischer Abbau durch den Oxidationsmitteleinsatz nachgewiesen werden.

Dieses Verhalten bezüglich des biologischen Abbaus kann durch die Zusammensetzung des Mikroorganismenkonsortiums oder die gewählten Laborbedingungen (passive Belüftung) begründet sein. Aufschluss hierüber kann, da keine Erkenntnisse über das vorhandene Mikroorganismenkonsortium vorliegen und für die Laborbedingungen über die Sauerstoffzehrung ein biologischer Abbau nachgewiesen wurde, nur der Vergleich mit den Ergebnissen der Feldstudie bringen.

Der Grund für den nicht stattfindenden abiotischen Abbau ist sicherlich in der sehr komplexen Sedimentmatrix zu suchen, in der viele andere Komponenten, siehe AOX oder auch aromatische Verbindungen, bevorzugt gegenüber den MKW mit Peroxid reagieren. Da bevorzugt abbaubare aromatische MKW, wie die BTEX, nur in sehr geringen Mengen im Sediment nachgewiesen werden konnten, ist davon auszugehen, dass die MKW-Zusammensetzung ungünstig für den abiotischen Abbau ist.

Mögliche Veränderungen in der Zusammensetzung der MKW durch die Wasserstoffperoxidbehandlung können unter Umständen nicht quantitativ nachgewiesen werden, da bei der gaschromatographischen Bestimmungsmethode (siehe Anhang A) die Summe aller MKW gebildet wird. Die Chromatogramme der behandelten Proben im Vergleich zu den unbehandelten Proben können allerdings hierzu genaueren Aufschluss geben. Abbildung 5.21 zeigt, dass die Wasserstoffperoxidbehandlung die Zusammensetzung der MKW im Sediment nicht beeinflusst. Die Chromatogramme der unbehandelten (5.21a) und der behandelten Probe (5.21b) sind nahezu identisch. Der gemessene MKW-Gehalt lag in der behandelten Probe sogar höher als in der unbehandelten Probe. Eine Reduzierung von MKW durch Wasserstoffperoxid in der vorliegenden Sedimentmatrix kann aufgrund der gemessenen Werte also ausgeschlossen werden.

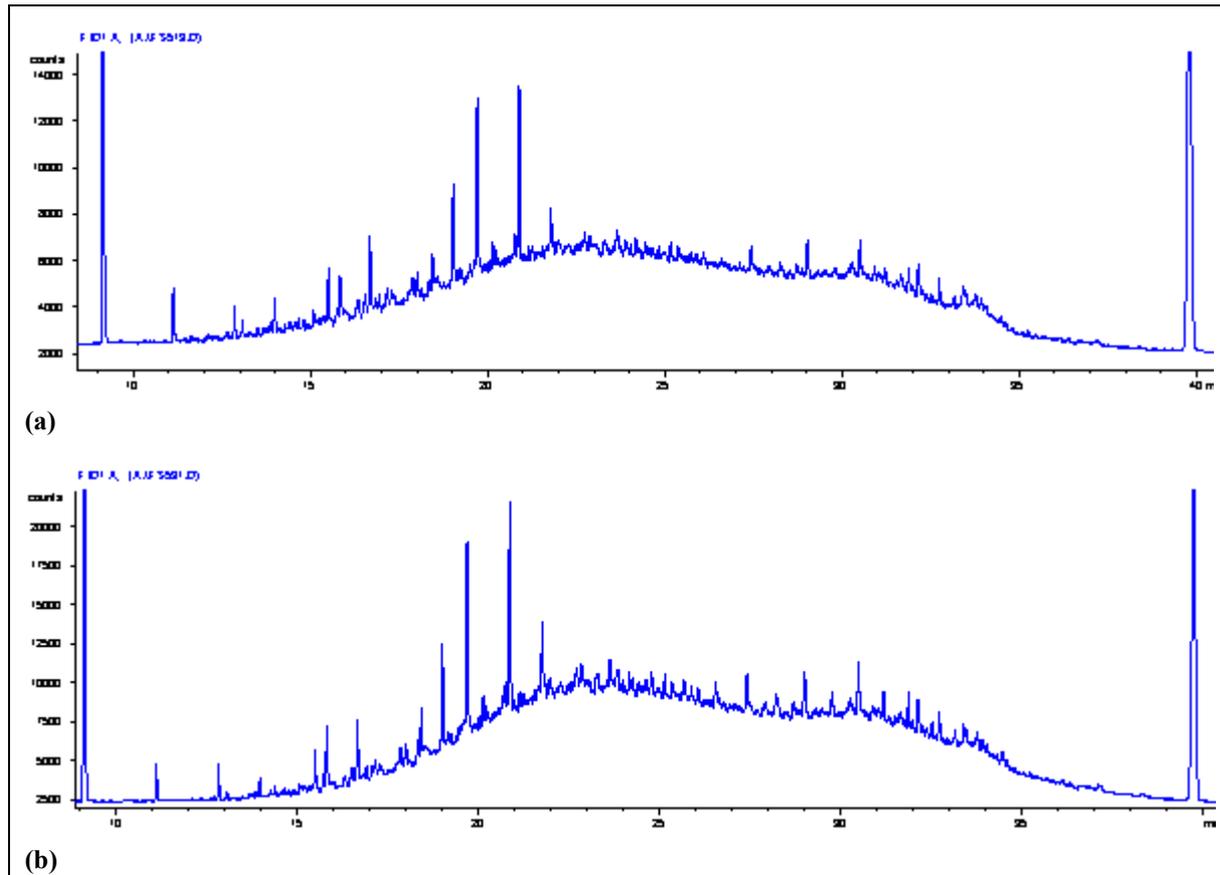


Abbildung 5.21: Gaschromatogramme der MKW-Bestimmung (H53-Methode) einer (a) nicht behandelten und einer (b) mit Wasserstoffperoxid behandelten Sedimentprobe (Dosis 500 g/kg)

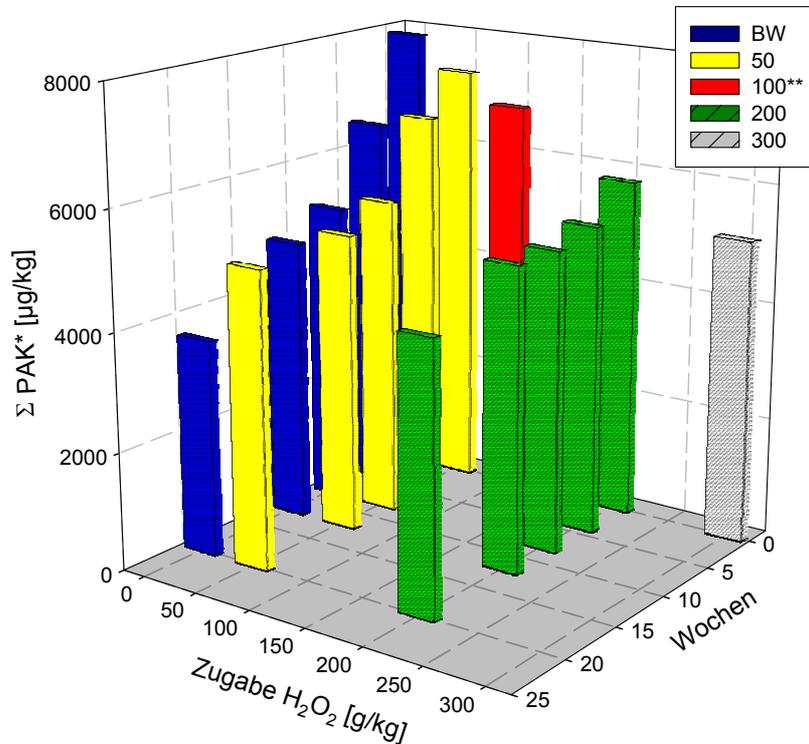
PAK

Abbildung 5.22 zeigt eine Gegenüberstellung des abiotischen und aeroben biologischen Abbaus für PAK. Verwendet wurden für diese Untersuchung Wasserstoffperoxidzugaben von 50 bis 300 g/kg (Balken 50, 100 etc.). Die erhaltenen Proben wurden auf ihren PAK-Gehalt untersucht und mit einer unbehandelten Probe verglichen (BW). Anschließend wurden alle Proben unter konstanten aeroben Bedingungen aufbewahrt und in regelmäßigen Abständen zum Nachweis des biologischen Abbaus auf ihren PAK-Gehalt untersucht (siehe Kapitel 4.1). Parallel wurde zur Überwachung der biologischen Abbauprozesse die Sauerstoffzehrung des Sediments beobachtet (siehe Kapitel 4.1).

Es konnte ein signifikanter Rückgang der untersuchten PAK's durch die Anwendung von Wasserstoffperoxid festgestellt werden. Insgesamt verringerte sich die PAK-Konzentration von anfänglich 7880 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (BW) auf 5150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (300) bei einer Zugabe von 300 g/kg (Woche 0). Dies ist gleichbedeutend mit einer Reduktion um ca. 35%. Dabei konnte ein Abbau proportional zu der eingesetzten Peroxidmenge von 10,1 $\mu\text{g PAK} / \text{g H}_2\text{O}_2$ pro kg TS festgestellt werden, welcher weitestgehend unabhängig von der Zugabemenge war. Dieser verteilt sich wie folgt auf die drei untersuchten PAK's: 4,6 $\mu\text{g Pyren} / \text{g H}_2\text{O}_2$, 3,3 $\mu\text{g Chyrsen} / \text{g H}_2\text{O}_2$ und 2,2 $\mu\text{g Fluoranthen} / \text{g H}_2\text{O}_2$.

Aufgrund der geringfügigen Unterschiede kann keine bevorzugte Eliminierung einer der Einzelsubstanzen festgestellt werden. In einem weiteren Versuch mit einem anderen Sediment konnte die Abbaurate mit 10,6 $\mu\text{g PAK} / \text{g H}_2\text{O}_2$ und mit 33% maximalem Abbau bestätigt werden, allerdings wurde auch festgestellt, dass eine weitere Erhöhung der Peroxidosis über 300 g/kg hinaus keinen weiteren Abbau bewirkt. Leichte Verschiebungen gab es bei diesem Ver-

such für die Abbaurrate von Chrysen, die mit $5,6 \mu\text{g} / \text{g H}_2\text{O}_2$ etwas höher lag als im vorangegangenen Versuch. Die Abbauraten der beiden anderen Substanzen waren mit $2,3 \mu\text{g}$ Fluoranthren / $\text{g H}_2\text{O}_2$ und $3,7 \mu\text{g}$ Pyren / $\text{g H}_2\text{O}_2$ fast identisch und auch hier proportional zu eingesetzten Peroxidmenge, siehe auch Abbildung B.4 (Anhang).



* Σ PAK bezieht sich auf die Substanzen Fluoranthren, Chrysen und Pyren. Diese sind gleichzusetzen mit mehr als 60% der Gesamtsumme an PAK in dem verwendeten Sediment. Anthracen konnte in der Probe nicht nachgewiesen werden.

** Aufgrund einer pH-Wert Veränderung während der Probenbehandlung kam der biologische Abbau nach vier Wochen zum Erliegen und ist deshalb nicht dargestellt

Abbildung 5.22: Abiotischer und aerober biologischer PAK-Abbau in Abhängigkeit der Peroxidosis nach der Behandlung in Sedimentsuspensionen

Betrachtet man nun die anschließenden Ergebnisse der PAK-Analysen über den Messzeitraum von 20 Wochen, so ist auch hier eine deutliche Reduzierung für alle dargestellten Proben zu beobachten. Ein aerober biologischer Abbau findet sowohl in der unbehandelten (BW), als auch in den behandelten Proben statt. Eine Ausnahme bildet hierbei die Probe mit einer ursprünglichen Peroxidzugabe von 300 g/kg (nicht dargestellt). Bei dieser Probe konnte kein biologischer Abbau mehr nachgewiesen werden, was auf eine Abtötung aller Mikroorganismen während der Behandlung zurückzuführen ist.

In der unbehandelten Probe konnten im betrachteten Zeitraum 53,5% der PAK biologisch abgebaut werden (37% Chrysen, 60,5% Pyren und 84% Fluoranthren), die Endkonzentration war $3660 \mu\text{g/kg}$. Der biologische Abbau in den behandelten Proben lag jeweils weit unter dem der unbehandelten Probe (ca. 20% für Chrysen und Pyren und 60% für Fluoranthren). Auch die Kombination des abiotischen mit dem biotischen Abbau führte insgesamt nur zu einer PAK-Reduktion von 36 - 42,5%, Endkonzentration 4520 bis $5030 \mu\text{g/kg}$ (alle Daten sind im Anhang, Tabelle B.9 zusammengestellt).

Letztendlich muss geschlussfolgert werden, dass ein abiotischer Abbau, sowie die Kombination des abiotischen mit dem biologischen Abbau zwar möglich ist, aber beide Prozesse in den Laborversuchen schlechter ablaufen als ein alleiniger aerober biologischer Abbau. Der biologi-

sche Abbau wäre also im Falle einer in situ Behandlung in Form einer Belüftung dem Einsatz von Wasserstoffperoxid vorzuziehen.

In wie weit die vorgestellten Abbauprozesse auf mögliche Umbauprozesse zu analytisch nicht erfassbaren Derivaten der untersuchten Verbindungen zurückzuführen sind, lässt sich nicht quantifizieren. Fest steht, dass die Ausgangssubstanzen in ihrer Konzentration abnehmen, so dass es mindestens zu Umbauprozessen kommen muss. Darüber, ob die Ausgangssubstanzen mineralisiert werden, lässt sich ebenfalls keine Aussage treffen. Korrekterweise müsste an dieser Stelle von Um- und Abbauprozessen anstatt alleine von Abbauprozessen gesprochen werden. Der Einfachheit halber soll der Term Abbau im weiteren Verlauf dieser Arbeit für beide Vorgänge, betreffend die PAK, gelten.

Zur Vervollständigung der Betrachtung dieser Stoffgruppe wurde für die unbehandelte Probe sowie für zwei behandelte Proben das gesamte analytisch erfassbare Spektrum der PAK untersucht. Es wurde vor und nach der biologischen Abbauphase verglichen, siehe Abbildungen 5.23 und 5.24.

Der große Anteil der drei in der vorangegangenen Betrachtung näher untersuchten Verbindungen an der Gesamtsumme der PAK im Sediment (vor der biologischen Abbauphase) wird hier vor allem in der unbehandelten Probe deutlich, Abbildung 5.23. Die Konzentrationen aller anderen Verbindungen liegen demgegenüber weit unter 1000 µg/kg.

Die beiden behandelten Proben zeigen prinzipiell das gleiche Verteilungsmuster. Es fällt auf, dass bei der Zugabe von 50 g/kg Wasserstoffperoxid mit Chrysen und Naphthalin nur zwei Verbindungen signifikant verringert werden. Die überwiegende Zahl der PAK-Verbindungen, auch Pyren und Fluoranthene, werden bei dieser Konzentration noch nicht verringert, so dass ein Abbau dieser erst bei Zugaben größer 50 g/kg stattfindet. Betrachtet man die Verteilung der PAK bei einer Zugabe von 300 g/kg, so ist eine gleichmäßige Verringerung aller Verbindungen festzustellen. Trotz des anfänglich bei einer Zugabe von 50 g/kg scheinbar bevorzugten Abbaus von Naphthalin und Chrysen gibt es also keinen bevorzugten Abbau einzelner Verbindungen.

Nach Ende der biologischen Abbauphase kommt es zu Verschiebungen in der PAK-Verteilung bei den unterschiedlich behandelten Proben, Abbildung 5.24. Offensichtlich ist, dass für alle Verbindungen der biologische Abbau in der unbehandelten Probe viel besser von statten geht als in den beiden behandelten Proben. Die Aussagen, die vorab für die Verbindungen Chrysen, Pyren und Fluoranthene getroffen wurden, sind also allgemein gültig. Bei der Probe mit 300 g/kg Zugabe findet wie bereits erwähnt, aufgrund der vorangegangenen Abtötung der Mikrobiologie kein Abbau mehr statt. Es wird gerade deshalb in Abbildung 5.24 deutlich, dass der alleinige biologische Abbau effektiver ist, als der alleinige abiotische Abbau und die Kombination aus biologischem und abiotischen Abbau.

Diese Betrachtung bestätigt also die Erkenntnisse, die aus der vorangegangenen Betrachtung der drei Einzelverbindungen gewonnen werden konnten.

Fokussiert auf den biologischen Abbau in der unbehandelten Probe kann festgestellt werden, dass keine Bevorzugung einzelner Verbindungen nachgewiesen werden kann. Einzig Acenaphthen (zwei kondensierte Ringe, 81% Abbau) und Fluoranthene (84%) werden gegenüber den anderen Verbindungen stärker reduziert. Allerdings ist die in der Literatur beschriebene bessere Abbaubarkeit der Zwei- und Drei-Ringsysteme nicht zu erkennen. Die einzigen höher kondensierten Verbindungen die einen geringeren Abbau zeigen sind Benzo(a)pyren (fünf Ringe, 24% Abbau) und Benzo(ghi)perylen (fünf Ringe, 28%). Alle anderen Verbindungen in der unbehandelten Probe zeigen einen Abbau zwischen 50% und 60% am Ende der Periode. Auch eine nähere Betrachtung einiger Einzelverbindungen lässt also nur den Schluss zu, dass der biologische Abbau für diese Stoffgruppe in jedem Falle einer in situ Behandlung durch Wasserstoffperoxid vorzuziehen ist.

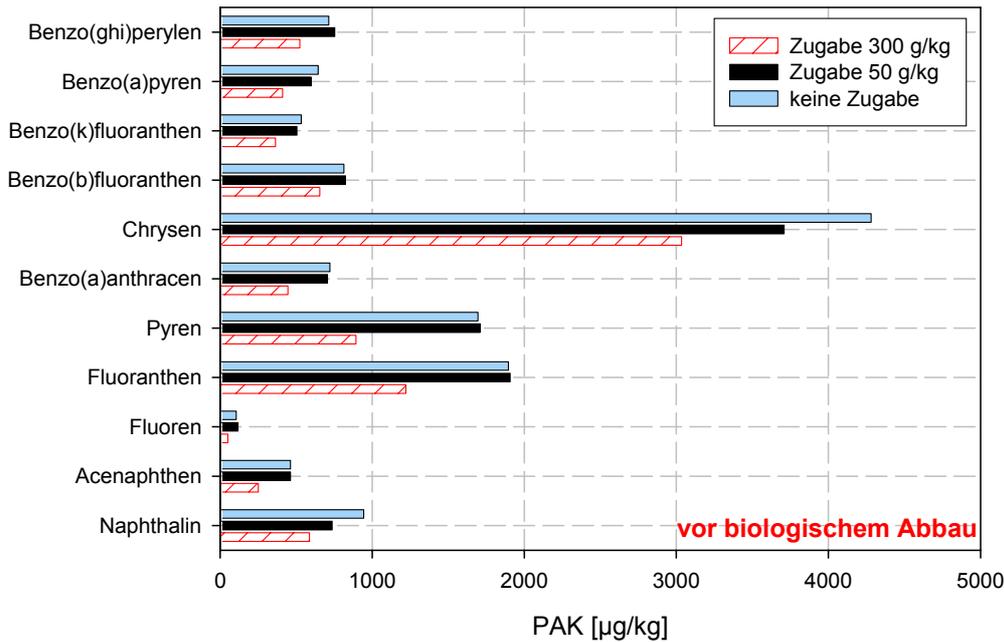


Abbildung 5.23: Verteilung von elf PAK's in einem unbehandelten und zwei mit Peroxid behandelten Proben aus Sedimentsuspensionen (δ (1/10)) vor der biologischen Abbauphase

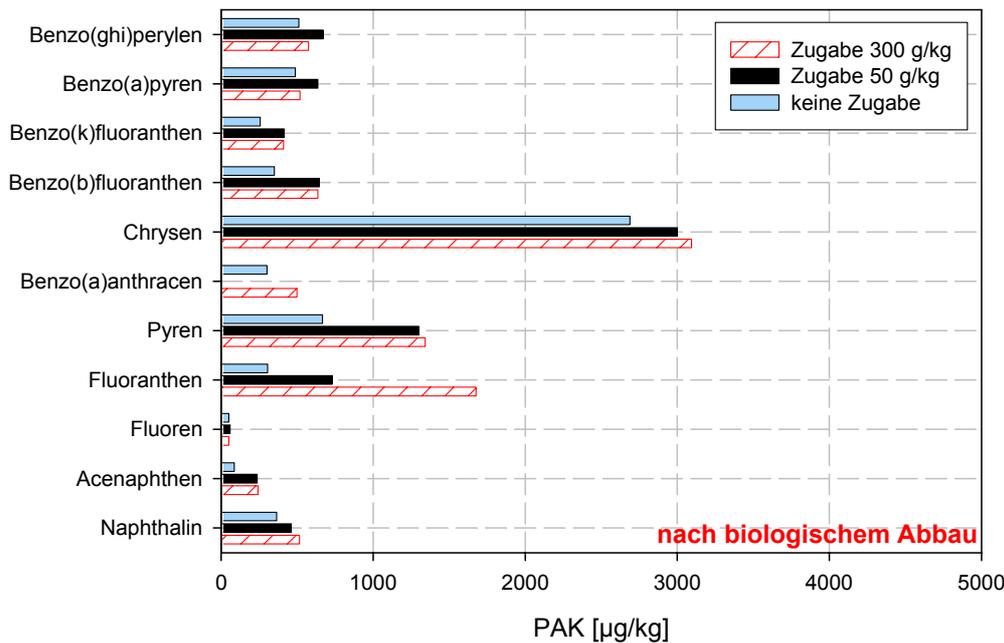


Abbildung 5.24: Verteilung von elf PAK's in einem unbehandelten und zwei mit Wasserstoffperoxid behandelten Proben aus Sedimentsuspensionen (δ (1/10)) nach einer 20-wöchigen biologischen Abbauphase

TBT

Im Frankfurter Hafensediment konnten Tributylzinnbelastungen (\varnothing 26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ organisch Zinn) gemessen werden, welche zwischen den beiden von der BLABAK [2001] festgelegten Richtwerten liegen. Untersuchungen mit diesem Sediment zeigen eine Tendenz dahingehend, dass durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid die TBT-Konzentrationen in subaquatischen Sedi-

menten verringert werden. Allerdings waren die ermittelten Werte für die unbehandelten und behandelten Sedimente in dem vorliegenden Konzentrationsbereich nicht aussagekräftig genug, um eindeutige Rückschlüsse auf die Wirkung von Wasserstoffperoxid auf TBT ziehen zu können.

Mit einem von Ports Bremen zur Verfügung gestellten Hafensediment, mit einer TBT-Konzentration von 1020 µg/kg organisch Zinn, wurde deshalb die Wirkungsweise von Wasserstoffperoxid auf diesen Schadstoff nochmals getestet. Außerdem wurden die beim Abbau von TBT möglicherweise entstehenden Derivate DBT und MBT bestimmt. Abbildung 5.25 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung.

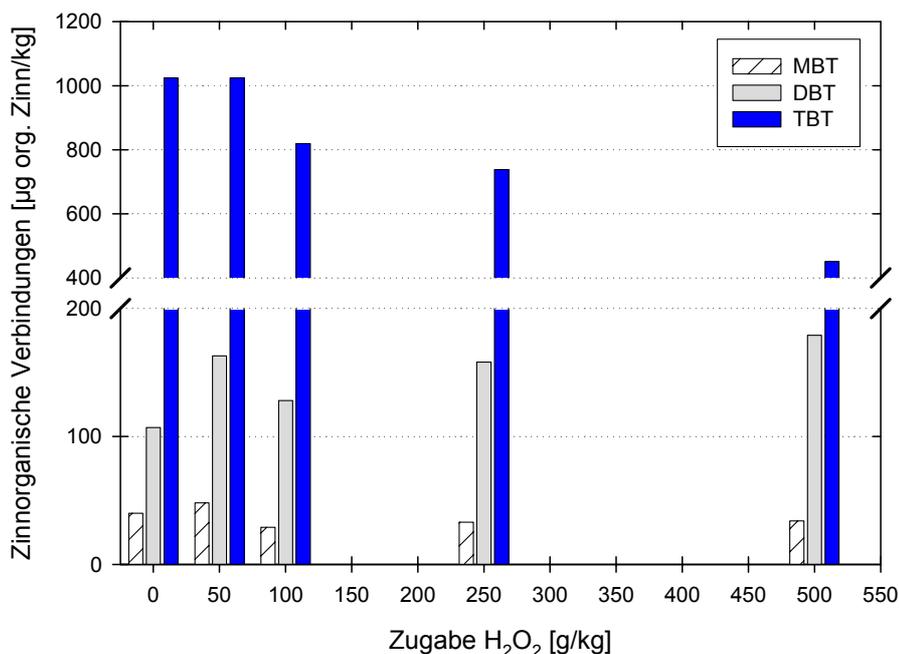


Abbildung 5.25: Abbau von Tributylzinn durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid in Sedimentsuspensionen, δ (1/10)

Bei höheren Peroxidzugaben ist eine deutliche Reduzierung der TBT-Konzentration zu erkennen. Von ursprünglich 1020 µg/kg konnte der TBT-Gehalt auf 450 µg/kg, um ca. 59%, bei einer Zugabe von 500 g/kg verringert werden. Im Gegenzug verdoppelte sich die Konzentration des weniger toxischen Abbauprodukts DBT von 107 µg/kg auf 179 µg/kg fast, während die Konzentration von MBT nur schwach zunahm. Es ist also sowohl ein teilweiser als auch ein kompletter Abbau von TBT durch Wasserstoffperoxid nachweisbar, allerdings sind hierzu sehr hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid nötig. Die Abbaueffektivität lag abzüglich des Teilabbaus zu MBT und DBT bei 0,99 µg TBT / g H₂O₂ pro kg TS. Bezieht man den Teilabbau mit ein, so steigert sich diese auf 1,15 µg TBT / g H₂O₂.

Damit weist diese Stoffgruppe den geringsten Abbau pro Gramm eingesetztem Wasserstoffperoxid auf. Die Reduzierung des Schadstoffs ist dabei allerdings so effektiv, dass durch diesen Behandlungsschritt der Richtwert R2 der BLABAK nicht mehr überschritten wird und somit die Sedimentqualität verbessert wird. Eine in situ oder ex situ Anwendung von Wasserstoffperoxid zur Reduktion von TBT in belastetem Baggertgut bzw. Sediment kann aufgrund der hohen Umweltrelevanz des Schadstoffs für zukünftige Projekte durchaus ein vielversprechender Ansatzpunkt sein. Unter der Voraussetzung, dass die Effektivität des Abbaus verbessert wird.

Der biologische Abbau wurde für diese Stoffgruppe nicht untersucht.

5.3.2 Anaerober biotischer Abbau

Um eine abschließende Beurteilung der vorgestellten Abbauprozesse zu ermöglichen, wurde zusätzlich für alle Schadstoffgruppen untersucht, ob es im Sediment zu anaeroben Abbauprozessen kommt und wie stark diese gegebenenfalls sind.

In Abbildung 5.26 sind die nachgewiesenen AOX- und TOC-Gehalte über die Messperiode von neun Monaten dargestellt.

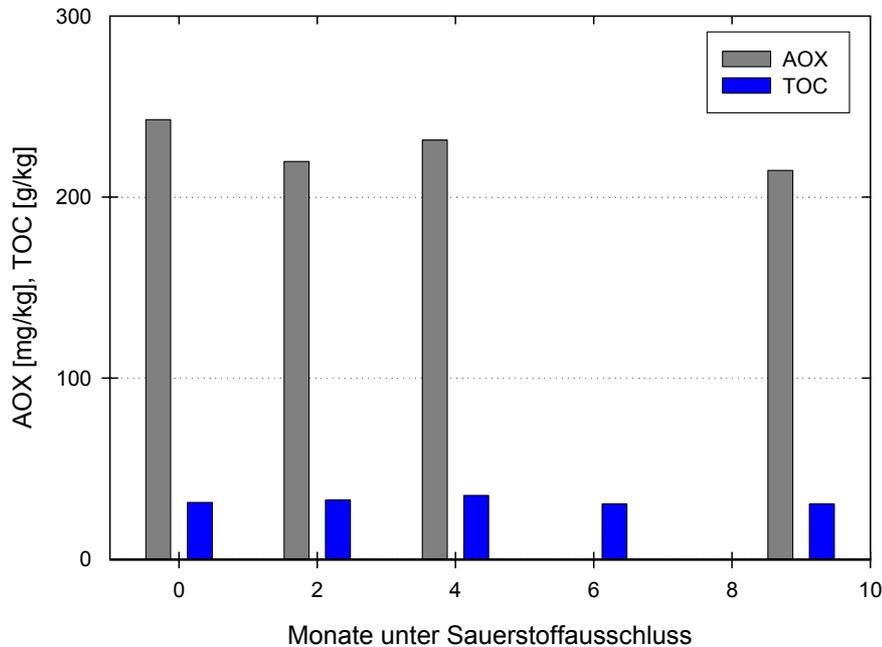


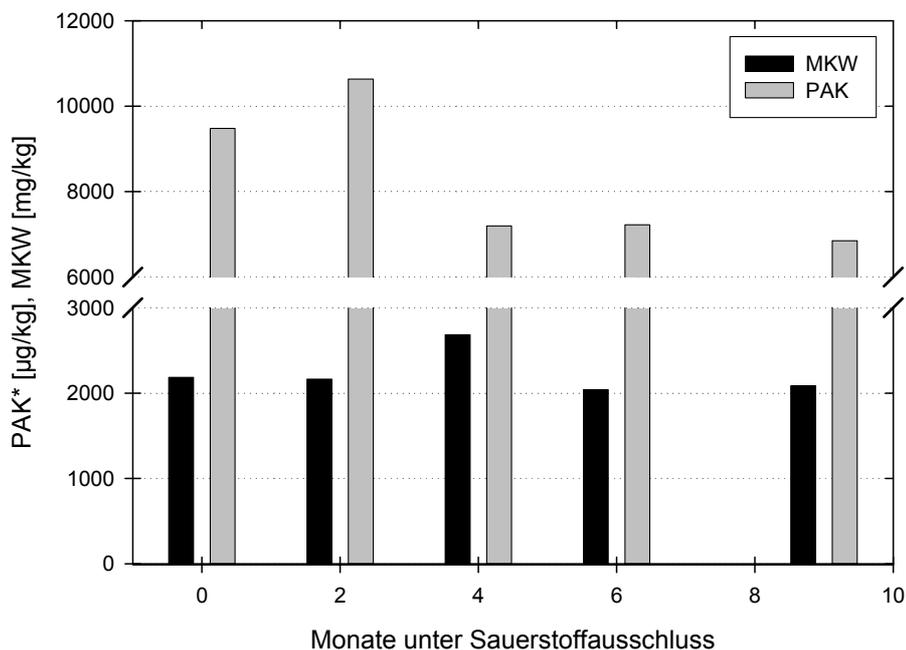
Abbildung 5.26: Verlauf der AOX- und TOC-Gehalte unter anaeroben Bedingungen (Laborversuche mit Originalsediment)

Wie beim aeroben Abbau ist auch hier für den TOC-Gehalt keine signifikante Veränderung nachzuweisen. Auch hier ist festzustellen, dass, sollte es zu einem anaeroben Abbau kommen, dieser mit den verwendeten Methoden analytisch nicht nachweisbar ist. Dass zumindest eine anaerobe Dehalogenierung stattfindet, ist am Verlauf des AOX-Gehaltes während der neun Monate zu sehen. Dieser nimmt zwar nur gering, aber nachweisbar von 240 auf 210 mg/kg, um 12%, ab. Gegenüber dem nicht stattfindenden aeroben Abbau (Zeitraum fünf Monate) wäre dies eine Verbesserung, allerdings ist der Abbau sehr gering und zeigt in Abhängigkeit von der Zeit keine weitere Verbesserung. Der abiotische Abbau ist demgegenüber wesentlich effektiver.

Ähnlich wie beim aeroben Abbau verhält sich unter anaeroben Verhältnissen auch die Schadstoffgruppe MKW, auch hier ist kein nachweisbarer Abbau festzustellen, siehe Abbildung 5.27. Ein Abbau findet für die PAK's statt. Bei diesen wird über den Versuchszeitraum von neun Monaten eine Reduzierung um 28% erzielt. Die Reduzierung ist aber geringer und langsamer als beim aeroben Abbau, 53,5% in vier Monaten. Auch für die untersuchten Einzelsubstanzen ist ein geringerer anaerober Abbau gegenüber dem aeroben Abbau zu verzeichnen. Fluoranthen wird innerhalb von neun Monaten zu 39%, Pyren zu 10% und Chrysen zu 30% abgebaut.

Ein anaerober Abbau von PAK und AOX im Sediment ist also nachweisbar, allerdings liegt die dadurch erzielte Schadstoffreduzierung für PAK unter der des aeroben Abbaus und ist für AOX sehr gering. Außerdem ist der anaerobe Abbau langsamer als der aerobe Abbau. Für den Gesamt-TOC und die Kohlenwasserstoffe scheinen biologische Abbauprozesse, betrachtet man

die Laborergebnisse, kein geeigneter Abbauweg zu sein, um für das vorliegende Sediment eine signifikante Reduzierung ihrer Gehalte zu erreichen.



* Summe aus Fluoranthen, Chrysen und Pyren

Abbildung 5.27: Verlauf der MKW und PAK-Gehalte unter anaeroben Bedingungen (Laborversuche mit Originalsediment)

5.3.3 Vergleich der untersuchten Abbauprozesse

In Tabelle 5.4 werden alle im Labor untersuchten Abbauprozesse abschließend noch einmal vergleichend gegenübergestellt.

Es wird deutlich, dass der aerobe Abbau, sofern er bei den jeweiligen Stoffgruppen stattfindet, schneller und besser abläuft als der anaerobe Abbau. Einzig die Stoffgruppe der AOX zeigt einen, wenn auch geringen anaeroben Abbau gegenüber keinem aeroben Abbau.

Bezüglich der Anwendung von Wasserstoffperoxid ist bislang nur auf den erzielten Abbau und die Abbaueffektivität bei den einzelnen Stoffgruppen eingegangen worden, wie sie in Tabelle 5.4 dargestellt sind. Vergleicht man nun die erzielten Ergebnisse, so ist festzustellen, dass zwar ein beträchtlicher Anteil des gesamten organischen Kohlenstoffs von Wasserstoffperoxid mobilisiert bzw. mineralisiert wird, aber die Leistung von Wasserstoffperoxid bezüglich einer selektiven Entfernung der untersuchten Schadstoffe eher dürftig ist. Die Stoffgruppe mit dem größten Anteil am TOC, die MKW werden trotz der unspezifischen Reaktion von Wasserstoffperoxid überhaupt nicht erfasst. Selbst die am stärksten reduzierte Stoffgruppe, die AOX, nimmt maximal nur knapp über 2% des entfernten TOC ein. Die anderen untersuchten Schadstoffe bilden zusammen weniger als 1% des TOC.

Es bleibt also festzuhalten, dass weit über 97% des eingesetzten Wasserstoffperoxids für die Entfernung von organischem Kohlenstoff verbraucht wird, welcher eigentlich nicht als Schadstoffbelastung anzusehen ist. Hinzu kommt ein nicht abschätzbarer Anteil an Wasserstoffperoxid, welcher zur Oxidation anorganischer Substanzen verbraucht wird und welcher diese Bilanz nochmals verschlechtert. Die Effektivität des Oxidationsmitteleinsatzes ist damit minimal und ökonomisch eigentlich nicht zu rechtfertigen.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung aller untersuchten Abbauprozesse unter Laborbedingungen

Stoff- gruppe/ Abbauweg	aerober Abbau	anaerober Abbau	Abbau pro kg TS durch H ₂ O ₂	Kombination von abiotischem mit biotischem Abbau
TOC	nachweisbar durch Messung der Sauerstoffzehrung 100 mg O ₂ kg ⁻¹ TS d ⁻¹	nachweisbar für einzelne Stoff- gruppen	Mineralisierung 25 - 40 mg TOC / g H ₂ O ₂ max. 30%	möglich
	nicht nachweisbar im Sediment in fünf Monaten	nicht nachweisbar im Sediment in neun Monaten	Mobilisierung 10 - 60 g DOC / g H ₂ O ₂ max. 20%	
AOX	nicht nachweisbar in fünf Monaten	nachweisbar 12% in 2 Monaten, kein weiterer Abbau feststellbar	Dehalogenierung 0,4 - 0,6 mg AOX / g H ₂ O ₂ max. 58%	nicht möglich
			Mobilisierung max. 55 µg AOX / g H ₂ O ₂ max. 4%	
MKW	nicht nachweisbar in vier Monaten	nicht nachweisbar in neun Monaten	nicht nachweisbar	nicht möglich
Σ PAK	nachweisbar 53,5% in fünf Monaten	nachweisbar 28% in neun Monaten	Ab-, Umbau 10 µg PAK / g H ₂ O ₂ max. 35%	möglich aber schlechter im Vergleich zu aero- ben Abbau
			Keine Mobilisierung	
TBT	nicht untersucht	nicht untersucht	Ab-, Umbau 1 µg TBT / g H ₂ O ₂ max. 59%	eventuell möglich
			Keine Mobilisierung	

Hinzu kommen die in den Laborversuchen eingesetzten Mengen an Wasserstoffperoxid von bis zu 500 g/kg. Diese entsprechen in etwa dem 65-fachen Bedarf, des in Kapitel 3.6.4 vorgestellten ISOTEC-Prozess Fallbeispiels. Zwar scheinen die Anwender dieser Techniken eine verbesserte Wirkung des Oxidationsmittels zu erzielen, doch ist davon auszugehen, dass es sich in den Fällen einer erfolgreichen Anwendung um weniger komplexe Schadstoffsysteme handelt. Meist handelt es sich für die von den Anwendern solcher Prozesse vorgestellten Fälle nur um die Untersuchung einzelner Schadstoffe oder Schadstoffgruppen. Außerdem ist anzunehmen, dass der Background an organischem Kohlenstoff in Böden geringer ist als in subaquatischen Sedimenten.

Trotz der Verringerung einiger Schadstoffklassen (AOX, PAK, TBT) durch Wasserstoffperoxid und der Verbesserung der Sedimentqualität bezüglich der Schadstoffgehalte dieser Stoffgruppen ist eine grundlegende Verbesserung der Sedimentqualität durch eine derartige Behandlung auf der Grundlage dieser Laborergebnisse und unter ökonomischen Gesichtspunkten nicht zu erwarten.

Diese Erkenntnis wird durch die Tatsache unterstützt, dass eine wichtige Stoffgruppe, die MKW, deren Gehalt im Sediment einen beträchtlichen Einfluss auf die schlechte Sedimentqualität hatte, vom eingesetzten Oxidationsmittel gar nicht verringert wurde. Zusätzlich ist das Ausmaß des Abbaus der von Wasserstoffperoxid verringerten Verbindungen stark von ihrer Konzentration bzw. ihrem Anteil am Gesamt-TOC abhängig. Der Abbau des TOC überlagert die Abbauprozesse für Schadstoffe sehr stark. So konnte zwar gezeigt werden, dass einige Schadstoffe bevorzugt gegenüber anderen abgebaut werden, doch die nicht selektive Wirkung des Oxidationsmittels beschränkt letztendlich seinen Einsatz auf weniger komplexe Schadstoffsysteme. Außerdem konnten biologische Abbauprozesse, wie am Beispiel der PAK zu erkennen ist, nicht, wie erhofft, verbessert werden, sondern verschlechterten sich eher.

Vergleicht man nun die bei den Laborversuchen gefundenen Ergebnisse mit Studien aus der vorhandenen Literatur, stellt man fest dass sich eine Vielzahl dieser mit dem Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen beschäftigt [z.B. CHEN 2001, WATTS 1990 & 1997(2), YEH 2002]. Leider zielen fast alle Studien auf Einzelstoffe ab und sind so nicht direkt mit den in dieser Arbeit gemessenen AOX zu vergleichen. Dennoch wurden für die halogenierten Verbindungen gute Ergebnisse erzielt und auch in dem hier untersuchten Hafensediment stellen diese Verbindungen die bevorzugt abgebaute Stoffgruppe dar. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine Wasserstoffperoxidbehandlung für Verunreinigungen aus dieser Stoffgruppen geeignet wäre, solange keine weiteren Schadstoffgruppen im Boden vorliegen. In belasteten Hafensedimenten ist dies aber so gut wie nie der Fall, womit die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Anwendung sehr gering ist.

Für die anderen Schadstoffgruppen gibt es konkretere Beispiele. KONG [1998] erzielte zum Beispiel bei der Untersuchung des MKW-Abbaus einen Abbau von 6,7 mg MKW/g H_2O_2 in einen reinen Sand/MKW-System, welcher im Vergleich zu dem in dieser Studie erzielten TOC-Abbau von 25 - 40 mg/ g H_2O_2 zu sehen wäre, da keine reine MKW-Belastung vorlag. Dies würde bedeuten, dass der im Hafensediment erzielte Abbau bezogen auf den Gesamtkohlenstoff sogar effektiver war. Jedoch wird dadurch auch die Problematik der komplex zusammengesetzten Sedimentmatrix deutlich. Während es KONG [1998] in dem Laborsystem gelang MKW abzubauen, war ein Abbau im Sediment bei der Konkurrenz durch vor allem TOC und auch durch andere Schadstoffe selbst im Labor nicht möglich.

Einen weiteren guten Vergleich bietet die Studie von NAM [2001] zum kombinierten abiotischen und biotischen Abbau von PAK mit einem adaptierten Mikroorganismenkonsortium in einem belastetem Boden. Dabei war Wasserstoffperoxid in der Lage (unter saueren pH-Bedingungen) 20 - 40% der vier und fünf Ringsysteme abzubauen (darunter Pyren und Chyrsen). Der biologische Abbau erreichte ca. 50% Abbau, bei wesentlich höheren Ausgangskonzentrationen für die einzelnen PAK als dies im Frankfurter Hafensediment der Fall war (mehrere 100 mg/kg pro Substanz). Auch hier war also der alleinige biologische Abbau effektiver als der alleinige Einsatz von Oxidationsmittel. Durch die Komplexierung von Eisen konnte NAM [2001] eine kombinierte Anwendung beider Abbauprozesse bei neutralem pH-Wert vornehmen, welche bis zu 85% der vier und fünf Ringsysteme abbaute. Die in dieser Studie erzielten Ergebnisse sind aufgrund der höheren PAK-Ausgangskonzentrationen also deutlich besser, als die für das Hafensediment erzielten. Ein Grund hierfür mag in dem adaptierten Mikroorganismenkonsortium liegen. Allerdings war auch in der Studie von NAM [2001], wie bei den Untersuchungen im Hafensediment, der Oxidationsmittelbedarf sehr hoch (400 g/kg), was auch hier die Wirtschaftlichkeit der Maßnahme in Frage stellt.



6. Ergebnisse und Diskussion der Technikumsversuche

In den Technikumsversuchen wurde die Vorgehensweise für die Peroxiddosierung gegenüber den Laborversuchen variiert. Dies hatte vor allem zwei Gründe:

- Die Wirkungsweise von geringer konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen, gegenüber den in den Laborversuchen verwendeten mit 30% hoch konzentrierten Lösungen, sollte in Bezug auf den Schadstoffabbau untersucht werden.

Dies war in den Laborversuchen aufgrund der bei gering konzentrierten Lösungen notwendigen großen Volumina an Oxidationsmittel und einer daraus resultierenden stark verlängerten Versuchsdauer nicht praktikabel.

- Der Einsatz stark konzentrierter Wasserstoffperoxidlösungen schien für eine in situ Anwendung aufgrund der beschriebenen starken Gasentwicklung und einer damit verbundenen Resuspendierung von Sediment und Störung des Sedimentkörpers für eine Umsetzung nicht sinnvoll.

6.1 Aquariumsversuch

In einem kleineren Maßstab sollten vor dem Start der Beckenversuche (Technikumsmaßstab) und der Pilotanlage im Hafenbecken die kontinuierliche Zugabe einer 1%igen und die periodische Zugabe einer 5%igen Wasserstoffperoxidlösung miteinander verglichen werden. Dabei wurden zwei der jeweils mit 4 kg (TS) Sediment gefüllten Aquariumskammern, siehe Abbildung 4.1, mit je 50 g/kg Wasserstoffperoxid über einen Zeitraum von ca. einem Monat behandelt. Zugegeben wurden 3,6 L einer 5%igen Lösung in Portionen von 0,6 L in wöchentlichen Abständen beziehungsweise 18 L einer 1%igen Lösung mit einer Flussrate von 0,6 mL/min über einen Zeitraum von 33 Tagen.

Das Wasserstoffperoxid wurde dabei mittels einer Pumpe in die ins Sediment eingebrachten Lanzen gefördert, siehe Abbildung 4.1. Von dort wurde es nur durch den aufgebauten hydrostatischen Druck in der Lanze sowie durch Diffusionsprozesse verteilt. Über eine zweite, ca. 10 cm entfernte Lanze wurde versucht, den Sauerstoffgehalt im Porenwasser zu bestimmen.

Die Behandlung führte zu visuell deutlich sichtbaren Effekten in den von Wasserstoffperoxid beeinflussten Bereichen. Dort kommt es zu einer starken Bleichung des sonst dunkelbraun bis schwarz gefärbten Sediments durch Wasserstoffperoxid und zu einer daraus resultierenden hellbeigen Färbung, siehe Abbildung 6.1b bis e. Auch das unbehandelte Sediment in der Referenzkammer, Abbildung 6.1a, zeigt an der Oberfläche eine Aufhellung. Diese scheint durch den Sauerstoffgehalt im überstehenden Wasser bedingt zu sein. Beide Oxidationsprozesse (durch gelösten Sauerstoff und durch Wasserstoffperoxid) führen also zu einer, wenn auch unterschiedlich starken, Aufhellung des Sediments. In Abbildung 6.1b ist eine Zonierung in drei Schichten zu erkennen. Die oberste hellste Schicht erreichte dabei eine Mächtigkeit von 1 bis 2 cm. Dies ist auf den Austritt von Wasserstoffperoxid in den Wasserkörper und die Diffusion von dort zurück in den Sedimentkörper und die darauf folgenden Oxidationsprozesse in diesem Bereich zurückzuführen. Diese Beobachtung deutet bereits an, dass die Verteilung des Oxidationsmittels, welche allein durch Diffusion erreicht werden kann, räumlich stark begrenzt ist.

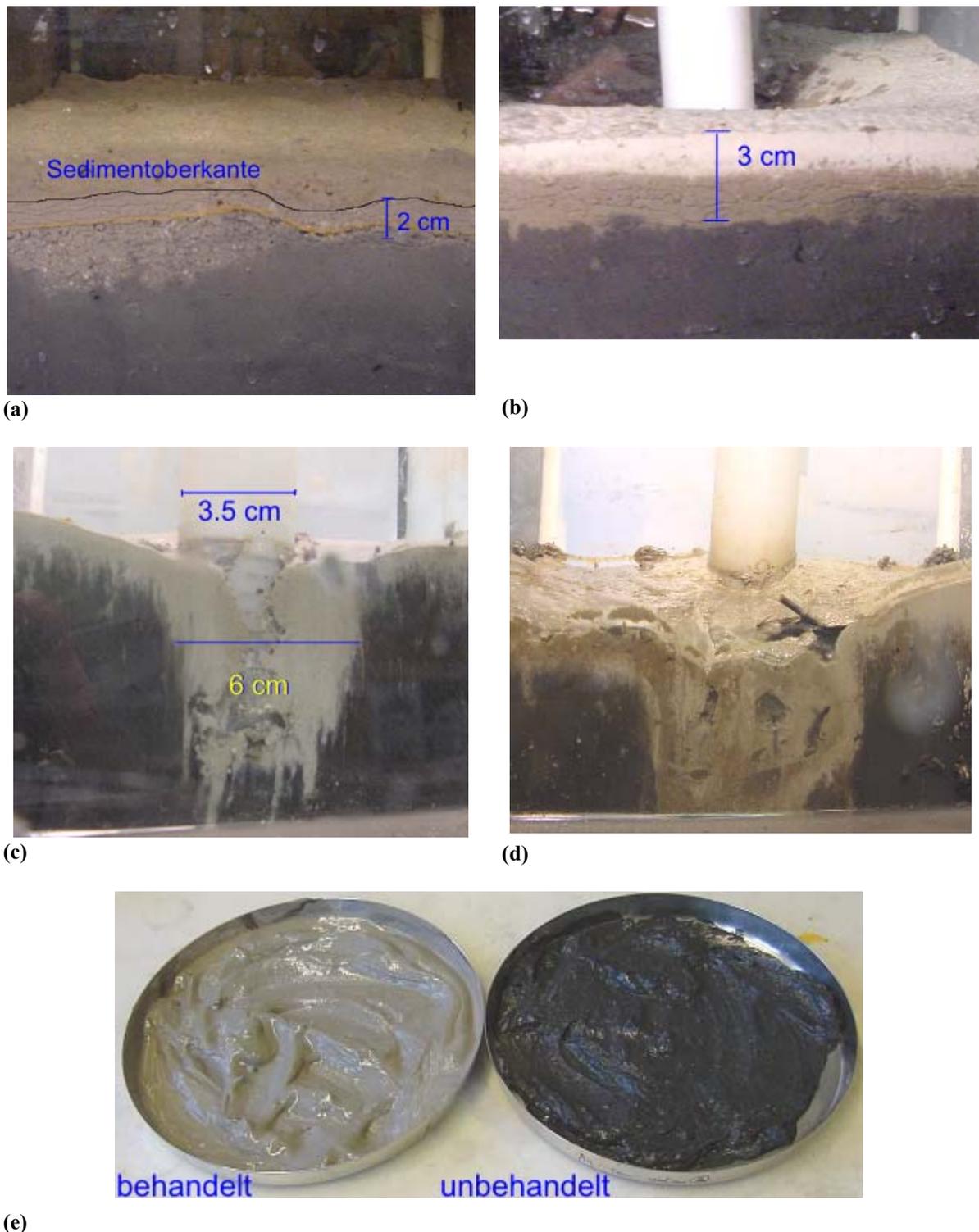


Abbildung 6.1: Querschnitt durch (a) unbehandeltes Sediment; (b) mit Wasserstoffperoxid behandeltes Sediment; (c) behandeltes Sediment vor der Injektionslanze und (d) hinter der Injektionslanze; sowie (e) die anschließend entnommenen Sedimentproben aus dem Aquarium

Betrachtet man die in Abbildung 6.1 c und d dargestellten Querschnitte durch den Sedimentkörper in direkter Umgebung der Injektionslanzen, so wird auch hier die mangelhafte Verteilung des Oxidationsmittels durch Diffusion und den hydrostatischen Druck deutlich.

Der Einfluss des Wasserstoffperoxids reicht nur in etwa 1 bis 2 cm weit. Während der gesamten Versuchsdauer konnten nur geringe Sauerstoffkonzentrationen in 10 cm Entfernung von der Eingabestelle im Porenwasser gemessen werden (max. 2,5 mg/L), im überstehenden Wasser jedoch überstieg der Sauerstoffgehalt wiederholt den Messbereich der Elektrode (> 50 mg/L). Auch dies zeigt, dass die laterale Verteilung des Wasserstoffperoxids im Sedimentkörper stark begrenzt ist und der überwiegende Teil ins überstehende Wasser verloren geht.

Diese Tatsache hatte zur Folge, dass nur etwa 0,6 kg des gesamten Sediments pro Kammer mit Wasserstoffperoxid beaufschlagt wurden. Die Dosierung an Wasserstoffperoxid beträgt deshalb für den behandelten Bereich um die Injektionslanze und an der Sedimentoberfläche in den Kammern ca. 350 g/kg, anstatt der veranschlagten 50 g/kg. Im Anschluss an die Zugabe wurden die behandelten Bereiche getrennt von den unbehandelten als Mischprobe entnommen und untersucht (Abbildung 6.1e).

Tabelle 6.1 stellt die Ergebnisse der Untersuchungen zusammenfassend dar. Dabei wird der unbehandelte Bereich als anaerober Bereich (AN), der durch gelösten Sauerstoff im Hafenwasser beeinflusste Bereich in der Referenzkammer als aerober Bereich und der mit Oxidationsmittel behandelte Bereich als H₂O₂-Bereich bezeichnet. Durch die Entnahme des Sedimentmaterials aus dem Hafengebiet und den Wiedereinbau war ein Eintrag von Sauerstoff ins Sediment nicht zu vermeiden, was bei der Betrachtung der Werte berücksichtigt werden muss. Zum Vergleich wurde vor dem Einbau bereits eine Probe entnommen und untersucht (Background).

Tabelle 6.1: Messwerte und Abbau der Schadstoffe in den Proben aus dem Aquariumsversuch

Parameter	Back-ground	Referenzkammer			periodische Zugabe			kontinuierliche Zugabe		
		AN	aerob	Abbau	AN	H ₂ O ₂	Abbau	AN	H ₂ O ₂	Abbau
TOC [g/kg]	34,2	37,3	34,2	-	34,7	14,2	59%	36,6	15,2	59%
AOX [mg/kg]	224	158	93	41%	140	52	63%	119	62	48%
MKW [mg/kg]	1410	1480	1020	31%	1990	615	69%	1890	820	57%
Σ PAK [µg/kg]	9065	7515	5320	29%	9650	2725	72%	8520	2905	66%
Anthracen	3015	2045	1145	44%	2570	495	81%	2540	670	74%
Fluoranthen	1460	1360	800	41%	2470	530	79%	1870	420	78%
Pyren	1425	1390	885	36%	1780	315	82%	1600	525	67%
Chrysen	3165	2720	2490	9%	2830	1385	51%	2510	1290	49%

Der Gesamt-TOC wird, wie aus den Laborversuchen hervorgeht, durch biologische Abbauprozesse im messbaren Bereich nicht beeinflusst. Dies wird auch durch die Ergebnisse in diesem Versuch bestätigt. Für das in diesem Versuch eingebaute Material ist eine gute Übereinstimmung der TOC-Werte der rein biologisch beeinflussten Proben und somit eine gute Homogenität festzustellen. Der TOC-Wert schwankt dabei um einen Mittelwert von ca. 35 g/kg. Der TOC kann deshalb als wichtiger Leitparameter für die Reproduzierbarkeit der Probeentnahmen aus den Technikumsversuchen sowie der Probenahmen aus dem Feldversuch für den Bereich des biologischen Abbaus herangezogen werden.

Durch die Peroxidbehandlung wird der TOC in beiden Fällen um 59% verringert. Dies ist deutlich mehr als in den Laborversuchen mit maximal 50% bei 500 g/kg Zugabe gemessen wurde. Da auch hier, wie in den Laborversuchen, die Art und Weise der Zugabe (kontinuierlich oder periodisch) keinen Unterschied in der Abbaueffektivität erkennen lässt, kann es zwei Gründe für die stärkere Abnahme im Vergleich zu den Suspensionsversuchen geben.

Entweder wurde die Dosierung an Wasserstoffperoxid, welche nur näherungsweise bestimmt werden konnte, mit 350 g/kg unterschätzt, oder die längere Dauer der Zugabe von geringer konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen über einen Zeitraum von ca. einem Monat führt zu einer effektiveren Nutzung des Oxidationsmittels. Da im Vergleich zu diesem Versuch in den Laborversuchen mit einer 30%igen Lösung gearbeitet wurde, konnte die Zugabe der nötigen Peroxiddosis dort innerhalb weniger Tage vollzogen werden. Es ist wahrscheinlich, dass die länger dauernde Zugabe die Ursache für die bessere Reduzierung des TOC-Gehaltes im Sediment ist, da sich der Fehler für die berechnete Zugabedosis von 350 g/kg maximal in einem Bereich von +/- 50 g/kg bewegt und die Zugabe somit immer noch weit unter der maximal zugegebenen Menge in den Laborversuchen liegt. Zusätzlich ist anzunehmen, dass im Aquarium aufgrund der mangelhaften Verteilung weniger Wasserstoffperoxid mit dem Sediment abreagiert, als dies in den gut durchmischten Suspensionsversuchen der Fall ist. Dies würde bedeuten, dass die Abschätzung der zugegebenen Peroxiddosis eher zu hoch als zu niedrig ist. Auch für die Parameter MKW und Σ PAK, sowie für die einzelnen PAK, liegen die Werte der unbehandelten Bereiche in allen Kammern und der Backgroundprobe im Bereich von sedimentbedingten Schwankungen. Es sind keine offensichtlichen Veränderungen festzustellen. Die Werte zeigen aber die Schwierigkeiten auf, die sich trotz mehrfacher Homogenisierung und offensichtlich guter Homogenität (TOC-Werte) hinsichtlich der Reproduzierbarkeit verlässlicher Ergebnisse für die Schadstoffe in der Sedimentmatrix ergeben. Deshalb wurde der prozentuale Abbau der Schadstoffe für jede einzelne Kammer auf die im unbehandelten Bereich gemessenen Werte und nicht auf den Backgroundwert bezogen berechnet.

Dennoch ist ein deutlicher Unterschied bezüglich der Schadstoffe zwischen den unbehandelten Bereichen und dem aeroben bzw. dem peroxidbehandelten Bereichen zu erkennen. Sowohl für MKW, als auch für die PAK liegt der aerobe biologische Abbau in der Referenzkammer bei ca. 30% gegenüber dem nicht beeinflussten Bereich. Der Abbau der Einzelstoffe PAK liegt abgesehen von Chrysen (9%) bei ca. 40%. Vergleicht man diese Werte mit den Werten aus den Laborversuchen, so ist für die PAK (siehe auch Tabelle B.9 - Werte nach 4 Wochen, Anhang) und für die MKW eine Verbesserung dieser Abbauprozesse zu erkennen. Während für die MKW im Labor kein Abbau feststellbar ist, widersprechen die hier gemessenen Werte dieser Erkenntnis und geben Grund zur Hoffnung, dass doch ein biologischer Abbau durch eine Belüftung des Hafensediments möglich ist. Für die Stoffgruppe der PAK zeigt sich ein verbesserter Abbau in einem vergleichbaren Zeitraum für die Stoffe Fluoranthen und Pyren von 28% auf 40%, für Chrysen bleibt er gleich (10% Abbau im Labor). Anthracen konnte im Laborversuch nicht nachgewiesen werden. In der Summe der drei nachgewiesenen Stoffe verbessert sich der Abbau von 18% auf 24%. Trotz der Verbesserung des Abbaus im Aquarium sind die Größenordnungen für den PAK-Abbau für beide Versuche aber vergleichbar.

Vergleicht man nun den abiotischen Abbau für beide Stoffgruppen miteinander, einerseits für die unterschiedlichen Zugabeweisen und andererseits mit dem biologischen Abbau, so stellt man, wie auch für den TOC, keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Art und Weise der Zugabe fest. Die Größenordnungen der Reduzierung liegen für beide Zugabeweisen im selben Bereich. Trotzdem ist es auffällig, dass es bei der periodischen Zugabe stets zu einem höheren prozentualen Abbau kommt (Differenz 1 - 15%, $\bar{\varnothing}$ 7%). Dies ist ein Indiz dafür, dass eine periodische Oxidationsmittelzugabe zu einer verbesserten Abbaueffektivität führen kann.

Auch für die MKW ist in diesem Versuch ein abiotischer Abbau im Sediment im Gegensatz zu den Laborversuchen messbar. Im Vergleich zum rein biologischen Abbau (Referenzkammer) verdoppelt sich der Abbau der PAK und MKW, abgesehen vom Einzelstoff Chrysen (Faktor > 5), durch die Wasserstoffperoxidbehandlung. Auch dies steht im Widerspruch zu den in den Laborversuchen gemessenen Daten, wo der Abbau der PAK durch Wasserstoffperoxid stets niedriger lag, als beim aeroben biologischen Abbau und bei der Kombination beider Abbauprozesse. Die Vermutung liegt nahe, dass niedrig konzentrierte Wasserstoffperoxidlösungen Vorteile ge-

genüber den in den Laborversuchen höher konzentrierten Lösungen bei einer periodischen Zugabe für den Abbau der MKW haben, sowie zu einem effektiveren und ökonomischeren Abbau aller Stoffe führen können. Allerdings stellt die insgesamt zugegebene Wasserstoffperoxiddosis von 350 g/kg noch immer die Wirtschaftlichkeit einer solche Maßnahme in Frage.

Schwierig erweist sich die Analyse der Daten des Parameters AOX. Als einziger Parameter zeigt dieser eine deutliche Verringerung im unbeeinflussten Bereich aller Kammern gegenüber dem Backgroundwert. Dies weist auf einen anaeroben Abbau hin (29 - 47%), welcher wiederum wesentlich besser ist, als in den Laborversuchen (12% in zwei Monaten). Allerdings konnte auch ein aerober Abbau nachgewiesen werden (41% Abbau gegenüber dem anaeroben Bereich), welcher annähernd so gut ist wie der abiotische Abbau. Dieser ist sowohl durch die Laborversuche, also auch durch die in der Literatur beschriebenen Prozesse nur schwer zu erklären. Die Technikumsversuche und Feldstudie können klären, ob es sich um ein einmaliges Phänomen handelt. Der abiotische Abbau lag mit 48 bzw. 63% im Bereich dessen, was in den Laborversuchen gemessen wurde (max. 58%). Auch hier zeigt die periodische Zugabe eine um 15% bessere Effektivität.

Der letzte Aspekt dieses Versuchsaufbaus galt dem Verhalten der Schwermetalle. Das wasserstoffperoxidbehandelte Sediment wurde auf seine Schwermetallgehalte untersucht und diesbezüglich mit dem unbehandelten Sediment verglichen. In Tabelle 6.2 werden diese mit den in den Laborversuchen gemessenen mobilisierten Mengen der Schwermetalle verglichen. Das im Aquariumsversuch verwendete Sediment war aus dem konsolidierten Bereich im Frankfurter Hafenbecken, hatte also grundsätzlich die gleiche Schwermetallzusammensetzung wie das in Kapitel 5.2.2 für die Untersuchungen zur Schwermetallmobilisierung in Suspensionsversuchen (Tabelle 5.1) dargestellte Sediment.

Tabelle 6.2: Verringerung der Schwermetallgehalte im Sediment nach periodischer H₂O₂-Zugabe - Vergleich mit Suspensionsversuchen

Element	Background	berechneter Verlust im Sediment (Aquariumsversuch, ca. 350 g/kg H ₂ O ₂)		mobilisierte Menge in Lösung (Suspensionsversuch, 500 g/kg H ₂ O ₂)	
		mg/kg	%	mg/kg	%
Blei	125	40	32	-	-
Chrom	75	30	44	11	12
Cobalt	13	2	15	3	26
Kupfer	150	40	29	20	15
Mangan	470	210	44	50	12
Nickel	55	15	30	15	28
Zink	1130	405	39	200	18

Grundsätzliche Unterschiede zwischen periodischer und kontinuierlicher Zugabe waren für die Schwermetalle nicht festzustellen, deshalb sind nur die Werte für die periodische Zugabe abgebildet.

Während für die als leicht mobilisierbar eingestuften Elemente Cobalt und Nickel keine Veränderung der absolut mobilisierten Mengen (mg/kg) gegenüber den Laborergebnissen zu erkennen ist und die maximale Mobilisierung hier erreicht zu sein scheint, zeigen die anderen Elemente im Aquariumsversuch einen doch wesentlich stärkeren Rückgang im Sediment. Für Chrom, Kupfer, Mangan und Zink verdoppelt sich die aus der Feststoffphase entfernte Metallmenge mindestens, so dass es trotz der geringeren Konzentration der zugegebenen Wasserstoff-

peroxidlösung durch die Dauer der Zugabe zu nachhaltigeren Veränderungen der Sedimentschwermetallgehalte kommt. Außerdem konnte im Gegensatz zu den Laborversuchen eine Verringerung der Bleigehalte im Sediment festgestellt werden, so dass rückwirkend eine Mobilisierung von Blei nicht mehr ausgeschlossen werden kann.

Auf der Grundlage dieses Aquariumsversuches konnten der biologische Abbau der PAK's und der abiotische Abbau der AOX sowie die Mobilisierung von Schwermetallen entsprechend den Laborversuchen bestätigt werden. Für den biologischen Abbau der PAK sowie den abiotischen Abbau von AOX und TOC lassen sich sogar bessere Abbauergebnisse erzielen, welche unter anderem auf die Zugabe von geringer konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen über einen längeren Zeitraum zurückgeführt werden konnten. Im Gegensatz zu den Laborversuchen konnte die Stoffgruppe der MKW in diesem Versuch sowohl durch biologische, als auch abiotische Prozesse verringert werden, was für die abiotischen Prozesse durch die veränderte Art und Weise der Oxidationsmittelzugabe begründet werden kann. Die Gründe für den stattfindenden biologischen Abbau im Gegensatz zu den Laborversuchen sind nicht offensichtlich.

Auf der anderen Seite konnte eine erhöhte Reduzierung der Schwermetallgehalte im Sediment festgestellt werden, welche die Anwendbarkeit dieser Zugabeweise in Frage stellt.

Außerdem stellte sich die Verteilung des Oxidationsmittels durch die gewählte Zugabetechnik als sehr mangelhaft dar, so dass nur etwa 15% des gesamten Sedimentkörpers behandelt werden konnten.

6.2 Beckenversuche

Die Resultate des vorangegangenen Aquariumsversuchs wurden im Anschluss teilweise auf die Wasserstoffperoxidbehandlung im Technikumsversuch übertragen.

Auch hier wurden drei verschiedene Behandlungsformen gewählt. Becken 1 diente als Referenzbecken (keine Behandlung), in Becken 2 wurde eine dauerhafte Belüftung installiert und in Becken 3 wurde der Sedimentkörper über drei eingebrachte Lanzen mit einer 1%igen Wasserstoffperoxidlösung periodisch behandelt, siehe auch Kapitel 4.2.

Übernommen wurden also die periodische Behandlung, welche sich als effektiv erwiesen hatte, und die niedrige Oxidationsmittelkonzentration. Beide sollten die biologischen Prozesse im Becken nicht negativ beeinflussen. Ebenfalls übernommen werden musste die nicht optimale Zugabeweise über den hydrostatischen Druck und die Diffusion. Eine Druckzugabe wurde zwar getestet, konnte aber nicht verwendet werden, da diese starke Störungen des Sedimentkörpers zur Folge gehabt hätte. Diese sollten im Hinblick auf die Anwendung im Hafenbecken vermieden werden, um entsprechend realitätstreue Verhältnisse in den Technikumsbecken zu simulieren und hätten außerdem zu sehr hohen Verlusten an Oxidationsmittel ins überstehende Wasser geführt.

6.2.1 Allgemeine Beobachtungen

Nach dem Einbau des Sedimentmaterials und der ca. 50 tägigen Konsolidierungsphase lag in allen Becken ein homogener Sedimentkörper vor (siehe auch Abbildung B.5a, Anhang). Im Laufe der folgenden Monate kristallisierten sich durch die unterschiedliche Behandlung einige charakteristische Merkmale für jedes Becken heraus.

Im Referenzbecken (Becken 1) kam es zur Ausbildung von Gasblasen (Faulgas) im gesamten Sedimentkörper, die sich in der Folgezeit in einer Ebene ca. 5 cm unter der Sedimentoberfläche

sammelten, bevor eine Ausgasung erfolgte. Weiter konnte eine Gangbildung, in der sich grünlich gefärbtes Porenwasser sammelte, beobachtet werden. In den oberen 10 cm des Sedimentkörpers wurde ab Mitte der Versuchsphase (nach ca. 6 - 7 Monaten) an der Beckenwand ein verstärktes Algenwachstum festgestellt. Die Zone des Algenwachstums hatte annähernd dieselbe Mächtigkeit, wie eine heller gefärbte Sedimentschicht, welche über dem gesamten Sedimentkörper nachgewiesen werden konnte (Abbildung B.5b, Anhang). Diese wurde bedingt durch Sauerstoffdiffusion aus dem überstehenden Wasserkörper.

In Becken 2 konnten anfangs grundsätzlich dieselben Beobachtung wie in Becken 1 gemacht werden. Die Belüftung wurde so dosiert, dass es zu keinem Blasendurchbruch an der Sedimentoberfläche kam. Diese Vorgehensweise führte allerdings nur zu unbefriedigenden Ergebnissen bezüglich der Sauerstoffgehalte im Porenwasser, siehe Abschnitt wässrige Phase. Aus diesem Grund wurde nach sechs Monaten (180 Tagen) dazu übergegangen, die Belüftung so stark zu erhöhen, dass es zu einer permanenten Aufwirbelung und Umschichtung der obersten 10 bis 15 cm des Sedimentkörpers kam. Dies hatte eine deutliche Bleichung des umgewälzten Sedimentvolumens im Vergleich zum nicht betroffenen Sedimentvolumen zu Folge, siehe Abbildung 6.2a.

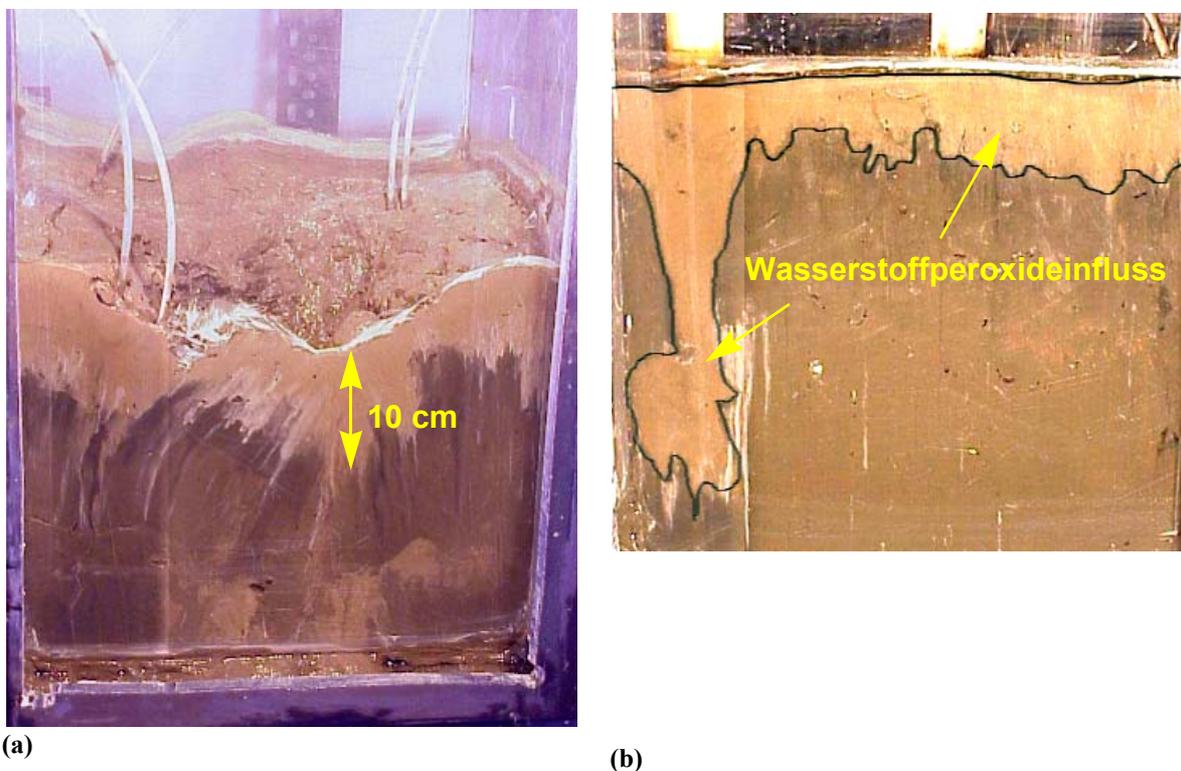


Abbildung 6.2: (a) Becken 2 nach intensiver Belüftung; (b) Wasserstoffperoxideinflussbereich in Becken 3

Auch in Becken 3 war die Faulgas- und Algenbildung zu beobachten. Vor allem die Algenbildung war im Vergleich zu den anderen Becken auffällig und fast über die gesamte Sedimentmächtigkeit zu sehen (Abbildung B.5d, Anhang). Im direkten Einflussbereich der Eingabelanzen kam es zu einer Trichterbildung, zurückzuführen auf die intensive Behandlung des Sediments in diesem Bereich und auf die Gasentwicklung während der Wasserstoffperoxidzugabe (Abbildung B.6a). Die Gasbildung führte immer wieder zur Bildung großer Gänge im Sediment und „Kurzschlüssen“ zwischen Eingabelanzen und Wasserkörper. Deshalb konnten einzelne Eingabelanzen teilweise nicht kontinuierlich mit Oxidationsmittel beschickt werden, da gewartet wurde, bis diese Gänge nach wenigen Tage wieder von selbst geschlossen wurden. Wie schon im Aquariumsversuch war auch in diesem größeren Maßstab die Verteilung des Oxi-

dationsmittels mangelhaft, und es wurden trotz eines Zugabezeitraumes von ca. zehn Monaten nur die Bereiche in direkter Nähe der Eingabelenzen (ca. 1 bis 3 cm), sowie die Sedimentoberfläche (Diffusionsbereich, bis 5 cm) erreicht, siehe Abbildung 6.2 b (sowie Abbildung B.6 b, c, Anhang).

6.2.2 Wässrige Phase

Das Monitoring in der wässrigen Phase der Becken wurde im überstehenden Wasser (Bezeichnung *B1*, *B2*, *B3*) und im Porenwasser (Bezeichnung z.B. *B2 Sf* für Monitoringscreen an der Beckenwand - Becken 2 oder *B3 So* für Monitoringscreen oben - Becken 3, siehe Abbildung 4.2 bis 4.4) durchgeführt. Für die meisten Parameter wurde das Monitoringprogramm direkt nach Einbau des Sedimentmaterials während der Konsolidierungsphase gestartet. Dies spiegelt sich teilweise in den gemessenen Werten wieder, da eine gewisse Zeit nötig war, um die Gleichgewichte einzustellen, so dass anfängliche Trends und Schwankungen auf die Einstellung dieser Gleichgewichte zurückzuführen sind. Monitoringscreen *B3 Sf* wurde im Laufe der Peroxidbehandlung durch die starke Gasentwicklung freigespült und lieferte deshalb keine verlässlichen Porenwasserwerte, er wird deshalb aus jeglicher Betrachtung herausgelassen.

Sauerstoff

Zuerst soll der Parameter Sauerstoff betrachtet werden. Abbildung 6.3 stellt vergleichend die Messwerte aus dem überstehenden Wasser (6.3a) und die Werte einiger ausgewählter Porenwassermessstellen aus jedem Becken gegenüber (6.3b).

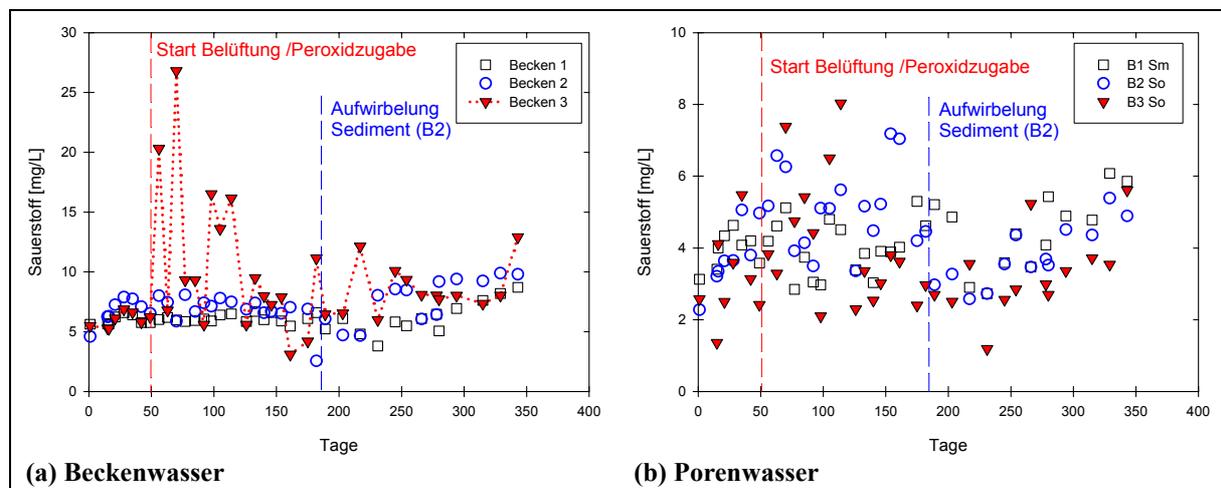


Abbildung 6.3: Verlauf der Sauerstoffgehalte im (a) überstehenden und (b) Porenwasser der Versuchsbecken

Vergleicht man die Porenwassermessstellen in den jeweiligen Becken untereinander, so sind kaum Unterschiede festzustellen. Die Darstellung eines Messpunktes pro Becken in Abbildung 6.3b spiegelt also sehr gut die Verhältnisse im gesamten Becken für den Parameter Sauerstoff wieder (dies gilt bis auf wenige Ausnahmen auch für die anderen Parameter). Wichtig ist aber der Vergleich zwischen den Porenwässern und dem überstehenden Wasser in den verschiedenen Becken.

Im Mittel lagen die Porenwasserkonzentrationen in Becken 1 bei 3,5 - 4,2 mg/L, in Becken 2 bei 4,4 mg/L und in Becken 3 bei 4,3 - 5,2 mg/L. Der Unterschied zwischen Porenwasser und überstehendem Wasser ist nicht so groß wie eventuell zu erwarten. In Becken 1 ergibt sich dabei

durchschnittlich eine Differenz zwischen überstehendem und Porenwasser von 2,3 mg/L, in Becken 2 von 2,8 mg/L und in Becken 3 von 5,2 mg/L. Grund hierfür kann sicherlich der immer noch kleine Maßstab der Becken sein, in dem eine stärkere die Beeinflussung der Sauerstoffwerte durch Diffusionsprozesse aus dem überstehenden Beckenwasser nicht ausgeschlossen werden kann.

Betrachtet man nun die Kurvenverläufe im überstehenden Wasser genauer, Abbildung 6.3a, so ist der Einfluss der periodischen Peroxidbehandlung (Becken 3) deutlich zu erkennen. Immer wieder kommt es zu erhöhten Sauerstoffwerten, welche direkt, während oder im Anschluss an die Zugabe gemessen werden konnten. Dies ist auch der Grund für den durchschnittlich höheren Sauerstoffgehalt in Becken 3 (\bar{O} 9,3 mg/L). Ansonsten liegen die Werte des Beckenwassers in Becken 3 im Bereich von Becken 1 (\bar{O} 6,2 mg/L). Das Niveau der Sauerstoffwerte im Becken 2 (\bar{O} 7,2 mg/L) liegt konstant über dem durchschnittlichen Niveau in Becken 1. Insbesondere nach der Umstellung der Belüftung zur Aufwirbelung ist noch einmal ein Sprung im Wertenniveau festzustellen.

Im Porenwasser konnten in allen Becken starke Schwankungen in einem Bereich von ca. 2 bis 7 mg/L nachgewiesen werden. Nach dem Start der Behandlung sind sowohl in Becken 2, als auch in Becken 3 höhere Werte nachweisbar als in Becken 1 (maximal 5 mg/L) und als vor dem Start der Behandlung. Allerdings sind die Werte nicht kontinuierlich höher. Besonders auffällig ist aber, dass nach der Umstellung zur Aufwirbelung das Gesamtsauerstoffniveau in Becken 2 wieder absinkt. Dies zeigt, dass vorher ein Eintrag von Sauerstoff ins Porenwasser stattgefunden haben muss, welcher durch die Umstellung unterbrochen wird.

Ab diesem Zeitpunkt liegen alle drei Becken in etwa auf einem Niveau. Der starke Einbruch der Sauerstoffwerte zwischen Tag 200 bis 250 ist vor allem durch eine Hitzeperiode im Juli/August 2003 zu begründen. Die Wassertemperaturen stiegen in diesem Zeitraum auf bis über 25 °C, während sie im restlichen Zeitraum zwischen 19 und 22 °C lagen.

Während der Einbruch der Werte in Becken 1 und 2 auf die Umstellung der Belüftung, sowie auf die hohen Temperaturen zurückgeführt werden kann, ist für Becken 3 zusätzlich der Wegfall von teilweise zwei Injektionslanzen aufgrund von Gangbildung anzuführen. Dieser macht sich bereits nach etwa 130 Tagen bemerkbar. Die Lanzen konnten bis zum Ende des Versuchs nur teilweise alle gleichzeitig wieder in Betrieb genommen werden.

Während der ersten Versuchsphase von Tag 50 bis 180 sind die Auswirkungen der beiden Behandlungen bezüglich des Sauerstoffgehaltes erkennbar. Ab Tag 180 ist dieser Einfluss aus verschiedenen Gründen (Temperaturanstieg, Ausfall von Lanzen, Umstellung der Belüftung) nicht mehr nachzuweisen. Grundsätzlich scheint sowohl eine Sauerstoffbelüftung, als auch die Peroxidzugabe in der Lage zu sein das Sauerstoffniveau im Porenwasser anzuheben. Ob aber eine der beiden oder beide Anwendungen in der Lage sind, den aeroben biologischen Abbau zu stimulieren, müssen die Messungen im Sediment zeigen. Festzuhalten bleibt, dass die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Porenwasser durch beide Behandlungen maximal 1 - 1,5 mg/L betrug.

Der Betrachtung der Sauerstoffgehalte über den gesamten Versuchszeitraum folgend, sollen nun speziell die durch die Behandlung hervorgerufene Sauerstoffzehrung sowie der Wasserstoffperoxidabbau im überstehenden Wasser nach einer Wasserstoffperoxidzugabe und nach dem Abschalten der Wirbelbelüftung betrachtet werden, Abbildung 6.4.

Die Umstellung der Belüftung nach 180 Versuchstagen hatte neben der Suspendierung von Sedimentpartikeln auch eine Erhöhung des DOC-Gehaltes in B2 zur Folge, siehe die nachfolgende Abbildung 6.6. Diese wiederum kann einen erhöhten Sauerstoffbedarf im überstehenden Beckenwasser bewirken, ein Effekt, welcher bei einer in situ Anwendung im Hafenbecken vermieden werden sollte. Ein solcher Effekt käme der Einleitung von Abwasser, z. B. aus einer

Kläranlage, gleich. Beobachtet wurde dieser Effekt bereits bei den Laborversuchen (siehe Kapitel 5.2). Auch in Abbildung 6.4a ist deutlich zu erkennen, dass der Sauerstoffgehalt direkt nach Ende der Belüftungsphase stetig abnimmt. Grund hierfür ist eindeutig die beim Aufwirbeln freigesetzte organische Substanz.

Die aus den gemessenen Sauerstoffwerten errechnete Sauerstoffzehrung liegt dabei mit 1,7 mg O₂/L pro Tag sogar noch über dem im Labor gemessenen Wert von 1,5 mg O₂/L pro Tag für mit Wasserstoffperoxid behandelte und unbehandelte Eluate.

Dies zeigt, dass bei der in situ Anwendung einer Belüftung die Resuspendierung von Sediment vermieden werden sollte, um das „Ökosystem Hafenwasser“ nicht durch zusätzlich herbeigeführte Zehrungsprozesse und dem daraus eventuell folgenden Sauerstoffmangel zu belasten.

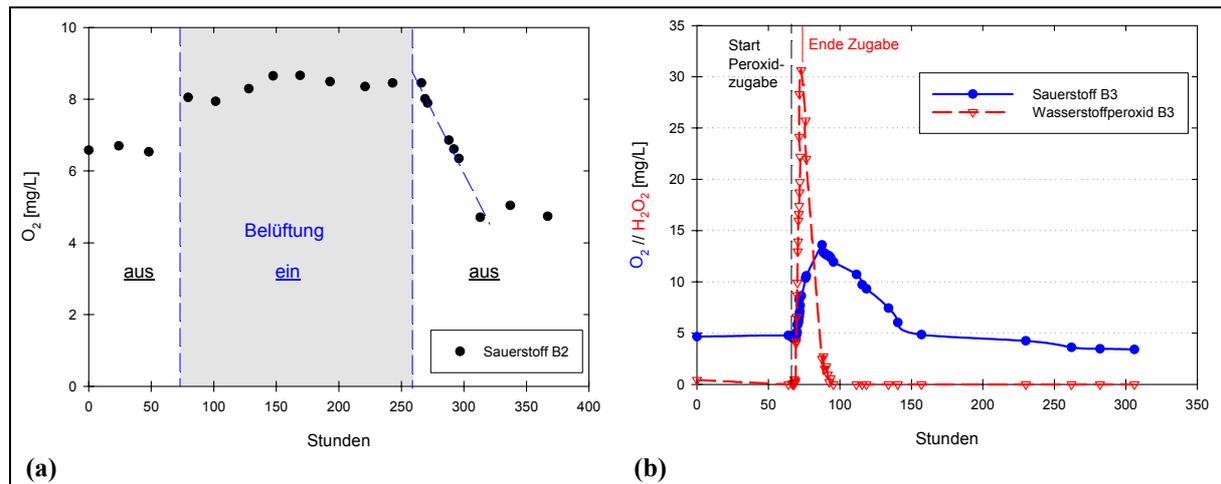


Abbildung 6.4: Entwicklung der Sauerstoff- und Wasserstoffperoxidgehalte im überstehenden Wasser von (a) Becken 2 und (b) Becken 3 nach dem Abschalten der Wirbelbelüftung und nach einer periodischen Zugabe von Wasserstoffperoxid

Ähnliches gilt auch für die Wasserstoffperoxidbehandlung. In Becken 3 konnte, wie auch schon im Aquariumsversuch, das Austreten von Wasserstoffperoxid ins überstehende Wasser nachgewiesen werden. Die gemessenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen erreichten dabei Maximalwerte von 20 bis 40 mg/L (in 47 L Beckenwasser). Dies entsprach durchschnittlich ca. 12% der während der Injektion zugegebenen Menge an Wasserstoffperoxid. Die restliche Peroxidmenge muss folglich im Sedimentkörper umgesetzt werden.

Wichtig, neben der Limitierung der Maximalkonzentration, ist die Lebensdauer des Wasserstoffperoxids im Wasserkörper, um akute und chronische Schädigungen der Mikrobiologie vermeiden zu können. Wie in Abbildung 6.4b sichtbar, nimmt die Peroxidkonzentration im Beckenwasser sehr schnell nach Beginn der Zugabeperiode zu, aber auch nach Beendigung der Zugabe schnell wieder ab. Vergleichsmessungen im Labor mit filtriertem Hafen- und Porenwasser ergaben, dass es, bei einer Konzentration von 40 mg/L, im Hafenwasser 30 Tage und im Porenwasser immerhin noch 14 Tage dauert, bis das Wasserstoffperoxid vollständig abgebaut ist. In Becken 3, welches im Vergleich zu dem durchgeführten Laborversuch näher an den realen Verhältnissen ist, konnte das Wasserstoffperoxid immer innerhalb eines Tages abgebaut werden. Dabei wurden Abbauraten von 20 bis 60 mg/L pro Tag gemessen. In dem in Abbildung 6.4b dargestellten Fall dauert es 22,5 Stunden bis die Oxidationsmittelkonzentration von ihrem Maximum von 30,6 mg/L auf Null absinkt. Zurückzuführen ist der schnellere Abbau im Vergleich zu dem Laborversuch auf den Kontakt zur Sedimentoberfläche und auf die im Beckenwasser vorhandenen partikulären Stoffe, die dem Wasserstoffperoxid als Reaktionspartner dienen. Die Erkenntnis, dass Wasserstoffperoxid in dem Testbecken sehr schnell abgebaut wird,

ist für die in situ Anwendung sehr wichtig. Hinzu kommt, dass es im Hafenbecken im Gegensatz zu dem statischen Versuchsbecken zu Verdünnungseffekten kommt, welche diesen Vorgang nochmals beschleunigen können.

Parallel zu dem Nachweis von Wasserstoffperoxid kann eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts im Beckenwasser *B3* gemessen werden. Ursache ist die Umsetzung von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff durch die beschriebenen katalytischen Abbaumechanismen. Der Sauerstoffgehalt erreicht sein Maximum deshalb erst mit dem vollständigen Abbau des Wasserstoffperoxids (Abbildung 6.4b), dabei wurden Werte von bis zu 17 mg/L gemessen. Im Anschluss nimmt der gelöste Sauerstoff durch Zehrungsprozesse wieder ab, bis die Ausgangskonzentration für den Start der nächsten Zugabeperiode erreicht ist. Der Sauerstoffbedarf nach Ende einer Zugabeperiode lag in Becken 3 durchschnittlich bei 3 mg O₂/L pro Tag. Dieser ist also nochmals höher, als jener aus der Resuspendierung von Sediment resultierende Sauerstoffbedarf in Becken 2. Auch hier besteht also der Bedarf, die Oxidationsmittelbehandlung in situ auf den Sedimentkörper zu begrenzen. Festzustellen ist aber, dass in beiden Fällen, Belüftung und Oxidationsmittelzugabe, die Zehrungsphase zeitlich begrenzt ist, und sich im Anschluss wieder ein relativ konstanter, wenn auch etwas niedrigerer, Sauerstoffgehalt im Beckenwasser einstellt.

Redoxpotenzial

Die Messung des Redoxpotenzials kann Aufschlüsse über das in der wässrigen Phase herrschende Milieu geben, und somit die Beobachtungen der Sauerstoffmessungen gegebenenfalls untermauern. Abbildung 6.5 stellt den Verlauf des Redoxpotenzials für alle Becken im Becken- und Porenwasser gegenüber.

Eindeutige Verhältnisse herrschen über den gesamten Versuchszeitraum im Referenzbecken 1. Im Porenwasser wurde stets ein negatives und im Beckenwasser ein positives Redoxpotenzial gemessen, Abbildung 6.5a. Die Messwerte zeigen die konstant oxidischen Verhältnisse im Beckenwasser und die konstant reduzierenden Verhältnisse im Porenwasser. Dies konnte für das Referenzbecken in dieser Form erwartet werden, zeigt aber nochmals, dass in diesen künstlichen Versuchsbecken im Laufe von kurzer Zeit quasi natürliche Verhältnisse simuliert werden können.

Becken 2 und 3 zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen Becken- und Porenwasser, wobei im Porenwasser teilweise positive Redoxpotenziale gemessen wurden. Als Grund für diese positiven Werte kann zu Beginn eine gestörte Konsolidierungsphase in diesen beiden Becken angeführt werden, da die BelüftungsfILTER und Injektionslanzen erst in Laufe dieser Phase installiert wurden. Deutlich wird in beiden Becken, dass auch hier im Beckenwasser stets oxidische Verhältnisse herrschen. Ein Abwärtstrend des Redoxpotenzials im Beckenwasser ist für alle Becken zu beobachten (auch für Becken 1) und ist somit nicht auf eine der Behandlungen zurückzuführen, sondern auf die lange Standzeit der Becken.

Signifikant ist allerdings der Einfluss beider Behandlungsarten auf das Redoxpotenzial direkt nach Beginn der Behandlung. Beide Behandlungsarten können die anfangs reduzierenden Verhältnisse in oxidische Verhältnisse umkehren. In Becken 2 hält dieser Effekt fast bis zum Start der Aufwirbelung an. Dies bestätigt somit die Beobachtungen, die bei der Messung des gelösten Sauerstoffs gemacht werden konnten, dass durch die Belüftung ein Sauerstoffeintrag ins Porenwasser stattfindet. Nach dem Start der Aufwirbelung konsolidieren sich die Werte für das Redoxpotenzial im Porenwasser von Becken 2 im negativen Bereich.

In Becken 3 ist ein abrupter Abbruch des, nach dem Start der Oxidationsmittelzugabe, stetigen Aufwärtstrends für das Redoxpotential in etwa ab Tag 120 zu verzeichnen. Danach stellen sich auch hier konstant reduzierende Verhältnisse ein.

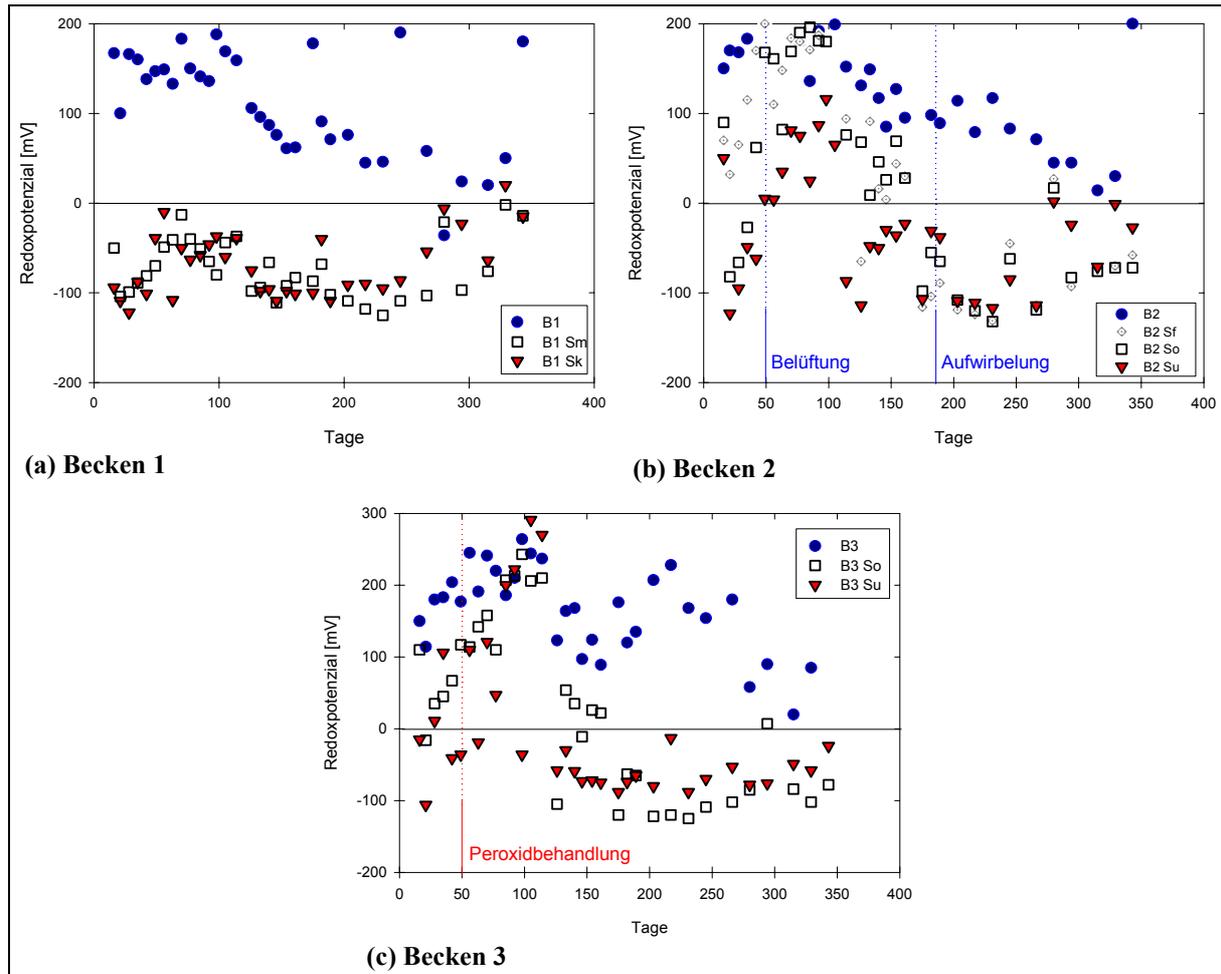


Abbildung 6.5: Verlauf des Redoxpotenzials im Becken- und Porenwasser der Becken 1 - 3 (a-c)

Die Gründe hierfür sind nicht so offensichtlich wie in Becken 2. Ein Grund waren die erwähnten Schwierigkeiten in Folge der immer wieder auftretenden Gangbildungen durch die starke Gasentwicklung. Nach einer problemlosen Startphase von 50 Tagen führten diese dazu, dass bis zum Ende des Versuchs nur noch selten alle drei Lanzen gleichzeitig betrieben werden konnten und dass sich die pro Injektion zugegebene Wasserstoffperoxidmenge reduzierte (anfangs ca. 1 - 1,3 L, gegen Ende ca. 0,5 L). Ein weiterer Grund liegt in der Freisetzung von organischer Substanz durch die Wasserstoffperoxidbehandlung, siehe nachfolgende Abbildung 6.6, welche zu einer verstärkten Sauerstoffzehrung und somit zu reduzierenden Verhältnissen im Porenwasser führen kann. Überwiegen diese Zehrungsprozesse gegenüber dem Eintrag von Sauerstoff durch Wasserstoffperoxid könnten somit die Einstellung der konstant reduzierenden Verhältnisse als ein sich einstellendes Gleichgewicht beschrieben werden.

Überwiegend konnten also die Trends der gemessenen Sauerstoffwerte durch die Messung des Redoxpotenzials bestätigt werden. Beide Messwerte können also dazu verwendet werden, sich gegenseitig zu ergänzen und Trends durch einen Vergleich beider zu unterstützen.

DOC

Wie bereits angesprochen sind einige der bisher gemachten Beobachtungen in direktem Zusammenhang mit einer möglichen Freisetzung von organischer Substanz in die gelöste oder auch in die Schwebstoffphase zu sehen. Bei der Beobachtung des DOC in den Versuchsbecken, Abbildung 6.6a, sind im Beckenwasser von Becken 1 und 2 zunächst keine Trends erkennbar. Dies

bleibt für das Referenzbecken bis Ende der Versuchsdauer so, wobei ein durchschnittlicher DOC-Wert von 7,5 mg/L gemessen werden konnte.

Bis zur Umstellung zur Aufwirbelung des Sediments in Becken 2 ist der DOC-Gehalt hier im Durchschnitt mit 7,8 mg/L fast genauso hoch wie in *B1*. Die Aufwirbelung bewirkt aber einen deutlichen Anstieg auf $\bar{\varnothing}$ 15,8 mg/L, wodurch letztendlich der beschriebene erhöhte Sauerstoffbedarf im Beckenwasser *B2* zu begründen ist. Das DOC-Niveau im Porenwasser bewegt sich in Becken 1 zwischen $\bar{\varnothing}$ 22 mg/L (*B1 Sk*) und 26 mg/L (*B1 Sm*) und ist somit deutlich höher als im Beckenwasser. In Becken 2 liegen die DOC-Gehalte im Porenwasser in etwa auf dem selben Niveau ($\bar{\varnothing}$ 25 mg/L in *B2 Sf* und *Su*, 27 mg/L in *B2 So*), wobei in beiden Becken keine Trends hinsichtlich Abbau oder Mobilisierung festzustellen sind.

Hier lässt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen biologischen DOC-Abbau und einer Neubildung nachweisen.

Nach Beginn der Behandlung ist in Becken 3 im Gegensatz zu den anderen Becken eine deutliche Erhöhung des DOC-Niveaus auf ca. 20 mg/L im Beckenwasser festzustellen, Abbildung 6.6b. Nach einem Austausch des Beckenwassers gegen frisches Hafenwasser aus dem Frankfurter Hafen (Grund: Bildung von Salzkrusten auf der Oberfläche) kann anschließend wieder ein kontinuierlicher Anstieg des DOC-Gehalts festgestellt werden, wobei sich letztendlich das Niveau erneut bei 20 mg/L einstellt. Dieses stellt den Gleichgewichtszustand zwischen Mobilisierung aus der Feststoffphase durch die Behandlung und dem biologischen Abbau in der wässrigen Phase dar. Der biologische Abbau kann dabei zusätzlich noch von abiotischem Abbau durch Wasserstoffperoxid im Beckenwasser unterstützt sein.

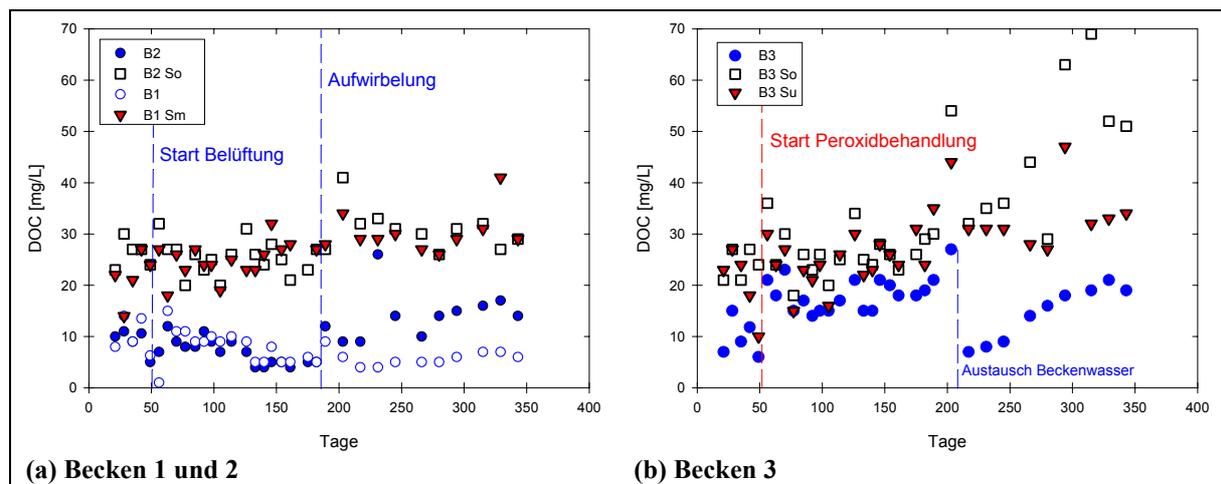


Abbildung 6.6: Verlauf des DOC-Gehaltes im Becken- und Porenwasser der Versuchsbecken 1 - 3

Im Porenwasser von Becken 3 ist dagegen ein kontinuierlicher Anstieg des DOC-Gehaltes festzustellen, Abbildung 6.6b. Dabei fällt auf, dass es, abgesehen vom Gesamttrend, vereinzelt zu sehr hohen Werten und anschließend wieder zu einer Verringerung des DOC kommt. Der Anstieg des DOC-Gehalts im Porenwasser bestätigt die Vermutung, dass die Mobilisierung organischer Substanz mitverantwortlich dafür ist, dass in Becken 3 keine dauerhafte Erhöhung des Sauerstoffniveaus bzw. keine dauerhafte Änderung der reduzierenden Verhältnisse in oxisches Milieu im Porenwasser stattfindet. Die gemessenen Spitzen im Verlaufe der Monitoringperiode und die jeweilige darauffolgende Reduzierung der Werte können die Folge von Mobilisierungsprozessen und daraus resultierender verstärkter mikrobiologischer Aktivität sein. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Ergebnisse der Laborversuche (Kapitel 5.1), in denen während einer periodischen Behandlung von Sedimentsuspensionen mit Peroxid immer wieder eine verstärkte mikrobiologische Aktivität sowie die Freisetzung von DOC festgestellt werden konnte.

Anionen und Kationen

Während für den Parameter Chlorid keine Veränderungen der Konzentrationen in den Beckenversuchen gemessen werden konnten, sind für Ammonium und Sulfat einige Beobachtungen hervorzuheben, Abbildung 6.7.

Für Becken 1 gibt es für beide Parameter keine Trends zu beobachten, aber es bestand über den gesamten Zeitraum ein Gleichgewicht.

Für Ammonium ergaben sich im Durchschnitt die folgenden Werte:

Beckenwasser *B1* 0,1 mg/L, Porenwasser *B1 Sm* 28 mg/L und *B1 Sk* 27 mg/L

Für Sulfat wurde diese Werte gemessen:

Beckenwasser *B1* 165 mg/L, Porenwasser *B1 Sm* 4 mg/L und *B1 Sk* 21 mg/L

Deutlich wird hier der signifikante Unterschied der Beckenwasser- zu den Porenwasserkonzentrationen, welcher typisch für die jeweiligen Wässer ist (Kapitel 4.5).

Im Porenwasser in Becken 3 (*B3 Su*, *B3 So* je 25 mg/L) sowie in Becken 2 (*B2 Su* 24 mg/L, *B2 So* 26 mg/L) gelten für Ammonium die selben Beobachtungen wie für Becken 1, siehe Abbildung 6.7a. Allerdings ist für einen Messpunkt, *B2 Sf*, im Becken 2 eine deutliche Reduzierung des Ammoniumgehaltes zu beobachten, Abbildung 6.7a. Die Ausgangskonzentration lag bei diesem Messpunkt etwas höher als bei einigen anderen Messpunkten.

Während unabhängig vom Becken anfangs eine Reduzierung für alle Messpunkte nachweisbar ist, stagnieren in der Folge die Werte für alle Messpunkte mit Ausnahme von *B2 Sf*. Der erste Rückgang muss deshalb durch Prozesse, die zu einer Gleichgewichtseinstellung führten, begründet werden, während die weitere Reduzierung in *B2 Sf* andere Gründe, zum Beispiel die biologische Umsetzung des Ammonium haben muss. Belegt werden kann diese Vermutung hier nicht, da alle anderen Messpunkte diese Tendenz nicht zeigen.

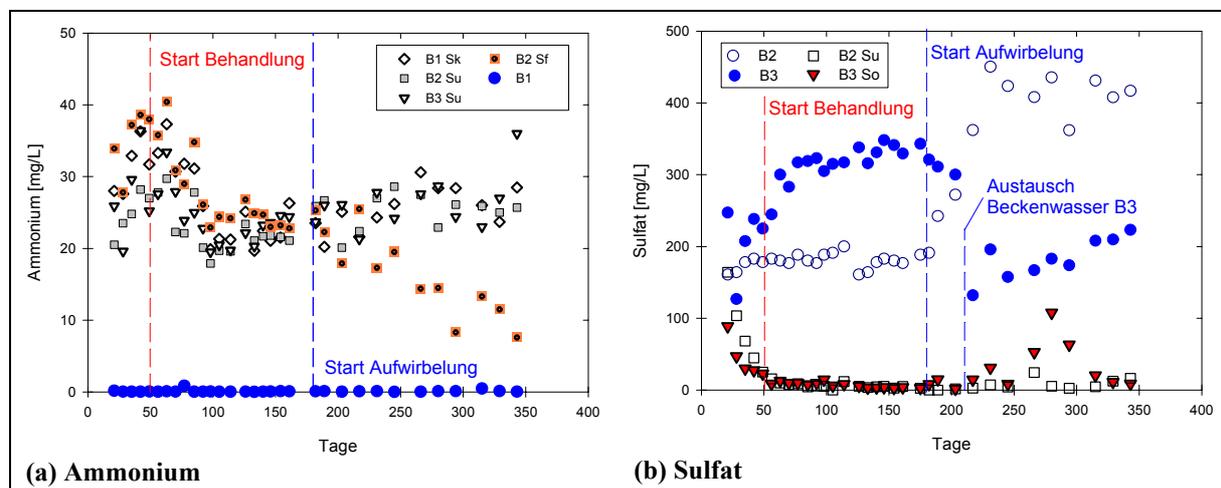


Abbildung 6.7: Verlauf des (a) Ammonium- und (b) Sulfatgehaltes im Becken- und Porenwasser der Versuchsbecken 1 - 3

Während der Ammoniumgehalt im Beckenwasser *B2* gleich dem in *B1* ist (\varnothing 0,1 mg/L) und auch die Aufwirbelung keine Auswirkungen hat, ist in Becken 3 der Einfluss der Behandlung feststellbar. Hier kommt es immer wieder zu einer Erhöhung der Ammoniumwerte in *B3* bis maximal 1 mg/L durch die Freisetzung von Ammonium aus dem Porenwasser, bedingt durch die während der Behandlung auftretenden Störungen (nicht dargestellt). Diese Freisetzung sollte durch die Aufwirbelung im Becken 2 auch stattfinden, doch scheint hier das Ammonium

durch den Eintrag von Sauerstoff und die Durchmischung eine niedrige Gleichgewichtskonzentration zu erreichen. Dies ist in Becken 3 nicht der Fall.

Die nachgewiesene Freisetzung von Ammonium ins Beckenwasser birgt, wie die Freisetzung organischer Substanz, Gefahren für das ökologische Gleichgewicht des Hafenwassers bei einer in situ Anwendung. Ammonium ist toxisch für Fische und andere Organismen, weshalb die Freisetzung vermieden werden sollte.

Die Freisetzung von Sulfat kann, wie die Laborergebnisse gezeigt haben, ein Indikator für die Freisetzung von Schwermetallen sein. Die Mobilisierung von Sulfat konnte aber weder im Porenwasser von Becken 1 noch von Becken 2 nachgewiesen werden. In den beiden in Abbildung 6.7b beispielhaft dargestellten Kurven für die Porenwasserscreens *B2 Su* und *B3 So* ist außerdem sehr gut ein anfänglicher Rückgang der Sulfatkonzentration zu sehen. Dieser ist auf die Einstellung der reduzierenden Verhältnisse während und im Anschluss an die Konsolidierungsphase zurückzuführen. Der dargestellte Messpunkt *B3 So* ist gleichzeitig der einzige, bei welchem während der Behandlungsphase Sulfat in höheren Konzentrationen gemessen werden konnte. Dies kann in diesem Fall auf die Wasserstoffperoxidbehandlung zurückgeführt werden. Der Sulfatgehalt sinkt aber im Anschluss wieder ab.

Im Beckenwasser *B3* ist eine Erhöhung des Sulfatgehaltes zu beobachten. Diese ist vor allem im Vergleich zu dem Mittelwert in Becken 1 sowie dem anfänglichen Kurvenverlauf in Becken 2 deutlich zu beobachten. Nach der Auswechslung des Beckenwassers in Becken 3 ist ein erneuter Anstieg aufgrund der periodischen Peroxidbehandlung zu erkennen. In Becken 2 bewirkt die Umstellung zur Aufwirbelung des Sedimentes ebenfalls eine deutliche Erhöhung des Sulfatgehaltes im Beckenwasser.

Die in der wässrigen Phase untersuchten Metallionen liefern nur wenige Erkenntnisse. Während für Mangan sehr stabile Gleichgewichtsverhältnisse für alle Becken gemessen wurden (Beckenwasser 0 bis 0,3 mg/L und Porenwasser ca. 1,0 mg/L), zeigt Eisen im Porenwasser eine enorme Schwankungsbreite ohne erkennbare Trends (0 bis 10 mg/L). Im Beckenwasser konnte Eisen, wie Mangan, nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden (0 bis 0,2 mg/L).

Die Schwermetalle Nickel und Kupfer waren nur in Spuren im Beckenwasser *B3* und im Porenwasserscreen *B3 So* nachweisbar (bis 0,03 mg/L). In allen anderen Messstellen konnten sie nicht nachgewiesen werden. Zink hingegen konnte immer wieder in Spuren in allen Becken im Porenwasser nachgewiesen werden, jedoch nie im Beckenwasser von Becken 1 und 2. In Becken 3 war Zink mit durchschnittlich 0,1 mg/L im Beckenwasser nachweisbar. Die gemessenen Werte, sowohl im Beckenwasser als auch im Porenwasser, lassen jedoch keine Tendenz einer erhöhten Mobilisierung durch die dauerhafte Behandlung mit Wasserstoffperoxid feststellen. Einzig der Vergleich mit den anderen Becken zeigt, dass Zink, Kupfer und Nickel in Becken 3 häufiger und in höheren Konzentrationen nachweisbar waren wie in Becken 1 und 2.

Der Hauptgrund für die mangelhaften Erkenntnisse bezüglich der Schwermetalle bei diesem Versuch liegt in den geringen Backgroundgehalten des nicht im eigentlichen Versuchsareal entnommenen Materials (Zink ca. 400 mg/kg, Kupfer ca. 75 mg/kg und Nickel ca. 40 mg/kg) im Vergleich zu den bei den Laborversuchen verwendeten Sedimenten.

6.2.3 Sediment

Nach der ausführlichen Betrachtung des Monitorings in der wässrigen Phase und dem Nachweis einiger wichtiger Prozesse soll nun die Wirkung der Behandlung auf den Sedimentkörper betrachtet werden. Tabelle 6.3 stellt die im Sedimentkörper gemessenen Werte für die drei Becken gegenüber. Dabei wird für die Becken 2 und 3 zwischen von der Behandlung erreichten Berei-

chen (mit Einfluss) und nicht erreichten Bereichen (ohne Einfluss) unterschieden. Verglichen werden diese Werte mit den vor dem Einbau gemessenen Werten (Background).

Schon am TOC-Gehalt ist zu erkennen, dass das für diesen Versuch verwendete Sediment auch geringer organisch belastet war, als die Sedimente aus dem Areal der Pilotanlage. Insgesamt liegen die Belastungen für alle Schadstoffgruppen weitaus niedriger als bei den in den Laborversuchen verwendeten und im Versuchsareal vorliegenden Sedimenten.

Abgesehen vom MKW-Wert in Becken 1 sind deshalb weder in Becken 1 noch in Becken 3 signifikante Veränderungen der organischen Schadstoffe erkennbar. Die Abnahme der MKW im Becken 1 ist durch die gemachten Beobachtungen nicht zu erklären und muss deshalb auf die für die Analytik entnommenen Proben in diesem Becken zurückgeführt werden.

Tabelle 6.3: Messwerte der Sedimentanalytik in den Versuchsbecken 1 - 3

Parameter	Background	Becken 1	Becken 2		Becken 3	
			ohne Einfluss	mit Einfluss	ohne Einfluss	mit Einfluss
TOC [g/kg]	24,1	24,8	25,1	20,9	24,2	23,4
AOX [mg/kg]	109	106	116	107	140	108
MKW [mg/kg]	375	220	355	160	300	430
Σ PAK [µg/kg]	2260	2170	2870	695	2285	2235
Fluoranthen	1025	980	1140	300	1130	935
Pyren	955	980	1520	305	980	1130
Chrysen	280	210	210	90	175	170

Da sowohl das Monitoring, als auch die visuellen Beobachtungen in Becken 3 auf ähnliche Effekte, wie sie beim Aquariumsversuch nachgewiesen wurden, schließen lassen, muss der Grund für die nicht stattfindenden Abbauprozesse durch Wasserstoffperoxid ein anderer sein. Einzig AOX zeigt eine geringe Reduzierung.

Eine Ursache liegt in der zugegebenen Wasserstoffperoxidmenge, welche durch den Sauerstoffgehalt im Beckenwasser gesteuert wurde. Diese betrug umgerechnet gerade einmal ca. 11 g/kg TS über den gesamten Versuchszeitraum berechnet auf die gesamte Sedimentmenge. Zwar wurde auch hier nur ein Teil des gesamten Sedimentkörpers erreicht (etwa 15%), doch auch für diesen ergibt sich eine geringere Oxidationsmitteldosis (ca. 70 g/kg), als sie bisher in den anderen Versuchen verwendet wurde. Diese war zusammen mit den niedrigen Ausgangswerten an Schadstoffen verantwortlich dafür, dass im Sediment keine Effekte nachgewiesen werden konnten.

Dies zeigt aber, dass eine Beaufschlagung des Sediments mit geringen Mengen Wasserstoffperoxid selbst über einen längeren Zeitraum schlichtweg wirkungslos ist und erst höhere Konzentrationen, wie sie zum Beispiel beim Aquariumsversuch verwendet wurden, Auswirkungen zeigen.

Anders stellt sich der Effekt der Belüftung des Sediments dar. Im Bereich ohne Einfluss der Aufwirbelung, welcher ja nachgewiesenermaßen über einen gewissen Zeitraum mit Sauerstoff versorgt wurde, ist ebenfalls kein Abbau nachweisbar. Im Bereich des aufgewirbelten Sedimentes jedoch ist nicht nur ein Effekt über die Bleichung des Sedimentes zu sehen, sondern auch ein Abbau der Schadstoffe im Sediment messbar. Abgesehen vom Gruppenparameter AOX, welcher unverändert bleibt, nehmen alle Schadstoffe ab. In einem Zeitraum von ca. 6 Monaten (Aufwirbelung) kommt es sogar zu einer Reduzierung des TOC um 17%. Die MKW werden um 55% und die Σ PAK um 76% reduziert. Im Vergleich hierzu konnte eine biologische Reduzie-

zung des TOC und der MKW in den Laborversuchen nicht nachgewiesen werden. Grundlegender Unterschied zu den Laborversuchen, war in diesem Fall die Anwendung einer aktiven Belüftung im Gegensatz zu der passiven Sauerstoffzufuhr im Labor. Diese scheint verantwortlich für den Abbau der MKW im Vergleich zu den Laborversuchen zu sein. Für die PAK lag der Abbau mit ca. 54% in fünf Monaten in einem vergleichbaren Rahmen zu den Laborergebnissen.

6.3 Zusammenfassung der Beobachtungen der Technikumsversuche

In der folgenden Auflistung sollen noch einmal die während der Technikumsversuche beobachteten Veränderungen im Porenwasser und Sediment, welche durch die beiden Behandlungsmethoden hervorgerufen wurden, herausgestellt werden.

Einfluss der Belüftung

1. Geringe Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Porenwasser
2. Umkehrung von negativem zu positivem Redoxpotenzial im Porenwasser
3. Reduzierung des Ammoniumgehaltes in einem Porenwassermesspunkt
4. Kein nachhaltiger Einfluss auf andere Parameter, wie DOC oder Sulfat im Porenwasser
5. Biologischer Abbau von MKW und PAK im Sediment

Einfluss der Peroxidbehandlung

1. Deutliche Bleichung der von Wasserstoffperoxid erreichten Sedimentbereiche
2. Geringe Reichweite der Diffusionsprozesse bei der Eingabe von Wasserstoffperoxid ins Sediment
3. Erhöhung von Sauerstoffgehalt und Redoxpotenzial im Porenwasser
4. Erhöhung des DOC-Gehaltes im Becken- und Porenwasser
5. Erhöhung des Sulfatgehaltes im Becken- und Porenwasser
6. Von der Zugabemenge an Wasserstoffperoxid abhängiger Abbau von organischen Schadstoffen im Sediment (*Aquarium*: Abbau von AOX, MKW und PAK bei Zugabe von ca. 350 g/kg; *Becken 3*: kein Abbau von MKW und PAK, geringe Reduzierung von AOX bei Zugabe von maximal 70 g/kg)
7. Die periodische Oxidationsmittelzugabe einer gering konzentrierten Wasserstoffperoxidlösung ist einer kontinuierlichen Zugabe aus ökonomischen Gründen vorzuziehen.
8. Gering konzentrierte scheinen effektiver abzureagieren als hoch konzentrierte Lösungen

Sowohl die periodische Zugabeweise, als auch die Zugabe von gering konzentrierten Lösungen wurden in anderen Studien ebenfalls als die effektivsten Arten bestätigt [CHEN 2001, NAM 2001, WATTS 1993].



7. Ergebnisse und Diskussion der Feldstudie

Die Ergebnisse der Feldstudie sollen im folgenden Abschnitt untergliedert in die drei untersuchten Kompartimente Hafenwasser, Porenwasser und Sediment dargestellt werden. Dabei wird im Bereich Hafenwasser bezüglich des Einflusses der Behandlung nur auf die gesamte Behandlungsphase eingegangen und nicht zwischen Belüftung und Peroxidbehandlung unterschieden, da sich für beide Behandlungsarten keine signifikanten Unterschiede ergaben. Bei der Begutachtung des Porenwassers und des untersuchten Sedimentkörpers soll versucht werden, die Unterschiede der Behandlungsarten herauszustellen und diese miteinander zu vergleichen.

Die Umsetzung beider Behandlungen ist in Kapitel 4.3 ausführlich beschrieben. Aus den zum Teil parallel durchgeführten Technikumsversuchen konnte für die Belüftung keine weiterführende Erkenntnis übernommen werden, so dass ein 80 m² großes Behandlungsfeld mit den zu Beginn des Feldversuches getesteten Belüftungsfiltren über den gesamten Zeitraum betrieben wurde.

Für die Wasserstoffperoxidbehandlung wurde das Behandlungsfeld, um den Oxidationsmittelverbrauch zu minimieren, relativ klein gehalten (18 m²). Eine Überschneidung der beiden Behandlungsbereiche wurde bewusst in Kauf genommen. Eine Schwermetallmobilisierung und die Freisetzung von Schwermetallen ins Hafenwasser durch die Behandlung sollte, aufgrund der für die Anlage erhaltenen Auflagen, unbedingt vermieden werden. Deshalb wurde sowohl die Gesamtmenge an zugegebenem Oxidationsmittel als auch die Konzentration der zugegebenen Lösung möglichst gering gehalten. Mit dem periodischen Einsatz einer 1%igen Lösung sollte dies erreicht werden.

7.1 Hafenwasser

7.1.1 Parameter der Fischgewässerverordnung

Wie bereits in Kapitel 4.5 dargestellt wurde, war während der Betriebsdauer der Pilotanlage eine besondere Sorgfalt und ein spezielles Monitoringprogramm bezüglich der Hafenwasserqualität notwendig. Deshalb soll im Folgenden kurz auf die, auch aufgrund der Auflagen, genauer untersuchten Parameter im Hafenwasser eingegangen werden. Gemäß des Bescheids des Regierungspräsidiums Darmstadt mussten folgende Parameter der Fischgewässerverordnung untersucht und das Regierungspräsidium bei einer Grenzwertüberschreitung unverzüglich informiert werden:

Temperatur, Sauerstoff (gelöst), pH-Wert, Schwebstoffe, BSB₅, Gesamtphosphor, Nitrit, Ammonium (gesamt), Zink und Kupfer.

Von den genannten Parametern konnte der Parameter *Nitrit* zu keiner Zeit im Hafenwasser nachgewiesen werden. Die Schwermetalle *Kupfer* und *Zink* konnten in der gesamten Monitoringphase teilweise im Bereich der Nachweisgrenzen bis zu 0,02 mg/L gemessen werden. Die Werte lagen aber immer unter den Richt- bzw. Grenzwerten der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG von 0,04 (Kupfer) bzw. 1,0 mg/L (Zink). Der Nachweis einer Mobilisierung von Kupfer oder Zink ins Hafenwasser während der Wasserstoffperoxidbehandlung konnte nicht erbracht werden. Eine eventuelle Mobilisierung beschränkt sich somit auf das Porenwasser (siehe Kapitel 7.2), wird durch die Verdünnung im Hafenwasser gering gehalten oder findet nicht statt.

Die Parameter *Phosphor*, *biochemischer Sauerstoffbedarf BSB₅* und *pH-Wert* verhalten sich

während des gesamten Beobachtungszeitraumes unauffällig. Phosphor und BSB₅ überschreiten nur einmal die vorgegebenen Richtwerte von 0,4 mg/L (P) bzw. 6 mg/L (BSB₅). Der pH-Wert liegt ebenfalls nur vereinzelt außerhalb des Vorwarnbereiches (zwischen 6,5 und 8,5) und nie außerhalb des imperativen Bereichs = Grenzwertebereich (zwischen 6 und 9). Die gemessenen Mittelwerte aller Parameter sind Tabelle 4.10 zu entnehmen.

In Abbildung 7.1 sind die Verläufe der von der Behandlung beeinflussten Parameter *Ammonium* und *Schwebstoffe*, sowie die *Temperatur* und der *Sauerstoffverlauf* dargestellt. Dabei werden die Proben des Hafengewässers in Becken 2, die direkt über der Sedimentoberfläche FFOH (SOK) entnommen wurden, mit den Werten des ca. 300 m (Luftlinie) entfernt liegenden Becken 1 des Frankfurter Oberhafens verglichen. Dieses Becken diente als Referenz für die gemessenen Werte. Die Proben in Becken 1 wurden an der Wasseroberfläche entnommen.

Abbildung 7.1a zeigt den gekoppelten Verlauf von *Temperatur* und *Sauerstoffgehalt*. Mit sinkender Temperatur steigt die Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser und somit der Sauerstoffgehalt.

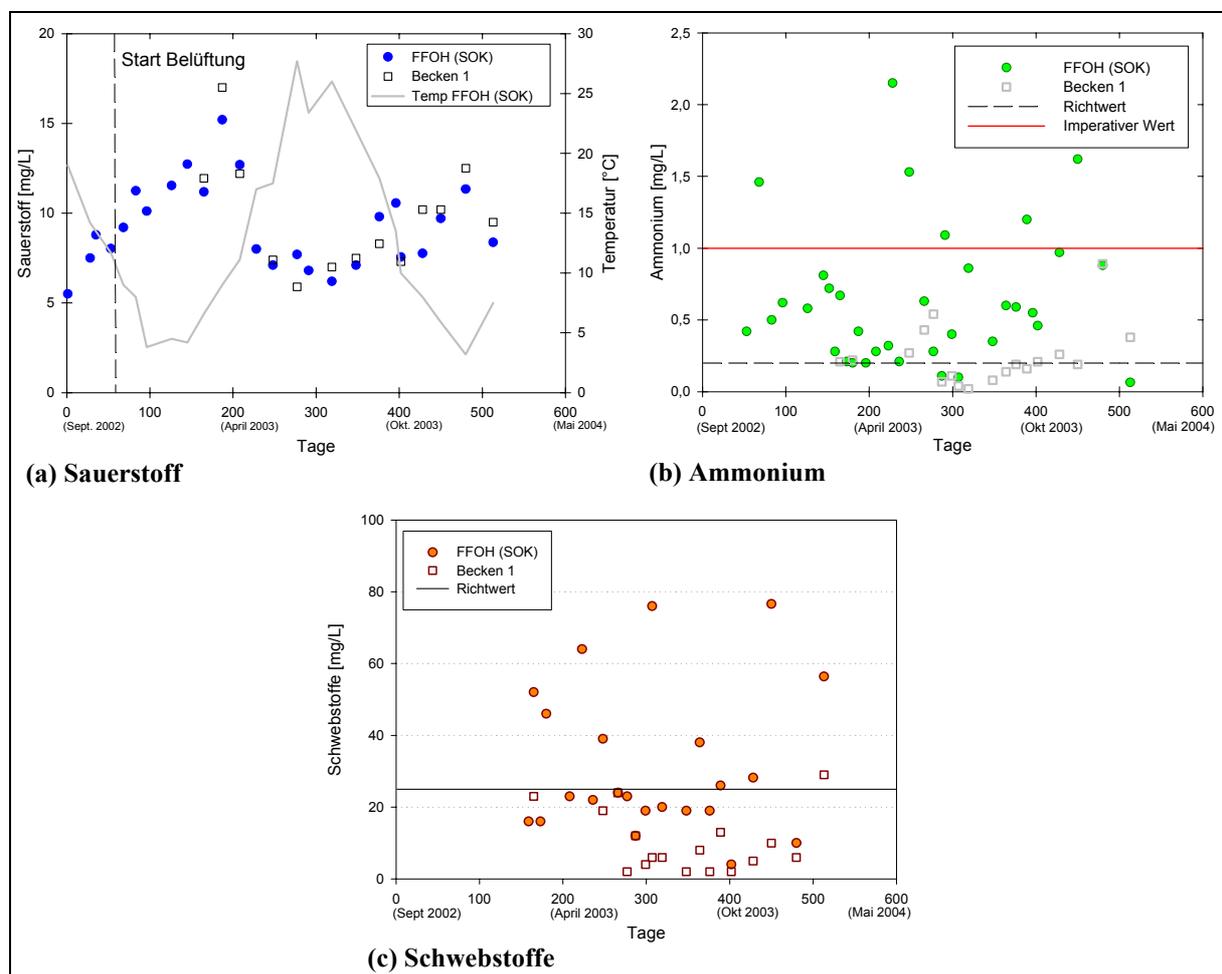


Abbildung 7.1: Verlauf der (a) Temperatur und des Sauerstoffgehaltes, (b) des Ammoniumgehaltes und (c) der Schwebstoffkonzentration in den Becken 1 und 2 (Bez. FFOH (SOK)) des Frankfurter Oberhafens während der Monitoringphase

Der Temperaturverlauf steuert den Sauerstoffgehalt, wie in Abbildung 7.1a deutlich zu sehen ist. So erreicht der Sauerstoffgehalt in der Winterperiode seine höchsten Werte.

Durch das Einblasen von Luft in den Sedimentkörper kann es zu einem erhöhten Eintrag von Sauerstoff in das Hafengewässer kommen, wenn die in das Sediment eingebrachte Luft in das Ha-

fenwasser ausgast oder es bei der Belüftung zu einem Blasendurchbruch kommt. Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Hafenwasser von Becken 2 konnte allerdings durch die Parallelmessungen in Becken 1 nicht eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 7.1a). Auch die vorgenommenen Parallelmessungen an der Wasseroberfläche brachten keine signifikanten Unterschiede zu den an der Sedimentoberkante gemessenen Hafenwasserwerten.

Die angewendeten Behandlungen haben folglich keinen nachweisbaren Einfluss auf den von Jahreszeiten und Witterung bestimmten Sauerstoff- und Temperaturverlauf im Wasser. Der Temperaturverlauf im Porenwasser folgt dem des Hafenwassers mit einer leichten Zeitverzögerung (siehe Tabelle B.11, Anhang). Da eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes für das Gewässer eher positiv zu bewerten ist, kann der Behandlung für diesen Parameter, wenn überhaupt, ein positiver Effekt zugeschrieben werden.

Der Parameter *Ammonium* hingegen ist im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Parametern kritischer zu betrachten. Abbildung 7.1b zeigt die teilweise erhöhten Ammoniumwerte im Bereich des Behandlungsareals. Über 85% der entnommenen Wasserproben an der Sedimentoberkante FFOH (SOK) und über 50% der Proben an der Wasseroberfläche übersteigen dabei den Richtwert von 0,2 mg/L. Der Grenzwert von 1,0 mg/L wird allerdings nur vereinzelt überschritten. Auch in Becken 1, ohne jeglichen Einfluss der Behandlung, wird der Richtwert in mehr als 40% der Fälle überschritten. Daraus wird ersichtlich, dass eine gewisse Hintergrundbelastung im Wasser der Hafenbecken und des Mains immer vorhanden ist. Der Mittelwert liegt dabei in Becken 1 mit 0,19 mg/L nur knapp unter dem Richtwert der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG. Betrachtet man den Mittelwert für Ammonium über der Sedimentoberkante (0,61 mg/L) und den an der Wasseroberfläche (0,32 mg/L) in Becken 2, so kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Behandlung nur lokale Auswirkungen hat. Innerhalb von ca. zwei Metern bis zu Wasseroberfläche sinkt der Ammoniumwert um 50% ab und erreicht Größenordnungen wie sie in Becken 1 gemessen wurden, welche als Hintergrundbelastung zu bezeichnen sind.

Der Einfluss der Behandlung ist also deutlich erkennbar, jedoch kann eine negative Wirkung auf das Gesamtgewässer ausgeschlossen werden, da die Belastungen lokal begrenzt sind. Lokal auftretende erhöhte Konzentrationen können ebenso von anderen Ereignissen (Schiffsbewegungen, Baggern) hervorgerufen werden. Deshalb sollten die im Zuge der Behandlung hervorgerufenen Belastungen keine dauerhafte Gefahr für das Ökosystem darstellen.

Ähnliches gilt für den Parameter *Schwebstoffe*, Abbildung 7.1c. Auch hier ist ein Einfluss der Belüftung zu erkennen. Während in Becken 1 der Richtwert von 25 mg/L nur einmal überschritten wird, kommt es in Becken 2 direkt an der Sedimentoberkante in 40% aller Fälle zur Überschreitung dieses Wertes. Es ist jedoch festzustellen, dass der Einfluss der Behandlung nur lokal messbar ist. An der Wasseroberfläche wird der Richtwert nur noch in 12,5% aller Messungen überschritten, so dass auch hier eine Abnahme der Schwebstofffracht in der kurzen Strecke bis zur Wasseroberfläche festzustellen ist. Auch haben externe Einflüsse, wie Schiffsbewegungen, Wellenschlag, Strömung, etc. einen weitaus größeren Einfluss als die in situ Belüftung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Vorgaben der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG in dem Gebrauchsgewässer Hafenbecken überwiegend eingehalten werden konnten. Ausnahmen bilden die Parameter Ammonium und Schwebstoffe. Für diese konnte aber nachgewiesen werden, dass die angewendete Behandlung nur lokale Auswirkungen hat, die zusätzlich zumeist geringer als die Einflüsse sind, welche durch Schiffsbewegungen oder Baggerarbeiten im Hafenbecken hervorgerufen werden. Ein nachhaltig negativer Effekt der angewendeten Formen beider Behandlungstechniken (Belüftung und Wasserstoffperoxideinsatz) ist also für das Hafenwasser nicht zu erwarten.

7.1.2 Anionen und Kationen

Bei den gemessenen Anionen Carbonat, Chlorid, Nitrat und Sulfat konnten keine Auffälligkeiten im Monitoringzeitraum festgestellt werden. Die Unterschiede zwischen den an der Sedimentoberkante und an der Wasseroberfläche entnommenen Proben waren nicht signifikant. Gleiches gilt für die Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Werte dieser und der Anionen liegen (so weit Grenzwerte vorhanden) innerhalb des in der TRINKWASSERVERORDNUNG vorgeschriebenen Bereichs.

Wie bereits für Kupfer und Zink beobachtet wurde, konnte für keines der Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt oder Zinn im Beobachtungszeitraum eine Mobilisierung ins Hafenwasser nachgewiesen werden. Gemessen werden konnten die Elemente Aluminium, Eisen und Mangan, siehe Tabelle 4.10 (Kapitel 4.5), die Werte waren allerdings ebenfalls unauffällig.

7.1.3 Organische Parameter

Vier organische Parameter waren aufgrund der im Sediment vorliegenden Belastung Bestandteil des Messprogramms: AOX, DOC, MKW und PAK.

Von diesen konnten weder MKW noch PAK im Hafenwasser nachgewiesen werden. AOX und DOC wurden nachgewiesen. Die Messwerte dieser Parameter sind jedoch weitestgehend konstant, so dass keine Mobilisierungs- oder Abbauprozesse nachgewiesen werden konnten, welche auf eine der Behandlungsarten zurückzuführen sind. Vereinzelt gemessene erhöhte Werte sind eher auf Resuspendierung von Sediment zurückzuführen und auf die damit verbundene Freisetzung von Porenwasser.

7.1.4 Wasserstoffperoxid

In Folge der Zudosierung von Wasserstoffperoxid in den Sedimentkörper konnte festgestellt werden, dass Wasserstoffperoxid im Hafenwasser vereinzelt und ausschließlich an der Sedimentoberkante nachgewiesen werden konnte. Der Nachweis konnte lediglich in einem Zeitraum von ca. 30 Minuten nach jeder Zugabe erbracht werden. Dabei lagen die gemessenen Konzentrationen im Hafenwasser direkt nach der Zugabe (Zugabe erfolgte als 1%ige Lösung, automatisch 8x täglich) stets unter 1 mg/L. Desinfizierende Wirkung von H_2O_2 setzt bei ca. 200 mg/L ein, so dass die nachgewiesenen Mengen keinerlei Gefährdung für das Ökosystem bedeuten. Weiter kann gefolgert werden, dass nur ein sehr geringer Teil der zugegebenen Menge an Wasserstoffperoxid ins Hafenwasser freigesetzt wird. Dieser wird dort schnell abgebaut oder verdünnt.

7.2 Porenwasser

Die Vielzahl und Variation der beobachteten Porenwassermesspunkte kann innerhalb dieses Kapitels nicht vollkommen dargestellt werden. Deshalb sollen die erfassten Tendenzen und Prozesse anhand von beispielhaft ausgewählten Messpunkten veranschaulicht werden. Zusätzlich findet sich eine ausführliche Zusammenfassung der Werte der wichtigsten Parameter in tabellarischer Form im Anhang, Kapitel B.5.

Vorab muss anhand des Leitparameters Leitfähigkeit die Verwertbarkeit der einzelnen Monitoringpunkte diskutiert werden, da es im Ablauf des Feldversuches immer wieder zu Störungen

bei einzelnen Messpunkten kam. Über die Leitfähigkeitsmessung konnte zuverlässig jede Störung der Monitoringpegel erfasst werden. Am Beispiel der Multilevel-Monitoringpegel MP1 und 3, welche in Abbildung 7.2 dargestellt sind, wird dies verdeutlicht.

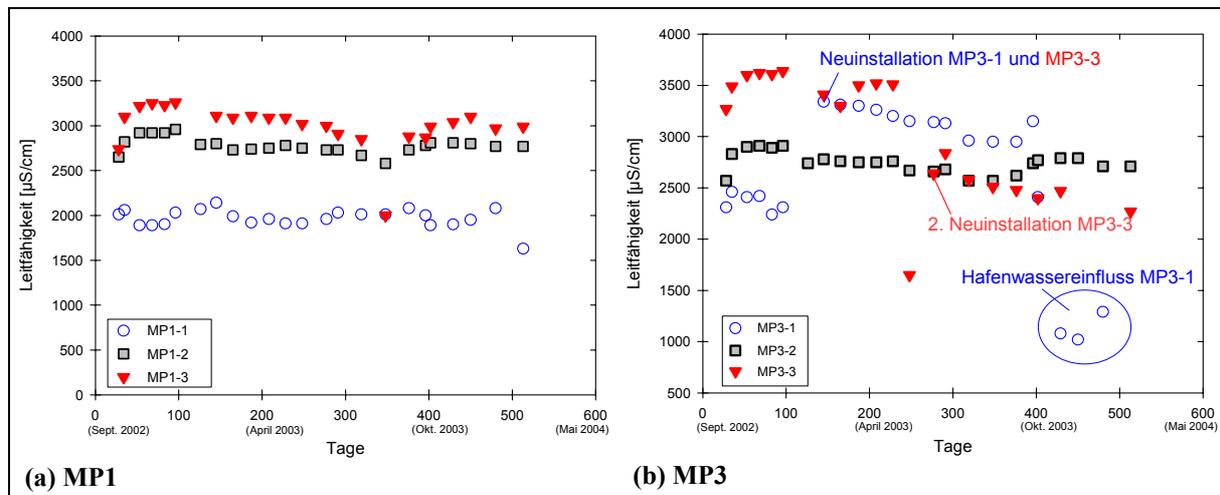


Abbildung 7.2: Verlauf der Leitfähigkeitswerte von (a) MP1 und (b) 3 über den gesamten Monitoringzeitraum

Während bei MP1 alle drei Entnahmetiefen über den gesamten Monitoringzeitraum mit Ausnahme eines Messwertes bei MP1-3 (defekter Entnahmeschlauch, Tag 348 des Feldversuchs) konstante Leitfähigkeitswerte liefern (Abbildung 7.2a), sind für MP3-1 und MP3-3 starke Veränderungen im Laufe des Messprogramms feststellbar (Abbildung 7.2b). Für beide Pegel war zu unterschiedlichen Zeitpunkten eine Neuinstallation notwendig. MP3-1 und MP3-3 mussten im Winter 2002 neu installiert werden, da sie während einer Frostperiode irreparabel beschädigt wurden. Gegen Ende des Monitoringprogramms wurde der neu installierte Pegel MP3-1 in Folge von Baggermaßnahmen in der Nähe des Versuchsareals teilweise freigelegt und lieferte anschließend nur noch ein Mischwasser aus Poren- und Hafenwasser (auf eine Neuinstallation wurde verzichtet). MP3-3 musste kurze Zeit nach dem ersten Austausch erneut getauscht werden, da er kein Porenwasser mehr lieferte. Dies zeigt die Schwierigkeiten, welche für einzelne Monitoringpunkte auftraten. MP3-2 hingegen liefert, wie MP1, verlässliche Daten über den gesamten Zeitraum. Die überwiegende Anzahl der Monitoringpegel erbrachte über den gesamten Zeitraum reproduzierbare und verlässliche Werte.

Die nicht verwertbaren Messpegel, wie zum Beispiel MP3-1 und MP3-3 werden bei den nachfolgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt. In Tabelle B.10 (Anhang) ist die Auswertung der Verwertbarkeit aller Messpunkte auf der Grundlage der Leitfähigkeitsmessung zusammengefasst. Insgesamt waren 24 der 28 Messpunkte verwertbar (vier davon mit Einschränkungen) und vier nicht verwertbar (drei im Belüftungsareal und einer im Bereich ohne Behandlungseinfluss). Die Versuchsmesspegel VMP werden ebenfalls nicht in die Betrachtungen einbezogen, da hier immer wieder Störungen auftraten.

Die teilweise sehr unterschiedlichen Leitfähigkeitsniveaus für die erneuerten Pegel, siehe Abbildung 7.1b, zeigen, dass die Porenwässer lokal sehr unterschiedliche Zusammensetzungen haben können. Im Porenwasserchemismus sind deshalb in nur geringen räumlichen Abständen große Differenzen vorhanden. Diese machen die kontinuierliche Fortführung der Werte eines erneut installierten Pegels teilweise unmöglich. Andererseits zeigen die konstanten Werte der anderen Pegel, dass eine räumliche Auflösung der Probenahme gut möglich ist.

Die entnommenen Porenwasserproben wurden sensorisch geprüft. Viele wiesen zu Beginn der

Monitoringphase eine deutliche Trübung und gelbliche Färbung auf. Die Trübung wurde zwar bis zum Ende der Monitoringphase weniger, blieb aber stets erhalten. Der Filterkuchen der Proben hatte dabei eine hellbraune bis dunkelbraune Färbung. Die Färbung der einzelnen Proben variierte während der gesamten Zeit leicht, bleibt aber erhalten.

Vor Beginn der Belüftung war in allen Proben ein geringer bis starker H_2S Geruch feststellbar. Einige wenige Proben rochen nach Ammoniak und/oder Mineralölkohlenwasserstoffen. Die Stärke des H_2S - und Ammoniakgeruchs nahm im Laufe der Behandlungsphase ab. Bei einigen Pegeln verschwand der Geruch sogar ganz. Der Kohlenwasserstoffgeruch war bis zum Ende des Monitorings vorhanden, nahm aber in seiner Intensität ebenfalls ab.

7.2.1 Sauerstoff

Mit Beginn der Belüftung stand die Beobachtung des Sauerstoffgehaltes im Porenwasser im Fokus des Monitorings. Abbildung 7.3 vergleicht insgesamt 13 der 24 verwertbaren Monitoringpunkte (MP) aus sieben Multilevel-Monitoringpegeln im gesamten Versuchsareal miteinander. Die Messwerte sind in Tabelle B.12 (Anhang) zusammengefasst. Die MP wurden vorab in drei Bereiche aufgeteilt (siehe KApitel 4.3.1): *Belüftung - Peroxidbehandlung - ohne Einfluss*

Im Belüftungsbereich (siehe Abbildung 4.8) zeigen insgesamt 11 der 14 auswertbaren MP einen deutlich ansteigenden Trend. Zwei Pegel zeigen einen schwachen und einer gar keinen Anstieg. Bei MP1 und 5-2 ist der ansteigende Trend deutlich zu sehen (Abbildung 7.3a und b). Zwar sind die Werte immer wieder starken Schwankungen unterworfen, doch insgesamt ist ein Aufwärtstrend erkennbar. Einzig MP5-1 zeigt diesen nicht so deutlich, er gehört zu den beiden Pegeln, bei denen nur ein schwacher Anstieg feststellbar war. Auffällig ist, dass es bei MP5-2 nach etwa 300 Tagen zu einem Sprung im Sauerstoffniveau kommt. Einige spätere Beobachtungen können diesen Sprung erklären.

Wie also schon in den Technikumsbecken festgestellt, lässt sich der Sauerstoffgehalt durch eine dauerhafte Belüftung in den Porenwässern von subaquatischen Sedimenten erhöhen. Das Sauerstoffniveau lag dabei im Bereich der Belüftung in einem Rahmen von 2 bis 4 mg/L im Porenwasser. Außerdem scheint es, dass das mögliche Potenzial für eine Erhöhung des gelösten Sauerstoffs durch die gewählte Art und Weise der Belüftung noch nicht ausgeschöpft ist, da mehr oder weniger über den gesamten Zeitraum ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes zu verzeichnen war und sich kein Sättigungswert einstellt. Einzelne hohe Messwerte zeigen, dass phasenweise mehr Sauerstoff gelöst sein kann (bis zu 6 mg/L), als es im Mittel der Fall ist. Durchschnittlich beträgt die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes durch die Belüftung ca. 2 mg/L von ursprünglich ca. 1 mg/L auf ca. 3 mg/L.

Ein Grund für die Schwankungen des gelösten Sauerstoffs sind sicherlich biologische Prozesse (Zehrungsprozesse), welche wiederum selbst Schwankungen unterliegen. Ein weiterer Grund kann in der eventuell ungleichmäßigen Versorgung mit Sauerstoff liegen. Hier kann es zu Variationen durch bevorzugte Transportwege für den Sauerstoff (Kanäle) und Inhomogenitäten im Sedimentkörper kommen. Durch die mechanische Belastung aufgrund der eingeblasenen Luft können sich diese Transportwege immer wieder verändern.

Auch die Zugabe von Wasserstoffperoxid konnte durch die Messung des Sauerstoffgehaltes nachgewiesen werden. Dies gelang allerdings nur für einen Messpunkt (MP9-1), siehe Abbildung 7.3c. Hier konnten Sauerstoffwerte von bis zu 22 mg/L direkt nach und bis zu mehreren Stunden nach der Wasserstoffperoxidzugabe nachgewiesen werden. Auch im Monitoringzeitraum vor dem Start der Peroxidzugabe konnte schon ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes durch die Belüftung beobachtet werden. Die anderen fünf Messpunkte im Bereich der Peroxidbehand-

lung (Abbildung 4.11) zeigen die gleichen Tendenzen wie die Messpunkte im Bereich der Belüftung. Auch hier ist über den gesamten Zeitraum, ein Anstieg des gelösten Sauerstoffs zu verzeichnen.

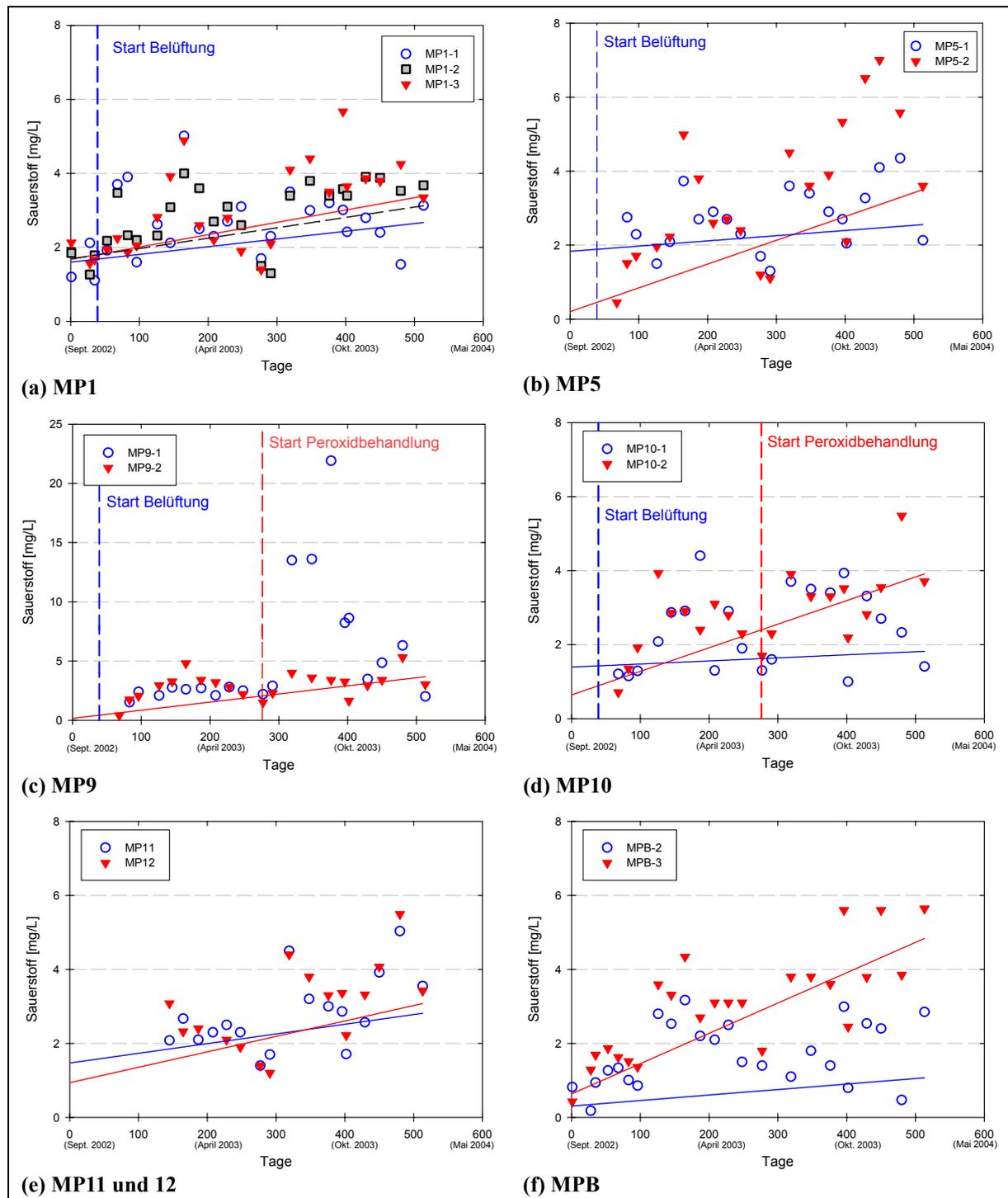


Abbildung 7.3: Sauerstoffkonzentration an ausgewählten Monitoringpegeln aller Behandlungsbereiche über den gesamten Monitoringzeitraum

Dabei zeigen zwei der fünf Pegel einen Anstieg vergleichbar zu MP1 (MP9-2 und 10-2, Abbildung 7.3c und d) und drei einen schwächeren Anstieg (z.B. MP10-1, Abbildung 7.3d). Im Bereich außerhalb der Behandlungsareale konnte in allen vier Messpunkten ebenfalls ein

Anstieg gemessen werden. Drei dieser vier Punkte zeigen dabei nur einen schwachen Anstieg, siehe Abbildung 7.3e und f. Das Sauerstoffniveau erreicht bei diesen Pegeln Werte zwischen 2 und 3 mg/L (MP11, 12 und B-2) und liegt damit nur wenig unter dem Bereich im direkten Einfluss der Belüftung. MPB-3 zeigt die gleiche starke Erhöhung wie die meisten der im Belüftungsfeld liegenden Messpunkte. Zu beachten ist dabei, dass dieser Messpunkt zusammen mit MPB-2 am weitesten vom Belüftungsareal entfernt liegt (ca. 7 m). Die Messpunkte MP11 bzw. 12 liegen nur ca. 3,5 m bzw. 5 m entfernt. Eine Zusammenfassung aller Trends aufgeschlüsselt nach Monitoringpunkten findet sich nochmals in Tabelle 7.1 am Ende dieses Kapitels.

Die Beobachtungen zeigen die grundsätzliche Umsetzbarkeit einer in situ Belüftung und die dadurch erzielten Erfolge bei der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in subaquatischen Porenwässern. Grundsätzlich ist es möglich, durch die erzielte Steigerung des Sauerstoffniveaus aerobe Abbauprozesse zu stimulieren. Ein Großteil des Sanierungserfolges ist nun also vom intrinsischen Abbaupotenzial der Biozönose im Sediment abhängig.

Auf der anderen Seite stellt sich aber auch die Frage, warum es in fast allen Messpunkten zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes kommt. Die Einflüsse von jahreszeitlichen Schwankungen können dabei für den grundsätzlichen Trend ausgeschlossen werden, da im Versuchszeitraum mehr als ein kompletter Jahreszyklus durchlaufen wurde und sich der Aufwärtstrend über diesen hinweg fortsetzt. Einzig bei den Probenahmen im Sommer 2003, während einer extremen Hitzeperiode (um Tag 300), macht sich die Temperaturerhöhung im Porenwasser deutlich bemerkbar (siehe auch Abbildung 7.4d). Die Temperatur betrug in diesem Zeitraum weit über 20 °C im Porenwasser und die Sauerstoffwerte sanken in fast allen Monitoringpunkten unter 2 mg/L. Nach dieser Hitzeperiode steigen die Werte aber sofort wieder und sogar über das vorherige Niveau hinaus an. Eine Zusammenstellung der durchschnittlichen Porenwassertemperatur ist in Tabelle B.11 (Anhang) zu finden.

Für den Anstieg der Sauerstoffgehalte über den durch die Vorversuche abgeschätzten räumlichen Einflussbereich hinaus, muss es eine andere Erklärung geben. Betrachtet man die räumliche Auflösung aller Messpunkte, so sind z.B. in der Vertikalen, also für einen Multilevel-Monitoringpegel, unterschiedliche Einflüsse feststellbar, z.B. bei MP 9-1 und 9-2 oder MPB-2 und MPB-3 (Abbildung 7.3a und f). Trotz ihrer horizontal gleichen Entfernung zur Belüftung bzw. Peroxidzugabe zeigen sie einen unterschiedlich starken Sauerstoffanstieg. Bedingt sind diese Unterschiede, wie schon angesprochen, durch die Heterogenität im Sedimentkörper. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass in den vorab unternommenen Tests der Einflussbereich der Belüftung für gewisse Bereiche unterschätzt wurde und in Bereichen bevorzugten Sauerstofftransportes der Einflussbereich viel größer ist als die angenommenen 2 bis 5 m. So ist der Einfluss der Belüftung auch in den eigentlich als einflusslos eingestuften Pegeln messbar. Eine Abnahme des Einflusses mit der Entfernung vom Belüftungsfeld und entsprechend niedrigere Sauerstoffgehalte in diesen Randbereichen sind durch die vorhandenen Messwerte zu vermuten. Der exakte Einflussradius der Belüftung ist aufgrund der vorliegenden Messwerte nicht genau bestimmbar.

Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, dass es einen Kernbereich der Belüftung (starker Anstieg der Sauerstoffwerte) gibt, der mit dem bisher abgeschätzten Einflussbereich bis zu etwa 3 m Entfernung vom Belüftungsfeld übereinstimmt. Darüberhinaus gibt es einen Randbereich (schwacher Anstieg der Sauerstoffwerte) welcher bis zu 7 m und mehr betragen kann. Diese Bereiche mögen charakteristisch für das Frankfurter Hafensediment sein. Das vergleichbare Erfolge unter ähnlichen Bedingungen erzielt werden können, ist zu erwarten, muss aber in anderen Studien bestätigt werden.

Im Folgenden soll nun der durch die Sauerstoffmessung herauskristallisierte Kernbereich der Belüftung weiter als Belüftungsbereich bezeichnet werden. Der erweiterte Bereich der Belüftung (Randbereich) wird weiter in zwei Bereiche unterteilt. Zum einen in den Peroxidbereich,

welcher sowohl unter Belüftungs- als auch unter Peroxideinfluss steht, und zum anderen in den vormals als einflusslos bezeichneten Bereich, welcher von nun an als Randbereich der Belüftung bezeichnet werden soll.

Bezüglich der Peroxidzugabe können allein durch die Sauerstoffmessung keine endgültigen Rückschlüsse auf die Verteilung des Oxidationsmittels gezogen werden. Hierzu sind andere Parameter besser geeignet (siehe Sulfat).

7.2.2 Redoxpotenzial

In den Technikumsbecken konnten einige Parallelitäten zwischen Sauerstoffgehalt und Redoxpotenzial festgestellt werden. Abbildung 7.4 stellt je einen Messpegel für jeden Bereich des Feldversuchs bezüglich des Redoxpotenzials einander gegenüber.

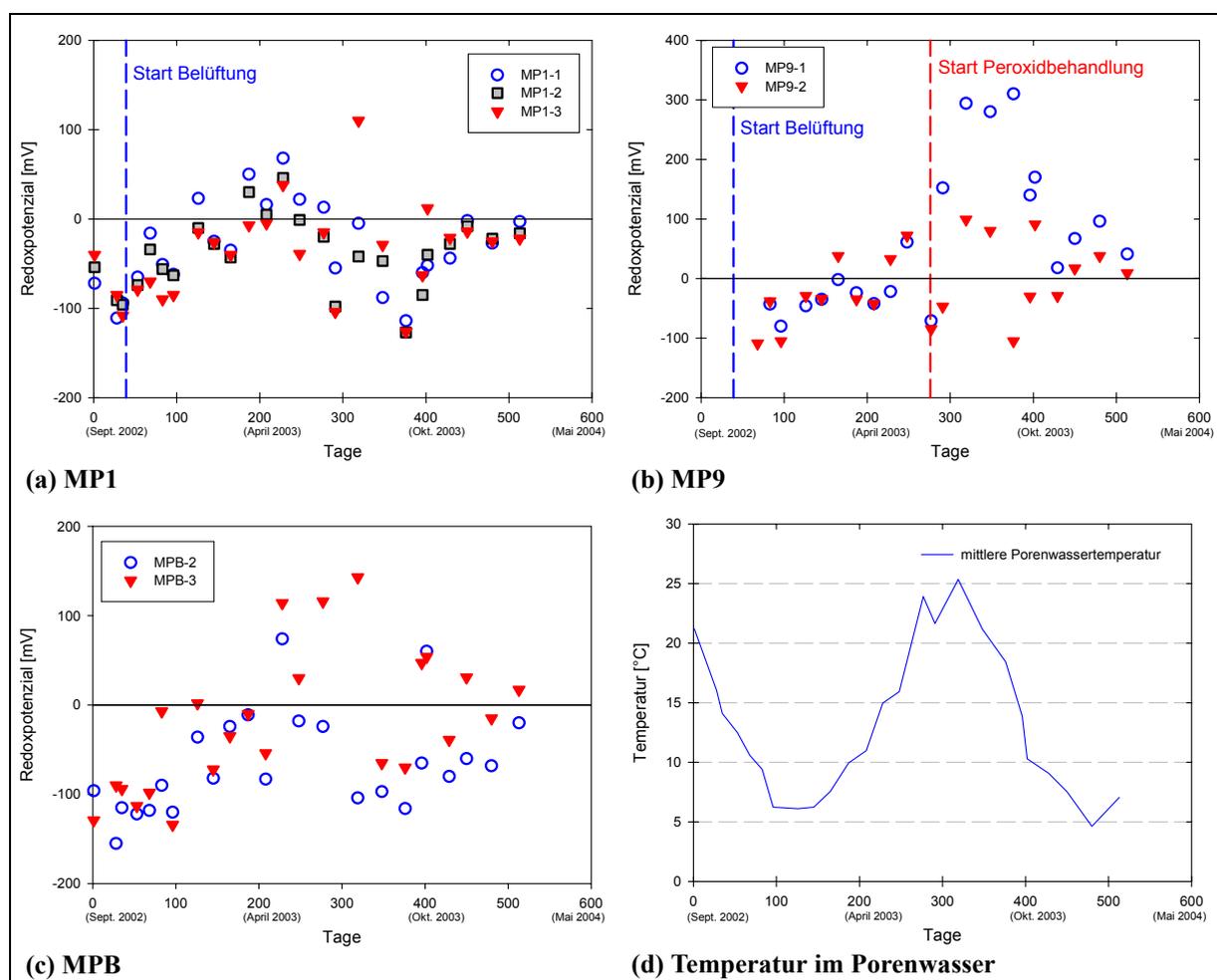


Abbildung 7.4: (a-c) Redoxpotenzialverlauf an ausgewählten Monitoringpegeln aller Behandlungsbereiche und (d) mittlerer Temperaturverlauf im Porenwasser über den gesamten Monitoringzeitraum

Alle Messpunkte im Areal des Feldversuches wiesen zu Beginn der Monitoringphase ein negatives Redoxpotenzial auf. Im Bereich der Belüftung war im Anschluss an den Start der Behandlung ein klar ansteigender Trend bei 10 der 14 MP zu erkennen. Dieser setzte sich bis in den positiven Bereich des Redoxpotenzials fort, siehe z.B. MP1 Abbildung 7.4a. Zwei MP zeigen

erst gegen Ende der Behandlungsphase einen leichten positiven Trend, und die beiden letzten MP blieben über den gesamten Zeitraum im negativen, reduzierenden Bereich, vergleiche auch Tabelle 7.1 (Kapitel 7.2.14).

Der positive Trend kehrt sich im Laufe der Behandlung wieder in einen Abwärtstrend um. Das Redoxpotenzial rutscht wieder in den negativen Bereich und verweilt dort bis zum Ende der Versuchsphase (MP1).

Für die Messpunkte im Peroxidbereich gelten die gleichen Beobachtungen wie für die im Belüftungsbereich. Einzig MP9-1 unterscheidet sich (Abbildung 7.4b), wie auch schon bei der Messung des Sauerstoffgehaltes, von den anderen Messpunkten. Nach Beginn der Peroxidinjektion ist ein starker Anstieg des Redoxpotenzials in MP9-1 zu verzeichnen. Das Redoxpotenzial verweilt anschließend dauerhaft im oxidischen Bereich. MP9-2 zeigt einen vergleichbaren Verlauf wie die Messpunkte im Belüftungsareal, wird also nicht vom Wasserstoffperoxid beeinflusst.

An MPB im Randbereich ist sehr schön die teilweise gute Übereinstimmung der nachgewiesenen Trends zwischen Sauerstoffmessung und Messung des Redoxpotenzials zu erkennen. MPB-3 zeigt einen stärkeren Anstieg des Sauerstoffgehaltes als MPB-2. Diese Beobachtung wird unterstützt von den Messungen des Redoxpotenzials, welches für MPB-3 höhere Werte liefert als für MPB-2, Abbildung 7.4c. Das Redoxpotenzial in MPB-3 steigt bis in den positiven Bereich, während sich die Werte in MPB-2 fast ausschließlich im negativen Bereich bewegen. Die anderen MP im Randbereich zeigen die gleiche Tendenz wie die überwiegende Anzahl der MP im Belüftungsbereich.

Zu Beginn der Messphase bestätigt die Messung des Redoxpotenzials die Erkenntnisse aus den Messungen der Sauerstoffgehalte. Vor allem für MP9-1 im Peroxidbereich ist die Übereinstimmung deutlich. Im Belüftungsbereich ist gegenüber den Sauerstoffwerten kein stetig steigender Trend nachzuweisen, sondern der positive Trend dreht sich etwa nach der Hälfte der Behandlung wieder um. Eine größere Rolle scheint im Gegensatz zum Sauerstoffgehalt dabei der jahreszeitliche Temperaturverlauf im Porenwasser (Abbildung 7.4d, Tabelle B.11 Anhang) zu spielen. Dieser spiegelt sich in etwa 10 Messpegeln wieder, z.B. in MP1 (Abbildung 7.4a). Mit steigenden Temperaturen sinken die Werte für das Redoxpotenzial wieder deutlich ins Negative, bevor sie sich bei gleichzeitig sinkenden Temperaturen wieder erholen. Neben den geringeren Mengen an gelöstem Sauerstoff können bei höheren Temperaturen schneller und verstärkt ablaufende biologische Zehrungsprozesse zu diesem Phänomen beitragen und reduzierende Verhältnisse im Porenwasser herbeiführen. In den anderen 14 MP sind diese Veränderungen nicht oder nicht so deutlich nachweisbar. Deshalb können diese Vermutungen alleine mit wasserchemischen Messungen, ohne die Unterstützung von biologischen Daten, nicht vollständig bestätigt werden.

Überwiegend können aber die Beobachtungen aus den Sauerstoffmessungen durch diesen Parameter bestätigt und unterstützt werden.

7.2.3 pH-Wert

Der pH-Wert zeigt abgesehen von drei Messpunkten (MP8-1, 8-2 und 9-1) keinerlei Veränderungen im Laufe der Behandlungsperiode. Die pH-Werte in den Porenwässern waren konstant und lagen immer um den Neutralpunkt pH 7, siehe Abbildung 7.5a und Tabelle 7.1.

Die drei beeinflussten Messpunkte lagen alle im Bereich der Peroxidbehandlung. Diese bewirkt, wie auch schon in den Laborversuchen festgestellt, eine geringfügige Absenkung des pH-Wertes im Porenwasser.

Abbildung 7.5b vergleicht den von Wasserstoffperoxid beeinflussten MP9-1 mit dem unbeeinflussten MP9-2. Während MP9-2, wie alle anderen MP, konstante pH-Werte im Bereich von pH 7 aufweist, lässt sich im Anschluss an den Start der Peroxidzugabe ein Absinken des pH-Wertes in MP9-1 erkennen.

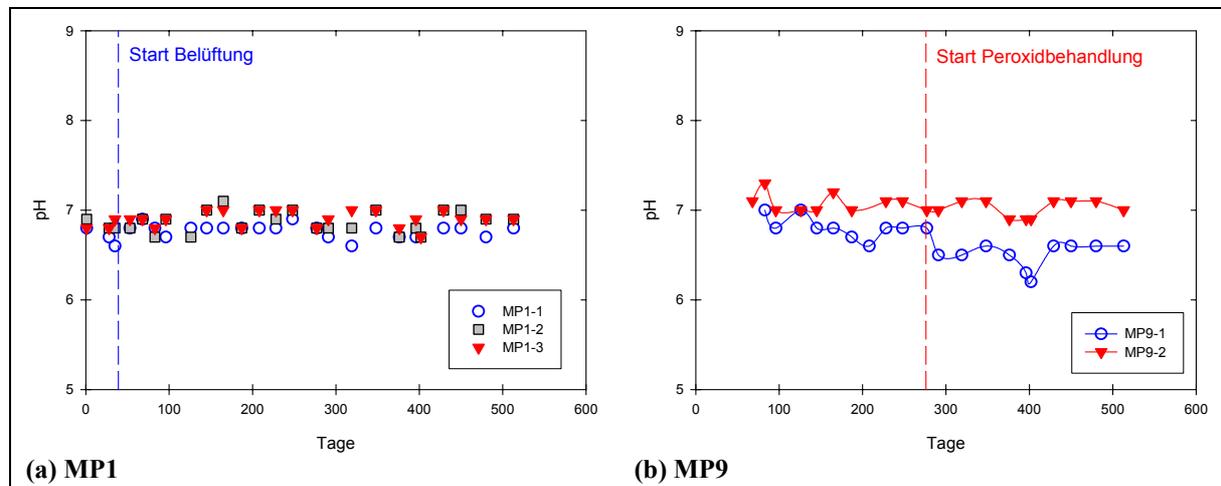


Abbildung 7.5: pH-Wert-Verlauf in (a) MP1 und (b) 9 über den gesamten Monitoringzeitraum

Ausgehend von einem mittleren pH-Wert von 6,8 vor der Behandlung sinkt der pH-Wert bis auf 6,2 ab. Anschließend stabilisiert er sich wieder bei pH 6,6. Aufgrund dieser Messwerte und der gemessenen Carbonatkonzentration im Porenwasser (Tabelle 4.10) kann auf eine große Pufferkapazität im Porenwasser und im Sediment geschlossen werden, welche eine stärkere pH-Wert-Veränderung verhindert. So ist sowohl für die Mikrobiologie als auch bezüglich der Schwermetallmobilisierung aus der Sicht des pH-Wertes keine Gefahr durch die in situ Peroxidbehandlung im untersuchten Sedimentkomplex zu erwarten.

7.2.4 DOC

Die Beurteilung der DOC-Werte erweist sich aufgrund von teilweise großen Messwertschwankungen als schwierig. Nimmt man die Pegel im Peroxidbereich aus der Betrachtung heraus, so zeigen 10 MP konstante und 8 MP stark schwankende Werte, siehe Tabelle 7.1 und Tabelle B.12 (Anhang).

Abbildung 7.6 stellt die wichtigsten Trends für den Parameter DOC dar. Auffällig ist dabei, dass relativ konstante Werte in den tiefer liegenden Messpunkten gemessen werden (z.B. MP1-2 und MP1-3, Abbildung 7.6a), während in den jeweils oberen Messpunkten (MP1-1, MP2-1, MP5-1, etc., siehe Abbildung 7.6a und b, Tabelle 7.1) sehr große Schwankungen zu beobachten sind. Ein Einfluss der Belüftung ist weder aufgrund der konstanten noch aufgrund der schwankenden Werte festzustellen. Grund für die Schwankungen in den höher im Sedimentkörper liegenden MP können biologische Prozesse sein. Wie in Kapitel 3.1 dargestellt, sind die oberen Bereiche im Sedimentkörper von größerer biologischer Aktivität gekennzeichnet, was diese Beobachtungen erklären könnte.

Auffällig ist der teilweise starke Anstieg des DOC-Gehaltes in einigen MP nach vorher relativ konstanten Werten, z.B. bei MP5-1 oder MPB-3 Abbildung 7.6 b und f. Eine Begründung für diese sprunghafte Erhöhung konnte nicht gefunden werden. Im Anschluss allerdings stellt sich wieder ein konstantes Wertenniveau ein, so dass auch hier die Vermutung nahe liegt, dass biologische Prozesse eine Rolle spielen.

Die Peroxidbehandlung ruft bei vier Pegeln im Behandlungsbereich nach vorher konstanten Werten deutliche Werteschwankungen hervor, z.B. MP9-1 und MP10-1 (Abbildung 7.6c und d). Ausnahmen sind der unbeeinflusste MP9-2 und MP10-2, Abbildung 7.4. Im Kurvenverlauf von MP9-1 und 10-1 sind die typischen Abfolgen von Mobilisierung von organischer Substanz und den nachfolgenden Zehrungs- und Abbauprozessen festzustellen, wie sie in ähnlicher Weise in den Labor- und Technikumsversuchen nachgewiesen wurden.

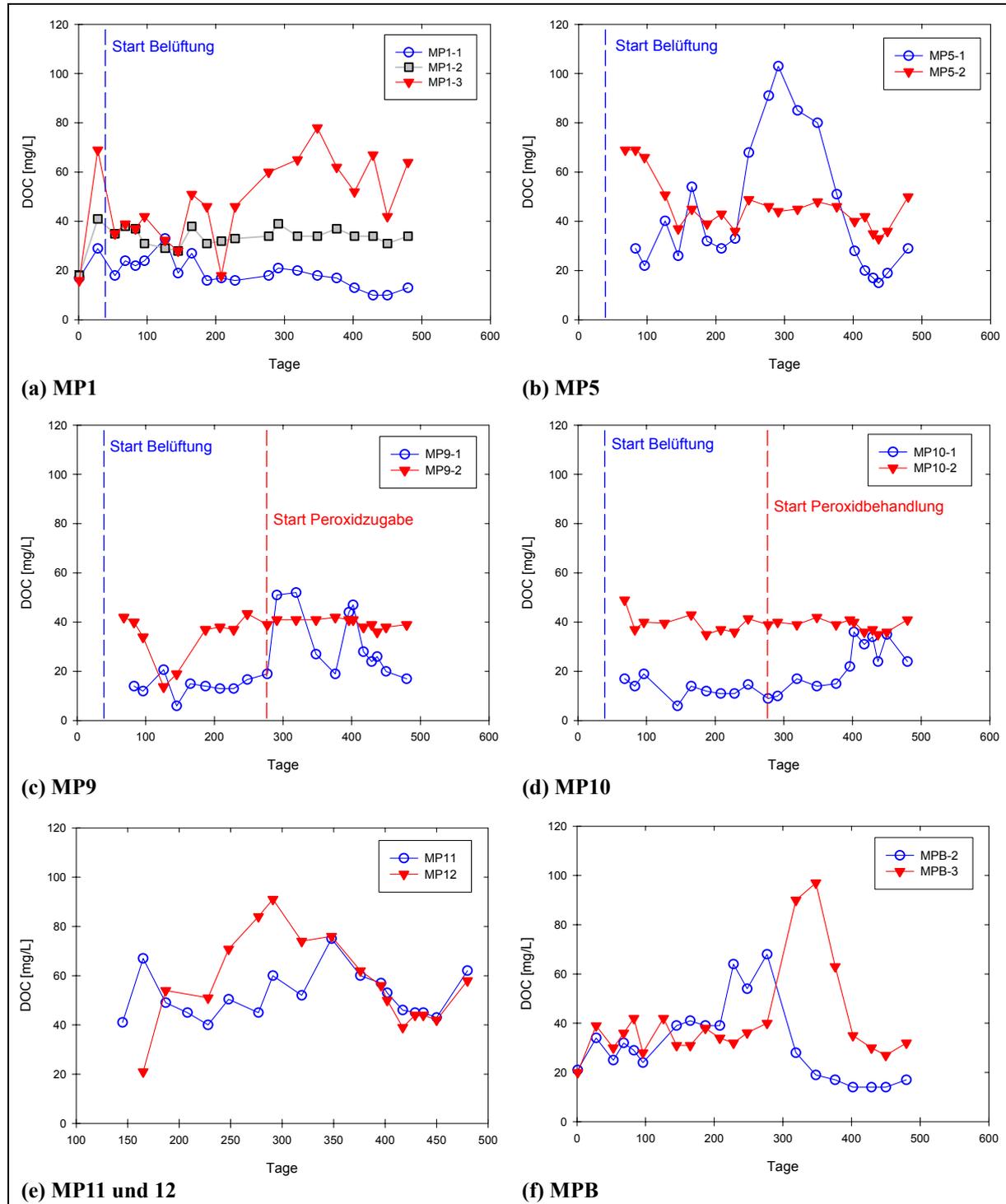


Abbildung 7.6: DOC-Verlauf an ausgewählten Monitoringpegeln aller Behandlungsbereiche über den gesamten Monitoringzeitraum

Die Schwankungen im DOC-Gehalt müssen auf natürliche biologisch aktivere Zonen in einigen Bereichen gegenüber den Bereichen mit konstanten Werten zurückgeführt werden. Ein Einfluss der Belüftung auf die Aktivierung biologischer Prozesse bzw. auf die Einstellung von Gleichgewichten in den unterschiedlichen Zonen wäre zwar vorstellbar aber rein spekulativ. Dagegen hat die Peroxidbehandlung klare Effekte auf den DOC-Gehalt, siehe MP9-1 und 10-1 (Abbildung 7.6c und d). Die hervorgerufenen Mobilisierungs- und Abbauprozesse führen zu einer Unterstützung des Abbaus organischer Substanz im Sedimentkomplex. Letztendlich pendeln sich die DOC-Werte wieder auf dem Ausgangsniveau ein. Allerdings ist fraglich, ob sich Abbauprozesse auf diesem Niveau (10 - 20 mg/L DOC in ca. 50 Tagen) auf den TOC-Gehalt im Sediment auswirken und letztendlich zur biochemischen Stabilisierung und Dekontamination des Sedimentes beitragen können.

7.2.5 AOX

Schwankungen waren auch für die AOX-Werte in 16 der insgesamt 24 MP festzustellen. Die MP1-2, 1-3 und 9-2 zeigen die Schwankungsbreite dieser 16 MP, Abbildung 7.7. Dabei bewegen sich die Werte allerdings auf einem gewissen Niveau um 200 µg/L (siehe Tabelle B.13, Anhang), welches trotz der Schwankungen über den Monitoringzeitraum gehalten wurde.

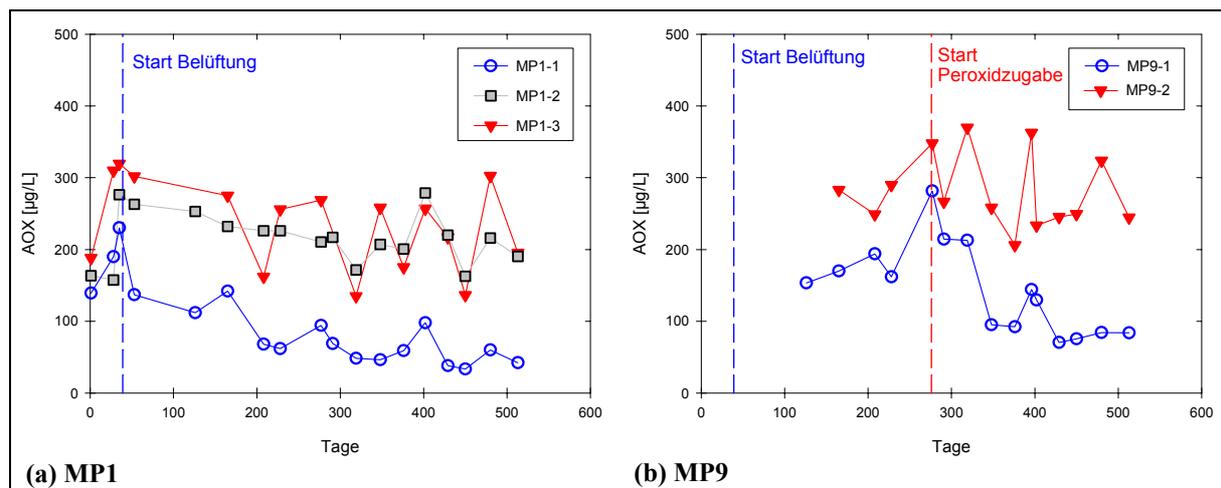


Abbildung 7.7: AOX-Verlauf in (a) MP1 und (b) MP9 über den gesamten Monitoringzeitraum

Sinkende Tendenzen konnten für zwei Pegel im Bereich der Belüftung (MP1-1, 2-1) und für MP9-1 im Peroxidbereich festgestellt werden. Während im Bereich der Belüftung die Werte kontinuierlich von Beginn an sinken, Abbildung 7.7a, ist für MP9-1 eine Reduzierung des AOX-Gehaltes auf die Peroxidbehandlung zurückführbar. Für alle anderen Pegel im Peroxidbereich ist allerdings keine Tendenz feststellbar. Da auch in den Laborversuchen der Abbau von AOX in der wässrigen Phase nachgewiesen werden konnte, ist die Schlussfolgerung denkbar, dass ein in situ Abbau durch Wasserstoffperoxid möglich ist und einzig von der Wasserstoffperoxidzufuhr abhängt. Diese scheint, wie die bisher ausgewerteten Parameter gezeigt haben, für den gesamten Sedimentkomplex sehr mangelhaft zu sein.

Der Abbau von AOX im Porenwasser kann darüber hinaus ein Hinweis für die Bildung von reaktiven Spezies (Radikalen) beim Abbau von Wasserstoffperoxid im Sedimentkörper sein. Allerdings sind eindeutige Rückschlüsse nicht möglich, da die Beobachtungen nur in einem Messpegel gemacht wurden und so eine Bestätigung fehlt.

Ob der Rückgang der AOX-Werte in MP1-1 und 2-1 auf einen biologischen Abbau oder andere Prozesse zurückzuführen ist, kann mit dem vorhandenen Datenmaterial nicht beurteilt werden. Allerdings wurden in den bisherigen Versuchen keine Hinweise auf einen biologischen AOX-Abbau in der wässrigen Phase gefunden.

7.2.6 Ammonium

Im Technikumsversuch wurde für einen Messpunkt im Porenwasser eine deutliche Reduzierung des Ammoniumgehaltes gemessen. Ammonium kann als Indikator für biologische Abbauprozesse dienen, birgt aber auf der anderen Seite auch ein großes Gefährdungspotenzial für das Gewässer. Abbildung 7.8 fasst deshalb die Monitoringergebnisse für den Parameter Ammonium, die während des Feldversuches gesammelt werden konnten, zusammen. Die Messwerte sind in Tabelle B.12 (Anhang) zusammengefasst.

Im gesamten Belüftungsbereich konnte im Feldversuch, abgesehen von zwei Messpegeln, eine deutliche Reduzierung des Ammoniumniveaus nachgewiesen werden, siehe Abbildung 7.8a und b. Auch in den anderen Bereichen findet diese Verringerung statt. Insgesamt zeigen 18 der 24 Messpunkte einen deutlichen, zwei einen schwächeren und nur vier gar keinen Rückgang. Die Ausgangsgehalte an Ammonium waren dabei im gesamten Sedimentkomplex sehr unterschiedlich. Zu Beginn der Behandlung konnten Werte von 35 -110 mg/L gemessen werden. Gegen Ende der Monitoringphase betragen diese noch 20 bis 70 mg/L. Dabei kam es zu einer Reduzierung der Ammoniumgehalte um ca. 25% bis 60%. Nur in den Messpunkten mit geringerem Rückgang lag die Reduzierung um oder unter 20%. Eine Auflistung aller Ausgangswerte sowie die Trends und der prozentuale Ammoniumabbau für alle Messpegel finden sich in Tabelle 7.1 (Kapitel 7.2.14).

Für den Belüftungsbereich ist der Effekt des durch die Einbringung von Sauerstoff stimulierten Abbaus von Ammonium also deutlich nachzuweisen. In Abbildung 7.8a (MP1-2 und 1-3) sowie für einige nicht dargestellte Messpunkte ist deutlich festzustellen, dass es zu Beginn der Belüftung einen stärkeren Rückgang der Ammoniumkonzentrationen gibt und dieser nach etwa 250 Tagen zum Erliegen kommt. Danach stagnieren die Werte. Auch in den Randbereichen ist die Wirkung der Belüftung signifikant, Abbildung 7.8c, d und f. Nur die schwach mit Sauerstoff versorgten MP11 und 12 (Abbildung 7.8e) zeigen kaum eine Reduzierung.

Ein positiver Einfluss der Peroxidbehandlung auf den Ammoniumabbau ist nicht festzustellen, Abbildung 7.8c und d. Eher kommt es zu einem leichten Wiederanstieg der Ammoniumgehalte für diese Messpunkte. Hervorgerufen werden kann dieser durch die in diesem Bereich verstärkt stattfindenden biologischen Abbauprozesse, die zur Bildung von Ammonium führen.

Der Abbau von Ammonium im Porenwasser ist aufgrund seiner Fischtoxizität ein vor allem aus gewässerökologischer Sicht sehr wichtiger Aspekt. Wie für den Anstieg des Sauerstoffgehaltes ist aber auch hier festzustellen, dass das mögliche Abbaupotenzial, welches durch einige Messpunkte, z.B. MP4-2 und 5-2 mit über 60% Abbau, aufgezeigt wird, nicht komplett ausgeschöpft werden kann. Ein Grund hierfür ist sicherlich die nicht optimal ausgeschöpfte Versorgung mit Sauerstoff im gesamten Sedimentkomplex, die den Abbau an vielen Stellen limitiert.

Gelingt es, subaquatische Sedimente ausreichend und gleichmäßig, mit Sauerstoff zu versorgen, so wird es möglich sein, das Gefährdungspotenzial durch Ammonium nachhaltig zu verringern. Ein Ziel muss es also sein, die Belüftungstechniken weiter zu optimieren um eine

gleichmäßige und vor allem ausreichende Versorgung zu garantieren. Dennoch ist mit einem langen Zeitraum für die entgültige Sanierung zu rechnen, und auch die Neubildung von Ammonium kann den positiven Effekt minimieren.

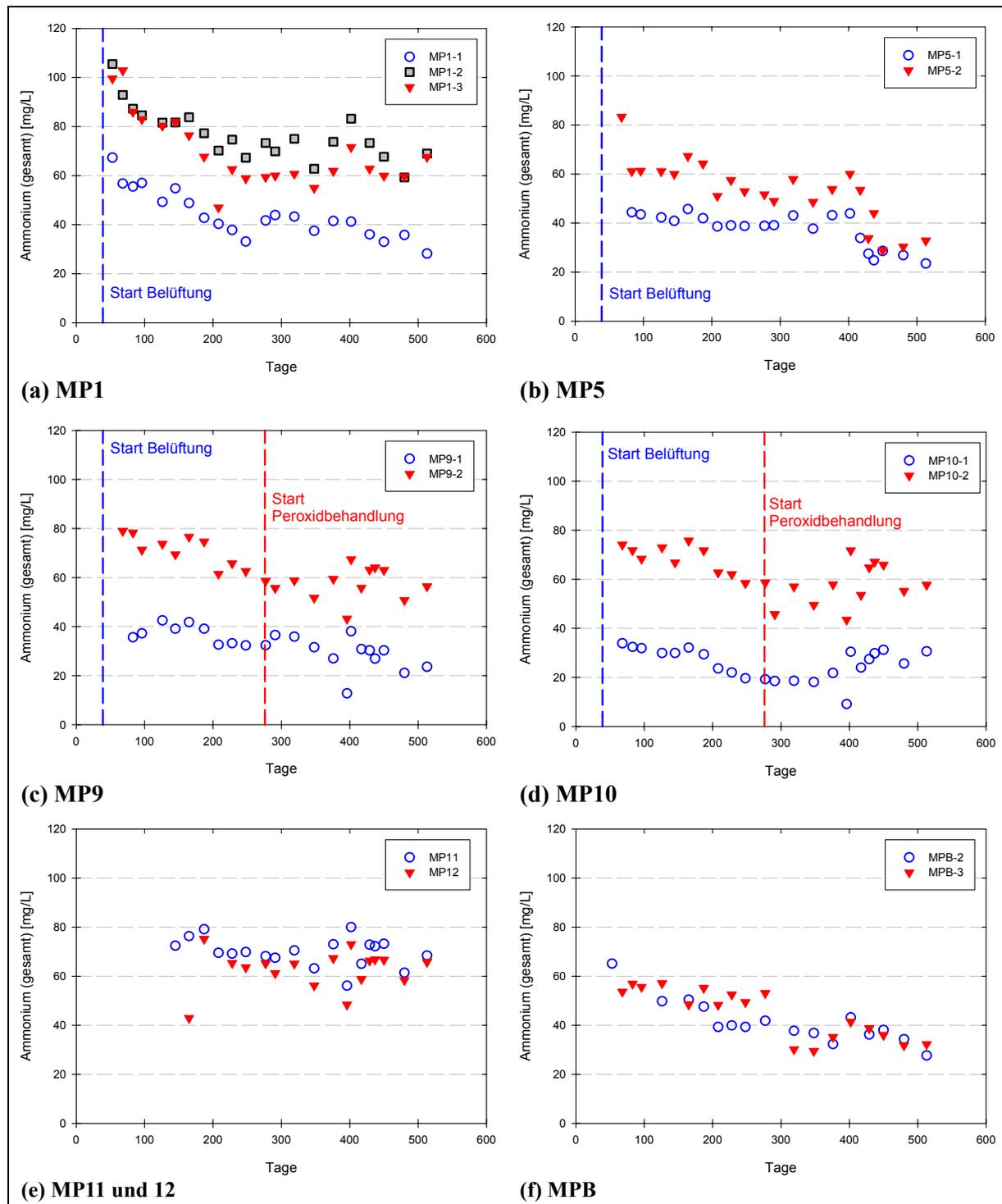


Abbildung 7.8: Ammonium-Verlauf an ausgewählten Monitoringpegeln aller Behandlungsbereiche über den gesamten Monitoringzeitraum

7.2.7 Sulfat

Aus den Laborversuchen ging hervor, dass der Parameter Sulfat ein wichtiger Indikator für durch Wasserstoffperoxid hervorgerufene Oxidationsprozesse ist. Es wurde festgestellt, dass sich der Sulfatgehalt in den Eluatn der Suspensionsversuche mit steigender Peroxidzugabe erhöht. Die Untersuchung der Schwermetallbindungsformen zeigte ebenfalls, dass überwiegend sulfidisch gebundene Schwermetalle durch Wasserstoffperoxid mobilisiert werden und dadurch Sulfat freigesetzt wird. Andererseits konnte aber auch eine Diskrepanz zwischen Schwermetallmobilisierung und Sulfatfreisetzung festgestellt werden.

In natürlichen Porenwässern sind die Sulfatgehalte aufgrund der reduzierenden Verhältnisse sehr gering. Für das Monitoring bedeutet dies, dass eine Erhöhung des Sulfatgehaltes im Porenwasser auf eine Oxidation von sulfidischen Phasen und eventuell sogar auf eine Schwermetallmobilisierung hinweisen kann. Dies kann unter Umständen durch die Sauerstoffbehandlung, vor allem aber durch die Anwendung von Wasserstoffperoxid bewirkt werden.

In Abbildung 7.9e und f sind deutlich die niedrigen Sulfatgehalte für die Pegel in den Randbereichen zu erkennen, welche sich auch während der gesamten Behandlungsphase nicht verändern. Ebenso wird deutlich, dass das Oxidationspotenzial der Belüftung nicht ausreicht, um Sulfid in Sulfat zu überführen (Abbildung 7.9a). Insgesamt zeigen 17 aller 24 ausgewerteten Monitoringpunkte (einschließlich MP9-2 im Peroxidbereich) keine Erhöhung des Sulfatgehaltes. Einzig MP1-1 zeigte gegen Ende der Behandlung eine leicht steigende Tendenz (Abbildung 7.9a). Wie diese zustande kommt, lässt sich anhand der vorhandenen Daten nicht klären.

Eindeutig identifizieren lassen sich aber alle Messpegel, welche unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid stehen. Wie bereits aus den Messungen der bisher vorgestellten Parameter hervorgeht ist MP9-1 der einzige Monitoringpunkt, an dem Wasserstoffperoxid zweifelsfrei nachgewiesen werden kann. Für den Parameter Sulfat ist der Einfluss von Wasserstoffperoxid signifikant, Abbildung 7.9c. Nach Beginn der Behandlung steigen die Konzentrationen von einem Ausgangsniveau von ca. 1 mg/L sehr stark an und erreichen Sulfatkonzentrationen von 300 bis 400 mg/L. Ähnliche Beobachtungen sind auch für MP8 und MP10 zu machen, abgesehen davon, dass für beide Pegel geringere Sulfatkonzentrationen bis maximal 200 mg/L nachgewiesen wurden. Bei MP10 setzt der Peroxideinfluss zusätzlich später ein als bei MP8 und 9 (Abbildung 7.9d). Eine genaue Auflistung aller Messwerte im Monitoringzeitraum ist Tabelle B.14 im Anhang zu entnehmen.

Überraschenderweise konnte im Zuge der Oxidationsmittelzugabe nach geraumer Zeit eine starke Erhöhung von Sulfat in MP5, welcher weit außerhalb des Peroxidbereiches liegt (Abbildung 4.7 und 4.11), beobachtet werden, Abbildung 7.9b. Aufgrund der sehr hohen Sulfatkonzentrationen, welche sonst nur im Peroxidbereich erreicht werden, kann diese Erhöhung zweifelsfrei auf Wasserstoffperoxid zurückgeführt werden. Dadurch erklärt sich auch der in Kapitel 7.2.1 beschriebene Sprung im Sauerstoffniveau von MP5-1 in der Endphase der Behandlung. Dieser kann nun auf den Einfluss von Wasserstoffperoxid zurückgeführt werden.

Die in situ Bildung von Sulfat ist ein weiterer Hinweis auf die Bildung von reaktiven Spezies bei dem Abbau von Wasserstoffperoxid. Wie effektiv die Bildung reaktiver Spezies ist, kann aber bisher nicht abgeschätzt werden.

Durch die Messung von Sulfat ist es also möglich, die Verteilung des Wasserstoffperoxids im Sedimentkörper genauer abzuschätzen, als dies durch die anderen Parameter der Fall war. Wesentlich mehr Pegel im Peroxidbehandlungsareal als bisher vermutet, werden von Wasserstoffperoxid beeinflusst. Die Druckzugabe erreicht, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß, fast alle Pegel im Peroxidbehandlungsbereich, womit zumindest die Oxidationsmittelversorgung in den Bereichen innerhalb des vorher abgesteckten Areals stattfindet. An dieser Stelle muss aller-

dings angemerkt werden, dass die Injektionspegel bewusst nahe an die Messpegel gesetzt wurden. So wurde nie eine größere Distanz als 0,5 m zwischen die Messpegel und die Injektionsstellen gelegt (Abbildung 4.11). Deshalb ist der Einflussbereich nicht räumlich verteilt, sondern eher lokal verteilt einzuschätzen.

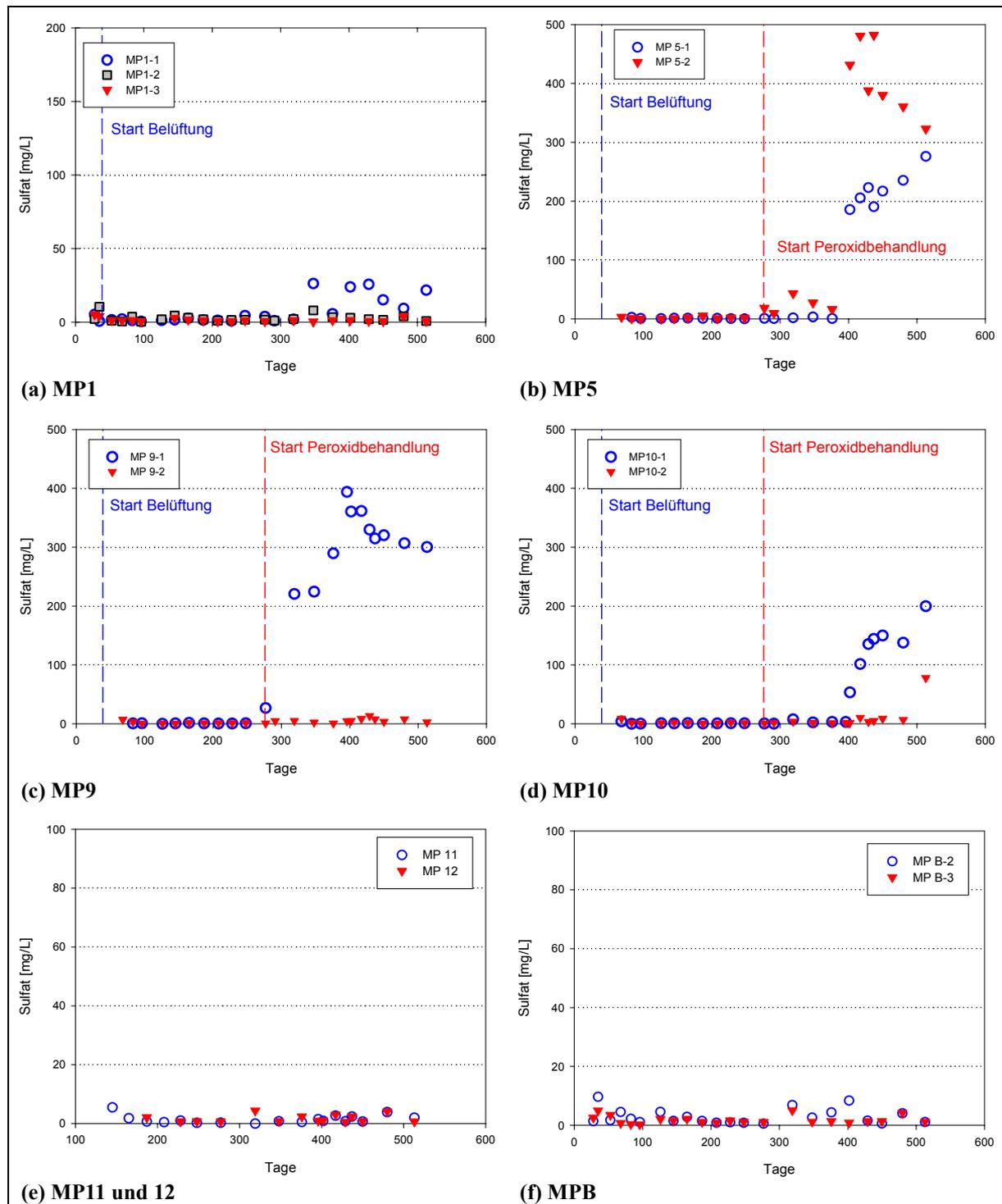


Abbildung 7.9: Sulfat-Verlauf an ausgewählten Monitoringpegeln aller Behandlungsbereiche über den gesamten Monitoringzeitraum (zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen!)

Da aber MP5 von der Behandlung erreicht wird, muss es für die Verteilung von Wasserstoffperoxid besondere Mechanismen geben. Eine weiträumige Verteilung des Oxidationsmittels durch Diffusionsprozesse konnte bereits in den Technikumsversuchen ausgeschlossen werden. Einige Sedimentbereiche, z. B. in der Nähe von MP9-1, werden sehr gut versorgt, andere Bereiche, z. B. um MP9-2, wiederum gar nicht erreicht, obwohl sie räumlich gesehen nur wenige cm auseinander liegen. Zudem konnten direkt nach der Zugabe stets aufsteigende Gasblasen an der Wasseroberfläche beobachtet werden. Diese können durch die Umsetzung des Wasserstoffperoxids zu Sauerstoff entstehen.

Aus diesen Erkenntnissen für den Einflussbereich der Peroxidinjektion ergibt sich die folgende modellhafte Vorstellung.

Das Wasserstoffperoxid wird an verschiedenen Punkten im Sediment über die Injektionspegel eingegeben. Dort sollte es sich im Idealfall über den gesamten Radius des Injektionspegels von 360° verteilen. Aufgrund von Widerständen im Sedimentkörper kommt es aber nur zu einer Verteilung in eine oder mehrere bevorzugte Richtungen am Eingabepunkt. In diesen Richtungen bilden sich dann durch die Injektion der Flüssigkeit und die Gasentwicklung während der Abreaktion des Wasserstoffperoxids Taschen, in denen das Wasserstoffperoxid verweilt und bevorzugt an der Sedimentoberfläche der Taschen abreagiert. Der Abbau des Großteils des Wasserstoffperoxids geschieht dabei in einem sehr kurzen Zeitraum (wenige Minuten), da das Verhältnis von Sediment zu Oxidationsmittel sehr groß ist. Dies konnte in den Laborversuchen gezeigt werden.

Liegen die Reaktionstaschen im direkten Einflussbereich eines Messpegels, so können dort die von der Reaktion hervorgerufenen Prozesse direkt nachgewiesen werden. Aufgrund des anliegenden Drucks während der Injektionsintervalle wandern diese Taschen erst lateral und aufgrund von Gasentwicklung anschließend im Sedimentkörper nach oben, bis das Gas aus dem Sedimentkörper austritt. Aufgrund des hydrostatischen Drucks, welcher durch das überstehende Wasser ausgeübt wird, und des über den Injektionsstellen liegenden Sedimentkörpers, kommt es dabei nahezu zu keinem Austritt von Oxidationsmittel (Flüssigkeit) in den Wasserkörper. Dies konnte durch die Messungen im Hafenwasser bestätigt werden. Das Oxidationsmittel verweilt folglich in den Taschen und reagiert dort ab.

So ist zu erklären, dass auch Stunden nach der Oxidationsmittelzugabe noch erhöhte Sauerstoffkonzentrationen nachgewiesen werden konnten. Mit fortschreitender periodischer Zugabe entwickeln sich bevorzugte Bahnen, an denen diese Reaktionstaschen wandern. Dies könnte erklären, warum an einigen Pegeln das Wasserstoffperoxid erst nach einer gewissen Behandlungsdauer nachgewiesen werden konnte (MP5 und 10). Außerdem wäre diese Vorstellung eine Erklärung dafür, warum in dem fast 5 m vom Peroxidbehandlungsareal entfernt liegenden MP5 Peroxid nachgewiesen werden konnte und in den nur 2 bis 3 m entfernt liegenden MP7, 11 und 12 nicht. MP5 könnte an einer bevorzugten Reaktionsbahn liegen und so nach ca. 100 Behandlungstagen erreicht werden. Ebenso könnte es sich mit MP9-1 und MP9-2 verhalten.

7.2.8 Chlorid

Für den Parameter Chlorid wurden eindeutige Beobachtungen gemacht. In allen nicht im Peroxidbehandlungsbereich liegenden Messpunkten (einschließlich MP9-2) wurden konstante Chloridwerte über den ganzen Monitoringzeitraum gemessen, Abbildung 7.10a und b.

Die Wasserstoffperoxidbehandlung allerdings zeigt einen überraschenden Einfluss auf die Chloridkonzentrationen im Porenwasser. Abgesehen von dem sehr weit entfernt vom eigentlichen Behandlungsareal liegenden MP5 zeigen MP 8, MP9-1 und MP10 den in Abbildung 7.10b

deutlich erkennbaren Trend. Mit Beginn der Wasserstoffperoxidbehandlung sinken die Chloridgehalte im Porenwasser stark ab.

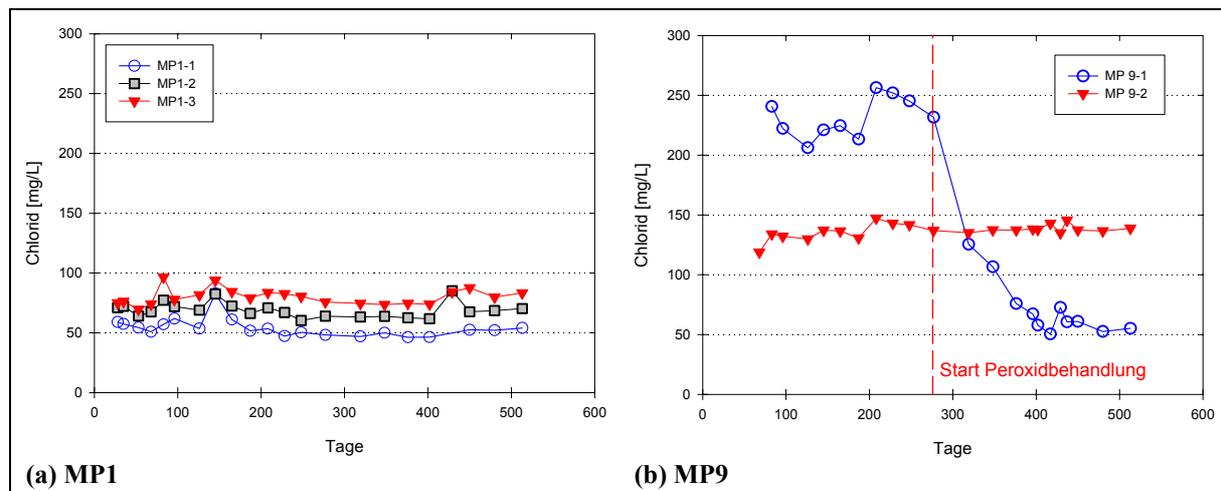


Abbildung 7.10: Chlorid-Verlauf in (a) MP1 und (b) 9 über den gesamten Monitoringzeitraum

Für MP10 ist diese Tendenz wieder mit einer leichten Verzögerung zu beobachten. Von einem Ausgangsniveau zwischen 150 und 240 mg/L (siehe Tabelle 7.1) fallen die Konzentrationen auf 50 bis 100 mg/L. Die stärkste Reduzierung zeigt sich bei dem am stärksten von Wasserstoffperoxid beeinflussten Messpunkt MP9-1. Gegen Ende der Behandlung scheint sich wieder ein konstantes Wertenniveau einzustellen.

Über eine Erklärung für diesen Vorgang kann nur spekuliert werden. Eine Ausfällung von schwerlöslichen Silberchlorid kann aufgrund der vorhandenen Datenbasis (kein Silber vorhanden) ausgeschlossen werden. Denkbar wäre eine Ausfällung von Bleichlorid bei einer Bleimobilisierung. Diese konnte aber während der Feldstudie nicht nachgewiesen und auch nicht eingehender untersucht werden.

7.2.9 Nitrit, Nitrat und Carbonat

Die weiteren Anionen des Monitoringprogramms zeigen keine klar erkennbaren Trends. In Tabelle 7.1 sind die Tendenzen und Mittelwerte für Nitrat und Carbonat zusammengefasst.

Nitrit konnte in fast allen Messpunkten immer wieder sporadisch nachgewiesen werden. Die Werte schwankten dabei sehr stark (von nicht nachweisbar bis zu 10 mg/L), was auf biologische Prozesse als Ursache hinweist. Tendenzen konnten nicht nachgewiesen werden.

Für Nitrat stellt sich ein sehr heterogenes Bild dar. Einige Messpegel, vor allem im Belüftungsbereich, zeigen starke Schwankungen, andere indessen konstante Werte. Im Randbereich sind die Werte insgesamt konstant. Im Peroxidbereich konnte gegen Ende der Monitoringphase, nach vorher konstant niedrigen Werten, ein leichter Anstieg in einigen Pegeln festgestellt werden. Dieser Anstieg konnte aber nicht eindeutig auf Wasserstoffperoxid zurückgeführt werden, da zum Beispiel der eindeutig peroxidbeeinflusste Pegel MP9-1 keinen und der nicht beeinflusste Pegel MP9-2 einen Anstieg zeigt. Auch in einigen Belüftungspegeln ist gegen Ende ein Anstieg der Werte zu verzeichnen gewesen. Auch hier lässt sich kein kausaler Zusammenhang erkennen. Denkbar sind auch hier verstärkte mikrobiologische Prozesse im Bereich der Belüftung, die mit zunehmender Dauer der Behandlung zur Bildung von Nitrat führen.

Die Carbonatkonzentration bleibt im gesamten Monitoringzeitraum für alle Messpegel konstant.

7.2.10 Metallionen

Schwermetalle

Die Elemente Arsen, Blei, Chrom, Cobalt, Cadmium und Zinn konnten zu keiner Zeit im Porenwasser nachgewiesen werden. Anders sieht dies für die Elemente Kupfer, Nickel und Zink aus. Wie schon in den Laborversuchen belegt wurde, gehören diese zu den bevorzugt aus dem Frankfurter Hafensediment mobilisierten Schwermetallen.

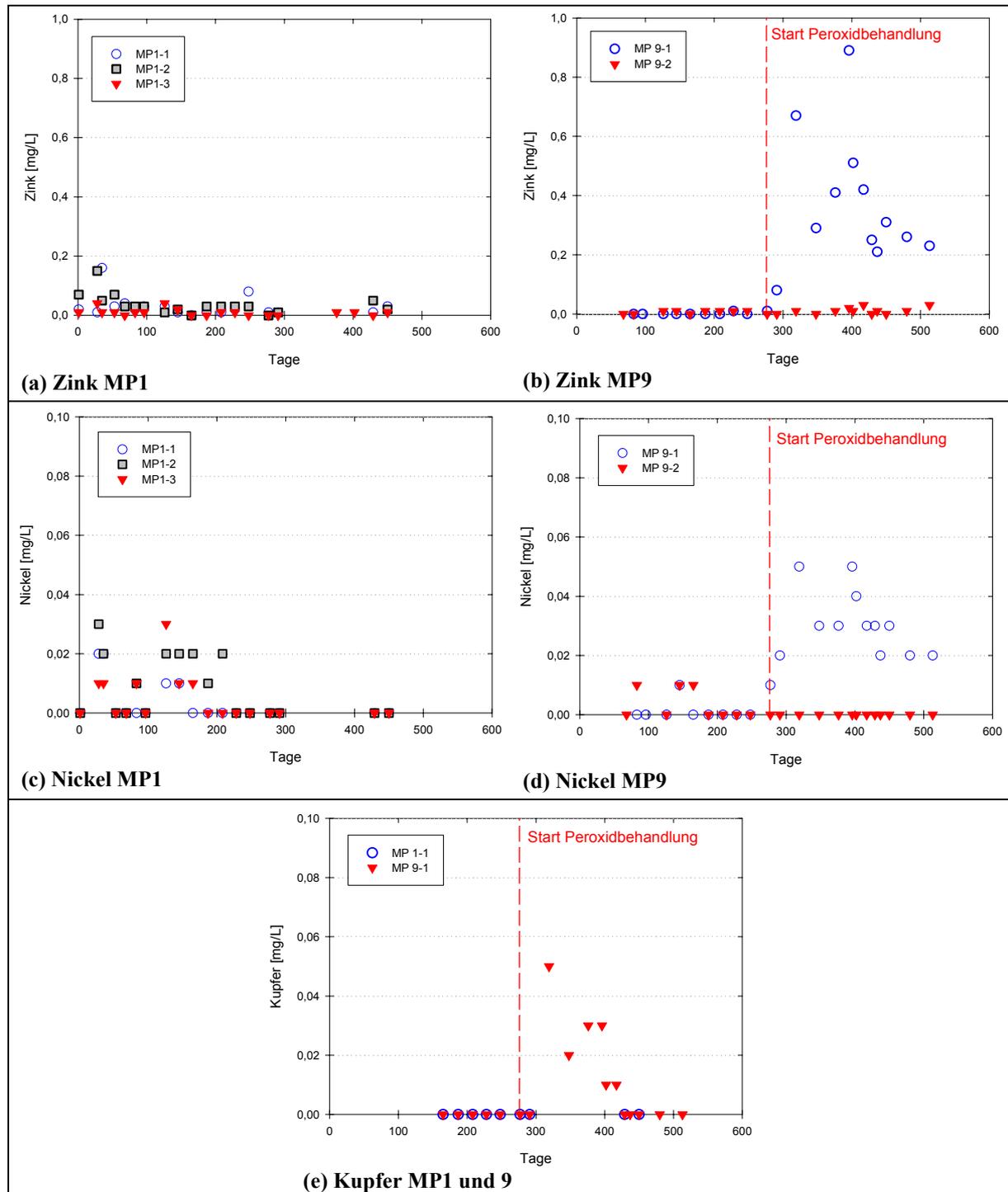


Abbildung 7.11: Nachweis von (a-b) Zink, (c-d) Nickel und (e) Kupfer in MP1 und 9 über den gesamten Monitoringzeitraum

Abbildung 7.11 zeigt die durch die in situ Behandlung hervorgerufenen Mobilisierungsprozesse für diese Elemente (Tabelle B.14 Anhang).

Zink wird, wie in den Laborversuchen, stark mobilisiert. Während in den belüfteten Bereichen und den Randbereichen die Werte für Zink meist um oder unter 0,01 mg/L liegen und nur sporadisch höhere Werte bis zu 0,2 mg/L gemessen werden konnten (z.B. MP1, Abbildung 7.11a), war im Peroxidbereich eine Mobilisierung vor allem bei MP9-1 deutlich nachweisbar (Abbildung 7.11b). Hier steigen wie Zinkwerte bis knapp unter 1 mg/L. In MP10 war keine Mobilisierung feststellbar. Für MP5 und 8 war im Anschluss an die Peroxidzufuhr bis zu 0,1 mg/L Zink messbar, nachdem zuvor praktisch kein Zink nachgewiesen wurde.

Betrachtet man den Parameter Nickel, so ist ähnliches festzustellen, Abbildung 7.11c und d. Am Beispiel von MP1 kann der zeitweilige Nachweis von Nickel in den Belüftungs- und Randbereichen abgelesen werden. Die Werte bewegen sich in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich ($< 0,03$ mg/L), überwiegend wurde kein Nickel nachgewiesen. Die Messpunkte im Peroxidbereich zeigen ebenso keine Mobilisierung. Einzig der am stärksten von der Behandlung betroffene Pegel MP9-1 zeigt eine Erhöhung der Nickelwerte in Folge der Behandlung (Abbildung 7.11d). Die Nickelkonzentration steigt bis auf 0,05 mg/L, nachdem vorher kein Nickel nachweisbar war. Diese Konzentration liegt nur wenig über der in den anderen Pegeln sporadisch nachgewiesenen Mengen.

Ein vergleichbares Bild ergibt sich für Kupfer. Außer für MP9-1 ist in keinem der Messpunkte Kupfer im Zeitraum des Monitorings nachzuweisen. Aber auch Kupfer wird, wie Abbildung 7.11e verdeutlicht, durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid ins Porenwasser mobilisiert. Dabei sind nach kurzer Zeit Kupferkonzentrationen von 0,05 mg/L zu messen. Diese sinken im Anschluss wieder ab, so dass der Kupfergehalt gegen Ende der Behandlungsphase wieder Null erreicht.

Im Vergleich zu den in den Laborversuchen mobilisierten Mengen an Schwermetallen ist für die Feldstudie festzustellen, dass durch die in situ Behandlung deutlich geringere Schwermetallkonzentrationen ins Porenwasser freigesetzt werden. Dies ist sicherlich auf die aus diesem Grund sehr vorsichtig gewählte periodische Zugabeweise von einer nur 1%igen Wasserstoffperoxidlösung zurückzuführen. Dadurch konnte garantiert werden, dass keine toxischen Mengen an Schwermetallen ins Porenwasser oder gar ins Hafenwasser freigesetzt wurden. Somit konnte eine Bedingung für die Anwendbarkeit einer in situ Oxidationsmittelzugabe erfüllt werden. Ob aber die Peroxidkonzentration ausreichend war, um den Abbau von organischen Schadstoffen zu unterstützen, muss sich bei der Auswertung der Sedimentmessdaten zeigen.

Die Gefahr, welche trotzdem von der durch die Behandlung hervorgerufene Schwermetallmobilisierung ausgeht, wird deutlich, wenn man einige Grenzwerte betrachtet und diese mit den mobilisierten Schwermetallgehalten vergleicht.

So liegt der Grenzwert der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG für Zink bei 1 mg/L. Selbst durch den Einsatz der gering konzentrierten Wasserstoffperoxidlösung wurden im Porenwasser von MP9-1 Zinkwerte von fast 1 mg/L erreicht. Zwar konnten im Hafenwasser keine erhöhten Zinkkonzentrationen festgestellt werden, doch kann dies bei dem Einsatz einer größeren Oxidationsmittelmenge oder stärker konzentrierteren Lösungen nicht ausgeschlossen werden. Deshalb muss in diesem Fall dringend davon abgeraten werden, höher konzentrierte Lösungen und kürzere Zugabeintervalle einzusetzen, um nicht mehr Zink zu mobilisieren und unnötig ökologische Gefahren zu verursachen.

Gleiches gilt für Kupfer und Nickel. Bei Kupfer liegt der Richtwert der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG bei 0,04 mg/L, dieser wird in MP9-1 sogar überschritten. Für Nickel existiert keine Regelung in der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG. Zieht man deshalb die TRINKWASSERVERORDNUNG als Richtlinie zu Rate, so stellt man fest, dass der Grenzwert für Nickel von 0,02 mg/L nach Beginn der Peroxidbehandlung fast durchgehend überschritten wird.

Die Gefahren der Schwermetallmobilisierung konnten also durch die Wahl der Zugabeweise gering gehalten werden, jedoch nicht ausgeschlossen werden. Betrachtet man nun die existierenden ISCO-Anwendungen und würde versuchen, diese großflächig auf ein subaquatisches Sediment zu übertragen, so muss das in diesem Feldversuch gemessene Mobilisierungspotenzial für diesen Fall um ein Vielfaches höher eingeschätzt werden. Daraus würde sich ergeben, dass sich die Gefahr einer Schwermetallmobilisierung ins Hafengewasser ebenfalls um ein Vielfaches erhöht. Aus ökologischer Sicht ist deshalb von einer in situ Behandlung von subaquatischen Sedimenten primär mit Wasserstoffperoxid, sollten diese schwermetallbelastet sein, abzuraten. Aber auch für die ISCO-Anwendung in Böden bedeutet dies, dass eigentlich vorab die Schwermetallbelastungen geprüft werden müssen.

7.2.11 Eisen und Mangan

Die Bedeutung von Eisen und Mangan für die in situ Behandlung liegt vor allem in der Bereitstellung von gelösten Katalysatoren für den Abbau von Wasserstoffperoxid. Deshalb ist es interessant die Wechselwirkungen dieser Parameter mit der Peroxidbehandlung zu beurteilen.

Sowohl Eisen als auch Mangan konnten im Porenwasser nachgewiesen werden. Die Eisenmesswerte waren sehr starken Schwankungen unterworfen. Wie in Abbildung 7.12 a und b erkennbar, konnten teilweise sehr hohe Eisenkonzentrationen bis zu 25 mg/L aber auch sehr geringe Werte nahe Null in einem Messpunkt festgestellt werden. Diese Schwankungen waren, in unterschiedlichen Größenordnungen, für alle Messpunkte charakteristisch. Sie hängen mit der besseren Löslichkeit von zweiwertigem Eisen unter reduzierenden Bedingungen zusammen. Unter oxidierenden Bedingungen wird Fe(II) schnell zu Fe(III) oxidiert, und es fallen amorphe Eisenhydroxide aus. Deshalb ergeben sich durch wechselnde in situ Bedingungen große Schwankungen.

Zusätzlich kann die Ausfällung von Fe(III)-hydroxiden unter den oxidischen Bedingungen während der Probenahme trotz immer gleicher Behandlung der Proben einen Einfluss auf die Werte haben.

MP9-1 zeigt im direkten Anschluss an den Start der Peroxidbehandlung einen deutlichen Rückgang der Eisenkonzentration, welcher durch die Ausfällung von Fe(III)-hydroxiden zu begründen wäre. Nach einer Weile steigen die Werte allerdings wieder an. Der Wiederanstieg könnte durch die Umkehrung des Redoxmilieus vom oxidischen Zustand zurück zu einem reduzierenden Zustand begründet werden. Die Redoxwerte in MP9 sind ein Indiz hierfür (Abbildung 7.4b).

Diese Beobachtung konnte in den anderen peroxidbeeinflussten Pegeln aber nicht bestätigt werden. Vergleicht man die Redoxpotenzialmessungen aller Pegel mit den Eisengehalten in der Lösung, so lassen sich teilweise Übereinstimmungen feststellen. Daraus lässt sich folgern, dass die Eisengehalte im Porenwasser vom vorherrschenden Milieu abhängen, welches von der Behandlung mitbestimmt wird.

Die Manganwerte, siehe auch Tabelle B.15 (Anhang), sind für die überwiegende Anzahl der Messpunkte konstant und bewegen sich um eine Konzentration von durchschnittlich 1,1 mg/L ($\pm 0,6$ mg/L), Abbildung 7.12c bis f. Einzige Ausnahmen sind hierbei MP1-1, 9-1 und 10-1 deren Mittelwert bei ca. 2 mg/L liegt (Abbildung 7.12c, d und e). In Folge der Peroxidbehandlung ist ein Anstieg der Mangankonzentration im Porenwasser zu messen. Dies ist bei MP9-1 nur schwach, dafür bei MP10-1 deutlich zu beobachten (Abbildung 7.12d und e). Die Mobilisierung von Mangan steht in Einklang mit den Beobachtungen aus den Laborversuchen. Auch hier wurde Mangan aus der sulfidisch/organisch gebundenen und aus der austauschbaren Phase freigesetzt.

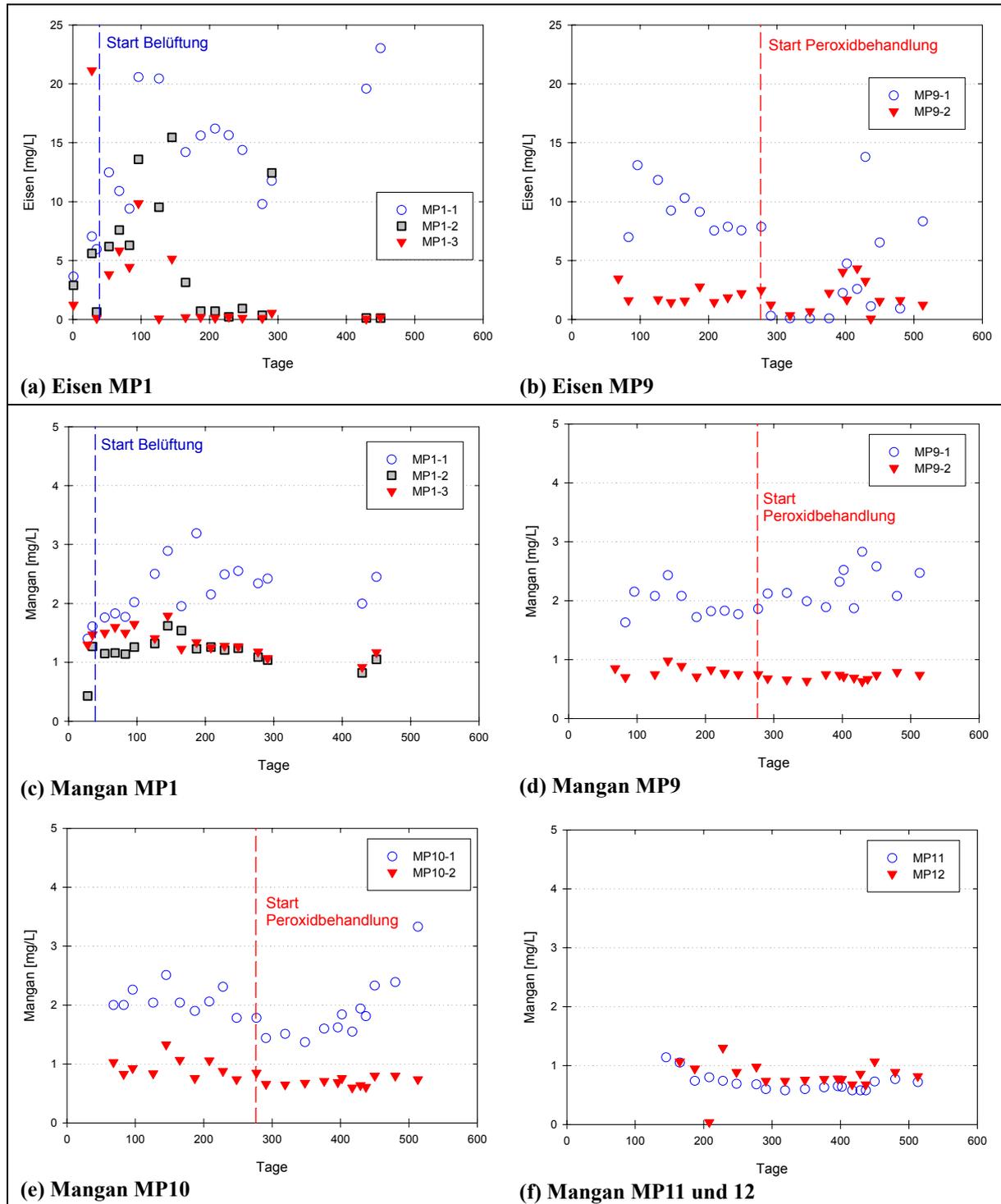


Abbildung 7.12: Verlauf der (a-b) Eisen und (c-f) Mangankonzentrationen in MP1 und 9, sowie MP10 bis 12 für Mangan über den gesamten Monitoringzeitraum

Für den Abbau von Wasserstoffperoxid bedeuten diese Beobachtungen, dass sowohl Mangan, welches konstant in Lösung vorhanden ist und durch die Peroxidbehandlung sogar mobilisiert wird, als auch Eisen, welches zwar Schwankungen unterworfen ist, aber nie aus dem Porenwasser verschwindet, als Katalysatoren zur Verfügung stehen. Da Eisen unter diesen Milieubedingungen vorwiegend als Fe(II) gelöst ist, findet auch eine Umsetzung von Wasserstoffperoxid zu

Hydroxylradikalen und anderen reaktiven Spezies, wie sie schon durch die Beobachtungen bei den Parametern AOX und Sulfat vermutet werden konnte, statt. Dies ist vorteilhaft für den Schadstoffabbau im Sediment.

7.2.12 Andere Kationen

Die letzten bezüglich ihres Gehaltes im Porenwasser zu besprechenden Parameter sind die Alkali und Erdalkalimetalle Mg, Ca, K und Na. Während für Mg, Ca und K kein Einfluss während der gesamten Behandlungsphase nachgewiesen werden konnte und die Werte zum größten Teil konstant waren, tritt für Natrium ein ähnliches Phänomen wie für Chlorid auf. Mit Beginn der Peroxidbehandlung nehmen die Natriumwerte in den beeinflussten Pegeln MP8, MP9-1 und MP10-1 ab (Abbildung 7.13). Eine Erklärung warum diese beiden gut löslichen Komponenten (Natrium und Chlorid) diese Tendenzen zeigen, wurde nicht gefunden.

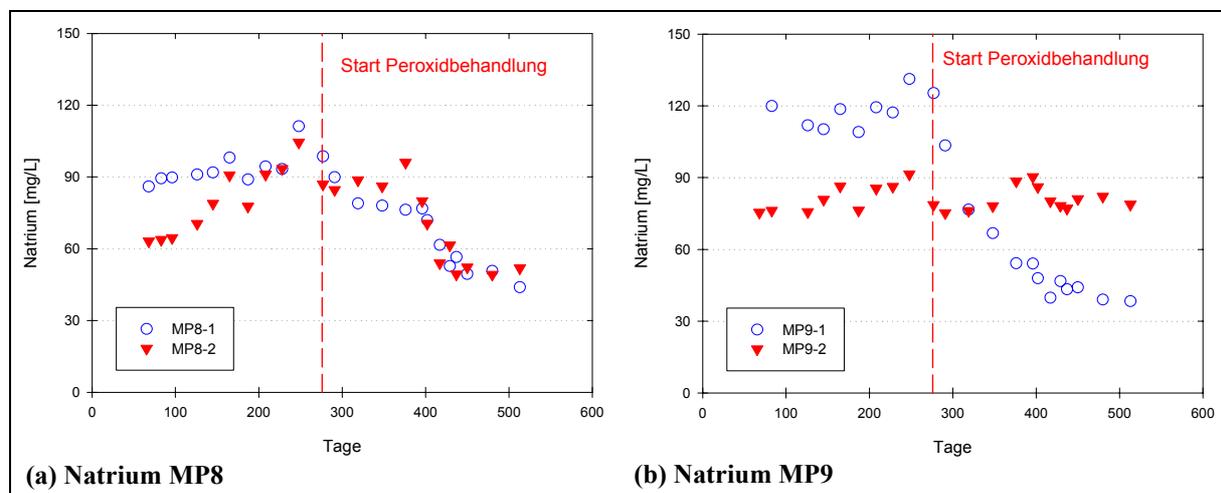


Abbildung 7.13: Verlauf der Natriumkonzentration in MP8 und 9 über den gesamten Monitoringzeitraum

7.2.13 MKW

Mineralölkohlenwasserstoffe konnten im Porenwasser in den Versuchsmonitoringpegeln VMP nachgewiesen werden. Ihre Konzentration bewegte sich in einem Bereich von 0,2 mg/L (Nachweisgrenze) bis 0,6 mg/L. Eine Veränderung der Werte bedingt durch die Behandlungen konnte nicht festgestellt werden.

7.2.14 Zusammenfassung der im Porenwasser beobachteten Trends

Folgende grundsätzliche Tendenzen konnten im Porenwasser während des Monitoring der Feldstudie nachgewiesen werden.

(A) Für die Belüftung:

1. Erhöhung der Sauerstoffwerte im Porenwasser um 2 - 3 mg/L im Kernbereich der Belüftung (Einflussradius ca. 3 m)

2. Erhöhung der Sauerstoffwerte im Porenwasser um 1 - 2 mg/L im Randbereich der Belüftung (Einflussradius ca. 7 m)
3. Reduzierung des Ammoniumgehaltes im Porenwasser durch die Belüftung um bis zu 60%
4. Keine nachhaltige Veränderung anderer Parameter durch den Einfluss der Belüftung

(B) Für die Wasserstoffperoxidbehandlung:

1. Starke Erhöhung des Sauerstoffgehaltes und Redoxpotenzials durch Wasserstoffperoxid
2. Schwache Absenkung des pH-Wertes im Porenwasser
3. Mobilisierungs- und Abbauprozesse von DOC
4. Reduzierung des AOX-Gehaltes
5. Mobilisierung von Sulfat und Schwermetallen (Zink, Kupfer und Nickel)
6. Reduzierung der Chlorid- und Natriumkonzentrationen

Tabelle 7.1 stellt abschließend noch einmal alle wichtigen Tendenzen für alle Monitoringpunkte im Versuchsareal der Feldstudie zusammen.

Tabelle 7.1: Tendenzen, Mittelwerte und Abbau der wichtigsten im Porenwasser untersuchten Parameter

Belüftung	O ₂	Redox	pH	pH-Mw	DOC	DOC-Mw	AOX	AOX-Mw	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺ max	NH ₄ ⁺ min	Abbau %	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ MW *	Cl ⁻	Cl ⁻ Mw *	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻ Mw	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻ Mw	
MP1-1	+	A+/E-	0	6,6	22	0	93	0	67	28	58,2	0	10	54	25	1135					
MP1-2	+	A+/E-	0	6,9	37	0	215	0	106	69	34,9	0	6	68	17	1456					
MP1-3	+	A+/E-	0	6,9	54	0	235	0	100	68	32,0	0	6	79	3	1619					
MP2-1	0	A+/E-	0	6,6	23	0	123	0	62	37	40,3	0	8	53	23	1159					
MP2-2	+	A+/E-	0	6,9	33	0	198	0	94	56	40,4	0	7	64	19	1459					
MP2-3	0+	A+/E-	0	7,0	33	0	202	0	78	42	40,4	0	11	75	17	1532					
MP3-1									nicht verwertbar												
MP3-2	+	A+/E-	0	6,9	40	0	197	0	107	60	43,9	0	6	66	24	1422					
MP3-3									nicht verwertbar												
MP4-1	+	A+/E-	0	6,9	50	0	219	0	64	64	0,0	0	7	58	5	1103					
MP4-2	+	A+/E-	0	7,0	35	0	171	0	99	37	62,6	0	3	49	19	1065					
MP5-1	0+	A-/E+	0	6,9	44	0	139	0	44	24	45,5	0/P+	1	0	51	0	825				
MP5-2	P+	A-/E+	0	7,1	46	0	264	0	83	33	60,2	0/P+	4	0	58	0	14	0	865		
MP6-1	+	-	0	6,9	40	0	220	0	83	63	24,1	0	6	62	7	1280					
MP6-2									nicht verwertbar												
MP7-1	+	-	0	7,0	36	0	185	0	66	56	15,2	0	3	66	6	1040					
MP7-2	+	A-/E+	0	7,0	56	0	263	0	50	49	2,0	0	2	65	2	906					
Peroxid (Randbereich)																					
MP8-1	0+	+	Po-	7,0	28	0/P+	221	0	58	36	37,9	0/P+	5	189	10	939					
MP8-2	0+	-	Po-	6,8	30	0/P+	217	0	74	43	41,9	0/P+	3	151	5	1031					
MP9-1	P+	P+	P-	6,9	24	P-	144	0	35	21	40,0	0/P+	3	231	2	895					
MP9-2	+	A+/E-	0	7,0	46	0	281	0	79	56	29,1	0	4	135	8	1192					
MP10-1	0+	A+/E-	0	7,0	20	0/P+	178	0	34	26	23,5	0/P+	1	239	2	934					
MP10-2	+	A+/E-	0	7,0	39	0	247	0	74	58	21,6	0/P+	2	145	6	1183					
ohne Einfluss (Randbereich)																					
MP11	0+	A+/E-	0	7,0	52	0	261	0	72	68	5,6	0	1	64	1	1214					
MP12	0+	A+/E-	0	7,0	54	0	222	0	75	68	9,3	0	11	61	3	1221					
MPB-1									nicht verwertbar												
MPB-2	0+	-	0	7,0	37	0	186	0	65	28	56,9	0	7	67	4	1157					
MPB-3	+	+	0	7,2	46	0	207	0	54	32	40,7	0	6	72	12	1178					

* fett markiert - Mittelwerte ohne peroxidbeeinflusste Proben
Mw Mittelwerte
+ positiver Trend, ansteigende Werte (Redox positive Werte)
- kein Trend, konstante Werte
- negativer Trend, sinkende Werte (Redox negative Werte)
0+ leicht positiver Trend, leicht steigende Werte
+o anfangs positiver Trend kommt zum Erliegen
o- leicht negativer Trend, leicht sinkende Werte
o/E+ anfangs kein Trend, am Ende positiver Trend
↕ stark schwankende Werte

A+/E- anfangs positiver Trend, am Ende negativer Trend
A-/E+ anfangs negativer Trend, am Ende positiver Trend
P+ durch Peroxid hervorgerufener positiver Trend
P- durch Peroxid hervorgerufener negativer Trend
Po- durch Peroxid hervorgerufener positiver Trend
o/P+ anfangs kein Trend, dann durch Peroxid hervorgerufener positiver Trend
o/P- anfangs kein Trend, dann durch Peroxid hervorgerufener negativer Trend
o/P↕ anfangs kein Trend, dann durch Peroxid hervorgerufener positiver Trend
↕↕ stark schwankende Werte

7.3 Sediment

Das Porenwassermonitoring hat gezeigt, dass eine räumliche in situ Belüftung von subquatischen Sedimenten möglich ist. Für eine erfolgreiche in situ Sanierung der organischen Schadstoffe ist allerdings die autochthon vorhandene Biozönose von einschneidender Bedeutung. Aus den Labor- und Technikumsversuchen geht hervor, dass im aeroben Milieu der Abbau von PAK möglich ist. Für die MKW gab es widersprüchliche Ergebnisse (Abbau nur im Technikumsversuch). Die AOX-Werte und auch der Gesamtkohlenstoffgehalt werden nicht signifikant von aeroben Verhältnissen beeinflusst.

Die Wasserstoffperoxidbehandlung bewirkte im Labor vor allem für den Parameter AOX, aber auch für die PAK eine Reduzierung der Schadstoffgehalte. Für eine deutliche Reduzierung waren allerdings sehr große Mengen an Wasserstoffperoxid nötig ($\gg 100$ g/kg). Aufgrund der im Hinblick auf den Erhalt der Gewässerqualität gewählten Zugabeweise der Wasserstoffperoxidbehandlung wurden insgesamt 2760 L 1%ige Oxidationsmittellösung zugegeben. Umgerechnet auf die Sedimentmenge im 18 m² großen Behandlungsareal (25 t feucht, ca. 40% TS) bedeutet dies eine, im Vergleich zu den Laborversuchen, verschwindend geringe Zugabemenge von ca. 3 g/kg.

Da es, wie die Porenwassermessungen zeigen, zu keiner homogenen Verteilung des Oxidationsmittels kommt, dürfte die Zugabemenge im erreichte Sedimentbereich etwas höher liegen, aber kaum (geschätzte) 20 g/kg überschreiten (Annahme aus den Technikumsversuchen: $\approx 15\%$ des Sedimentkörpers werden von Wasserstoffperoxid erreicht). Bei diesen Zugaben war in den Laborversuchen kein signifikanter Effekt durch Wasserstoffperoxid messbar. Es scheint also schon vorab unwahrscheinlich, Auswirkungen der Wasserstoffperoxidbehandlung nachweisen zu können.

Insbesondere für den TOC-Gehalt sind keine Veränderungen durch beide Behandlungen zu erwarten (siehe Laborversuche). Der TOC soll deshalb dazu verwendet werden, die Reproduzierbarkeit der Probenahme der Sedimentproben zu überprüfen. Große Differenzen im TOC-Gehalt weisen folglich nicht auf eine Behandlung, sondern auf nicht identische Probenahmestellen hin.

Sensorik

Die zu Beginn entnommenen Sedimentproben waren teilweise durch einen stark fauligen sowie mineralöhlhaltigen Geruch gekennzeichnet. Demgegenüber war der faulige Geruch bei den Proben der Endprobenahme schwächer. Auch der MKW-Geruch nahm in seiner Intensität im Laufe der Behandlungsperiode im Sediment ab.

Sogar die Effekte der Peroxidbehandlung konnten in den Sedimentkernen visuell beobachtet werden. In Abbildung 7.14 sind Bilder eines Sedimentkernes aus dem Peroxidareal (SRK19 E) nach Ende der Behandlung abgebildet. Auf dem Sedimentkern sind deutlich hellere Spuren zu erkennen, welche nur von Wasserstoffperoxid hervorgerufen werden können. Im gesamten Belüftungsbereich waren solche Spuren nicht zu beobachten. Die hellbraune Farbe entspricht der Farbe, die das Sediment auch in den Technikumsversuchen nach der Wasserstoffperoxidbehandlung erhalten hat. Weiter konnten Anzeichen gefunden werden, welche die Theorie der Taschen und Bahnenbildung während der Abreaktion von Wasserstoffperoxid unterstützen. Im Sedimentkern von SRK19 E konnte eine etwa zwei bis drei cm große Tasche im Bereich der Basismudde gefunden werden, siehe Abbildung 7.14. Die innere Oberfläche dieser Tasche zeigte ebenfalls eine deutliche Bleichung des Sedimentes. Zusätzlich konnte, im Vergleich zu den vor der Behandlung entnommenen Proben, eine Vielzahl kleiner Gänge und Blasen im konsolidierten Bereich der Sedimentkerne festgestellt werden. Die Entstehung dieser ist womöglich sowohl auf die Belüftung, als auch auf die Gasentwicklung bei der Peroxidzugabe zurückzuführen. Auch diese Beobachtung unterstützt die Vermutung, dass der Transport des Wasserstoff-

peroxids und wohl auch des Sauerstoffs entlang von bevorzugten Bahnen abläuft. Der pH- Wert des Sedimentes war identisch mit den im Porenwasser gemessenen pH-Werten.

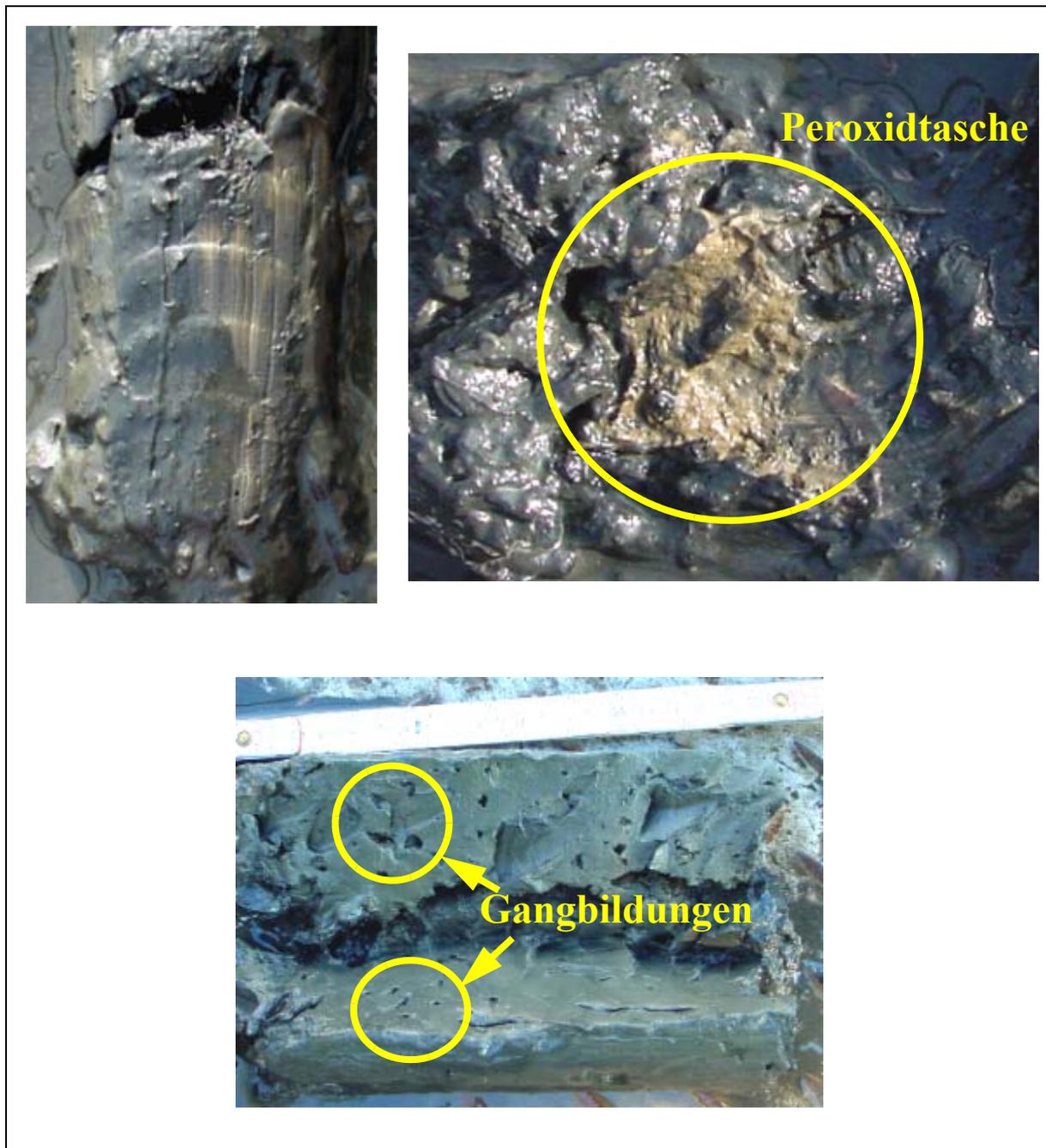


Abbildung 7.14: Beobachtungen am Sedimentkern SRK19 E im Peroxidbehandlungsfeld nach Ende der Behandlungsphase

Die Verteilung der Behandlungsfelder, wie sie vorab geschätzt wurde, muss aufgrund der Messungen im Porenwasser neu überdacht werden. Deshalb ergibt sich für die Beurteilung der Sedimentdaten ein verändertes Bild zu den vor Beginn der Behandlung getroffenen Annahmen. So kann das Versuchsareal, wie in Kapitel 4 geschehen, nicht mehr klar in einzelne Behandlungsfelder unterteilt werden. In Abbildung 7.15 ist deshalb nochmals das gesamte Versuchsareal mit dem Belüftungskernbereich, dem Randbereich und dem Peroxidbereich, wie er sich aus dem Porenwassermonitoring ergab, dargestellt. Die Übergänge zwischen den eingezeichneten

Bereichen sind dabei als fließend zu betrachten. Für den Peroxidbereich konnte eine Ausweitung in Richtung MP5 nachgewiesen werden. Solche bevorzugte Bahnen kann es auch in andere Richtungen geben. Andererseits kann das Peroxidfeld sowohl in vertikaler, als auch horizontaler Richtung kleiner als angenommen sein. Für diesen Bereich gibt es relative große Unklarheiten. Die Einflussbereiche der Belüftung konnten ebenfalls nur abgeschätzt werden, jedoch unterstützen die gesammelten Werte die dargestellten Einflussbereiche gut.

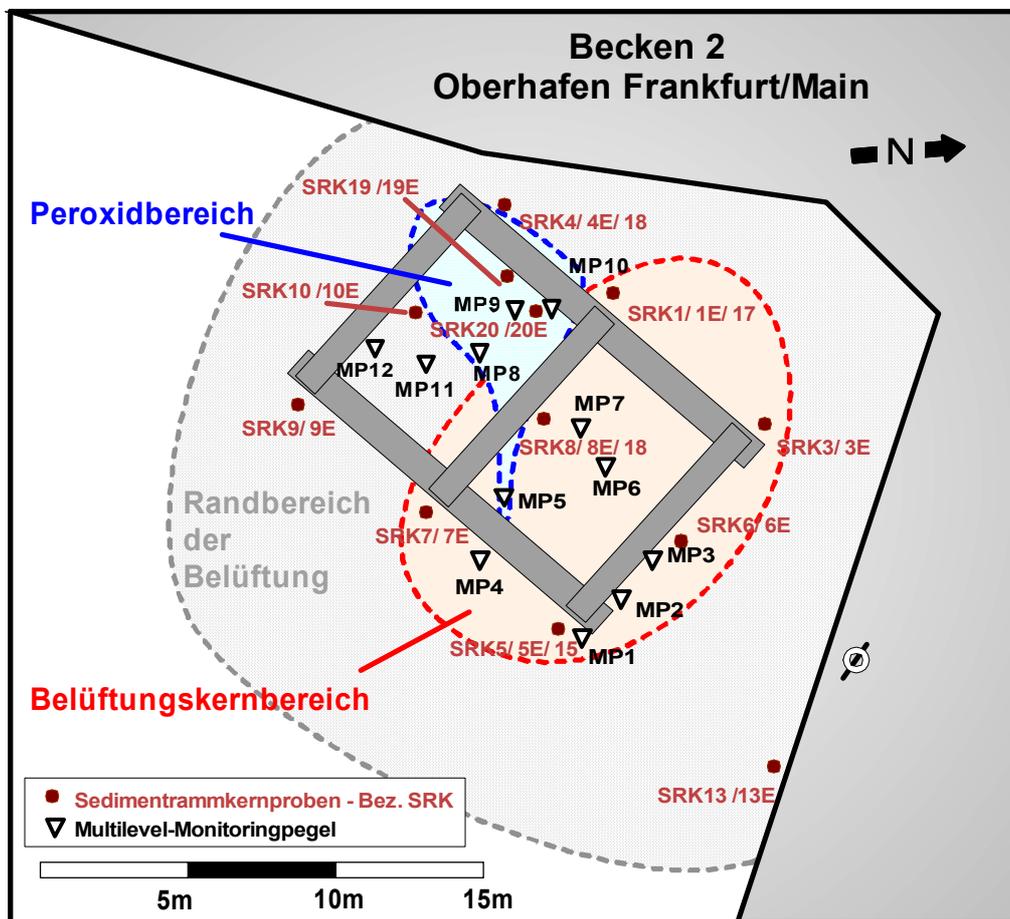


Abbildung 7.15: Einflussbereiche der Behandlungsarten bezüglich der einzelnen Multilevel-Monitoringpegel und Sedimentprobenahmestellen

7.3.1 TOC

Für die Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Probenahmestellen über den TOC-Gehalt wurde eine Toleranzspanne von 6 g/kg festgelegt. Proben mit einer Differenz über 6 g/kg wurden nicht mehr als reproduzierbare Proben definiert. Tabelle 7.2 fasst alle gemessenen TOC-Werte der für das Monitoring entnommenen Sedimentproben zusammen. Aus diesen Werten werden die Schwierigkeiten deutlich, die bei der Probenahme von subaquatischen Sedimenten bezüglich der Identität der entnommenen Proben trotz gleicher Probenahmestellen entstehen können. Insbesondere in den oberen Sedimentschichten der entnommenen Proben machte es sich bemerkbar, dass es durch Turbulenzen und Eintrag von Detritus zur Verlagerung von Sedimentmaterial bzw. zur Anhäufung von Material kommen kann. Aufgrund dieser Tatsache mussten bei drei Sedimentkernen (SRK1, 6 und 9) die obersten Sedimentschichten aus der Betrachtung

herausgenommen werden. Für SRK4, 5 und 10 musste aufgrund der TOC-Datenbasis sogar die Reproduzierbarkeit einzelner Sedimentkerne in Frage gestellt werden.

Tabelle 7.2: TOC-Gehalte der Sedimenttrammkernproben (SRK) des Sedimentmonitorings

TOC-Gehalt [g/kg]	Ausgangsbeprobung	Zwischenbeprobung	Endbeprobung
Probe	Juni 2002 - SRK	April 2003 (6 Monate Belüftung)	Oktober 2004 - SRK E (12 Monate Belüftung)
SRK1-1 / SRK1-1E	42,9	(SRK17-1) 33,2	58,2
SRK1-2 / SRK1-2E	33,7	(SRK17-2) 29,4	33,1
SRK3-1 / SRK3-1E	39,8		46,1
SRK3-2 / SRK3-2E	35,2		30,0
SRK4-1 / SRK4-1E	40,1	(SRK18-1) 42,6	62,7
SRK4-2 / SRK4-2E	34,6	(SRK18-2) 29,7	50,4
SRK4-3 / SRK4-3E	41,0	-	-
SRK5-1 / SRK5-1E	49,1	(SRK15-1) 31,7	28,8
SRK5-2 / SRK5-2E	32,4	(SRK15-2) 31,1	28,3
SRK5-3 / SRK5-3E	40,1	(SRK15-3) 33,4	27,1
SRK5-4 / SRK5-4E	84,2	(SRK15-4) 41,5	45,0
SRK6-1 / SRK6-1E	35,4		45,0
SRK6-2 / SRK6-2E	32,0		35,9
SRK6-3 / SRK6-3E	34,0		28,6
SRK7-1 / SRK7-1E	30,8		35,2
SRK7-2 / SRK7-2E	47,8		50,9
SRK7-3 / SRK7-3E	33,6		-
SRK8-1 / SRK8-1E	40,3	(SRK16-1) 44,4	41,9
SRK8-2 / SRK8-2E	31,7	(SRK16-2) 31,4	27,6
SRK8-3 / SRK8-3E	36,7	-	30,3
SRK9-1 / SRK9-1E	32,2		40,3
SRK9-2 / SRK9-2E	31,2		30,0
SRK9-3 / SRK9-3E	-		33,1
SRK10-1 / SRK10-1E	35,5		72,8
SRK10-2 / SRK10-2E	36,4		26,0
SRK13-1 / SRK13-1E	54,6		-
SRK13-2 / SRK13-2E	34,2		-
SRK13-3 / SRK13-3E	26,9		35,4
SRK13-4 / SRK13-4E	33,0		35,3
SRK13-5 / SRK13-5E	45,2		44,3
SRK13-6 / SRK13-6E	52,4		42,9
SRK19-1 / SRK19-1E	60,9		58,9
SRK19-2 / SRK19-2E	27,5		33,7
SRK19-3 / SRK19-3E	32,9		34,5
SRK20-1 / SRK20-1E	50,1		56,7
SRK20-2 / SRK20-2E	25,2		28,5
SRK20-3 / SRK20-3E	32,2		34,7

(Grau unterlegt sind die fraglichen bzw. nicht verwendbaren SRK. Diese sind teilweise aus der Betrachtung herausgenommen)

Bei SRK5 zeigt die erste von drei Probenahmen eine starke Abweichung von den anderen beiden Probenahmen. Bei SRK4 war es die Endbeprobung. SRK10 und 10E sind nicht vergleichbar und werden deshalb ganz verworfen. Während SRK6-1 und 9-1 ebenfalls komplett aus allen Betrachtungen herausgenommen werden, sollen bei SRK1, 4 und 5 die abweichenden Proben unter Berücksichtigung der hier erläuterten Tatsachen teilweise trotzdem mit in die Betrachtung einbezogen werden.

Die TOC-Gehalte von SRK13 und SRK13 E zeigen ebenfalls teils deutliche Unterschiede. Sowohl für SRK5 als auch für SRK13 wird die Interpretation der Daten durch Baggermaßnahmen im Hafenbecken während der Versuchsphase erschwert. Diese führten dazu, dass für beide Kernproben Verluste im Vergleich zu der Ausgangsbeprobung festgestellt wurden. SRK13 soll aufgrund seiner Funktion als am weitesten vom Behandlungsareal entfernter Probenahmepunkt soweit wie möglich in die Betrachtung mit aufgenommen werden. Bei SRK5 zeigen die Zwischen- und Endbeprobungen, welche nach den Baggermaßnahmen entnommen wurden, eine sehr gute Übereinstimmung. Die Ausgangsbeprobung weicht von diesen ab und wird nur teilweise mit berücksichtigt.

Durch die Baggermaßnahmen wurden außerdem starke Turbulenzen verursacht, diese führten zur Bildung einer 5 bis 10 cm dicken Auflageschicht auf einigen der entnommenen Kernproben bei der Endbeprobung. Diese Schicht war deutlich von der bei der Ausgangsbeprobung gefundene Auflagemudde zu unterscheiden und wurde deshalb nicht berücksichtigt.

7.3.2 AOX

Bei der Betrachtung der organischen Schadstoffe in den Sedimentproben sollen der Kernbereich und der Randbereich der Belüftung getrennt interpretiert betrachtet werden. Außerdem findet der Peroxidbereich in den Proben SRK19 und 20 eine besondere Berücksichtigung. Alle weiteren Proben, welche ebenfalls unter (nicht bestätigtem) Peroxideinfluss stehen könnten, sind in den Wertetabellen (den Abbildungen beigefügt) farbig unterlegt. Werte in Klammern deuten an, dass diese Probe unter Vorbehalt berücksichtigt ist (aufgrund des TOC-Gehaltes eigentlich verworfen). Durchgestrichene Werte wurden nicht berücksichtigt.

Das Bild, welches sich durch die gemessenen Sedimentdaten für den Parameter AOX ergibt, ist sehr uneinheitlich und lässt keine Rückschlüsse auf wirkliche Trends zu (Abbildung 7.16 und 7.17). Teilweise sind die Werte der Endbeprobung höher, teilweise niedriger als die der Ausgangsbeprobung. Dies trifft sowohl auf den Rand-, als auch auf den Kernbereich der Belüftung zu. Die Differenzen liegen teilweise innerhalb der Messwertschwankungen der analytischen Bestimmung (± 20 mg/kg). Liegen sie darüber, muss die Ursache eher in der Probenahme und dem daraus resultierenden Unterschied zwischen den Proben gesucht werden, als in der Analytik oder in durch die Behandlung hervorgerufenen Abbauprozessen.

Da aus den Laborversuchen keine Reduzierung der AOX-Gehalte durch die in situ Belüftung zu erwarten war, bestätigen diese Ergebnisse gewissermaßen diese Erkenntnis. Untermauert wird dieser Rückschluss bei der Betrachtung der aufgrund ihrer TOC-Werte sehr gut reproduzierten Doppelbeprobung von SRK19 und 20 (Tabelle 7.2). Zwischen beiden Probenahmen lagen vier Monate kombinierte Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Belüftung. Die Spuren der Peroxidbehandlung waren, wie eingangs beschrieben, bei beiden Proben visuell deutlich zu erkennen. Selbst diese Proben zeigen aber, abgesehen von SRK19-1E, keine Reduzierung der AOX-Gehalte (Abbildung 7.17). Es ist deshalb davon auszugehen, dass weder die Belüftung, noch die Peroxidbehandlung in situ zu einer Reduzierung dieser Schadstoffgruppe führt.

Einzig die deutliche Reduzierung der AOX-Gehalte bei SRK8 entspricht den gemessenen Ergebnissen aus den Laborversuchen und könnte so auf den Peroxideinfluss zurückgeführt werden. Betrachtet man die Lage von SRK8 wäre es möglich, dass dieser Sedimentkern in der bevorzugten Transportbahn für Wasserstoffperoxid zu MP5 liegt (Abbildung 7.15). Bleichspuren konnten an diesem Sedimentkern allerdings nicht festgestellt werden, so dass auch hier eine Reduzierung bedingt durch Wasserstoffperoxid eher unwahrscheinlich ist.

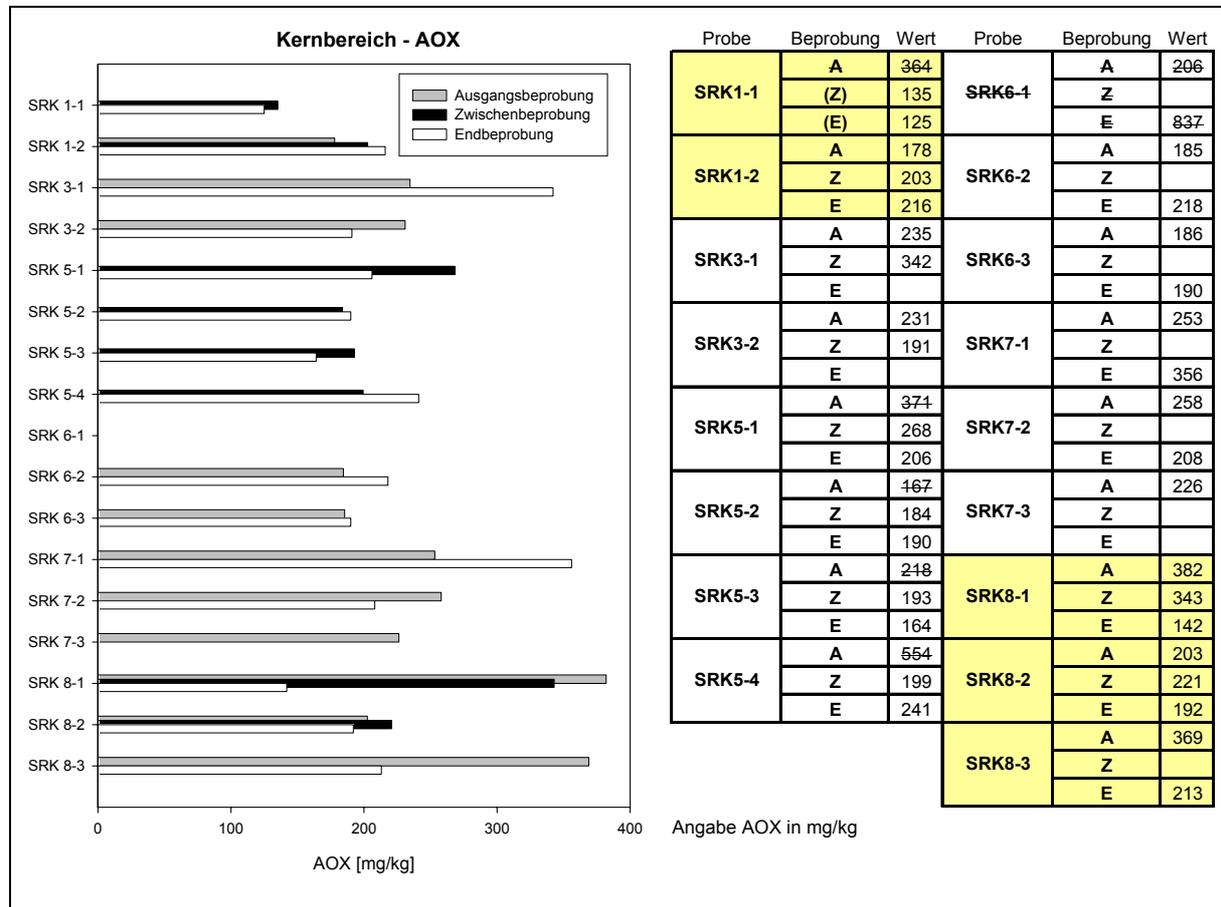


Abbildung 7.16: Sedimentmonitoringwerte für den Parameter AOX im Kernbereich der Belüftung

Bezüglich der Peroxidbehandlung konnte also das sicherlich vorhandene Potenzial diesen Schadstoff zu vermindern (siehe Laborversuche), aufgrund der geringen zugegebenen Oxidationsmittelmengen nicht gezeigt werden. Da die AOX die von Wasserstoffperoxid in allen Versuchen am stärksten abgebaute Schadstoffgruppe darstellen, ist davon auszugehen, dass diese Behandlung keine Effekte bei den anderen Schadstoffgruppen zeigt. Vielmehr können alle Veränderungen innerhalb der anderen Schadstoffgruppen auf die Belüftung zurückgeführt werden.

Bezüglich der Peroxidbehandlung lässt sich also abschließend sagen, dass eine Behandlung in organisch stark belasteten Feststoffen erst bei größeren Zugabemengen wirkungsvoll ist. Von der Zugabe größerer Mengen ist aber aufgrund der beschriebenen Gefährdung durch eine Schwermetallmobilisierung, sowie aus wirtschaftlichen Gründen abzuraten.

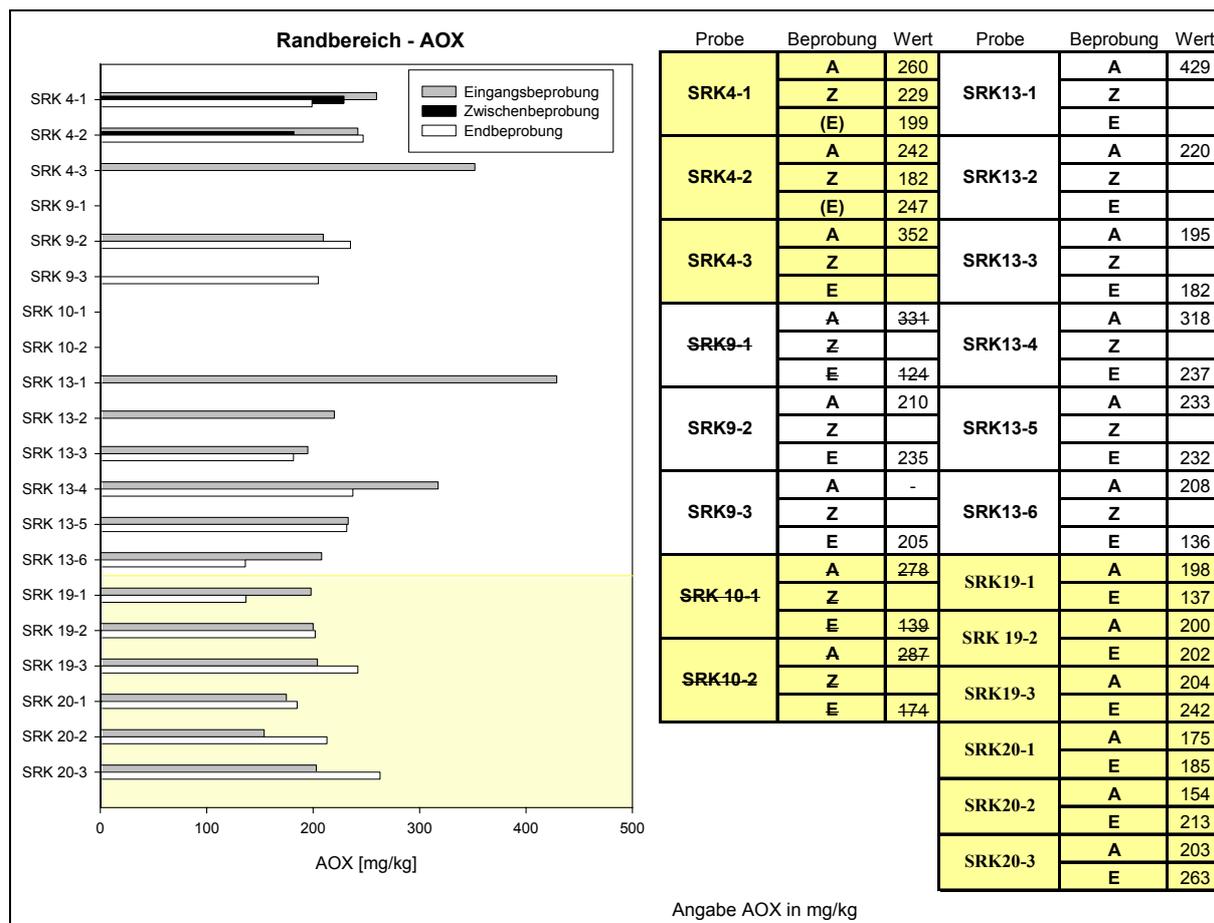


Abbildung 7.17: Sedimentmonitoringwerte für den Parameter AOX im Randbereich der Belüftung

7.3.3 MKW

Aufgrund der Erkenntnisse der Auswertung der bisherigen Parameter TOC und AOX ist es für die Betrachtung der Parameter MKW und PAK ausreichend, auf die Effekte der Belüftung einzugehen. Abbildung 7.18 und 7.19 stellt die gemessenen Werte für den Kern- und Randbereich der Belüftung für den Parameter MKW dar.

Obwohl sich auch hier ein insgesamt heterogenes Bild ergibt, sind sowohl im Kern- als auch im Randbereich deutliche Verringerungen der MKW-Konzentrationen feststellbar. Beinahe alle (13 von 15) Sedimentproben im Kernbereich deuten auf einen biologischen Abbau der MKW hin. Dabei sind unter Vorbehalt auch SRK1-1 und die Ausgangsbeprobungen von SRK5-1 bis 3 mit in die Abbildung 7.18 einbezogen worden. Betrachtet man nun den erzielten Abbau der verifizierten Proben SRK3, 6, 7, 8 und SRK15, 5E), so ergibt sich im Kernbereich eine Reduzierung um 23% (SRK8-1) bis 75% (SRK7-2) innerhalb von zwölf Monaten Belüftung. Dabei scheint SRK7-2 aber eine Ausnahmestellung einzunehmen, da der zweithöchste Abbau bei SRK6-3 nur noch 60% betrug.

Die abgebauten MKW-Mengen schwankten zwischen 330 (SRK8-1) bis 2500 mg/kg (SRK6-3) in diesem Zeitraum (30 - 200 mg/kg pro Monat). Bei SRK7-2 wurden sogar 7600 mg/kg abgebaut (630 mg/kg pro Monat).

Die offensichtlich großen Differenzen sind sicherlich auf die schon angesprochene ungleichmäßige Verteilung des zugeführten Sauerstoffs sowie der ungleichmäßigen Schadstoffverteilung

im Sedimentkomplex zurückzuführen. Auch bei der natürlichen Zusammensetzung der Mikrobiologie sind Unterschiede zu erwarten, welche die unterschiedliche Abbauleistung mit beeinflussen.

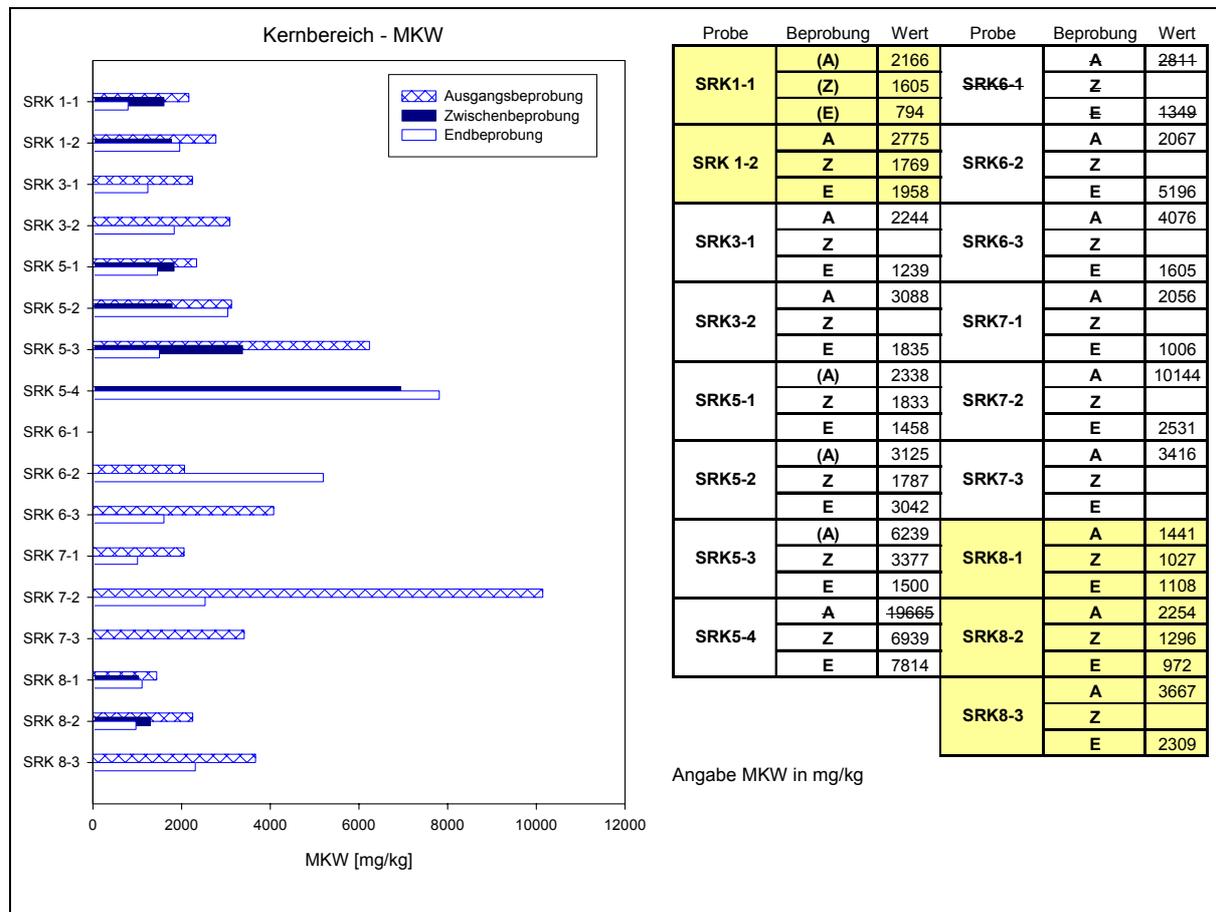


Abbildung 7.18: Sedimentmonitoringwerte für den Parameter MKW im Kernbereich der Belüftung

Auch im Randbereich der Belüftung ist die Reduzierung der MKW signifikant. Der Abbau bewegt sich hier zwischen 26% (SRK9-2, 600 mg/kg in zwölf Monaten) und 44% SRK4-1 (1100 mg/kg in sechs Monaten). Bei SRK13 erreicht der Abbau sogar Werte über 60%, doch ist bei einer fast 10 mal so großen Reduktion von über 10 000 mg/kg gegenüber den anderen SRK doch eher davon auszugehen, dass im Anschluss an die angesprochenen Baggermaßnahmen dieser Monitoringpunkt bei der Endbeprobung nicht mehr hundertprozentig getroffen wurde.

Bessere verwertbare Aufschlüsse liefern aber die zusätzlich entnommenen Proben SRK19 und 20. Auch hier schwanken die erzielten Ergebnisse für den Abbau, doch ist aufgrund der guten Identität der Proben (siehe TOC und AOX) davon auszugehen, dass diese das wirkliche Potenzial der Belüftung im Randbereich widerspiegeln. Der Abbau bewegte sich innerhalb der vier Monate zwischen beiden Probenahmen ebenfalls zwischen 10 und 60% bzw. 200 bis 1400 mg/kg (50 - 350 mg/kg pro Monat). Dabei bleibt festzuhalten, dass es im Bereich von SRK20 zu einem besseren Abbau kommt als bei SRK19.

Vergleicht man nun den Kernbereich mit dem Randbereich so sind Unterschiede in der Abbauleistung kaum feststellbar und es stellt sich die Frage ob der gemessene Abbau wirklich auf die Belüftung zurückzuführen ist, oder durch natürliche Prozesse (Natural Attenuation) zustande kommt, bzw. ob die Belüftung wirklich die natürlichen Abbauprozesse stimulieren konnte.

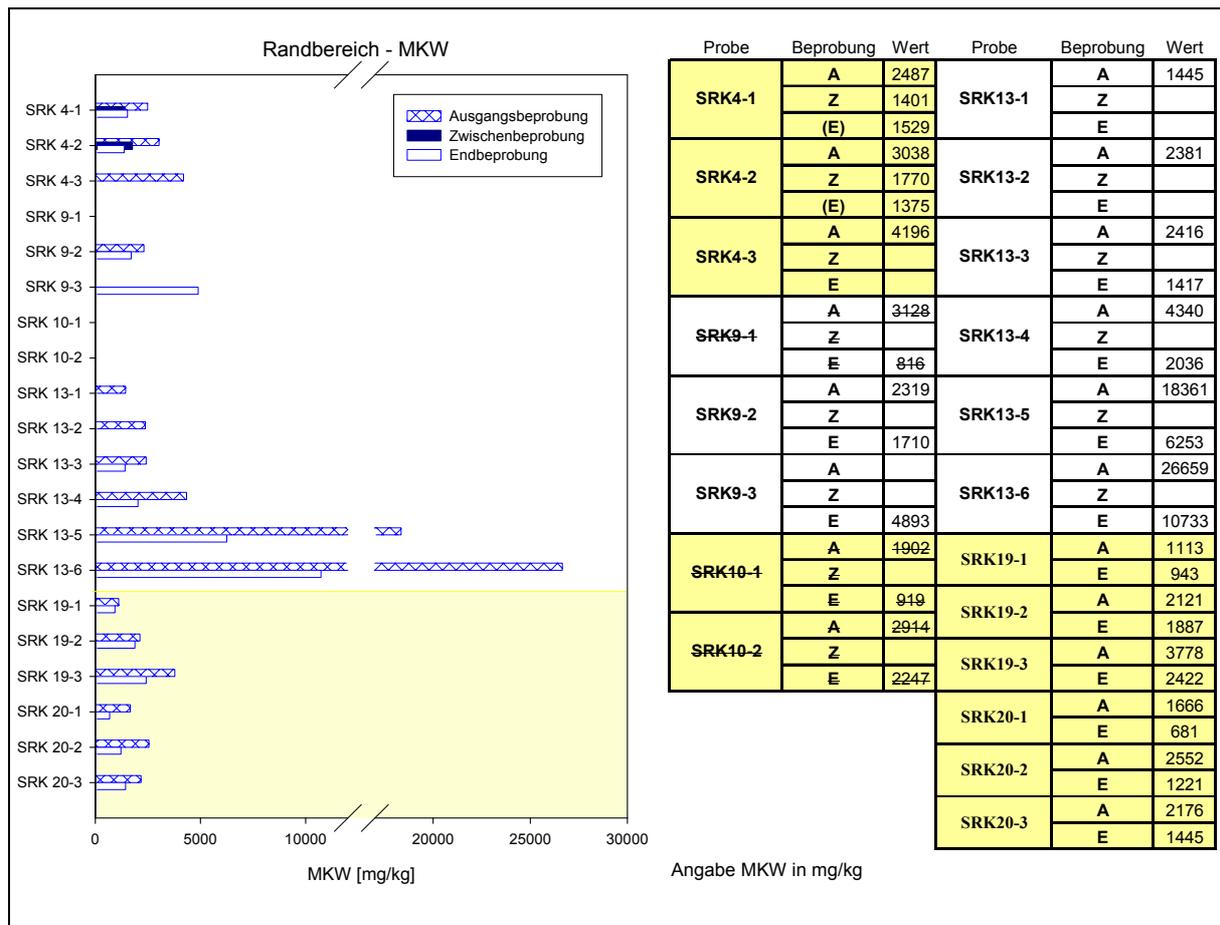


Abbildung 7.19: Sedimentmonitoringwerte für den Parameter MKW im Randbereich der Belüftung

Da der als Background angedachte SRK13 aus den geschilderten Gründen nicht herangezogen werden konnte, ist ein direkter Nachweis, der für eine Stimulierung des Abbaus sprechen würde, nicht möglich.

Ein wichtiges Indiz für die Stimulierung des Abbaus sind deshalb die Erkenntnisse, welche aus den Labor und Technikumsversuchen gewonnen werden konnten. Zwar konnte in den Laborversuchen kein aerober Abbau festgestellt werden, andererseits konnte aber auch gezeigt werden, dass kein MKW-Abbau unter anaeroben Verhältnissen über einen Zeitraum von neun Monaten stattfindet. Außerdem kommt hier, wie auch in den Technikumsversuchen, die Anwendung einer aktiven Belüftung im Gegensatz zu der passiven Sauerstoffzufuhr im Labor zum tragen. Dies spricht gegen einen alleine durch Natural Attenuation stattfindenden Abbau. Untermauert wird dies von den Technikumsversuchen. Auch hier konnte in den Bereichen ohne Belüftungseinfluss keine bzw. nur eine geringe Reduzierung der MKW-Werte gemessen werden, während durch die aktive Belüftung eine Abbauleistung von 30 mg/kg pro Monat erreicht wurde. Diese wiederum entspricht dem unteren Limit, der im Feldversuch gefundenen Werte. Auch die Erfahrungen welche mit Natural Attenuation im Vergleich zu Air Sparging Projekten in Böden gemacht wurden sprechen dafür, dass der erzielte Abbau nicht alleine auf das intrinsische Abbaupotenzial zurückzuführen ist, sondern, dass eine Stimulierung des Abbaus durch die Belüftung stattgefunden haben muss [THOMAS, 2004].

Der aerobe biologische Abbau lag also zwischen 30 und 630 mg/kg pro Monat (1 - 21 mg/kg pro Tag).

7.3.4 PAK

Die Stoffgruppe PAK schließt die Betrachtung der im Sedimentkomplex gesammelten Daten ab. Im Gegensatz zu den anderen betrachteten Parameter ergibt sich hier ein fast einheitliches Bild. Beinahe alle Sedimentprobenahmestellen zeigen eine Reduzierung der PAK-Werte von der Ausgangsbeprobung zur Endbeprobung (Abbildung 7.20 und 7.21).

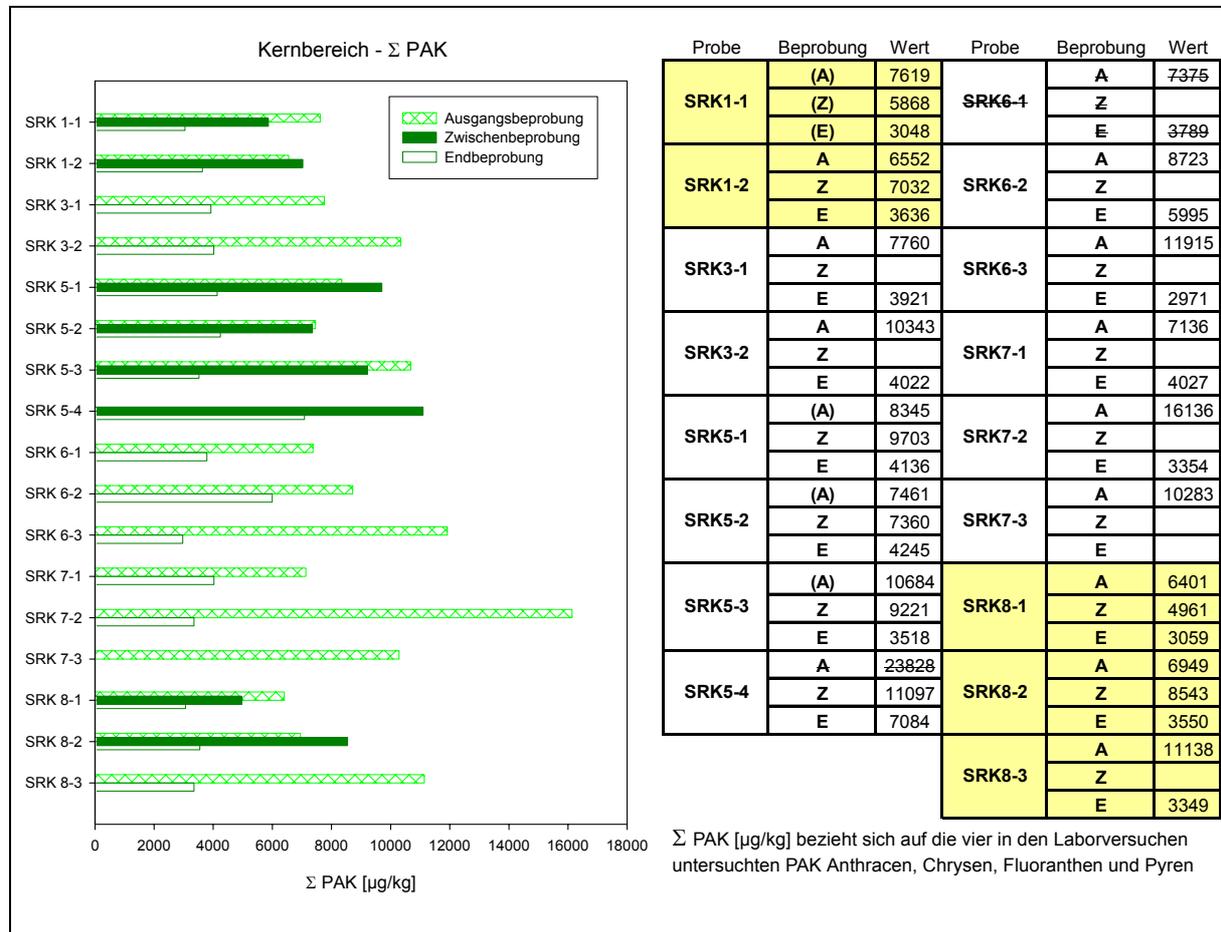


Abbildung 7.20: Sedimentmonitoringwerte für den Parameter PAK im Kernbereich der Belüftung

Zwischen dem Kern- und Randbereich sind für die PAK keine gravierenden Unterschiede zu erkennen. Im Kernbereich bewegt sich der Abbau zwischen 30 und 60% für das Gros aller Messpunkte. Hier sind Schwankungen der Abbauwerte festzustellen. Im Randbereich liegen alle auswertbaren Sedimentproben ohne große Schwankungen bei ca. 50% Abbau. Einzig die viel größeren Abbauergebnisse bei drei Proben (SRK6-3, 7-1 und 8-3) mit 70 - 80% Abbau zeigen, dass es im Kernbereich mitunter zu einem stärkeren Abbau kommt (Abbildung 7.20).

Die abgebauten PAK-Mengen liegen dabei im Kernbereich zwischen 2900 µg/kg und 6300 µg/kg (240 - 530 µg/kg pro Monat). Für die drei SRK mit dem höchsten Abbau werden 8000 bis 13000 µg/kg abgebaut (660 - 1100 µg/kg pro Monat). In der gleichen Größenordnung bewegen sich auch die Abbauwerte für SRK5, betrachtet man nur den sechsmonatigen Zeitraum von der Zwischen- bis zur Endbeprobung (520 - 950 µg/kg pro Monat).

Die PAK-Werte verdeutlichen auch nochmals, dass die Werte von SRK13 für das Monitoring nicht geeignet sind. Zum einen konnte bei der zweiten Beprobung Anthracen, welches bei der Ausgangsbeprobung einen großen Anteil an der Gesamtmenge hatte, nicht mehr nachgewiesen

werden und zum anderen sind die Werte für die einzelnen Proben der beiden Sedimentkerne nicht plausibel einander zuzuordnen.

Wie auch schon für die MKW kann auch hier kein direkter Nachweis für die Stimulierung der Abbauprozesse durch die Belüftung erbracht werden. Vergleicht man allerdings die gemessenen Abbauraten pro Monat mit denjenigen, welche in den Labor- (850 µg/kg pro Monat) und Technikumsversuchen (360 µg/kg pro Monat) gefunden wurden, stellt man eine gute Übereinstimmung für den aeroben biologischen Abbauprozess fest.

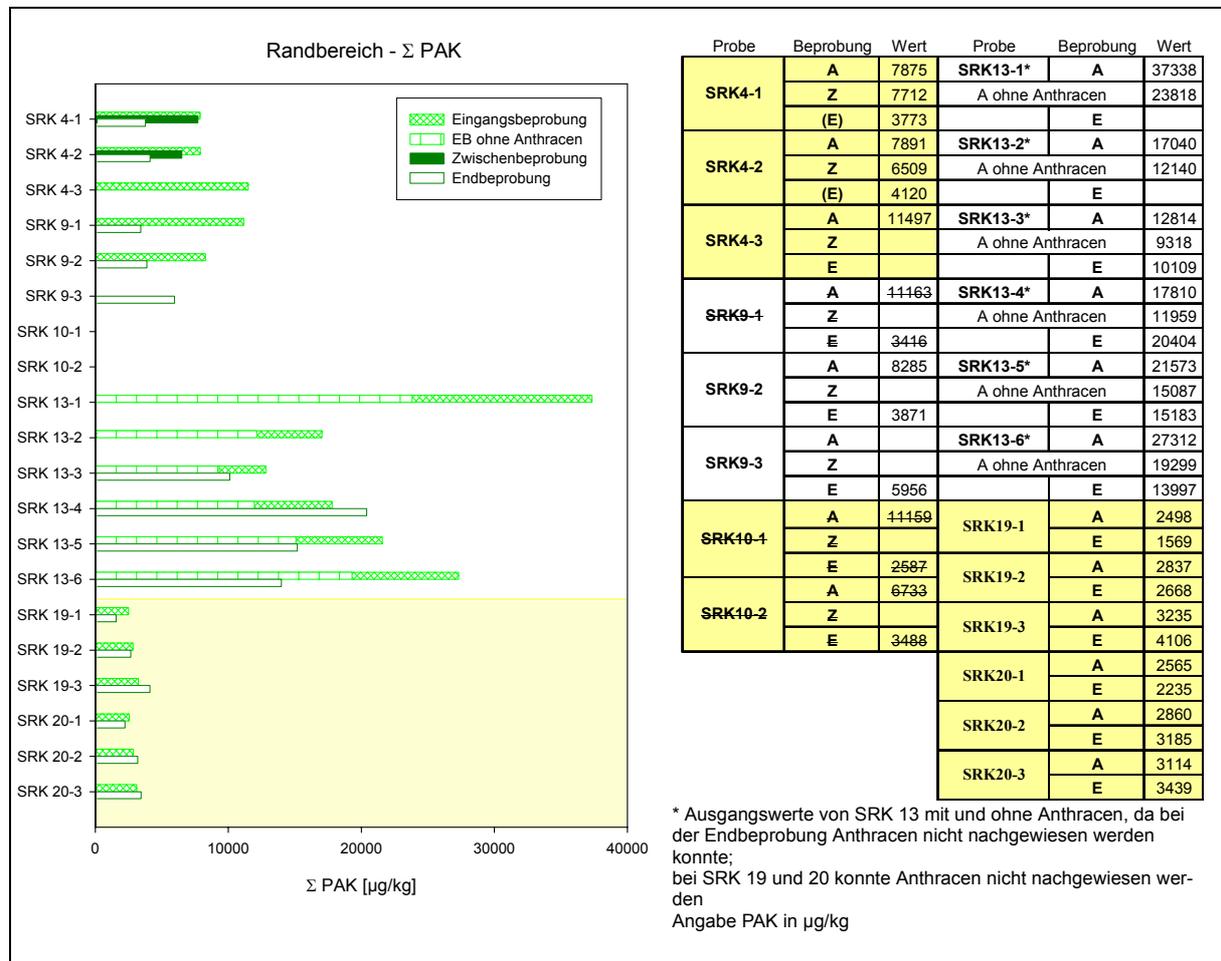


Abbildung 7.21: Sedimentmonitoringwerte für den Parameter PAK im Randbereich der Belüftung

Die im Peroxidbereich gesondert entnommenen SRK19 und 20 zeigen keinen weiteren Abbau. Dies mag an den niedrigen Ausgangskonzentrationen zum Zeitpunkt der Probenahme liegen, da der Probenahmezeitpunkt der Ausgangsproben von SRK19 und 20 identisch mit den Endprobenahmen der anderen SRK ist. Vergleicht man die Endbeprobungen der in der Umgebung liegenden SRK1, 4, 8 und 10, so liegen diese Werte alle im Bereich von 3000 - 4000 µg/kg. Die Eingangsproben von SRK19 und 20 liegen zwischen 2500 und 3200 µg/kg, somit also in dem selben Konzentrationsbereich und niedriger. Es scheint, dass in diesem Bereich eine Grenze für den PAK-Abbau erreicht ist. Für keine Probenahmestelle konnten niedrigere Werte nachgewiesen werden.

Auf die gemessenen Einzelsubstanzen soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da diese keine grundsätzlich anderen Erkenntnisse liefern. Eine Zusammenfassung aller Einzelwerte ist in Tabelle B.16 Anhang angefügt.

7.3.5 Zusammenfassung

Abschließend sind noch einmal die gemessenen Bereiche und Mittelwerte der einzelnen Schadstoffgruppen vor und nach der Behandlungsphase zusammengestellt, Tabelle 7.3. Es wird hier deutlich, dass sich alle Werte abgesehen vom TOC-Gehalt verringert haben.

Bei der Schadstoffgruppe AOX liegt die Ursache sicherlich überwiegend an der Tatsache, dass die SRK mit den Spitzenwerten aus der Ausgangsbeprobung nicht mehr exakt wiedergefunden wurden (SRK5 und 13) und nicht an durch die Behandlung hervorgerufenen Abbauprozessen. Dennoch ist insgesamt ein Rückgang festzustellen, welcher alleine bei der Betrachtung der sehr stark schwankenden Einzelproben nicht nachzuvollziehen war. Ob der Effekt durch die Behandlung oder durch natürliche Abbauprozesse zustandekommt, ist allerdings nicht nachweisbar.

Tabelle 7.3: Schadstoffkonzentrationen im Versuchsareal vor und nach der Behandlung

Parameter	vor Behandlung		nach Behandlung	
	Bereich	Mittelwert	Bereich	Mittelwert
AOX [mg/kg]	170 - 550	270	125-360	230
MKW [mg/kg]	1440 - 26660	4980	800-10700	2580
Σ PAK [mg/kg]	5,3 - 37,3	12,2	2,6-20,0	5,6
TOC [g/kg]	31,2 - 84,2	39,2	26,0-58,2	39,5

Für die MKW und PAK ist die Verringerung der Schadstoffkonzentration allerdings deutlich auf die vorgenommene Behandlung zurückzuführen. Auch hier fallen zwar die Spitzenwerte aus der Ausgangsbeprobung weg, doch sowohl der Gesamtbereich, als auch die Mittelwerte zeigen bei beiden Gruppen einen Rückgang um nahezu 50% innerhalb eines Jahres.

An dieser Stelle muss nochmals auf die Schwierigkeiten hingewiesen werden, welche bei der Interpretation der Sedimentdaten auftraten. Zum einen handelte es sich bei der vorliegenden Kontamination um keinen eindeutigen Kontaminationsbereich, wie er zum Beispiel bei Bodensanierungsprojekten häufig vorhanden ist, sondern um diffuse Belastungen, die nur lokal in stark erhöhten Konzentrationen auftraten. Aufgrund dieser Tatsache muss der Probenahme und der Wiederfindung dieser lokalen Kontaminationen eine entscheidende Rolle für die Beurteilung zugeschrieben werden. Die Wiederfindung und Zuordnung der Probenahmestellen war teils gut, teils nicht möglich. Daraus ergaben sich viele, bei der ersten Betrachtung der einzelnen Parameter „wertlose“ Proben, welche nicht verwendet werden konnten. Diese wurden alle in der Mittelwerts- und Bereichsbetrachtung in diesem Abschnitt mit einbezogen. Betrachtet man nun das im Vergleich zu realen Sanierungsprojekten kleine Versuchsfeld und die Anzahl der entnommenen Proben (> 35 für jede Probenahme) so ist eine Mittelwertbildung und deren Interpretation für den Gesamtüberblick durchaus zulässig. Diese Betrachtung unterstützt zusätzlich die bisher getroffene Beurteilung der Sedimentdaten.

Letzendlich ist also bei einer Zusammenfassung aller Monitoringdaten festzustellen, dass trotz der Heterogenität des Sedimentkomplexes und der Schadstoffbelastung sowie einer heterogenen Verteilung des eingebrachten Sauerstoffs in den Sedimentkomplex der beobachtete Anstieg des Sauerstoffgehaltes im Porenwasser auch zu einer Stimulierung der biologischen Abbauprozesse führte. Die Abbauprozesse wiederum erzielen, bedingt durch die unterschiedlichen Verhältnisse im Sedimentkomplex ebenfalls unterschiedlich gute Abbauerfolge bezüglich der untersuchten Schadstoffgruppen.

7.4 Bilanzierung des Sauerstoffeintrages und Schadstoffabbaus

In den Laborversuchen konnte bei einer passiven Belüftung ein mittlerer Sauerstoffbedarf des Sediments von ca. 100 mg O₂/kg TS am Tag nachgewiesen werden. Um nun ideale Abbauverhältnisse zu schaffen, müsste eben diese Menge an Sauerstoff bezogen auf die Gesamtmenge an Sediment dem Sedimentkomplex im Hafenbecken zugeführt werden.

Insgesamt wurden 20 Belüftungspegel installiert, über die durchschnittlich ein Luftvolumen von 5-6 L/h pro Pegel in den Sedimentkomplex eingebracht wurde. Dies bedeutet eine reine Sauerstoffmenge von ca. 450 Litern pro Tag und entspricht ca. 640 g Sauerstoffzugabe pro Tag. Zur Vereinfachung soll bei der folgenden Betrachtung nur auf den Kernbereich der Belüftung eingegangen werden. Dieser umfasst, nach den Erkenntnissen, die aus den Messungen des Sauerstoffgehaltes im Porenwasser gewonnen werden konnten, in etwa 120 m² (132 m³), was wiederum ca. 165 t feuchtem Sediment entspricht. Bei einem angenommenen Trockensubstanzgehalt von 40% sind im Kernbereich also 66 t (trockenes) Sediment zu belüften.

Überträgt man nun die gemessene Sauerstoffzehrung auf die Sedimentmenge in Kernbereich, resultiert daraus ein täglicher Sauerstoffbedarf von 6600 g. Die zugegebene Sauerstoffmenge (= 9,7 mg O₂/kg TS) deckt also nur 9,7% des eigentlichen Bedarfs.

Biologisch umgesetzt wurden täglich 1 - 21 mg/kg MKW (Ø 3,9 mg/kg) und 8 - 37 µg/kg PAK (Ø 15,1 µg/kg). Vereinfachend wird angenommen, dass die MKW (20 C-Atome pro Verbindung) zu 85% und die PAK (16 C-Atome pro Verbindung) zu 95% aus Kohlenstoff bestehen. Aus den in Kapitel 7.3 vorgestellten Werten für MKW und PAK ergibt sich daraus eine mittlere Umsetzung von ca. 3,3 mg/kg Kohlenstoff (3,3 mg/kg aus MKW + 14 µg/kg aus PAK) am Tag für dessen vollständige Oxidation zu Kohlenstoffdioxid ca. 8,8 mg/kg Sauerstoff nötig wären.

Vergleicht man die durch die Belüftung zugegebene Sauerstoffmenge mit der für die Umsetzung theoretische nötige Menge, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung, die aufgrund der getroffenen Annahmen allerdings nur eine Näherung sein kann. Dennoch ist deutlich zu erkennen, dass das durch die Belüftung induzierte aerobe biologische Abbaupotenzial sehr gut ausgeschöpft wird und der Schadstoffabbau auf dieses zurückgeführt werden kann. Außerdem muss davon ausgegangen werden, dass neben den beiden Schadstoffgruppen auch noch andere biologisch abbaubare organische Substanzen erfasst werden und zur Zehrung des Sauerstoffs beitragen.

Die einzige Einschränkung, welche diesbezüglich noch getroffen werden muss, ist die exakte Quantifizierung der zugeführten Sauerstoffmenge in den Sedimentkomplex. Diese ist durch den stattfindenden Blasendurchbruch wahrscheinlich geringer als in dieser Betrachtung angenommen. Der Verlust konnte aber nicht quantifiziert werden. Andererseits konnten aber auch größere Durchflüsse für einzelne Belüftungspegel verwirklicht werden, welche diese Verluste teilweise wieder ausgleichen.

Dieser Vergleich von Eintrag und Umsetzung des Sauerstoffs im Sediment zeigt das Potenzial auf, welches eine in situ Belüftung für den Abbau von organischen Schadstoffen in subaquatische Sedimente hat. Dieses Potenzial scheint auch aufgrund der nahezu idealen Nährstoffverhältnisse im Porenwasser noch lange nicht ausgeschöpft zu sein.

7.5 Einordnung der Ergebnisse und Anwendbarkeit der in situ Maßnahmen

Wie eingangs dieser Arbeit (Kapitel 3) beschrieben, gibt es Vorbehalte gegen die Anwendung der in dieser Arbeit untersuchten in situ Techniken [FERDINANDY-VAN VLERKEN, JOAZISSE] in subaquatischen Sedimenten.

Obwohl die prinzipielle Umsetzbarkeit einer biologischen Behandlung und in situ Belüftung in subaquatischen Sedimenten in einigen Studien nicht ausgeschlossen wurde [FERDINANDY-VAN VLERKEN, RULKENS], wurden dieser Technik keine Chancen für eine technische und ökonomische Umsetzung gegeben [JOAZISSE]. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit ist diesen vorab gefällten Urteilen deutlich zu widersprechen. Vergleicht man die Ergebnisse der Feldstudie mit Beispielen aus der Boden und Grundwassersanierung so sind hier gute Übereinstimmungen zu finden. CARTER [1995] beschreibt zum Beispiel einen Anstieg des Sauerstoffgehaltes im Grundwasser bei einer Pump & Treat-Sanierung mit sauerstoffangereichertem Wasser von 1 - 2 mg/L (bis 5 mg/L in direkter Nähe der Eingabestellen). In einer anderen Studie [LORD] konnten durch Air Sparging Sauerstoffkonzentrationen nahe der Sättigungskonzentration erreicht werden. Solch hohe Sauerstoffwerte konnten im subaquatischen Sedimentkomplex zwar nicht erreicht werden, jedoch liegt die erzielte Erhöhung des Sauerstoffniveaus mit 2 - 3 mg/L durchaus im Bereich dieser standardisierten Bodensanierungsmaßnahmen, deren grundsätzliches Potenzial mit einer Erhöhung von 5 - 6 mg/L beschrieben wird (ausgehend von 0,5 - 4 mg/L kann der gelöste Sauerstoffgehalt im Grundwasser auf 6 - 10 mg/L erhöht werden).

Bezüglich des Schadstoffabbaus in der Feststoffphase bewegen sich die erzielten Ergebnisse ebenfalls in vergleichbaren Größenordnungen zu den bei der Bodensanierung gefundenen Werten. So konnte LORD [1995] einen Abbau von 55% an MKW innerhalb von acht Monaten durch in situ Air Sparging nachweisen, dabei lag die Abbaurate für MKW bei umgerechnet 45 mg/kg am Tag. Im Vergleich dazu liegt der Abbau im subaquatischen Sediment mit 1 - 21 mg/kg MKW (\varnothing 3,9 mg/kg) zwar niedriger, aber LORD [1995] konnte in Säulenversuchen ebenso nachweisen, dass der Abbau in der gesättigten Bodenzone (11 mg/kg pro Tag) geringer ist, als in der ungesättigten (18 mg/kg pro Tag). Die gesättigte Bodenzone ist diesbezüglich gut mit dem Sedimentkörper im Hafenbecken zu vergleichen. Die von LORD [1995] im Labor nachgewiesenen Abbauraten liegen zudem innerhalb der beim Feldversuch erzielten Raten.

An dieser Stelle muss nochmals auf die Besonderheit des sehr komplex kontaminierten Standortes, welcher für die Feldstudie gewählt wurde, hingewiesen werden. Daraus ergeben sich besondere Anforderungen bezüglich einer Sanierung aufgrund der unterschiedlichen Schadstoffgruppen, sowie des sehr hohen organischen Backgrounds im Sediment, welcher eine hohe Sauerstoffzehrung hervorruft. An typischen Bodensanierungsstandorten wird die Sauerstoffzehrung überwiegend durch die Schadstoffbelastung hervorgerufen. Dies ist an dem Hafensstandort anders. Der Matrixbedarf ist hier wesentlich höher einzuschätzen als der Bedarf der Schadstoffe.

Eine Beeinflussung des biologischen Abbaus der einzelnen Schadstoffgruppen untereinander, sowie eine Beeinträchtigung des Abbaus durch die hohe organische Hintergrundbelastung konnte aber aus den Daten nicht abgelesen werden, was für die Anwendung sehr positiv ist.

Auch der Zeitraum, in dem die Abbauprozesse im Sediment nachgewiesen wurden, ist mit den Zeitspannen die für eine Bodensanierung veranschlagt werden vergleichbar. Schätzungsweise kann ein solcher Standort, in Abhängigkeit von der Ausgangsbelastung und dem Sanierungsziel, bei optimierter Belüftung in einem Zeitraum von ein bis zwei Jahren saniert werden.

Dies bestätigt zusätzlich die guten Erfolgsaussichten für die Umsetzung einer in situ Belüftung unter den doch schwierigen geologischen Bedingungen.

Auch die Installation der notwendigen Belüftungseinrichtungen ist unter Wasser realisierbar, so dass eine Beeinträchtigung des Betriebes in einem kommerziell genutzten Hafenbecken vermieden werden kann. Belüftungsanlagen werden komplett im Sedimentkomplex und notwendige Zuleitungen auf der Sedimentoberfläche verlegt. Die Steuerung sowie die Eingabeeinheit für den Luftsauerstoff kann am Beckenrand installiert werden.

Zuletzt soll noch auf die in Kapitel 3.5 beschriebenen prinzipiellen Vorgänge bei einer In Situ Air Sparging Anwendung eingegangen werden. Hier werden mit Strippen, Verdunstung und dem aeroben Abbau drei Prozesse beschrieben. Bisher wurde in dieser Arbeit der Schadstoffabbau nur auf den aeroben Abbau zurückgeführt. Die beiden anderen Prozesse können aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. Sie konnten im Laufe der Feldstudie aber aufgrund fehlender Messeinrichtungen nicht nachgewiesen werden. Der Einfluss beider Prozesse kann allerdings aufgrund der geringen Konzentrationen an leichtflüchtigen organischen Substanzen, wie sie zu Beginn der Evaluierungsphase nachgewiesen wurden, als untergeordnet eingeschätzt werden.

Anders muss das Urteil für den in situ Einsatz von Wasserstoffperoxid ausfallen. Zwar ist hier aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der eingesetzten Wasserstoffperoxidlösungen (1%ige Lösung in der Feldstudie und dem gegenüber speziell stabilisierte bis zu 50%ige Lösungen in ISCO-Anwendungen) und der ungenügend homogenen Verteilung des Oxidationsmittels im Sedimentkomplex eine direkte Vergleichbarkeit mit anderen Feldstudien nicht gegeben, doch können trotzdem grundsätzliche Aussagen getroffen werden.

So ist im Gegensatz zur Bodensanierung aufgrund der hohen TOC-Gehalte im Sediment ein wesentlich höherer Matrixbedarf an eingesetztem Oxidationsmittel zu erwarten. Dieser macht vermutlich selbst den Einsatz der speziell für die Bodensanierung modifizierten Lösungen [z.B. ISOTEC] unwirtschaftlich. Weiter ist die beschriebene Schwermetallproblematik, welche von den Anwendern von ISCO meist außer Acht gelassen wird, das größte Hindernis für die Anwendung in einem Ökosystem, wie es ein Fluss und auch ein Hafenbecken darstellt.

Bezüglich der in dieser Arbeit untersuchten Stoffgruppen konnte für die vorliegende komplex belastete Sedimentmatrix eine Reaktionsrangfolge festgestellt werden: AOX > PAK > MKW. Diese ist gegenüber anderen Studien hervorzuheben, da bei vergleichbaren Untersuchungen sonst nur Einzelsubstanzen oder eine der genannten Stoffgruppen untersucht wurden.

Die in dieser Arbeit herausgearbeitete optimierte periodische Zugabe von gering konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen für den Schadstoffabbau wird von einigen Studien bestätigt [CHEN 2001, NAM 2001, WATTS 1993].

Für eine ex situ Anwendung, z.B. in Rührreaktoren, wäre die Oxidationsmittelanwendung durchaus vorstellbar. So könnte diese als Zwischenschritt in einem der bereits vorhandenen Aufbereitungsmechanismen für Baggergut, wie z.B. der METHA-Anlage, eingesetzt werden, um die organische Belastung zu reduzieren und das anfallende Material eventuell einer Wiederverwertung zugänglich machen.

Im Vordergrund der erfolgreichen Umsetzung steht hierbei natürlich die Wirtschaftlichkeit einer solchen Maßnahme, wobei hier die modifizierten Peroxidlösungen zum Einsatz kommen könnten. Dieser Aspekt könnte so in weiterführenden Forschungsvorhaben durchaus nochmals aufgegriffen werden.



8. Zusammenfassung und Fazit

Innerhalb dieser Arbeit wurden Reaktionen von Sauerstoff (Luftsauerstoff) und des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid mit feinkörnigen subaquatischen Sedimenten untersucht. Anhand von Labor- und Technikumsversuchen sollten das grundlegende Verhalten von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid in Sedimenten sowie die grundlegenden Abbauprozesse und die Mobilisierungsprozesse von Schadstoffen überprüft werden. Mittels einer Feldstudie an einem Hafenobjekt in Frankfurt am Main wurde, unter Verwendung der erarbeiteten Erkenntnisse über die stattfindenden Prozesse, die Übertragbarkeit und Anwendbarkeit von gängigen Bodensanierungstechniken (In Situ Air Sparging, In Situ Chemical Oxidation ISCO) auf subaquatische Sedimente aufgezeigt und die Erkenntnisse aus den Labor- und Technikumsversuchen mit der Feldstudie verglichen. Dabei sollte im Idealfall eine kombinierte Anwendung von abiotischem (durch Peroxid) und stimuliertem biotischem Schadstoffabbau (aerob durch Sauerstoff) in komplex belasteten Sedimenten angestrebt werden.

Ziel des Eintrages von Sauerstoff war die Umkehrung von anaeroben, reduzierenden Verhältnissen zu oxidierenden, sauerstoffreicheren Verhältnissen. Dieser sollte den aeroben biologischen Abbau anregen. Wasserstoffperoxid kann aufgrund der Abbauewege über das Enzym Katalase oder Fe (III) zu Sauerstoff dieselbe Funktion übernehmen wie der Luftsauerstoff, aber auch, durch die Bildung von Hydroxylradikalen, zum Beispiel durch eine fentonartige Reaktion mit Fe(II), direkt einen Schadstoffabbau bewirken.

Die Wirkung von Sauerstoff auf den biologischen Abbau konnte in den Laborversuchen (passive Belüftung) für die Schadstoffgruppe PAK nachgewiesen werden (54% Abbau in fünf Monaten). Im Vergleich zum anaeroben Abbau (28% in neun Monaten) verlief der aerobe Abbau deutlich besser. Für die Schadstoffgruppen AOX und MKW, sowie für den Gesamtkohlenstoff TOC konnte im Labor keine Wirkung des Luftsauerstoffs nachgewiesen werden. Ein anaerober Abbau wurde in geringem Maße (12%) nur noch für die Gruppe der AOX gemessen. In den Technikumsversuchen konnten diese Erkenntnisse für die AOX und PAK bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Laborversuchen kam es jedoch in den Technikumsversuchen zu einer biologischen Reduzierung der MKW (55% in sechs Monaten aktive Belüftung). Dies steht zunächst zwar im Widerspruch zu den Laborergebnissen, war aber dennoch aufgrund der guten grundsätzlichen biologischen Abbaubarkeit der MKW, von Beginn an zu erwarten.

Bezüglich der Anwendung von Wasserstoffperoxid in subaquatischen Sedimenten sollten vor den Untersuchungen zum Schadstoffabbau Erkenntnisse zum Verhalten und Abbau von Wasserstoffperoxid gesammelt werden. Hierzu wurden Suspensionsversuche mit Sedimentmaterial und Hafenwasser aus dem Frankfurter Hafenbecken angesetzt. Dabei wurde festgestellt, dass Wasserstoffperoxid in diesen Suspensionen innerhalb von wenigen Minuten abgebaut wird. Verantwortlich für diesen schnellen Abbau war das durch Mikroorganismen gebildete Enzym Katalase, welches eine Umsetzung des Wasserstoffperoxids zu Sauerstoff bewirkt. Durch eine Variation der Zugabeweise von einer einmaligen Peroxidzugabe zu einer periodischen Zugabe, konnte der Einfluss der Katalase nach der jeweils ersten Zugabe stark verringert und die angestrebte Bildung von Hydroxylradikalen verbessert werden.

Wasserstoffperoxid wirkt sich mit zunehmender Konzentration negativ auf Mikroorganismen aus. So konnte nicht nur die Verringerung des Enzyms Katalase, sondern auch eine Reduzierung der Mikroorganismenzahl (Koloniebildende Einheiten) mit steigender Peroxiddosis nachgewiesen werden. Ab einer Dosierung von 250 g H₂O₂/kg TS Sediment konnten keine Mikroorganismen mehr nachgewiesen werden. Da dieser Effekt aber für eine kombinierte abi-

otische und biotische in situ Anwendung unerwünscht ist, musste die Zugabedosis von Wasserstoffperoxid stark verringert werden. Dabei wurde eine optimale Zugabedosis im Bereich zwischen 25 und 50 g/kg für die Laborversuche ermittelt, welche gleichzeitig die Katalaseaktivität verringert und keine nachhaltige Reduzierung der Mikroorganismen bewirkt. Bestätigt durch die Technikumsversuche wurde eine periodische Zugabe von einer gering konzentrierten Wasserstoffperoxidlösung (1%) auf den Feldversuch übertragen.

Ein weiterer Grund für die Wahl einer gering konzentrierten Wasserstoffperoxidlösung waren unter anderem die durch die Oxidationsmittelanwendung hervorgerufenen Mobilisierungsprozesse. Dabei muss zwischen der Mobilisierung organischer und anorganischer Substanz unterschieden werden.

Festgestellt wurde eine von der Wasserstoffperoxiddosis abhängige Mobilisierung von AOX, DOC und Verbindungen aromatischen Charakters in die wässrige Lösung der Suspensionsversuche. Mit zunehmender Peroxiddosis (> 100 g/kg) kommt es verstärkt zu Mineralisierungsprozessen, welche letztendlich dazu führen, dass bei einer hohen Zugabedosis die Konzentration der gelösten organischen Stoffe wieder abnimmt. Dabei werden AOX und Verbindungen mit aromatischen Charakter bevorzugt mobilisiert und wieder abgebaut. Die maximale Mobilisierung des organischen Kohlenstoffs beträgt dabei zwischen 10 und 20% des TOC. Von diesem mobilisierten Anteil sind bis zu 75% gut biologisch abbaubar. Für die Gruppe der AOX ist der Anteil, welcher aus der Feststoffphase in die gelöste Phase übergeht, trotz der bevorzugten Mobilisierung sehr gering, für PAK und MKW ist eine Mobilisierung nicht nachweisbar.

Betrachtet man die anorganischen Substanzen, so ist neben der Freisetzung von großen Mengen an Sulfat (bis zu 30 g/kg) aus sulfidischen Verbindungen die Schwermetallmobilisierung hervorzuheben. Insbesondere die Elemente Zink und Kupfer zeigten aufgrund ihrer hohen Konzentrationen im Sediment eine starke Mobilisierungstendenz. Zusätzlich konnte die Mobilisierung von Cobalt, Chrom, Mangan und Nickel nachgewiesen werden. Die durch Wasserstoffperoxid bedingte Freisetzung der Schwermetalle erfolgte fast ausschließlich aus organisch/sulfidisch gebundenen Schwermetallphasen. Dabei wurden zwischen 10 und 30% der Gesamtmenge der vorgestellten Elemente im Sediment bei einer hohen Peroxidzugabe von 500 g/kg mobilisiert. Für Zink und Kupfer konnte außerdem eine Verlagerung aus der sulfidisch/organischen Bindungsform in die carbonatische Bindungsform nachgewiesen werden, so dass Anteile der mobilisierten Mengen wieder fixiert wurden. Für Mangan geschah diese Verlagerung in leicht/mäßig reduzierbare Bindungsformen.

Neben der Mobilisierung von organischer Substanz und dem Abbau in der Lösungsphase konnte ein abiotischer Abbau in der Feststoffphase festgestellt werden. Dabei wurden maximal 30% TOC, 58% AOX und 35% PAK bei einem Einsatz von sehr großen Mengen Wasserstoffperoxid (bis 500 g/kg) aus der Feststoffphase entfernt. MKW wurden nicht abgebaut. Der größte Anteil des mit organischer Substanz reagierenden Peroxids (> 97%) wird dabei für den Abbau von TOC verwendet. Bedenkt man, dass zusätzlich ein gewisser Anteil an Peroxid zu Sauerstoff umgesetzt wird bzw. mit organischer Substanz reagiert und nicht direkt zum Schadstoffabbau beitragen kann, so ist der Wirkungsgrad des eingesetzten Oxidationsmittels verschwindend gering. Die kombinierte Anwendung von biologischem und abiotischem Abbau gelang nachweislich nur für die Schadstoffgruppe PAK und den TOC.

Zusätzliche Versuche mit TBT-belastetem Material haben gezeigt, dass eine Reduzierung von TBT mit Peroxid möglich ist, aber auch hier der Wirkungsgrad sehr gering ist.

Die Feldstudie untermauert überwiegend die im Labor und im Technikum erzielten Ergebnisse. Dabei konnte als wichtigste Erkenntnis die prinzipielle technische Anwendbarkeit einer in situ Belüftung von subaquatischen Sedimenten nachgewiesen werden. Durch die vorgenommene

dauerhafte Belüftung wurde sowohl ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes im Porenwasser als auch die Stimulierung der aeroben biologischen Abbauprozesse und dadurch die Reduzierung der biologisch abbaubaren Schadstoffe erzielt.

Im Laufe der Feldstudie konnte keine nachhaltige Beeinträchtigung der Hafenwasserqualität in Folge der Behandlung festgestellt werden. Einzig für die Parameter Ammonium und Schwebstoffe wurden lokal erhöhte Konzentrationen über den Grenzwerten der FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG gefunden. Derartige Überschreitungen werden jedoch auch von externen Faktoren (z.B. Schiffsbewegungen) verursacht. Im Porenwasser konnte neben der Erhöhung der Sauerstoffgehalte um 2 - 3 mg/L im Kernbereich und 1 - 2 mg/L in den Randbereichen der Belüftung ein deutlicher Rückgang der Ammoniumkonzentrationen um bis zu 60% und somit auch eine Verringerung des Gefährdungspotenzials durch Ammonium erzielt werden. Alle anderen Parameter (pH, Schwermetalle, Elektrolyte, DOC, etc.) waren von der Belüftung nicht nachhaltig beeinflusst.

Die Wasserstoffperoxidbehandlung rief jedoch, trotz der geringen Konzentration des eingesetzten Oxidationsmittels (1%ige Lösung), verschiedene Effekte hervor. Wie auch in den Laborversuchen wurde eine Erhöhung des Sulfatgehaltes einhergehend mit einer Freisetzung der Schwermetalle Kupfer, Nickel und Zink festgestellt. Dabei erreichten vor allem die Werte für Kupfer und Zink im Porenwasser Bereiche, welche laut FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG für ein Oberflächengewässer nicht mehr zulässig sind. Einzig die Tatsache, dass während der Behandlung kein Anstieg der Schwermetallwerte im Hafenwasser festgestellt wurde und die Mobilisierung auf das Porenwasser beschränkt blieb, verhinderte eine Gefährdung von Wasserlebewesen und eine Abschaltung der Oxidationsmittelbehandlung.

Die Wasserstoffperoxidbehandlung blieb aufgrund der eingesetzten Oxidationsmittelmenge (ca. 3 - 20 g/kg) in der Feldstudie ohne Effekt auf die Schadstoffbelastung im Sediment. Daraus ergeben sich wesentliche Nachteile bezüglich einer in situ Anwendung. Hohe Wasserstoffperoxidmengen sind für eine Schadstoffreduzierung nötig, welche die Wirtschaftlichkeit der Behandlung stark verringern. Würden diese größeren Mengen an Oxidationsmittel eingesetzt, so würde sich auch die Gefahr einer unerwünschten Schwermetallmobilisierung stark erhöhen. Hinzu kommt, dass der Einsatz von Peroxid nicht selektiv für Schadstoffe und somit an sich ineffektiv ist. Letztendlich ist von einer Anwendung von ISCO mit Wasserstoffperoxid sowohl aus wirtschaftlichen, als auch aus ökologischen Gründen abzuraten.

Im Gegensatz hierzu führte die Belüftung zu keinerlei negativen Effekten. Vielmehr gelang es, die Schadstoffgehalte der biologisch abbaubaren Schadstoffgruppen MKW und PAK in einem Zeitraum von 12 Monaten teilweise bis zu 75% (MKW) bzw. 80% (PAK) zu verringern. Der TOC- bzw. der AOX-Gehalt konnte nicht verringert werden. Im Mittel lag die Reduzierung für MKW und PAK im Gesamtareal des Feldversuches bei ca. 50%. Die einzige Einschränkung, welche für die Belüftung gemacht werden muss, ist die heterogene Verteilung des Sauerstoffs im Sedimentkomplex, welche zu starken Schwankungen vor allem in Bezug auf die abgebauten Schadstoffmengen führt. Mit der in der Feldstudie verwendeten Belüftungstechnik war eine homogene Verteilung des Sauerstoffs auch aufgrund der Sedimenteigenschaften nicht zu erreichen. Eine mögliche Lösung könnte der Einsatz von horizontal am Beckenrund verlegten Belüftungsrohren sein, welche eine flächenhafte Einbringung von Sauerstoff ermöglichen.

Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse stellt eine in situ Belüftung aber eine wirtschaftliche und ökologische Alternative für die momentan angewendete Handhabung von subaquatischen belasteten Sedimenten dar. Ein intrinsisches Abbaupotenzial im Sediment vorausgesetzt, sind die Nährstoffverhältnisse für einen biologischen Abbau in solchen Sedimenten im allgemeinen sehr gut. Allerdings gelten diese Erfolgsaussichten nur für überwiegend organisch belastete Sedimente, da Schwermetalle nicht erfasst werden können. Außerdem müssen die organischen Schadstoffe biologisch abbaubar sein.



9. Literaturverzeichnis

AELION, C. M., WIDDOWSON, M. A., RAY, R. P., REEVES, H. W., SHAW J. N. (1995): Biodegradation, Vapor Extraction, and Air Sparging in Low-Permeability Soils. In Hinchee, R. E., Miller, R. N., Johnson, P. C. (Eds.): In Situ Aeration: Air Sparging, Bioventing and Related Remediation Processes. Battelle Press, S. 127-134

AHLF, W. (1995): Ökotoxikologische Sedimentbewertung. Z. Umweltchem. Ökotox. 7 (2), S. 84-91

AHLF, W., FÖRSTNER, U. (2001(1)): Managing Contaminated Sediments. Journal of Soils and Sediments, Nr. 1 (1), S. 30-36, 2001

AHLF, W., FLEMMING, H.-C., GÖTZ, R., HUPFER, M., LEUCHS, H., LORCH, D., PERTERSEN, W., TRAUNSPURGER, W. (2001(2)): Sedimente als Lebensraum. In Calmano, W. (Hrsg.): Untersuchung und Bewertung von Sedimenten. Ökotoxikologische und chemische Testmethoden. Springer-Verlag, Berlin

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (1987): Field Study of Enhanced Subsurface Bioremediation of Hydrocarbons using Hydrogen Peroxide as an Oxygen Source. API Publ. Nr. 4448, Health and Environmental Sciences Department

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (1995): In Situ Air Sparging: Evaluation of Petroleum Industry Sites and Considerations for Applicability, Design and Operation. API Publ. Nr. 4409, Health and Environmental Sciences Department

ANONYMOUS (1988): Verfahren zur mikrobiologischen Bodensanierung. Wasser, Luft und Betrieb, Heft 4

APITZ, S. E., POWER, E. A. (2002): From Risk Assessment to Sediment Management. Journal of Soils & Sediments 2 (2), S. 61-66

ARBEITSGEMEINSCHAFT FÜR DIE REINHALTUNG DER ELBE - ARGE ELBE (1996): Umgang mit belastetem Baggertgut an der Elbe - Zustand und Empfehlungen.

ATV-REGELWERK ABWASSER-ABFALL (1997): Merkblatt ATV-M362. Teil 1,3: Umgang mit Baggertgut. Bad Honnef

BACIOCCHI, R., BONI, M. R., APRILE, L. D. (2002): Hydrogen peroxide lifetime as an indicator of the efficiency of 3-chlorophenol Fenton's and Fenton-like oxidation in soils. Journal of Hazardous Materials, Vol. 3926, S. 1-25

BASS, D. H., HASTINGS, N. A., BROWN, R. A. (2000): Performance of air sparging systems: a review of case studies. Journal of Hazardous Material, Vol. 72, S. 101-119

BERGMANN, H., BRANDSCH, R. (2000): Biologischer Abbau von Tributylzinn (TBT) in Sedimenten unter Laborbedingungen. Hydrologie und Wasserressourcen Management, Band 44, Heft 6, S. 313-317

BLABAK - BUND-/LÄNDER ARBEITSGRUPPE BAGGERGUT KÜSTE (2001): Konzept zur Handhabung von Tributylzinn (TBT)-belastetem Baggertgut im Küstenbereich. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

BOWERS, A. R., GADDIPATI, P., ECKENFELDER, JR. W. W., MONSEN, R. M. (1989): Treatment of Toxic or Refractory Wastewaters with Hydrogen Peroxide. Water Science Technology. Vol. 21, S. 477-486

BOWERS, A. R., CHO, S. H., SINGH, A. (1991): Chemical Oxidation of Aromatic Compounds: Comparison of H₂O₂, KMnO₄ and O₃ for Toxicity Reduction and Improvements in Biodegradability. In Eckenfelder, W. W., Bowers, A. R., Roth, J. A., Chemical oxidation technologies for the nineties. Technomic Publishing Company, Lancaster PA.

BROMAN, D., NÄF, C., ROLFF, C., ZEBÜHR, Y. (1991): Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and benzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface layer of remote coastal and offshore waters of the Baltic. Environmental Science and Technology, Vol. 25, S. 1850-1884

- BROWN, R. A. (2003): In Situ Chemical Oxidation: Performance, Practice, and Pitfalls. AFCEE Technology Transfer Workshop, San Antonio
- BRITTON, L. N. (1984): Microbial Degradation of Aliphatic Hydrocarbons. In: Gibson, D. T. (Ed.) Decker, M.: Microbial Degradation of Organic Compounds, New York, S. 89-130
- BRYANT, J. D., WILSON, J. T. (1999): Fenton's In-Situ Reagent Chemical Oxidation of Hydrocarbon Contamination in Soil and Groundwater. Remediation, S. 13-25
- BÜYÜKSÖNMEZ, F., HESS, T. F., CRAWFORD, R. L., WATTS, R. J. (1998): Toxic Effects of Modified Fenton Reactions on *Xanthobacter flavus* FB71. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 64, Nr. 10, S. 3759-3764
- BUFFLAP, S. E., ALLEN, H. E. (1995): Comparison of Pore Water Sampling Techniques for Trace Metals. Water Research, Vol. 29, Nr. 9, S. 2051-2054
- BUXTON, G. V., GREENSTOCK, C. L., HELMAN, W. P., ROSS, A. B. (1988): Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$) in aqueous solution. Journal Physical Chemistry reference Data, Vol. 17, S.513-886
- CALMANO, W. (1989): Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen. Chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen. Umweltschutztechnik, Verlag TÜV Rheinland
- CARBERRY, J. B., BENZING, T. M. (1991): Peroxide Pre-Oxidation of Recalcitrant Toxic Waste to Enhance Biodegradation. Water Science Technology. Vol. 23, S. 367-376
- CHARTER, S. R., CLARK, J. E. (1995): Oxygen-Enhanced In Situ Bioremediation in a Sand and Gravel Aquifer. In Hinchee, R. E., Miller, R. N., Johnson, P. C. (Eds.): In Situ Aeration: Air Sparging, Bioventing and Related Remediation Processes. Battelle Press, S. 551-558
- CERNIGLIA, C. E. (1991): Biodegradation of Organic Contaminants in Sediments: Overview and Examples with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In Baker, R. A.: Organic Substances and Sediments in Water, Chelsea
- CHANG, B. V., SHIUMG, L.C., YUAN, S. Y. (2002): Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. Chemosphere, Vol. 48, S. 717-724
- CHEN, G., HOAG, G. E., CHEDDA, P., NADIM, F., WOODY, B. A., DOBBS, G. M. (2001): The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials B87, S. 171-186
- CHEN, W., KAN, A. T., TOMSON, M. B. (2000): Irreversible Adsorption of Chlorinated Benzenes to Natural Sediments: Implication for Sediment Quality Criteria. Environmental Science and Technology, Vol. 34, Nr. 3, S. 385-392
- COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S., DENCE, C. W. (1988): Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part I: Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems. Journal Pulp Paper Science. Vol. 14, S. J126-J132
- COOKSON, J. T. (1995): Bioremediation Engineering. Design and Application. Mc Graw-Hill, Inc. New York
- COONEY, J. J., WUERTZ, S. (1989): Toxic effects of tin compounds on microorganisms. Journal of Industrial Microbiology, Vol. 4, S. 375-402
- COONEY, J. J. (1995): Organotin compounds and aquatic bacteria - a review. Helgoländer Meeresuntersuchungen 49, S. 663-677
- DE GROOT, A. J., ALLERSMA, I. E., VAN DRIEL, W. (1973): Zware Metalen in Fluviatiele en Mariene Ecosystemen. Symposium Waterlopkunde in dienst van Industrie en Milieu, Publ. Nr. 110 N, Sekt. 5

-
- DETZNER, H. D., SCHRAMM, W., DÖRING, U., BODE, W. (1998): New technology of mechanical treatment of dredged material from Hamburg harbour. *Water Science and Technology*, Vol. 37, Issue 6-7, S. 337-343
- DIJKSHORN, P. (2003): In Situ Chemical Oxidation of Chlorinated Solvents. *Proceedings 13th International Harbour Congress, Antwerpen, Belgien*, S. 199-203
- DI TORO, D. M., ZARBA, C. S., HANSEN, D. J., BERRY, W. J., SCHWARTZ, R. C., COWAN, C. E., PAVLON, S. P., ALLEN, H. E., THOMAS, N. A., PAQUIN, P. R. (1991): Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 10, S. 1541-1583
- EFFENBERGER, G. (1994): Teichsanierung durch Belüftung statt Ausbaggern. *Das Gartenamt*, Nr. 8, S. 546-547
- EPA (1997): The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States, Vol. 1; EPA 823-R-97-006. US Environmental Protection Agency, Washington DC
- EPA (1998): Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation. EPA 542-R-98-008. US Environmental Protection Agency, Solid Waste and Emergency Response (5102G), Washington DC
- EPHAN, H.-J., PIPER, P., HARBORTH, P., HANERT, H.-H., HINKE, R., BRIEGEL, G. (1994): Restaurierung eines Stadtteiches ohne Entschlammungsmaßnahmen. *Das Gartenamt*, Nr. 8, S. 548-553
- FERDINANDY-VAN VLERKEN, M. A. A. (1998): Chances for biological techniques in sediment remediation. *Water Science Technology*, Vol. 6-7, S. 345-353
- FIORINZA, S., WARD, C.H. (1997): Microbial adaptation to hydrogen peroxide and biodegradation of aromatic hydrocarbons. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology*, Vol. 19, S. 140-151
- FISCHGEWÄSSERVERORDNUNG (2002): laut Bescheid des Regierungspräsidiums Darmstadt, Abteilung Staatliches Umweltamt Frankfurt vom 20. 09. 2002
- FLATHMAN, P. E., LASKI, M. L., CARSON, J. H. JR., LEIS, K. S., JERGER, D. E., LEAR, P. R. (1995): H₂O₂ Enhancement of Microbial Removal of Ethylene Glycol Contamination. In Hinchee, R. E., Miller, R. N., Johnson, P. C.: *In Situ Aeration: Air sparging, Bioventing, and Related Remediation Processes*, Battelle Press, Columbus
- FÖRSTNER, U., PATCHINEELAM, S. R. (1976): Bindung und Mobilisation von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten. *Chemiker Zeitung*, 100. Jahrgang, S. 49-57
- FÖRSTNER, U., CALMANO, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. *Vom Wasser*, 59, S. 83-92
- FÖRSTNER, U. (1983): Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. *Fresenius Zeitschrift Analytische Chemie*, 316, S. 604-611
- FÖRSTNER, U., CALMANO, W., AHLF, W. (1999): Sedimente als Schadstoffsinken und Quellen: Gedächtnis, Schutzgut, Zeitbombe, Endlager. In Frimmel, F., H. (Hrsg.): *Wasser und Gewässer. Ein Handbuch*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin
- FÖRSTNER, U. (2000): Geochemical Techniques on Contaminated Sediments - River Basin View. *Environmental Science & Pollutants Research* 10 (1), S. 58-68
- FÖRSTNER, U. (2001): Managing Contaminated Sediments. *Journal of Soils and Sediments*, Nr.1 (2), S. 111-116
- FOGEL, T. M., MC CARTHY, P. L. (1985): Biotransformation of Tetrachloroethylene to Trichloroethylene, Vinyl Chloride and Carbon Dioxide under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 5, S. 1080-1083

- FREIE UND HANSESTADT HAMBURG, WIRTSCHAFTSBEHÖRDE STROM UND HAFENBAU (1997): Sichere Wassertiefen für den Hamburger Hafen. Eine Informationsreihe von Strom und Hafenaufbau
- FRIDOVICH, I. (1978): The biology of oxygen radicals. *Science*, Vol. 201, S. 875-880
- GADD, G. M. (1993): Microbial formation and transformation of organometallic and organometalloid compounds. *FEMS Microbiological Review*, Vol. 11, S. 293-316
- GADD, G. M. (2000): Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. *The Science of the Total Environment*, Vol. 258, S. 119-127
- GANDRASS, J. SALOMONS, W. (2001): Project report 'Dredged Material in the Port of Rotterdam - Interface between Rhine Catchment Area and North Sea. GKSS Forschungszentrum, Geestacht
- GEOCLEANSE: www.geocleanse.com, abgerufen März 2004
- GEOLOGISCHES JAHRBUCH (1973): Bundesanstalt für Bodenforschung und Geologische Landesämter der Bundesrepublik Deutschland, Reihe D, Heft 3
- GIBSON, S. A., SUBRAMANIAN, V. (1984): Microbial Degradation of Aromatic Hydrocarbons. In: Gibson, D. T. (Ed.) Decker, M.: *Microbial Degradation of Organic Compounds*, New York, S. 181-252
- GÖHREN, H. (1982): Probleme der Baggergutunterbringung des Hamburger Hafens. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Flurbereinigung* 23, S. 95-104
- GREENBERG, R. S., ANDREWS, T., KAKARLA, P. K. C., WATTS, R. J. (1998): In-Situ Fenton-Like Oxidation of Volatile Organics: Laboratory, Pilot, and Full-Scale Demonstration. *Remediation*, S. 29-42
- GRIFFITH, S. M., SCHNITZER, M. (1977): Organic Compounds formed by the Hydrogen Peroxide Oxidation of Soils. *Canadian Journal of Soil Science*, Vol. 57, Nr. 3, S. 223-231
- HAAG, W. R., YAO, C. C. D. (1992): Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, S. 1005-1013
- HABAB-WSV (2000): Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Binnenland. 2. überarbeitete Fassung, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Bericht 1251
- HABAK-WSV (1999): Handlungsanweisung zur Anwendung der Baggergut-Richtlinie der Oslo- und Helsinki-Kommission in der Wasser und Schifffahrtsverwaltung des Bundes. - 2. überarbeitete Fassung, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Bericht 1100
- HAMER, K., KARIUS, V., SCHRÖTER, J., SCHULTZ, H.D. (1997-2000): Bremer Baggergut in der Ziegelherstellung. Bremen
- HAMER, K. (2003(1)): Contaminated dredged material: Beneficial use for construction or as raw material for thermal products. Israeli-German Workshop on Contaminated River Sediments, Hamburg, S. 16
- HAMER, K. (2003(2)): Light weight aggregates made from dredged harbour sediments. Proceedings 13th International Harbour Congress, Antwerpen, Belgien, S. 187-198
- HELLMANN, H. (1970): Die Absorption von Schwermetallen an den Schwebstoffen des Rheins - eine Untersuchung zur Entgiftung des Rheinwassers. *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*. 14, S. 42-47
- HINCHEE, R. E., DOWNEY, D. C. (1988): The Role of Hydrogen Peroxide in Enhanced Bioreclamation., Proceedings - NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater. Houston, Texas, S. 715-722

HO, T., BURGESS, R. M., PELLETIER, M. C., SERBST, J. R., RYBA, S. A., CANTWELL, M. G., KUHN, A., RACZELOWSKI, P. (2002): An overview of toxicant identification in sediments and dredged materials. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 44, S. 286-293

HOLLAND-LISTE (1994): *Niederländisches Ministerium für Wohnen, Raumplanung und Umwelt*, Den Haag

HUPFER, M., TIEMANN, J., TIPPMANN, P., PETERSEN, W. (2001): Entnahme und Vorbereitung von Proben. In Calmano, W. (Hrsg.): *Untersuchung und Bewertung von Sedimenten. Ökotoxikologische und chemische Testmethoden*. Springer-Verlag, Berlin

HURST, D. H., ROBINSON, K. G., SIEGRIST, R. L. (1993): Hydrogen Peroxide Treatment of TCE contaminated Soils. *Chemical Oxidation*, Vol. 3, S. 156-164

ISOTEC: www.insituoxidation.com, abgerufen März 2004

JACOBS, P. H., FÖRSTNER, U. (1999): Concept of Subaqueous Capping of Contaminated Sediments with Active Barrier systems (ABS) using Natural and Modified Zeolithes. *Water research*, Vol. 33, Nr. 9, S. 2083-2087

JACOBS, P. H., FÖRSTNER, U. (2001): Managing Contaminated Sediments, IV Subaqueous Storage and Capping of Dredged Material. *Journal of Soils & Sediments*, Vol. 1 (4), S. 205-212

JACOBS, P. H. (2002): A new rechargeable dialysis pore water sampler for monitoring sub-aqueous in-situ sediment caps. *Water Research*, Vol. 36, S. 3121-3129

JEROME, K. M., LOONEY, B. B., WILSON, J. (1997): Field Demonstration of In Situ Fenton's Destruction of DNAPLS. *Oxidation Technologies*, S. 353-358

JOZIASSE, J., VAN DER GUN, J. (2000): In-Situ Remediation of Contaminated Sediments: Conceivable and Feasible?! *Contaminated Soil*, Vol. 1, S. 510-522

KAKARLA, P., K., C., WATTS, R.J. (1997): Depth of Fenton-Like Oxidation in Remediation of Surface Soils. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 123. Nr.1, S. 11-17

KAKARLA, P. K. C., GREENBERG, R.S., ANDREWS, T., ZERVAS, D. S. (2002): Modified Fentons's Processes for Effective In-Situ Chemical Oxidation - Laboratory and Field Evaluation. *Remediation*, S. 23-36

KARICKHOFF, S. W., BROWN, D. S., SCOTT, T. A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, Vol. 13, S. 241-248

KITAJIMA, N., FUZUKUMI, S.-I., ONO, Y. (1978): Formation of Superoxide Ion during the Decomposition of Hydrogen Peroxide on Supported Metal Oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 82, Nr. 13, S. 1505-1509

KOELMANS, A. A., PREVO, L. (2003): Production of dissolved organic carbon in aquatic sediment suspensions. *Water Research*, Vol.37, S. 2217-2222

KÖTHE, H. (2002): *Baggergut im Kontext nationaler und europäischer Regelungen*. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koordinationsstelle Baggergut

KONG, S., WATTS, R. J., CHOI, J. (1998): Treatment for Petroleum-Contaminated Soils using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Chemosphere* Vol. 37, Nr. 8, S. 1473-1482

KWAN, W. P., VOELKER, B. M. (2002): Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, S. 1467-1476

LAGA- LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL (1997): *Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen*. -Technische Regeln 20, Stand: 6.11.1997

- LEE, S. H., CARBERRY, J. B. (1992): Biodegradation of PCP by chemical oxidation pre-treatment. *Water Environment Research*, Vol. 64, Nr. 5, S. 682-690
- LEUNG, S. W., WATTS, R. J., MILLER, G. C. (1992): Degradation of Perchloroethylene by Fenton's Reagent: Speciation and Pathway. *Journal Environmental Quality*, Vol. 21, S. 377-381
- LEVIN, R., WILSON, J., WARE, L., FINDLEY, J., BAEHR, J. (2000): Full-Scale Remediation of Chlorinated Solvents by in Situ Chemical Oxidation. In *Chemical oxidation and reactive barriers. The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Columbus, S. 153-159
- LIN, S.-S., GUROL, M. D. (1998): Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environmental Science and Technology*, Vol. 32, S. 1417-1423
- LINDSEY, M. E., TARR, M. A. (2000): Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere*, Vol. 41, S. 409-417
- LORD, D., LEI, J., CHAPDELAINE, M.-C., SANSREGRET, J.-L., CYR, B. (1995): In Situ Air Sparging for Bioremediation of Groundwater and Soils. In Hinchee, R. E., Miller, R. N., Johnson, P. C. (Eds.): *In Situ Aeration: Air Sparging, Bioventing and Related Remediation Processes*. Battelle Press, S. 121-126
- MILL, T., HENRY, D. G., RICHARDSON, H. (1980): Free radical oxidants in natural waters. *Science*, Washington DC., Vol. 207, S. 886-887
- MILLER, C. M., VALENTINE, R. L. (1995): Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the Presence of Aquifer Material. *Water Research*, Vol. 29, Nr. 10, S. 2353-2359
- MILLER, C. M., VALENTINE, R. L. (1999): Mechanistic studies of surface catalysed H₂O₂ Decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Research*, Vol. 33, Nr. 12, S. 2805-2816
- MÜLLER, G. (1981): Die Schwermetallbelastung des Neckars und seiner wichtigsten Nebenflüsse: eine Bestandaufnahme. *Chemiker Zeitung*, Vol. 105, S. 150-164
- MÜLLER, G., YAHYA, A., GENTNER, P. (1993): Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Zuflüsse: Bestandsaufnahme 1990 und Vergleich mit früheren Untersuchungen. *Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen*, Band 69
- MÜLLER, G., NKUSI, G., SCHÖLER, H. F. (1996): Natural Organohalogenes in Sediments. *Journal für praktische Chemie, Chemiker Zeitung*, Vol. 338, S. 23-29
- NAM, K., RODRIGUEZ, W., KUKOR, J. (2001): Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton Reaction. *Chemosphere*, Vol. 45, S. 11-20
- NEUMANN-HENSEL, H., RICKING, M., HOLLERT, H., AHLF, W. (2000): Empfehlungen zur Bewertung von Sedi-mentbelastungen. *Bodenschutz*, Vol. 4, S. 117-117
- NETZBAND, A., CHRISTIANSEN, H., MAAß, B., WERNER, G. (1998): Relocation of dredged material from Hamburg harbour in the River Elbe. *Water Science and Technology*, Vol. 37, S. 241-248
- NETZBAND, A., REINCKE, H., BERGEMANN, M. (2002): The River Elbe. A Case Study for the Ecological and Economical Chain of Sediments. *Journal Soils & Sediments*, Vol. 2 (3), S. 112-116
- NYER, E. K., CROSSMANN, T. L., BOETTCHER, G. (1996): In Situ Bioremediation. In: Nyer, E. K. et al. *In Situ Treatment Technology*. CRC Press, Boca Raton, S. 61-99
- O'CONNOR, T. P., PAUL, J. F. (2000): Misfit between Sediment Toxicity and Chemistry. *Marine Pollutin Bulletin*, Vol. 40, Nr. 1, S. 59-64

ORTs-1 (2001): The First International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Abstracts, Niagara Falls, Kanada

ORTs-2 (2003): The Second International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Abstracts, Toronto. Kanada

PARDIECK, D. L., BOUWER, E. J., STONE, A. T. (1992): Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers. *Journal Contaminant Hydrology*, Vol. 9, S. 221-242

PETIGARA, B. R., BLOUGH, N. V., MIGNEREY, A.C. (2002): Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils. *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, S. 639-645

PLAISIER, W., BENNEN, M., PANCRAS, T., BOUWHIUS, E. (2003): Performing In-Situ Chemical Oxidation with Fenton's Reagent at a former Gas Work in Rotterdam. *Proceedings 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil*, Gent, S.1700-1708

RAPHAEL, T. (1996): *Umweltbiotechnologie. Grundlagen, Anwendungen und Perspektiven*. Springer-Verlag, Berlin

RAVIKUMAR, J. X., GUROL, M. D. (1991): Effectiveness of Chemical Oxidation to Enhance the Biodegradation of Pentachlorophenol in Soil. *Hazardous and Industrial Wastes: Proceedings of the Twenty-Third Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*. Technomic, S. 211-221

RAVIKUMAR, J. X., GUROL, M. D. (1992): Fenton's Reagent as a Chemical Oxidant for Soil Contaminants. *Chemical Oxidation*, Vol. 2, S. 206-215

RISS, A., BARENSCHEE, E. R., HELMING O., RIPPER, P. (1991): Einsatz von Wasserstoffperoxid zum mikrobiologischen Kohlenwasserstoffabbau. *Wasser Abwasser*, Vol. 132, Nr. 3, S. 115-126

ROBERTS, E. P., BAUER, N. (2000): In-Situ Chemical Oxidation Limited by Site Conditions - A Case Study. In *Chemical oxidation and reactive barriers, The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Columbus, S. 169-176

RÖMPP, H.: *Chemie Lexikon Online*

RULKENS, W. H. (2000): An Overview of Soil and Sediment Treatment Research in the Netherlands. In Stegmann, Brunner, Calmano, Matz (Eds.): *Treatment of Contaminated Soil*, Springer Verlag, Heidelberg, S. 21-34

SALOMONS, W., DE ROOIJ, N. M., KERDIJK, H., BRIL, J. (1987): Sediments as a source for contaminants? In: Thomas, R. L. et al. (Hrsg.) *Ecological effects of in situ sediment contaminants*. *Hydrobiologia*, 149, S. 13-30

SCHALLENBERG, M., KALFF, J. (1993): The ecology of sediment bacteria in lakes and comparisons with other aquatic ecosystems. *Ecology*, Vol. 74, S. 919-934

SCHUMB, W. C., SATTERFIELD, C. N., WENTWORTH, R. L. (1955): *Hydrogen peroxide*. New York, Chapman & Hall

SCHWARTZ, R. C., SCHULTZ, D. W., OZRETICH, R. J., LMBERSON, J. O., COLE, F. A., DEWITT, T. H., REDMONDS, M. S., FERRARO, S. P. (1995): Σ PAH: A Model to predict the Toxicity of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Mixtures in Field-Collected Sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol.14, No.11, S. 1977-1987

SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, P. M., IMBODEN, D. M. (1993): *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons

SPAIN, J. C., MILLIGAN, J. D., DOWNEY, D. C., SLAUGHTER, J. K. (1989): Excessive Bacterial Decomposition of H₂O₂ during Enhanced Biodegradation. *Ground Water*, Vol. 27, Nr. 2, S. 163-167

- STIGLIANI, W. M. (1991): Chemical Time Bombs: Definition, Concepts and Examples. Executive Report 16 (CTB Basic Document. IIASA Luxemburg, Österreich
- STUMM, W., MORGAN, J. J. (1996): Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, Wiley, New York
- STRUSE, A., SCHALL, W. (2002): Induced Metals Mobility During Fenton's Chemistry. ORT's-2 The Second International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Toronto, S. 37
- SUTHERSAN, S. S. (1996): In Situ Air Sparging. In: Nyer, E. K. et al. In Situ Treatment Technology. CRC Press, Boca Raton, S. 195-229
- TEASDALE, P. R., BATLEY, G. E., APTE, S. C., WEBSTER, I. T. (1995): Pore water sampling with sediment peepers. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 15, Nr. 6
- TEEL, A. L., WARBERG C. R., AKTINSON, D. A., WATTS, R. J. (2001): Comparison of Mineral and Soluble Iron Fenton's Catalysts for the Treatment of Trichloroethylene. Water Research, Vol. 35, Nr. 4, S. 977-984
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., BISSON, M. (1979): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry, Vol. 521, Nr. 7, S. 844-851
- THAYER, J. S. (1984): Organometallic compounds and living organisms, Academic Press, New York
- THOMAS, J. (2004): Persönliche Kommunikation
- THOMAS, J., GIDARAKOS, E. (2000): Development of a Combined In Situ Technique for the Treatment of Contaminated Aquatic Sediments. In: "2nd International Biotechnology Symposium", Münster
- THOMAS, J., GIDARAKOS, E. (2000): Anwendung innovativer in situ Technologien - Fallbeispiel: Sanierung eines Raffineriestandortes. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Altlasten Annual 2000, Wiesbaden, Münster
- THOMAS, J., GIDARAKOS, E., GAGLIAS, I., LAMBRINOUDIS, D. (2001): Bioslurping Treatment for Subsurface Contamination. Petroleum Technology Quarterly, London, S. 43-49
- THOMAS, J. M., WARD, C. H. (1989): In situ bioremediation of organic contaminants in the subsurface. Environmental Science and Technology, Vol. 23, Nr. 7, S. 760-766
- TRINKWV-TRINKWASSERVERORDNUNG (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe. Stand 21. 05. 2001
- TUREKIAN, K., WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth crust. Bulletin Geological Society of American Bulletin, Vol. 72, S. 175-192
- TYRE, B.W., WATTS, R. J., MILLER, G.C. (1991): Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils using Hydrogen Peroxide. Journal Environmental Quality, Vol. 20, S. 832-838
- ULBRICHT, J. P. (2003): Making Bricks from Contaminated Sediments. Israeli-German Workshop on Contaminated River Sediments, Hamburg, S. 22-25
- VAN GEMERT, W. J. TH., QUAKERNAAT, J., VAN VEEN, H. J. (1988): Methods for the treatment of contaminated dredged sediments. In: Salomons, W., Förstner, U. (Hrsg.) Environmental management of solid waste - dredged material and mine tailings. Springer-Verlag, Berlin, S. 44-64
- VOELKER, B. M., SULZBERGER, B. (1996): Effects of Fulvic Acid on Fe(II) Oxidation by Hydrogen Peroxide. Environmental Science and Technology, Vol. 30, S. 1106-1114

WADDELL, J. P., MAYER, G. C. (2003): Effects of Fenton's Reagent and Potassium Permanganate Applications on Indigenous Subsurface Microbiota: A Literature Review. Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference

WALLING, C. (1975): Fenton's reagent revisited, Accounts of Chemical Research, Vol. 8, S. 125-131

WANG, A. H., VALENTINE, R. L. (1993): Hydrogen Peroxide Decomposition Kinetics in the Presence of Iron Oxides. Chemical Oxidation, Vol. 3, S. 74-78

WATTS, R. J., UDELL, M. D., RAUCH, P. A., LEUNG, S. W. (1990): Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's reagent. Hazardous Waste & Hazardous Material, Vol. 7, Nr. 4, S. 335-345

WATTS, R. J., UDELL, M.D., LEUNG, W. S. (1991): Treatment of Contaminated Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. Chemical Oxidation, S. 37-50, Vol. 1

WATTS, R. J., UDELL M. D., MONSEN, R. M. (1993): Use of iron minerals in optimizing the peroxide treatment of contaminated soils. Water Environment Research, Vol. 65, Nr. 7, S. 839-844

WATTS, R. J., KONG, S.-H., DIPPRE, M., BARNES, W. T. (1994): Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials Vol. 39, Nr. 1, S. 33-47

WATTS, R. J., DILLY, S. E. (1996): Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. Journal of Hazardous Materials Vol. 51, S. 209-224

WATTS, R. J., JONES, A.P., CHEN, P.-H., KELLY, A. (1997(1)): Mineral-catalysed Fenton like oxidation of sorbed chlorobenzenes. Water Environment Research, Vol. 69, Nr. 3, S. 269-275

WATTS, R. J. (1997(2)): Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors. John Wiley & Sons, Inc., New York

WATTS, R. J., STANTON, P. C. (1999(1)): Mineralization of Sorbed and NAPL-Phase Hexadecane by Catalyzed Hydrogen Peroxide. Water Research, Vol. 33, Nr. 6, S. 1405-1414

WATTS, R. J., FOGET, M. K., KONG, S.-H., TEEL, A. L. (1999(2)): Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems. Journal of Hazardous Materials B69, S. 229-243

WATTS, R. J., HALLER, D. R., JONES A. P. J., TEEL, A. L. (2000): A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soil using modified Fenton's reactions. Journal of Hazardous Materials B76, S. 73-89

WATTS, R. J., WASHINGTON, D., HOWSAWKENG J., LOGE, F. J., TEEL, A. L. (2002): Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. Advances in Environmental Research 7, S. 961-968

WEGENER, J.-W. M., VAN DEN BERG, G., STROOMBERG, G, VAN VELZEN, M. (2002): The Role of Sediment-Feeding Oligochaete *Tubifex* on the Availability of Trace Metals in Sediment Pore Waters as Determined by Diffuse Gradients in Thin Films. Journal of Soils & Sediments, Vol. 2(2), S.71-76

WICKRAMANAYAKE G. B., GAVASKAR A. R., CHEN, A. S. C. (2000): Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Battelle Press

YEH, C. K., NOVAK, J. T. (1995): The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl and ethyl tert-butyl ether in soils. Water Environment Research, Vol. 67, Nr. 5, S. 828-834

YEH, C. K.-J., KAO, Y.-A., CHENG, C.-P. (2002): Oxidation of chlorophenols in soil at natural pH by catalysed hydrogen peroxide: the effect of soil organic matter. Chemosphere, Vol. 46, S. 67-73

ZAHN, R., WELLENS, H. (1974): Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Abwasserinhaltsstoffen. Chemiker-Zeitung, Vol. 98, S.228-232

ZOUMIS, T., SCHMIDT, A., GRIGOROVA, L., CALMANO, W. (2001): Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Science of the Total Environment* 266, S. 195-202

A. Anhang - Analytische Messmethoden

A.1 Messmethoden - Sediment

A.1.1 AOX-Bestimmung

Die Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) erfolgte gemäß DIN 38414 EN 1485 (S18).

Durchführung:

100 mg Probe wurden in Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 10 mL Nitratstammlösung, 100 mL Wasser sowie einer definierten Menge Aktivkohle versetzt. Der pH-Wert wurde, wenn nötig, mit 1 mol/L HNO₃ Lösung auf < 2 eingestellt und die Probe mindestens 1 Stunde geschüttelt. Danach wurde die Probe zur Bestimmung abfiltriert und mehrmals mit Nitratwaschlösung nachgewaschen.

Messbedingungen:

Ofentemperatur:	1000 °C
Auslasstemperatur:	300 °C
Gaszufuhr:	Sauerstoff, Reinheit 4.5 (50 mbar)
Messbereich:	0 - 370 µg/kg [µg/L]

Reagenzien:

Nitratstammlösung: 34 g NaNO₃, 2,8 mL HNO₃ in 2 L Wasser gelöst
 Nitratwaschlösung: 250 mL Stammlösung auf 5 L Wasser aufgefüllt
 para-Chlorphenol Standardlösung, 200 mg/L (Fa. LHG)
 NaCl-Lösung, 100 mg/L
 Essigsäurelösung, 75%
 Aktivkohle für AOX-Schüttelmethode (Fa. LHG)

Messgerät: AOX-Messgerät ECS1600, Fa. Euroglas

A.1.2 Kohlenwasserstoffbestimmung

Mineralölkohlenwasserstoffe wurden nach DIN 38409 (H 53), ISO 9377-4 gaschromatographisch nach Lösemittelextraktion nachgewiesen. Die Messungen wurden im akkreditierten Wasserlabor der Kläranlage des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

A.1.3 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der entnommenen Sedimente wurde nach DIN 18123 (Siebmethode) bestimmt. Die Analysen wurden vom analytischen Labor des Projektpartners CAU, Dreieich durchgeführt.

A.1.4 Organisch gebundener Stickstoff

Die Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs im Sediment wurde vom Bodенlabor des Instituts für Geographie und Geoökologie der Universität Karlsruhe in Anlehnung an die DIN EN 25663 (H 11) durchgeführt.

A.1.5 Organischer Gesamtkohlenstoff (Total Organic Carbon TOC)

Der organische Gesamtkohlenstoffgehalt im Sediment wurde mittels Verbrennungsmethode, DIN EN 1484 (H 3), nach vorhergehender Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs mit Phosphorsäure bestimmt. Zur Kalibrierung wurden zertifizierte Standards der Firma Breitländer verwendet. Die Verbrennung fand bei einer Temperatur von 1200 °C statt. Die Messungen wurden im akreditierten Wasserlabor der Kläranlage des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Meßgerät: Multi EA 2000 CS, NDIR Detektor, *Fa. Analytik Jena*

A.1.6 Bestimmung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

REUPERT, R., BRAUSEN, G. [1994]: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Sediment, Schlamm und Boden mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie. *Acta hydrochimica hydrobiologica* Vol. 22, S. 202-215

Durchführung:

5 g gefriergetrocknetes Sediment wurden in 20 mL Headspacegefäßen (*Fa. Agilent*) mit 10 mL Aceton/Cyclohexan Gemisch versetzt und 6 Stunden im Ultraschallbad (*Sonorex RK100, Fa. Bandelin*) bei 35 kHz extrahiert. Danach wurden die Proben bei 3500 U/min 10 min lang zentrifugiert und ein Aliquot über Silicalgelfilter (*Bakerbond speTM*) gereinigt und mit Methanol nachgewaschen. Der Extrakt wurde anschließend eingeeengt und mit Acetonitril auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Vor der Analyse wurde der Extrakt gefiltert (0,45 µm Minisart SRP, Teflon) und mit einem definiertem Volumen internen Standard (6-Methylchrysen) versetzt.

Messbedingungen:

Mobile Phase A:	Methanol/Acetonitril/Wasser 2:1:1
Mobile Phase B:	Acetonitril
Trennsäule:	Nucleosil 100-5 C18 PAH mit Vorsäule CC 8/4 Nucleosil 100-5 C18 PAH (<i>Macherey-Nagel</i>)
Flussrate:	1 mL/min
Injektionsvolumen:	10 µL
Säulentemperatur:	30 °C
Analysenprogramm:	1 min 100% B isokratisch in 11 min linear auf 100% A 16 min isokratisch 100% A in 1 min linear auf 100% B 3 min isokratisch 100% B
Detektion:	Fluoreszenzdetektor HP 1046 A (<i>Hewlett Packard</i>)
Kalibrierbereich	100 - 1000 µg/kg

Reagenzien:

Aceton, Acetonitril, Cyclohexan, Methanol (*Merck, LiChroSolv*)

Messgerät:

Hochdruckflüssigkeitschromatograph HP 1090 (*Fa. Hewlett Packard*) mit Autosampler

A.1.7 Bestimmung der mineralischen Zusammensetzung

Die Charakterisierung der mineralogischen Zusammensetzung des Sedimentes erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD).

Zur Charakterisierung des Gesamtsedimentes wurden Pulverpräparate des gefriergetrockneten Sedimentes angefertigt. Diese wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Fa. Siemens D 5000 mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (40 kV, 4 mA) gemessen. Die Winkelgeschwindigkeit während der Aufnahme betrug $0,01^\circ(2)$, der Aufnahmebereich lag zwischen $4 - 65^\circ(2)$, Messzeit war 3 s pro Schritt bei einer Rotation von 30 U/min, Blenden 1.

Die Identifizierung der Minerale erfolgte aufgrund der charakteristischen Röntgenreflexe bei:

4,26 A	von Quarz	7,17 A	von Kaolinit
3,03 A	von Calcit	10,1 A	von Muskovit
2,89 A	von Dolomit	10,1 A	von Illit
3,31; 3,77 A	von Kalifeldspat (Orthoklas)	14,2 A	von Chlorit
3,20 A	von Natriumfeldspat (Albit)		

Im Anschluss an die Untersuchung des Gesamtsedimentes wurde die Feinfraktion $< 2 \mu\text{m}$ gesondert untersucht. Hierzu wurde vorab die organische Substanz mit Wasserstoffperoxid entfernt (ca. 10 g feuchtes Sediment + 100 mL Wasser wurden mit Wasserstoffperoxid bis zu einer Konzentration von 5% versetzt, nach Abreaktion erfolgte eine nochmalige Zugabe von Wasserstoffperoxid bis zu einer Konzentration von 10%). Im Anschluss an diese Behandlung wurden die Proben vier mal mit ca. 100 mL 1 M NaCl und zwei Mal mit Wasser gewaschen und anschließend bei 60°C getrocknet. Die getrockneten Proben wurden als Textur- bzw. Tropfpräparate röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Messbedingungen wurden hierbei wie folgt gewählt:

Winkelgeschwindigkeit $0,02^\circ(2)$, Aufnahmebereich $2 - 30^\circ(2)$, Messzeit 3 s pro Schritt, Blenden 1 bzw. 0,6.

Zur Identifizierung von Smektit, Chlorit und Kaolinit wurden die Proben anschließend 24 h mit Ethylenglykol im Exikkator glykoliert erneut röntgendiffraktometrisch untersucht, sowie bei 550°C 3 h getempert und ebenfalls geröntgt.

A.1.8 Bestimmung von Schwermetallen und Matrixelementen

KLEY, C. [1999]: Zur In-Situ-Dekontamination schwermetallkontaminierter Böden mit Kohlensäure und integrierter Schwermetallrückgewinnung mittels Ionenaustauscher. Dissertation, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6323, Karlsruhe

LAUTENSCHLÄGER, W., KOPP, G. [1997]: Totalaufschluss von Bodenproben in der Mikrowelle. Laborpraxis

Die Bestimmung von Schwermetall- und Matrixelementen erfolgte über ICP-AES nach Königswasseraufschluss. Dieser erfolgte konform zur DIN 38414 (Teil 7) durch Einsatz eines Mikrowellenofens [LAUTENSCHLÄGER]. Trotz der Tatsache, dass die Matrixelemente (Al, Ti, Ca, Mg, Na, K und S) hierbei nicht vollständig erfasst werden und ebenso Fe, Mn, und Cr Minderbefunde zeigen können [KLEY], wurde aufgrund der ausreichenden Genauigkeit der Methode und der sehr umfangreichen notwendigen Analytik für die organischen Schadstoffe in dieser Arbeit auf eine exaktere und aufwendigere Bestimmungsmethode, wie die Röntgenfluoreszenzanalyse oder einen Flusssäure-Aufschluss, verzichtet.

Durchführung:

0,5g Sediment wurden in Teflondruckbehältern mit 6 ml HCl (30%) und 2 ml HNO₃ (65%) versetzt und nach Ausgasen in einen Mikrowellenofen (Milestone MLS 1200 mega) aufgeschlossen. Folgendes Aufschlussprogramm wurde verwendet:

5 min 250 W - 30 sec 0 W - 10 min 250 W - 2 min 450 W

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und filtriert (0,45 µm).

Messbedingungen:

Arbeitsbereich	165 - 860 nm
Zerstäuber	Burgener Graphit Mira Mist HS
Monochromator	1 m, Czerny - Turner - Aufstellung
HF - Generator	Frequenz 40,68 Mhz, Leistung 1100 W
Probenzufuhr	1 mL/min

Messgerät: ICP-AES Jobin Yvon, Typ JY 38 S

A.1.9 Schwermetallbindungsformen - Sequentielle Extraktion

Zur Abschätzung der im Hafensediment vorliegenden Schwermetallbindungsformen und der durch die Oxidationsmittelbehandlung bewirkten Beeinflussung dieser Bindungsformen wurde, leicht modifiziert, eine sequentielle Extraktionsmethode nach Tessier, die von CALMANO und FÖRSTNER [1982] speziell für Sedimente und Schlämme weiterentwickelt und modifiziert wurde, gewählt. In einer Dreifachbestimmung wurden je 2 g luftgetrockneter Boden (< 2 mm) mit Elutionsmittel versetzt (PTFE-Flaschen) und horizontal geschüttelt. Danach wurde die Probe abzentrifugiert und der Überstand abgenommen. Nach einem Waschschrift mit 25 mL Wasser konnte mit dem nächsten Elutionsschritt fortgefahren werden. Die erhaltenen Lösungen wurden auf ein definiertes Volumen aufgefüllt, danach abfiltriert und, wenn nötig, angesäuert. Tabelle A.1 zeigt die einzelnen Elutionsschritte. Die pH-Wert-Einstellung bei den einzelnen Elutionsschritten erfolgte hierbei, mit einer Ausnahme (EL4), durch NaOH und HNO₃.

Tabelle A.1: Sequentielle Schwermetallextraktion

Bezeichnung	Fraktion	Extraktionsverfahren	Schüttelzeit	Volumen
EL1	leicht löslich	40 mL destilliertes Wasser	24 h	100 mL
EL2	austauschbar	50 mL Ammoniumacetat (1 mol/L, pH 7)	2 h	100 mL

Tabelle A.1: Sequentielle Schwermetallextraktion

Bezeichnung	Fraktion	Extraktionsverfahren	Schüttelzeit	Volumen
EL3	carbonatisch gebunden	200 mL Natriumacetat (1 mol/L, pH 5)	12 h	250 mL
EL4	an leicht- und mäßig reduzierbare Phasen gebunden	200 mL Ammoniumoxalat (0,2 mol/L, pH 3 mit Oxalsäure angesäuert)	24 h	250 mL
EL5	organisch und sulfidisch gebunden	20 mL 30%-ig H ₂ O ₂ -Lösung (pH 2-3), 2 h bei 85 °C im Sandbad erhitzen, weitere 20 mL hinzugeben und alles verdunsten lassen. Nach Abkühlung Zugabe von 100 mL Ammoniumacetat (1 mol/L, pH 2)	12 h	250 mL
A6	residual gebunden (silikatisch)	Königswasseraufschluss	-	100 mL

A.1.10 Bestimmung der Trockensubstanz

Die Trockensubstanz TS der entnommenen Sedimentproben wurde durch Einwaage von ca. 25 bis 50 g feuchten Sedimentes S(feucht) in eine vorher austarierte Porzellanschale bestimmt. Das Sediment wurde bei 105 °C im Trockenofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend nach Abkühlung in einem Exsikkator erneut gewogen, S(trocken). Die Trockensubstanz ergab sich wie folgt:

$$TS = \frac{S(\text{trocken})}{S(\text{feucht})} \times 100[\text{Prozent}]$$

A.1.11 Zinnorganische Verbindungen

Die Bestimmung der zinnorganischen Verbindungen Mono-, Di- und Tributylzinnchlorid (MBT, DBT, TBT) wurde vom analytischen Labor des Projektpartners CAU, Dreieich durchgeführt. Zum Einsatz kam eine gaschromatographische Methode nach vorgeschalteter Derivatisierung mit massenspektrometrischer Detektion.

A.2 Messmethoden - Wasser

A.2.1 Anionen

Die Bestimmung der Anionen Chlorid, Nitrit, Nitrat und Sulfat erfolgte mittels Ionenchromatographie. Carbonat (m-Wert) wurde titrimetrisch mit 0,1 mol/L HCl Lösung, DIN 38409 (H 7) bestimmt.

Ionenchromatographie - Messbedingungen:

Eluent A:	100 mmol/L NaOH
Eluent B:	Wasser

Trennsäule:	ION PAC AS 11 Analytical Column 4x250mm, ION PAC AG 11 Guard Column 4x50mm
Flussrate:	1 mL/min
Injektionsvolumen:	10 µL
Säulentemperatur:	30 °C
Analysenprogramm:	4,3 min 94% B, 6% A 3,7 min 90% B, 10% A 4 min 70% B, 30% A
Detektion:	Leitfähigkeitsdetektor CD 20 (Hintergrundleitfähigkeit 0,5 - 3 µS, Messung bei 35 °C)
Kalibrierbereich:	Chlorid, Nitrat, Sulfat 2,5 - 25 mg/L, Nitrit 1 -10 mg/L

Messgerät: DIONEX DX 500 Ionenchromatographiesystem, Autosampler AS 40, *Fa. Dionex*

A.2.2 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der CSB wurde mittels Nanocolor Schnelltests CSB 160 (Messbereich 15 - 160 mg/L) und CSB 1500 (Messbereich 100 -1500 mg/L) der Firma Macherey und Nagel analysiert.

Geräte:

CSB Reaktor 1000, Firma WTW, 2 h bei 148 °C

Mikroprozessor Photometer MPM 1500, Firma WTW mit Wellenlängenfiltern IL442 (für CSB160) und IL620 (für CSB 1500)

A.2.3 Gelöster organischer Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon, DOC)

Der gelöste organische Kohlenstoff wurde durch thermische Oxidation bei 800 °C nach DIN 38409 (Teil 3 und Teil 27) bestimmt. Dabei wurden 5 mL 0,45 µm filtrierte Probe mit 100 µL 2 mol/L HCL auf pH 2 angesäuert und anschließend analysiert. Kalibrierstandards wurden aus einer 1000 mg/L Kaliumhydrogenphthalat-Lösung verdünnt (Kalibrierbereich 1 - 100 mg/L), als Kontrollstandards wurden Oxalsäurelösungen im Bereich zwischen 10 und 100 mg/L eingesetzt.

Messgerät: DIMATOC100, *Firma DIMATEC*

A.2.4 Kationen

Alle Kationen in wässrigen Lösungen wurden mit der selben Messmethode bestimmt wie sie unter Punkt A.1.7 beschrieben wurde. Die Proben wurden sofort nach der Probenahme filtriert und angesäuert.

Der Parameter Ammonium (gesamt), welcher durch ICP nicht erfasst werden kann, wurde photometrisch nach DIN 38406 Teil 5 E 5 bestimmt.

Durchführung Ammoniumbestimmung:

Bis zu 20 bzw. 40 mL filtrierte Probe wurden je nach zu erwartendem Ammoniumgehalt in einen 25 bzw. 50 mL Messkolben pipettiert und bei Bedarf das fehlende Volumen mit Wasser ergänzt. Anschließend wurden nacheinander je 2 bzw. 4 mL Salicylat-Citrat-Lösung und

Reagenzlösung zugeben und die Meßkolben bis zum Nennvolumen mit Wasser aufgefüllt. Die Probe wurde geschüttelt und nach zwei Stunden Standzeit bei Raumtemperatur bei einer Wellenlänge von 657 nm vermessen.

Reagenzien:

Salicylat-Citrat-Lösung: 130 g Natriumsalicylat und 130 g Trinatriumcitrat werden in 800 mL Wasser gelöst und 0,970 g Dinatriumpentacyanonitrosylferrat zugegeben und auf 1 L mit Wasser aufgefüllt

Reagenzlösung: 3,2 g Natriumhydroxid werden in 50 mL Wasser gelöst und nach Abkühlen 0,2 g Natriumdichlorisocyanurat zugefügt. Nach Auflösung dieses wird auf 100 mL mit Wasser aufgefüllt.

Messbereich: 0,03 - 1 mg/L

Messgerät: UV mini 1240 UV-VIS Spektrophotometer, *Fa. Shimazu*

Die Ammoniummessung wird durch die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid gestört. Diese Tatsache muss vor allem bei Technikumsversuchen berücksichtigt werden, da es in diesen Versuchen ohne aktiven Wasseraustausch im Becken zu Konzentrationen von bis zu 50 mg/L H₂O₂ kam. Versuche ergaben, dass im Messbereich bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid bei einer Konzentration von 1 - 20 mg/L eine Abweichung von bis zu -10% auftritt. Bei höheren Wasserstoffperoxidkonzentrationen wird die Abweichung größer und bei 100 mg/L kann kein Ammonium mehr nachgewiesen werden.

A.2.5 Organische Substanzen

Alle organischen Gruppenparameter AOX (DEV H 14, DIN EN 1485), PAK, KW und Organozinnverbindungen wurden in der wässrigen Phase mit den selben Messmethoden bestimmt wie sie unter Punkt A.1 beschrieben wurden. Extraktionen und Derivatisierung (KW, TBT) wurden identisch durchgeführt. Für PAK konnte der Extraktionsschritt sogar entfallen und die Probe direkt analysiert werden. Bei der AOX Bestimmung wurde die Einwaage an Sediment durch 100 mL flüssige Probe ersetzt.

A.2.6 Schwebstoffe

Zur Bestimmung der Schwebstoffe nach DIN 38409 (Teil 2, H2), wurden in einer Doppelbestimmung je 250 mL unfiltrierte Probe über gewaschene und bei 105 °C getrocknete OSMONICS MicronSep Cellulose Filter 0,45 µm gefiltert und diese Filter anschließend nach erneuter Trocknung ausgewogen. Aus der Differenz beider Wägungen wurde der Gehalt an Schwebstoffen in mg/L errechnet.

A.2.7 UV-Absorption bei 256 nm

Die UV-Absorption bei 256 nm wurde zum Nachweis konjugierter ungesättigter Systeme (Verbindungen mit aromatischem Charakter) im DOC der Eluate in 1 cm Quarz-Küvetten bestimmt.

Messgerät: UV mini 1240 UV-VIS Spektrophotometer, *Fa. Shimazu*

A.2.8 Wasserstoffperoxidbestimmung mit Titansulfat (photometrisch)

EISENBERG, G.M. [1943]: Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial and Engineering Chemistry* 15, S. 327-328

UHER, G. [1988]: Untersuchungen zum photometrischen Nachweis organischer Hydroperoxide und Peroxysäuren und zum selektiven Nachweis von Wasserstoffperoxid neben organischen Peroxoverbindungen mit der Titansulfatmethode nach Eisenberg. unveröffentlichte Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe

Durchführung:

In einer 1 cm-Küvette werden 3 mL Probe und 300 µL Titansulfatlösung gemischt und nach 2 min bei 410 nm die Extinktion gemessen. Über einen vorher bestimmten molaren Extinktionskoeffizienten von 0,71 [Uher] konnte die Konzentration wie folgt berechnet werden:

$$c(H_2O_2) = \frac{E \times 1,1}{0,71} [mmol \times L^{-1}]$$

Reagenzien:

Titansulfatlösung: 2,4 g $TiOSO_4$ (Riedel de Haen) in 400 mL H_2O und 100 mL H_2SO_4 lösen

Messbereich: 0,1 - 1 mmol/L (3,4 - 34 mg/L)

Messgerät: UV mini 1240 UV-VIS Spektrophotometer, Fa. Shimadzu

A.2.9 Wasserstoffperoxidbestimmung mittels Schnelltest (photometrisch)

Beim Feldversuchsmonitoring wurde zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid ein Schnelltest der Firma Merck, Nr. 14731 und ein transportables Photometer der Firma Merck, Spectroquant Nova 400 eingesetzt.

A.2.10 Weitere eingesetzte Messgeräte

Zur Bestimmung von pH, Redoxpotenzial und Sauerstoff (gelöst) während des Versuchsmonitorings der Batch - und Technikumsversuche wurden die folgenden Geräte eingesetzt:

Tabelle A.2: Eingesetzte Messgeräte für Sauerstoff, Redoxpotenzial und pH-Wert

Parameter	Gerät	Elektrode
Sauerstoff (gelöst)	WTW Oxi 197	CellOx 325
Redoxpotenzial	Knick 765 Calimatic	SenTix ORP
pH-Wert	WTW Multilab 540 pH	SenTix 41

A.3 Biologische Messmethoden

A.3.1 Sauerstoffzehrung im Sediment und Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB₅)

PLATEN, H., WIRTZ, A. [1999]: Applikationen zur Analytik Nr.1 - 4, FH Giesen Friedberg, WTW; DIN 38409 Teil 52

Durchführung:

Zur Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs des Sediments (Sauerstoffzehrung, Sedi-mentatmung) SED(O₂) wurde eine definierte Menge feuchtes Sediment in ausgeliterte Weck-Einmachgläser eingewogen. Mit speziellen Aufsätzen der Firma WTW konnten diese zusam-men mit den Messköpfen OxiTop-C luftdicht verschlossen werden, siehe Abbildung A.1. Als CO₂-Absorbens wurden 50 mL 1 mol/L NaOH-Lösung in einem Kunststoffbecher eingebracht. Erfasst wurde die Druckabnahme im Gefäß über einen Zeitraum von 5 bis 20 Tagen in mbar. Das Auslesen der Messwerte geschah über Infrarotschnittstellen mittels Auslesegerät OxiTop OC110. Der Messwert p konnte dann wie folgt in Sauerstoffverbrauch pro Tag und Masse TS umgerechnet werden:

$$SED(O_2) = \frac{M_R(O_2)}{R \times T} \times \frac{V_{fr}}{m_{BT}} \times \Delta p = 1,3136 \times \frac{V_{fr}}{m_{BT}} \times \Delta p \quad \left[\frac{mg(O_2)}{d \times g(TS)} \right]$$

$M_R(O_2)$ = Molmasse Sauerstoff = 32000 mg mol⁻¹

R = 83,14 L mbar mol⁻¹ K⁻¹

T = 293 K

V_{fr} = freies Volumen im Messgefäß in L

m_{BT} = Einwaage Sediment (trocken) in mg

Messgerät: OxiTop, WTW

Zum Nachweis des biologischen Sauerstoffbedarfs in fünf Tagen EN 1899-1 H51 wurden 400 mL Probe in einer Doppelbestimmung in 500 mL Schott-Duran Flaschen mit Schraubver-schluss abgefüllt und bei Zugabe von 2 - 3 NaOH-Plätzchen (CO₂ Absorbens) in einen Gum-miköcher mit dem Messkopf OxiTop-C luftdicht verschlossen und bei 20 °C fünf Tage gerührt, siehe Abbildung A.1.

Auslesen der Messwerte geschah über Infrarotschnittstellen mittels Auslesegerät OxiTop OC110.



Abbildung A.1: Messanordnung für Sedimentatmung und BSB₅

A.3.2 Bestimmung der biologischen Aktivität

Zum Nachweis mikrobiologischer Aktivität wurde die kultivierbare Koloniezahl DIN EN ISO 6222 bestimmt. Hierzu wurde Sediment und Hafenwasser direkt oder eine Suspension im Verhältnis von Sediment/Wasser $\delta(1/3)$ eingesetzt. Je 1 g bzw. 1 mL wurde mit je 9 mL 0,14 mmol/L NaCl in einer Verdünnungsreihe von 10^{-1} bis 10^{-9} angesetzt und durchmischt. Von jeder Verdünnung wurde wiederum 1 mL abgenommen und in sterilen Petrischalen mit Nährmedium R2A Agar (*Fa. Merck*) vermischt und anschließend 2 - 3 Tage bei 20 °C inkubiert. Nach Abschluss der Inkubationszeit wurden die Kolonien der auswertbaren Verdünnungen ausgezählt.

A.3.3 Zahn-Wellens Test

PAGGA, U. [1986]: Biologische Abwasserüberwachung in einem Großbetrieb der Chemischen Industrie, Vom Wasser, 67. Band

ZAHN, R., WELLENS, H. [1974]: Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Abwasserinhaltsstoffen. Chemiker-Zeitung, Vol. 98, S.228-232

Neben dem BSB₅ kann auch der Standversuch nach Zahn/Wellens über die biologische Abbaubarkeit organischer Substanzen Aufschluss geben. In Anlehnung an diesen für Abwässer entwickelten Test wurden in dieser Arbeit die durch H₂O₂-Behandlung hergestellten Sedimenteluat untersucht. Hierbei wurden in Becherglasversuchen Sedimentsuspensionen mit Wasserstoffperoxid behandelt und anschließend abzentrifugiert und der Überstand filtriert. Dieser Überstand wurde anschließend auf DOC und AOX analysiert. Unter ausreichender periodischer Sauerstoffzufuhr wurden die so gewonnenen Proben bis zum Erliegen der biologischen Abbauprozesse in regelmäßigen Abständen auf diese Parameter untersucht.

B. Anhang - Tabellen und Ergänzungen zu den Labor-, Technikums- und Feldversuchen

B.1 Monitoringpegel und Probenahme

Tabelle B.1: Installationsdaten der Multilevel-Monitoringpegel

Monitoringpegel	Pegelnummer	Lage des Filters [m unter SOK]
MP1	MP1-1	0,5 - 0,8
	MP1-2	0,7 - 1,0
	MP1-3	1,1 - 1,4
MP2	MP2-1	0,5 - 0,8
	MP2-2	0,7 - 1,0
	MP2-3	1,2 - 1,5
MP3	MP3-1	0,5 - 0,8
	MP3-2	0,7 - 1,0
	MP3-3	1,5 - 1,8
MP4	MP4-1	0,5 - 0,8
	MP4-2	0,8 - 1,1
MP5	MP5-1	0,5 - 0,8
	MP5-2	0,7 - 1,0
MP6	MP6-1	0,5 - 0,8
	MP6-2	0,7 - 1,0
MP7	MP7-1	0,5 - 0,8
	MP7-2	0,8 - 1,1
MP8	MP8-1	0,5 - 0,8
	MP8-2	0,8 - 1,1
MP9	MP9-1	0,5 - 0,8
	MP9-2	0,8 - 1,1
MP10	MP10-1	0,5 - 0,8
	MP10-2	0,8 - 1,1
MP11	MP11	0,5 - 0,8
MP12	MP12	0,5 - 0,8
MPB	MPB-1	0,3 - 0,6
	MPB-2	0,5 - 0,8
	MPB-3	0,7 - 1,0



(a)



Abbildung B.1: Installation des Monitoringpegels MPB

Tabelle B.2: Probenahmedaten - Poren-, Hafenwasser

Probenahme	Anzahl	Datum	Pegelzahl	Rhythmus	Bemerkung
Versuchsmesspegel VMP, Hafenwasser HFW	1	17. Juli	4 VMP, Hafenwasser HFW	1. Probenahme	Probenahme Sediment 27.6. Jahr 2002 Vorab-Versuche
	2	23. Juli	4 VMP, HFW	wöchentlich	
	3	22. Aug	4 VMP, HFW	monatlich	
	4	09. Sept	2 VMP, HFW	zwei - wöchentlich	
Monitoringpegel MP, VMP, HFW	5	13. Sept	5 MP, 2 VMP, HFW	1. Probenahme	Tag 1 Feldversuch
	6	10. Okt	5 MP, 2 VMP, HFW	monatlich	
	7	17. Okt	5 MP, 3 VMP, HFW	wöchentlich	Start Belüftung 1. Belüftungsscreen (21.Okt) Tag 39 Feldversuch
	8	04. Nov	5 MP, 3 VMP, HFW		
	9	19. Nov	11 MP, 1 VMP, HFW	zwei - wöchentlich	
	10	04. Dez	11 MP, 1 VMP, HFW		
	11	17. Dez	11 MP, 1 VMP, HFW		3 Belüftungsscreens (13.Dez)
	12	16. Jan	11 MP, 3 VMP, HFW	monatlich	Jahr 2003
	13	04. Feb	12 MP, 1 VMP, HFW		
	14	24. Feb	13 MP, 2 VMP, HFW	drei - wöchentlich	16 Belüftungsscreens (17.Feb)
	15	18. März	13 MP, 2 VMP, HFW		
	16	09. April	13 MP, 1 VMP, HFW		
	17	29. April	13 MP, 4 VMP, HFW		
	18	19. Mai	13 MP, 4 VMP, HFW		Probenahme Sediment 16.4.
	19	17. Juni	13 MP, 4 VMP, HFW	vier-wöchentlich	Start H ₂ O ₂ 16. Juni Tag 276 Feldversuch
	20	1. Juli	13 MP, 4 VMP, HFW	drei - wöchentlich	
	21	29. Juli	13 MP, 4 VMP, HFW		
	22	27. Aug	13 MP, 4 VMP, HFW	vier-wöchentlich	
	23	24. Sept	13 MP, 4 VMP, HFW		
	24	16. Okt	8 MP, 4 VMP, HFW	drei - wöchentlich	Probenahme Sediment 16.10.
	25	22. Okt	13 MP, 4 VMP, HFW	wöchentlich	
	26	06. Nov	10 MP	zwei - wöchentlich	
	27	18. Nov	13 MP, 3 VMP, HFW		
	28	26. Nov	10 MP	wöchentlich	
	29	09. Dez	13 MP, 3 VMP, HFW	zwei - wöchentlich	
	30	08. Jan	13 MP, 3 VMP, HFW	vier-wöchentlich	Jahr 2004
	31	10. Feb	13 MP, 3 VMP, HFW	vier-wöchentlich	Probenahme Sediment

B.2 Sedimentdaten

Tabelle B.3: Verwendung der Sedimentproben

Nr.	Name	Beprobungstiefe m unter SOK	Beprobungsart		Verwendung		Versuchsart	
			Kernprobe	Gestörte Probe	Labor	Monitoring	Abbau	Mobilisierung
1	SRK1-1	0-0,5	X			X	X	
2	SRK1-2	0,5-1,0	X			X	X	
3	SRK1-1E	0,2-0,5	X			X	X	
4	SRK1-2E	0,5-1,3	X			X	X	
5	SRK3-1	0-0,5	X			X	X	
6	SRK3-2	0,5-0,9	X			X	X	
7	SRK3-1E	0-0,7	X			X	X	
8	SRK3-2E	0,8-1,5	X			X	X	
9	SRK4-1	0-0,5	X			X	X	
10	SRK4-2	0,5-1,0	X			X	X	
11	SRK4-3	1,0-1,3	X			X	X	
12	SRK4-1E	0-0,35	X			X	X	
13	SRK4-2E	0,35-0,5	X			X	X	
14	SRK5-1	0-0,5	X			X	X	
15	SRK5-2	0,5-1,0	X			X	X	
16	SRK5-3	1,0-1,45	X			X	X	
17	SRK5-4	1,45-1,60	X			X	X	
18	SRK5-1E	0,1-0,4	X			X	X	
19	SRK5-2E	0,4-0,85	X			X	X	
20	SRK5-3E	0,85-1,0	X			X	X	
21	SRK5-4E	1,0-1,1	X			X	X	
22	SRK6-1	0-0,5	X			X	X	
23	SRK6-2	0,5-1,0	X			X	X	
24	SRK6-3	1,0-1,3	X			X	X	
25	SRK6-1E	0,2-0,5	X			X	X	
26	SRK6-2E	0,5-1,2	X			X	X	
27	SRK6-3E	1,2-1,6	X			X	X	
28	SRK7-1	0-0,5	X			X	X	
29	SRK7-2	0,5-0,75	X			X	X	
30	SRK7-3	0,75-0,9	X			X	X	
31	SRK7-1E	0,25-0,5	X			X	X	
32	SRK7-2E	0,5-0,7	X			X	X	
33	SRK8-1	0-0,5	X			X	X	
34	SRK8-2	0,5-0,9	X			X	X	
35	SRK8-3	0,9-1,1	X			X	X	
36	SRK8-1E	0,15-0,5	X			X	X	
37	SRK8-2E	0,5-1,2	X			X	X	
38	SRK8-3E	1,2-1,45	X			X	X	
39	SRK9-1	0-0,5	X			X	X	
40	SRK9-2	0,5-0,9	X			X	X	
41	SRK9-1E	0,27-0,6	X			X	X	
42	SRK9-2E	0,6-1,2	X			X	X	
43	SRK9-3E	1,2-1,5	X			X	X	
44	SRK10-1	0-0,5	X			X	X	
45	SRK10-2	0,5-1,0	X			X	X	
46	SRK10-1E	0,2-0,5	X			X	X	
47	SRK10-2E	0,5-1,2	X			X	X	
48	SRK11	-	X		X			
49	SRK12-1	0-0,25	X		X			
50	SRK12-2	0,25-0,45	X		X			
51	SRK12-3	0,45-0,65	X		X			
52	SRK12-4	0,65-0,75	X		X			
53	SRK12-5	0,75-0,85	X		X			
54	SRK12-6	0,85-1,0	X		X			
55	SRK12-7	1,0-1,15	X		X			

Nr.	Name	Beprobungstiefe m unter SOK	Beprobungsart		Verwendung		Versuchsart	
			Kernprobe	Gestörte Probe	Labor	Monitoring	Abbau	Mobilisierung
56	SRK13-1	0-0,2	X		X	X	X	
57	SRK13-2	0,2-0,4	X		X	X	X	
58	SRK13-3	0,4-0,6	X		X	X	X	
59	SRK13-4	0,6-0,8	X		X	X	X	
60	SRK13-5	0,8-1,0	X		X	X	X	
61	SRK13-6	1,0-1,2	X		X	X	X	
62	SRK13-3E	0,45-0,6	X			X	X	
63	SRK13-4E	0,6-0,8	X			X	X	
64	SRK13-5E	0,8-1,0	X			X	X	
65	SRK13-6E	1,0-1,1	X			X	X	
66	SRK14-1	0-0,3	X		X			
67	SRK14-2	0,3-0,7	X		X			
68	SRK14-3	0,7-0,8	X		X			
69	SRK14-4	0,8-0,95	X		X			
70	SRK14-5	0,95-1,1	X		X			
71	SRK14-6	1,1-1,3	X		X			
72	SRK15-1	0-0,3	X			X	X	
73	SRK15-2	0,3-0,6	X			X	X	
74	SRK15-3	0,6-0,9	X			X	X	
75	SRK15-4	0,9-1,1	X			X	X	
76	SRK16-1	0-0,3	X			X	X	
77	SRK16-2	0,3-0,7	X			X	X	
78	SRK17-1	0-0,3	X			X	X	
79	SRK17-2	0,3-0,6	X			X	X	
80	SRK18-1	0-0,3	X			X	X	
81	SRK18-2	0,3-0,6	X			X	X	
82	SRK19-1	0,2-0,5	X			X	X	
83	SRK19-2	0,7-1,2	X			X	X	
84	SRK19-3	1,3-1,5	X			X	X	
85	SRK20-1	0,2-0,65	X			X	X	
86	SRK20-2	0,8-1,2	X			X	X	
87	SRK20-3	1,25-1,3	X			X	X	
88	SRK19-1E	0,2-0,5	X			X	X	
89	SRK19-2E	0,7-1,2	X			X	X	
90	SRK19-3E	1,3-1,4	X			X	X	
91	SRK20-1E	0,2-0,45	X			X	X	
92	SRK20-2E	0,7-1,2	X			X	X	
93	SRK20-3E	1,25-1,3	X			X	X	
94	SRKBio	-		X	X			
95	FFOH1-1	-		X	X		X	X
96	FFOH1-2	-		X	X		X	X
97	FFOH2-1	-		X	X		X	X
98	FFOH2-2	-		X	X		X	X
99	FFOH3-1	-		X	X		X	X
100	FFOH4-1	-		X	X			
101	FFOH5-1	-		X	X			
102	FFOH7-1	-		X	X			
103	FFOH8-1	-		X	X			
104	FFOH8-2	-		X	X			
105	FFOH9-1	-		X	X			
106	FFOH10-1	-		X	X			
107	FFOH11-1	-		X	X			
108	FFOH11-2	-		X	X			
109	HA2-3	-		X	X			
110	OF1-1	-		X	X			

Anhang - Tabellen und Ergänzungen zu den Labor-, Technikums- und Feldversuchen

Nr.	Name	Analytik									
		SM	AOX	KW	PAK	TOC	TBT	LHKW	PCB	Biologie	Nährstoffe
1	SRK1-1	X	X	X	X	X					
2	SRK1-2	X	X	X	X	X					
3	SRK1-1E		X	X	X	X					
4	SRK1-2E		X	X	X	X					
5	SRK3-1	X	X	X	X	X					
6	SRK3-2	X	X	X	X	X					
7	SRK3-1E		X	X	X	X					
8	SRK3-2E		X	X	X	X					
9	SRK4-1	X	X	X	X	X					
10	SRK4-2	X	X	X	X	X					
11	SRK4-3	X	X	X	X	X					
12	SRK4-1E		X	X	X	X					
13	SRK4-2E		X	X	X	X					
14	SRK5-1		X	X	X	X					
15	SRK5-2	X	X	X	X	X					X
16	SRK5-3	X	X	X	X	X	X				X
17	SRK5-4	X	X	X	X	X					X
18	SRK5-1E	X	X	X	X	X					X
19	SRK5-2E		X	X	X	X					
20	SRK5-3E		X	X	X	X					
21	SRK5-4E		X	X	X	X					
22	SRK6-1		X	X	X	X					
23	SRK6-2	X	X	X	X	X	X				
24	SRK6-3	X	X	X	X	X					
25	SRK6-1E	X	X	X	X	X					
26	SRK6-2E		X	X	X	X					
27	SRK6-3E		X	X	X	X					
28	SRK7-1		X	X	X	X					
29	SRK7-2	X	X	X	X	X					
30	SRK7-3	X	X	X	X	X					
31	SRK7-1E	X	X	X	X	X					
32	SRK7-2E		X	X	X	X					
33	SRK8-1		X	X	X	X					
34	SRK8-2		X	X	X	X					
35	SRK8-3	X	X	X	X	X					
36	SRK8-1E	X	X	X	X	X	X				X
37	SRK8-2E	X	X	X	X	X					
38	SRK8-3E		X	X	X	X					
39	SRK9-1		X	X	X	X					
40	SRK9-2		X	X	X	X					
41	SRK9-1E	X	X	X	X	X					
42	SRK9-2E	X	X	X	X	X	X				X
43	SRK9-3E		X	X	X	X					
44	SRK10-1		X	X	X	X					
45	SRK10-2	X	X	X	X	X					
46	SRK10-1E	X	X	X	X	X	X				
47	SRK10-2E		X	X	X	X					
48	SRK11										
49	SRK12-1		X			X				X	
50	SRK12-2		X			X				X	
51	SRK12-3		X			X				X	
52	SRK12-4		X			X				X	
53	SRK12-5		X			X				X	
54	SRK12-6		X			X				X	
55	SRK12-7		X			X				X	

Nr.	Name	Analytik									
		SM	AOX	KW	PAK	TOC	TBT	LHKW	PCB	Biologie	Nährstoffe
56	SRK13-1	X	X	X	X	X				X	
57	SRK13-2	X	X	X	X	X				X	
58	SRK13-3	X	X	X	X	X				X	
59	SRK13-4	X	X	X	X	X				X	
60	SRK13-5	X	X	X	X	X				X	
61	SRK13-6	X	X	X	X	X				X	
62	SRK13-3E		X	X	X	X					
63	SRK13-4E		X	X	X	X					
64	SRK13-5E		X	X	X	X					
65	SRK13-6E		X	X	X	X					
66	SRK14-1	X									
67	SRK14-2										
68	SRK14-3	X									
69	SRK14-4										
70	SRK14-5										
71	SRK14-6	X									
72	SRK15-1		X	X	X	X					
73	SRK15-2		X	X	X	X					
74	SRK15-3		X	X	X	X					
75	SRK15-4		X	X	X	X					
76	SRK16-1		X	X	X	X					
77	SRK16-2		X	X	X	X					
78	SRK17-1		X	X	X	X					
79	SRK17-2		X	X	X	X					
80	SRK18-1		X	X	X	X					
81	SRK18-2		X	X	X	X					
82	SRK19-1		X	X	X	X					
83	SRK19-2		X	X	X	X					
84	SRK19-3		X	X	X	X					
85	SRK20-1		X	X	X	X					
86	SRK20-2		X	X	X	X					
87	SRK20-3		X	X	X	X				X	
88	SRK19-1E		X	X	X	X					
89	SRK19-2E		X	X	X	X					
90	SRK19-3E		X	X	X	X					
91	SRK20-1E		X	X	X	X					
92	SRK20-2E		X	X	X	X					
93	SRK20-3E		X	X	X	X					
94	SRKBio										
95	FFOH1-1	X	X	X	X	X	X	X	X		
96	FFOH1-2	X	X	X	X	X	X	X	X		
97	FFOH2-1	X	X	X	X	X	X	X	X		
98	FFOH2-2	X	X	X	X	X	X	X	X		
99	FFOH3-1	X	X		X					X	
100	FFOH4-1	X			X						
101	FFOH5-1	X			X						
102	FFOH7-1	X			X						
103	FFOH8-1	X			X					X	
104	FFOH8-2	X			X					X	
105	FFOH9-1										
106	FFOH10-1										
107	FFOH11-1	X			X						
108	FFOH11-2				X						
109	HA2-3	X				X					
110	OF1-1	X				X					

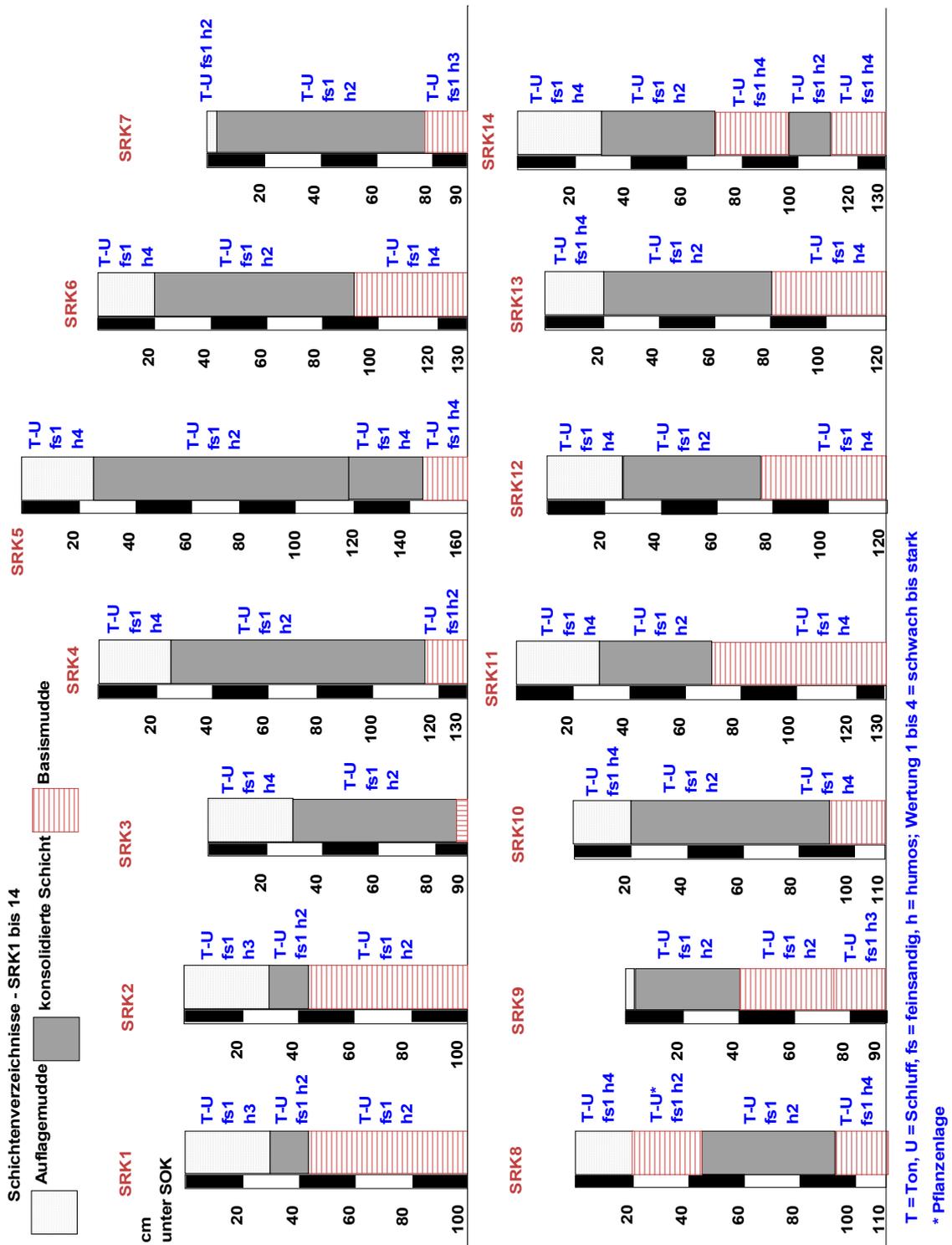


Abbildung B.2: Schichtenverzeichnisse

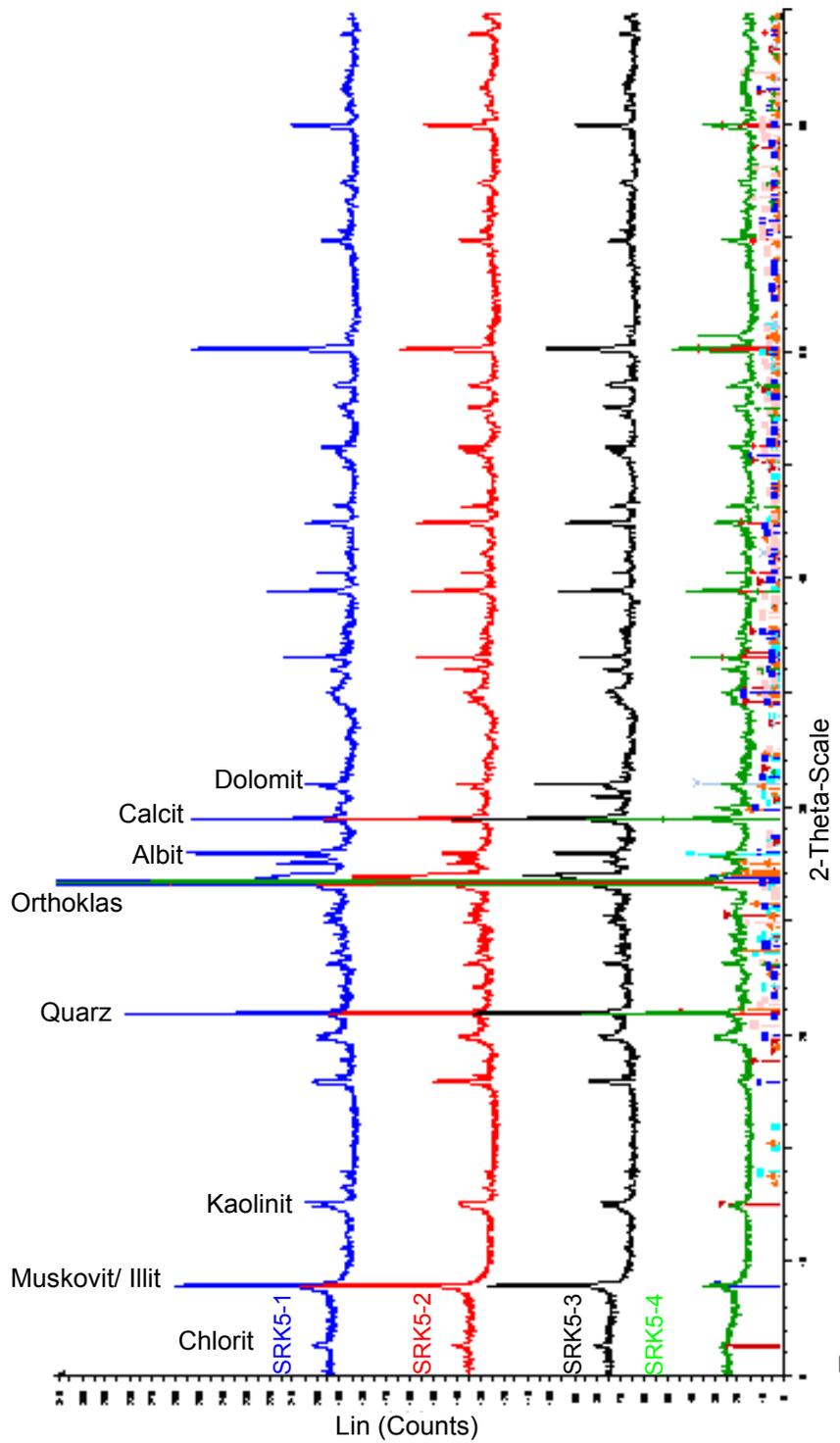
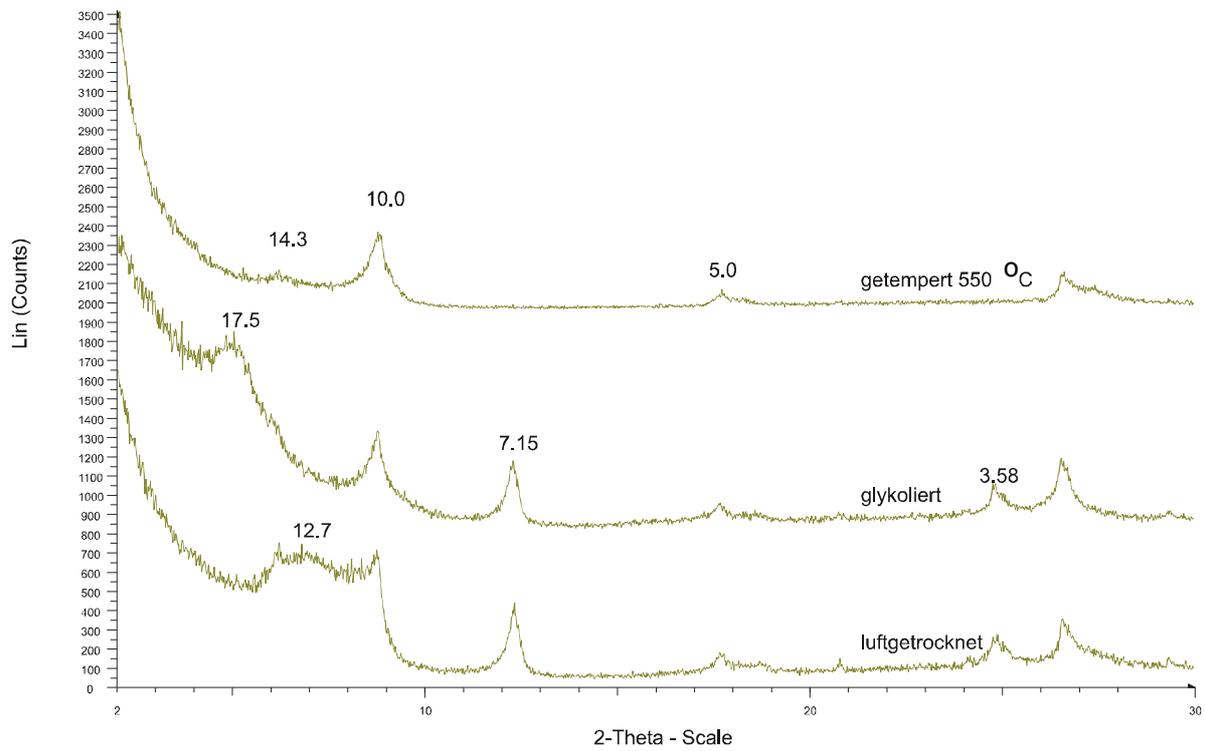


Abbildung B.3: Röntgendiffraktogramme des Gesamtsediments SRK5-1 bis 5-4

SRK5-2 (< 2 µm Fraktion Texturpräparat)



SRK5-4 (< 2 µm Fraktion Texturpräparat)

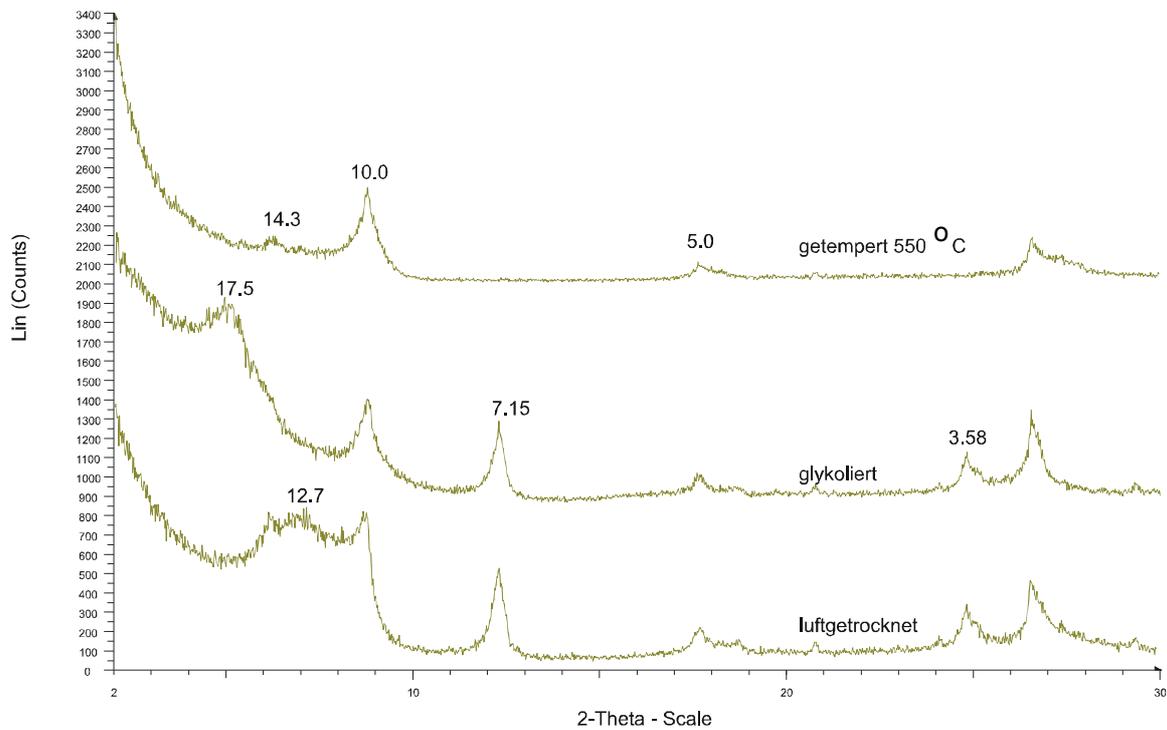


Abbildung B.4: Röntgendiffraktogramme der Feinfraktion < 2µm von SRK5-2 und 5-4, luftgetrocknet, glykoliert und getempert

Tabelle B.4: Analysendaten - Sediment-Nullbeprobung (Routineparameter)

Probe	TS %	AOX mg/kg	TOC mg/g	MKW mg/kg	Σ PAH µg/kg
SRK1-1	27,9	364	42,9	2116	7619
SRK1-2	40,7	178	33,7	2775	6652
SRK3-1	35,5	235	39,8	2244	7760
SRK3-2	41,4	231	35,2	3088	10343
SRK4-1	39,3	260	40,1	2487	7875
SRK4-2	36,4	242	34,6	3038	7891
SRK4-3	41,4	352	41,0	4196	11497
SRK5-1	36,2	371	49,1	2338	8345
SRK5-2	46,2	167	32,4	3125	7461
SRK5-3	53,9	218	40,1	6239	10684
SRK5-4	41,3	554	84,2	19665	23828
SRK6-1	42,0	206	35,4	2811	7375
SRK6-2	40,7	185	32,0	2067	8723
SRK6-3	42,8	186	34,0	4076	11915
SRK7-1	42,2	253	30,8	2056	7136
SRK7-2	38,2	258	47,8	10144	16136
SRK7-3	41,4	226	33,6	3416	10283
SRK8-1	37,3	382	40,3	1441	6401
SRK8-2	46,0	203	31,7	2254	6949
SRK8-3	51,1	369	36,7	3667	11138
SRK9-1	47,4	331	32,2	3128	11163
SRK9-2	43,5	210	31,2	2319	8285
SRK10-1	41,5	278	35,5	1902	11159
SRK10-2	41,0	287	36,4	2914	6733
SRK13-1	-	429	54,6	1445	37338
SRK13-2	-	220	34,2	2381	17040
SRK13-3	-	195	26,9	2416	12814
SRK13-4	-	318	33,0	4340	17810
SRK13-5	-	233	45,2	18361	21537
SRK13-6	-	208	52,4	26659	27312

Die Summe PAK bezieht sich auf die Komponenten Anthracen, Chyrsen, Fluoranthen und Pyren

Tabelle B.5: Analysendaten - Sediment-Nullbeprobung (Sonderparameter)

Probennummer	TBT	DBT	MBT	N	N	C/N	P
	µg/kg			%	g/kg		g/kg
SRK5-1	-	-	-	0,32	3,2	15 / 1	3,57
SRK5-2	27	663	642	0,27	2,7	12 / 1	2,66
SRK5-3	-	-	-	0,29	2,9	14 / 1	2,27
SRK5-4	-	-	-	0,36	3,6	23 / 1	2,10
SRK6-1	13	77	51	-	-	-	-
SRK8-2	27	765	676	0,27	2,7	12 / 1	3,20
SRK8-3	-	-	-	-	-	-	-
SRK9-1	-	-	-	-	-	-	-
SRK9-2	29	663	662	0,25	2,5	12 / 1	3,39
SRK10-1	-	-	-	-	-	-	-
SRK10-2	32	765	588	-	-	-	-

Tabelle B.6: Analysendaten - Schwermetalle in mg/kg

Probenummer	As	Sn	Zn	Pb	Co	Cd	Ni	Cr	Mn	Cu
SRK1-1	9	11	788	143	12	2	42	52	485	158
SRK1-2	9	11	1237	122	12	4	57	73	465	138
SRK3-1	11	14	950	219	12	4	44	55	552	218
SRK3-2	13	9	1137	123	12	4	57	66	513	128
SRK4-1	11	12	1017	133	12	4	48	59	533	175
SRK4-2	9	8	1159	100	10	4	52	66	446	125
SRK4-3	12	13	1334	177	12	5	57	75	461	153
SRK5-1	15	24	1170	360	12	6	53	68	605	292
SRK5-2	14	13	1150	180	12	4	59	72	518	200
SRK5-3	12	10	1190	121	12	4	62	82	505	139
SRK5-4	14	13	1381	164	16	4	72	102	394	165
SRK6-1	11	15	1155	255	11	4	51	68	536	313
SRK6-2	11	10	1168	135	12	4	59	75	490	142
SRK6-3	11	13	1116	205	12	4	57	71	523	219
SRK7-1	13	12	1131	134	14	4	64	87	420	133
SRK7-2	12	6	1180	94	12	4	62	82	478	131
SRK7-3	12	9	1291	146	12	4	60	76	483	151
SRK8-1	10	8	996	129	12	3	49	60	544	143
SRK8-2	8	11	1266	173	12	4	59	73	489	155
SRK8-3	15	11	1541	195	13	4	63	80	490	173
SRK9-1	15	10	1401	165	12	4	60	78	507	159
SRK9-2	15	13	1270	191	12	4	58	74	510	163
SRK10-1	12	11	1141	191	12	4	54	64	642	207
SRK10-2	14	11	1442	164	13	4	61	77	512	167
SRK13-1	10	11	822	177	13	4	48	60	748	155
SRK13-2	11	16	939	240	14	4	56	66	947	275
SRK13-3	11	8	1088	170	13	4	69	83	654	178
SRK13-4	12	28	1239	238	12	6	61	72	580	172
SRK13-5	14	8	1319	168	14	5	108	143	490	158
SRK13-6	10	8	1089	147	14	5	64	90	501	137
SRK14-1	-	-	1232	-	-	-	46	-	584	231
SRK14-3	-	-	1233	-	-	-	59	-	450	174
SRK14-6	-	-	865	-	-	-	58	-	362	99
FFOH1-1	nn	6	849	87	9	1	35	37	469	75
FFOH1-3	nn	4	1759	105	11	4	53	92	409	118
FFOH2-1	nn	7	1273	142	11	3	53	65	465	143
FFOH2-2	nn	4	1243	134	10	4	51	64	466	149
FFOH3-1	11	12	1261	124	12	4	57	69	507	149
FFOH4-1	13	14	1202	156	12	4	54	69	489	154
FFOH-5-1	11	16	1153	207	12	4	52	65	515	203
FFOH7-1	13	11	1128	137	12	4	54	69	499	139
FFOH7-1(2)	11	12	1232	133	12	4	54	70	458	144
FFOH8-1	10	9	1157	136	12	4	57	70	506	146
FFOH8-2	12	14	1152	168	14	6	64	80	542	172
FFOH11-1	12	14	1152	168	14	6	64	80	542	172
FFOH11-1(2)	10	11	1288	142	14	6	63	82	448	142
FFOH11-2	12	16	1157	247	12	6	57	68	557	233
FFOH11-2 (2)	-	-	1039	-	-	-	55	-	448	152
HA2-3	nn	2	228	22	14	nn	31	39	394	29
OF1-1	3	nn	30	14	4	nn	11	8	118	8

Tabelle B.7: Analysendaten - Matrixelemente in mg/kg

Probennummer	P	S	Fe	Mg	Ca	Ti	Al	Ba	Na	K
SRK1-1	2313	5093	19994	6140	48930	151	6377	181	902	1192
SRK1-2	2243	4430	19974	7763	47650	143	6572	235	651	1562
SRK3-1	3054	4493	21420	6604	38270	149	7112	203	703	1267
SRK3-2	1682	6959	20640	6976	50980	139	7045	221	720	1449
SRK4-1	2680	4815	20410	6864	45000	131	6285	230	770	1327
SRK4-2	2273	4256	18656	7059	44270	130	6102	230	925	1452
SRK4-3	2009	6468	21670	7438	45110	126	7711	250	946	1947
SRK5-1	3574	4726	24240	8190	41450	180	10315	285	1056	1711
SRK5-2	2657	4672	21260	8354	49400	136	8072	230	1137	1627
SRK5-3	2271	5628	21370	8326	55150	164	9314	293	981	1776
SRK5-4	2096	7638	20870	7407	45320	173	6847	345	880	1491
SRK6-1	3100	4564	20849	7928	45870	168	8059	327	765	1494
SRK6-2	2491	5168	20600	7864	48510	152	7326	303	729	1576
SRK6-3	3015	4466	21380	8054	46140	143	8358	258	345	1687
SRK7-1	1748	7236	20270	7468	46430	161	7981	263	392	1901
SRK7-2	2117	5756	20150	8238	51130	148	8582	260	492	1784
SRK7-3	2751	5291	20950	7812	48460	153	7513	324	378	1724
SRK8-1	3285	4471	21310	7722	44950	162	7859	294	382	1582
SRK8-2	3199	4425	20850	8222	49200	145	7354	329	352	1685
SRK8-3	2414	7044	21750	8042	53050	155	8216	375	442	2115
SRK9-1	2848	5854	21460	8169	51160	157	8420	361	375	1855
SRK9-2	3390	4665	21490	8219	48690	136	7930	354	338	1656
SRK10-1	4647	4475	23210	7957	45820	147	8624	325	396	1651
SRK10-2	3010	6101	22540	8339	49970	150	8515	360	378	1890
SRK13-1	1667	4606	25140	6919	71320	-	9834	-	956	1765
SRK13-2	2022	3503	26610	7686	46590	-	11104	-	764	1947
SRK13-3	2962	4742	24490	8301	51020	117	7481	304	762	1638
SRK13-4	2653	5486	25200	7954	57230	138	7842	330	862	1688
SRK13-5	1973	5352	24710	8278	49890	148	7694	343	778	1768
SRK13-6	1992	5138	25290	8084	48620	180	7289	212	649	1685
FFOH1-1	-	-	17732	4340	72560	132	4578	197	593	1006
FFOH1-3	-	-	17954	6677	51750	138	5557	333	366	1234
FFOH2-1	-	-	18418	6603	52090	164	5649	290	468	1206
FFOH2-2	-	-	18376	6498	50810	158	5455	298	361	1238
FFOH3-1	2329	4684	20870	7819	49090	150	6906	257	896	1621
FFOH4-1	2167	5170	20660	7500	48840	141	6591	246	980	1578
FFOH5-1	2677	4552	21110	7442	45650	144	6646	252	629	1452
FFOH7-1	2330	5012	21120	7769	47110	135	7268	317	1071	1659
FFOH7-1(2)	2182	3925	20790	7355	43030	133	7641	309	682	1585
FFOH8-1	2345	4726	21560	7999	48700	140	7381	319	834	1778
FFOH8-2	1232	4934	20880	8118	51760	-	8084	-	788	1838
FFOH11-1	1232	4934	20880	8118	51760	-	8084	-	788	1838
FFOH11-1(2)	1773	5501	22130	7898	48340	177	7098	257	464	1610
FFOH11-2	2512	5124	25140	8127	48810	174	8180	244	677	1567
FFOH11-2 (2)	-	-	17576	-	-	-	-	-	-	-
HA2-3	-	-	16243	2080	3981	436	3981	143	143	340
OF1-1	-	-	6543	1487	17944	51	2445	65	432	467

B.3 Ergänzende Daten zu den Laborversuchen

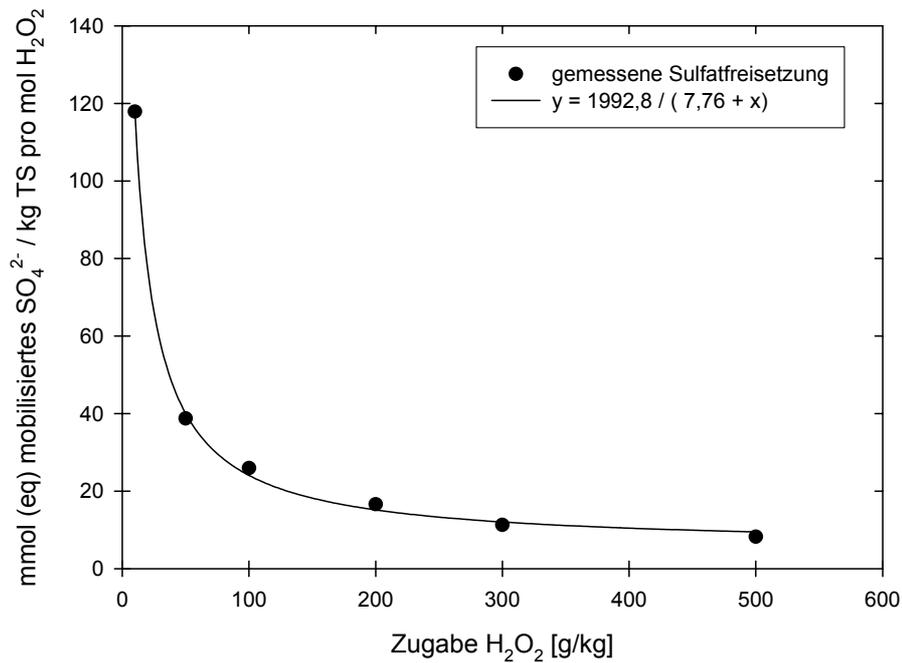


Abbildung B.5: Berechnung der Sulfatmobilisierung in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidzugabe

Tabelle B.8: Messwerte der sequentiellen Schwermetallextraktion, Probe FFOH 11

Element / Bindungsform	Zn		Ni		Mn		Cu	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
	Behandlung [mg/kg]		Behandlung [mg/kg]		Behandlung [mg/kg]		Behandlung [mg/kg]	
leicht löslich	4,0	3,2	0,7	1,2	6,8	4,2	0,0	3,8
austauschbar	207,3	191,0	4,0	4,0	83,7	61,0	2,0	13,0
carbonatisch	476,3	589,0	14,2	13,8	173,3	173,8	13,1	47,9
leicht/mäßig reduzierbar	137,5	138,3	15,0	10,0	90,4	120,8	34,6	32,1
organisch/sulfidisch	192,5	21,7	12,5	5,0	41,3	5,8	71,7	13,3
residual	31,4	27,8	5,3	5,8	6,3	6,8	19,9	17,3
Summe	1049,0	971,0	51,7	39,7	401,8	372,3	141,3	127,5
Vorwerte	1159		60		499		175	
Wiederfindung [%]	90,5	-	86,5	-	80,6	-	80,9	-

Tabelle B.9: Messwerte zum abiotischen und biotischen Abbau der PAK [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

PAK / Zugabe	Chrysen	Fluoranthen	Pyren	Summe
vor biologischer Abbauphase				
BW (ohne Zugabe)	4280	1900	1700	7880
50 g/kg	3700	1900	1700	7300
100 g/kg	4070	1700	1050	6820
200 g/kg	3580	1440	810	5830
300 g/kg	3030	1220	890	5140
nach biologischer Abbauphase				
BW (ohne Zugabe) nach 4 Wochen	3850	1380	1225	6450
BW (ohne Zugabe) nach 20 Wochen	2690	300	670	3660
50 g/kg nach 20 Wochen	3000	730	1300	5030
200 g/kg nach 20 Wochen	3000	730	790	4520

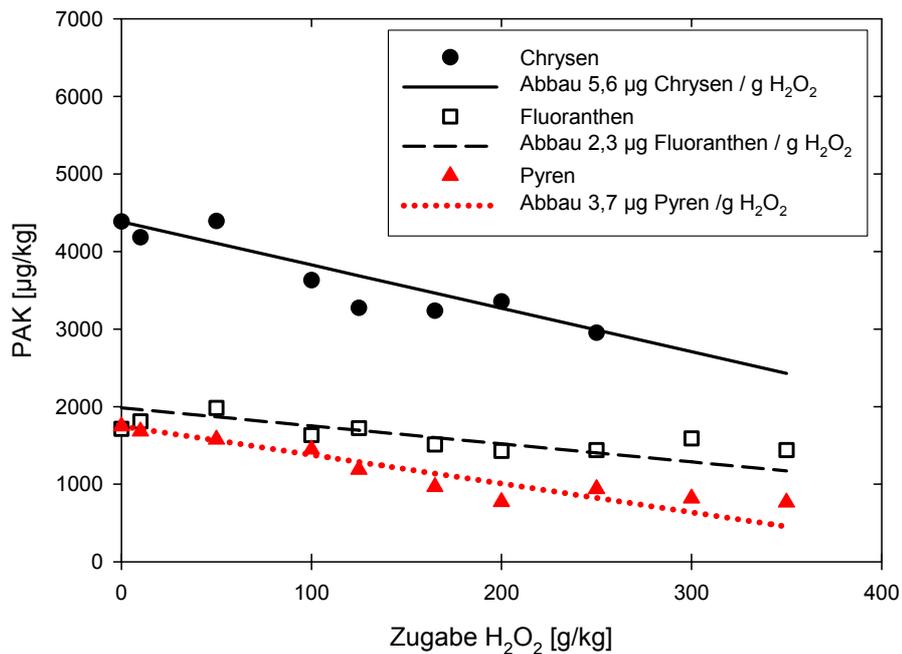
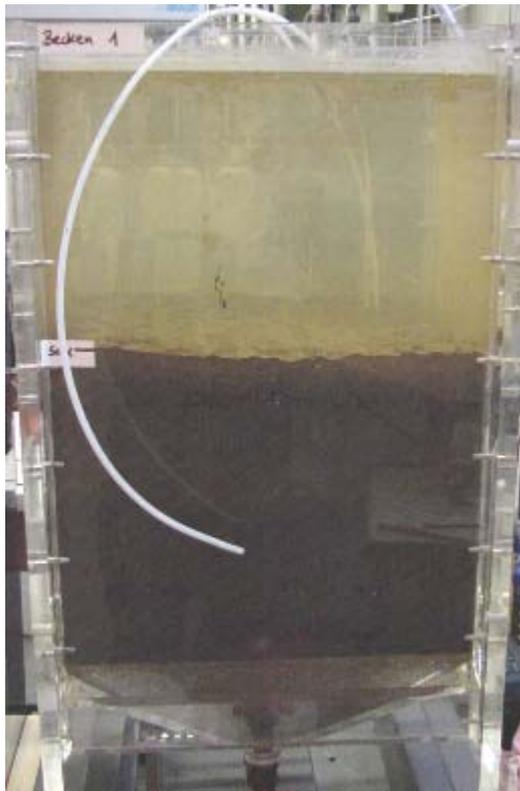
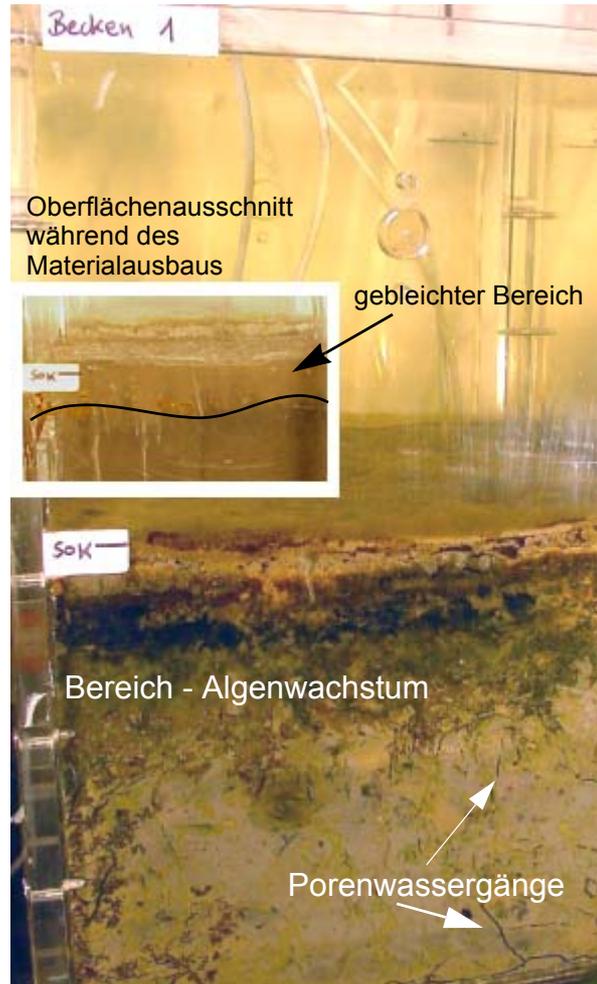


Abbildung B.6: PAK-Abbau in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxidzugabe

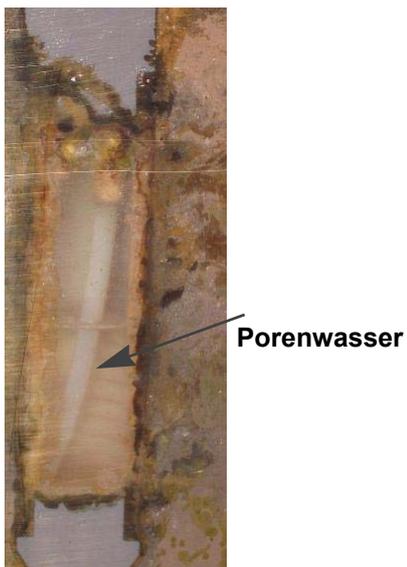
B.4 Technikumsversuche



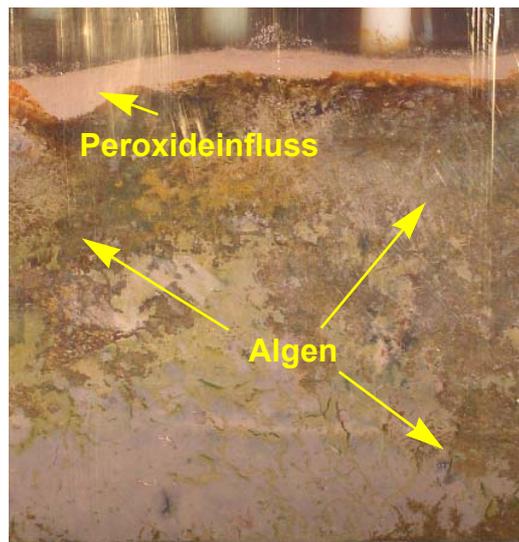
(a)



(b)



(c)



(d)

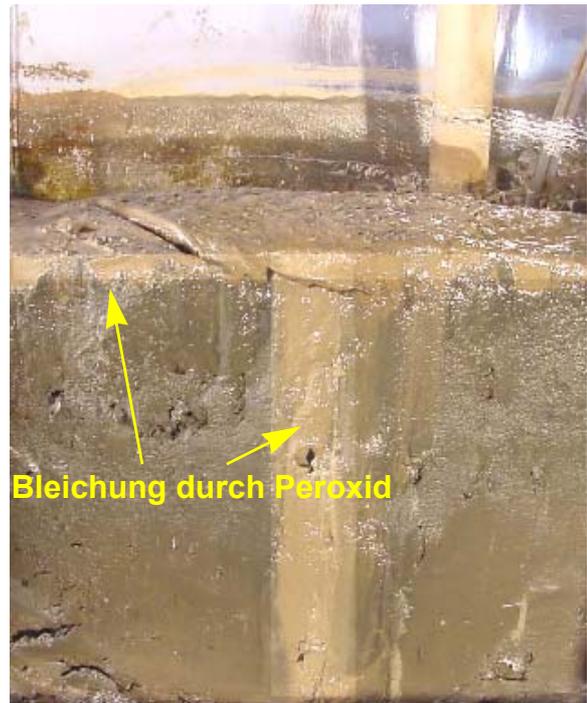
Abbildung B.7: (a) Becken 1 direkt nach Einbau; (b) Becken 1 nach 12 Monaten Standzeit; (c) Porenwasserfilter - halb gefüllt; (d) Becken 3 (Ausschnitt an der Beckenwand)



(a)



(b)



(c)

Abbildung B.8: (a) Sedimentoberfläche in Becken 3; (b) und (c) durch Wasserstoffperoxid gebleichte Bereiche im Sedimentkörper, Becken 3

B.5 Messwerte des Porenwassermonitorings der Feldstudie

Tabelle B.10: Verwertbarkeit der Monitoringpegel auf der Grundlage der Leitfähigkeitsmessungen

Pegel		Verwertbarkeit
MP1	MP1-1	uneingeschränkt verwertbar
	MP1-2	
	MP1-3	
MP2	MP2-1	Anstieg gegen Ende – nicht mehr entleerbar, teilweise Hafenwasser, teils verwertbar
	MP2-2	uneingeschränkt verwertbar
	MP2-3	Störung nach dem 17. Juni 2003 (Tag 175), danach nicht mehr verwertbar
MP3	MP3-1	Neuinstallation Dez. 2002 - dann ok - ab Okt 2003 nicht entleerbar, Hafenwasser
	MP3-2	uneingeschränkt verwertbar
	MP3-3	Problem nach dem 17. Juni 2003, Neuinstallation – vorher ok – nachher wenig Probe
MP4	MP4-1	Frostschaden 16. Jan 2003 (Tag 125) – dann uneingeschränkt verwertbar
	MP4-2	
MP5	MP5-1	uneingeschränkt verwertbar
	MP5-2	
MP6	MP6-1	uneingeschränkt verwertbar
	MP6-2	Lieferte immer wenig Probe, sonst ok, einige Werte fraglich
MP7	MP7-1	uneingeschränkt verwertbar
	MP7-2	
MP8	MP8-1	uneingeschränkt verwertbar
	MP8-2	
MP9	MP9-1	uneingeschränkt verwertbar
	MP9-2	
MP10	MP10-1	uneingeschränkt verwertbar
	MP10-2	
MP11	MP11	uneingeschränkt verwertbar
MP12	MP12	
MP B	MPB-1	Ausgefallen seit Jan 2003
	MPB-2	Baggerschaden Juni 2003 – bedingt verwertbar
	MPB-3	
VMP	1	Verwendbar ab April 2003
	2	Viele Ausfälle
	3	bedingt verwendbar ab April 2003
	4	Verwendbar ab Feb 2003
FFOH		uneingeschränkt verwertbar

Frostschaden MP1-3, 3-1, 3-3, 4-1 am 16. Jan. 2003 (Tag 125)
 Baggerschaden MPB-2, B-3 1. Juli 2003 (Tag 290)

Tabelle B.11: Temperaturverlauf im Hafen- und Porenwasser während der Monitoringphase

Probenahme	Mittlere Temperatur PW	Temperatur HFW	Probenahme	Mittlere Temperatur PW	Temperatur HFW
13. Sep. 02	21,2	19	19. Mai. 03	15,9	17,5
10. Okt. 02	16,0	14,2	17. Jun. 03	23,9	27,7
17. Okt. 02	14,1	13,5	1. Jul. 03	21,6	23,4
4. Nov. 02	12,5	11,7	29. Jul. 03	25,3	26,0
19. Nov. 02	10,6	9,0	27. Aug. 03	21,2	21,9
4. Dez. 02	9,4	8,0	24. Sep. 03	18,4	17,9
17. Dez. 02	6,3	3,8	16. Okt. 03	13,9	13,5
16. Jan. 03	6,1	4,5	22. Okt. 03	10,3	10,0
4. Feb. 03	6,3	4,2	18. Nov. 03	9,1	8,0
24. Feb. 03	7,6	6,6	9. Dez. 03	7,5	5,9
18. Mrz. 03	9,9	9,0	8. Jan. 04	4,6	3,2
9. Apr. 03	11,0	11,1	10. Feb. 04	7,1	7,5
29. Apr. 03	15,0	17,0			

Tabelle B.12: Messwerte für O₂, DOC und NH₄⁺ während der Monitoringphase

	[mg/L]	Tage	MP1-1	MP1-2	MP1-3	MP2-1	MP2-2	MP2-3	MP3-2	MP4-1	MP4-2	MP5-1	MP5-2	MP6-1
13. Sep. 02	O ₂	1	1,20	1,85	2,13	2,38	1,74	1,95	1,68	1,33	-	-	-	-
	DOC		17	18	16	19	-	21	18	17	-	-	-	-
10. Okt. 02	O ₂	28	2,12	1,27	1,57	1,84	0,96	-	0,89	1,45	-	-	-	-
	DOC		29	41	69	23	39	-	39	31	-	-	-	-
17. Okt. 02	O ₂	35	1,11	1,79	1,67	2,12	1,66	-	1,12	1,41	-	-	-	-
	DOC		1,92	2,18	1,94	2,57	1,65	2,62	1,77	2,29	1,15	-	-	-
4. Nov. 02	O ₂	53	18	35	35	15	28	34	32	25	36	-	-	-
	DOC		67,3	105,5	99,6	61,8	94,4	78,3	106,7	63,9	98,5	-	-	-
	NH ₄ ⁺		3,70	3,47	2,25	2,10	1,91	2,96	2,07	1,75	1,85	-	0,45	0,37
19. Nov. 02	O ₂	68	56,8	92,9	102,9	57,9	82,9	62,3	91,0	54,9	85,8	-	83,3	83,0
	DOC		3,90	2,33	1,86	3,30	2,30	2,58	2,90	2,55	1,89	2,75	1,51	1,23
	NH ₄ ⁺		22	37	37	21	33	37	32	28	39	29	69	41
4. Dez. 02	O ₂	83	55,5	87,3	86,0	58,1	80,5	69,2	88,1	57,9	80,6	44,4	61,1	82,6
	DOC		1,60	2,20	2,05	1,74	2,31	2,76	2,39	2,44	1,95	2,29	1,71	2,05
	NH ₄ ⁺		24	31	42	16	27	28	36	24	35	22	66	44
17. Dez. 02	O ₂	96	57,0	84,6	83,0	56,9	80,2	59,6	85,7	54,9	81,3	43,5	61,3	72,8
	DOC		2,62	2,32	2,82	3,26	2,74	3,65	2,52	0,59	2,91	1,50	1,96	2,11
	NH ₄ ⁺		33	29	32	-	-	-	42	36	44	40	51	26
16. Jan. 03	O ₂	126	49,3	81,6	80,3	56,7	80,6	67,4	76,5	75,6	66,0	42,3	61,1	39,5
	DOC		2,12	3,09	3,92	3,08	3,18	3,36	3,34	3,08	3,47	2,09	2,23	3,38
	NH ₄ ⁺		19	28	28	10	27	28	23	36	25	26	37	28
4. Feb. 03	O ₂	145	54,8	81,7	81,9	53,2	75,2	64,7	78,0	74,0	55,9	40,9	60,0	76,5
	DOC		5,01	4,00	4,89	6,06	5,18	5,39	5,25	3,83	5,40	3,73	4,99	4,94
	NH ₄ ⁺		27	38	51	18	38	34	30	34	69	54	45	38
24. Feb. 03	O ₂	165	48,8	83,8	76,4	50,2	71,3	57,4	73,0	53,1	70,2	45,7	67,3	83,0
	DOC		2,50	3,60	2,60	3,00	3,50	5,10	3,40	2,90	4,00	2,70	3,80	4,10
	NH ₄ ⁺		16	31	46	19	28	33	30	53	35	32	39	36
18. Mrz. 03	O ₂	187	42,8	77,3	67,7	55,4	79,4	64,5	80,5	69,1	49,6	42,0	64,2	79,6
	DOC		2,30	2,70	2,20	2,90	2,60	3,20	2,10	2,60	3,50	2,90	2,60	2,60
	NH ₄ ⁺		17	32	18	-	31	35	33	55	30	29	43	38
9. Apr. 03	O ₂	208	40,3	70,2	47,0	61,8	70,5	54,8	71,1	63,2	41,4	38,6	51,1	69,3
	DOC		2,70	3,10	2,80	3,00	3,10	3,40	3,30	2,80	4,20	2,70	2,70	2,80
	NH ₄ ⁺		16	33	46	20	30	34	33	52	42	33	36	38
29. Apr. 03	O ₂	228	37,8	74,7	62,6	50,3	72,5	56,9	74,2	60,6	45,2	39,0	57,5	71,2
	DOC		3,10	2,60	1,90	3,00	2,70	3,70	2,30	2,00	3,10	2,30	2,40	2,00
	NH ₄ ⁺		-	-	-	22	32	36	41	77	34	68	49	46
19. Mai. 03	O ₂	248	33,1	67,3	58,9	49,1	71,1	50,9	71,9	60,8	39,7	38,8	52,9	70,6
	DOC		1,70	1,50	1,40	1,40	1,40	2,50	1,40	1,30	1,60	1,70	1,20	1,40
	NH ₄ ⁺		18	34	60	22	31	37	34	88	30	91	46	39
17. Jun. 03	O ₂	277	41,7	73,3	59,4	53,7	71,8	54,4	74,6	60,8	44,3	38,9	51,7	62,1
	DOC		2,30	1,30	2,10	1,80	1,40	2,80	1,80	1,70	3,30	1,30	1,10	1,90
	NH ₄ ⁺		21	39	-	-	34	37	35	105	33	103	44	45
1. Jul. 03	O ₂	291	43,9	69,9	60,0	48,2	67,8	48,4	72,4	62,5	39,1	39,1	49,0	64,0
	DOC		3,50	3,40	4,10	3,90	2,70	3,90	2,90	3,60	3,90	3,60	4,50	4,00
	NH ₄ ⁺		20	34	65	23	33	37	35	63	33	85	45	47
29. Jul. 03	O ₂	319	43,3	75,0	60,7	56,0	77,1	55,2	77,7	63,7	44,8	43,1	57,9	67,6
	DOC		3,00	3,80	4,40	3,20	2,60	3,80	2,70	3,30	3,40	3,40	3,60	4,50
	NH ₄ ⁺		18	34	78	21	33	37	34	79	31	80	48	35
27. Aug. 03	O ₂	348	37,5	62,8	55,0	49,3	64,8	46,4	64,4	59,1	38,6	37,7	48,6	42,0
	DOC		3,20	3,40	3,50	3,30	3,90	5,40	3,70	2,80	4,40	2,90	3,90	2,70
	NH ₄ ⁺		17	37	62	23	34	25	34	61	31	51	46	46
24. Sep. 03	O ₂	376	41,5	73,8	61,9	54,2	74,1	31,6	67,2	64,0	43,6	43,2	53,8	67,0
	DOC		3,01	3,58	5,67	2,98	3,54	4,87	3,89	3,22	4,78	2,70	5,33	2,30
	NH ₄ ⁺		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16. Okt. 03	O ₂	396	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DOC		2,42	3,40	3,65	4,37	3,75	3,32	2,27	2,35	3,46	2,05	2,10	3,60
	NH ₄ ⁺		13	34	52	26	32	33	32	43	30	28	40	41
22. Okt. 03	O ₂	402	41,2	83,2	71,6	55,4	82,1	55,5	77,0	71,1	46,7	43,9	60,1	77,2
	DOC		2,32	3,82	4,11	1,09	3,60	4,78	3,54	2,81	4,43	3,25	3,51	3,97
	NH ₄ ⁺		-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	42	-
6. Nov. 03	O ₂	417	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,9	53,5	-
	DOC		2,80	3,91	3,86	1,15	4,10	5,53	3,54	2,16	2,49	3,27	6,51	2,52
	NH ₄ ⁺		10	34	67	16	32	20	33	44	29	17	35	39
18. Nov. 03	O ₂	429	36,0	73,3	62,8	30,0	72,2	47,2	73,3	62,5	47,2	27,5	33,8	70,3
	DOC		2,03	3,21	2,48	1,58	2,75	3,72	2,60	2,02	2,27	2,42	3,55	2,25
	NH ₄ ⁺		-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	33	-
26. Nov. 03	O ₂	437	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24,8	44,1	-
	DOC		2,40	3,88	3,79	0,89	3,51	4,97	3,48	3,55	4,45	4,10	7,00	3,30
	NH ₄ ⁺		10	31	42	17	31	22	30	40	26	19	36	38
9. Dez. 03	O ₂	450	33,0	67,7	59,9	44,5	67,9	33,2	69,9	60,4	44,1	28,6	28,9	66,6
	DOC		1,54	3,53	4,25	2,02	5,29	3,66	4,55	4,22	5,67	4,35	5,58	4,53
	NH ₄ ⁺		13	34	64	16	35	32	32	50	27	29	50	45
8. Jan. 04	O ₂	480	35,8	59,3	59,7	41,3	42,8	57,9	53,9	56,0	34,5	26,9	30,4	59,7
	DOC		3,13	3,68	3,35	0,69	3,73	4,88	-	3,73	3,75	2,13	3,60	4,01
	NH ₄ ⁺		28,2	69,0	67,6	37,1	55,8	42,1	60,3	63,5	36,8	23,5	32,9	63,4

Anhang - Tabellen und Ergänzungen zu den Labor-, Technikums- und Feldversuchen

	[mg/L]	Tag	MP7-1	MP7-2	MP8-1	MP8-2	MP9-1	MP9-2	MP10-1	MP10-2	MP11	MP12	MPB-2	MPB-3	FFOH	
13. Sep. 02	O ₂	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,82	0,43	5,51	
	DOC		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	21	10
10. Okt. 02	O ₂	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	1,29	7,50	
	DOC		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	39	5
17. Okt. 02	O ₂	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,94	1,69	8,79	
	DOC		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,27	1,87	8,03
4. Nov. 02	O ₂	53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	30	6	
	NH ₄ ⁺		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65,1	106,8	0,4
19. Nov. 02	O ₂	68	1,65	1,47	1,04	0,44	-	0,41	1,21	0,71	-	-	1,34	1,63	9,20	
	DOC		40	133	33	43	-	42	17	49	-	-	-	32	36	7
4. Dez. 02	NH ₄ ⁺	83	65,8	50,1	58,2	73,8	-	78,9	33,9	74,1	-	-	87,6	53,7	1,5	
	O ₂		2,15	1,21	0,91	1,36	1,52	1,74	1,15	1,35	-	-	-	1,01	1,52	11,25
17. Dez. 02	DOC	96	36	84	24	38	14	40	14	37	-	-	29	42	7	
	NH ₄ ⁺		68,1	63,5	56,6	72,7	35,6	78,3	32,4	71,8	-	-	-	89,9	56,9	0,5
16. Jan. 03	O ₂	126	1,89	0,63	2,31	2,86	2,40	2,05	1,29	1,92	-	-	0,86	1,36	10,11	
	DOC		30	107	28	41	12	34	19	40	-	-	-	24	28	5
4. Feb. 03	NH ₄ ⁺	145	64,4	61,7	57,8	69,3	37,2	71,3	31,9	68,3	-	-	87,5	55,6	0,6	
	O ₂		2,59	3,44	2,70	0,14	2,09	2,95	2,08	3,93	-	-	-	2,80	3,59	11,54
24. Feb. 03	DOC	165	48	55	35	42	21	14	-	-	-	-	-	42	14	
	NH ₄ ⁺		65,9	63,2	59,2	70,9	42,5	73,7	29,9	72,9	-	-	-	49,8	57,1	0,6
18. Mrz. 03	O ₂	187	3,42	2,50	4,09	0,76	2,76	3,26	2,87	2,86	2,08	3,08	2,53	3,31	12,73	
	DOC		17	30	-	-	6	19	6	-	41	-	-	39	31	5
9. Apr. 03	NH ₄ ⁺	208	65,9	63,2	59,2	70,9	39,1	69,4	29,9	66,8	72,4	-	-	93,1	102,8	0,8
	O ₂		3,93	4,42	4,03	1,80	2,61	4,80	2,91	2,91	2,67	2,32	-	3,17	4,34	11,18
29. Apr. 03	DOC	228	33	47	23	24	15	-	14	43	67	21	41	31	6	
	NH ₄ ⁺		65,5	71,9	57,4	60,8	41,8	76,6	32,1	75,7	76,3	42,9	50,4	48,5	0,7	
19. Mai 03	O ₂	248	3,70	3,00	4,40	1,50	2,70	3,40	4,40	2,40	2,10	2,40	2,20	2,70	15,20	
	DOC		33	44	20	22	14	37	12	35	49	54	39	38	7	
17. Jun. 03	NH ₄ ⁺	277	66,7	66,0	55,4	61,8	39,1	74,6	29,4	71,7	79,1	75,2	47,6	55,2	0,4	
	O ₂		3,00	2,40	3,30	1,00	2,10	3,20	1,30	3,10	2,30	12,50	2,10	3,10	12,70	
1. Jul. 03	DOC	291	33	43	25	21	13	38	11	37	45	-	39	34	7	
	NH ₄ ⁺		56,9	56,6	48,3	53,3	32,6	61,5	23,6	62,7	69,5	1,1	39,3	48,3	0,3	
29. Jul. 03	O ₂	319	2,90	3,00	3,30	0,90	2,80	2,80	2,90	2,80	2,50	2,10	2,50	3,10	8,00	
	DOC		32	42	19	20	13	37	11	36	40	51	64	32	5	
27. Aug. 03	NH ₄ ⁺	348	58,6	57,2	48,3	47,6	33,2	65,8	22,0	62,0	69,2	65,4	39,9	52,5	2,2	
	O ₂		2,40	1,80	2,30	0,50	2,50	2,20	1,90	2,30	2,30	1,90	1,50	3,10	7,10	
24. Sep. 03	DOC	376	41	54	25	25	17	43	15	41	50	71	54	36	8	
	NH ₄ ⁺		57,7	55,6	46,4	50,8	32,3	62,6	19,6	58,4	69,8	63,6	39,3	49,4	1,5	
16. Okt. 03	O ₂	396	1,50	1,80	1,30	0,20	2,20	1,50	1,30	1,70	1,40	1,40	1,40	1,80	7,70	
	DOC		33	44	22	21	19	39	9	39	45	84	68	40	5	
22. Okt. 03	NH ₄ ⁺	402	56,5	53,2	45,4	53,3	32,4	58,6	19,2	58,6	68,1	65,2	41,8	53,1	0,3	
	O ₂		2,20	2,00	1,90	0,70	2,90	2,30	1,60	2,30	1,70	1,20	-	-	6,80	
6. Nov. 03	DOC	417	38	56	36	28	51	41	10	40	60	91	-	-	8	
	NH ₄ ⁺		52,7	47,9	43,0	50,2	36,5	55,7	18,5	45,7	67,5	61,2	-	-	1,1	
18. Nov. 03	O ₂	429	3,40	4,60	3,70	1,50	13,50	4,00	3,70	3,90	4,50	4,40	1,10	3,80	6,20	
	DOC		40	51	43	28	52	41	17	39	52	74	28	90	7	
26. Nov. 03	NH ₄ ⁺	437	57,3	54,6	47,2	51,2	35,9	58,8	18,6	57,0	70,5	65,1	37,7	30,2	0,9	
	O ₂		3,50	3,60	3,60	1,50	13,60	3,60	3,30	3,20	3,80	1,80	3,80	3,80	7,10	
9. Dez. 03	DOC	450	42	47	39	27	27	41	14	42	75	76	19	97	7	
	NH ₄ ⁺		49,7	44,9	38,7	50,1	31,6	51,7	18,1	49,5	63,2	56,2	36,8	29,5	0,4	
8. Jan. 04	O ₂	480	3,20	3,40	3,50	1,40	21,90	3,40	3,40	3,30	3,00	3,30	1,40	3,60	9,80	
	DOC		38	46	24	23	19	42	15	39	60	62	17	63	7	
10. Feb. 04	NH ₄ ⁺	513	59,6	54,5	43,1	53,3	27,0	59,4	21,8	57,9	73,0	67,3	32,3	35,2	0,6	
	O ₂		2,93	3,96	3,07	2,08	8,22	3,25	3,93	3,52	2,86	3,36	2,99	5,60	10,56	
8. Jan. 04	DOC	480	-	-	50	28	44	41	22	41	57	56	-	-	5	
	NH ₄ ⁺		-	-	41,0	28,8	12,8	43,2	9,1	43,5	56,1	48,4	-	-	0,6	
9. Dez. 03	O ₂	450	2,30	2,48	1,19	1,68	8,62	1,64	1,00	2,19	1,71	2,22	0,80	2,45	7,56	
	DOC		36	50	29	60	47	41	36	40	53	50	14	35	6	
26. Nov. 03	NH ₄ ⁺	437	68,0	56,6	52,6	65,1	38,1	67,4	30,4	71,7	80,0	73,0	43,2	41,4	0,5	
	O ₂		2,55	3,67	2,98	1,66	11,10	3,27	3,28	3,06	2,58	3,36	1,73	4,55	8,19	
6. Nov. 03	DOC	417	-	-	32	38	28	38	31	36	46	39	-	-	-	
	NH ₄ ⁺		-	-	42,4	52,6	30,8	55,8	24,0	53,6	65,0	58,8	-	-	-	
18. Nov. 03	O ₂	429	4,10	3,20	2,72	2,30	3,48	2,95	3,31	2,82	2,57	3,32	2,54	3,79	7,76	
	DOC		34	46	26	28	24	39	34	37	45	44	14	30	6	
26. Nov. 03	NH ₄ ⁺	437	61,5	56,9	44,1	55,8	30,3	63,2	27,4	64,8	72,8	66,3	36,2	38,8	1,0	
	O ₂		2,14	1,98	1,54	1,55	8,81	1,79	1,92	1,86	1,84	1,91	1,70	3,02	6,43	
9. Dez. 03	DOC	450	-	-	26	34	26	36	24	35	45	44	-	-	-	
	NH ₄ ⁺		-	-	44,2	58,9	26,9	64,1	29,8	67,1	72,2	66,8	-	-	-	
8. Jan. 04	O ₂	480	3,50	3,50	3,90	3,10	4,85	3,40	2,70	3,55	3,92	4,07	2,40	5,60	9,70	
	DOC		33	43	24	25	20	38	35	36	43	42	14	27	6	
10. Feb. 04	NH ₄ ⁺	513	61,2	55,7	42,8	53,1	30,3	63,0	31,2	65,9	73,2	66,7	38,1	36,0	1,6	
	O ₂		3,50	4,42	5,38	3,25	6,31	5,31	2,33	5,48	5,03	5,49	0,47	3,85	11,34	
8. Jan. 04	DOC	480	40	48	27	27	17	39	24	41	62	58	17	32	7	
	NH ₄ ⁺		52,2	46,4	33,7	44,4	21,1	50,8	25,6	55,2	61,4	58,4	34,3	31,8	0,9	
10. Feb. 04	O ₂	513	3,82	2,80	3,80	2,27	2,00	3,03	1,41	3,71	3,55	3,42	2,85	5,64	8,46	
	NH ₄ ⁺		57,5	49,4	36,2	43,4	23,6	56,4	30,6	57,7	68,4	65,8	27,7	32,3	0,7	

Tabelle B.13: AOX-Mittelwerte während der Monitoringphase

AOX	MP1-1	MP1-2	MP1-3	MP2-1	MP2-2	MP2-3	MP3-2
[µg/L]	93	215	235	123	198	202	197
AOX	MP4-1	MP4-2	MP5-1	MP5-2	MP6-1	MP7-1	MP7-2
[µg/L]	219	171	264	220	185	263	263
AOX	MP8-1	MP8-2	MP9-1	MP9-2	MP10-1	MP10-2	MP11
[µg/L]	221	217	144	281	178	247	261
AOX	MP12	MPB-2	MPB-3	FFOH			
[µg/L]	222	186	207	48			

Tabelle B.14: Messwerte für Sulfat, Chlorid, Kupfer und Zink während der Monitoringphase

	[mg/L]	Tage	MP1-1	MP1-2	MP1-3	MP2-1	MP2-2	MP2-3	MP3-2	MP4-1	MP4-2	MP5-1	MP5-2	MP6-1
10. Okt. 02	SO ₄ ²⁻	28	5,2	2,2	5,3	62,9	17,1	-	13,4	24,4	-	-	-	-
	Cl ⁻		59,0	71,0	75,0	58,0	65,0	-	68,0	55,0	-	-	-	-
	Zn		0,01	0,15	0,04	0,11	0,07	-	0,08	0,21	-	-	-	-
17. Okt. 02	SO ₄ ²⁻	35	0,7	10,5	4,1	2,9	15,3	-	2,5	-	-	-	-	-
	Cl ⁻		57,4	72,2	76,3	55,2	65,8	-	67,9	53,4	-	-	-	-
	Zn		0,16	0,05	0,01	0,05	0,12	-	0,04	0,02	-	-	-	-
4. Nov. 02	SO ₄ ²⁻	53	1,6	0,9	1,2	1,1	1,0	1,5	0,5	1,2	4,5	-	-	-
	Zn		0,03	0,07	0,01	0,01	0,07	0,03	0,04	0,01	0,01	-	-	-
	SO ₄ ²⁻		2,1	0,6	1,2	0,5	1,3	0,7	0,2	6,1	2,2	-	3,3	3,7
19. Nov. 02	Cl ⁻	68	50,9	67,5	74,0	53,0	63,3	77,6	67,0	82,5	48,7	-	54,9	57,6
	Zn		0,04	0,03	0,00	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,01	-	0,00	0,00
	SO ₄ ²⁻		1,1	3,7	1,3	1,5	1,1	2,6	1,1	0,6	1,5	2,8	-	1,1
4. Dez. 02	Zn	83	0,02	0,03	0,01	0,01	0,03	0,05	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
	SO ₄ ²⁻		0,5	0,3	0,4	1,0	0,3	0,5	0,2	1,0	0,9	0,8	0,3	0,7
	Cl ⁻		62,0	72,0	77,8	55,9	66,4	81,8	69,2	53,4	59,4	52,2	63,9	65,2
17. Dez. 02	Zn	96	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	-	0,01	0,01	0,01	0,02	0,10	0,01
	SO ₄ ²⁻		1,1	2,0	20,1	0,6	0,4	0,4	0,7	21,4	11,3	0,6	0,3	36,0
	Cl ⁻		53,6	69,0	81,8	53,4	63,8	80,4	66,4	96,5	66,5	53,3	61,5	53,0
16. Jan. 03	Zn	126	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
	SO ₄ ²⁻		1,5	4,5	2,9	1,1	1,7	1,4	4,8	3,0	14,3	1,2	0,9	1,2
	Cl ⁻		2,7	3,1	1,7	1,5	1,2	2,4	3,4	2,6	12,4	1,3	1,9	2,0
4. Feb. 03	Zn	145	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
	SO ₄ ²⁻		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cl ⁻		1,4	1,9	1,2	1,1	0,8	1,1	1,2	1,5	5,4	0,8	5,3	0,9
18. Mrz. 03	Cl ⁻	187	51,7	66,3	79,1	54,5	63,9	78,5	63,7	56,8	45,5	50,3	61,4	61,8
	Zn		0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	0,03	0,01	0,01	0,00
	SO ₄ ²⁻		1,3	1,1	0,6	1,2	0,8	1,3	1,0	0,8	2,1	1,0	0,8	5,3
9. Apr. 03	Cl ⁻	208	53,5	70,9	83,7	54,1	66,5	83,0	68,2	60,1	44,9	50,6	61,1	65,8
	Zn		0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01
	Cu		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
29. Apr. 03	SO ₄ ²⁻	228	0,8	1,5	0,6	1,3	11,3	1,1	1,6	0,8	1,6	0,5	2,1	0,8
	Cl ⁻		47,4	67,1	82,6	43,4	65,9	81,0	78,6	58,9	44,3	50	62,4	62,9
	Zn		0,02	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01
19. Mai. 03	SO ₄ ²⁻	248	4,5	1,7	1,2	1,2	1,1	0,6	0,7	0,2	1,7	0,1	1,8	0,6
	Cl ⁻		50,4	60,4	80,4	54,8	64,7	79,4	65,1	56,2	44,5	49,7	6,5	61,4
	Zn		0,08	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
17. Jun. 03	Cu	277	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	SO ₄ ²⁻		3,8	1,8	0,7	0,9	0,6	0,6	1,1	0,7	1,1	0,9	18,6	0,9
	Cl ⁻		48,2	63,9	75,8	50,3	60,1	75,5	62,4	52,7	41,7	47,6	57,3	58,7
1. Jul. 03	Zn	291	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	SO ₄ ²⁻		0,9	1,2	-	0,6	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	9,9	0,3
	Cl ⁻		0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
29. Jul. 03	Cu	319	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	SO ₄ ²⁻		2,0	2,1	1,3	1,3	1,5	2,1	0,5	1,4	1,5	1,7	43,4	1,6
	Cl ⁻		47,0	63,3	74,6	50,3	59,9	73,9	60,6	51,9	41,6	47,6	56	58,2
27. Aug. 03	Zn	348	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	SO ₄ ²⁻		26,2	8,0	0,3	4,4	1,7	1,5	2,2	0,0	0,5	3,2	27,5	35,2
	Cl ⁻		50,0	63,8	73,7	51,4	59,4	74,5	61,1	50,6	42,8	48,9	57,1	56,8
24. Sep. 03	Zn	376	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	SO ₄ ²⁻		5,7	3,5	1,2	2,1	2,1	45,8	1,2	0,4	0,8	0,7	16,6	1,3
	Cl ⁻		46,3	62,6	74,6	51,2	59,9	68,2	60,6	51,5	42,1	48,2	56,9	57,7
16. Okt. 03	Zn	396	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02
	SO ₄ ²⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22. Okt. 03	Cu	402	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	SO ₄ ²⁻		23,9	3,0	1,3	1,4	0,9	12,5	3,0	0,6	0,7	185,5	431,6	9,2
	Cl ⁻		46,5	61,8	73,9	50,9	58,6	70,4	60,0	50,8	41,6	48,5	56,9	56,9
6. Nov. 03	Zn	417	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	SO ₄ ²⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	205,4	480,7
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55,1	61,4
18. Nov. 03	Zn	429	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08
	SO ₄ ²⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00
26. Nov. 03	Cu	437	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	SO ₄ ²⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	190,5	482,2
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48,8	57,6
9. Dez. 03	Zn	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10
	SO ₄ ²⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00
8. Jan. 04	Cu	480	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	SO ₄ ²⁻		15,1	1,6	0,6	1,6	0,5	33,8	1,8	0,5	0,5	217,0	380,2	4,5
	Cl ⁻		52,5	67,6	87,7	48,6	65,3	54,4	63,5	54,8	46,4	53,3	59,5	62,3
10. Feb. 04	Zn	513	0,03	0,02	0,01	0,02	0,00	0,03	0,12	0,01	0,02	0,02	0,06	0,00
	SO ₄ ²⁻		9,3	4,0	4,0	5,7	5,9	3,9	5,1	3,9	3,9	235,2	360,6	6,0
	Cl ⁻		52,2	68,6	79,8	49,3	75,0	65,8	65,6	55,2	47,1	54,1	61,3	63,4
10. Feb. 04	Zn	513	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02
	SO ₄ ²⁻		21,7	0,8	0,7	3,0	0,7	1,4	0,5	0,6	0,6	276,0	323,1	5,0
	Cl ⁻		54,1	70,3	83,3	54,4	67,4	81,2	68,7	56,4	49,8	44,1	63,3	65,6
10. Feb. 04	Zn	513	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01
	SO ₄ ²⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00

Anhang - Tabellen und Ergänzungen zu den Labor-, Technikums- und Feldversuchen

	[mg/L]	Tag	MP7-1	MP7-2	MP8-1	MP8-2	MP9-1	MP9-2	MP10-1	MP10-2	MP11	MP12	MPB-2	MPB-3	FFOH	
10. Okt. 02	SO ₄ ²⁻	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4	2,6	125,0	
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	61,0	74,0	55,0	
	Zn		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,00	0,00
17. Okt. 02	SO ₄ ²⁻	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,7	119,6	
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59,6	72,7	53,4	
	Zn		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,03	0,01
4. Nov. 02	SO ₄ ²⁻	53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	82,7	
	Cl ⁻		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,01	0,01
	Zn		7,9	0,6	5,8	8,3	-	7,1	4,0	9,1	-	-	-	4,6	0,8	71,3
19. Nov. 02	SO ₄ ²⁻	68	58,7	56,1	180,2	93,1	-	118,8	240,7	128,4	-	-	57,7	69,5	27,8	
	Cl ⁻		0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-	-	0,01	0,00	0,01	
	Zn		0,5	0,0	2,2	1,1	0,6	3,2	0,1	1,9	-	-	2,2	0,4	83,5	
4. Dez. 02	SO ₄ ²⁻	83	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	0,01	0,00	
	Cl ⁻		2,0	0,2	0,6	0,2	0,8	0,9	0,2	0,6	-	-	1,1	0,3	85,5	
	Zn		65,9	66,9	188,1	102,3	222,3	132,2	238,2	142,8	-	-	59,8	73,4	33,9	
17. Dez. 02	SO ₄ ²⁻	96	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	-	0,01	0,01	0,00	
	Cl ⁻		0,7	0,2	0,6	0,8	0,2	0,6	1,1	1,5	-	-	4,6	2,2	72,3	
	Zn		63,5	62,1	177,3	115,7	206,2	129,9	229,1	139,5	-	-	90,9	77,6	32,1	
16. Jan. 03	SO ₄ ²⁻	126	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	-	-	0,01	0,01	0,00	
	Cl ⁻		0,9	1,4	1,0	2,8	0,7	0,7	0,6	1,9	5,5	-	1,5	1,6	74,3	
	Zn		0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	-	0,00	0,01	0,00	
4. Feb. 03	SO ₄ ²⁻	145	1,7	1,5	1,7	6,6	1,7	1,8	1,2	1,9	1,8	47,7	2,9	2,2	98,1	
	Cl ⁻		67,1	69,4	184,0	167,0	224,6	136,5	232,8	147,1	66,8	54,6	82,6	73,4	49,7	
	Zn		0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24. Feb. 03	SO ₄ ²⁻	165	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	Cl ⁻		2,1	1,1	0,8	2,5	0,7	1,2	0,5	0,7	0,7	2,1	1,5	1,1	77,1	
	Zn		62,9	66,8	174,6	160,9	213,3	130,7	220,5	138,0	62,8	62,7	78,8	68,7	35,1	
18. Mrz. 03	SO ₄ ²⁻	187	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	
	Cl ⁻		1,1	0,8	0,8	2,4	0,4	1,4	0,6	1,0	0,5	107,2	0,9	0,9	109,1	
	Zn		63,5	66,7	204,9	195,4	256,3	147,3	267,4	159,7	67,8	43,9	88,9	74,3	41,7	
9. Apr. 03	SO ₄ ²⁻	208	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	
	Cl ⁻		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
	Zn		1,2	1,3	0,6	2,9	0,4	1,3	0,8	2,3	1,0	0,7	1,0	1,6	119,0	
29. Apr. 03	SO ₄ ²⁻	228	62,9	65,4	204,0	195,0	252,0	143,0	258,5	156,3	65,90	65,2	82,7	70,3	44,1	
	Cl ⁻		0,00	0,01	0,04	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,02	
	Zn		0,9	1,1	1,1	1,0	0,8	1,6	0,8	1,3	0,3	0,7	0,9	1,2	110,9	
19. Mai. 03	SO ₄ ²⁻	248	62,5	65,1	-	188,9	245,2	141,8	245,8	151,1	63,7	63,1	86,9	68,8	43,3	
	Cl ⁻		0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	
	Zn		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
17. Jun. 03	SO ₄ ²⁻	277	0,3	1,6	6,1	0,7	26,9	0,8	0,5	0,6	0,3	0,7	0,6	1,1	119,6	
	Cl ⁻		59,5	62,7	189,6	177,3	231,7	137,0	219,4	149,8	60,80	59,3	82,4	66,3	44,6	
	Zn		0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1. Jul. 03	SO ₄ ²⁻	291	6,6	4,6	34,0	1,8	-	5,0	0,3	2,0	-	-	-	-	-	
	Cl ⁻		0,00	0,03	0,20	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
	Zn		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
29. Jul. 03	SO ₄ ²⁻	319	1,2	2,5	8,8	6,4	220,5	5,3	7,6	3,9	0,0	4,4	6,9	5,1	122,2	
	Cl ⁻		59,1	61,2	136,9	179,0	125,5	135,1	192,6	143,9	59,80	59,1	50,4	81,4	52,3	
	Zn		-	-	0,00	0,00	0,67	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
27. Aug. 03	SO ₄ ²⁻	348	-	-	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
	Cl ⁻		0,5	3,4	48,7	1,8	224,5	2,5	2,4	2,2	0,8	0,8	2,6	1,2	122,2	
	Zn		59,9	62,4	132,9	161,9	106,6	137,6	195,6	146,5	60,7	59,7	47,6	80,7	57,6	
24. Sep. 03	SO ₄ ²⁻	376	-	-	0,00	0,00	0,02	0,41	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	-	0,02	
	Cl ⁻		0,8	1,6	60,4	12,1	289,5	0,9	3,0	1,4	0,5	2,4	4,4	1,4	119,7	
	Zn		59,3	61,8	118,7	166,1	75,9	137,4	194,2	148,4	61,2	67,4	50,0	78,2	56,9	
16. Okt. 03	SO ₄ ²⁻	396	-	-	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
	Cl ⁻		-	-	45,6	80,2	393,9	4,8	3,1	1,5	1,5	1,0	-	-	116,6	
	Zn		-	-	117,5	119,2	67,3	138,2	152,8	148,8	60,6	59,1	-	-	59,4	
22. Okt. 03	SO ₄ ²⁻	402	-	-	0,02	0,02	0,89	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	-	-	0,02	
	Cl ⁻		-	-	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
	Zn		3,7	3,4	62,1	111,2	360,3	5,2	53,3	1,8	0,9	1,1	8,4	0,9	111,8	
6. Nov. 03	SO ₄ ²⁻	417	59,5	63,9	109,4	96,0	57,9	137,9	157,2	147,6	61,2	58,7	49,3	69,9	51,9	
	Cl ⁻		0,02	0,00	0,00	0,00	0,51	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	
	Zn		0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	
18. Nov. 03	SO ₄ ²⁻	429	-	-	91,4	146,6	361,4	8,5	101,6	10,4	2,7	3,1	-	-	-	
	Cl ⁻		-	-	97,7	79,1	50,5	143,1	119,2	149,1	64,3	61,8	-	-	-	
	Zn		-	-	0,03	0,05	0,42	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	-	-	-	
26. Nov. 03	SO ₄ ²⁻	437	-	-	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
	Cl ⁻		15,8	0,8	162,5	134,5	329,8	13,3	135,4	3,5	0,8	0,6	1,6	1,4	116,2	
	Zn		122,0	66,6	83,3	103,1	72,7	135,0	123,7	148,5	67,8	67,7	58,7	75,6	60,5	
9. Dez. 03	SO ₄ ²⁻	450	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
	Cl ⁻		-	-	150,3	154,1	314,6	8,0	144,1	5,3	2,4	2,4	-	-	-	
	Zn		-	-	82,0	70,1	60,7	145,6	121,7	145,0	63,1	60,1	-	-	-	
8. Jan. 04	SO ₄ ²⁻	480	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	
	Cl ⁻		0,8	1,5	156,3	125,0	320,3	3,7	149,8	8,6	0,7	0,8	0,6	1,4	117,6	
	Zn		63,6	67,2	69,1	80,6	61,0	137,4	110,8	136,9	65,9	64,5	58,1	73,8	58,0	
10. Feb. 04	SO ₄ ²⁻	513	0,00	0,01	0,01	0,01	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,09	
	Cl ⁻		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	
	Zn		4,0	4,0	120,2	116,8	306,5	8,0	137,8	6,9	3,9	4,1	4,1	4,2	102,0	
8. Jan. 04	SO ₄ ²⁻	480	64,0	66,8	70,9	74,8	52,6	136,7	1113,1	135,0	67,3	64,6	58,0	76,0	53,5	
	Cl ⁻		-	-	0,02	0,01	0,26	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	-	-	0,01	
	Zn		-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
10. Feb. 04	SO ₄ ²⁻	513	0,6	1,2	161,9	130,9	300,3	2,8	199,8	78,0	2,0	0,7	1,1	1,2	75,2	
	Cl ⁻		67,2	66,9	63,7	83,7	55,2	138,8	117,4	125,5	67,2	66,1	60,4	79,2	55,3	
	Zn		-	-	0,02	0,00	0,23	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	-	-	0,00	
10. Feb. 04	SO ₄ ²⁻	513	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
	Cl ⁻		-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	
	Zn		-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	

Tabelle B.15: Messwerte für Eisen und Mangan während der Monitoringphase

	13. Sep. 02	10. Okt. 02	17. Okt. 02	4. Nov. 02	19. Nov. 02	4. Dez. 02	17. Dez. 02	16. Jan. 03	4. Feb. 03	24. Feb. 03	18. Mrz. 03	9. Apr. 03	29. Apr. 03	19. Mai. 03	17. Jun. 03
Eisen															
MP1-1	3,6	7,1	6,0	12,5	10,9	9,4	20,6	20,4	25,7	14,2	15,6	16,2	15,6	14,4	9,8
MP1-2	2,9	5,6	0,6	6,2	7,6	8,3	13,6	9,5	15,5	3,1	0,7	0,7	0,2	0,9	0,4
MP1-3	1,2	21,1	0,1	3,8	5,8	4,5	9,9	0,1	5,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
MP2-1	0,4	22,2	12,6	10,2	13,0	7,5	18,7	10,0	19,4	16,2	11,7	8,9	10,4	9,3	10,4
MP2-2	1,9	20,8	0,6	8,6	10,4	8,1	20,3	10,6	20,6	9,0	2,2	0,2	0,6	1,0	4,5
MP2-3	3,0	-	-	1,0	1,4	-	-	2,0	11,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4
MP3-2	2,2	0,1	0,1	6,4	8,8	7,8	15,3	7,7	11,6	12,2	1,2	0,5	1,6	7,1	0,6
MP4-1	1,4	0,3	5,1	2,7	3,2	1,1	6,9	0,5	1,5	3,8	3,0	1,0	1,5	2,8	1,9
MP4-2	-	-	-	0,1	0,7	0,3	2,7	0,6	0,3	0,3	2,1	1,0	0,3	2,8	0,7
MP5-1	-	-	-	-	-	1,4	12,2	4,1	12,0	8,7	10,3	7,9	7,9	11,1	10,8
MP5-2	-	-	-	-	3,1	1,5	6,4	1,1	2,0	0,7	2,0	0,9	2,0	2,6	3,7
MP6-1	-	-	-	-	7,6	4,9	5,8	1,4	2,6	2,7	4,8	4,1	4,4	4,4	3,4
MP7-1	-	-	-	-	1,2	2,1	6,2	2,2	4,6	4,1	6,9	5,2	6,4	8,1	6,7
MP7-2	-	-	-	-	3,1	3,1	4,4	1,1	1,8	1,6	3,2	1,5	1,4	3,7	2,3
MP8-1	-	-	-	-	2,7	5,3	6,0	3,3	4,1	0,4	7,1	3,4	5,7	8,5	6,0
MP8-2	-	-	-	-	2,7	1,9	4,3	10,7	13,6	10,5	13,2	10,4	10,6	15,8	12,6
MP9-1	-	-	-	-	-	7,0	13,1	11,8	9,2	10,3	9,1	7,5	7,9	7,6	7,9
MP9-2	-	-	-	-	3,5	1,6	-	1,7	1,5	1,6	2,8	1,5	1,9	2,2	2,5
MP10-1	-	-	-	-	2,0	5,2	7,8	5,6	4,9	5,3	4,7	4,2	2,9	2,7	2,3
MP10-2	-	-	-	-	0,9	1,8	6,0	1,0	0,9	4,6	3,7	2,1	1,8	1,4	1,3
MP11	-	-	-	-	-	-	-	-	3,1	4,7	7,3	1,7	2,4	4,8	2,7
MP12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,8	4,4	0,1	1,1	1,7	0,8
MPB-2	1,5	8,2	0,5	2,8	1,2	1,9	6,0	0,1	3,0	12,5	9,5	2,7	6,5	6,7	3,0
MPB-3	2,1	10,0	1,0	1,1	1,1	2,6	7,7	0,7	3,9	3,7	2,9	0,2	0,8	0,9	1,4
FFOH	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	1,2	2,7	0,0
Mangan															
MP1-1	0,7	1,4	1,6	1,8	1,8	1,8	2,0	2,5	2,9	2,0	3,2	2,2	2,5	2,6	2,3
MP1-2	0,6	0,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,3	1,3	1,6	1,5	1,2	1,3	1,2	1,2	1,1
MP1-3	0,5	1,3	1,5	1,5	1,6	1,5	1,7	1,4	1,8	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2
MP2-1	0,5	1,3	1,8	1,5	1,6	1,6	1,8	1,9	2,2	1,5	1,7	1,7	1,8	1,8	1,7
MP2-2	0,5	1,3	1,4	1,2	1,2	1,1	1,3	1,2	1,6	1,2	1,2	1,1	1,3	1,2	1,1
MP2-3	0,7	-	-	1,3	1,3	1,3	-	1,5	1,8	1,3	1,3	1,3	1,4	1,2	1,3
MP3-2	0,5	0,3	1,3	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	1,1	1,0
MP4-1	0,4	0,2	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,6	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5
MP4-2	-	-	-	0,8	1,0	0,9	1,1	0,8	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,3	1,1
MP5-1	-	-	-	-	-	1,2	1,4	1,3	1,6	1,2	1,2	1,2	1,3	1,2	1,1
MP5-2	-	-	-	-	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,7	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5
MP6-1	-	-	-	-	0,8	0,8	0,8	0,4	1,0	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7
MP7-1	-	-	-	-	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	0,9	0,8	0,9	1,2	0,8	0,8
MP7-2	-	-	-	-	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	1,0	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5
MP8-1	-	-	-	-	0,9	0,9	1,1	1,1	1,2	1,2	1,0	1,2	1,4	1,2	1,1
MP8-2	-	-	-	-	0,7	0,6	0,7	0,9	1,2	1,2	1,0	1,2	1,2	1,3	1,1
MP9-1	-	-	-	-	-	1,6	2,2	2,1	2,4	2,1	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9
MP9-2	-	-	-	-	0,9	0,7	-	0,8	1,0	0,9	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8
MP10-1	-	-	-	-	2,0	2,0	2,3	2,0	2,5	2,0	1,9	2,1	2,3	1,8	1,8
MP10-2	-	-	-	-	1,0	0,8	0,9	1,1	1,3	1,1	0,8	1,1	0,9	0,7	0,7
MP11	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	1,1	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7
MP12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	1,0	0,0	1,3	0,9	1,0
MPB-2	0,5	0,9	1,0	0,3	0,9	0,7	0,9	0,4	0,5	1,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
MPB-3	0,9	1,7	0,5	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
FFOH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	0,2	0,6	0,0

Eisen	1. Jul. 03	29. Jul. 03	27. Aug. 03	24. Sep. 03	16. Okt. 03	22. Okt. 03	6. Nov. 03	18. Nov. 03	26. Nov. 03	9. Dez. 03	8. Jan. 04	10. Feb. 04	MW
MP1-1	11,8	-	-	-	-	-	-	19,6	-	23,0	-	-	14,2
MP1-2	12,4	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,1	-	-	4,8
MP1-3	0,6	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,2	-	-	3,0
MP2-1	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-	35,2	-	-	13,4
MP2-2	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	7,1
MP2-3	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	8,6	-	-	2,2
MP3-2	13,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-	5,7
MP4-1	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	5,6	-	-	2,7
MP4-2	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	6,7	-	-	1,6
MP-5-1	8,2	-	-	-	-	-	12,3	6,9	2,0	5,3	14,7	21,3	9,2
MP-5-2	1,2	-	-	-	-	-	8,0	0,4	0,2	0,3	9,7	3,8	2,7
MP-6-1	5,7	1,5	4,2	4,2	-	4,9	-	-	1,0	-	-	-	3,8
MP-7-1	5,1	-	-	-	-	8,5	-	-	-	8,9	-	-	5,4
MP-7-2	1,4	-	-	-	-	1,8	-	-	-	3,9	-	-	2,5
MP-8-1	6,4	5,3	4,2	6,5	10,2	6,2	4,5	11,9	5,5	10,5	8,1	6,9	6,2
MP-8-2	8,6	5,3	6,7	8,6	8,2	2,8	5,9	12,3	3,4	12,5	5,7	12,0	8,6
MP-9-1	0,3	0,1	0,1	0,1	2,3	4,7	2,6	13,8	1,1	6,5	0,9	8,3	6,0
MP-9-2	1,3	0,4	0,7	2,3	4,0	1,7	4,3	3,3	0,1	1,6	1,6	1,3	2,0
MP-10-1	2,2	1,7	1,6	1,7	1,4	2,1	3,4	4,8	1,9	4,7	3,6	22,5	4,3
MP-10-2	1,3	0,2	1,1	1,8	1,1	0,6	4,7	0,1	0,6	3,7	1,7	0,7	1,9
MP-11	2,7	0,2	1,2	2,4	4,1	1,1	2,0	0,5	0,1	0,6	2,9	2,4	2,5
MP-12	2,0	0,1	0,8	1,1	4,1	0,3	0,9	2,7	0,1	1,8	2,3	0,4	1,7
MP-B-2	-	-	-	-	-	33,7	-	-	-	40,5	-	-	8,3
MP-B-3	-	-	-	-	-	28	-	-	-	7,5	-	-	3,0
FFOH-W	0,2	0,1	0,3	0,1	0,6	0,1	-	0,1	-	0,3	0,1	0,1	0,2

Mangan	1. Jul. 03	29. Jul. 03	27. Aug. 03	24. Sep. 03	16. Okt. 03	22. Okt. 03	6. Nov. 03	18. Nov. 03	26. Nov. 03	9. Dez. 03	8. Jan. 04	10. Feb. 04	MW
MP1-1	2,4	-	-	-	-	-	-	2,0	-	2,5	-	-	2,1
MP1-2	1,0	-	-	-	-	-	-	0,8	-	1,1	-	-	1,1
MP1-3	1,1	-	-	-	-	-	-	0,9	-	1,2	-	-	1,3
MP2-1	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	3,4	-	-	1,7
MP2-2	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-	-	1,2
MP2-3	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-	1,2
MP3-2	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	1,1
MP4-1	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	0,6
MP4-2	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	-	-	1,0
MP-5-1	1,0	-	-	-	-	-	1,1	1,3	1,2	1,6	2,0	1,8	1,3
MP-5-2	0,4	-	-	-	-	-	0,7	0,4	0,7	0,5	1,5	1,1	0,6
MP-6-1	0,6	0,6	0,4	0,6	-	0,6	-	-	-	0,7	-	-	0,7
MP-7-1	0,7	-	-	-	-	0,8	-	-	-	0,8	-	-	0,9
MP-7-2	0,4	-	-	-	-	0,4	-	-	-	0,4	-	-	0,6
MP-8-1	1,0	1,4	1,1	1,3	1,1	1,1	0,9	1,6	1,3	1,5	1,4	1,6	1,2
MP-8-2	1,0	1,1	1,0	1,3	1,3	1,2	1,0	1,4	1,1	1,5	1,4	1,6	1,1
MP-9-1	2,1	2,1	2,0	1,9	2,3	2,5	1,9	2,8	1,73	2,6	2,1	2,5	2,1
MP-9-2	0,7	0,7	0,6	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7
MP-10-1	1,4	1,5	1,4	1,6	1,6	1,8	1,6	1,9	1,8	2,3	2,4	3,3	2,0
MP-10-2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,7	0,8
MP-11	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,7	0,7
MP-12	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,9	0,7	1,1	0,9	0,8	0,8
MP-B-2	-	-	-	-	-	1,9	-	-	-	2,0	-	-	0,8
MP-B-3	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	0,5	-	-	0,5
FFOH-W	0,1	0,1	0,4	0,1	0,0	0,1	-	0,1	-	0,1	0,0	0,0	0,1

B.6 Sedimentmesswerte der Feldstudie

Tabelle B.16: Sedimentmesswerte der PAK

Ausgangsbeprobung						Zwischenbeprobung						Endbeprobung					
Probe	Chrysen	Fluoranthen	Pyren	Anthracen		Probe	CHR	FLA	PYR	ANT	Probe	CHR	FLA	PYR	ANT		
SRK1-1	3410	1819	1290	1100		SRK17-1	1150	1272	865	2581	SRK1-1 E	197	1143	1193	515		
SRK1-2	3138	1448	1065	901		SRK17-2	2438	1398	977	2219	SRK1-2 E	338	1268	1588	442		
SRK3-1	3053	1836	1355	1516							SRK3-1 E	463	1292	1739	426		
SRK3-2	5742	1862	1355	1384							SRK3-2 E	436	1298	1614	674		
SRK4-1	3035	2056	1823	961		SRK18-1	978	2067	1425	3242	SRK4-1 E	323	1372	1600	478		
SRK4-2	4159	1525	1279	928		SRK18-2	1389	1262	903	2955	SRK4-2 E	435	1356	1734	595		
SRK4-3	7638	2156	1703	0													
SRK5-1	2368	2295	1689	1993		SRK15-1	1997	1787	995	4924	SRK5-1 E	380	1682	1554	520		
SRK5-2	3484	1499	1124	1354		SRK15-2	1997	1611	1011	2741	SRK5-2 E	420	1528	1739	558		
SRK5-3	5657	2001	1455	1571		SRK15-3	2604	1939	1235	3443	SRK5-3 E	337	1235	1317	629		
SRK5-4	10004	6559	4687	2578		SRK15-4	2503	1825	895	5874	SRK5-4 E	728	2527	2860	969		
SRK6-1	3075	1851	1449	1000							SRK6-1 E	503	1021	1371	895		
SRK6-2	4646	1582	1254	1241							SRK6-2 E	524	2007	2705	760		
SRK6-3	6986	2033	1593	1303							SRK6-3 E	348	1325	836	462		
SRK7-1	3105	1653	1302	1076							SRK7-1 E	383	1434	1697	513		
SRK7-2	7224	4421	3153	1338							SRK7-2 E	457	1059	1344	494		
SRK7-3	5553	1994	1503	1233													
SRK8-1	3047	1562	1354	438		SRK16-1	351	1528	978	2104	SRK8-1 E	251	1093	1277	438		
SRK8-2	3773	1534	1177	465		SRK16-2	1991	1909	1205	3438	SRK8-2 E	362	1283	1440	465		
SRK8-3	6850	2246	1732	310							SRK8-3 E	341	1238	1460	310		
SRK9-1	6438	1921	1502	1302							SRK9-1 E	274	1249	1431	462		
SRK9-2	4277	1529	1198	1281							SRK9-2 E	387	1356	1647	481		
SRK10-1	6075	1886	1730	1468							SRK9-3 E	467	1097	1525	2867		
SRK10-2	2713	1483	1208	1329							SRK10-1 E	174	945	1143	325		
											SRK10-2 E	319	1276	1500	393		
SRK13-1	4487	10370	8961	13520							SRK13-1 E	-	-	-	-		
SRK13-2	3726	4479	3935	4900							SRK13-2 E	-	-	-	-		
SRK13-3	5133	2143	2042	3496							SRK13-3 E	1761	4878	3470	-		
SRK13-4	5170	3301	3488	5851							SRK13-4 E	2786	10483	7135	-		
SRK13-5	6393	4610	4083	6486							SRK13-5 E	2423	9480	3280	-		
SRK13-6	7235	6496	5568	8013							SRK13-6 E	2373	8127	3497	-		
Ausgangsbeprobung																	
SRK19-1	218	1080	1199			SRK19-1	218	1080	1199		SRK19-1 E	156	664	749	-		
SRK19-2	354	1181	1302			SRK19-2	354	1181	1302		SRK19-2 E	255	1352	1061	-		
SRK19-3	409	1364	1462			SRK19-3	409	1364	1462		SRK19-3 E	606	2394	1106	-		
SRK20-1	215	1071	1278			SRK20-1	215	1071	1278		SRK20-1 E	190	1115	930	-		
SRK20-2	273	1223	1365			SRK20-2	273	1223	1365		SRK20-2 E	274	1677	1234	-		
SRK20-3	373	1344	1397			SRK20-3	373	1344	1397		SRK20-3 E	379	1892	1168	-		

C. Anhang - Normenverzeichnis

DIN 4022, geologische und sensorische Ansprache von Bodenproben

DIN 18123, Bestimmung der Korngrößenverteilung (Siebmethode)

DIN 38406 Teil 5 E 5, Photometrische Ammoniumbestimmung

DIN 38409 (Teil 2, H2), Bestimmung der Schwebstoffe durch Filtration

DIN 38409 (Teil 3 und Teil 27), Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs thermische Oxidation

DIN 38409 (H 7), Titrimetrische Bestimmung von Karbonat

DIN 38409 (H 53), ISO 9377-4, gaschromatographischer Nachweis von Mineralölkohlenwasserstoffe nach Lösemittelextraktion

DIN 38414 (Teil 7), Bestimmung von Schwermetall- und Matrixelementen über ICP-AES nach Königswasseraufschluss

DIN 38414 (S 4), Herstellung von Bodeneluat

DIN 38414 EN 1485 (S18) und DEV H 14, DIN EN 1485, Bestimmung adsorbierbare organisch gebundener Halogene (AOX)

DIN EN 1484 (H 3), Bestimmung des organisches Gesamtkohlenstoffgehalts mittels Verbrennungsmethode

DIN EN 1899-1 H51, Nachweis des biochemischen Sauerstoffbedarfs in fünf Tagen

DIN EN ISO 6222, Nachweis mikrobiologischer Aktivität wurde die kultivierbare Koloniezahl

DIN EN 25663 (H 11), Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs