

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5509

**Über die Anwendung von
Ozon zum oxidativen
Abbau polycyclischer
aromatischer Kohlen-
wasserstoffe in Böden**

J.-P. Seidel

Institut für Technische Chemie

Mai 1995

FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5509

**Über die Anwendung von Ozon zum oxidativen Abbau polycyclischer
aromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden**

Jens-Peter Seidel

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Über die Anwendung von Ozon zum oxidativen Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden

In der vorliegenden Arbeit wird die Zweckmäßigkeit des gasförmigen Oxidationsmittels Ozon zur Sanierung PAK-kontaminierter Böden untersucht.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Halbwertszeiten des thermischen und katalytischen Ozonzerfalles bei Kontakt mit Mineralien und voroxidierten Modellböden in Abhängigkeit des Wassergehaltes bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß die Halbwertszeit des Ozons in diesen Feststoffschüttungen mit steigendem Wassergehalt von wenigen Minuten auf Stunden bei 10 °C anwächst, so daß bei geeignetem gewähltem Wassergehalt eine ausreichende Zeit für den Ozongastransport durch die Schüttung der anorganischen Bodenmatrix erreicht werden kann.

Desweiteren wurden die spezifischen Ozonverbräuche sowie die Abbauprodukte der in einer Altlast möglicherweise vorkommenden Organika bestimmt. Als Modellsubstanzen für organische Schadstoffe wurden Naphthalin, Anthracen und Pyren auf Quarzsand als Feststoffträger untersucht und für diese ein spezifischer Ozonverbrauch zwischen 2,4 und 4,2 g/g PAK festgestellt. Für die Oxidation der natürlichen Bodenorganika wurde ein spezifischer Ozonverbrauch von ca. 4,8 g/g Kohlenstoff festgestellt. Bei der Behandlung realer und künstlich kontaminierter Böden zeigte sich für beide Fälle, daß sich mit den ermittelten spez. Ozoneinzelverbräuchen der jeweilige experimentelle Gesamtozonverbrauch in guter Übereinstimmung vorherberechnen läßt und die Anwendung von Ozon zur Sanierung auch wirtschaftlich sinnvoll sein kann.

Über Kohlenstoffbilanzen konnte desweiteren festgestellt werden, daß durch die Ozonbehandlung ein großer Anteil des organisch gebundenen Kohlenstoffes mineralisiert wird und nur geringe Mengen an teilweise wasserlöslichen Säuren und Aldehyden im Boden zurückbleiben. Obwohl die innere Bodenstruktur und damit die Bodeneigenschaften durch diese starke Mineralisierung verändert wird, ist der Boden nicht steril. Bereits nach 2-3 Tagen setzt eine sehr lebhaft Bodenatmung durch Pilzwachstum ein, die zumindest den teilweisen Abbau der gebildeten Oxidationsprodukte zur Folge hat. Auch konnte ein verstärktes Kressewachstum im Anschluß an die Ozonbehandlung beobachtet werden.

Abstract

Use of ozone for the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil

This paper describes investigations on the efficiency of the apply of gaseous ozone for the remediation of PAH-contaminated soils.

For this purpose first the half-life of the thermal and catalytic decomposition influenced by contact with minerals and pre-oxidied soils were measured as a function of humidity. It could be shown, that the half-life of ozone is increasing from some minutes to hours at 10 °C with increasing bulk moisture. An optimal water content is therefore a possibility to provide a sufficient stability of ozone for an efficient treatment of contaminated soil without significant losses.

In a second step different organics, assumed as possible parts of contaminated sites were ozonized to ascertain products and specific ozone consumption. As model-compounds for organic contaminations naphthalene, anthracene and pyrene contribute in thin layer on siliciumdioxide were used. The ozone-consumption was measured from 2,4 to 4,2 g/g PAH. For the oxidation of natural organic soil material a specific ozone consumption of 4,8 g/g carbon was detected. Treating real respectively artificial contaminated soil samples with ozone the experimental results for the ozone consumption could be estimated very well by the addition of the specific ozone consumption of the components. Regarding this usage of ozone for the remediation of contaminated sites should be economically useful in certain cases.

On account of carbon balances it could be assumed that a large amount of organic bounded carbon is mineralised to carbondioxide. Only small amounts are transformed into aldehydes and acides partly water-soluble and remaining in soil. Although ozone is changing the structure and therefore the properties of treated soil this one isn't sterile. After 2- 3 days of venting the soil-respiration increases by fungus partly reducing formed oxidationproducts. Furthermore an improved growing of cress could be observed after ozone treatment.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Altlastenproblematik ehemaliger Gaswerk- und Kokereigelände	1
1.2 Stand der Sanierungstechnik	3
1.3 Verfahrensidee und Aufgabenstellung	5
2. Thermischer- und katalytischer Ozonzerfall	7
2.1 Einführung	7
2.2 Experimentelles	9
2.2.1 Versuchsaufbau	9
2.2.2 Reaktorkonstruktion	11
2.2.3 Versuchsdurchführung	12
2.3 Untersuchung des thermischen Ozonzerfalles	12
2.3.1 Ozonzerfall in Sauerstoff	12
2.3.2 Ozonzerfall in Luft	15
2.4 Untersuchung der katalytischen Ozonzersetzung im Boden	16
2.4.1 Ozonzerfall an bodentypischen Mineralien	16
2.4.2 Ozonzerfall in natürlichen Böden	19
2.5 Resümee	21
3. Ozonisierung von Naphthalin, Anthracen und Pyren auf Quarzsand	23
3.1 Einführung	23
3.2 Experimentelles	24
3.2.1 Herstellung von homogen mit PAK beladenen Quarzsandproben	24
3.2.2 Durchführung der Ozonbehandlung	25
3.3 Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen	28
3.3.1 Nachweis von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden	28
3.3.2 Nachweis von nicht-peroxidischen Oxidationsprodukten	28
3.4 Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen	31
3.4.1 Kohlenstoffbilanz und Reaktionsverlauf des Naphthalins	32
3.4.2 Kohlenstoffbilanz und Reaktionsverlauf des Anthracens	36
3.4.3 Kohlenstoffbilanz und Reaktionsverlauf des Pyrens	39
3.4.4 Ozon-Sauerstoffbilanz	41
3.5 Einfluß von Reaktionsparametern	43
3.5.1 Einfluß der Ozonungsdauer	43
3.5.2 Einfluß des pH-Wertes	47
3.6 Resümee	50
4. Ozonung nicht kontaminierter, natürlicher Böden	52
4.1 Einführung	52
4.2 Experimentelles	54
4.2.1 Verwendete Bodenproben	54
4.2.2 Versuchsdurchführung	54
4.3 Auswirkung von Reaktionsparametern auf die Huminstoffumsetzung	56
4.3.1 Einfluß der Ozonungsdauer auf den Gesamt Ozonverbrauch	56
4.3.2 Einfluß des Wassergehaltes	60

4.3.3	Einfluß des Kohlenstoffgehaltes	62
4.4	Auswirkung der Ozonung auf die Bodeneigenschaften	66
4.4.1	Festkörpereigenschaften des behandelten Bodens	66
4.4.2	Biologische Aktivität des behandelten Bodens	66
4.5	Resümee	70
5.	Ozonung von künstlich kontaminierten Böden	72
5.1	Einführung	72
5.2	Experimentelles	72
5.2.1	Herstellung von mit Anthracen beladenen Bodenproben	72
5.2.2	Versuchsdurchführung	72
5.3	Ergebnisse und Vergleich mit den Untersuchungen der Einzelkomponenten	73
5.3.1	Einfluß der Ozonungsdauer auf die Reinigungsleistung	73
5.3.2	Einfluß des Wassergehaltes auf die Reinigungsleistung	81
5.4	Resümee	85
6.	Ozonung eines Gaswerkbodens	88
6.1	Einführung	88
6.2	Experimentelles	88
6.2.1	Versuchsdurchführung	88
6.2.2	Identifikation der extrahierbaren PAK mittels GC-MS	88
6.3	Ozonverbrauch und Reinigungsleistung unter optimalen Bedingungen	90
6.4	Veränderung der biologischen Eigenschaften durch die Ozonbehandlung	93
6.5	Resümee	95
7.	Versuche zur Verringerung des Ozonbedarfes	97
7.1	Einführung	97
7.2	Absatzweise Spülung mit Wasser	97
7.3	Kontinuierliche Spülung mit Wasser bzw. Wasserstoffperoxid	99
8.	Zusammenfassung	104
ANHANG: CHARAKTERISIERUNGS- UND ANALYSENVERFAHREN		106
9.	Charakterisierung der verwendeten Feststoffmaterialien	107
9.1	Korngrößenverteilung	107
9.2	Dichte, Schüttdichte, Leerraumanteil	107
9.3	Feldkapazität und Restfeuchte	108
9.4	Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) und Org. Kohlenstoffgehalt (TOC)	108
9.5	Spezifische Oberfläche nach BET	109
9.6	pH-Wert der Feststoffe (in Suspension)	109
9.7	Zusammenfassung der ermittelten Feststoffträger-Charakteristika	110
10.	Analytische Untersuchungen	111
10.1	Identifizierung und Quantifizierung der PAK in Feststoffproben	111
10.1.1	PAK-Extraktionstechnik	111
10.1.2	Quantitative Bestimmung der PAK in Feststoffproben mittels HPLC	112
10.2	Identifizierung und Quantifizierung der Oxidationsprodukte	114

10.2.1	Angewandte Extraktionstechnik	114
10.2.2	Vorversuche mit GC-MS	115
10.2.3	Bestimmung organischer Säuren durch Isotachophorese	118
10.2.4	Bestimmung von weiteren wasserlöslichen Produkten durch HPLC	120
10.2.5	Bestimmung von schlecht wasserlöslichen Produkten durch HPLC	122
10.2.6	Verwendete Vergleichssubstanzen für die qualitative Bestimmung der Abbauprodukte	124
10.3	pH-Messung	126
10.4	Bestimmung des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffes (DOC)	126
10.5	Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB)	126
10.6	Bestimmung von Wasserstoffperoxid- und org. Peroxiden	126
10.7	Bestimmung des gelösten organischen Stickstoffes	127
10.8	Bestimmung von Nitrat	127
10.9	Bestimmung von Ammoniak	128
Literatur		129

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Halbwertszeit von Ozon in wäßriger Lösung	8
Abbildung 2.	Versuchsapparatur zur Bestimmung der Kinetik des Ozonzerfalles in Sauerstoff, Luft und in diversen Feststoffschüttungen	9
Abbildung 3.	Reaktor zur Untersuchung des homogenen, thermischen Zerfall in Sauerstoff und Luft	11
Abbildung 4.	Thermischer Ozonzerfall in Sauerstoff	13
Abbildung 5.	Thermischer Ozonzerfall in Sauerstoff	13
Abbildung 6.	Vergleich Ozonzerfall in Sauerstoff und Preßluft bei 10 °C	16
Abbildung 7.	Halbwertszeiten von Ozon in einem mit Ozon oxidierten Naturboden (SP 2.1) bei unterschiedlichen Temperaturen und Wassergehalten	20
Abbildung 8.	Versuchsapparatur zur Ozonung von Feststoffen zur Kohlenstoff-Bilanzierung	26
Abbildung 9.	HPLC-Chromatogramm des wäßrigen Extraktes von Anthracen vor (links) bzw. nach (rechts) Behandlung mit Dinitrophenylhydrazin	30
Abbildung 10.	Denkbarer Reaktionsverlauf der Reaktion von Naphthalin mit Ozon auf Quarzsand	34
Abbildung 11.	Denkbarer Reaktionsverlauf von Anthracen mit Ozon auf Quarzsand	37
Abbildung 12.	Denkbarer Reaktionsverlauf der Reaktion von Pyren mit Ozon auf Quarzsand	40
Abbildung 13.	Kohlenstoffbilanz des Anthracens als Funktion des PAK-Abbaues	44
Abbildung 14.	CSB/DOC-Verhältnis des wäßrigen Extraktes als Funktion des Anthracen-umsatzes	46
Abbildung 15.	pH-Abhängigkeit des Produktspektrum von Anthracen bei Anthracenumsätzen zwischen 73 - 91 %	48
Abbildung 16.	pH-Abhängigkeit des wasserlöslichen Produktspektrum von Anthracen bei Anthracenumsätzen zwischen 73 - 91 %	49
Abbildung 17.	Konzentrationsverlauf von Ozon und Kohlendioxid bei der Ozonung eines Bodens	55
Abbildung 18.	Abhängigkeit der Huminstoffumsetzung von der Behandlungsdauer	57
Abbildung 19.	Abhängigkeit der Huminstoffumsetzung vom Ozonverbrauch	57
Abbildung 20.	Abhängigkeit der Huminstoffumsetzung vom Wassergehalt	60
Abbildung 21.	Ozonverbrauch von Naturböden als Funktion ihres C-Gehaltes für unterschiedliche Wassergehalte	63
Abbildung 22.	Anthracenabbau und Produktbildung im Standardboden SP 2.1 als Funktion des Ozonverbrauches	74
Abbildung 23.	Vergleich der Umsatzgeschwindigkeit von Anthracen in einer Feststoffschüttung aus Quarzsand bzw. Bodenmaterial (SP 2.1) bei Ozonüberschuß	75
Abbildung 24.	Vergleich der Geschwindigkeit der Huminstoffmineralisierung in kontaminiertem bzw. unkontaminiertem Boden (SP 2.1) bei Ozonüberschuß	79
Abbildung 25.	GC-Spektrum des Acetonextraktes vom Karlsruher Gaswerkboden	89
Abbildung 26.	Ozonung von Bodenmaterial des Karlsruher Gaswerkgeländes, Abbau von PAK	91
Abbildung 27.	Qualitativer Vergleich des Abbaues aller meßbaren PAK in einem Gaswerkboden durch Ozonbehandlung bei 30 % Feldkapazität	92
Abbildung 28.	Vergleich der Kohlendioxidproduktion einer ozonten und einer unbehandelten Bodenprobe vom Gaswerkgelände Karlsruhe unter aeroben Bedingungen	94
Abbildung 29.	Vergleich des Kressewachstums vor und nach der Ozonung eines Gaswerkbodens (Ozonverbrauch ca. 20 g/kg)	95

Abbildung 30. Meßdaten der Extrakte während eines Versuches mit kontinuierlicher Spülung	100
Abbildung 31. HPLC-Trennung: Vergleich DAD-Detektion 230 nm (links)/ Fluoreszenzdetektion (rechts) von PAK	113
Abbildung 32. Eichkurven der isotachophoretischen Bestimmungen für das Elektrolytsystem 10 mmol HCl (pH=4), 10 mmol Capronsäure (pH=8,4)	119

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.	Maximal- und Durchschnittsgehalte einiger PAK auf Kokereistandorten	2
Tabelle 2.	Kosten der Sanierungsverfahren ohne Aushub- und Transportkosten (Anhaltswerte)	3
Tabelle 3.	Katalytische Aktivität verschiedener Materialien bei Raumtemperatur	8
Tabelle 4.	Meßwertvergleich für die verschiedenen Ozonbestimmungsmethoden beim Entleeren eines 2 l Reaktors mittels UV-Meßgerät bezogen auf Meßwerte durch KI-Absorption	10
Tabelle 5.	Experimentelle Halbwertszeiten in einem 2 l Glasreaktor in Abhängigkeit von der Ozonankonzentration	14
Tabelle 6.	Experimentelle Halbwertszeiten verschiedener bodenbildenden Minerale bei unterschiedlichen Wassergehalten	18
Tabelle 7.	Halbwertszeiten, Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für den Ozonerfall in einem mit Ozon oxidierten Naturboden (SP 2.1) bei verschiedenen Wassergehalten	21
Tabelle 8.	Bereits bekannte Oxidationsprodukte verschiedener PAK in wäßriger Lösung	24
Tabelle 9.	Beim Abbau auf Quarzsand identifizierte organische Oxidationsprodukte verschiedener PAK bei sukzessiver Extraktion mit Wasser und Aceton	29
Tabelle 10.	Ozon-Sauerstoffbilanz der untersuchten PAK ohne pH-Steuerung bei Ausschluß des homogenen oder heterogenen Ozonerfalles	42
Tabelle 11.	Einteilung der Huminstoffe nach der Löslichkeit	53
Tabelle 12.	Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der verwendeten Böden	54
Tabelle 13.	C/N-Verhältnis in den Produktphasen sowie CSB/DOC-Verhältnis im wäßrigen Extrakt als Funktion der Behandlungsdauer	59
Tabelle 14.	Ozonverbrauch für die Huminstoffumsetzung in Abhängigkeit vom Wassergehalt	61
Tabelle 15.	Ozonverbrauch des Bodens SP 2.1 bei unterschiedlichen Zustandswassergehalten, aber gleichem Mineralisierungsgrad	64
Tabelle 16.	Veränderung der Bodeneigenschaften durch Ozonbehandlung	66
Tabelle 17.	Biochemische Aktivität eines Bodens nach Ozonbehandlung	68
Tabelle 18.	Ergebnisse des Abbaues von Anthracen in einer Bodenmatrix	73
Tabelle 19.	Bildung von Anthrachinon aus Anthracen im Boden	75
Tabelle 20.	Aufteilung der Meßparameter Gesamt Ozonverbrauch und Gesamtkohlendioxidbildung auf die Komponenten Huminstoff und Anthracen mit anschließender Überprüfung der Richtigkeit	77
Tabelle 21.	Wiederfindung der mit Wasser extrahierbaren Oxidationsprodukte von Anthracen und Bodenorganika	80
Tabelle 22.	Einfluß der Feuchtigkeit des Bodens auf den Anthracenumsatz	82
Tabelle 23.	Wiederfindung der Oxidationsprodukte von Anthracen und Bodenorganika	85
Tabelle 24.	Vergleich Ozonbehandlung ohne Spülung / einmalige Spülung zu verschiedenen Zeitpunkten	98
Tabelle 25.	Vergleich Ozonbehandlung ohne Spülung - kontinuierliche Spülung mit verschiedenen Flüssigkeiten	101
Tabelle 26.	Spez. Eigenschaften der verwendeten Feststoffträger	110
Tabelle 27.	Vergleich Extraktionstechniken	111
Tabelle 28.	Mittels GC-MS identifizierte Oxidationsprodukte verschiedener PAK	117
Tabelle 29.	Mittels Isotachophorese identifizierte Oxidationsprodukte im wäßrigen Extrakt	

verschiedener PAK	118
Tabelle 30. Nachweisgrenzen der quantitativen Bestimmung mittels HPLC/DAD bei 230 nm Wellenlänge	120
Tabelle 31. Mittels HPLC identifizierte Oxidationsprodukte verschiedener PAK	122
Tabelle 32. Verwendete wasserlösliche Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der Oxida- tionsprodukte von Naphthalin, Anthracen und Pyren mit HPLC und Isotachopho- rese.	124
Tabelle 33. Fortsetzung der Tabelle 32	125

1. Einleitung

1.1 Altlastenproblematik ehemaliger Gaswerk- und Kokereigelände

Erst in den letzten 10 Jahren wurde anhand von Schadensfällen, deren Ursachen meist viele Jahrzehnte zurücklagen, erkannt, daß auch Bodenverunreinigungen die menschliche Gesundheit gefährden und erheblich zur schleichenden Verschmutzung des Grundwassers beitragen. Oftmals sind diese Bodenverunreinigungen auf leichtfertigen Umgang mit Betriebsstoffen, ungeeignete Produktionsanlagen bzw. -verfahren sowie auf die unsachgemäße Behandlung von Abfällen zurückzuführen. Die Bundesregierung erklärte deshalb den Bodenschutz im März 1985 zu einer dringenden Aufgabe des Umweltschutzes. Neben der zukünftigen Vermeidung von Bodenkontaminationen bestand die erste Maßnahme zur Gefahrenabwehr in der Erfassung und Beurteilung der bereits vorhandenen verschmutzten Flächen.

Die heute fast abgeschlossene Phase der Schadenserfassung ergab für die Bundesrepublik Deutschland etwa 160.000 "Altlasten-verdächtige" Flächen (Umweltbundesamt, Stand 10/1991). Hierzu zählen laut Sachverständigenrat für Umweltfragen sowohl Altablagerungen aus dem häuslichen und gewerblichen Bereich (Deponien, illegale Ablagerungen...) als auch Altstandorte (Industrie- und Betriebsgelände, undichte Leitungs- und Kanalsysteme) [30]. Von diesen Standorten, die zusammen etwa 0,2 % der Grundfläche Deutschlands repräsentieren, werden etwa 10 % als sanierungsbedürftig eingeschätzt [13].

Zu den zu sanierenden Altstandorten zählen auch die etwa 1000 ehemaligen Kokerei- und Gaswerkgelände. Auf diesen ist häufig über mehr als 100 Jahre bis zur Einführung des Erdgases Mitte der 60er Jahre Stadtgas, Koks sowie die Nebenprodukte Teer, Benzol und Ammoniumsulfat durch Kohlevergasung erzeugt worden. Im Gaswerk Karlsruhe wurden so z.B. zwischen 1844 und 1963 aus 4,3 Millionen t Kohle

- 1700 Millionen m^3 Gas
- 3,4 Millionen t Koks
- 160000 t Teer
- 21000 t Benzol
- 12000 t Ammoniumsulfat

erzeugt [12]. Als Folge von Leckagen und Kriegsschäden an den wechselweise betriebenen Kammeröfen sowie den nachgeschalteten Gasreinigungsanlagen finden sich heute im Untergrund dieser Betriebe mehr oder weniger große Mengen dieser Substanzen. Hauptbestandteil der Bodenkontaminationen ist vor allem der Steinkohlenteer, der bei der Abkühlung des bei der Vergasung von Steinkohle anfallenden Schwelgases ausgeschieden wird. Dieser Teer enthält nach groben Schätzungen ca. 10 000 Verbindungen, von denen etwa 500 mit einem Massenanteil von ca. 55 % bekannt sind. Der größte Teil dieser identifizierten Verbindungen gehört zu den Substanzklassen der Heterocyclen und der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Besonders wegen letzteren müssen diese Altlasten saniert werden, da diese ein hohes Gefahrenpotential aufgrund ihrer hohen Toxizität und Cancerogenität gegenüber dem Menschen be-

sitzen [9]. Wegen der gesundheitsgefährdenden Eigenschaften der PAK ist der zulässige Trinkwassergrenzwert auch auf $0,25 \mu\text{g/l C}$ ($\Sigma 6$ PAK) festgelegt worden [31]. Obwohl PAK schlecht wasserlöslich sind und sich durch gute Adsorbierbarkeit auszeichnen, wird dieser Grenzwert in Grundwässern unter Gaswerkgeländen häufig weit überschritten, da zum einen große Mengen von PAK versickert sind und zum anderen diese mit den gaswerktypischen Substanzen Benzol, Toluol und Xylol vergesellschaftet sind, die als Lösungsvermittler wirken. Dadurch ist häufig die Trinkwassergewinnung um diese Standorte in weitem Umkreis gefährdet.

In einer von der "Environmental Protection Agency" (EPA) veröffentlichten Prioritätenliste werden 16 PAK, die nach Vorkommen, Bedeutung, Umweltrelevanz und toxikologischen Gesichtspunkten als Leitsubstanzen für ihre Stoffklasse angesehen werden, zusammengefaßt. Alle 16 EPA-PAK sind im Steinkohlenteer und damit auch im kontaminierten Boden zu finden und werden deshalb meist zur Beurteilung von PAK-Schadensfällen herangezogen. Die Tabelle 1 zeigt die Maximal- und Durchschnittsgehalte einiger PAK auf Kokereistandorten. Zusätzlich sind die C-Grenzwerte der Hollandliste [5] angegeben, bei deren Konzentrationsüberschreitung mit Sanierungsmaßnahmen begonnen werden sollte. Die Hollandliste ist in Deutschland jedoch nicht rechtsverbindlich.

Tabelle 1. Maximal- und Durchschnittsgehalte einiger PAK auf Kokereistandorten:

n.a. = keine Angabe

	Boden Max.-Werte (mg/kg)	Boden Durch- schnittswerte (mg/kg)	Boden Hollandliste C-Wert (mg/kg)	Grund- wasser Max.-Werte (mg/l)
Naphthalin	≥ 10000	1000	50	15
Anthracen	5000	50	100	0.05
Phenanthren	20000	500	100	0.1
Fluoranthen	5000	200	100	0.05
Pyren	3000	200	100	0.01
Benzo(a)pyren	100	3 - 5	10	0.01
Benzol	5000	n.a.	5	20
Toluol	5000	n.a.	30	10
Xylol	5000	n.a.	50	10
Phenol	1000	n.a.	10	n.a.
Cyanide (gesamt)	1000	n.a.	500	n.a.

Die Sanierungstechnik für kontaminierte Feststoffe befindet sich jedoch im Vergleich mit den bereits hochentwickelten und erprobten Verfahren zur Abluft- und Abwasserreinigung noch in den Anfängen. Mit den z.Z. zur Verfügung stehenden Sanierungsmethoden führten erste Kostenschätzungen des Umweltbundesamtes zu einem Betrag von 10 Milliarden DM für die Sanierung dieser 1000 Gaswerk- und Kokereistandorte innerhalb der nächsten 10 Jahre. Dies wäre etwa 1/5 der gegenwärtig insgesamt für die Beseitigung von Bodenverunreinigungen vom Umweltbundesamt genannten Summe [8]. Auch aufgrund der großen Anzahl der festgestellten Altlasten sowie der verschiedenen Kontaminationsarten besteht eine große Nachfrage an praktikablen und wirtschaftlichen Verfahren. Ein neuer Verfahrensansatz zur Reinigung von mit PAK belasteten Böden wird in der vorliegenden Arbeit untersucht.

1.2 Stand der Sanierungstechnik

Zur Reinigung von mit PAK kontaminierten Böden kommen derzeit verschiedene Verfahren zum Einsatz. Die bis vor wenigen Jahren verwendete Standardmethode bestand in der Auskoffnung des belasteten Erdreiches, dem Transport und der Ablagerung auf einer Sondermülldeponie. Mittlerweile hat sich der dafür zur Verfügung stehende Deponieraum jedoch so verknappert, daß diese Methode mit 120 - 400 DM / m³ (ohne Transportkosten) sehr teuer geworden ist [11]. Die anderen gängigen Sicherungsverfahren wie Abdichten und Fixieren führen nur zu einer Verringerung der Emissionen aus Altlasten. Die in Tabelle 2 angeführten Dekontaminationsverfahren haben hingegen die Verringerung und Beseitigung von Schadstoffen aus der Altlast zum Ziel.

Tabelle 2. Kosten der Sanierungsverfahren ohne Aushub- und Transportkosten (Anhaltswerte) [7]

Methode	Zeitbedarf	Kosten in DM / m ³ Boden
<u>Sicherungsverfahren</u>		
Abdecken, Abschotten, Einkapseln	Monate	5 - 20
Bodenaustausch	Monate	120 - 400
<u>Dekontaminationsverfahren</u>		
a) on-/off- site:		
Thermisch	Monate	400 - 1000
Extraktion	Monate	200 - 400
Biologischer Abbau	Monate	140 - 400
b) in-situ:		
Absaugen, Abpumpen/Spülen	Monate - Jahre	10 - 50
Biologischer Abbau	Jahre	100 - 160

Je nach dem Ort der durchzuführenden Reinigung können die Dekontaminationsverfahren weiter unterteilt werden in Reinigungsmethoden in natürlicher Lage ("in-situ"), nach Auskoffern (Bodenaushub) vor Ort ("on-site") oder nach Auskoffern und Abtransportieren ("off-site"). Bei den on/off-site-Verfahren erfolgt die Reinigung der kontaminierten Feststoffe bisher entweder thermisch in Drehrohrreaktoren, chemisch-physikalisch (Auswasch- und Extraktionsverfahren) oder biologisch (Mietenverfahren). Besonders die Verbrennung ist mit einer bisherigen Reinigungsgesamtleistung von 1,5 Millionen t in den Niederlanden und der BRD sehr verbreitet, aber auch vergleichsweise teuer [4]. Bei diesem Verfahren wird der Boden in einem Drehrohrföfen auf 450 - 600 °C erhitzt und der anfallende Gasstrom über eine thermische Nachverbrennung, die bei 850 - 1000 °C arbeitet, und einer Rauchgasreinigung aufbereitet. Mit dieser Methode werden meist Reinigungsleistungen von mehr als 99 % erreicht.

In-situ-Verfahren bieten sich besonders für die Sanierung großflächiger Kontaminationen an, weil der mit ca. 400 DM/ t teure Bodenaushub entfällt. Hauptsächlich eingesetzt werden die "in-situ-Biologie" und die Bodenluftabsaugung. Diese haben im Vergleich mit den Extraktions- oder thermischen Verfahren den Vorteil, daß die Bodenstruktur im Zuge der Behandlung erhalten bleibt.

Der Boden kann deshalb nach Abschluß der Sanierung wieder die annähernd gleiche ökologische Bedeutung wie vor der Verunreinigung einnehmen.

Das Verfahren der Bodenluftabsaugung beruht auf dem Einpressen von Luft oder eines anderen Gases über Injektorlanzen in den ungesättigten Bodenkörper und der anschließenden Absaugung an Absaugpegeln bzw. an der Oberfläche nach Durchströmen der zu reinigenden Bodenschichten. Die Abluft, die diejenigen Substanzen enthält, die aus dem Boden in die Gasphase übergegangen sind, wird mittels Aktivkohlefilter oder anderer geeigneter Trennverfahren gereinigt. Das Verfahren ist besonders geeignet, wenn leichtflüchtige Verbindungen aus der ungesättigten Bodenzone zu entfernen sind. Es versagt jedoch bei schwer flüchtigen Substanzen wie den gaswerktypischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Der Einsatz mikrobieller in-situ-Verfahren beruht auf den natürlichen Abbauvorgängen durch Bodenbakterien. Häufig wird dabei die Abbauleistung der Bakterien mittels zusätzlicher Wasser-, Sauerstoff- und Mineralsalzversorgung (Phosphat, Ammoniumstickstoff) verbessert. Dabei werden die Schadstoffe wenigstens teilweise mineralisiert. Sanierungsmaßnahmen zur Elimination relativ leicht abbaubarer Verbindungen wurden bisher schon erfolgreich durchgeführt. Oftmals zeigt jedoch der Einsatz biologischer Sanierungsmethoden nur eine geringe Effektivität infolge inhomogener Schadstoffverteilung und toxisch wirkender Begleitsubstanzen (z.B. Schwermetalle). Die biologische Behandlung dauert besonders lang oder gelingt gar nicht, wenn die Schadstoffe außerdem noch in hohen Konzentrationen oder als eigene Phase vorliegen, weil dann oft die an sich biologisch abbaubaren Stoffe von nicht abbaubaren Stoffen eingeschlossen sind. Bei PAK kommt desweiteren die schlechte Bioverfügbarkeit hinzu, die auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Substanzklasse zurückzuführen ist.

Diese Probleme der biologischen Sanierung müßten sich lösen lassen, wenn es gelänge, durch geeignete vorgeschaltete Verfahrensschritte die Schadstoffkonzentrationen zu reduzieren und/oder sie besser biologisch verfügbar und damit abbaubar zu machen. Der Einsatz chemischer Methoden bei der Sanierung PAK-kontaminierter Böden könnte hierzu eine Möglichkeit darstellen.

In letzter Zeit wurde bereits der Einsatz von Oxidationsmitteln zur Bodensanierung diskutiert und teilweise in kleinerem Maßstab bereits angewandt. So findet Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung als zusätzlicher Sauerstofflieferant bei der biologischen "in-situ"-Sanierung Verwendung, um die Sauerstofffracht des versickernden Wassers in der ungesättigten anaeroben Bodenzone zu erhöhen. Wasserstoffperoxid wird desweiteren auch direkt als Oxidationsmittel in den zu reinigenden Untergrund versickert, um Substanzen wie Thiole zu oxidieren [14].

Eine weitere Möglichkeit stellt Ozon dar. Dieses wird in der Trinkwasseraufbereitung schon seit langem zur Oxidation organischer Inhaltsstoffe eingesetzt, wobei die oxidative Stoffumwandlung zu Verbindungen mit geringerer molarer Masse und zu verbesserter biologischer Abbaubarkeit führt. Erstmals angewendet wurde Ozon zur Bodensanierung im sog. Karlsruher Verfahren [6], bei dem kontaminiertes Grundwasser gefördert, mit Ozon in Anlagen behandelt und anschließend ohne weitere Behandlung über der oberhalb des verschmutzten Grundwassers befindlichen Bodenkontamination versickert wurde. Durch die bei der Ozonung gebildeten leichter biologisch abbaubaren Verbindungen konnte die biologische Aktivität im Untergrund gesteigert werden, wodurch letztendlich die erfolgreiche Sanierung des Grundwasserleiters sowie des kontaminierten Erdreiches bewerkstelligt werden konnte.

1.3 *Verfahrensidee und Aufgabenstellung*

Eine hierzu alternative Möglichkeit der Bodensanierung könnte sein, gasförmiges Ozon direkt auf den kontaminierten Boden einwirken zu lassen. Verfahrenstechnisch ließe sich diese Sanierungsidee unter Nutzung bereits bekannter Verfahrenstechniken entweder als off-site-Verfahren mittels geeigneter Reaktoren oder als in-situ-Verfahren über Injektionslanzen verwirklichen, wobei im letzten Fall der kostenintensive Aushub des Bodenmaterials entfallen würde. In beiden Fällen soll dabei jedoch Ozon aus der Gasphase bei der Bodenpassage mit den vorhandenen organischen Schadstoffen reagieren. Da der kontaminierte Boden selbst mehr oder weniger große Wassermengen in Form von Kapillar- und Adsorptionswasser enthält, existiert ein dünner Wasserfilm auf der Feststoffmatrix, in dem die organischen Substanzen teilweise gelöst oder von ihm bedeckt sein sollten. Bei der Einwirkung von Ozon sollte deshalb nach einem Stoffübergang des Ozons aus der Gasphase eine Reaktion in quasi wäßriger Phase stattfinden, wobei letztendlich ähnliche Reinigungsleistungen wie in homogener wäßriger Phase erreicht werden sollten. Ziel der Ozonbehandlung ist dabei, die organischen Schadstoffe entweder in leichter flüchtige bzw. gasförmige (eventuell sogar Kohlendioxid), wasserlöslichere und / oder in leichter biologisch abbaubare Verbindungen zu überführen, die dann einer weiteren Behandlung wie z.B. einer Bodenwäsche mit Wasser oder einer normalen biologischen Sanierung zugänglich wären. Da Ozon die vorhandenen Bodenmikroorganismen wahrscheinlich abtötet, müßten nach der Ozonbehandlung allerdings vermutlich erst wieder Bakterien für die biologische Abschlußsanierung in den Boden eingebracht werden.

Zur Überprüfung dieses Konzeptes wurden zunächst verschiedene PAK, die zuvor auf diversen Feststoffen aufgebracht wurden, mit Ozon behandelt und die Abbauleistung beurteilt. Für die drei PAK Naphthalin, Anthracen und Pyren wurde außerdem versucht, die dabei entstehenden Produkte qualitativ und quantitativ zu bestimmen, um Aussagen über ihre Toxizität machen zu können. Durch die Bestimmung des wasserextrahierbaren Kohlenstoffes und des entstehenden Kohlendioxids sollte eine Kohlenstoff-Bilanz aufgestellt und die Mineralisierungsrate bestimmt werden. Besonderes Augenmerk wurde desweiteren auf die Suche nach Möglichkeiten gelegt, das Produktspektrum durch unterschiedliche Ozonungsbedingungen wie Wassergehalt und pH-Wert zu beeinflussen.

Der vorgeschlagene Einsatz von Ozon in einer natürlichen Bodenmatrix wirft jedoch weitere Fragen auf. Mit einem Oxidationspotential von 2,07 V ist Ozon sehr reaktiv und kann mit vielen Verbindungen reagieren. Im Boden gibt es neben den Schadstoffen natürliche organische Stoffe (Huminstoffe), die ebenfalls durch Ozon zersetzt werden. Die dadurch bedingte Veränderung der Bodenqualität und eventuell des Grundwassers sind bisher unerforscht und werden Auswirkungen auf die Anwendbarkeit dieser Idee besitzen. Diese Fragestellung wurde für drei verschiedene unbelastete Böden anhand des jeweiligen Ozonverbrauchs, des verbleibenden Kohlenstoffes (TOC), des wasserextrahierbaren, organisch gebundenen Kohlenstoffes (DOC) und der Veränderung des pH-Wertes.

Ein weiteres Problem könnte beim Transport des Ozons im Bodenkörper auftreten, da bekannt ist, daß Ozon an Metalloxiden und Aktivkohle zersetzt wird. Erfolgt der Ozonzerfall katalytisch, so wird Ozon keine genügende Lebensdauer in der Bodenmatrix besitzen, um kontaminierte Böden wirtschaftlich vertretbar zu sanieren. Eventuell könnte jedoch ein Wasserfilm um die Bodenpartikel die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Verminderung der direkt zugänglichen Katalysator-Oberfläche verringern. Deshalb wurde der Einfluß des Wassergehaltes auf die Zerfallsgeschwindigkeit

für verschiedene, häufig vorkommende Bodenminerale sowie in einem Naturboden untersucht. Ozongas ist desweiteren thermodynamisch instabil und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 3 Tagen bei 20 °C [15].

Aus diesen Gründen ist eine geringe Halbwertszeit des Ozons im Bodenkörper zu erwarten, wodurch höhere Anforderungen an die Geschwindigkeit des Ozontransportes im Boden zu stellen sind, um größere Sanierungsschichttiefen und eine gute Ozonausbeute zu erzielen. Aufgrund dieser theoretischen Überlegungen ist ein Eintrag von gasförmigem Ozon mit seiner um einen Faktor 60 (bei 10 °C) geringeren Viskosität auch erfolgversprechender als das Einpressen eines an Ozon hochkonzentrierten Wasserstromes, bei dem selten höhere Transportgeschwindigkeiten als 1 m/h im Boden erreicht werden. Desweiteren kommt hinzu, daß im Gas höhere Ozonkonzentrationen erzielbar sind. Der Bunsenske Absorptionskoeffizient für die Löslichkeit von Ozon in Wasser beträgt 0,35 cm³ Ozongas (0 °C, 1 atm) je cm³ Wasser bei 15 °C. Dies bedeutet, daß selbst bei vollständiger Gassättigung die maximal erreichbare Ozonkonzentration im Wasser nur einem Drittel der Ozonkonzentration des Erzeugergases aus der Ozonherstellung entspricht [16]. Technisch herstellbar ist ozonhaltiges Gas z.Z. in Konzentrationen bis 160 g/m³ bei stiller Entladung aus reinem Sauerstoff und bis 50 g/m³ aus Luft. Eine höhere erreichbare Ozonkonzentration im Reaktionsmedium sollte jedoch zu einer Reduzierung der benötigten Sanierungszeit beitragen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Konzept der in-situ-Oxidation mittels gasförmigem Ozon wissenschaftlich auf seine Realisierbarkeit zu überprüfen. Es wurden folgende Fragen bearbeitet:

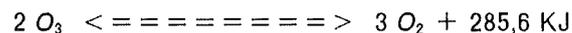
- Wie groß ist der thermische und katalytische Zerfall des Ozons in einer Bodenmatrix und läßt sich dieser beeinflussen?
- Tritt eine Reaktion des Ozons mit den organischen Schadstoffen auf Feststoffoberflächen ein, welche Abbauprodukte entstehen und wieviel Ozon wird benötigt?
- Wieviel Ozon wird durch die Oxidation der natürlichen Bodeninhaltsstoffe verbraucht?
- Wie verändert sich der Bodenkörper und die darin existierende Biozönose durch die Ozonbehandlung?

Diese Fragen werden in den nachfolgenden Kapiteln nacheinander thematisch behandelt, wobei Optimierungsaspekte bezüglich des Ozonverbrauches berücksichtigt wurden.

2. Thermischer- und katalytischer Ozonzerfall

2.1 Einführung

Laut Verfahrensidee soll ozonhaltige Luft oder ozonhaltiger Sauerstoff in die Bodenmatrix eingepreßt werden, wobei der Stofftransport durch das natürliche Mikro- und Makroporensystem des Bodenkörpers erfolgt. Während dieses Transportes zu den oxidierbaren Substanzen zerfällt bereits, infolge seiner thermodynamischen Instabilität, thermisch Ozon in der Gas- oder Wasserphase unter Bildung von Sauerstoff nach



Dieser Ozonmehrverbrauch ist ein zeitlich und von dem Vorliegen von Schadstoffen unabhängiger Vorgang, der stets einen bestimmten Grundverbrauch an Ozon mit sich bringt. Für die Idee der "in-situ"-Sanierung mittels Ozon ist dies insofern von Interesse, als die "Reichweite" des Ozons direkt von dessen Lebensdauer in der Feststoffschüttung abhängt.

Die Reaktionsgleichung des thermischen Ozonzerfalles gibt jedoch nicht dem realen, wesentlich komplizierteren Reaktionsmechanismus wieder, der bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die meisten Autoren gehen bisher davon aus, daß der Ozonzerfall in der Gasphase (zwischen 60 °C und 200 °C bei hoher Ozonstartkonzentration) einer bimolekularen Reaktion entspricht und von Fremdgasen wie Stickstoff und CO₂ beschleunigt wird, während Argon und Feuchtigkeit keinen Einfluß besitzen. In der Literatur werden von unterschiedlichen Autoren für den thermischen Zerfall Halbwertszeiten von 20 bis 100 Stunden bei 20 °C, 11 bis 112 min (120 °C) und 0,04 bis 0,4 s (250 °C) in Sauerstoff und Aktivierungsenergien zwischen 108 und 125 kJ/mol genannt [32].

Diese große Ungenauigkeit für die ermittelten Halbwertszeiten wird erklärt mit der hohen Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber katalytischen Effekten wie z.B. den Einfluß von Fremdgasen, aber auch mit Wandeffekten. So soll Ozon an den Gefäßwänden adsorbieren und unter Eingehen einer monomolekularen Reaktion zerfallen. Diese Reaktion soll jedoch nur bei niederen Drücken von einigen Torr zu beobachten sein, bei denen die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion gering ist [32]. Auch soll bei höheren Ozonkonzentrationen der Zerfall so rasch sein, daß Explosionen auftreten können. So liegt die Explosionsgrenze von Sauerstoff / Ozon-Gasgemischen bei ca. 13 Vol.-% Ozon bei Raumtemperatur, Normaldruck und Zündung mittels eines glühenden Pt-Drahtes [32].

Der Zerfall wird außerdem beschleunigt durch katalytisch wirkende Metalloxide (MnO₂, NiO, Fe₃O₄ ...), wie sie auch im Boden vorkommen. Nach Hartmann [19] nimmt dabei die katalytische Aktivität mit der Basizität des Katalysatormaterialies zu. Diese heterogen katalysierte Ozonzersetzung spielt im Bereich der Abgasreinigung eine wichtige Rolle. Kinetische Untersuchungen des heterogenen Ozonzerfalles ergaben, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit für alle bisher untersuchten, katalytisch wirkenden Feststoffe als Reaktionen 1. Ordnung bezüglich der Ozonkonzentration beschreiben lassen.

Viele dieser Stoffe zeigen eine stetige Abnahme der katalytischen Aktivität mit fortschreitender Betriebszeit, die durch Erhitzen auf 250 °C jedoch regeneriert werden kann. Der Verdacht, daß eventuell Wasser durch Bedeckung der aktiven Zentren für diese Beobachtung verantwortlich ist,

wurde in der Literatur bisher nicht bestätigt. Für Holzkohle konnte in [17] trotz Gasfeuchten von 10 - 70 % keinerlei Effekt auf die katalytische Aktivität beobachtet werden.

Tabelle 3. Katalytische Aktivität verschiedener Materialien bei Raumtemperatur [17]: $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_0 = 0,5\text{ mg/m}^3$, Reaktorlänge 1,3 cm, Strömungsgeschwindigkeit 93 cm/s, mittlerer Korndurchmesser = 3,2 mm, rel. Feuchte des Gasstromes = 15 - 20 %

Ozonumsatz	Material
90 - 100 %	Kokusnußholzkohle, Aktivkohle
70 - 80 %	NiO, NiO/CuO - Mischung, NiO - Fe ₃ O ₄ -Mischung
50 - 60 %	Ni ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ag, Fe ₃ O ₄ , SnO, Pb ₃ O ₄ , Ag ₂ O, NiO/SnO - Mischungen
40 - 50 %	SnO/Fe ₃ O ₄ -Mischungen, CoO, CuO/Fe ₃ O ₄ -Mischungen, CoO, Fe ₂ O ₃ , CuO, Sb ₂ O ₅ , PbO
30 - 40 %	ZnO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CuO/SnO - Mischungen
10 - 20 %	MgO, Ni, 500 W Lampe
0 - 10 %	CrO ₃ , CdO, Bi ₂ O ₃ , Glaswolle, Zeolithkatalysator, Pt

Ozon zerfällt auch in Wasser, die Halbwertszeit beträgt in destilliertem Wasser bei 10 °C etwa 20 Minuten und wird, wie Abbildung 1 zeigt, stark von den Inhaltsstoffen und dem pH-Wert beeinflusst. So verändert sich nach diesen Daten die Halbwertszeit um bis zu Faktor 10 bei einer pH-Wertverschiebung um eine Einheit. Noch stärker ist der berichtete Einfluß von manchen Wasserinhaltsstoffen auf den Ozonzerfall.

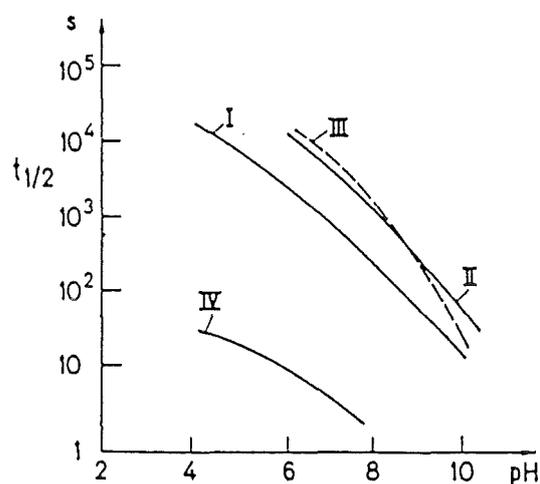


Abbildung 1. Halbwertszeit von Ozon in wäßriger Lösung [18]: I - bidest. Wasser; II - 2 mmol Natriumhydrogencarbonat; III - 0,3 mmol Quecksilber-methylhydroxid; IV - 0,08 mmol Benzol

Eine wesentliche Aufgabe bestand deshalb darin, zunächst die Selbstzersetzung des Ozons unter den Bedingungen einer Bodenozone näher zu untersuchen.

2.2 Experimentelles

2.2.1 Versuchsaufbau

Die Methodik zur Bestimmung des Ozonzerfalles für alle Experimente bestand darin, einen gasdichten Behälter mit ozonhaltigem Gas bestimmter Konzentration zu füllen und nach einer bestimmten Zeit der Ruhe durch einen ozonfreien Gasstrom wieder zu entleeren. Die Änderung der Ozonkonzentration bzw. der Ozonmenge wurde zur Bestimmung des Ozonzerfalles gemessen.

Abbildung 2 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau. Zur Ozonerzeugung diente ein luftgekühlter Ozongenerator der Firma Fischer, Modell 500, dessen Produktionsleistung über ein Drehpotentiometer eingestellt werden konnte. Die Herstellung von Ozon erfolgte aus reinem Sauerstoff der Qualität 4.5 (> 99 % Reinheit), der zuvor noch über ein mit Kieselgel gefülltes Trocknungsrohr gereinigt wurde. Das ozonhaltige trockene Gas wurde anschließend mittels temperierter Waschflasche annähernd wasserdampfgesättigt, so daß bei den Versuchen mit befeuchteten Feststoffen der Wasserverlust des Untersuchungsmaterialies während der notwendigen Füll- und Spülvorgänge gering war (in 160 Stunden bei 150 g Proben ca. $\pm 0,3$ g).

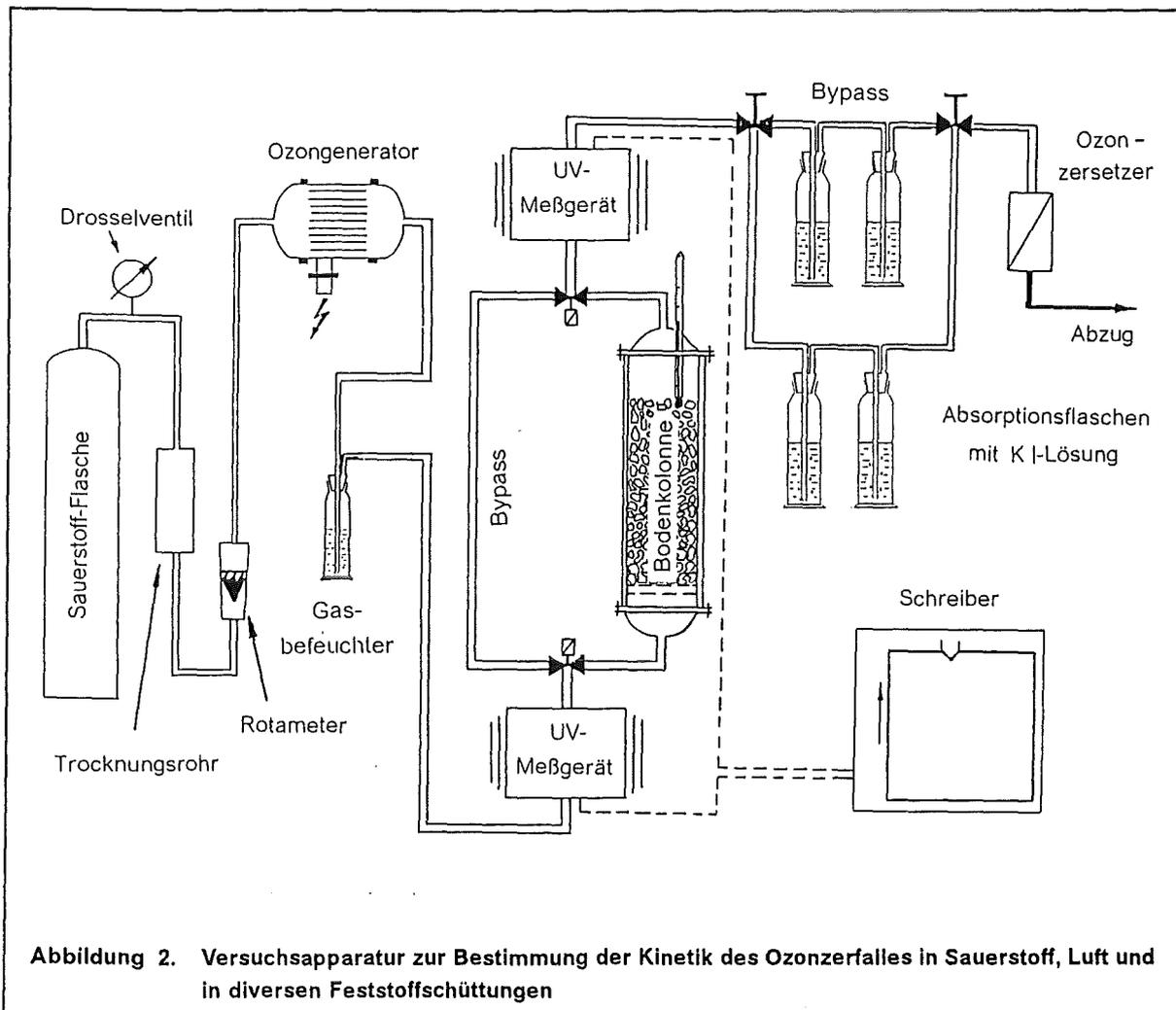


Abbildung 2. Versuchsanlage zur Bestimmung der Kinetik des Ozonzerfalles in Sauerstoff, Luft und in diversen Feststoffschüttungen

Da die Ozonproduktion des Ozongenerators bei den geforderten Ozonkonzentrationen und dem geringen Gasstrom von 20 l/h trotz konstanter Spannung im Verlauf von mehreren Stunden bis zu 10 % Konzentrationsschwankungen zeigte, erfolgte die Bestimmung der Ozonkonzentrationen mittels UV-Ozonmeßgeräten bei 258 nm on-line im Zu- und im Abgas. Der Meßbereich der Ozonmeßgeräte lag zwischen 0 bis 40 mg/l mit einer Genauigkeit von 2 % oder $\pm 0,8$ mg/l. Die von den Meßgeräten gelieferten analogen Meßsignale zwischen 0 und 100 mV wurden nach Justierung des Nullpunktes sowie der Empfindlichkeit über einen Meßschreiber aufgezeichnet. Das erzeugte Meßprotokoll diente zur Bestimmung der jeweiligen Ozonkonzentrationen (Signalhöhe) bzw. - absolutmengen (Peakfläche).

Die benötigten Verbindungsschläuche ($d_a=6$ mm, $d_i=4$ mm) und O-Ringe bestanden aus gasdichtem Teflonmaterial, die Magnetventile (Betriebsdruck 0 - 2 bar) als Verschuß für den Reaktor aus PVC/EPDM.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Ozonmeßgeräte wurde bei jedem Versuch gleichzeitig die Ozonmenge chemisch bestimmt durch Absorption in phosphatgepufferter Kaliumjodidlösung. Hierzu wurde das dem 2. Ozonmeßgerät entströmende Abgas durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen mit je 600 ml der Absorptionslösung (20 g KI + 14,68 g $Na_2HPO_4 \times 12 H_2O$ + 3,5 g KH_2PO_4 gelöst in 1000 ml dest. Wasser) geleitet, wobei die zweite Waschflasche die vollständige Absorption sicherstellen sollte. Zur Ozonbestimmung wurden 200 ml der entstehenden jodhaltigen Absorptionslösung mit 0,1 molarer Natriumthiosulfat-Lösung und Stärke als Indikator titriert. Der Titrationsverbrauch von 1 ml 0,1 molarer Natriumthiosulfatlösung entspricht 2,4 mg Ozon bei einer Titerfaktor von 1.

Zur Steigerung der Meßgenauigkeit wurde nur dann der Gasstrom durch die Absorptionslösung geleitet, wenn der Ozongenerator eine konstante Ozonproduktion lieferte bzw. nur während der Absorptionszeit. Da Schwankungen im Gasstrom jedoch die Ozonproduktion und die Meßdaten der Ozonmeßgeräte, welche Konzentrationen anzeigen, beeinflussen, mußte dieser konstant gehalten werden. Aus diesen Gründen wurden zwei identische, mit je 600 ml Wasser gefüllte Waschflaschen als Bypass verwendet, um einen identischen Druckverlust zu erzeugen. Der Weg des Gasflusses wurde dabei durch handgeschaltete 3-Wege-Ventile aus Glas mit Teflonküken gesteuert.

Die so erhaltenen Ergebnisse der KI-Absorptionsmethode stimmten gut mit den Resultaten der beiden UV-Meßgerät-Auswertverfahren Flächenintegration und max. Peakhöhe überein, wobei die Durchschnittswerte incl. Standardabweichungen in Tabelle 4 dargestellt sind.

Tabelle 4. Meßwertvergleich für die verschiedenen Ozonbestimmungsmethoden beim Entleeren eines 2 l Reaktors mittels UV-Meßgerät bezogen auf Meßwerte durch KI-Absorption

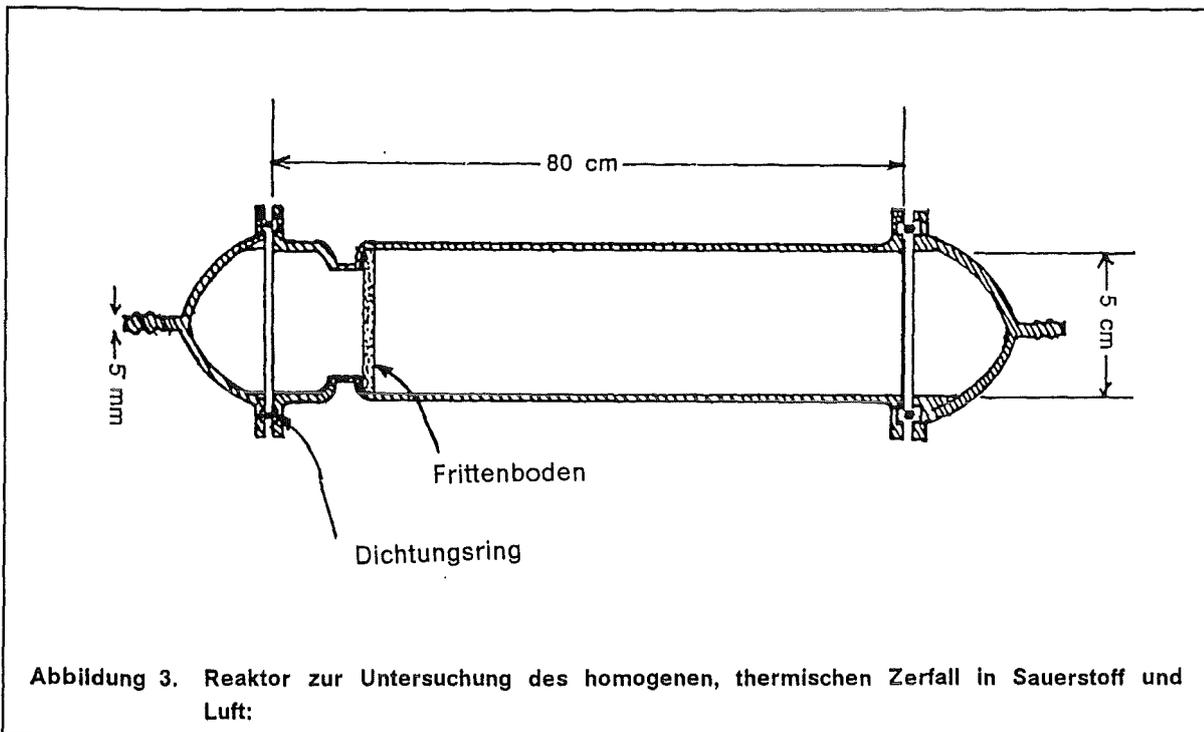
Meßwertidentität bezogen auf die Ozonbestimmung mit KI	aus der UV-Peakfläche	aus der max. UV-Peakhöhe	Mittelwert aus den zwei Bestimmungsmethoden
0 - 2 mg/l Ozon (d.h. 0 - 4 mg Ozon)	97 % ± 3	107 % ± 2	102 %
3,6 - 12 mg/l Ozon (d.h. 7,2 - 24 mg Ozon)	106 % ± 3	98 % ± 4	102 %

So wich das UV-Peakflächenresultat für das verwendete Reaktorvolumen von 2 l im Konzentrationsbereich von 0 - 2 mg/l Ozon (d.h. bis 4 mg Ozon absolut) durchschnittlich um - 3 % mit einer

Standardabweichung von 3 % und im Konzentrationsbereich von 3,6 - 12,2 mg/l (d.h. 7,3 - 24,4 mg Ozon absolut) um + 6 % mit einer Standardabweichung von 3 % von der Bestimmung mit KI ab. Allgemein kann gesagt werden, daß bei niedrigen Ozonkonzentrationen immer die KI-Methode die höchsten Meßwerte und bei hohen Ozonkonzentrationen immer die Peakflächenintegration die höchsten Meßwerte lieferte. Für die Auswertung wurde deshalb der Mittelwert der Ergebnisse aus Absorption in KI, UV-Peakhöhenvergleich und UV-Peakfläche verwendet, welcher durchschnittlich ca. +1% von dem Ergebnis der KI-Titration abwich.

2.2.2 Reaktorkonstruktion

Für die Untersuchungen zum thermischen Zerfall in Sauerstoff und Luft wurde ein Glasreaktor mit 2,0 Liter Füllvolumen (siehe Abbildung 3), für die Untersuchungen zum katalytischen Zerfall an Feststoffen bauartgleiche Reaktoren mit 0,14 l Volumen (Mineralien) und 0,65 l Volumen (Naturboden) benutzt. Reaktorkörper, Frittenboden und Deckel bestanden aus Duranglas der Firma Schott, welches außer einer Temperung bei 540 °C für 16 Stunden keiner weiteren Reinigungs- oder Oberflächenbehandlung unterzogen wurde. Die O-Dichtungsringe zwischen Reaktordeckel und Reaktor bestanden aus Teflon.



Zur Temperierung des Reaktors und der Deckel zwischen 0 und 50 °C mittels Thermostaten wurden diese vollständig mit Heraflex-Gummikühlschläuchen eng umwickelt und anschließend mit 2 cm dickem Hartschaum sowie Aluminiumfolie thermisch isoliert. Durch die thermische Isolierung konnte gleichzeitig Lichteinfall vollständig ausgeschlossen werden. Mit Hilfe eines Thermometers im oberen Deckel konnte die Gastemperatur innerhalb des Reaktors gemessen werden. Auf die Vorkühlung des Zugases wurde aus Gründen kürzester Schlauchverbindungen verzichtet. Untersuchungen zeigten jedoch, daß sich das Gas bereits beim Füllvorgang mit 20 l/h (d.h. nach

ca. 6 min Kontaktzeit) im thermischen Gleichgewicht mit der Reaktorwand befand. Da der Reaktor keine Rührvorrichtungen zur Gaskonvektion besaß und die Kühlflüssigkeit im Kühlmantel von unten nach oben strömte, bildete sich entlang des Reaktorkühlmantels ein Temperaturgefälle von etwa 0,5 °C aus, das toleriert wurde.

2.2.3 Versuchsdurchführung

Zu Beginn aller Experimente wurden alle Geräte in betriebswarmen Zustand gebracht. Der Ozongenerator wurde angeschaltet und das ozonhaltige Gas mindestens 20 Minuten durch den Glasreaktor geleitet, bis die Ozonproduktion stabil und die UV-Meßgerätsignale gleich waren. Anschließend wurde das ozonhaltige Abgas mittels Bypaß durch die beiden mit KI gefüllten Waschflaschen für 6 bis 8 min geleitet, um die durchschnittliche Ozonkonzentration im Abgas chemisch zu bestimmen. Am Ende dieser Bestimmung wurde der Reaktor gleichzeitig an beiden Enden mittels der Magnetventile verschlossen, der Ozongenerator abgeschaltet, die Gasflasche zuge dreht und ein Druckausgleich auf Atmosphärendruck innerhalb des Reaktors durchgeführt. Der Reaktor stand dann ungestört bei Standzeiten von 5 min bis 520 Stunden bei der gewünschten Temperatur.

Nachdem diese Standzeit verstrichen war, wurden die Meßgeräte neu geeicht und die Gasströmungsgeschwindigkeit bestimmt. Zudem wurde die Vorschubgeschwindigkeit für den Drucker von 10 cm/h auf 3 cm/min vergrößert, um möglichst große Papierflächen für die Flächenintegration zu erhalten. Durch Öffnen der Magnetventile wurde mittels eines ozonfreien Gasstromes der Reaktor ausgespült und das ozonhaltige Abgas über das zweite UV-Meßgerät so lange in neue Absorptionslösung geführt, bis das UV-Meßgerät mehrere Minuten lang keine Ozonkonzentration mehr anzeigte. Die so erhaltenen jodhaltigen Lösungen wurden anschließend innerhalb von 30 Minuten titriert.

Die Geschwindigkeit des Gasflusses wurde gasvolumetrisch zu Anfang und am Ende jedes Versuches bestimmt. Die Reproduzierbarkeit dieses Meßwertes betrug mehr als 99 %, die Genauigkeit ca. 2%.

2.3 Untersuchung des thermischen Ozonzerfalles

2.3.1 Ozonzerfall in Sauerstoff

Untersuchungsziel der hier dargestellten Versuchsergebnisse war die Bestimmung der Ozonzerfallsrate in Sauerstoffgas bzw. Luft im verwendeten Glasreaktor, der später auch für die Bestimmungen des Ozonzerfalles an diversen Feststoffoberflächen Verwendung finden sollte. Wegen der geringen Größe des Reaktors und der extremen Empfindlichkeit der Zerfallsreaktionen in Bezug auf katalytische Effekte durch Fremdgase, Wandverunreinigungen sowie -rauhigkeiten hatte die Untersuchung nicht das Ziel, die tatsächliche Ozonzerfallskinetik, sondern den in diesem Reaktor stattfindenden Ozonzerfall für verschiedene Konzentrationen (2 und 12 mg/l Ozon) und Temperaturen (5, 10 und 20 °C) zu bestimmen.

In Abbildung 4 sind die gemessenen Ozonkonzentration im Reaktor logarithmisch als Funktion der Reaktionszeit für die Temperaturen 5,5, 10,5 und 19,8 °C bei Anfangskonzentrationen von 1,6 bis 2,2 mg/l Ozon, in Abbildung 5 bei Anfangskonzentrationen von 11,7 bis 13,2 mg/l Ozon aufgetragen.

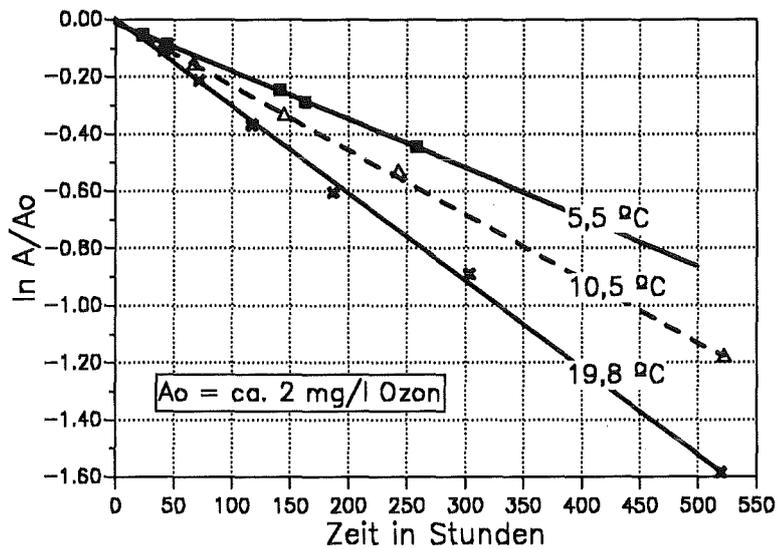


Abbildung 4. Thermischer Ozonzerfall in Sauerstoff: A , A_0 in mg/l Ozon

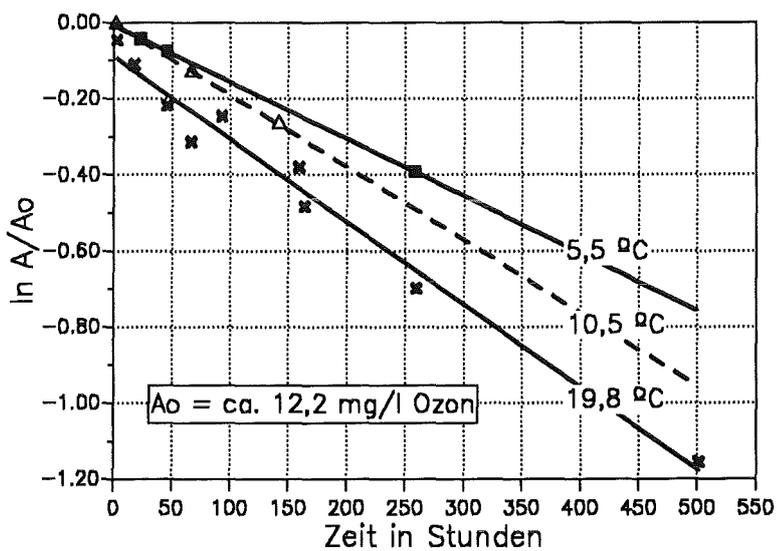


Abbildung 5. Thermischer Ozonzerfall in Sauerstoff: A , A_0 in mg/l Ozon

Mittels dieser logarithmischen Auftragung lassen sich alle Meßpunkte einer Experimentreihe gut mit einer Geraden beschreiben, wobei der durchschnittliche Regressionskoeffizient den Wert 0,996, schlechtestens aber 0,98 besitzt. Berechnet man mittels der Regressionsgeraden die Halbwertszeiten, so erhält man:

Tabelle 5. Experimentelle Halbwertszeiten in einem 2 l Glasreaktor in Abhängigkeit von der Ozonanzfangskonzentration

	Halbwertszeit bei 5,5 °C	Halbwertszeit bei 10,5 °C	Halbwertszeit bei 19,8 °C
ca. 2 mg/l Ozon \pm 0,05	408 h \pm 6	306 h \pm 4	228 h \pm 8
ca. 12,2 mg/l Ozon \pm 0,2	460 h \pm 5	370 h \pm 4	278 h \pm 25

Da die gemessenen Halbwertszeiten bei unterschiedlichen Konzentrationen trotz gleicher Temperatur nicht identisch sind, kann es sich nicht um eine Reaktion 1. Ordnung handeln, da bei einer solchen die Halbwertszeit von der Anfangskonzentration A_0 unabhängig ist.

Durch Anwendung der sogenannten Halbwertszeitmethode kann die Reaktionsordnung über das Geschwindigkeitsgesetz für eine irreversible und volumenbeständige Reaktion bestimmt werden, die allgemein lautet:

$$dA/dt = -k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \quad \text{Gleichung I}$$

mit $[A]$ = Ozonkonzentration; $[B]$ = Konzentration eventuell weiterer am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligter Reaktionspartner (z.B. Fremdgas, Sauerstoff); n, m = Reaktionsordnung bezüglich der jeweiligen Komponente

Grundsätzlich wurde der Ozonzerfall als eine quasi volumenbeständige Reaktion betrachtet, da bei den verwendeten Konzentrationen von max. 1,0 Vol.-% (=20 mg/l Ozon) selbst nach vollständigem Zerfall nur eine Volumenzunahme von 0,5 % zu erwarten ist. Da weiterhin Sauerstoff im Reaktor während der Versuche in großem Überschuß vorlag, kann $[B]^m$ als konstant betrachtet werden. Da Reinstsauerstoff verwendet wurde, kann auch der Einfluß von Fremdgasen ausgeschlossen werden.

Durch Integration dieser Gleichung mit $A = A_0$ zur Zeit $t = 0$ erhält man für $n \neq 1$

$$k \cdot t = \frac{(A^{1-n} - A_0^{1-n})}{(n-1)} \quad \text{Gleichung II}$$

Setzt man nun für $A = A_0/2$ und für $t = t_{1/2}$ ein, so erhält man

$$t_{1/2} = \frac{(2^{(n-1)} - 1) \cdot A_0^{(1-n)}}{k \cdot (n-1)} \quad \text{Gleichung III}$$

Für eine Reaktion n-ter Ordnung ergibt sich aus Gleichung III, daß sich die Halbwertszeiten zweier Versuche wie die (1-n)-ten Potenzen der Anfangskonzentrationen verhalten.

$$t_{1/2} = \frac{t_{1/2,II} \cdot (A_{O_2,II})^{1-n}}{(A_{O_2,I})^{1-n}} \quad \text{Gleichung IV}$$

Aus den gemessenen Halbwertszeiten ergibt sich nach dieser Gleichung für den thermischen Ozonzerfall in Sauerstoff ein Exponent $n = 0,9$ ($n=0.93$ bei $5,5\text{ °C}$, $n=0.89$ bei $10,5\text{ °C}$, $n=0.89$ bei $19,8\text{ °C}$) bezüglich der Ozonkonzentration $[A]$ im untersuchten Temperaturintervall zwischen 5 und 20 °C .

Sind die Ordnung des Zeitgesetzes, die Halbwertszeit und die Anfangskonzentration bekannt, kann mit Gleichung III die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Die Geschwindigkeitskonstante für den thermischen Ozonzerfall für $n = 0,9$ (in $\text{mol}^{0,1} \cdot \text{l}^{-0,1} \cdot \text{s}^{-1}$) beträgt bei $5,5\text{ °C}$ $= 1,72 \cdot 10^{-7}$, bei $10,5\text{ °C}$ $= 2,21 \cdot 10^{-7}$ und bei $19,8\text{ °C}$ $= 2,95 \cdot 10^{-7}$. Über die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur läßt sich mittels der Arrhenius-Beziehung die Aktivierungsenergie \dot{E} und der Frequenzfaktor k_0 bestimmen.

$$k = k_0 \cdot e^{-\dot{E}/RT} \quad \text{Gleichung V}$$

Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich danach für den thermischen Selbstzerfall von Ozon in Sauerstoff im Temperaturintervall zwischen 5 und 20 °C eine Aktivierungsenergie $\dot{E} = 25\text{ KJ/mol} \pm 2$ und ein Frequenzfaktor k_0 von $104 \pm 96\text{ mol}^{+0,1} \cdot \text{l}^{-0,1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Aus diesen kinetischen Daten kann man unter der Annahme, daß sich die Reaktionsordnung des Ozonzerfalles auch bei höheren Ozonkonzentrationen nicht ändert, über den untersuchten Konzentrationsbereich hinaus extrapolieren und die zu erwartenden Halbwertszeiten berechnen. Heutige Ozongeneratoren liefern Ozonkonzentrationen aus Sauerstoff bis 160 mg/l . Da die Reaktionsordnung mit $0,9$ kleiner ist als 1 , steigt die Halbwertszeit mit steigender Ozonanfangskonzentration nach Gleichung III an. Mit Gleichung IV erhält man bei Gültigkeit obiger Annahme so für eine Ozonanfangskonzentration von $A_0 = 160\text{ mg/l}$ eine Halbwertszeit von etwa 480 h bei 10 °C .

2.3.2 Ozonzerfall in Luft

Neben der Verwendung von Sauerstoff zur Erzeugung von Ozon wird häufig in technischen Prozessen (z.B. Wasserwerken) auch direkt Luft verwendet, obwohl dabei höhere Energiekosten je Kilogramm produziertes Ozon anfallen. Bei einer in-situ Anwendung wäre es eventuell vorteilhaft, statt Sauerstoff direkt die Umgebungsluft zur Ozonerzeugung zu verwenden.

Da in der Literatur über katalytische Effekte von Fremdgasen auf den Ozonzerfall berichtet wird, wurde die Zerfallsrate auch in Preßluft bestimmt.

Abbildung 6 zeigt jedoch, daß keine im Rahmen der Meßgenauigkeit signifikanten Unterschiede der Zerfallsgeschwindigkeit in Luft und Sauerstoff bei 10 °C festgestellt werden konnten.

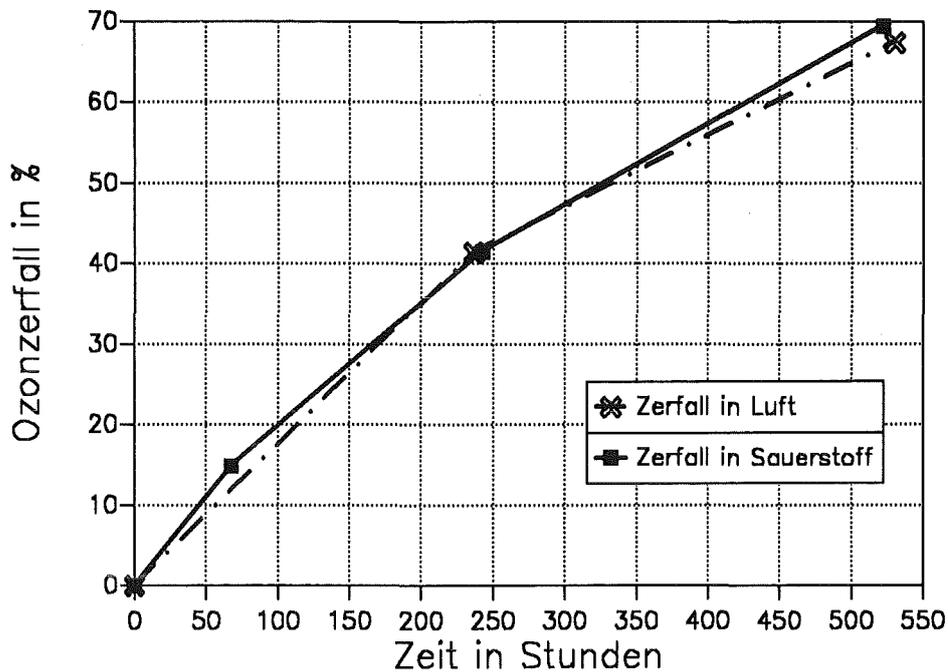


Abbildung 6. Vergleich Ozonzerfall in Sauerstoff und Preßluft bei 10 °C: $A_0 = 2 \text{ mg/l}$

2.4 Untersuchung der katalytischen Ozonzersetzung im Boden

2.4.1 Ozonzerfall an bodentypischen Mineralien

Beim Einleiten von Ozon in eine Bodenmatrix wird dieses nicht nur thermisch in homogener Phase zerfallen, sondern auch heterogen katalysiert an der Oberfläche des Bodenkörpers. Dieser Bodenkörper besteht neben einem meist gewichtsmäßig geringen Anteil organischer Substanzen überwiegend aus einem Gemisch unterschiedlichster anorganischer Mineralien, deren Zusammensetzung, Morphologie und Struktur je nach geologischer Herkunft, Alter, Verwitterungszustand und Lagerstätte stark variiert.

Wegen dieser hohen Komplexität in der Zusammensetzung des "Katalysators" Boden wurden deshalb zur Simulation verschiedener anorganischer Bodenmatrices diverse silikatische und carbonatische Mineralien einzeln in Form mittel- bis grobsandiger Feststoffschüttungen in der bereits in Kapitel „Versuchsaufbau“ auf Seite 9 beschriebenen Anlage eingesetzt. Die Versuche wurden von Bernd Rothweiler im Rahmen seiner Diplomarbeit [20] durchgeführt, wofür ich mich hiermit bei ihm herzlich bedanken will. Für die Untersuchung der Mineralien wurde ein Reaktor mit 0,14 l Volumen ($d=4\text{cm}$, $h=11\text{cm}$) benutzt, der jeweils vollständig mit den zu untersuchenden Feststoffen gefüllt wurde. Die Bestimmung der jeweiligen Halbwertszeiten des Ozons erfolgte bei

9 °C. Da zu diesem Zeitpunkt bereits aus eigenen Versuchen an einem natürlichen Boden bekannt war, daß die Gutfeuchte auf die Halbwertszeit des Ozons in Feststoffschüttungen einen großen Einfluß besitzt, sollte dieser für diese Mineralien quantifiziert werden, um später eventuell Vorhersagen auf verschiedene natürliche Bodenzusammensetzungen treffen zu können. Die Auswahl der Mineralien erfolgte deshalb hinsichtlich der Häufigkeit ihres Vorkommens in der Erdkruste und ihres Eisengehaltes, da man annahm, daß die katalytische Aktivität mit der Konzentration an Übergangsmetallen ansteigt.

Folgende Substanzen wurden untersucht:

Orthoklas $KAlSi_3O_8$ (Froland, Norwegen):

gehört zu der Gruppe der Kali-Feldspäte, die zusammen mit den Kalknatronfeldspäten (Plagiogläse) ca. 51 % des Mineralbestandes der Erdkruste ausmachen. Das verwendete Mineral besaß einen Eisengehalt von 0,2 Gew.-%.

Amazonit $KAlSi_3O_8$ (Brasilien):

ist ebenfalls ein Kalifeldspat mit einem Gehalt von 0,12 Gew.-% Fe.

Kaolinit $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ (Hirschau, Oberpfalz):

ist ein weitverbreitetes Zweischichttonmineral, welches, wie alle Tone, durch chemische Verwitterung aus Feldspäten entsteht. Tone sind deshalb in fast allen Böden in unterschiedlichen Mengen in der Kornfraktion (Korndurchmesser $< 2 \mu m$) enthalten. Der Eisengehalt betrug 0,15 Gew.-%.

Illit (Cornwall, England):

ein Dreischichttonmineral, welches in gemäßigt - humiden Klimazonen häufig den größten Anteil an Tonmineralen ausmacht. Der Eisengehalt betrug 0,48 %.

Hornblende $Ca_2(Mg,Fe,Al)_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2$ (Kragerö, Norwegen):

gehört zu der Gruppe der Amphibole oder Asbestmineralien, die in ihrer Struktur $Si_4O_{11}^{2-}$ -Doppelketten und eine faserige Morphologie aufweisen. Die schwarze Farbe des Mineralen ist bedingt durch einen hohen Gehalt von 5,5 Gew.-% Fe, was in Hinsicht auf die Reaktion mit Ozon von besonderem Interesse ist. Kettensilikate (Pyroxene und Amphibole) sind zu 16 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt.

Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ (Bad Reichenhall, Deutschland):

ist zusammen mit Calcit Hauptbestandteil der Carbonatgesteine, die in Deutschland als bodenbildendes Material weit verbreitet sind (etwa 2 Vol.-% aller Minerale in der Erdkruste). Der Eisengehalt betrug ca. 0,01 Gew.-% Eisen.

Quarzsand: (Deutschland)

ist die häufigste kristallisierte Form des SiO_2 und kommt mit etwa 12 Vol.-% in der Erdkruste vor. Infolge seiner hohen Härte und seiner chemischen Beständigkeit wird er bei der Verwitterung stark angereichert. Der Eisengehalt betrug weniger als 0,01 Gew.-%.

Die Untersuchungen ergaben, daß sich der Ozonerfall an allen Mineralien im Konzentrationsbereich von 2 bis 40 g/m³ Ozon stets mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich der Ozonkonzentration beschreiben läßt. In Tabelle 6 sind die aus den Meßwerten errechneten Halbwertszeiten für unterschiedliche Wassergehalte aufgeführt. Man erkennt, daß die Ozonzersetzung durch alle Materialien gegenüber dem Zerfall in homogener Phase beschleunigt wird und bei trockenen Feststoffen die Halbwertszeit nur wenige Minuten beträgt. Diese geringe Halbwertszeit läßt sich in allen untersuchten Fällen durch Wasserzusatz erhöhen, wobei sich das Ausmaß der Reduzierung der katalytische Aktivität von Fall zu Fall (Faktor 1,3 bis 17) unterscheidet.

Tabelle 6. Experimentelle Halbwertszeiten verschiedener bodenbildenden Minerale bei unterschiedlichen Wassergehalten: Korngröße = ca 1,3 bis 2mm, Untersuchungstemperatur T = 9 °C, Einwaage = ca. 100 g Feststoff

Minerale	$t_{1/2}$ in min (Trocken)	$t_{1/2}$ in min (Gew.-% H ₂ O)	$t_{1/2}$ in min (Gew.-% H ₂ O)	k_s in cm/s
Orthoklas	500	630 (3,1%)	690 (7,3%)	$> 2 \cdot 10^{-8}$
Amazonit	140	462 (3,1 %)	1400 (5,8 %)	$> 6 \cdot 10^{-8}$
Kaolinit	3,5	22 (2,1%)	60 (10 %)	$5,4 \cdot 10^{-8}$
Illit	9,6	13 (4,4 %)	-	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Dolomit	48	460 (3,8 %)	615 (4,9 %)	$10 \cdot 10^{-8}$
Hornblende	8,9	78 (2,2 %)	133 (6,5 %)	$37 \cdot 10^{-8}$
Quarzsand (22 °C)	1066	-	-	$0,9 \cdot 10^{-8}$

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k aus den für trockene Materialien ermittelten halblogarithmischen Umsatzkurven 1.Ordnung und deren Umrechnung in oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_s nach Gleichung VI

$$k = k_s \cdot S_m \cdot \rho_s \quad \text{Gleichung VI}$$

mit S_m = äußere Oberfläche je Trockenmasse Feststoff; ρ_s = Schüttdichte

hatte das Ergebnis, daß die untersuchten eisenärmeren Minerale eine ähnliche oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in der Größenordnung von $k_s = 10^{-8}$ cm/s besitzen. Eine geringfügig größere oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Faktor 5) trat bei Hornblende auf, deren Gehalt an Eisen auch mit 5,5 % statt durchschnittlich 0,2 % beträchtlich höher war. Eine Korrelation zwischen k_s und dem Eisengehalt konnte jedoch mit den untersuchten Materialproben nicht bewiesen werden. Dies ist wahrscheinlich darin begründet, daß dafür die Unterschiede im Eisengehalt nicht sehr groß waren.

Anzumerken ist, daß Gleichung VI nur für eine heterogen katalysierte Reaktion 1.Ordnung gilt, bei der Stoff- und Wärmetransportvorgänge nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Da bei den Ver-

suchen isotherm gearbeitet worden ist und die Wärmeproduktion der Reaktion infolge niedrigere Ozonkonzentrationen gering ist, können von vorn herein Wärmetransporteffekte ausgeschlossen werden.

Eventuelle Stofftransporteinflüsse durch die notwendige Gasdiffusion aus dem Gasvolumen an den Feststoff wurden experimentell dadurch verringert, daß der Reaktor fast vollständig mit Feststoff gefüllt wurde. Dadurch befanden sich durchschnittlich 92 % des ozonhaltigen Gases in der Porenstruktur des Festbettes mit Porengrößen unter 2 mm. Der Rest von 8 % des Gasvolumens wurde verursacht durch die verfahrenstechnisch nicht füllbaren Schlauchanschlüsse. Es wird demzufolge davon ausgegangen, daß der Stofftransport an die Feststoffoberfläche durch Diffusion keinen Einfluß auf die Messung der Zerfallsrate hat und damit auch nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_s wurde deshalb nach Gleichung VI berechnet.

2.4.2 Ozonzerfall in natürlichen Böden

Die bisher geschilderten Untersuchungen über den katalytischen Ozonzerfall an Einzelmineralien wie Quarzsand, Feldspäten und Dolomit hatten gezeigt, daß deren katalytische Aktivität durch Zusatz von Wasser teilweise erheblich bis zu einem Faktor 17 reduziert werden kann. Zur Beurteilung, ob dieses Ergebnis auch auf die natürliche Zusammensetzung eines Bodens übertragen werden kann und zur Bestimmung der Größenordnungen wurden die Halbwertszeiten in einem Naturboden in Abhängigkeit vom Wassergehalt gemessen. Bei dem verwendeten Boden handelte es sich um einen standardisierten Boden, der von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer vertrieben wird und mit SP 2.1 bezeichnet wird. Dieser Boden fand bei später zu schildernden Untersuchungen über die Veränderung der Bodeneigenschaften ebenfalls Verwendung.

Für die Untersuchung war es zunächst notwendig, den in diesem Boden enthaltenen organisch gebundenen Kohlenstoff von ca. 7 g C/kg sowie andere, reaktive Substanzen zu oxidieren. Hierzu wurden 573 g dieses Bodens in einem 650 cm³ Reaktor (Füllhöhe 33 cm) bei einem Wassergehalt von 6 % mit einer Dosis von 21 g Ozon/m³ und einem Gasstrom von 21 l/h über 163 Stunden behandelt. Der erste Ozondurchbruch erfolgte nach 32 Stunden und einem Ozonverbrauch von 14,7 g Ozon. Nach 73 Stunden war die Reaktion nahezu abgeschlossen, nach 163 Stunden anhand der gemessenen, geringen Kohlendioxidentwicklung bei gleichzeitig nicht mehr feststellbarem Ozonverbrauch vollständig. Die Vorbehandlung verbrauchte insgesamt 29,56 g Ozon unter Freisetzung von 11,4 g Kohlendioxid (= 77,5 % des Ausgangskohlenstoff), welches IR-spektroskopisch im Abgas gemessen wurde.

Nach Entnahme und Trocknung des Bodens bei 105 °C wurde der gewünschte Wassergehalt neu eingestellt, das befeuchtete Material wieder in den Reaktor gefüllt und die Halbwertszeit diskontinuierlich nach der in Kapitel 2.2 geschilderten Weise bei 10, 30 und 50 °C und einer Ozonanzfangskonzentration von 21,0 mg/l gemessen. Der Wassergehalt wurde dabei variiert zwischen ofengetrocknet und 13,6 % (Feldkapazität = 20,7 %). Die Auswertung der Meßdaten erfolgte in gleicher Weise wie in Kapitel 2.3 über die Bestimmung der Halbwertszeit. Der Ozonzerfall ließ sich dabei in allen Fällen (bis auf Versuchsreihe 50 °C, 1,8 % Wassergehalt) gut mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich der Ozonkonzentration beschreiben.

Abbildung 7 zeigt die ermittelten Halbwertszeiten als Funktion des Wassergehaltes des oxidierten Bodens. Man erkennt, daß die Halbwertszeiten von Ozon in der oxidierten Bodenschüttung mit steigendem Wassergehalt exponentiell ansteigen. Für 10 °C findet man so bei ofengetrocknetem Boden eine Halbwertszeit von 29,8 Minuten, die bei einem Wassergehalten von 13,6 % auf 195,4 Minuten und damit um einen Faktor 6,5 ansteigt. Wie zu erwarten, sind die Halbwertszeiten temperaturabhängig und steigen mit sinkender Temperatur.

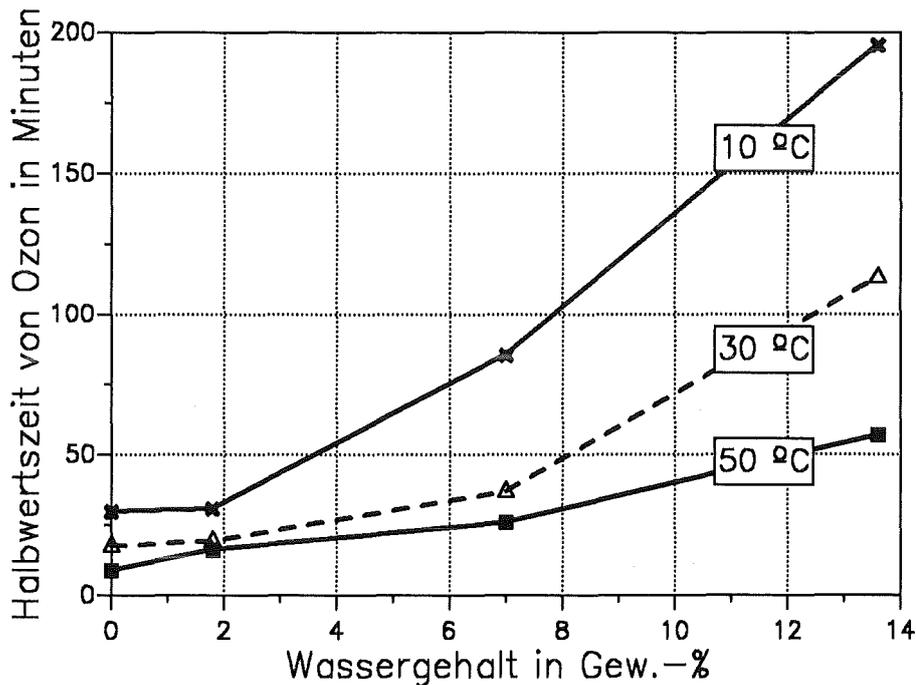


Abbildung 7. Halbwertszeiten von Ozon in einem mit Ozon oxidierten Naturboden (SP 2.1) bei unterschiedlichen Temperaturen und Wassergehalten: $A_0 = 21 \text{ mg/l}$, Bodeneinwaage: 573 g

Aus den Meßdaten konnten unter Annahme einer Reaktion 1.Ordnung die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten nach

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Gleichung VII}$$

und über die Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergien für verschiedenen Wassergehalte (Ausnahme: Wassergehalt 1,8 %) berechnet werden. Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Man erkennt aus Tabelle 7, daß der Wassergehalt auf die Aktivierungsenergien keinen bedeutenden Einfluß hat und die durchschnittliche Aktivierungsenergie ca. 23 KJ/mol beträgt. Dies bedeutet, daß sich der Reaktionsmechanismus im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch Wasserzusatz nicht ändert. Jedoch nimmt, wie an den Halbwertszeiten ersichtlich, der Ozonumsatz je Zeiteinheit mit steigendem Wassergehalt ab. Dieser Befund läßt sich mit der Modellvorstellung

einer katalytischen Ozonersetzung in Einklang bringen, wobei die Anzahl dieser Zentren infolge steigender Wassergehalte reduziert wird.

Tabelle 7. Halbwertszeiten, Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für den Ozonzerfall in einem mit Ozon oxidierten Naturboden (SP 2.1) bei verschiedenen Wassergehalten:
 $A_0 = 21 \text{ mg/l}$, Bodeneinwaage: 573 g

Wassergehalt in Gew.-%	$t_{1/2}$ (10 °C) in min	$t_{1/2}$ (30 °C) in min	$t_{1/2}$ (50 °C) in min	Aktivierungs- energie \dot{E}	Frequenz- faktor k_0
0 %	30 ± 2	$17,5 \pm 0,5$	$8,8 \pm 0,5$	$23 \pm 2 \text{ KJ/mol}$	$7 \pm 11 \text{ s}^{-1}$
1,8 %	$30,8 \pm 1$	19,2	16,1	-	-
7 %	85 ± 2	37 ± 2	26 ± 9	$23 \pm 8 \text{ KJ/mol}$	$2 \pm 1 \text{ s}^{-1}$
13,6 %	195 ± 6	113 ± 4	57 ± 3	$23 \pm 2 \text{ KJ/mol}$	$1,1 \pm 0,5 \text{ s}^{-1}$

Berechnet man die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_s nach Gleichung VI für die wasserfreie Bodenprobe bei Kenntnis der Größe der äußeren Oberfläche ($S_m = 1,56 \text{ m}^2/\text{g}$) sowie der Schüttdichte ($\rho_s = 1,703 \text{ g/cm}^3$), so erhält man $k_s = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s}$. Der natürliche Boden besitzt damit nach vollständiger Ozonumsetzung eine oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in der gleichen Größenordnung wie die als Modellsubstanzen im vorangegangenen Kapitel untersuchten anorganischen Einzelminerale ($k_s = 0,9 \cdot 10^{-8}$ bis $37 \cdot 10^{-8}$). Eine Abschätzung der Halbwertszeit von Ozon für trockene und chemisch inerte Proben scheint damit meist allein bei Kenntnis der inneren Oberfläche und bei Abwesenheit von größeren Mengen an Übergangsmetallen möglich zu sein.

2.5 Resümee

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Ozon beim Einbringen in eine Feststoffschüttung sowohl thermisch in homogener Phase, als auch katalytisch an den Feststoffoberflächen zerfällt.

Es wurde gefunden, daß der thermische Zerfall von Ozon selbst in Quarzglasreaktoren von nur 2 l Volumen bei Temperaturen um 10 °C, dies entspricht der durchschnittlichen europäischen Bodentemperatur, eine Halbwertszeit von mehr als 300 Stunden besitzt. Im Anwendungsfalle der in-situ-Sanierung bedeutet dies, daß der thermische Zerfall bei benötigten Kontaktzeiten von bis zu einer Stunde keinen größeren Anteil am resultierenden Ozonverbrauch haben wird.

Hingegen ergaben die Untersuchungen des katalytischen Ozonzerfalles an Einzelminerale, die häufig in der Erdkruste vorkommen, daß die Halbwertszeit des Ozons bei Kontakt mit trockenen Feststoffen teilweise nur wenige Minuten beträgt. Die resultierende Halbwertszeit hängt dabei annähernd linear von der Größe der jeweiligen Oberfläche ab, wobei als oberflächenbezogene Geschwindigkeitskonstante k_s etwa 10^{-8} cm/s ermittelt wurde. Dieser Befund konnte auch für einen realen, mit Ozon voroxidierten Naturboden bestätigt werden.

Durch Zusatz von Wasser findet jedoch eine mehr oder weniger große Desaktivierung statt, wobei sich in den meisten Fällen die Halbwertszeiten in den Stundenbereich verschieben ließen.

Dieses Ergebnis ließ sich wiederum auf den natürlichen Boden übertragen. Auch hier wurden mit steigenden Feuchtigkeitsgehalten steigende Halbwertszeiten festgestellt. Für den untersuchten Boden wurde z.B. eine Halbwertszeit von 195 min bei 10 °C und 13,6 % Wassergehalt (Feldkapazität = 20,7 %) gefunden. Da für alle untersuchten Wassergehalte gleichzeitig eine annähernd identische Aktivierungsenergie von 23 KJ/mol für den Ozonzerfall ermittelt wurde, kann man davon ausgehen, daß die aktiven Zentren auf der Feststoffoberfläche durch den sich bildende Wasserfilm desaktiviert werden und Wasser am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der heterogenen Ozonzersetzung nicht beteiligt ist.

Da sich die festgestellte Aktivierungsenergie von 23 KJ/mol dem Wert nach nicht signifikant von der ermittelten Aktivierungsenergie des homogenen Ozonzerfalls in Sauerstoffgas von 25 KJ/mol unterscheidet, ist desweiteren davon auszugehen, daß die mit der Laborapparatur bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons in Sauerstoffgas vor allem aus der Stoßhäufigkeit der Ozonmoleküle mit den Gefäßwänden resultierte. Daraus folgt, daß die tatsächliche Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons in Sauerstoffgas noch wesentlich kleiner ist, als in den Untersuchungen mit dem verhältnismäßig kleinen Quarzglasreaktor bereits bestimmt werden konnte.

Abschließend läßt sich also zu Frage 1 in der Aufgabenstellung sagen, daß die Geschwindigkeit des thermischen Ozonzerfalles für den Anwendungsfall der in-situ-Oxidation von Boden mittels gasförmigem Ozon keine verfahrenstechnischen Auswirkungen besitzt. Hingegen hängt der katalytische Ozonzerfall an anorganischen Matrices annähernd linear von der inneren Feststoffoberfläche ab und wird verfahrenstechnisch deshalb die Abstände der Einpress- und Absaugvorrichtungen in Abhängigkeit vom geologischen Untergrundparametern wesentlich beeinflussen. Durch möglichst hohe Gutfeuchten läßt sich jedoch der Ozonzerfall mehr oder weniger stark reduzieren, so daß Kontaktzeiten von bis zu einer Stunde möglich sind unter Inkaufnahme von bis zu 50 % Ozonverlust infolge katalytischer Zersetzung.

3. Ozonisierung von Naphthalin, Anthracen und Pyren auf Quarzsand

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der Ozonzerfall untersucht worden ist, beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Reaktion Ozon / organischer Schadstoff auf Feststoffmatrices. Als organische Modells-substanzen wurden Naphthalin, Anthracen und Pyren ausgewählt, weil diese in kontaminierten Gaswerkböden häufig die mengenmäßig größten Belastungen darstellen. Vor allem aber stellen die ausgewählten Verbindungen die jeweils einfachsten Vertreter der 2, 3 und 4-Ring-Aromaten dar, von denen bereits bekannt ist, daß diese mit Ozon in Wasser sowie in organischen Lösungsmitteln reagieren.

Nicht bekannt ist bisher, welche Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von PAK entstehen, wenn diese fast ausschließlich in fester Phase vorliegen bei Gegenwart nur geringer Wassermengen. Die Kenntnis der Abbauprodukte sowie der jeweils entstehenden Mengen und den sich damit ergebenden toxikologischen Gefahren ist jedoch von besonderer Bedeutung für eine eventuelle Verfahrensanwendung.

Die Bestimmung der Oxidationsprodukte wird jedoch in einer komplexen und reaktiven Feststoffmatrix, wie sie der Boden darstellt, sicherlich schwierig sein. In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wird deshalb Quarzsand als einen für den Ozonangriff inerten Feststoffträger mit gleichzeitig geringer katalytischer Aktivität verwendet (Ozonhalbwertszeit $t_{1/2} = 1044$ min), um zunächst die Abbauprodukte einiger ausgewählter und in Gaswerkböden häufiger anzutreffenden PAK zu identifizieren. Durch anschließende Quantifizierung und Aufstellen einer C-Bilanz sollte der Nachweis geführt werden, in wieweit alle Produkte identifiziert werden konnten. Durch Aufstellen einer Sauerstoffbilanz sollte anschließend zudem der Wirkungsgrad des Sauerstoffeintrages in die Produkte durch Ozon quantifiziert werden.

3.1 Einführung

Die Umsetzung organischer Verbindungen mit Ozon besitzt in der Chemie große Bedeutung zur Strukturaufklärung sowie zur Synthese, da Ozon in organischen Lösungsmitteln mit ungesättigten organischen Verbindungen unter 1,3-dipolarer Cycloaddition selektiv an der Doppelbindung reagiert. Es entstehen sogenannte Primärozonide, welche nach Umlagerung zu Ozoniden durch Hydrolyse, oxidativer- oder reduktiver Spaltung zu Aldehyden, Ketonen, Säuren oder Alkoholen zerfallen. Auch PAK reagieren mit Ozon unter Ringspaltung, wobei ihre Reaktivität infolge Elektronendelokalisation wesentlich geringer ist als die ungesättigter, aliphatischer Verbindungen. Ein Vergleich der Reaktivität polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe untereinander gegenüber Ozon zeigt folgende Reihenfolge in organischen Lösungsmitteln [44] :

Anthracen > Pyren > Phenanthren > Naphthalin > Benzol

Die Ringspaltung dieser Verbindungen wird durch elektronenziehende Substituenten weiter verlangsamt, so daß vielfach eine relativ große Beständigkeit der primären Ozonisierungsprodukte polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe gegen Weiteroxidation gefunden wird.

In wäßrigem Milieu besteht neben dieser direkten und sehr selektiven Oxidation ein weiterer Reaktionsweg über Sekundäroxidantien wie OH-Radikale, welche beim Zerfall von Ozon in wäßriger Lösung entstehen. Die Reaktion mit OH-Radikalen kann zu anderen (z.B. hydroxylierten Verbindungen) bzw. höher oxidierten Verbindungen führen und bekommt besonders bei langsamen Reaktionen mit Ozon und steigendem pH-Wert wachsende Bedeutung, da die Konzentration der zur Oxidation verfügbaren OH-Radikale aufgrund eines erhöhten Ozonzerfalles steigt [40].

Eine vollständige Mineralisation der PAK zu Kohlendioxid wird jedoch selbst bei großem Ozonüberschuß auch in wäßriger Phase nicht beobachtet. Als Hauptreaktionprodukte sind bei einigen linearanellierten PAK Chinone und Chinondicarbonsäuren, bei orthoanellierten PAK Biphenylcarbonsäuren identifiziert worden. Weitere Nebenprodukte sind Oxalsäure und häufig Phthalsäure, in einigen Fällen zudem Benzoltetracarbonsäuren [29]. In Tabelle 8 sind die bisher identifizierten Oxidationsprodukte von Naphthalin, Anthracen und Pyren in wäßriger Phase zusammengestellt. Kohlenstoffbilanzen in wäßriger Phase sowie Produktspektren des PAK-Abbaus auf Feststoffpartikeln durch Ozon (Stratosphäre) sind in der zur Verfügung stehenden Literatur bisher nicht veröffentlicht.

Tabelle 8. Bereits bekannte Oxidationsprodukte verschiedener PAK in wäßriger Lösung

Ausgangsverbindung	Oxidationsprodukte	Literatur
Naphthalin	Ortho-Phthaldialdehyd	[25]
	2-Carboxybenzaldehyd	[26]
	Phthalsäure	[27]
	Glyoxylsäure	[28]
	Ameisensäure	
	Oxalsäure	
	Kohlendioxid	[25]
	3,6 Dihydroxy-4,5-benzo-1,2 Dioxan Wasserstoffperoxid	[25]
Anthracen	Anthrachinon	[26]
	Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure	
	Phthalsäure	
Pyren	-	-

3.2 Experimentelles

3.2.1 Herstellung von homogen mit PAK beladenen Quarzsandproben

Die Herstellung homogen beladener Quarzsandproben erfolgte durch Zugabe von 250 g ofengetrocknetem Quarzsandes zu 150 ml Aceton p.a., welches bis zu 600 mg des gewünschten PAK in gelöster Form enthielt. Die anschließende Entfernung des Acetons erfolgte am Rotavapor bei

45 °C und 450 mbar, wobei die vollständige Entfernung des Lösungsmittels durch kurzzeitiges (1 min) Absenken des Unterdruckes auf 10 mbar erreicht wurde.

Die so erhaltenen Feststoffproben wurden nach Gewichtskontrolle abschließend je nach Versuch mit unterschiedlichen Mengen an Wasser, Natronlauge, Phosphorsäure oder Puffern versetzt und die Gutfeuchte durch Schütteln des Kolbeninhaltes verteilt.

Die mit dieser Methode erreichte Homogenität der Beladung betrug 99 % bei Probemengen von ≥ 100 g. Von der eingewogenen PAK-Stoffmenge verblieb an der Gefäßwand des 500 ml Kolbens ca. 0,2 Gew.-%, im Rotavapordestillat fanden sich durchschnittlich 7 Gew.-% des Naphthalins (Sdp. = 218 °C) und 0,07 Gew.-% des Anthracens (Sdp. = 340 °C). Pyren mit seinem hohen Siedepunkt von 393 °C konnte im Rotavapordestillat nicht nachgewiesen werden. Extraktionskontrollen der so erzeugten, beladenen Proben mit der im Anhang, Kapitel 9.1.1 beschriebenen 4-stündigen Soxhletextraktion mittels Aceton/n-Hexan zeigten, daß sich die aus den oben erwähnten Verlusten ergebenden PAK-Beladung auch nach einer Standzeit von 2 Tagen vollständig in Rahmen der quantitativen Analysengenauigkeit (HPLC-Messung, Anhang Kapitel 9.1.2) vom Quarzsand extrahieren läßt (Fehler ± 5 Gew.-%).

3.2.2 Durchführung der Ozonbehandlung

Abbildung 8 auf Seite 26 zeigt die Versuchsanordnung. Die technische Ausstattung wurde gegenüber der Versuchsanlage in Kapitel 2.2 verbessert. So wurde jetzt ein Ozongenerator der Firma Anseros, Typ COM, verwendet, dessen gewünschte Ozonproduktion automatisch durch ein zweites Ozonmeßgerät mittels eines Regelkreises konstant gehalten wurde. Die maximal noch auftretende Schwankung der Ozonproduktion betrug bei 20 g/m³O₃ etwa 1,5 %, so daß die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Meßergebnisse gesteigert werden konnte.

Zur kontinuierlichen Messung der Kohlendioxidproduktion im Abgas während der Ozonbehandlung der Feststoffproben wurde ein IR-Photometer der Firma Perkin & Elmer, Bodenseewerk mit einer 50 cm langen Küvette verwendet, das es gestattet, Kohlendioxidkonzentrationen von 0 bis 10 mg/l mit einer Genauigkeit von ca. ± 8 % über Versuchszeiten von mehreren Tagen zu messen. Das Abgas muß zuvor mittels eines geeigneten Katalysators vollständig von Restozon befreit werden, da bereits Spuren dieses Gases ebenfalls die verwendete IR-Strahlung adsorbieren.

Der bisher verwendete Mischmetalloxidkatalysator zur Ozonzersetzung von der Fa. BASF genügte den Anforderungen jedoch nicht. Bei Ozonbeaufschlagung konnte wie erwartet kein Ozon im Abgas gemessen werden, jedoch wurde im IR-Photometer ein Anstieg des CO₂-Meßwertes aufgezeichnet. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, daß der Katalysator, der die Mischmetalle nachweislich wenigstens zum Teil in Form von Carbonatsalzen enthält, bei Beaufschlagung mit Ozon Teile dieses anorganisch gebundenen Carbonats an das Abgas abgibt.

Die Suche nach einem geeigneten Katalysator ergab, daß Braunstein, aufgezogen auf Quarzsand, wie er in der Elementaranalyse als Oxidationsmittel für SO₂ und NO_x verwendet wird, die obengenannten Anforderungen erfüllt. Bei der Anwendung von 300 g dieses Materiales über mehr als 8000 Betriebsstunden hinweg konnte keine Veränderung der katalytischen Wirkung bezüglich Ozon festgestellt werden.

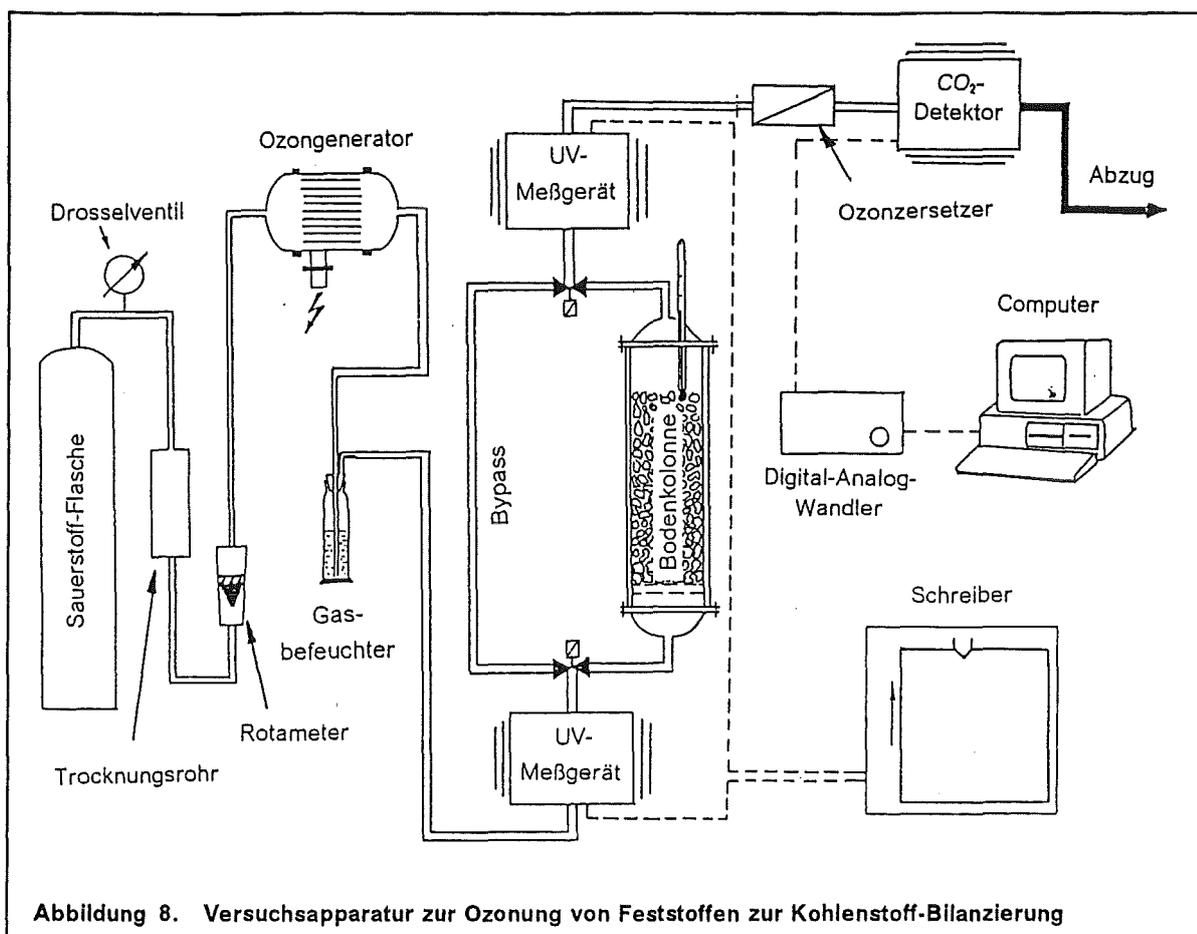


Abbildung 8. Versuchsanordnung zur Ozonung von Feststoffen zur Kohlenstoff-Bilanzierung

Mit dieser geschilderten Versuchsanordnung war es nunmehr möglich, gleichzeitig neben dem Ozonverbrauch auch die Kohlendioxidemission zu erfassen. Als optimale Probenmenge erwies sich für die Kohlendioxidmessung unter den gewählten Bedingungen eine Einwaage von ca. 400 mg C in Form der kohlenstoffhaltigen Substanz auf 150 g Feststoff.

Der Versuch begann zunächst mit der Eichung des Schreibers für die Aufzeichnung der Ozonkonzentration im Zu- und Abgas. Nach Temperierung des Feststoffmaterials auf 10 Grad Celsius und anschließender Regulierung des Gasflusses auf ca. 20 l/h erfolgte eine etwa 30 minütige Spülung des Reaktors mit Sauerstoff der Qualität 4.5 zur Verdrängung der eingeschlossenen Umgebungsluft durch Umschaltung von Bypassbetrieb auf Reaktorbetrieb. Anschließend wurde die jeweilige CO_2 -Grundkonzentration in der Anlage ermittelt, die meist ca. 0,1 mg/l betrug. Bei der Auswertung der CO_2 -Messung wurde dieser Wert sowie der auf die gleiche Art festgestellte Meßwert nach Abschluß der Ozonung gemittelt und zur Korrektur der gemessenen emittierten Gesamt- CO_2 -Menge verwendet.

Nach Kontrolle des eingestellten Gasflusses durch gasvolumetrische Bestimmung des Abgasstromes wurde bei gleichzeitigem Start der CO_2 -Messung mit der Ozonung begonnen.

Es erwies sich schnell, daß der Reaktionsfortschritt über die CO_2 -Emission verfolgt werden kann. Die Ozonung wurde deshalb höchstens so lange durchgeführt, bis die CO_2 -Bildung weniger als 2 mg/h betrug und die Änderung dieses Meßwertes sehr gering ausfiel.

Nach Ozonungsende wurde das gesamte behandelte Probematerial zunächst portionsweise mit $10 \cdot 25 \text{ ml} = 250 \text{ ml}$ destilliertem Wasser je 100 g Feststoffprobe zur Abtrennung der wasserlöslichen Produkte gespült. Dabei stellte sich heraus, daß im 1. Extrakt bereits 44 % und im 10. Teilextrakt nur noch 0,1 % des insgesamt mit 250 ml Wasser extrahierten Kohlenstoffes enthalten war. Da sich auch rechnerisch für eine 10-malige Extraktion bei einem Wirkungsgrad von jeweils 44 % im 10. Extrakt noch etwa 0,3 % finden sollten und somit die Rechnung mit den Meßwerten übereinstimmt, ergibt sich damit eine Gesamtextraktionsrate von $> 99\%$ für den wasserlöslichen Kohlenstoff. Anschließend wurde der feuchte Quarzsand quantitativ in eine Extraktionshülse überführt und einer Soxhletextraktion mit 250 ml Aceton/n-Hexan zur Abtrennung der bisher nicht gelösten Edukte und Produkte unterzogen. Die erhaltenen Extrakte wurden filtriert und bei $+ 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ kühl aufbewahrt. Während die Aceton/n-Hexan-Fraktion zeitlich stabil war, bildete sich im wäßrigen Extrakt nach etwa 5 Tagen sichtbar braune, gallertartige Niederschläge. Aus diesem Grunde wurde der wäßrige Extrakt möglichst schnell analytisch untersucht.

Untersucht wurden die Extrakte qualitativ und quantitativ auf peroxidische und nicht-peroxidische Oxidationsprodukte mittels den im Anhang, Kapitel 9.2 beschriebenen Methoden für GC-MS, HPLC und Isotachophorese (nur wäßriges Extrakt). Zusätzlich wurde neben der Untersuchung der Einzelstoffe der wasserextrahierbare organische Kohlenstoff (DOC), der chemischen Sauerstoffbedarf des Wasserextraktes (CSB) sowie dessen pH-Wert bestimmt. Sämtliche Meßmethoden siehe Anhang, Kapitel 9.3 bis 9.5.

3.3 Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen

3.3.1 Nachweis von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden

In der Literatur wird häufig über die Entstehung von organischen Peroxiden sowie H_2O_2 während der Ozonisierung organischer Wasserinhaltsstoffe berichtet. Die dahingehenden Untersuchungen von α , β -ungesättigten Carbonsäuren durch Jutta Etzel [41] haben diesen Befund bestätigt und gezeigt, daß im neutralen pH-Bereich fast ausschließlich Wasserstoffperoxid entsteht, während im Sauren größere Mengen an organischen Peroxiden entstehen, die erst im Verlaufe von Minuten bis Stunden zu Wasserstoffperoxid und den entsprechenden Aldehyden zerfallen.

Auch bei der Ozonisierung von PAK besteht die Möglichkeit der Bildung von Peroxiden, sowohl direkt aus den PAK bzw. nach Ringöffnung über ungesättigte und reaktive Zwischenprodukte (z.B. Maleinsäure). Zum Nachweis dieser eventuell entstehenden Peroxide in den Extrakten wurde die photometrische Bestimmung nach Eisenberg [42] angewandt, bei der sich aus Wasserstoffperoxid und Titanylsulfatreagenz der gelbe Peroxitanylsulfatkomplex bildet. Die Methode soll unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff, Ozon und anderen Oxidationsmitteln sein. Bei Verwendung von Küvetten mit einer Schichtdicke von 5 cm liegt die Nachweisgrenze bei $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Die genaue Meßmethode ist im Anhang, Kapitel 9.6 näher ausgeführt.

Der Nachweis von Peroxiden in den wäßrigen Extrakten war für alle 3 untersuchten PAK jedoch negativ. Dieser Befund schließt jedoch eine Bildung von Peroxiden während der Reaktion nicht aus, da die Halbwertszeit solcher Verbindungen bei Raumtemperatur bei Kontakt mit anorganischen und organischen Substanzen wahrscheinlich kleiner ist als die notwendigen Zeitspanne von ca. 15 Minuten zwischen Ozonungsende, Extraktion und Reagenzzugabe. Eine weitere Einschränkung der Negativ-Befundes wird auch durch das verwendete Analysenverfahren bedingt, da organische Peroxide bekannt sind, die kein Peroxitanylsulfat bilden und dementsprechend auch nicht mit dieser Methode nachgewiesen werden können [43].

Bewiesen ist damit jedoch, daß bei den zeitlich später durchgeführten qualitativen Untersuchungen keine wasserstoffperoxidabspaltende organische Peroxide sowie Wasserstoffperoxid mehr im wäßrigen Extrakt vorhanden waren. Durch diesen Negativ-Beweis ist zudem die Anwesenheit von organischen Peroxiden, die nicht mit Titanylsulfat reagieren, eher unwahrscheinlich geworden. Man kann deshalb davon ausgehen, daß es sich bei den in den Extrakten enthaltenen Oxidationsprodukten zum Zeitpunkt der analytischen Untersuchungen nicht um organischen Peroxide handelt.

3.3.2 Nachweis von nicht-peroxidischen Oxidationsprodukten

Die Extrakte wurden anschließend mit den HPLC- und Isotachophoreseverfahren, die im Anhang, Kapitel 9.2 beschriebenen sind, qualitativ untersucht. In Klammern ist in Tabelle 9 auf Seite 29 zunächst die max. detektierte Anzahl an Reaktionsprodukten angegeben, die mit diesen zwei Analysenverfahren für die untersuchten PAK aufgetrennt und detektiert werden konnten. Dabei wurden identifizierte Verbindungen, die bei beiden Methoden detektiert werden, nur einmal berücksichtigt.

Die Identifikation der Abbauprodukte erfolgte mittels kommerziell erhältlichen Einzelverbindungen, wobei entweder die Signal-Sprunghöhe bei der Isotachophorese oder bei der HPLC die jeweiligen Retentionszeiten und die mit dem DAD-Detektor ermittelten UV-Spektren mit denen der gemessenen Abbauprodukten übereinstimmen mußten. Die zur qualitativen Untersuchung verwendeten Vergleichssubstanzen sind im Anhang angegeben. Identifiziert wurden mit diesen beiden Methoden die in Tabelle 9 aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 9. Beim Abbau auf Quarzsand identifizierte organische Oxidationsprodukte verschiedener PAK bei sukzessiver Extraktion mit Wasser und Aceton

PAK (min. Produktzahl)	Produkte im wäßrigen Extrakt	Produkte im Aceton-Extrakt
Naphthalin (12)	Ameisensäure Oxalsäure Mesoxalsäure o-Phthaldialdehyd 2-Carboxy-Benzaldehyd Phthalsäure 5 nicht identifizierte Carbonyle	-
Anthracen (19)	Ameisensäure Oxalsäure Mesoxalsäure Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure Benzol-1,2,4-tricarbonsäure (Spuren) 2-Carboxy-Benzaldehyd Phthalsäure 6 nicht identifizierte Carbonyle	Anthrachinon
Pyren (24)	Ameisensäure Oxalsäure Mesoxalsäure Benzol-1,2,3-tricarbonsäure Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure 7 nicht identifizierte Carbonyle	-

Wie man sieht, entstehen in allen Fällen Ameisensäure, Oxalsäure, Mesoxalsäure sowie Reaktionsprodukte aus den beiden Stoffgruppen der mehrfach carboxylierten Benzolderivate sowie der Carboxy-Carbonyl-Benzolderivate, wie dies durch einen Vergleich der Edukt-Molekülstrukturen der untersuchten PAK zu erwarten ist. Damit gelang es trotz Verwendung zahlreicher Vergleichssubstanzen in keinem Fall, mehr als der Hälfte aller mittels HPLC und Isotachophorese erhaltenen Signale auch Verbindungen zuzuordnen.

Da wegen der geringen Anzahl an identifizierten Carbonylverbindungen der Verdacht bestand, daß viele der wasserlöslichen Substanzen als solche zu charakterisieren sind, wurden die wäßri-

gen Extrakte mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin versetzt. Der bei allen untersuchten PAK-Extrakten sofort nach Zugabe entstehende, rote und voluminöse Niederschlag wurde deshalb nach Stehen über mehrere Stunden mit einem $0,45\ \mu\text{m}$ -Filter abfiltriert und das wäßrige Extrakt erneut mit der beschriebenen HPLC-Analysenmethode untersucht. Es wurde erwartet, daß durch die gruppenspezifische Hydrazonbildung ausschließlich Carbonyle ausgefällt werden und in der HPLC somit nur noch die Signale der anderen Produktgruppen detektierbar sein sollten.

Abbildung 9 zeigt exemplarisch am Beispiel des wäßrigen Extraktes von Anthracen die Vorgehensweise der Charakterisierung. Links ist das Chromatogramm der HPLC-Trennung des unbehandelten Extraktes dargestellt, rechts daneben das Chromatogramm für die gleiche Probe nach Versetzen mit Dinitrophenylhydrazin und Abtrennung des Hydrazonniederschlages. Man sieht, daß einige Peaks ganz bzw. zu einem großen Teil verschwunden sind, während andere auch hinsichtlich der Peakfläche unverändert sind. Es wurde nun davon ausgegangen, daß den Peaks, die nach der Behandlung mit Dinitrophenylhydrazin im HPLC-Chromatogramm nicht mehr vorhanden sind, Verbindungen aus der Gruppe der Carbonylverbindungen zuzuordnen sind. Ein Beleg für diese Annahme ist, daß das identifizierte Produkt 2-Carboxybenzaldehyd (Retentionszeit $\tau = 19,4$ min) dieses erwartete Verhalten zeigt, während die identifizierten Verbindungen, die nur Carboxylfunktionen enthalten, in ihren Peakflächen unverändert sind. Die Gesamtzahl der so charakterisierten Carbonyle wird in Tabelle 9 auf Seite 29 als "nicht identifizierte Carbonyle" angegeben.

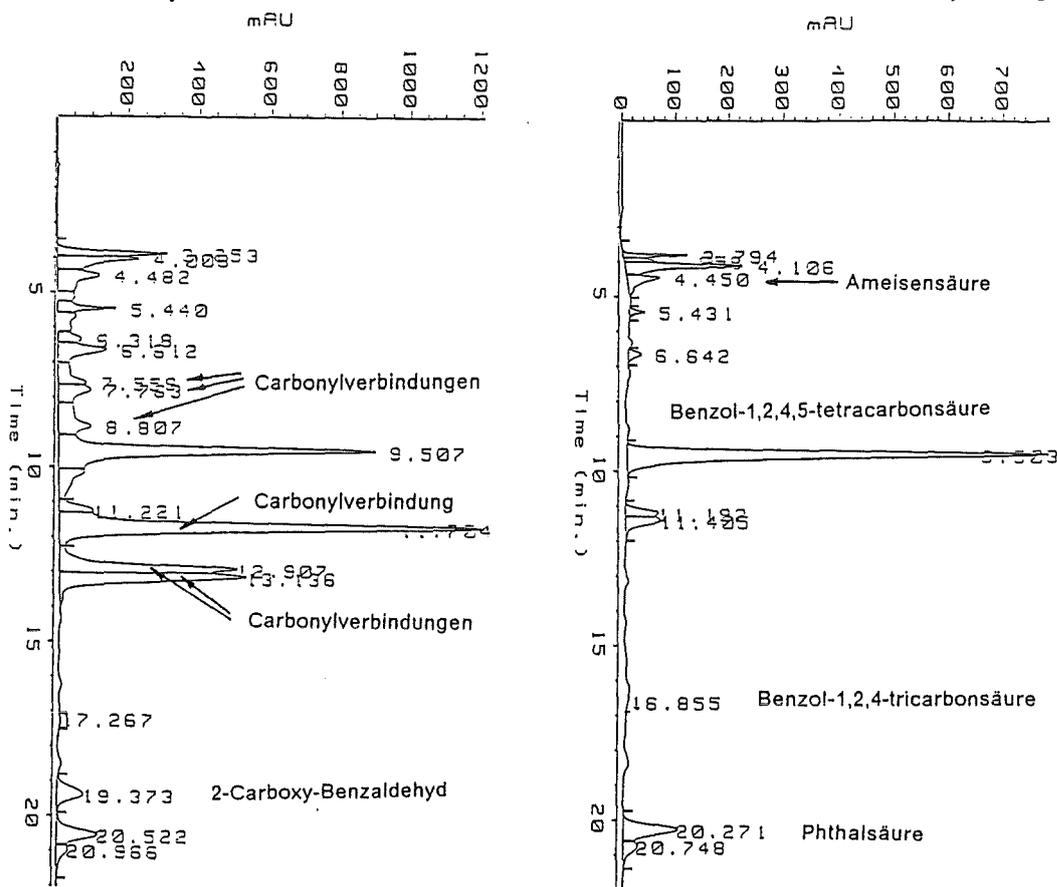


Abbildung 9. HPLC-Chromatogramm des wäßrigen Extraktes von Anthracen vor (links) bzw. nach (rechts) Behandlung mit Dinitrophenylhydrazin

Somit war es zunächst gelungen, die größten unbekanntesten Peaks in die chemische Stoffgruppe der Carbonyle einzuordnen. Den UV-Spektren und der Retentionszeit nach war es wahrscheinlich,

daß es sich zudem bei den Peaks mit Retentionszeiten $\tau = 11,7$ min; 12,9 min und 13,1 min um Tri- oder Tetra-Carbonyl-/Carboxylbenzolderivate handeln sollte. Jedoch waren diese als Reinstoffen nicht zugänglich, so daß die Identifikation mittels Vergleichssubstanzen nicht durchgeführt werden konnte. Zur weiteren Identifizierung bot sich deshalb zunächst an, die charakterisierten Carbonyle durch Behandlung mit Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Carbonsäuren aufzuoxidierten, die als Vergleichssubstanzen verfügbar sind. Die Versuche, die ähnlich wie bei der Charakterisierung mit Dinitrophenylhydrazin durchgeführt wurden, zeigten, daß die Carbonylverbindung mit der Retentionszeit $\tau = 12,9$ min nach Behandlung mit Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur nur noch zu ca. 10 % vorhanden war, während die Menge an Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure angestiegen ist.

Um noch weitere strukturspezifische Informationen über die so charakterisierten Carbonyle zu erhalten, wurden zusätzlich geeignete Ausgangsverbindungen mit Ozon behandelt und deren Oxidationsprodukte mit der gleichen HPLC-Methode untersucht. Zu erwarten war, daß die bestimmten Strukturmerkmale des Eduktes sich auch bei einigen Produkten wiederfinden würden. Da bis dahin alle Ergebnisse darauf hindeuteten, daß es sich bei den unbekanntem Carbonylen um Tri- oder eher Tetra-Carboxyl-Carbonyl-Benzolderivate handelt, wurde Naphthalin-2-Carbonsäure, Naphthalin-2-Carbaldehyd und Naphthalin-2,3-Dicarbonsäure auf Quarzsand unter identischen Bedingungen ozont. Es ergab sich dabei, daß die bei der Ozonung von Anthracen entstehende Carbonylverbindung bei $\tau = 11,7$ min auch gebildet wird, wenn 2,3 Naphthalindicarbonsäure mit Ozon umgesetzt wird.

Die Befunde lassen zusammenfassend den Schluß zu, daß es sich bei den charakterisierten Carbonylen mit $\tau = 11,7$ und 12,9 min um Tetra-Carboxyl-Carbonyl-Benzolderivate mit funktionellen Gruppen in 1,2,4,5 Position handeln müßte. Die daraufhin durchgeführten Syntheseveruche dieser postulierten Carbonyl-Carboxyl-Benzolderivate (ausgehend von Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure mit Thionylchlorid zum Säurechlorid und anschließender Rosenmund-Reduktion mit Wasserstoff/Pd/BaSO₄) mißlingen jedoch. Deshalb müssen vorläufig diese Verbindungen auch weiterhin als unbekannt eingestuft werden.

3.4 Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen

Da eine vollständige Produktaufklärung nicht erreicht wurde, ist eine stoffbezogene Bilanzierung des gesamten Produktspektrums nicht möglich. Die Erstellung einer Massenbilanz (hier zweckmäßig eine Kohlenstoffbilanz) stellt jedoch eine Möglichkeit dar, wenigstens den Massenanteil der unbekanntem Verbindungen summarisch zu quantifizieren. Zudem ermöglicht eine C-Bilanz auch die Prüfung der Vollständigkeit der bestimmten "Produktpfade"(gasförmig, gelöst bzw. fest) sowie im Idealfalle der Genauigkeit der Analytik.

Zur Bestimmung der Kohlenstoffbilanzen wurden jeweils 420 mg des betreffenden PAK auf 150 g Quarzsand bei einem Wassergehalt von 6,5 Gew.-% aufgebracht und für 24 Stunden bei einer Ozondosis von 20,4 mg/l Ozon und einem Gasstrom von 20 l/h (Kontaktzeit 7 s) mit der in Abbildung 8 auf Seite 26 dargestellten Apparatur behandelt. Die Ozonung wurde nicht bis zum vollständigen PAK-Umsatz durchgeführt, weil das Untersuchungsziel nicht die Beurteilung der max. erreichbaren Oxidationsleistung war, sondern die Bestimmung des Massenverhältnisses identifizierter - zu nicht identifizierter Produkte.

Nach Extraktion der ozonten Feststoffprobe mit Wasser und Aceton/n-Hexan wurden die in den Extrakten gelösten Stoffe mit den zur Identifikation erarbeiteten Analysemethoden quantitativ bestimmt. Die Meßbedingungen und Nachweisgrenzen sind im Anhang, Kapitel 9 aufgeführt. Die Kohlenstoffbilanz ergibt sich dann aus den quantitativen Ergebnisse des PAK-Abbaues, des DOC des wäßrigen Extraktes, der identifizierten Verbindungen im Acetonextrakt und des emittierten Kohlendioxides nach:

$$C_{\Delta\text{PAK}} = C_{\Sigma\text{Produkte}} = C_{\text{Kohlendioxid}} + C_{\text{Wasserextrakt}} + C_{\text{Acetonextrakt}}$$

mit $C_{\Delta\text{PAK}} = C_{\text{PAK}}^{\text{Einwaage}} - C_{\text{PAK}}^{\text{Auswaage}}$

und $C_{\text{Wasserextrakt}} = \text{DOC}$

$$\text{Kohlenstoff-Wiederfindungsrate } \eta [\text{in } \%] = \frac{C_{\Sigma\text{Produkte}}}{C_{\Delta\text{PAK}}} \cdot 100$$

Die Summe aller dieser kohlenstoffhaltigen Species sollte sich im Rahmen der analytischen Genauigkeit (siehe Analysemethoden) zu $\eta = 100 \%$ ergeben. Sollte dies nicht der Fall sein, so würde dies auf weitere gasflüchtige bzw. nicht wasserlösliche Produkte hindeuten, die nicht erfaßt wurden.

Über die nachgewiesenen Reaktionsprodukte und ihre Mengenanteile sollte es anschließend möglich sein, den Reaktionsverlauf in etwa abzuschätzen. Da die Untersuchungen bei diesen Versuchen ohne pH-Steuerung durchgeführt wurden, sank der pH-Wert auf dem Feststoffträger innerhalb von weniger als 10 Minuten durch die sich bildenden Säuren auf einen Wert zwischen 3 und 4 ab. Es ist davon auszugehen, daß der Angriff des Ozon an Naphthalin bei diesem pH-Wert ausschließlich nach dem Criegee-Mechanismus erfolgt. Der im wäßrigen Medium im allgemeinen konkurrierende Radikalmechanismus kann in diesem pH-Bereich auf dem inerten Quarzsand vernachlässigt werden, da die Radikalbildung eine zuvor stattfindende und durch Hydroxyd-Ionen katalysierte Ozonzersetzung voraussetzt. Auch die Entstehung von OH-Radikalen aus der Reaktion von Ozon mit eventuell sich bildendem H_2O_2 , die dissoziiert vorliegendes Wasserstoffperoxid voraussetzt, kann wegen dessen geringer Konzentration in saurer Lösung ebenfalls vernachlässigt werden [47].

3.4.1 Kohlenstoffbilanz und Reaktionsverlauf des Naphthalins

Nach 24-stündiger Ozonbehandlung sind ca. 270 mg Naphthalin bei einem Verbrauch von 500 mg Ozon umgesetzt worden. Das entspricht einem Umsatz von 69 % und einem spezifischen Ozonverbrauch von 4,9 mol/mol Naphthalin. Dabei werden 34 % des umgesetzten Kohlenstoffes zu Kohlendioxid mineralisiert, 68 % sind wasserlöslich. Addiert man diese Werte ($\eta = 102 \%$), so zeigt sich, daß die C-Bilanz im Rahmen der analytischen Genauigkeit erfüllt ist und die Wahrscheinlichkeit, daß weitere gasförmige bzw. wasserunlösliche Produkte entstehen, gering ist.

Die im Wasserextrakt enthaltenen 68 % des Naphthalin-Kohlenstoffes setzen sich aus mindestens 12 Verbindungen zusammen, von denen Ameisensäure (8,0 % $C_{\Delta\text{PAK}}$), Oxalsäure (1,1 % $C_{\Delta\text{PAK}}$), Mesoxalsäure (0,3 % $C_{\Delta\text{PAK}}$), o-Phthaldialdehyd (1,0 % $C_{\Delta\text{PAK}}$), 2-Carboxybenzaldehyd (34,3 % $C_{\Delta\text{PAK}}$) und Phthalsäure (8,3 % $C_{\Delta\text{PAK}}$) identifiziert werden konnten. Rechnerisch konnten damit ca. 78 % des wasserextrahierbaren Kohlenstoffes identifiziert werden. Von den verbleibenden 6 un-

bekanntesten Verbindungen sind mindestens 5 als Aldehyde bzw. Ketone zu charakterisieren, da sie mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu Hydrazone reagieren. Die unbekanntesten Verbindungen stellen ca. 13 % des umgesetzten Kohlenstoffes dar.

Dieser nicht identifizierte, organisch gebundene Kohlenstoffanteil läßt sich weiter charakterisieren mittels des ermittelten Summenparameter CSB und DOC. Bildet man aus diesen das Verhältnis CSB/DOC in mg O₂/mg C, so erhält man ein Maß für den erreichten Oxidationsgrad der vorliegenden Substanzen. Je höher eine organische Substanz oxidiert ist, desto kleiner ist der Wert dieses Verhältnisses. So besitzt Methan das theoretische größtmögliche CSB/DOC-Verhältnis von 5,3, während die hoch oxidierte und viel Sauerstoff enthaltene Oxalsäure eines von 0,67 hat. Voraussetzungen für diese Charakterisierung sind jedoch die vollständige Oxidation der zu messenden Substanzen zu Kohlendioxid und Wasser durch Kaliumdichromat sowie die vollständige Erfassung des Kohlenstoffes bei der DOC-Messung. Bei den wasserlöslichen Abbauprodukten des Naphthalins (sowie der PAK Anthracen und Pyren) kann man davon ausgehen, daß diese Voraussetzungen erfüllt sind. Dies belegen die Untersuchungen von W. Janicke [59], der folgende Umsetzungsraten von Kaliumdichromat bei Anwesenheit von Silber-Ionen mit den aufgeführten Verbindungen experimentell ermittelte:

Ameisensäure	100 %	Benzaldehyd	101 %
Oxalsäure	100 %	Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure	100 %
Mesoxaolsäure	105 %	Anthrachinon	37 %
Glyoxalsäure	105 %	Naphthalin	100 %
Malonsäure	100 %	Anthracen	68 %
Phthalsäure	100 %	Pyren	64 %

Für den wäßrigen Extrakt wurde ein CSB/DOC-Verhältnis von 2,1 ermittelt. Subtrahiert man nun die theoretischen Einzelbeiträge der identifizierten und quantifizierten Produkte von den jeweiligen Summenparametern CSB und DOC und berechnet für den verbleibenden Rest das Verhältnis CSB/DOC, so erhält man für den unbekanntesten C-Anteil im Extrakt ein CSB/DOC-Verhältnis von 3,0. Da die Ausgangsverbindung ein CSB/DOC-Verhältnis von 3,2 besitzt, bedeutet dies, daß die nicht identifizierten Verbindungen verhältnismäßig wenig Sauerstoff im Molekül enthalten.

Aus der Produktzusammensetzung erkennt man, daß die Umsetzung von einem Mol Naphthalin mit 4,9 Mol Ozon zu ca. 0,5 Mol Benzolderivaten, 1 Mol Ameisensäure und ca. 3 Mol Kohlendioxid führt. Nach dieser Produktzusammensetzung sind folgende in Abbildung 10 auf Seite 34 dargestellte Reaktionswege möglich. Die identifizierten Zwischenprodukte und Endprodukte sind in diesem Schema fett gedruckt.

Nach dem Criegee-Mechanismus kann man davon ausgehen, daß sich im ersten Reaktionsschritt zunächst ein instabiles Primärozonid ausbildet. Dieses kann mit Wasser 2 verschiedene Hydroperoxide oder durch Umlagerung ein Dioxan (II) bilden, das in der Literatur jedoch noch nicht beschrieben ist.

Die weitere Betrachtung der Reaktionsmöglichkeiten zeigt, daß durch H_2O_2 -Abspaltung aus beiden Hydrohydroxoperoxide der gleiche Dialdehyd (I) entsteht. Dieser ungesättigte, aromatische Dialdehyd besitzt dann 2 weitere Möglichkeiten, zunächst in Anwesenheit von freiem Wasserstoffperoxid mit weiterem Ozon zu reagieren. Nach Reaktionsweg A kann dabei über ein synthetisierbares Peroxid Ameisensäure und 2-Carboxybenzaldehyd im Molverhältnis 2:1 entstehen oder nach Reaktionsweg B 2-Carboxybenzaldehyd und Glyoxal, wobei H_2O_2 frei wird.

Aus dem gebildeten Dioxan (II) als reaktive Zwischenstufe kann durch intramolekulare Umlagerung entweder die Substanz (III) oder (IV) entstehen, welche anschließend unter weiterem Ozonverbrauch weiterreagieren. Verbindung (IV) sollte dabei nach Reaktionsweg D Ameisensäure und 2-Carboxybenzaldehyd im Molmengenverhältnis 2:1 bilden, Verbindung (III) nach Weg C o-Phthalaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxid.

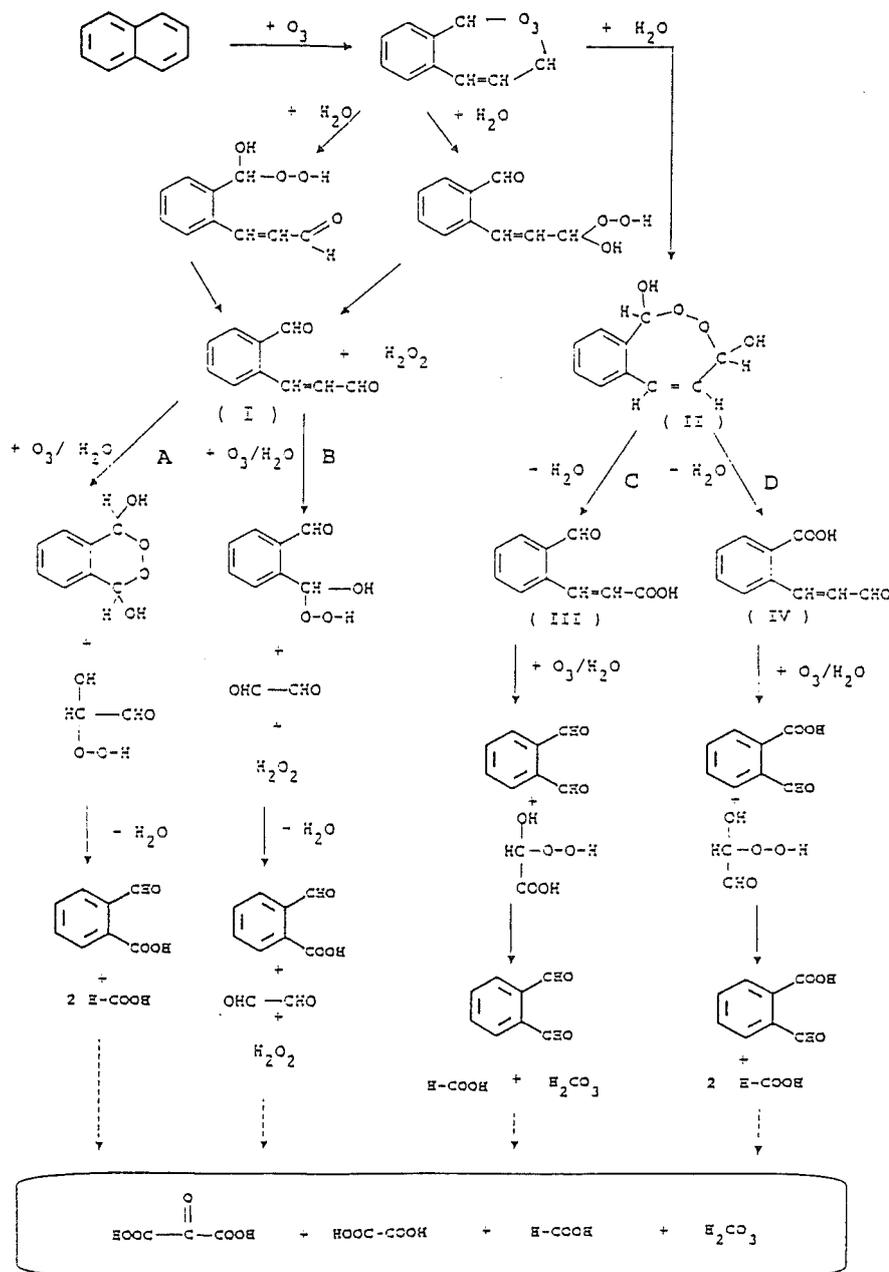


Abbildung 10. Denkbare Reaktionsverlauf der Reaktion von Naphthalin mit Ozon auf Quarzsand

Bis zu diesem Stand der Reaktion werden bei allen vorgeschlagenen Reaktionswegen 2 Mol Ozon je Mol umgesetztes Naphthalin benötigt. Gemessen wurden jedoch ein spezifischer Ozonverbrauch von 4,9 mol/mol. Dies bedeutet, daß die Reaktion zumindest teilweise weiter fortgeschritten ist. So kann unter weiterem Ozonverbrauch o-Phthaldialdehyd zum 2-Carboxybenzaldehyd und weiter zur Phthalsäure reagieren. Diese Reaktion kann auch durch Wasserstoffperoxid über das bereits erwähnte organische Peroxid zumindest bis zum 2-Carboxybenzaldehyd erfolgen [46]. Im Gegensatz hierzu wird eine Folgeoxidation der entstehenden Produkte Glyoxal und Ameisensäure nur mit Ozon beobachtet, H_2O_2 hat im Säuern keine oxidierende Wirkung auf diese Stoffe.

Berücksichtigt man diese weiteren Möglichkeiten an Folgereaktionen bei der Interpretation der gemessenen Produktspektren, so sprechen einige Argumente besonders für Reaktionsweg C, obwohl die anderen erwähnten Reaktionswege durch die Meßbefunde nicht vollständig auszuschließen sind.

So konnte H_2O_2 als Produkt (mit Einschränkungen) nicht nachgewiesen werden. Dieser Befund wird von Reaktionsweg C richtig wiedergegeben, während die Reaktionswege A und B dessen Bildung vorhersagen. Auch wird nur bei Weg C als Zwischenprodukt der in geringen Mengen nachgewiesene o-Phthaldialdehyd postuliert. Zudem entsteht nur bei Reaktionsweg C je umgesetztem Mol Naphthalin 1 Mol Kohlendioxid und 1 Mol Ameisensäure zu Anfang der Reaktion. Dieser Befund steht dabei im Einklang mit der Kohlendioxidemission zu Anfang der Reaktion, als ca. 10 % des umgesetzten Naphthalinkohlenstoffes sofort im Abgas als Kohlendioxid festgestellt werden konnte. Auch die so erwartete Produktmenge von 1 mol Ameisensäure je mol umgesetztes Naphthalin stimmt ungefähr überein mit dem etwas geringeren Meßwert von 0,8 mol/mol, besonders wenn man berücksichtigt, daß Ameisensäure mit Ozon weiter reagiert. Die Reaktionswege A und D sollten im Vergleich hierzu größere Mengen an Ameisensäure (bis 2 mol/mol) aufweisen.

Gegen Reaktionsweg C spricht dagegen die Tatsache, daß unabhängig von der Ozonungsdauer immer nur geringe Mengen an o-Phthaldialdehyd neben sehr großen Mengen an höher oxidierten Folgeprodukten wie 2-Carboxybenzaldehyd und Phthalsäure nachweisbar sind. Damit unterscheidet sich die Reaktion von Naphthalin auf feuchtem Quarzsand von der Reaktion in wäßrigem Milieu, bei der dieser Dialdehyd in größeren Mengen entstehen soll [25]. Dieser Befund kann vermutlich damit erklärt werden, daß die Folgeoxidation des o-Phthaldialdehydes auf Quarzsand rascher als seine Bildung verläuft und so seine zu messenden Konzentration während der gesamten Reaktion gering bleibt. Diese Interpretation wurde jedoch nicht experimentell durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelsubstanzen überprüft.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktion von Naphthalin unter Verbrauch von 2 mol Ozon/mol wahrscheinlich zunächst zu 1 mol o-Phthaldialdehyd, 1 mol Ameisensäure und 1 mol Kohlendioxid reagiert. Parallel beginnt unmittelbar die Oxidation des entstehenden Dialdehydes unter weiterem Ozonverbrauch zu 2-Carboxybenzaldehyd und Phthalsäure und/oder unter Ringspaltung zu noch höher oxidierten Substanzen. Für die Gesamtzahl der Folgereaktionen wurde ein Ozonverbrauch von ca. 6 mol/mol theoretisch umgesetzten Dialdehydes festgestellt. Aus der Kohlenstoffbilanz ergibt sich zusätzlich, daß dabei je umgesetzten Mol Dialdehyd ca. 4 Mol Kohlendioxid entstehen. Der restliche Kohlenstoff ist nach dieser Behandlungsdauer in Verbindungen enthalten, die im wäßrigen Milieu bei $pH = 3 - 4$ nur noch langsam mit Ozon weiterreagieren. Von diesen wurde Oxalsäure und Mesoxalsäure identifiziert.

3.4.2 Kohlenstoffbilanz und Reaktionsverlauf des Anthracens

Für Anthracen findet man nach 24 h unter den gewählten Bedingungen einen Umsatz von 71,3 % bei einem gleichzeitigen Ozonumsatz von 6,8 %. Dies entspricht einem Stoffumsatz von 273 mg Anthracen bei einem Ozonverbrauch von 942 mg (spez. Ozonverbrauch = 12,8 mol/mol Anthracen oder 3,45 g/g). Vom Ausgangskohlenstoffgehalt des umgesetzten Anthracens werden 34,5 % des Kohlenstoffes zu Kohlendioxid mineralisiert, 45,5 % finden sich im wäßrigen Extrakt. Im Acetonextrakt sind weiterhin ca. 13,3 % des Ausgangskohlenstoffes in Form von Anthrachinon gelöst. Addiert man diese Werte ($\eta = 93,3 \%$), so zeigt sich, daß in der Kohlenstoff-Bilanz 6,7 % umgesetzter Kohlenstoff (= 17 mg C) fehlen. Dieser Bilanzfehler ist doppelt so groß wie die Meßgenauigkeit, die mit 4 % anzusetzen ist. Es könnte deshalb sein, daß geringe Stoffmengen an nicht identifizierten Produkten entstehen, welche entweder gelöst im Acetonextrakt oder unlöslich auf dem Feststoff zurückbleiben. Eine Überprüfung dieser These durch Bestimmung des TOC-Gehaltes des zurückbleibenden Feststoffes nach der Wasserextraktion ergab jedoch keine Differenzen mit den quantitativen Ergebnissen der Anthracen- und Anthrachinonbestimmung. Es muß deshalb davon ausgegangen werden, daß es sich hierbei um eine Addition von systematischen analytischen Fehlern oder um einen geringfügigen Austrag von Kohlenstoff in Form eines gasflüchtigen Produktes handelt.

Die 45,5 % des umgesetzten Anthracen-Kohlenstoffes, welche im Wasserextrakt enthalten sind, setzt sich aus mindestens 18 Verbindungen zusammen, von denen Ameisensäure (9,1% $C_{\Delta PAK}$), Oxalsäure (4,9% $C_{\Delta PAK}$), Mesoxalsäure (4,2 % $C_{\Delta PAK}$), Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure (2,5 % $C_{\Delta PAK}$), Benzol-1,2,4-tricarbonsäure (< 0,06 % $C_{\Delta PAK}$), 2-Carboxybenzaldehyd (0,5 % $C_{\Delta PAK}$) und Phthalsäure (0,1 % $C_{\Delta PAK}$) zusammen etwa 21 % des umgesetzten Kohlenstoffes im Wasserextrakt darstellen. Rechnerisch konnten damit etwa die Hälfte des wasserextrahierbaren Kohlenstoffes identifiziert werden.

Die unbekanntes wasserlöslichen Verbindungen lassen sich wie im Falle des Naphthalins mittels der gemessenen Summenparameter CSB und DOC weiter charakterisieren. Für den wäßrigen Extrakt wurde eine CSB/DOC-Verhältnis von 1,85 ermittelt. Subtrahiert man nun die theoretischen Einzelbeiträge der identifizierten und quantifizierten Produkte von diesem Wert, so erhält man für den unbekanntes C-Anteil im Extrakt einen CSB/DOC-Verhältnis von 2,2. Da die Ausgangsverbindung Anthracen ein theoretisches CSB/DOC-Verhältnis von 3,14 besitzt, bedeutet dies, daß sich die 11 nicht identifizierten Verbindungen durchschnittlich nur geringfügig im Oxidationsgrad von den bisher identifizierten unterscheiden.

Diese Eigenschaft besitzen im Vergleich zu den nachgewiesenen org. Säuren u.a. die entsprechenden Carbonyle, wie z.B. die Carbonyl-Carboxylbenzolderivate. Obwohl diese mangels Vergleichssubstanzen nicht identifiziert werden konnten, ergaben Charakterisierungsversuche mit Dinitrophenylhydrazin unter Anwendung der HPLC, daß von den 11 unbekanntes Verbindungen 6 zu der Gruppe der Carbonyle zählen (Vorgehensweise beschrieben im Anhang, Kapitel 9.2.4). Die im gleichen Kapitel ebenfalls näher erläuterten weiteren Versuche hatten zudem zu dem Verdacht geführt, daß mindestens zwei dieser Produkte Tetra-Carbonyl-Carboxylbenzolderivate sind. Das gefundene CSB/DOC-Verhältnis der unbekanntes Verbindungen unterstützt damit diese Vermutung.

Addiert man den nicht identifizierten C-Anteil im wäßrigen Extrakt zu dem Kohlenstoffanteil, dessen Verbleib laut Gesamtkohlenstoffbilanz unbekannt ist, hinzu, so konnte insgesamt die Bindungsform von rund 30 % des eingesetzten Kohlenstoffes nicht zugeordnet werden.

Mit diesen unvollständigen Analysendaten ist es schwieriger als beim Naphthalin, einen eventuellen Reaktionsverlauf nach dem Criegee-Mechanismus zu konzipieren und dessen Resultate mit denen der Messung zu korrelieren. Jedoch sollten sich die strukturellen Gemeinsamkeiten von Naphthalin und Anthracen auch in ähnlichen Reaktionsverläufen und Produkten widerspiegeln. In Abbildung 11 sieht man einen möglichen Reaktionsverlauf dargestellt.

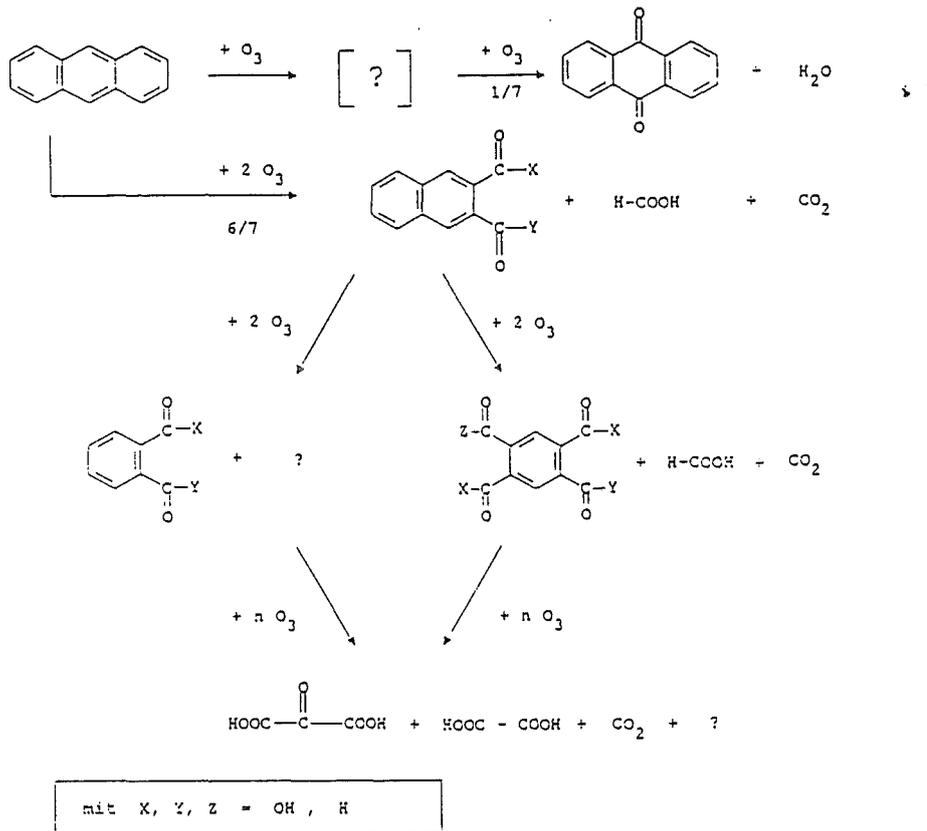


Abbildung 11. Denkbare Reaktionsverlauf von Anthracen mit Ozon auf Quarzsand

Demnach sollte wie beim Naphthalin zunächst bei Angriff an einem äußeren Ring ein Dialdehyd sowie ein Mol Ameisensäure und 1 Mol Kohlendioxid gebildet werden. Bei diesem Dialdehyd könnte es sich im Falle des Anthracens um 2,3-Diformyl-Naphthalin bzw. nach Weiteroxidation um 2-Carbonyl,3-Carboxyl-Naphthalin bzw. 2,3-Naphthalin-Dicarbonsäure handeln. Diese konnten jedoch trotz einer Nachweisgrenze von $\leq 0,8$ mg/l ($= \leq 0,2$ mg absolut) nicht nachgewiesen werden. Vermutlich werden diese rasch weiter oxidiert unter Spaltung eines weiteren Ringes (experimentell gefunden: Umsatz von Naphthalindicarbonsäure doppelt so schnell wie die von Anthracen). Dabei sollten je nach Position des Ozonangriffes zunächst Allyl-Benzolderivate entstehen, die infolge ihrer freien Doppelbindung leicht einer weiteren Folgeoxidation zugänglich sein sollten, wobei Benzolderivaten mit zwei oder vier funktionellen Gruppen (ausschließlich Carbonyl- und Carboxylfunktionen) in 1,2 bzw. 1,2,4,5 Stellung entstehen. Tatsächlich nachweisen lassen sich von den 3 möglichen Benzolderivaten in 1,2 Stellung Phthalsäure und 2-Carboxybenzaldehyd, Phthal-dialdehyd ist nicht nachweisbar. Von den 6 möglichen Benzolderivaten mit vier funktionellen

Gruppen in 1,2,4,5 Stellung konnte die Benzol-Tetracarbonsäure nachgewiesen und 2 weitere Substanzen als vermutliche Carbonyl-, Carboxyl-Benzolderivate charakterisiert werden.

Theoretisch ist zu erwarten, daß die zweite Ringöffnung durch elektrophile Addition bevorzugt an dem Ring erfolgt, an der die Elektronendichte am höchsten ist. Dies ist bei den elektronenziehenden Substituenten -CHO und -COOH in 2,3 Stellung am Naphthalin der den Substituenten abgewandte Ring. Experimentell findet man tatsächlich mengenmäßig wesentlich mehr Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure als Phthalsäure und 2-Carboxybenzaldehyd zusammen (Molverhältnis 3,4 zu 1). Nicht vergessen darf man jedoch dabei, daß dieser Effekt auch eine Folge unterschiedlicher Reaktivitäten dieser Substanzklassen gegenüber einem weiteren Ozonangriff sein kann.

Bei dieser theoretisch bevorzugten zweiten Ringspaltung unter Bildung von 1,2,4,5-Tetra-Carbonyl-/Carboxylbenzolderivate sollten nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus wie bei der ersten Ringspaltung je 1 Mol Kohlendioxid und 1 Mol Ameisensäure gebildet werden. Insgesamt sollten also bis zu diesem Stand der Reaktion von Anthracen je gebildetes Mol an 1,2,4,5-Tetra-Carbonyl-/Carboxylbenzolderivat je 2 Mol Ameisensäure und 2 Mol Kohlendioxid entstehen. Tatsächlich findet man, wie später noch in Kapitel 3.5.1 gezeigt wird, nach kurzen Reaktionszeiten (und somit geringer Folgeoxidation von Ameisensäure sowie anderer Produkte) ein Molverhältnis von 1:1 für die Produkte Kohlendioxid und Ameisensäure. Berechnet man unter Berücksichtigung dieser Theorie aus den Stoffmengen von Kohlendioxid und Ameisensäure die zu erwartenden Gesamtmenge an 1,2,4,5-Tetra-Carbonyl-/Carboxylbenzolderivate und vergleicht diese mit der gefundenen Menge an Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure, so findet man, daß nur weniger als 3 % der 1,2,4,5-Tetra-Carbonyl-/Carboxylbenzolderivate als Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure zu diesem Zeitpunkt vorliegen.

Die entstehende sehr geringe Menge an Benzol-1,2,4-tricarbonsäure ist mit dem bisher geschilderten Mechanismus nicht zu erklären. Es ist jedoch möglich, daß es sich um ein Decarboxylierungsprodukt von Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure handelt. Die theoretisch durch anschließende weitere Decarboxylierung mögliche Bildung von Phthalsäure bzw. des 2-Carboxybenzaldehydes ist hingegen unwahrscheinlich, da dabei auch mit ungefähr gleicher Quantität die nicht nachweisbaren Produkte 4-Carboxylbenzoesäure, 4-Carbonylbenzoesäure, 4-Carbonylbenzaldehyd sowie 3-Carbonylbenzoesäure gebildet worden wären.

Die entstehenden Benzolderivate reagieren weiter unter Verbrauch von weiterem Ozon bis zur vollständigen Ringspaltung und es entstehen wie im Falle des Naphthalins die relativ stabilen Endprodukten Oxalsäure, Mesoxalsäure und Kohlendioxid. Ist die Reaktionsannahme korrekt, so müßten nach der produzierten Kohlendioxidmenge durchschnittlich ca. 4 - 6 mol Kohlendioxid je mol umgesetztes Benzolderivat entstehen, um die gemessene Kohlendioxidmenge erklären zu können. Dies würde bedeuten, daß die auf diese Weise abgeschätzte Mineralisierungsraten für die beim oxidativen Abbau entstehenden Benzolderivate bei Naphthalin und Anthracen erwartungsgemäß in etwa gleich sind (ca. 50 % C des Benzolderivates).

Im Gegensatz zu Naphthalin ist zudem nicht nur die Addition des Ozons an einen äußeren Ring möglich, sondern auch an den von zwei Ringen flankierten mittleren Ring. Dabei entsteht Anthrachinon vermutlich über die Spaltung eines, die Positionen 9 und 10 überbrückenden Ozonides. Dieses Anthrachinon ist nach Einzelstoffexperimenten mit einer Abbaurrate von 7,5 mg / 24 h bei einer Ausgangskonzentration von 56 mg¹ sehr stabil gegen einen weiteren Ozonangriff. Die bei

¹ sonstige Versuchsbedingungen identisch mit denen bei der Untersuchung des PAK-Abbaues

den Versuchen gemessene Anthrachinonausbeute von ca. 13 % des umgesetzten Anthracenkohlenstoffes entspricht bei Berücksichtigung der Folgeoxidationsgeschwindigkeit dabei der statistischen Wahrscheinlichkeit, mit der ein Ozonmolekül auf ein Kohlenstoffatom des mittleren Ringes (von 14 C-Atomen 2 Atome = 14,3 %) trifft.

Zusammenfassend kann man sagen, daß 1/7 des umgesetzten Anthracens zu Anthrachinon oxidiert wird. Der Rest wird zunächst vermutlich überwiegend zu Benzolderivaten mit vier Carbonyl-/Carboxylgruppen in 1,2,4,5 Stellung abgebaut, bei deren Bildung ca. 2 mol Ameisensäure und 2 mol Kohlendioxid entstehen sollten. Unter weiterem Ozonverbrauch erfolgt dann vollständige Ringöffnung unter Bildung von Oxalsäure und Mesoxalsäure sowie weiterem Kohlendioxid.

Für die Reaktion wurde ein Ozonverbrauch von ca. 3,6 mol/mol Anthracen für die Bildung von 0,14 mol Anthrachinon/mol sowie zwei vollständigen Ringspaltungen erwartet. Für die anschließende Spaltung des verbliebenen Ringsystems sollten wie beim Naphthalin mind. 6 mol Ozon/mol verbraucht werden. Dies würde einem spez. Gesamt Ozonverbrauch von etwa 10 mol Ozon/mol bedeuten. Der tatsächlich gemessene spezifische Ozonverbrauch von ca. 13 mol/mol umgesetztes Anthracen liegt damit in der vorhergesagten Größenordnung des Ozonverbrauches.

3.4.3 Kohlenstoffbilanz und Reaktionsverlauf des Pyrens

Im Falle des Pyrens findet man nach 24 h unter vergleichbaren Ozonungsbedingungen einen Umsatz von 45,1 % bei einem gleichzeitigen Ozonumsatz von 8,2 %. Dies entspricht einem Stoffumsatz von 180 mg Pyren bei einem Verbrauch von 802 mg Ozon (spez. Ozonverbrauch = 17,8 mol/mol Pyren oder 4,2 g/g). Damit ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von Pyren während der ersten 24 h bei gleichen Bedingungen im Vergleich zu Naphthalin und Anthracen um einen Faktor $\sim 0,6$ kleiner.

Vom Ausgangskohlenstoffgehalt des umgesetzten Pyren werden in dieser Zeit 39,3 % des C zu Kohlendioxid mineralisiert, 55,1 % des C finden sich im wäßrigen Extrakt. Addiert man diese Werte ($\eta = 93,4 \%$), so zeigt sich, daß in der $\sum C$ -Bilanz im Rahmen der Meßgenauigkeit eventuell geringe Kohlenstoffmengen fehlen, die entweder gasförmig ausgetragen werden oder wasserunlöslich sind. So deutet die gelbliche Farbe des Acetonextraktes auf die letztgenannte Möglichkeit hin, obwohl der Nachweis von Abbauverbindungen durch HPLC-Untersuchung (Anhang, Kapitel 9.2) mittels UV-Detektor im Wellenlängenbereich von 200 - 300 nm negativ war.

Die im Wasserextrakt enthaltenen 55,1 % des Pyren-Kohlenstoffes setzten sich aus mindestens 24 Verbindungen zusammen, von denen Ameisensäure (7,3 % C), Oxalsäure (3,0 % C), Mesoxalsäure (3,4 % C), Benzol-1,2,3-tricarbonsäure (2,7 % C) und Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure (2,5 % C) identifiziert werden konnten. Rechnerisch konnten damit 34,3 % des wasserextrahierbaren Kohlenstoffes identifiziert werden. Der nicht identifizierte Anteil setzt sich aus mindestens 19 weiteren Verbindungen zusammen, von denen 7 Produkte mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin als Carbonylverbindungen charakterisiert werden konnten. Alle im wäßrigen Extrakt enthaltenen Produkte besitzen zusammen ein CSB/DOC-Verhältnis von 1,87 mg O_2 /mg C. Da Pyren als Ausgangsverbindung ein CSB/DOC-Verhältnis von 3,08 besitzt, bedeutet dies, daß die Oxidationsprodukte durchschnittlich bereits schon relativ hoch oxidiert worden sind. Von diesen wurden

hauptsächlich die höher oxidierten Substanzen identifiziert, da die unbekannt, wasserlöslichen Verbindungen rechnerisch ein größeres CSB/DOC-Verhältnis von 2,2 besitzen.

Im Falle des Pyrens gelang es damit nur zum Teil, das Produktspektrum aufzuklären. Wie im Falle des Naphthalins und des Anthracens sollte es jedoch gelingen, auf Basis des Criegee-Mechanismus einen Reaktionsweg zu formulieren, der zu zu den identifizierten Verbindungen führt. In Abbildung 12 sieht man einen möglichen Reaktionsverlauf dargestellt. Da die analytischen Befunde jedoch nicht ausreichen, sind die Reaktionswege nicht bilanziert.

Zunächst erfolgt nach dieser Hypothese die Spaltung des ersten aromatischen Ringes. Hierbei sollte zunächst 4,5 Phenanthrendialdehyd und H_2O_2 oder 4-Carbonyl-5-Carboxyl-Phenanthren entstehen. Unter weiterem Ozonverbrauch werden anschließend zwei weitere aromatische Ringe gespalten, wobei letztendlich je nach Position des Ozonangriffes Benzolderivate mit Carbonyl- und Carboxylfunktionen in 1,2,3 oder 1,2,3,4 Stellung entstehen. Von diesen Benzolderivaten konnten mangels Verfügbarkeit von Vergleichssubstanzen nur die jeweiligen Tri- bzw. Tetracarbonsäuren nachgewiesen werden.

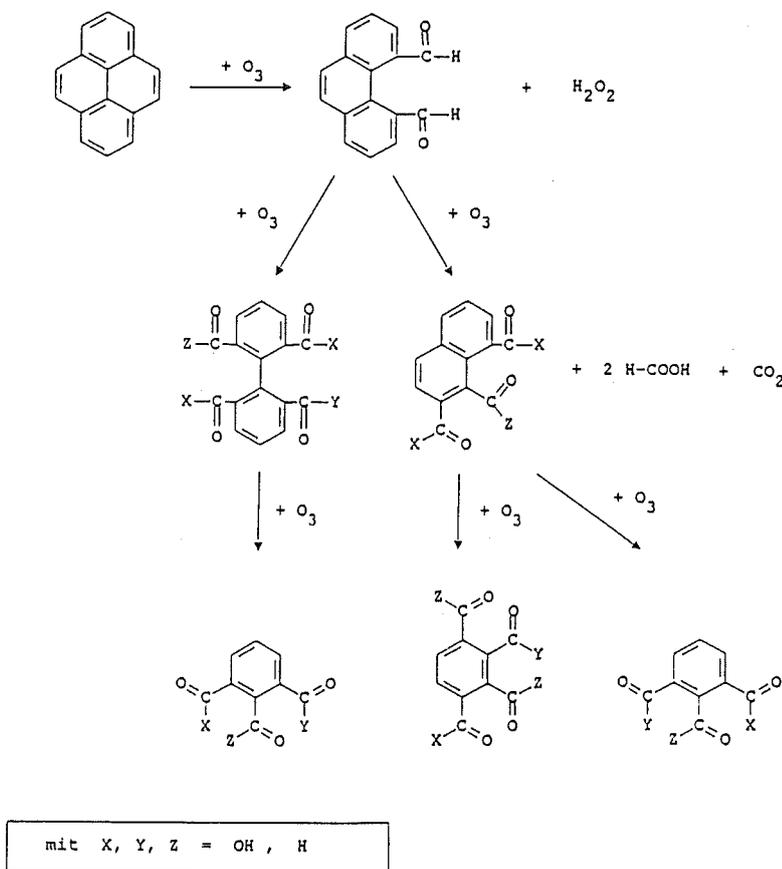


Abbildung 12. Denkbare Reaktionsverlauf der Reaktion von Pyren mit Ozon auf Quarzsand

Auch die Bildung der beim postulierten Reaktionsweg als Zwischenprodukte auftretenden Phenanthren-, Naphthalin- und Biphenyl-derivate konnten mangels Vergleichssubstanzen nicht bestätigt werden. Jedoch ist davon auszugehen, daß besonders die Phenanthren-derivate nur in geringen Mengen vorhanden sein können, da sie sonst nach Trennung mit der HPLC mittels UV-Detektor (Wellenlänge 200 - 300 nm) im Acetonextrakt hätten detektiert werden müssen.

Die entstehenden Benzolderivate reagieren weiter unter Verbrauch von weiterem Ozon bis zur vollständigen Ringspaltung und es entstehen wie im Falle des Naphthalins und des Anthracens die relativ stabilen Endprodukten Oxalsäure und Mesoxalsäure neben Kohlendioxid.

3.4.4 Ozon-Sauerstoffbilanz

Im vorangegangenen Kapitel ist die Auffassung vertreten worden, daß die ersten Reaktionsschritte (wie die Ringspaltung) beim Abbau der untersuchten PAK mit Ozon nach dem Criegee-Mechanismus erfolgen. Nach dem vorgeschlagenen Reaktionsweg C im Falle des Naphthalins sollten danach zunächst zwei Doppelbindungen mit je ein Mol Ozon gespalten werden unter Bildung von ortho-Phthaldialdehyd. Dabei wird, sollte kein eventuell entstehendes Wasserstoffperoxid katalytisch zerfallen, der gesamte Ozonsauerstoff in die Produkte eingebaut. Der entstehende Ortho-Phthaldialdehyd reagiert im weiteren Reaktionsverlauf weiter. Sollte diese Reaktion ebenfalls nach dem Criegee-Mechanismus ablaufen, so sollten für diesen abschließenden Oxidationsschritt nach Criegee eigentlich nur 3 Mol Ozon notwendig sein, da nur noch 3 Doppelbindungen vorhanden sind. Experimentell ermittelt wurde jedoch ein Ozonverbrauch von ca. 6 Mol Ozon/mol. Da bei dieser Reaktion theoretisch ebenfalls Carbonyle sowie andere mit Ozon reaktionsfähige Substanzen gebildet werden, ist der für deren Oxidation zusätzliche Ozonverbrauch erklärlich. Durch Aufstellung einer Ozon-Sauerstoffbilanz sollte nun versucht werden, den Wirkungsgrad des Sauerstoffeinbaus durch Ozon in die Produkte zu bestimmen und daraus den Anteil des Ozonumsatzes, der nicht dem Criegee-Mechanismus folgt, abzuschätzen.

Die im nachfolgenden beschriebene Bilanzierungsmethode über den CSB der einzelnen an der Reaktion beteiligten Phasen setzt voraus, daß für alle Sauerstoff-haltigen Produkte außer Wasser und Kohlendioxid, deren CSB null ist, der CSB bestimmt oder berechnet werden kann. Nachdem über die C-Bilanzen in den vorangegangenen Kapiteln festgestellt wurde, daß annähernd alle entstehenden Produkte vollständig erfaßt wurden, ist diese Voraussetzung erfüllt. Man benötigt dann für die Aufstellung der Ozon-Sauerstoffbilanz nur noch die Kenntnis des Ozonverbrauches, die bei dem Versuch jeweils umgesetzten PAK-Menge und den CSB der anfallenden Produktphasen. Zunächst normiert man diese Meßwerte auf den Umsatz von 1 Mol PAK. Als weitere Information ist über die Summenformel der PAK-Ausgangsverbindung der theoretisch maximal benötigte molare CSB berechenbar (z.B. Naphthalin $C_{10}H_8 \Rightarrow CSB_{Naphthalin} = 384 \text{ g } O_2/\text{mol}$).

Man berechnet dann den in die Oxidationsprodukte eingebauten Sauerstoff $Sauerstoff_{eingebaut}$ allgemein nach:

$$Sauerstoff_{eingebaut} = CSB_{PAK} - \sum CSB_{Produkte}$$

$$Sauerstoff_{eingebaut} = CSB_{PAK} - CSB_{Wassereextrakt} - CSB_{Abgas} - CSB_{Acetonextrakt} - CSB_{Feststoff}$$

Von diesen ist bei den untersuchten PAK der CSB_{Abgas} gleich Null, da nur Kohlendioxid und Wasserdampf entweicht. Eventuell geringere Verluste an oxidierbaren und gasflüchtigen Produkten können im Rahmen des C-Bilanzfehlers ausgeschlossen werden. Auch der $CSB_{Feststoff}$ ist null, da Untersuchungen gezeigt haben, daß nach Extraktion mit Aceton keine größeren Produktmengen im Feststoff verbleiben. Die Gleichung vereinfacht sich damit zu:

$$Sauerstoff_{eingebaut} = CSB_{PAK} - CSB_{Wassereextrakt} - CSB_{Acetonextrakt}$$

Im Falle des Naphthalins und des Pyrens wurde zudem auch der $CSB_{Acetonextrakt}$ gleich null gesetzt, da bei diesen PAK im Acetonextrakt keine Produkte detektiert werden konnten. Nur im Falle des Anthracens wurde die quantitative bestimmte Menge an Anthrachinon in den zu dessen Oxidation benötigten Sauerstoffbedarf umgerechnet und berücksichtigt.

Hat man so $Sauerstoff_{\text{eingebaut}}$ berechnet, ermittelt man den Wirkungsgrad des ozongebundenen Sauerstoffes in die Produkte nach:

$$\text{Wirkungsgrad}_{(\text{Ozon} - \text{Sauerstoffeinbau})} = \frac{Sauerstoff_{\text{eingebaut}}}{\text{Ozonverbrauch}}$$

Zur Bestimmung der Anzahl der Sauerstoffatome, die von einem Mol Ozon in den Oxidationsprodukten wiedergefunden werden, gilt:

$$\frac{\text{Anzahl der eingebauten Sauerstoffatome}}{\text{Ozonmolekül}} = 3 \cdot \text{Wirkungsgrad}_{(\text{Ozon} - \text{Sauerstoffeinbau})}$$

Diese beschriebene Bilanzierungsmethode über den CSB der einzelnen Produktphasen läßt dabei unberücksichtigt, daß eventuell der für den Ozoneintrag als Trägergas verwendete Reinstsauerstoff ebenfalls an der Oxidation von Primäroxidationsprodukten wie z.B. den Carbonylen beteiligt sein könnte. Sollte dieser unerwarteterweise in größerem Maße stattfinden, so wird die Rechnung einen überhöhten Wirkungsgrad für den Einbau von ozongebundenem Sauerstoff in die Produkte ergeben.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse für die 3 untersuchten PAK dargestellt. Vergleicht man die Angaben für die eingebauten Ozonsauerstoffatome je umgesetztem Molekül Ozon (Naphthalin 2,71; Anthracen $1,88 \pm 0,3$; Pyren 1,38), so sieht man, daß mit steigender Ringzahl der PAK immer weniger Sauerstoff vom umgesetzten Ozon in den Produkten wiedergefunden wird. Dies bedeutet, daß der Anteil des Criegee-Mechanismus am gesamten Reaktionsgeschehen immer geringer wird und Folgeoxidation der gebildeten Primärprodukte nach anderen Reaktionsmechanismen ablaufen, wobei der größte Anteil des "reaktionsfähigen" ozongebundenen Sauerstoffes zu Molekular-Sauerstoff zerfällt.

Tabelle 10. Ozon-Sauerstoffbilanz der untersuchten PAK ohne pH-Steuerung bei Ausschluß des homogenen oder heterogenen Ozonzerfalles

	PAK-Umsatz in %	CSB _{Wasser} in g/mol abgebautes PAK	CSB _{Aceton} in g/mol abgebautes PAK	Ozon- verbrauch in g/mol abgebautes PAK	Einbau O ₃ -Sauer- stoff in %	$\frac{\text{Eingebaute O - Atome}}{\text{O}_3\text{-Molekül}}$
Naphthalin	69,3	171	0	236	90,3	2,71
Anthracen	13,4	253	61	375	57,1	1,71
"	27,0	213	16	396	75,4	2,26
"	40,8	250	42	388	60,8	1,82
"	71,3	142	64	616	52,3	1,57
"	73,8	148	59	517	62,2	1,87
"	77,3	116	61	590	59,6	1,79
"	86,6	83	66	537	70,5	2,12
Pyren	45,1	198	0	856,9	46,0	1,38

3.5 Einfluß von Reaktionsparametern

Im vorangegangenen Kapitel konnte bei unvollständigen PAK-Umsätzen für Naphthalin, Anthracen und Pyren gezeigt werden, daß bei deren Oxidation mit ozonhaltigem Gas neben größeren Mengen an Kohlendioxid hauptsächlich wasserlösliche Abbauprodukte entstehen, die als aliphatische und aromatische Carbonsäuren sowie Carbonylverbindungen charakterisiert werden konnten. Besonders die festgestellten größeren Mengen an wasserlöslichen Carbonylverbindungen (bis zu 50 % des Ausgangskohlenstoffgehaltes im Falle des Naphthalins) sowie das wasserunlösliche Anthrachinon im Falle des Anthracens sind unerwünschte Reaktionsprodukte, da diese über ihre Toxizität das Grundwasser gefährden können.

Die bisher durchgeführten Versuche ermöglichen jedoch keine Aussage über die Stabilität dieser Verbindungen bezüglich einer Weiterreaktion mit Ozon. Auch wurde der Einfluß des pH-Wertes im Wasserfilm auf die Produktbildung bisher nicht untersucht. Für die diesbezügliche Untersuchung wurde Anthracen als Modellsubstanz ausgewählt, da für dieses die größte Anzahl an Oxidationsprodukte identifiziert werden konnten. Darüber hinaus entsteht bei der Ozonisierung des Anthracens im Vergleich zu den anderen untersuchten PAK mit Anthrachinon ein schlecht wasserlösliches Produkt in größeren Mengen.

3.5.1 Einfluß der Ozonungsdauer

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Produktspektrums von der Ozonungsdauer wurden jeweils 150 g Quarzsand mit je 380 mg Anthracen dotiert und zwischen 0 und 66 h bei einer Ozondosis von 20,4 mg/l Ozon und einem Gasstrom von 20 l/h (Kontaktzeit 7s) in der in Abbildung 8 auf Seite 26 dargestellten Apparatur behandelt. Die Gutfeuchte der Quarzsandproben betrug in allen Fällen 6,5-Gew. %.

Unter diesen Bedingungen erfolgte der Ozondurchbruch bei allen Experimenten der Versuchsreihe spätestens nach 1 Minute. Der anfängliche Ozonumsatz betrug zu diesem Zeitpunkt max. 15 % und sank innerhalb von 60 h auf 1 % zurück.

Die während der Experimente jeweils kontinuierlich durchgeführte Kohlendioxidmessungen im Abgas zeigten, daß Kohlendioxid sofort mit dem Start der Ozonung entsteht und seine Emission über einen Zeitraum von 5 h mit ca. 16 mg Kohlendioxid/h (= 4,3 mg C/h) weitgehend konstant bleibt.

Erst nach etwa 60 Stunden sinkt die Kohlendioxidemission unter die Nachweisgrenze des verwendeten Meßgerätes von 2 mg/h ab. Nach Ende der Ozonbehandlung erfolgte dann die Extraktion und die quantitative Bestimmung der Produkte sowie des Restanthracens gemäß Anhang, Kapitel 9.

Abbildung 13 zeigt den Verlauf des spezifischen Ozonverbrauches (in mmol O_3 / mmol umgesetztem Anthracen) als Funktion des Anthracenumsatzes mit gleichzeitiger Angabe, was mit dem Kohlenstoff des umgesetzten Anthracens passiert.

Die in Form von Säulendiagrammen dargestellten C-Bilanzen für einzelne PAK-Umsätze zeigen, daß der C-Bilanz-Fehlbetrag nur gering ist und mit den unvermeidlichen analytischen Meßungenauigkeiten erklärt werden kann. Es ist deshalb davon auszugehen, daß für alle Umsatzgrade alle mengenmäßig relevanten Produkte mit den verwendeten Untersuchungsmethoden erfaßt werden konnten. Polymerisationserscheinungen während der Reaktion, wie sie z.B. bei der Ozonolyse von Phenolen beobachtet wurden und die zu wasserunlöslichen Produkten führten [48][49], spielen damit im Falle des Anthracens keine Rolle.

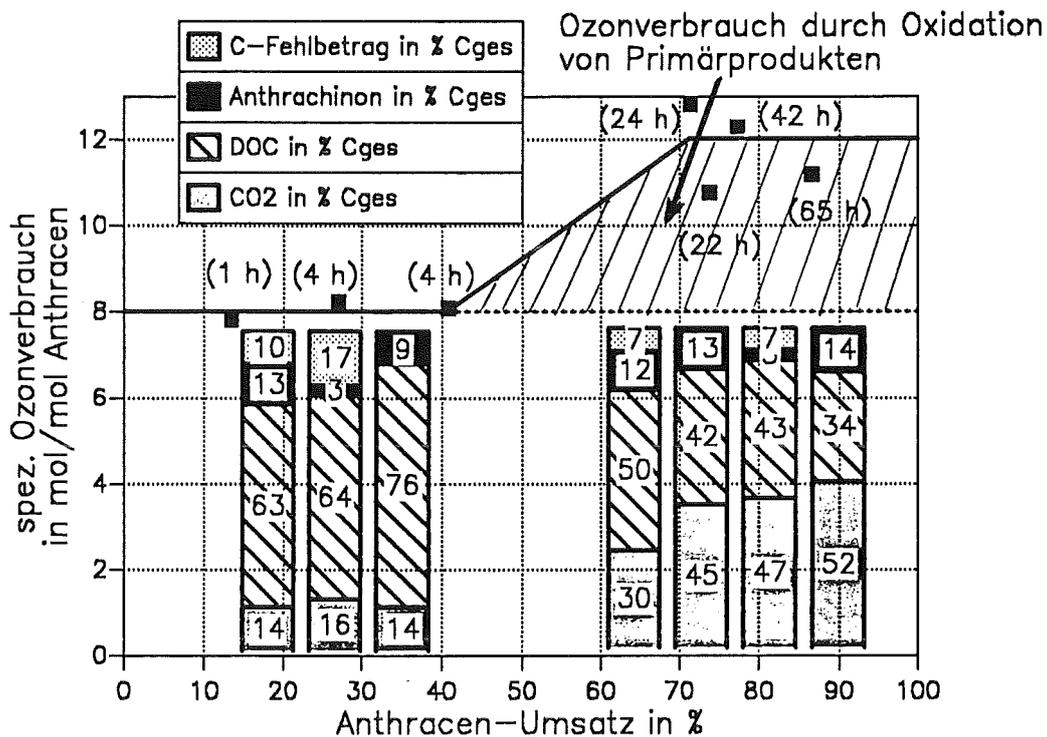


Abbildung 13. Kohlenstoffbilanz des Anthracens als Funktion des PAK-Abbaues: 150 g Quarzsand, Wassergehalt 6,5 Gew.-%, 380 mg Anthraceneinwaage

Säulendiagramm = Darstellung des Kohlenstoffverbleibs des umgesetzten Anthracens

Betrachtet man nun den experimentell gemessenen Ozonverbrauch als Funktion der zum jeweiligen Zeitpunkt bereits umgesetzten Anthracenmenge, so erkennt man, daß der spezifische Ozonverbrauch bis etwa 40 % PAK-Umsatz zunächst konstant ca. $8 \pm 0,2$ mmol Ozon/mmol Anthracen beträgt.

Während dieser ersten Phase der Oxidation des Aromaten werden zunächst 14 % des umgesetzten Kohlenstoffes unmittelbar zu Kohlendioxid oxidiert. Dies entspricht 2 C-Atomen des Anthracen-Kohlenstoffgerüsts. Weitere 13 % des umgesetzten Kohlenstoffes reagiert zu wasserun-

löslichen Anthrachinon. Dies entspricht in etwa einem siebtel der jeweils umgesetzten Anthracenmenge. Diese Produktmenge wurde in Kapitel 3.4.2 mit einem statisch erfolgenden Angriff des Ozonmoleküles am Anthracenmolekül erklärt, wobei bei einem Erstangriff des Ozons an der Position 9 bzw. der strukturidentischen Position 10 nach Spaltung des entstehenden Ozonides Anthrachinon gebildet wird.

Die restliche Kohlenstoffmenge von ca. 70 % des umgesetzten Kohlenstoffes findet sich zunächst in wasserlöslichen Verbindungen, wovon etwa 12 - 15 % als Ameisensäure vorliegen. Damit entspricht dieser Gesamtbefund dem in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Reaktionsverlauf.

Mit steigenden PAK-Umsätzen beginnt dann der spezifische Ozonverbrauch anzusteigen. Ab etwa 70 % PAK-Umsatz beträgt schließlich der spezifische Ozonverbrauch ca. 12 ± 1 mmol/mmol Anthracen. Betrachtet man die C-Bilanzen, so findet man, daß der erhöhte Ozonverbrauch nicht durch die Oxidation von entstandendem Anthrachinon erklärt werden kann. Auch bei hohen Anthracenumsätzen und langen Reaktionszeiten ist dessen Anteil an der Produktzusammensetzung mit 14 % des umgesetzten Kohlenstoffes unverändert. Dieser Befund steht im Einklang mit Einzelstoff-Abbauversuchen von Anthrachinon p.a. auf Quarzsand, die unter identischen Versuchsbedingungen eine Oxidationsgeschwindigkeit von etwa 0,3 mg/h (Ausgangskonzentration 59 mg) unter Bildung geringer Mengen an Phthalsäure ergaben. Damit ist gebildetes Anthrachinon gegen einen weiteren Ozonangriff im Sauren ziemlich inert.

Hingegen findet man, daß die Mineralisierungsquote stark ansteigt. Bei 87 % PAK-Umsatz ist so z.B. bereits die Hälfte des Kohlenstoffgerüsts des umgesetzten Anthracens zu Kohlendioxid oxidiert. Die Mineralisierungsrate ist damit um den Faktor 4 größer gegenüber der CO_2 -Emission bei PAK-Umsatz unter 40 %. Diese Zunahme der Kohlendioxidbildung geht einher mit einer Verringerung des gemessenen DOC-Wertes der wäßrigen Extrakte in gleicher Größenordnung, d.h. die Zunahme des Ozonverbrauches ist mit der zu diesem Zeitpunkt merklich ablaufenden Totaloxidation eines oder mehrerer primärer Oxidationsprodukte zu erklären, die sich zuvor auf dem Quarzsand bzw. dessen Wasserfilm angereichert haben.

Bestimmt man nun quantitativ die Produktzusammensetzung des wäßrigen Extraktes als Funktion des PAK-Umsatzes und damit der Ozonungsdauer, so sollte man diejenigen primären Oxidationsprodukte identifizieren können, die sich zunächst anreichern und ab 70 % Anthracenumsatz unter weiterem Ozonverbrauch und unter Abspaltung großer Mengen an Kohlendioxid weiterreagieren.

Abbildung 14 zeigt die ermittelten Produktzusammensetzungen der wäßrigen Extrakte in Form von Säulendiagrammen zum Zeitpunkt eines bestimmten Umsatzgrades von Anthracen. Je höher eine Säule ist, desto größer ist der Anteil der wasserextrahierbaren Stoffe am gesamten Produktspektrum. Zur Erleichterung der Vergleichbarkeit sind diese Säulen zueinander maßstäblich aufgetragen. Die Zahlenangaben innerhalb der Säulendiagramme geben den experimentell ermittelten Mengenanteil des einzelnen Produktes, bezogen auf den gesamten umgesetzten Anthracenkohlenstoff an. Je größer eine solche Zahl im Verlauf der Reaktionsumsatzes wird, umso mehr reichert sich das betreffende Produkte im Reaktor an.

Bei den 3 summarisch angegebenen und nicht identifizierten Carbonylverbindungen, bei denen es sich dem UV-Spektrum und der Retentionszeit nach um Carbonyl-Carboxyl-Benzolderivate handelt, wurde mangels Standards zur Auswertung die Peakflächen so interpretiert, als würde es sich bei diesen um Peakflächenäquivalente der Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure handeln. (An-

merkung: Diese vereinfachende summarische Angabe ist deswegen erlaubt, da sich das jeweilige Peakflächenverhältnis dieser 3 Substanzen zueinander bei den Untersuchungen immer ähnlich mit >2:1:1 verhalten hat). Die so erhaltenen Konzentrationen in mg Substanz wurden anschließend willkürlich, da die Summenformel unbekannt ist, durch 2 geteilt, um eine Angabe in mg Kohlenstoff zu erhalten. Diese halbquantitative Bestimmungsmethode erhebt nicht den Anspruch, den richtigen Kohlenstoffanteil des DOC für diese toxikologisch besonders interessanten Carbonyle richtig anzugeben, als vielmehr den Konzentrationsverlauf dieser Verbindungen richtig wiederzugeben.

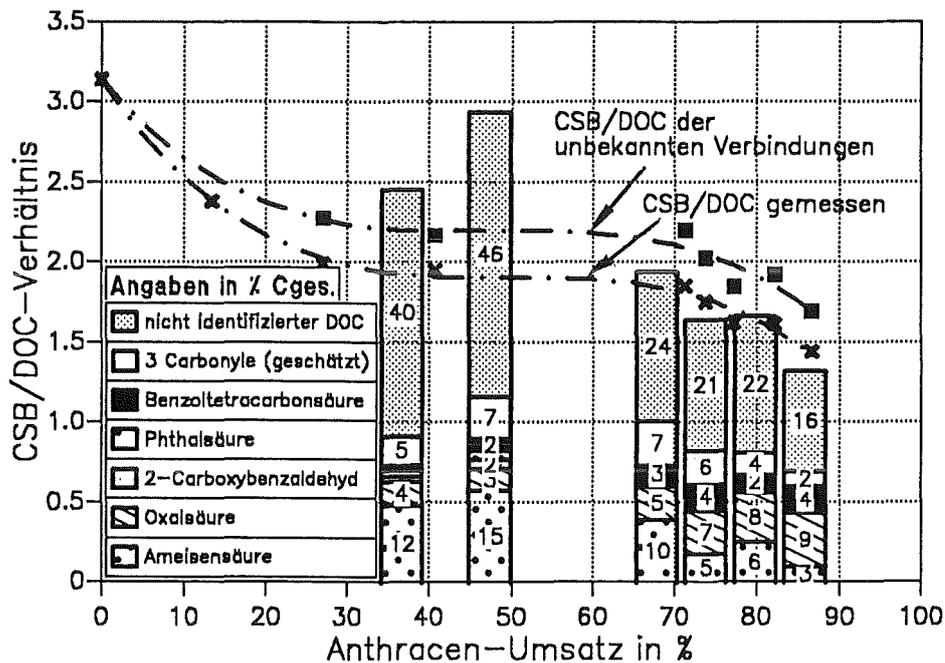


Abbildung 14. CSB/DOC-Verhältnis des wäßrigen Extraktes als Funktion des Anthracenumsatzes: Säulendiagramm = Einzelstoffzusammensetzung des DOC in % C bezogen auf die Gesamtmenge an umgesetzt Anthracenkohlenstoff zum Zeitpunkt eines bestimmten Anthracenumsatzes

Vergleicht man die so erhaltenen und in Abbildung 14 dargestellten einzelnen Säulendiagramme für Anthracenumsätze bis 40 % mit denen für Anthracenumsätze > 70 %, so erkennt man, daß der von 8 auf 12 mol/mol angestiegene spez. Ozonverbrauch und der damit verbundene Anstieg der Kohlendioxidbildung vor allem mit dem Abbau des nicht identifizierten DOC-Anteils sowie der Ameisensäure verbunden ist. Diese Veränderung im Reaktionsablauf ist mit der festgestellten, starken Abnahme der Anthracenumsetzungsgeschwindigkeit begründbar (Reaktionszeiten sind in Abbildung 13 auf Seite 44 in Klammern am jeweiligen Meßpunkt angegeben), während wahrscheinlich die wasserlöslichen Produkte unverändert schnell weiter oxidiert werden.

Hierbei sei angemerkt, daß der Abbau des Anthracens unter diesen besonderen Versuchsbedingungen mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich der Anthracen-

konzentration beschreibbar ist. Im geringeren Maße werden außerdem auch die entstehenden Carbonyle (3 geschätzte Tetra-Carbonyl-Carboxyl-Benzolderivaten und 2-Carboxybenzaldehyd) sowie Phthalsäure weiter oxidiert.

Nur zwei Produkte reichern sich im Verlauf der Umsetzung immer stärker an; die gegen weiteren Ozonangriff sehr inerte Oxalsäure (Faktor 2) und die wahrscheinlich aus Folgeoxidationen der postulierten Tetra-Carbonyl-Carboxyl-Benzolderivaten entstehende Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure (Faktor 4).

Da davon auszugehen ist, daß bei längerer Behandlungsdauer, weiterem Anthracenumsatz und unter weiterem Ozonverbrauch diese Tendenz sich fortsetzen wird, ist abzuschätzen, daß nach vollständigem Anthracenumsatz neben einer Menge von ca. 14 % $C_{\Delta PAK}$ in Form von Anthrachinon weitere 5 % $C_{\Delta PAK}$ in Form von Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure und ca. 10 % $C_{\Delta PAK}$ in Form von Oxalsäure im Boden zurückbleiben werden. Oxalsäure und Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure sind gut biologisch abbaubar. Eine Grundwassergefährdung kann damit bei vollständigem Anthracenumsatz nur durch die bei der Oxidation von Anthracen entstehenden Mengen an Anthrachinon gegeben sein.

3.5.2 Einfluß des pH-Wertes

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Frage nach der Abhängigkeit des Produktspektrums und der entstehenden Produktmengen vom herrschenden pH-Wert während der Ozonbehandlung. Untersucht wird diese Frage an Hand der Modellsubstanz Anthracen, da bei dieser besonders interessant ist, in wieweit die Bildung des Anthrachinon pH-abhängig ist und ob es möglich ist, dessen Bildung zu verringern oder gar zu vermeiden.

Allgemein kann man zunächst davon ausgehen, daß der pH-Wert vor Beginn der Ozonbehandlung im wesentlichen durch den Eigen-pH-Wert des Feststoffträgers bestimmt wird. Mit Beginn der Ozonung entstehen durch Oxidation org. Schadstoffe bzw. anderen organischen Feststoffinhaltsstoffe u.a. große Mengen an org. Säuren. Der resultierende "Reaktions-pH-Wert" wird demnach während des Reaktionsgeschehens neben dem ursprünglichen "Feststoff-pH-Wert" auch durch die Pufferkapazität des Feststoffträgers und dessen Gehalt an organischem Ausgangsmaterial beeinflusst.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurde deshalb diese Ausgangssituation vereinfacht durch Vorlegen unterschiedlicher Mengen an Phosphatpuffer (4,47 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ + 1,69 g KH_2PO_4 gelöst in 200 ml dest. Wasser; pH = 6,2), NaOH bzw. Phosphorsäure. Bei der Ozonung veränderte sich der pH-Wert durch die bei der Ozonung entstehenden org. Säuren. In den nachfolgenden Abbildungen ist der Mittelwert aus Start- und End-pH-Wert deshalb als Untersuchungs-pH-Wert aufgetragen worden. Die Abweichung dieses Mittelwertes vom Anfangs-pH-Wert betrug jedoch max. eine pH-Einheit.

In Abbildung 15 ist die Produktverteilung des Anthracens nach ihren Produktgruppen (Anthrachinon, wasserlöslich, CO_2) in % umgesetzten Anthracenkohlenstoffes als Funktion des mittleren Reaktions-pH-Wertes aufgetragen. Man sieht, daß die Bildung von Anthrachinon als nicht wasserlöslichem Produkt mengenmäßig durchschnittlich ca. 15 % des umgesetzten Anthracenkohlenstoffes ausmacht und dieser Produktanteil vom herrschenden Reaktions-pH-Wert auf dem ver-

wendeten Feststoffträger nicht beeinflusst wird. Dieser Befund zeigt, daß die unerwünschte Bildung von Anthrachinon bei der Ozonbehandlung von Anthracen in Böden durch Steuerung des Reaktions-pH-Wertes nicht beeinflusst werden kann.

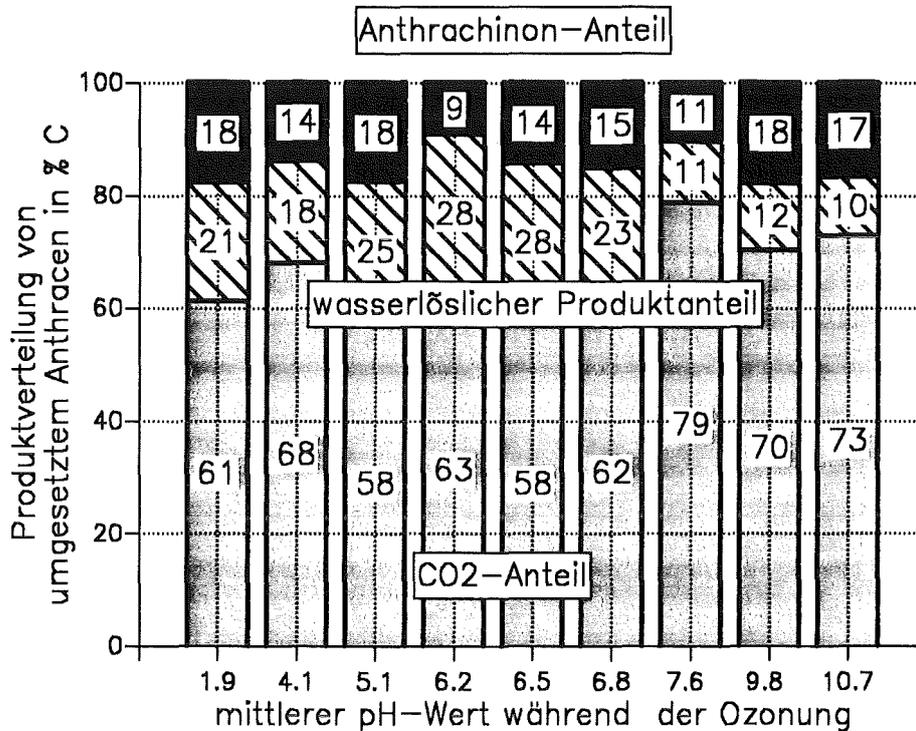


Abbildung 15. pH-Abhängigkeit des Produktspektrum von Anthracen bei Anthracenumsätzen zwischen 73 - 91 %: Einwaage 280 mg Anthracen auf 100 g Quarzsand, Ozonungsdauer 22 h, Feuchtigkeitsgehalt 6,5 Gew.-% (0 - 35 % NaOH, 0 - 20 % H_3PO_4 , 0 - 100 % Puffer)

Anders sieht dies bei den beiden anderen Produktgruppen aus. Im sauren pH-Bereich liegt am Ende der Reaktion die Mineralisierung bei ca. 60 % $C_{\Delta PAK}$, der wasserlösliche Produktanteil beträgt 24 % $C_{\Delta PAK}$. Im alkalischen pH-Bereich findet man eine wesentlich höhere Mineralisierungsquote von 75 % $C_{\Delta PAK}$ unter Verminderung des wasserlöslichen Produktanteiles. Diese Steigerung der Mineralisation bei gleichen Versuchsbedingungen sollte mehr Ozon benötigen, da davon auszugehen ist, daß diese zusätzliche Mineralisierung zumindest teilweise auf den nur im Alkalischen (über Bildung von Hydroxylradikalen) ablaufenden radikalischen Mechanismus erfolgt. Tatsächlich findet man einen Anstieg des spezifischen Ozonverbrauches von ca. 11 ± 1 mol/mol im Sauren auf 15 ± 1 mol/mol unter alkalischen Bedingungen.

Betrachtet man die Stoffmengen der wasserlöslichen Produkte in Abhängigkeit vom pH-Wert, so sollten diejenigen identifizierbar sein, die im alkalischen einer verstärkten Mineralisation unterliegen. Betrachtet man in Abbildung 16 die Mengenverteilung der wasserlöslichen Produkte, die in Form von Säulendiagrammen als Funktion des pH-Wertes dargestellt sind, so sieht man deutliche Veränderungen. Zur Erleichterung der Vergleichbarkeit sind diese Säulen zueinander maßstäblich aufgetragen. Die Zahlenangaben innerhalb der Säulendiagramme geben den experimentell ermittelten Mengenanteil des einzelnen Produktes an, bezogen auf den gesamten umgesetzt-

ten Anthracenkohlenstoff. Bleibt eine Mengenangabe dieser Einzelprodukte trotz verschiedener pH-Werte annähernd konstant, so ist dessen Mineralisierungsgeschwindigkeit pH unabhängig und die Folgeoxidation des Produktes wird durch einen Radikalangriff von Hydroxylradikalen aus dem Ozonzerfall nicht beschleunigt.

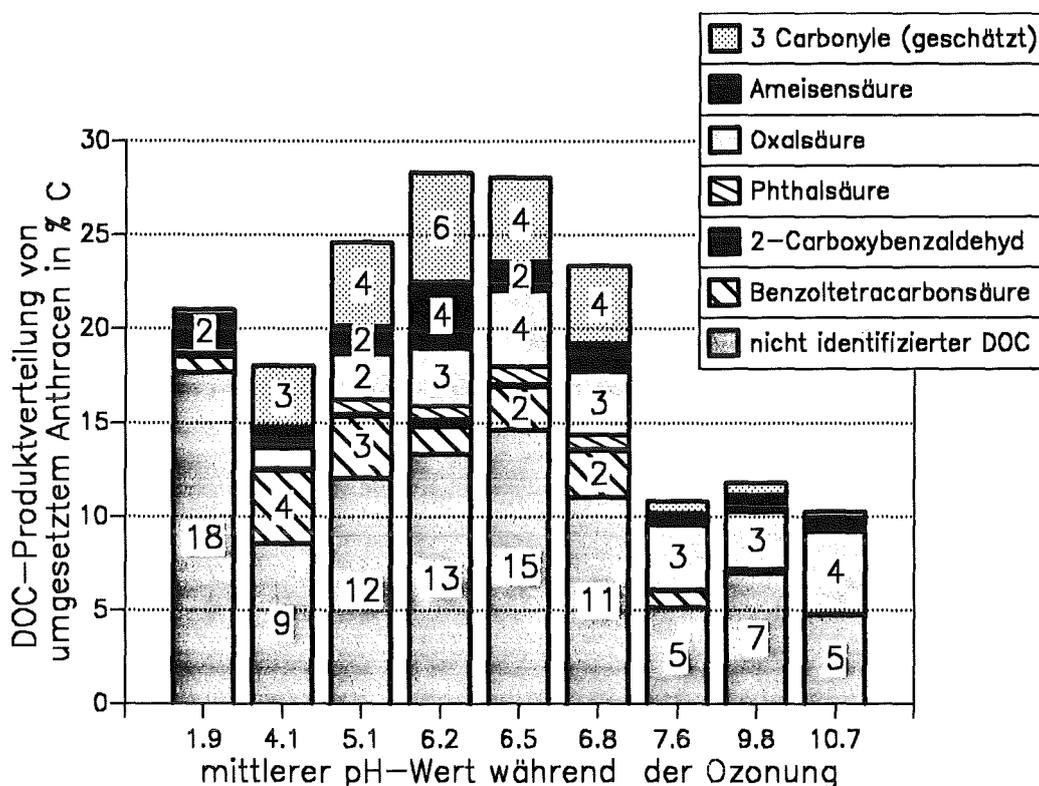


Abbildung 16. pH-Abhängigkeit des wasserlöslichen Produktspektrum von Anthracen bei Anthracenumsätzen zwischen 73 - 91 %: Einwaage 280 mg Anthracen auf 100 g Quarzsand, Ozonungsdauer 22 h, Feuchtigkeitsgehalt 6,5 Gew.-% (0 - 35 % NaOH, 0 - 20 % H_3PO_4 , 0 - 100 % Puffer)

In Abbildung 16 sieht man, daß diesen Sachverhalt nur das Produkt Oxalsäure zeigt, von der bekannt ist, daß sie gegen einen weiteren Ozonangriff sehr inert ist. Die Tetracarbonsäure, die sich bei den Versuchen ohne pH-Steuerung in Kapitel 3.5.1 (d.h. mittlerer pH-Wert = 5.5 ± 2) mit steigender Ozonungsdauer auch in den wäßrigen Extrakten angereichert hat, wird dagegen mit steigendem pH-Wert im Vergleich zum DOC-Abbau verstärkt abgebaut. Im alkalischen Milieu ist ihr Produktanteil dabei von 2 - 4 % C auf unter 0,1 % C gesunken (Faktor > 20). Ihr Abbau wird demzufolge durch Hydroxylradikale beschleunigt. Dieser Befund ist durch ihre Molekülstruktur verständlich, da die Benzoltetracarbonsäure infolge ihrer 4 elektronenziehenden funktionellen Gruppen nur eine geringe Elektronendichte im aromatischen Ring besitzt, so daß der im Sauren ausschließlich stattfindende elektrophile Angriff des Ozons nur in geringem Umfang stattfinden kann. Der im Alkalischen zusätzlich mögliche Radikalmechanismus hingegen ist unselektiv und bewirkt die festgestellte verstärkte Folgeoxidation.

Den gleichen Befund findet man erwartungsgemäß auch für die nur halbquantitativ bestimmten 3 Carbonyle, von denen wir in Kapitel 3.4.2 vermuteten, daß sie der Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure

vom Struktur Aufbau her ähneln und es sich um Tetra-Carbonyl-Carboxyl-Benzolderivate handelt. Damit unterstreicht dieser Befund indirekt diese Vermutung.

Auch die anderen identifizierten Verbindungen unterliegen im Alkalischen einem größeren Abbau als im Sauren. Dieser ist jedoch proportional zum Gesamt-DOC-Abbau (Faktor 2). Gut sieht man diesen Sachverhalt am Beispiel der Menge an nicht identifiziertem DOC. Trotz Zunahme des pH-Wertes und steigender Mineralisierung (bis auf eine Ausnahme bei kleinstem pH von 1,9) macht dieser Produktanteil immer etwa die Hälfte des verbleibenden, wasserlöslichen Kohlenstoffes aus.

3.6 Resümee

Die Untersuchungen haben für die untersuchten PAK Naphthalin, Anthracen und Pyren gezeigt, daß diese mit ozonhaltigem Gas auch auf einer Quarzsandoberfläche in Anwesenheit eines dünnen Wasserfilmes (Gutfeuchte 6,5 Gew.-%) reagieren und vollständig umgesetzt werden können.

Im Reaktionsverlauf beginnt der Abbau der PAK neben einer sofort einsetzenden Bildung von Kohlendioxid mit der Entstehung einer zunächst größeren Anzahl an hauptsächlich wasserlöslichen Abbauprodukten, die als aliphatische und aromatische Carbonsäuren sowie Carboxy-Carbonylverbindungen charakterisiert und teilweise zum ersten Male identifiziert werden konnten. Im Falle des Anthracens wird zudem das in Wasser schwerlösliche Anthrachinon mit einem Massenanteil von ca. 14 % umgesetztem C gebildet. Die gefundenen Produktspektren ähneln dabei den allerdings nur teilweise bekannten Produktspektren bei der Ozonisierung dieser PAK in homogenem, wässrigem Milieu.

Im weiteren Reaktionsgeschehen unterliegt die Gesamtheit dieser Primäroxidationsprodukte Folgereaktionen mit Ozon oder eventuell anderen, aus dem Ozonzerfall gebildeten Oxidationsmitteln. Diese Folgereaktionen der einzelnen Produkte unterscheiden sich in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten, so daß es im Reaktionsverlauf zu Anreicherungseffekten einzelner Produkte im Festbett kommen kann. Bei genügend langer Ozonbehandlung jedoch wird selbst im sauren pH-Bereich, der sich durch die bildenden org. Säuren bei Fehlen einer pH-Regelung von selbst auf etwa 3 - 4 einstellt, der größte Teil dieser Verbindungen vollständig mineralisiert. Die teilweise in großen Mengen zunächst entstehenden Carbonyle werden fast vollständig oxidiert. Am Beispiel des Anthracens wurde gezeigt, daß nur wenige Verbindungen wie Oxalsäure (ca. 4 % umgesetzter C), Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure (ca. 2-4 % umgesetzter C) und Anthrachinon (ca. 15 % umgesetzter C), die sich als inert gegen einen elektrophilen Angriff erweisen, im Feststoffträger verbleiben. Führt man die Ozonung im alkalischen Milieu aus, so erfolgt durch den zusätzlich stattfindenden Radikalmechanismus aus dem Ozonzerfall über Hydroxyionen auch ein Abbau der Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure. Die gebildeten Mengen an Oxalsäure und Anthrachinon lassen sich aber auch im alkalischen Milieu nicht verringern, da diese auch unter diesen Bedingungen weitgehend stabil sind.

Die für diese Vielfalt an ablaufenden Reaktionen benötigte spezifische Ozonverbrauchsleistung liegt für die untersuchten PAK im Bereich von 2,4 (Naphthalin) bis 4,2 g/g PAK(Pyren). Dabei sinkt der Wirkungsgrad des umgesetzten Ozons, berechnet als Sauerstoffeinbauleistung in die Produkte mit steigender Ringgröße von 2,7 (2 Ring-Aromat; Naphthalin) über 1,88 (3-Ring-Aromat; Anthracen)

auf 1,4 (4 Ring-Aromat; Pyren) Sauerstoff-Atome je Molekül Ozonverbrauch ab infolge der steigenden Anzahl an möglichen Oxidationsschritten, die nicht dem Criegee-Mechanismus folgen.

Die Mineralisation beträgt bereits im sauren pH-Bereich in allen Fällen mehr als 30 % des umgesetzten PAK-Kohlenstoffgerüsts. Für den genauer untersuchten Fall des Anthracens sind bei vollständigem Umsatz so z.B. 60 % des C-Gerüsts zu Kohlendioxid oxidiert worden. Arbeitet man bei der Ozonbehandlung unter Steigerung des Ozonverbrauches im alkalischen Medium, so läßt sich die Mineralisation erhöhen. Im Fall des Anthracens betrug der maximale Anstieg der Mineralisationsrate ca. 10 % auf eine Gesamtmineralisation von etwa 70 % des Gerüstkohlenstoffes. Der dazu notwendige Anstieg im Ozonverbrauch betrug etwa 36 %.

Abschließend läßt sich zu Frage 2 der Aufgabenstellung sagen, daß eine Elimination der ausgewählten und gaswerktypischen PAK-Modellsubstanzen Naphthalin, Anthracen und Pyren nachgewiesen werden konnte. Man kann zudem davon ausgehen, daß infolge struktureller Gleichheit auch die anderen, sonst noch in Gaswerkböden anzutreffenden PAK einem solchen Abbau auf Feststoffoberflächen bei einem Ozonverbrauch von geschätzt max. ca. 5 g Ozon/g PAK unterliegen. Dabei werden neben großen Mengen an Kohlendioxid hauptsächlich gut wasserlösliche Verbindungen mit meist hohem Oxidationsgrad entstehen, die wie im Falle der Modellsubstanzen biologisch gut abbaubar sein sollten. Jedoch wurde auch gefunden, daß bei bestimmten PAK (wie im Falle des Anthracens) mit der Bildung von wasserunlöslichen Endprodukten zu rechnen ist, die größtenteils im Boden verbleiben werden und deren Verhalten, biologische Stabilität und Toxizität im Boden bisher ungeklärt sind. Besonders dieser letzte Befund könnte die Tauglichkeit des Verfahrens zur Oxidation von PAK in Böden einschränken, wenn sich herausstellen sollte, daß durch die Ozonbehandlung zwar PAK abgebaut, gleichzeitig aber neue, biologisch schwer abbaubare und eventuell toxisch wirkende Endprodukte entstehen, die eine größere Wasserlöslichkeit als die Ausgangsverbindungen besitzen.

4. Ozonung nicht kontaminierter, natürlicher Böden

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Reaktionen des Ozons mit diversen Modell-PAK auf Quarzsand untersucht. Will man nun diese Resultate auf den Realfall der Bodensanierung mit dem Ziel der Bestimmung des Gesamtverbrauches an Ozon übertragen, so muß man neben dem katalytischen Ozonzerfall (Kapitel 2.4) berücksichtigen, daß Ozon zusätzlich mit den im Boden enthaltenen, natürlichen organischen Bodeneinhaltsstoffen chemisch reagieren wird.

Aus dieser zusätzlichen und eigentlich unerwünschten chemischen Reaktion des Ozons mit den nur teilweise bekannten organischen Bodenbestandteilen ergeben sich Fragen, von denen folgende untersucht werden:

- Wieviel Ozon wird benötigt zur Oxidation eines Gramms organisch gebundenen Kohlenstoffs, der im Boden zum großen Teil in Form von Huminstoffen gebunden vorliegt ?
- Welchen Einfluß hat Wasser auf die Oxidationsreaktion ?
- Wie verändern sich die Bodeneigenschaften durch die Ozonbehandlung ?

Nicht eingehender untersucht wird die Frage nach den entstehenden Produkten sowie deren Gefährdungspotential für das Grundwasser, da dies Thema einer anderen im Arbeitskreis durchgeführten Promotion ist.

4.1 Einführung

In Deutschland enthalten Naturböden in der obersten Bodenschicht je nach geographischer Herkunft und Entstehungsgeschichte bis zu 30 Gew.-% organisch gebundenen Kohlenstoffes, der mit der Tiefe hin abnimmt. Diese natürliche, organische Substanz besteht überwiegend aus Huminstoffen und bestimmt im wesentlichen die Qualität des Bodens bezüglich Wasserbindung und -speicherung sowie der Gefügebindung.

Die Huminstoffe entstehen beim natürlichen Prozeß der Humifizierung, bei der abgestorbenes organisches Material (Pflanzen, höhere Tiere) meist unter aeroben Bedingungen durch die Bodenfauna und -flora (Pilze und Bakterien) teilweise bis zu Kohlendioxid abgebaut, aber auch zu komplexen, hochmolekularen Substanzen um- und aufgebaut wird. Dabei findet man, daß die Mikroorganismen zur Energiegewinnung zunächst die leicht verwertbaren C-Quellen wie etwa Fette, Proteine und Cellulose rasch verwerten, während andere Bestandteile wie Lignin oder Phenolgruppen-enthaltende Substanzen (z.B. Tannine) bzw. deren Folgeprodukte infolge einer gewissen Toxizität nur langsam abgebaut werden.

Im Laufe der Vielzahl an Reaktionsschritten während der Humifizierung sinkt durch ständige Veratmung von Kohlenstoff als Energielieferant der Mikroorganismen das Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis im Boden. Dieses ist zu Anfang meist > 100 , bei ca. 10 ist der Humifizierungsprozeß nahezu beendet. Zu diesem Zeitpunkt sind ca. 95 % des Gesamtstickstoffes organisch gebunden und nur langsam durch Pflanzen und Mikroorganismen verfügbar. Man erkennt an dieser Größenordnung die Wichtigkeit des stickstoffhaltigen Huminstoffanteils für die Fruchtbarkeit des Bodens [57].

Da die Geschwindigkeit und das Ausmaß des Humifizierungsprozesses stark von den Bodenbedingungen (Art der Biomasse, Wassergehalt, Temperatur, Sauerstoffgehalt, Nährstoffgehalt...) abhängt, variiert die chemische Zusammensetzung der Huminstoffe stark nach Herkunftsort und -tiefe. Da eine Strukturaufklärung aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften zudem sehr schwierig ist, sind bisher allgemeingültig nur einzelne Teilstücke der Huminstoffstruktur nach deren chemischen Spaltung bekannt. Nach diesen Untersuchungen enthalten Huminstoffe neben größeren Strukturresten von Lignin, Polysacchariden und Proteinen vor allem OH-haltige aromatische (Poly-)Carbonsäuren, Chinone, Zuckerbruchstücke, O- und N-haltige Heterocyklen sowie verschiedene Aminosäuren. Diese Moleküleinheiten sind durch verschiedene Brücken (-O-, -NH-, -N=, -CH₂-, -C=O-, -S-, längere Kohlenwasserstoff-Ketten) miteinander verknüpft. ¹³C-Festkörper-NMR-Untersuchungen an unveränderten Waldbodenproben zeigten, daß dabei mengenmäßig der Aromatenanteil bis zu 25 % betragen kann [58].

Eine Einteilung der Huminstoffe in Huminstoff-Fractionen nach strukturellen Gesichtspunkten ist wegen dieser geschilderten heterogenen Zusammensetzung nicht durchführbar. Man bedient sich deshalb in der Bodenkunde immer noch der in Tabelle 11 dargestellten sehr alten Methode nach SPRENGEL (1826), BERZELIUS (1833) und HOPPE-SEYLER (1889), die Huminstoffe weiter zu unterteilen nach ihrer Löslichkeit in Alkali, Säure und Alkohol, wobei jede dieser Fractionen einen Eigennamen wie z.B. Fulvinsäuren, Huminsäuren u.s.w. trägt.

Tabelle 11. Einteilung der Huminstoffe nach der Löslichkeit

Huminstoff-Fraktion	Alkali	Säure	Alkohol
Fulvinsäure	Löslich	Löslich	-
Hymatomelansäuren	Löslich	Unlöslich	Löslich
Huminsäuren	Löslich	Unlöslich	Unlöslich
Humine	Unlöslich	Unlöslich	Unlöslich

Einige Anteile der Fulvinsäure- und Huminsäurefraktion sind wasserlöslich, wodurch sie in Oberflächengewässern anzutreffen sind und in erheblichem Maße (30 - 80 %) zum DOC beitragen. Da im Rahmen der Trinkwassererzeugung aus diesen Ressourcen verstärkt Ozon als Oxidations- und Desinfektionsmittel eingesetzt wird, häufen sich in letzter Zeit die Untersuchungen über die oxidative Umsetzung dieser Huminstoff-Fractionen mit Ozon.

So zeigten Arbeiten von Gad [53], Reissaus [54] und Kurzmann [55], daß gelblich gefärbte, huminstoffhaltige Wässer sich mit Ozon entfärben lassen. Gilbert [56] zeigte, daß dieser Ozonungseffekt mit der Spaltung der hochmolekularen Anteile zu niedermolekularen Substanzen (MG < 1000) einhergeht.

Von der dabei entstehenden Vielzahl an niedermolekularen Produkten wurden bisher Benzoldicarbonsäuren, Benzoltricarbonsäuren, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure, Monohydroxybenzol-(poly-)carbonsäuren, (Poly-)Hydroxybenzol-(poly-)carbonsäuren, 1,2,3-Propantricarbonsäure, aliphatische Carbonsäuren (C₁₄, C₁₆, C₁₈) [50], Glyoxalsäure [51], Oxalsäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Formaldehyd, Methylglyoxalsäure und Acetaldehyd [52] identifiziert.

Weitere Reaktionsangaben wie z.B. Ozonverbräuche konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

4.2 Experimentelles

4.2.1 Verwendete Bodenproben

Will man die Frage nach dem spezifischen Ozonverbrauch je Gramm Huminstoff anhand natürlicher Bodenproben beantworten, so sollten wegen den zu erwarteten großen Unterschieden in der Huminstoffzusammensetzung und in der Bodenstruktur möglichst viele unterschiedliche Bodenarten untersucht werden, um später Reaktionstendenzen von Einzeleffekten trennen zu können.

Seit längerer Zeit bietet die Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer (LUFA) drei verschiedene Bodenarten der obersten Bodenzone aus verschiedenen Orten Deutschlands für die chemische Industrie zu Forschungszwecken an, um mit diesen eine einheitliche und vergleichbare Prüfung der Abbaubarkeit bzw. des Transportverhaltens von Pestiziden in natürlichen Boden durchzuführen. Zur Aufrechterhaltung dieses Standards infolge Erreichung maximaler Homogenität und Reproduzierbarkeit des Naturmaterials baut die LUFA am gleichbleibenden Orten jeweils größere Mengen des jeweiligen Bodenmaterials ab, unterzieht dieses Material einer gleichartigen Probebehandlung wie Homogenisierung, Siebung, Lagerung und Verpackung und erstellt in regelmäßigen Abständen Bodenanalysen. Da die drei Böden sich zudem in ihren organischen Kohlenstoffgehalten stark voneinander unterscheiden, bot es sich bei gleichzeitiger Nutzung der genannten Servicevorteile an, diese als Untersuchungsböden zu verwenden.

Tabelle 12. Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der verwendeten Böden: weitere Angaben siehe Anhang, Kapitel 8.7, Tabelle 26 auf Seite 110

Bodenart	SP 2.1	SP 2.2	SP 2.3
organisch gebundener Kohlenstoff in g C/kg TM	7,0 ±0,7	22,9 ±3,7	13,4 ±1,4
Gesamt-Stickstoff in g N/kg TM	0,6 ±0,15	1,7±0,3	1,1 ±0,3

Von jedem dieser Böden wurden jeweils 40 kg beschafft und für die nachfolgend geschilderten Versuche nach einer Trocknung bei 105 °C ohne weitere Konditionierung verwendet. Die experimentell ermittelten charakteristischen Kenndaten der genannten 3 Böden, nachfolgend mit SP 2.1, SP 2.2 und SP 2.3 abgekürzt, sind im Anhang, Kapitel 8.7, Tabelle 26 auf Seite 110 aufgeführt.

4.2.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit der in Abbildung 8 auf Seite 26 dargestellten Anlage durchgeführt, die sich bereits bei den qualitativen und quantitativen Untersuchungen zum PAK-Abbau auf Quarzsand bewährt hatte. Die bereits in Kapitel 3.2.2 beschriebene Versuchsvorbereitung und -durchführung wurde beibehalten.

Die Einwaage an Bodenmaterial in den Reaktor betrug bei allen Versuch 150 g Trockenmasse, wobei der gewünschte Wassergehalt vorher durch Zugabe von destilliertem Wasser zum ofengetrockneten Material und anschließender Homogenisierung eingestellt wurde. Die Ozonbehandlung erfolgte einheitlich bei einer Temperatur des Bodenmaterials von 10 °C (= durchschnittliche Bodentemperatur in Deutschland). Da bei den Untersuchungen u.a. der Einfluß des Wassergehaltes auf die Reaktion untersucht werden sollte, mußte experimentell dafür gesorgt werden, daß dieser sich trotz Temperaturunterschieden von Ozongas (Raumtemperatur) und Boden möglichst wenig veränderte. Erreicht wurde dies experimentell durch vorherige Wasserdampfsättigung des ozonhaltigen Zugases in einer mit 300 ml Wasser gefüllten und auf 10 °C temperierten Waschflasche. Die Zunahme des Wassergehaltes im Boden konnte dadurch auf unter 3 g Wasser / 100 g Boden innerhalb von 90 Stunden begrenzt werden.

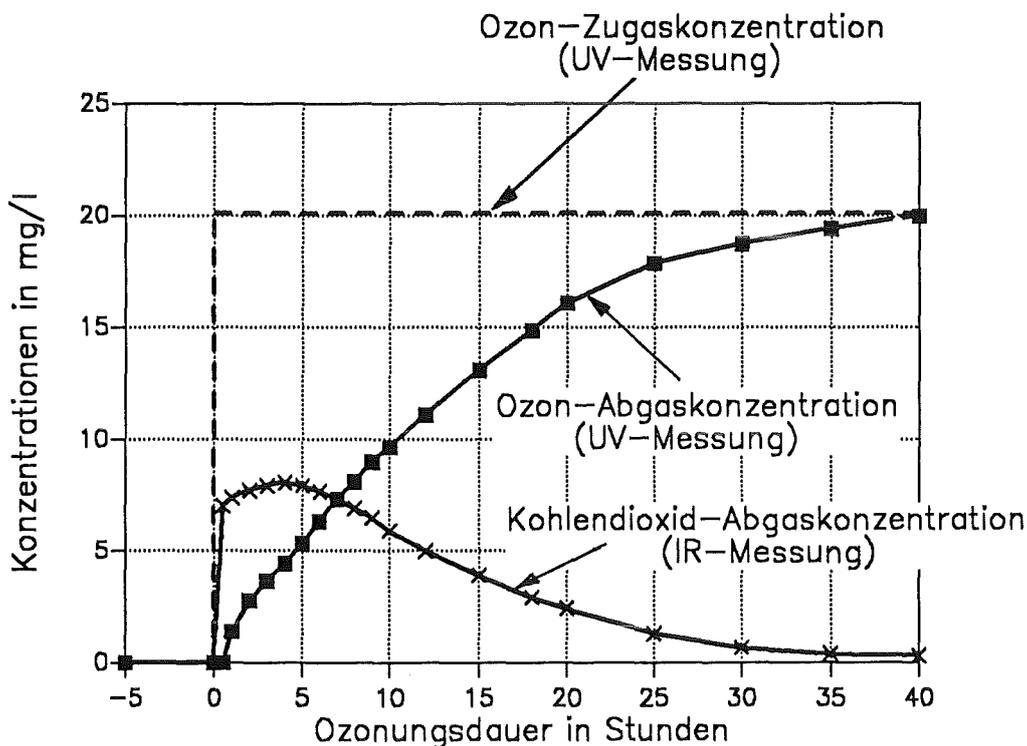


Abbildung 17. Konzentrationsverlauf von Ozon und Kohlendioxid bei der Ozonung eines Bodens: Bodenprobe: 150 g; Temperatur: 10 °C; Gasfluß 21 l/h; Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Wassergehalt 6 Gew.-%

Abbildung 17 zeigt den Verlauf des immer gleichartig und für alle verwendeten Böden beobachteten Reaktionsgeschehens während der Ozonung. Man erkennt, daß nach Start der Bodenozonung bei konstanter Ozoneingangskonzentration und vollständigem Ozonumsatz sofort stark steigende Mengen an Kohlendioxid entstehen, wobei die Kohlendioxidkonzentration nur solange besonders schnell ansteigt, bis der Ozondurchbruch (nach ca. 20 Minuten) erfolgt. Im weiteren Reaktionsverlauf von mehreren Stunden sinkt die Kohlendioxidkonzentration bei gleichzeitiger Verminderung des Ozonverbrauches langsam wieder ab. Letzteres ist in Abbildung 17 daran zu erkennen, daß die Konzentration des Ozons im Abgas immer näher an die des Ozon-Zugases heranrückt.

Diese Beobachtung des Reaktionsverlaufes unter den gewählten Bedingungen zeigt, daß die Reaktion der organischen Bodeneinhaltsstoffe mit Ozon zu Reaktionsbeginn innerhalb der ersten 20 Minuten so rasch verläuft, daß die Zufuhr an Ozon die Umsetzungsgeschwindigkeit regelt. Es bildet sich deshalb im gewählten Reaktortyp des Festbettes trotz einer relativ kleinen Füllhöhe von ca. 15 cm und eines Gasflusses von 20 l/h eine wandernde Reaktionsfront aus.

Da im weiteren Verlauf der Reaktion die Meßgrößen Ozonverbrauch und CO_2 -Bildung immer geringer wurden, erfolgte der Versuchsabbruch aus analytischen Gründen spätestens dann, wenn der Ozonverbrauch kleiner 10 mg/h und der Kohlendioxidaustrag weniger als 1 mg C/h betrug. Nach Abschluß der Ozonbehandlung wurde das Bodenmaterial für 4 Stunden bei 105 °C getrocknet. Eine anschließend durchgeführte Kaltextraktion von 100 g des Probenmaterials mit 250 ml Wasser in Extraktionsmittelportionen zu je 25 ml ($\text{Extraktionsgrad}_{\text{NH}_3} \geq 89 \%$)² diente dazu, aus dem so erhaltenen Extrakt den wasserextrahierbaren organischen Kohlenstoff (DOC), den wasserextrahierbaren Kjeldahl-Stickstoff (mit und ohne H_2SO_4 -Aufschluß), Nitrat, Ammoniak, den CSB sowie den pH-Wert zu bestimmen. Das verbleibende Probenmaterial von ca. 50 g wurde zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes sowie des Gesamtgehaltes an Kjeldahl-Stickstoff (nach Schwefelsäureaufschluß) im resultierenden Bodenkörper verwendet.

4.3 Auswirkung von Reaktionsparametern auf die Huminstoffumsetzung

4.3.1 Einfluß der Ozonungsdauer auf den Gesamtozonverbrauch

Mit steigender Ozonungsdauer findet man, daß das resultierende Bodenmaterial im Vergleich zum Ausgangsboden farblich immer heller wird. Zunehmend sind die einzelnen anorganischen Bodenbestandteile erkennbar, die zudem untereinander ihre anfängliche Gefügebindung verloren haben. Offensichtlich werden große Mengen an organischem Material vollständig mineralisiert.

Dieser schon visuell wahrnehmbare Befund ist in Abbildung 18 auf Seite 57 am Beispiel des Bodens SP 2.1 quantifiziert. Aufgetragen ist die prozentuale Änderung des in der Bodenprobe enthaltenen, organisch gebundenen Kohlenstoffes als Funktion der Ozonungsdauer unter Angabe seiner Aufteilung in die entsprechenden Produktgruppen wasserlöslich bzw. Kohlendioxid. Man erkennt, daß mit steigender Reaktionszeit der organisch gebundene, wasserunlösliche Kohlenstoff kontinuierlich geringer wird. Die Kurventendenz zeigt, daß selbst beim letzten experimentell ermittelten Meßpunkt nach 45 Stunden noch ein C-Abbau je Zeiteinheit stattfindet. Die Reaktion ist also noch nicht vollständig, obwohl die Umsetzungsgeschwindigkeit nur noch klein ist. Trägt man die Umsetzung der wasserunlöslichen Huminstoffen wie in Abbildung 19 auf Seite 57 als Funktion des Ozonverbrauches auf, so stellt man fest, daß der Abbau dieses Anteils sowie die Bildung des Kohlendioxides bis zu einem Ozonverbrauch von etwa 33 g/kg zu diesem proportional ist. Dieser Kurvenverlauf ist für eine Reaktion, die in einem Schichtreaktor durchgeführt wird, zu erwarten. Bei weiterer Ozonung schließlich stellt man jedoch fest, daß der Ozonbedarf zum Abbau des wasserunlöslichen Huminstoffes und zur Bildung von Kohlendioxid stark absinkt. Dieser Be-

² Der Extraktionsgrad wurde anhand der jeweiligen Menge an direkt bestimmbareren Kjeldahl-Ammoniak (ohne vorherigen Aufschluß mit H_2SO_4) im wäßrigen Extrakt sowie im verbleibenden Bodenkörper abgeschätzt.

fund ist mit der Modellvorstellung vereinbar, nach der am Anfang der Reaktion die vorliegenden Huminstoffe zunächst aufoxidiert werden, wobei vergleichsweise wenig Kohlendioxid je umgesetzte Ozonmenge entsteht. Kommt diese Erstoxidation im weiteren Reaktionsablauf mangels Ausgangsmaterial zum Erliegen, so sind experimentell die meist langsamer ablaufenden Folgeoxidationen dieser Primärprodukte festzustellen, bei denen infolge ihres höheren Oxidationsgrades vergleichsweise größere Mengen an Kohlendioxid entstehen.

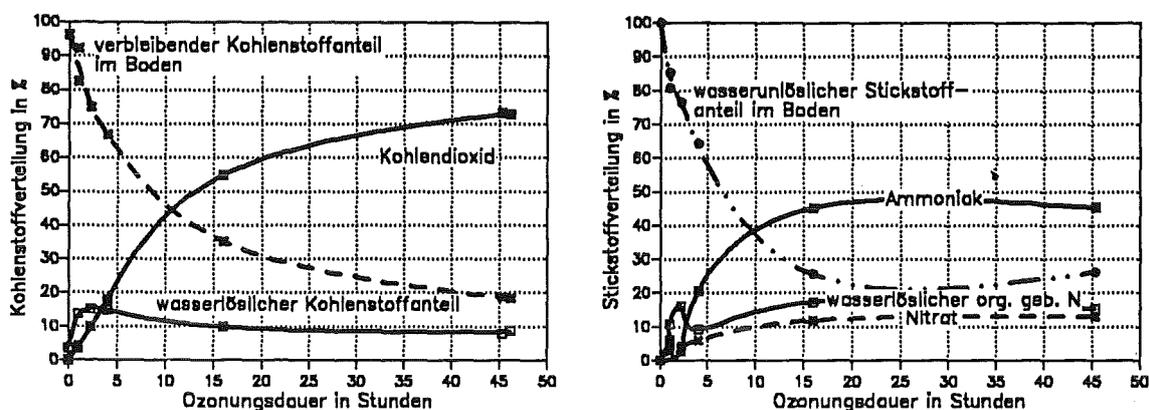


Abbildung 18. Abhängigkeit der Huminstoffumsetzung von der Behandlungsdauer: 150 g Standardboden SP 2.1, Kohlenstoffanfängskonzentration 7 g C/kg; Stickstoffanfängskonzentration 0,6 g N/kg, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Wassergehalt 5 g/100 g TM

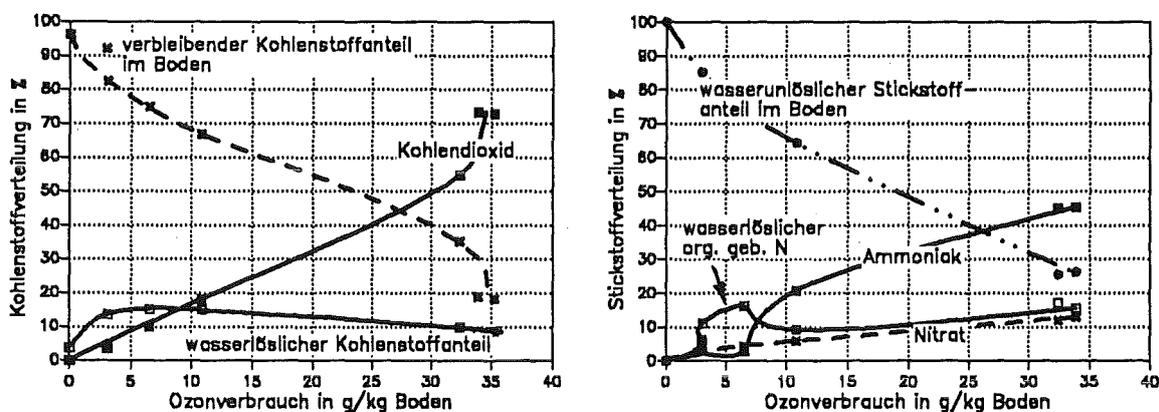


Abbildung 19. Abhängigkeit der Huminstoffumsetzung vom Ozonverbrauch: 150 g Standardboden SP 2.1, Kohlenstoffanfängskonzentration 7 g C/kg; Stickstoffanfängskonzentration 0,6 g N/kg, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Wassergehalt 5 g/100 g TM

Über den gesamten Reaktionsverlauf gesehen wurde der Kohlenstoff des Huminstoffes fast vollständig mineralisiert. Der Mineralisierungsgrad betrug nach einem Ozonverbrauch von ca. 35 g/kg etwa 73 % des organischen Ausgangskohlenstoffes. Weitere 8 % waren wasserlöslich, so daß der Gehalt an wasserlöslichen Substanzen nur etwa zweimal größer ist als zu Beginn der Ozonung (der wasserlösliche Kohlenstoff setzt sich zusammen aus 1/10 = Oxalsäure, 2/10 = Ameisen-

säure). Nur 19 % des ehemals im Boden befindlichen, organisch gebundenen Kohlenstoffes waren nach der Ozonung noch in wasserunlöslicher Form vorhanden.

Addiert man für die einzelnen Ozonungszeiten die experimentell bestimmten Mengen an wasserlöslichem und wasserunlöslichem organischen Kohlenstoff mit der IR-spektroskopisch ermittelten CO_2 -Menge, so findet man, daß mit den Bestimmungen durchschnittlich $7,2 \pm 0,4$ mg C/g Boden erfaßt wurden. Bei einer Anfangskonzentration von $7,0 \pm 0,7$ mg C/g ist somit die Kohlenstoffbilanz vollständig erfüllt. Es kann damit davon ausgegangen werden, daß alle C-haltigen Produkte bilanzmäßig erfaßt wurden und weitere, leicht gasflüchtige und kohlenstoffhaltige Produkte nicht entstanden sind.

Im Abbildung 18 auf Seite 57 (rechts) ist die prozentuale Änderung des in der Bodenprobe enthaltenen, organisch gebundenen Stickstoffes als Funktion der Behandlungsdauer und in Abbildung 19 auf Seite 57 (rechts) als Funktion des Ozonverbrauches aufgetragen. Der Boden SP 2.1 enthält zu Anfang ca. $0,6 \pm 0,15$ g Kjeldahl-N/kg (= 100 %). Dieser Stickstoff, zunächst zu 99 % Strukturteil der Huminstoffe, ist am Reaktionsverlauf der Huminstoffumsetzung mit Ozon beteiligt und findet sich deshalb auch in den Reaktionsprodukten.

Man sieht in beiden Abbildungen, daß mit steigender Ozonungsdauer und damit steigendem Ozonverbrauch zunächst aus den im Boden vorliegenden wasserunlöslichen und Stickstoff enthaltenden Verbindungen kontinuierlich anwachsende Mengen an wasserlöslichen, stickstoffhaltigen organischen Substanzen sowie Nitrat gebildet werden. Bei längerer Ozonung entstehen dann als Folgeprodukte aus den wasserlöslichen Stickstoffverbindungen Ammoniumsalze oder Verbindungen, die leicht Ammoniak im alkalischen pH-Bereich abspalten.³ Diese so gebundene Stickstoffmenge ist in Abbildung 18 auf Seite 57 als "Ammoniak" zusammengefaßt angegeben.

Die Kurventendenz in Abbildung 19 auf Seite 57 läßt vermuten, daß auch der N-Umbau noch nicht vollständig ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 18 auf Seite 57) ist jedoch infolge kleiner Ozonumsätze nur noch sehr gering. Die Nitratmenge beträgt nach 45 h und einem Ozonverbrauch von ca. 35 g/kg ca. 13 % des Gesamtstickstoffes, 45 % sind in Form von Ammoniak gebunden und weitere 15 % sind in wasserlöslichen, organischen Stickstoffverbindungen enthalten.

Geht man davon aus, daß N_2 und gasflüchtige Stickoxide durch die Ozonung nicht in zu Buche schlagendem Ausmaße gebildet werden, dann sollte zu diesem Zeitpunkt rechnerisch ein Rest-Stickstoff von 27 % im Boden noch wasserunlöslich gebunden sein.

Durch Bestimmung des N-Gehalt des Bodenrückstandes konnte diese Annahme bestätigt werden, da der etwas zu große Befund von $28,8 \% \pm 0,5$ innerhalb der Schwankungsbreite des Ausgangsstickstoffgehaltes im Boden liegt. Dies zeigt, daß neben der Kohlenstoffbilanz auch die Stickstoffbilanz keinen Fehlbetrag aufweist und keine nennenswerte Emission von gasförmigen Stickstoffverbindungen erfolgt.

³ siehe Bestimmungsmethode Ammoniak (Anhang; Kapitel 9.9)

Da bei der Huminstoffumsetzung jedoch Kohlenstoff in großen Mengen in Form von Kohlendioxid ausgetragen wird, sollte das C/N-Verhältnis in den Produkten ständig absinken. In Tabelle 13 ist das C/N-Verhältnis für den wäßrigen Extrakt sowie den resultierenden Bodenkörper als Funktion der Behandlungsdauer angegeben.

Tabelle 13. C/N-Verhältnis in den Produktphasen sowie CSB/DOC-Verhältnis im wäßrigen Extrakt als Funktion der Behandlungsdauer: 150 g Standardboden SP 2.1, Kohlenstoffanfängskonzentration 7 g C/kg; Stickstoffanfängskonzentration 0,6 g N/kg, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Wassergehalt 5 g/100 g TM

Behandlungsdauer in Stunden	Ozonverbrauch in g O ₃ /kg	C/N-Verhältnis (Bodenrückstand) in mg/mg	C/N-Verhältnis (wäßriger Extrakt) in mg/mg	CSB/DOC (wäßriger Extrakt) in mg O ₂ /mg C
0	0	11,6	≥10	4,0
1	3,0	12,8	8,3	2,4
2,2	6,5	11,0	7,3	2,0
4	10,9	12,7	5,1	1,8
16	32,4	18,2	1,8	1,0
45	33,9	8,1	1,2	1,0

Man sieht, daß dieses Verhältnis im resultierenden Bodenkörper zunächst mit ca. 12 relativ konstant bleibt (erst gegen Ende der Reaktion fällt es auf ca. 8 ab), während es im wäßrigen Extrakt als Folge des großen Mengenanteils an wasserlöslichen und stickstoffhaltigen Produkten mit steigender Ozonungsdauer kontinuierlich stark absinkt. Nach 45 h Behandlungsdauer beträgt das C/N-Verhältnis im wäßrigen Extrakt nur noch 1,2 mg/mg. Zur Berechnung der durchschnittlichen Summenformel der wasserextrahierbaren organischen Stoffe bezüglich N und C muß man jedoch berücksichtigen, daß ein Teil dieses N anorganisch in Form von Nitrat und Ammoniak gebunden ist. Tut man dies, so beträgt das C/N-Verhältnis rechnerisch in den organisch gebundenen Substanzen zum Zeitpunkt nach 45 h Ozonbehandlung ca. 5,7 mg/mg. Das entspricht einem Atomverhältnis von ca. 6,6 Kohlenstoffatomen je N-Atom. Da zudem nachweislich mindestens 30 % des wasserlöslichen Kohlenstoffes in Form von N-freien Oxidationsprodukten (Ameisensäure und Oxalsäure) gebunden ist, reduziert sich das rechnerische C/N-Verhältnis in den wasserlöslichen und N-haltigen Verbindungen auf durchschnittlich $\leq 4,6$. Als Oxidationsprodukte kommen damit eine Vielzahl an Stickstoffverbindungen in Betracht.

Die Vermutung, daß Harnstoff und/oder α -Aminosäuren als Produkte entstehen könnten, konnte mittels Papierchromatographie und Verwendung von p-Dimethylaminobenzaldehyd und Ninhydrin als Sprühreagenz nicht bestätigt werden.

Betrachtet man in Tabelle 13 das Verhältnis CSB/DOC der wäßrigen Extrakte, welches ein Maß für den Oxidationsgrad der im wäßrigen Extrakt gelösten Abbauprodukte darstellt, so sieht man, daß erwartungsgemäß dieses Verhältnis kontinuierlich mit steigender Ozonungsdauer kleiner wird. Dies bedeutet, daß der durchschnittliche Oxidationsgrad der wasserextrahierbaren Stoffe mit steigender Ozonungsdauer immer größer wird.

4.3.2 Einfluß des Wassergehaltes

In Kapitel 2.4 war bereits festgestellt worden, daß der katalytische Ozonerfall an der Bodenmatrix von der Feuchtigkeit des Feststoffmaterials abhängt. Im Folgenden soll deshalb untersucht werden, ob auch die Reaktion des Ozons mit Huminstoffen vom Wassergehalt des Bodens beeinflusst wird. Zur Untersuchung dieser Frage wurden die Wassergehalte für die verwendeten Böden jeweils zwischen ofengetrocknet und 95 % der Feldkapazität variiert. Die Proben wurden anschließend so lange ozont, bis der Ozonverbrauch kleiner als 10 mg/h und die Kohlendioxidbildung weniger als 1 mg C/h betrug.

In Abbildung 20 ist für das Beispiel des Bodens SP 2.2 die Änderung der Produktphasen sowie der Ausgangssubstanzen für die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff als Funktion des Wassergehaltes aufgetragen. Generell wurden diese dargestellten Kurvenverläufe jedoch für alle untersuchten Böden gefunden.

Betrachtet man zunächst den Anteil des gebildeten Kohlendioxides, der ein Maß für den erreichten Umsetzungsgrad darstellt, so findet man die größten Mineralisierungsgrade für den Boden SP 2.2, wenn dieser Wassergehalte bis zu 15 g/100 TM aufweist. Erhöht man die Wassergehalte über diesen Wert, der für alle untersuchten Böden zwischen 20 und 30 % der Feldkapazität liegt, so findet man dagegen, daß mit steigendem Wassergehalt die Gesamtmineralisierung langsam und kontinuierlich absinkt. Die geringsten Mineralisierungsgrade wurden jedoch bei Versuchen mit wasserfreien Bodenproben festgestellt. In diesen Fällen betrug der Mineralisierungsgrad weniger als 4 % des Gesamtkohlenstoffgehaltes.

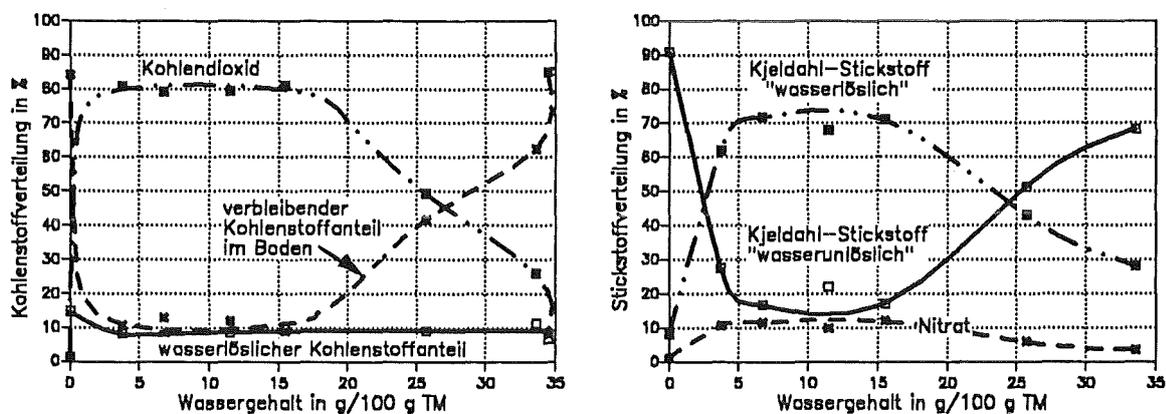


Abbildung 20. Abhängigkeit der Huminstoffumsetzung vom Wassergehalt: 150 g Standardboden SP 2.2, Kohlenstoffanfängskonzentration 24 g C/kg; Stickstoffanfängskonzentration 1,7 g N/kg, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Ozonungsdauer ca. 90 h

In Abbildung 20 (links) sieht man desweiteren, daß trotz dieser großen Unterschiede in der erreichbaren Mineralisation die jeweils bei Versuchsabbruch noch vorhandene gebildete Menge an wasserlöslichem Kohlenstoff verhältnismäßig konstant ist. In der Abbildung rechts ist zusätzlich das Verhalten der N-haltigen Stoffe für unterschiedliche Wassergehalte dargestellt. Aus dem Vergleich beider Darstellungen sieht man, daß sich die Umsetzung dieser stickstoffhaltigen, organischen Bodeninhaltsstoffe im Vergleich zu der Gesamtheit an Bodenorganika bei gleichen Wassergehalten nicht unterscheidet und jeweils annähernd gleiche Umsetzungsgrade festgestellt werden können.

Sucht man eine Erklärung für diese durch den Wassergehalt bedingten bedeutenden Unterschiede in den Umsetzungsgraden der Huminstoffe und vergleicht die in Tabelle 14 auf Seite 61 angegebenen jeweiligen Ozonverbräuche mit den unterschiedlichen Mineralisierungsgraden, so stellt man fest, daß diese mit dem jeweiligen Ozonverbrauch korrelieren. Der ofengetrocknete Boden SP 2.2 weist so z.B. bei einer Mineralisierung von nur 1 % des gesamten Kohlenstoffes einen Ozonverbrauch von ca. 4 g/kg auf, während für den gleichen Boden mit einem mittleren Wassergehalt von 11.5 % die Mineralisierung 80 % des Gesamtkohlenstoffes beträgt bei einem Ozonverbrauch von 130 g/kg.

Nun kann man sich die Frage stellen, inwieweit der Wassergehalt neben dem Gesamtumsatz auch Auswirkungen auf den ablaufenden Reaktionsmechanismus besitzt.

Hierzu eignet sich die Berechnung der auf die Eduktabnahme bzw. Produktbildung bezogenen Ozonverbräuche. Sollten diese spezifischen Ozonverbräuche trotz variierendem Wassergehalt gleich sein, so ist anzunehmen, daß sich der Reaktionsmechanismus durch Änderungen im Wassergehalt nicht wesentlich verändert. Angegeben sind in Tabelle 14 die spezifischen Ozonverbräuche für die Bildung von Kohlendioxid sowie für den jeweiligen Abbau des wasserunlöslichen Huminstoffanteils. Letzteres ist weniger gut geeignet, da der Oxidationsgrad des Huminstoffrückstandes nicht bestimmbar ist.

Tabelle 14. Ozonverbrauch für die Huminstoffumsetzung in Abhängigkeit vom Wassergehalt: 150 g Standardboden SP 2.2, Kohlenstoffanfangskonzentration 24 g C/kg, Feldkapazität 44 Gew.-%, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Ozonungsdauer ca. 90 h

Wassergehalt in $\frac{g}{100 g TM}$	Ozonverbrauch in g/kg	Mineralisierungsgrad in % $C_{org.}$	spez. Ozonverbrauch zum Abbau wasserunlöslichen Huminstoffes in g/g $C_{Huminstoff}$	spez. Ozonverbrauch zur Bildung von Kohlendioxid in g/g CO_2	CSB/DOC (wäßriges Extrakt) $\frac{mg O_2}{mg C}$
0	3.3	1.2	1.7	3.0	2.4
0	4.0	1.1	2.2	3.7	2.7
3.75	123.8	80.7	6.5	1.8	0.9
6.75	117.3	79.2	6.2	1.7	0.9
11.5	130.8	79.3	6.8	1.9	1.0
15.5	128.6	81.2	6.5	1.8	0.9
25.7	75.5	49.4	5.9	1.7	1.4
33.6	36.4	26.1	5.6	1.7	1.9
34.5	11.8	8.3	4.6	1.64	2.2

Man findet, daß diese Ozonverbräuche (bis auf die wasserfreie Bodenprobe) vom Wassergehalt unabhängig sind. So beträgt der spezifische Ozonverbrauch für die Bildung von Kohlendioxid aus Huminstoff ca. 1,7 g/ g CO_2 und für den Abbau von 1 g wasserunlöslichem Huminstoff ca. 6 g/g C. Für den trockenen Boden hingegen findet man, daß zum Abbau des wasserunlöslichen Huminstoffanteils weniger Ozon, hingegen zur Mineralisierung zu Kohlendioxid mehr Ozon benötigt wird, als diese Werte angeben.

Es ist demzufolge davon auszugehen, daß im trockenen Zustand zwar der Huminstoff an der Substanzoberfläche partiell oxidiert wird, wobei wasserlösliche Produkte entstehen. Da ohne Wasser deren Folgeoxidation offenbar jedoch nicht stattfindet, bilden diese eine inerte Produktschicht, die die Oxidation noch nicht umgesetzter Huminstoffschichten behindert.

Zusammenfassend kann man damit über den Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Huminstoffabbau sagen:

1. Zum Abbau der entstehenden Primärprodukte wird Wasser benötigt
2. Ist Wasser zugegen, so findet eine weitgehende Mineralisierung des Huminstoffes statt. Nur geringe Mengen an wasserlöslichen Oxidationsprodukten verbleiben im Boden
3. Steigt der Wassergehalt über einen Grenzwert (ca. 30 % der Feldkapazität), so reduziert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wahrscheinlich durch Verdünnungseffekte der Reaktionskomponenten im Wasserfilm sowie durch eine mögliche Verringerung der Stoffübergangsgeschwindigkeit des Ozons aus dem Gas in den Wasserfilm durch Fluten von oberflächenreichen Kleinstporen sowie dem dadurch erschwerten Ozontransport an den Reaktionsort.

4.3.3 Einfluß des Kohlenstoffgehaltes

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit man aus der Kenntnis des Kohlenstoffgehaltes einer Bodenprobe auch auf deren Ozonverbrauch schließen kann. Zunächst mußte ein Kriterium gefunden werden, mit dem es möglich ist, die unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten Böden bezüglich der Wasserspeicherung und des Zustandes des Wasserfilmes vergleichbar zu machen.

Zur Zustandsnormierung bot sich hierzu die aus der Bodenphysik stammende Kenngröße der Feldkapazität an. Diese gibt den jeweiligen Wassergehalt an, oberhalb dem aus einer Bodenmatrix bei Beaufschlagung mit Wasser spontan Flüssigkeit in Richtung der Schwerkraft austritt. Es wurden folgende Feuchtigkeitsgehalte untersucht.

- 0 % der Feldkapazität (ofengetrocknet bei 105 °C)
- 15 % der Feldkapazität des jeweiligen Bodens
- 50 % der Feldkapazität des jeweiligen Bodens
- 95 % der Feldkapazität des jeweiligen Bodens

Eine Feldkapazität von 100 % entspricht dabei einem Wassergehalt von 26,1 g/100 g TM beim Boden SP 2.1 (7 g C/kg), 44,0 g/100 g TM beim Boden SP 2.2 (24 g C/kg) und von 35,3 g/100 g TM beim Boden SP 2.3 (13,4 g C/kg).

Abbildung 21 zeigt die einzelnen Kurvenverläufe des Ozonverbrauches bei vergleichbaren Wassergehalten als Funktion des org. Ausgangskohlenstoffgehaltes der drei verwendeten Boden SP 2.1 (7 g C_{org}/kg), SP 2.2 (24 g C_{org}/kg) und SP 2.3 (13,4 g C_{org}/kg). Während sich die für trockene Bodenproben ermittelten Ozonverbräuche nicht mit dem Ausgangsgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff korrelieren lassen, finden sich jeweils lineare Zusammenhänge für alle wasserhaltigen Bodenproben. Der Ozonverbrauch steigt dabei für die Feuchtigkeitszustände 15 und 50 % Feldkapazität mit dem Ausgangskohlenstoffgehalt der Feststoffprobe an. Der aus der Steigung der Geraden ermittelbare spez. Ozonverbrauch beträgt bei einem Wassergehalt von 15 % der Feldkapazität ca. 4,8 g $O_3/g C_{org}$. und bei einem Wassergehalt von 50 % der Feldkapazität ca. 3,1 g $O_3/g C_{org}$.

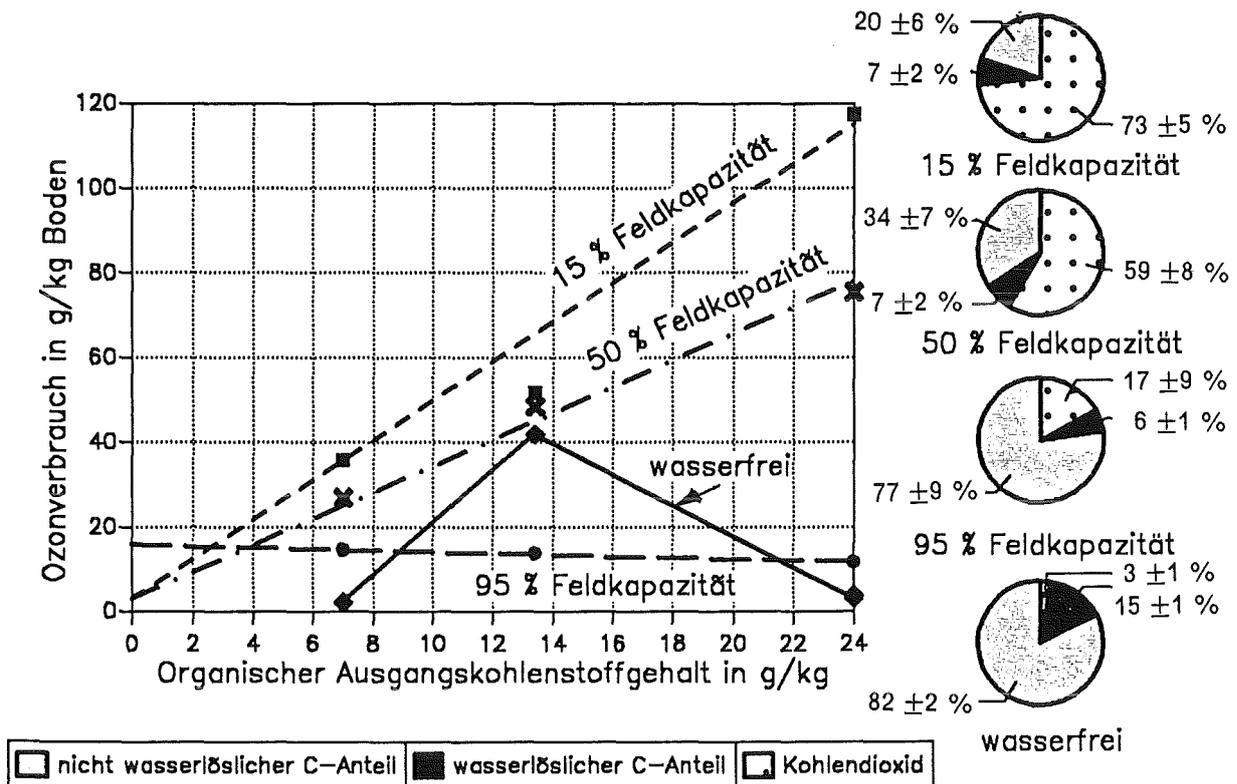


Abbildung 21. Ozonverbrauch von Naturböden als Funktion ihres C-Gehaltes für unterschiedliche Wassergehalte: Tortendiagramme: Durchschnittliche Produktzusammensetzung nahe dem Reaktionsende bei gleichem %-Satz der Feldkapazität; 150 g Standardböden (SP 2.1, SP 2.2, SP 2.3); Ozoneingangskonzentration 20 mg/l,

Untersucht man die jeweilige Produktzusammensetzung der einzelnen Meßpunkte einer solchen Ozonverbrauchskurve, so findet man darüber hinaus recht ähnliche Produktzusammensetzungen für gleiche Feuchtezustände. Diese sind in Form von Tortendiagrammen neben dem Hauptdiagramm angegeben. Man stellt bei deren Betrachtung fest, daß der bei niedrigeren Wassergehalten höhere spezifische Ozonverbrauch auch zu einem jeweils höheren Mineralisierungsgrad führt.

Betrachtet man den linearen Kurvenverlauf für die Böden mit 95 %iger Wassersättigung, so sinkt hier der spezifische Ozonverbrauch geringfügig mit der Ausgangskonzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs ab. Der Ozonverbrauch ist damit bei diesem Wassergehalt für die un-

tersuchten Böden annähernd unabhängig vom Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff und beträgt ungefähr 12 - 15 g O₃/kg Boden. Der Mineralisierungsgrad beträgt ca. 17 % der Bodenorganika und ist damit noch stärker abgesunken.

Versucht man den Gesamtbefund zu erklären, so liegt es nahe, die Abnahme der Mineralisierung und des Ozonverbrauches bei steigenden Wassergehalten mit einer Verringerung der Ozonübergangsgeschwindigkeit Gas/Flüssigkeit/Organika durch geringer werdende Oberflächen bei Fluten des Porensystems des Bodens zu erklären. Wäre dies so, so sollte der gemessene Endzustand bei höheren Feldkapazitäten einem wesentlich früheren Reaktionszustand bei niedrigeren Wassergehalten entsprechen.

Dies kann man überprüfen, indem man die jeweils gemessenen Ozonverbräuche und Ozonungszeiten bei jeweils gleichem Mineralisierungsgrad (= Maß für den Gesamtreaktionsfortschritt) aber unterschiedlichen Wassergehalten vergleicht. Da in Abbildung 18 und Abbildung 19 auf Seite 57 bereits am Beispiel des Bodens SP 2.1 der gemessene Verlauf der Huminstoffumsetzung für einen niedrigeren Wassergehalt (19 % der Feldkapazität) dargestellt worden ist, bietet sich der Vergleich für diesen Boden (Meßwerte in Abbildung 21 auf Seite 63 bei 7 g/kg organischem Ausgangskohlenstoff) an. In Tabelle 15 sind die jeweils ermittelten Ozonverbräuche und Behandlungszeiten, die aus Abbildung 18 und Abbildung 19 auf Seite 57 für gleiche Mineralisierungsgrade ermittelt wurden, untereinander stehend angegeben (mit Pfeil verbunden). Man findet, daß die Unterschiede im Ozonverbrauch bei gleichem Mineralisierungsgrad trotz unterschiedlichem Wassergehalt gering sind. Damit steht fest, daß der gefundene Endzustand der Huminstoffumsetzung bei höheren Wassergehalten bzw. wasserfreien Proben tatsächlich nur einem Zwischenstadium der Huminstoffumsetzung bei niedrigeren Wassergehalten entspricht.

Tabelle 15. Ozonverbrauch des Bodens SP 2.1 bei unterschiedlichen Zustandswassergehalten, aber gleichem Mineralisierungsgrad: * = Werte für die jeweiligen Mineralisierungsgrade ermittelt aus Abbildung 19 auf Seite 57 und Abbildung 18 auf Seite 57 (Huminstoffumsetzung des Bodens SP 2.1 als Funktion der Behandlungsdauer und des Ozonverbrauches bei 19 % Feldkapazität)

Wassergehalt in % der Feldkapazität	Mineralisierung in % C	Ozonverbrauch in g/kg	Ozonungsdauer in Stunden
0	2,9	2,25	16
19 (*)	↓ 2,9	3,0	1
50	65,1	27,0	68,4
19 (*)	↓ 65,1	33,0	27
95	27	18,0	44
19 (*)	↓ 27	17,0	12

Zusammenfassend kann man damit sagen, daß in feuchten Böden die Geschwindigkeit der Huminstoffoxidation vom Wassergehalt beeinflusst wird. Besitzt der Boden nur geringe Feuchtig-

keitsgehalte, so werden hohe Mineralisierungsgrade bei hohen Ozonverbräuchen erzielt. Erhöht man den Wassergehalt im Boden, so sinkt der erzielbare Huminstoffumsatz stark ab unter Verringerung der feststellbaren Mineralisierung und des Ozonverbrauches. Diese Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Grad der Bodenfeuchte scheint aufgrund der Meßwerte dabei hauptsächlich eine Folge der Veränderung des Stoffübergangskoeffizienten von Ozon aus dem Gas zur Bodenorganika zu sein.

Diese Aussage trifft auch für wasserfreie Bodenproben zu. Mangels eines Wasserfilmes scheint jedoch die Folgeoxidation der polaren Zwischenprodukte gehemmt zu sein, so daß es im Reaktionsverlauf zur Ausbildung einer, die weitere Reaktion behindernden Reaktionsschicht kommt, die tieferliegende Huminstoffschichten vor einer Oxidation durch Ozon schützt. Der Reaktionsmechanismus scheint sich in Anbetracht der vergleichbaren spezifischen Ozonverbräuche bei gleicher Mineralisierung gegenüber den Versuchen mit wasserhaltigen Bodenproben nicht zu ändern.

4.4 Auswirkung der Ozonung auf die Bodeneigenschaften

4.4.1 Festkörpereigenschaften des behandelten Bodens

Bei der Ozonung huminstoffhaltiger Böden wird bei bestimmten Wassergehalten nach Kapitel 4.3.2 bis zu 3/4 des in den natürlichen Huminstoffen enthaltenen Kohlenstoffes zu Kohlendioxid mineralisiert. Mit diesem Abbau der organischen Substanz ist eine Veränderung des gesamten Bodengefüges und der damit verbundenen Bodeneigenschaften verknüpft. In Tabelle 16 sind die festgestellten Unterschiede für den Boden SP 2.1 aufgeführt.

Tabelle 16. Veränderung der Bodeneigenschaften durch Ozonbehandlung: Beispiel Boden SP 2.1 (unbehandelt / behandelt für 46 h bei 20 mg O₃/l im Zugas)

Bodeneigenschaften	vor Behandlung	nach Behandlung
Boden-pH-Wert	5,5	4,4
Feldkapazität in g/100 g TM	29,4	22,0
Dichte in g/cm ³	2,36	2,39
Schüttdichte in g/cm ³	1,604	1,703
Porosität (= Porenanteil) in %	32	29
BET-Oberfläche in m ² /g	0,56	1,55
Gesamter organischer Kohlenstoff in g/kg	7,0	1,8
wasserextrahierbarer org. geb. C in mg/kg	420 (= 6 % TOC)	558 (= 31 % TOC)
wasserextrahierbarer org. geb. N in mg/kg	<10 (< 1 % N _{Gesamt})	365 (= 61 % N _{Gesamt})
Nitrat in mg N/kg (und in % N _{Gesamt})	13 (= 2 % N _{Gesamt})	78 (= 13 % N _{Gesamt})

Aus der Tabelle 16 erkennt man, daß der pH-Wert des Bodens infolge der Bildung von Säuren auf etwa 4,4 absinkt. Durch den 70 %-igen Abbau des spezifisch leichteren Huminstoffanteils erhöht sich die Dichte und die Schüttdichte der zurückbleibenden Bodenpartikel. Die Zunahme an BET-Oberfläche läßt sich dahingehend interpretieren, daß durch die Mineralisierung der Huminstoffe das zuvor bedeckte Mikroporensystem der anorganischen Bodenminerale freigelegt wird, so daß sich die spezifische Oberfläche (hier um den Faktor 3) vergrößert. Gleichzeitig tritt ein fast vollständiger Gefügeverlust auf, bei dem die anorganischen Bodenbestandteile keinen inneren Zusammenhang mehr besitzen und "zerbröseln". Dieser Vorgang ist verbunden mit einem Verlust an Wasserhaltefähigkeit, sichtbar in der Verringerung der Feldkapazität um fast 1/3.

4.4.2 Biologische Aktivität des behandelten Bodens

Aus den Erfahrungen in der Desinfektion von Wässern mittels Ozon ist bekannt, daß Ozon eine wesentlich größere schädigende Wirkung auf Pilze, Bakterien und Viren als Chlor besitzt [60] und

daß in wäßriger Phase eine wirkungsvolle Desinfektion bereits bei einer Überschuldosis von 0,4 mg O_3/l innerhalb von 4 Minuten beobachtet wird. Desweiteren ist bekannt, daß dabei der pH-Wert im Bereich zwischen 6 und 9 für die Desinfektionswirkung nur eine untergeordnete Rolle spielt, während steigende Temperaturen (1 bis 35 °C) die Effektivität erhöhen.

Überträgt man diese Erfahrungen auf den Boden, so kann man erwarten, daß der resultierende Bodenkörper (bei den verwendeten hohen Ozonkonzentrationen) unmittelbar nach der Ozonbehandlung weitgehend steril und ohne biologische Aktivität sein wird. Nun wäre es günstig, dieses "tote" Bodenmaterial im Anschluß biologisch wieder zu beleben, um einen in allen Beziehungen wiederverwendbaren Boden zu erhalten. Zudem kann man erwarten, daß durch eine im Anschluß an die Ozonbehandlung erneut einsetzende biologische Aktivität eine "Endreinigung" des Bodens eintritt, bei der die mit Ozon nicht weiter umsetzbaren Oxidationsprodukte sowie eventuelle Schadstoffreste metabolisiert werden. Die somit gewünschte Wiederbelebung könnte erfolgen durch:

- Aufbringen von Kläranlagenwasser auf den ozonten Bodenkörper
- Untermischen von unbehandeltem, nicht dekontaminiertem Boden
- Neubesiedlungsprozesse durch die Natur bei der in-situ-Anwendung

Diese Möglichkeiten setzen jedoch alle voraus, daß im Boden keine lebensfeindlichen Bedingungen herrschen, wie sie bei der Ozonbehandlung eines Bodens z.B. durch pH-Wert-Verschiebung (Schwermetallremobilisierung) und toxisch wirkende Produkte verursacht werden können. Nach Lischke [61] ist zwar zu erwarten, daß die meisten der bei der Ozonung zu erwartenden Produkte, die meist die funktionellen Gruppen -OH, -CHO und -COOH enthalten, besser biologisch abbaubar sind als ihre Ausgangsverbindungen.

Da jedoch bei der Huminstoffumsetzung mit Ozon nur Kohlendioxid als gasflüchtiges Produkt gebildet wird, reichern sich die in den Huminstoffen vorkommenden anderen Elemente wie Stickstoff, Schwefel und Phosphor im Bodenrückstand und damit wahrscheinlich auch in den wasserlöslichen Produkten an. Während Schwefel und Phosphor in den höchsten Oxidationsstufen als Sulfat bzw. Phosphat zu erwarten sind, wird das Element Stickstoff, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, in Form von Nitrat ($1/7 N_{Gesamt}$), Ammoniak bzw. leicht NH_3 -abspaltenden Verbindungen ($3/7 N_{Gesamt}$) sowie in Form von organisch gebundenen, sonstigen wasserlöslichen Verbindungen ($1/7 N_{Gesamt}$) mobilisiert und freigesetzt.

Besonders die zu erwartenden Produkte, welche die funktionellen Gruppen $-NO_2$ und $-NH_2$ enthalten, sind im allgemeinen nur einem geringeren biologischen Abbau zugänglich, besonders wenn es sich um polysubstituierte Verbindungen handelt. Hingegen sind gesättigte und ungesättigte heterozyklische Verbindungen biochemisch meist gut abbaubar, solange sie nur ein Heteroatom im Molekül enthalten. Erst Verbindungen mit mehreren Heteroatomen im Molekül unterliegen nur einem geringen biologischen Abbau (z.B. Benzotriazole, Triazine).

Allgemein wird bisher zudem die Auffassung vertreten, daß Verbindungen besonders dann schlecht biologisch abbaubar sind, wenn deren strukturell bedingte Elektronendichte gering ist und so die meist als elektrophile Substitution erfolgende enzymatische Oxidation via Hydroxylierung blockiert wird. Da die Reaktivität von Ozon ebenfalls mit sinkender Elektronendichte im Reaktionspartner geringer wird, werden diese schlecht biologisch abbaubaren N-haltigen Verbindungen auch mit Ozon nur im geringen Umfang reagieren. Es ist deshalb vorstellbar, daß sich

diese Stoffe als Endprodukte während der oxidativen Umsetzung bilden und im Boden bzw. im wäßrigen Bodenextrakt anreichern.

Im Nachfolgenden wurden deshalb zur Abschätzung der Toxizität und der Abbaubarkeit der entstehenden Oxidationsprodukte die biologische Aktivität des Bodens anhand der feststellbaren Bodenatmung (Messung des biochemisch entstehenden Kohlendioxids) unmittelbar nach der Ozonung untersucht. Diese Versuche sowie die anschließende Bestimmung der jeweiligen Mikroorganismenpopulation wurden in Zusammenarbeit mit Dipl. Biologe Thomas Abt im Rahmen seiner Diplomarbeit [62] durchgeführt, dem hier gedankt sei.

Die Untersuchungen wurden derart durchgeführt, daß jeweils 400 g unkontaminierten Bodens (Wassergehalt 60 % Feldkapazität) in mit Al-Folie verdunkelten Glassäulen zunächst in Reinstsauerstoffgas (20 l/h) und bei Ozonkonzentrationen von 20 g O₃/l bis zu 24 h lang ozont wurde. Anschließend wurde der Boden 150 h lang kontinuierlich mit synthetischer Luft (1,7 l/h) ausgespült und die Konzentration von Kohlendioxid mittels IR-Detektor gemessen. Vor und nach dieser Ausblasbehandlung wurde zudem der jeweilige Gehalt an wasserextrahierbarem Kohlenstoff im Boden bestimmt.

In Tabelle 17 sind die Meßergebnisse nach steigender Ozonungsdauer geordnet dargestellt. Wie nach Kapitel 4.3.1 erwartet, steigt der Ozonverbrauch mit der Ozonungszeit an, wobei der Gehalt an wasserextrahierbaren Produkten ein Maximum (hier nach ca. 16 h Behandlungsdauer) durchläuft. Betrachtet man die Meßwerte für die im Anschluß durchgeführte Bestimmung der biologischen Kohlendioxidentwicklung, so findet man überraschenderweise, daß dieser Meßwert mit steigender Ozonungsdauer ansteigt und in allen Fällen bis zu Faktor 4,6 höher liegt als die Grundatmung des nicht ozonten Bodens.

Tabelle 17. Biochemische Aktivität eines Bodens nach Ozonbehandlung:

Ozonungsbedingungen: 400 g Boden; Wassergehalt 60 % Feldkapazität; 20 mg O₃/l; 20 l/h
Biologiebedingungen: keine Animpfung; Wassergehalt 60 % Feldkapazität; 150 h Meßdauer, 25 °C; Spülgas synth. Luft (1,7 l/h)

Ozonungsdauer in h	Ozonverbrauch in g/kg	wasserextrahierbarer Kohlenstoff in mg C/kg nach Ozonung	Bodenatmung CO ₂ bei RT in mg C/kg innerhalb von 150 h Biologie	wasserextrahierbarer Kohlenstoff in mg C/kg nach 150 h Biologie	Mineralisierung des wasserextrahierbaren Kohlenstoffes durch Biologie nach 150 h in %
0	0	188	99	88	99
1	0,4	394	180	92	60
6	2,5	681	307	217	61
16	3,75	770	419	332	92
24	10,0	700	460	183	89

Offensichtlich ist damit die Ausgangsvermutung, daß die Ozonbehandlung zu einem sterilen Boden führt, falsch, da nach Ozonbehandlung künstlich keine Mikroorganismen in das System eingebracht worden sind. Zumindest ein Teil der Mikroorganismen muß also die über einen verhältnismäßig langen Zeitraum durchgeführte Ozonbehandlung bei zudem hoher Ozonkonzentration im

Boden überlebt haben (Messungen ergaben nur eine unerwartet geringe Abnahme der Bakterienkeimzahlen um eine Zehnerpotenz auf 10^6 Zellen/ g Boden nach 18 h Ozonbehandlung und einem Ozonverbrauch von 6,9 g/kg Boden). Gleichzeitig muß aus dem starken Anstieg des biochemisch gebildeten Kohlendioxides in den ozonten Bodenproben gegenüber dem unbehandelten Ausgangsboden geschlossen werden, daß die entstehenden Oxidationsprodukte aus der Huminstoffumsetzung wesentlich schneller mineralisierbar sind als die Ausgangssubstanzen, wobei diese sowie das veränderte Bodenmilieu offensichtlich keine toxische Wirkungen auf die Gesamtheit der Biozönose im Boden besitzen.

Betrachtet man die Meßwerte für den Gehalt an Kohlenstoff, der noch nach Abschluß der Biologie mit Wasser extrahierbar war, so stellt man fest, daß in den ersten 150 h der biologischen Umsetzung unter den verwendeten Bedingungen bereits durchschnittlich 66 ± 9 % dieses wasserextrahierbaren Kohlenstoffes verschwunden war, obwohl zu diesem Zeitpunkt in keinem Falle die Kohlendioxidentwicklung beendet war. Die Elimination dieses Kohlenstoffes kann entweder durch biochemische Mineralisation zu Kohlendioxid, Biomassebildung oder aber auch durch Reaktion/Adsorption an der Bodenmatrix verursacht werden. Da die biochemische Kohlendioxidbildung gemessen wurde, kann deren Anteil an der DOC-Eliminierung abgeschätzt werden nach:

$$\text{Mineralisierung des DOC in \%} = \frac{\text{Bodenatmung CO}_2 \cdot 100}{\text{wasserextra. C nach Ozonung} - \text{wasserextra. C nach Biologie}}$$

Bei dieser Betrachtungsweise wird eine mögliche Veratmung von wasserunlöslichen C-haltigen Huminsubstanzen durch die Mikroorganismen nicht berücksichtigt. Dieser Anteil an der Gesamtveratmung wird jedoch unter den verwendeten und umsetzungsbeschleunigenden Versuchsbedingungen eher gering sein. Nach Stand des Wissens kann man nämlich davon ausgehen, daß Mikroorganismen überwiegend die bereits wasserlöslichen Substanzen, die besser biologisch verfügbar sind (zur biologischen Umsetzung ist die Aufnahme in die Zelle notwendig), verwerten. Daß diese Annahme richtig ist, zeigt die so ermittelte Mineralisierungsquote von 99 % des DOC-Abbaues für den nicht ozonten Boden.

Wird der Boden hingegen kurz ozont, so findet man, daß dieser Wert zunächst auf etwa 60 % absinkt, wahrscheinlich in Folge von Adsorptions- bzw. Reaktionsvorgängen der entstandenen Produkte an der Feststoffmatrix oder durch biologische Biomasseproduktion. Bei längeren Ozonungszeiten (hier ab 16 h) erhöht sich dann wieder diese Mineralisierungsquote des wasserextrahierbaren Kohlenstoffes auf etwa 90 %. Dies bedeutet, daß ein großer Teil des wasserextrahierbaren organisch gebundenen Kohlenstoffes aus der Ozonumsetzung der Huminstoffe biologisch sehr schnell direkt zu Kohlendioxid veratmet wird.

Nun stellt sich die Frage, welche Mikroorganismen zunächst die Ozonbehandlung überlebt haben und sich dem veränderten Bodenmilieu so gut anpassen können, daß solche Umsetzungsleistungen beobachtbar sind.

Bereits optisch war auf den Bodenproben, welche länger als 6 Stunden ozont worden waren, nach 150 h Biologie ein starkes Pilzwachstum wahrnehmbar, kenntlich an der Ausbildung weiß-grüner Pilzkolonien. Dieser Pilz wurde von Priv. Doz. Dr. Grimm (Universität Karlsruhe, Fakultät Bio- und Geowissenschaften) als "Trichoderma viride" (einer von 9 Vertretern der Gattung Trichoderma) identifiziert und besitzt als markantes Erkennungszeichen die beobachteten stark grün gefärbten Konidiosporen. "Trichoderma viride" ist ein in europäischen wie in tropischen Regionen häufig vorkommender Bodenpilz, der sich saprophytisch von abgestorbenen Pflanzensubstraten ernährt.

Er besitzt optimale Wachstumsbedingungen, wenn die Milieuparameter u.a. einen pH-Wert von 4,5 bis 5,5 und Temperaturen von 20 - 28 °C aufweisen. Erst pH-Werte <1,5 bzw. >9 sowie Temperaturen über 55 °C führen zu seinem Absterben. Der Pilz besitzt zudem u.a. die besondere Fähigkeit, auf Pestiziden wie Simazin oder Atrazin als C- oder N-Quelle zu wachsen.

In den Bodenproben, die hingegen gar nicht oder nur kurz ozont worden waren (1 h), war dieses Pilzwachstum nicht beobachtbar. Hingegen zeigten diese nach 150 h erste Keimlinge von nicht identifizierten Gräsern und Kräutern. Bei den lang ozonten Bodenproben konnte dieses Pflanzenwachstum nicht beobachtet werden, so daß davon ausgegangen werden kann, daß Pflanzensaat durch Ozon so weit geschädigt wird, daß sie nicht mehr keimt.

4.5 Resümee

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Ozon mit den im Boden enthaltenen natürlichen Huminstoffen reagiert. Dabei ist der erreichbare Umsetzungsgrad der Huminstoffe im wesentlichen vom Wassergehalt des Bodens abhängig. Für die drei verschiedenen Böden wurde trotz unterschiedlicher geographischer Herkunft gefunden, daß immer dann ein besonders hoher Huminstoffumsatz auftritt, wenn im Bodenmaterial Wasser enthalten ist und der Wassergehalt 30 % der Feldkapazität nicht überschreitet. Die Umsetzung ergab, daß durch die Ozonbehandlung überraschenderweise bis zu 3/4 des organisch gebundenen Kohlenstoffes zu Kohlendioxid mineralisiert wird und weitere 1/10 des Kohlenstoffes nach Ozonbehandlung in wasserlöslichen organischen Verbindungen gebunden sind. Der restliche, organisch gebundene Kohlenstoff verbleibt unlöslich im Boden. Bei anderen Wassergehalten wurden geringere Huminstoffumsätze und geringere Mineralisierungsraten gefunden, im ofengetrockneten Zustand waren diese am kleinsten.

Auch der in den Huminstoffen enthaltene Stickstoff nahm am Reaktionsgeschehen mit einer gleichartigen Abhängigkeit des Umsatzes vom Wassergehalt teil. Von dem ursprünglich wasserunlöslich und fest in die Huminstoffmatrix eingebundenen Stickstoff war nach Reaktionsende bis zu 13 % als Nitrat, 45 % als Ammoniak (in Form von Ammoniumverbindungen oder anderen, im Alkalischen leicht NH_3 -abspaltende Verbindungen) und weitere 15 % in sonstigen wasserlöslichen Stickstoffverbindungen gebunden. Es verblieben nur etwa 1/4 im Boden fest gebunden zurück.

Der spezifische Ozonverbrauch für die Huminstoffumsetzung wurde als unabhängig von der geologischen Herkunft der untersuchten Bodenproben ermittelt und betrug bei Anwesenheit von Wasser etwa 1,8 g Ozon/g gebildetes Kohlendioxid, im wasserfreien Zustand ca. 3 g Ozon/g Kohlendioxid. Bei einem Wassergehalt von ca. 15 % der jeweiligen Feldkapazität des Bodens (\Rightarrow maximale Huminstoffumsetzung) betrug der spezifische Ozonverbrauch bis zum Ende der meßbaren Reaktion ca. 4,8 g O_3 je Gramm organisch gebundenem Ausgangskohlenstoffgehalt im Boden.

Die Interpretation errechneter spezifischer Ozonverbräuche sowie deren Wasserabhängigkeit ergab, daß die Abhängigkeit der Huminstoffumsetzung vom Wassergehalt nicht chemisch, sondern sehr wahrscheinlich ausschließlich durch Stofftransportphänomene (resultierend aus der Zugänglichkeit der Porenstruktur des Bodens vom Wassergehalt) verursacht wird.

Der resultierende Bodenkörper besaß nach der Ozonbehandlung andere Eigenschaften. Durch die weitgehende Mineralisation der Bodenorganika ist unter Erhöhung der BET-Oberfläche (Faktor 3) dessen Wasserhaltefähigkeit um 1/3 abgesunken und der innere Zusammenhalt der Bodenpartikel

zerstört. Die gebildeten Produkte sind zum großen Teil in Wasser löslich, u.a. Ameisensäure, Oxalsäure, Nitrat und Ammoniak. Durch die entstandenen Säuren sank zudem der pH-Wert des Bodenkörpers innerhalb von 10 Minuten auf 4 ab.

Trotz der verwendeten hohen Dosen an Ozon war der Boden überraschenderweise selbst nach 16 h Ozonbehandlung nicht steril. Obwohl Pflanzensamen soweit geschädigt wurden, daß sie nicht mehr austrieben, wurde gefunden, daß die Bakterienkeimzahl nur um eine Zehnerpotenz auf 10^8 absank. Ohne daß eine Animpfung mit Bakterien notwendig war, setzte bei anschließender Luftzufuhr bereits nach kurzer Zeit eine lebhafte Entwicklung von Kohlendioxid ein. Diese lag um ein Mehrfaches über der unter gleichen Bedingungen gemessenen Bodenatmung eines nicht ozonten Bodens. Dieser Anstieg der Bodenatmung war hauptsächlich auf eine biologische Umsetzung der gebildeten wasserlöslichen Oxidationsprodukte zurückzuführen, wobei diese fast vollständig innerhalb von 150 h (ermittelt ca. 90 %) mineralisiert wurden. Gleichzeitig wurde ein starkes Wachstum von "trichoderma viride", eines weit verbreiteten Bodenpilzes, beobachtet.

Abschließend kann man sagen, daß die Ozonung von huminstoffhaltigen Böden zur Bildung einer größeren Menge an weiterhin unbekanntem und wasserlöslichen Produkten (u.a. N-haltige Verbindungen) führt, die durch ihre Mobilität ins Grundwasser gelangen könnten. Die Beobachtung, daß diese jedoch durchschnittlich sehr hoch oxidiert worden sind (CSB/DOC-Verhältnis von ca. 1,0 mg O_2 /mg. C) sowie die im Anschluß an die Ozonung festgestellte starke biologische Aktivität des Bodens lassen den Schluß zu, daß diese keine nennenswerte Toxizität auf Mikroorganismen besitzen und biologisch gut abbaubar sind.

5. Ozonung von künstlich kontaminierten Böden

5.1 Einführung

Die Bestandteile eines kontaminierten Bodens lassen sich prinzipiell unterteilen in eine anorganische Feststoffmatrix, die natürliche Organika (Huminstoffe) und in die eigentlichen Schadstoffe. Alle diese Systemkomponenten wechselwirken dabei mit Ozon mehr oder weniger intensiv und tragen zum Ozonverbrauch bei. Bisher wurden diese Bestandteile in Form von Systemkomponenten einzeln untersucht. Dabei diente im Kapitel 3 im Falle der Schadstoffgruppe PAK (Beispiel Anthracen) Quarzsand als inerter Feststoffträger, während in Kapitel 4 die Systemkomponenten Bodenorganika und anorganische Bodenmatrix zusammen untersucht wurden.

In diesem Kapitel soll nun überprüft werden, ob die bisher ermittelten Einzelergebnisse zusammen den Reaktionsverlauf in einem kontaminierten Boden richtig beschreiben. Hierzu wurden Bodenproben des Types SP 2.1 (Kenndaten siehe Anhang, Kapitel 8.7, Tabelle 26 auf Seite 110) künstlich im Labor mit Anthracen kontaminiert und anschließend untersucht.

5.2 Experimentelles

5.2.1 Herstellung von mit Anthracen beladenen Bodenproben

Die Herstellung von homogen beladenen Bodenproben erfolgte in Anlehnung an die Vorgehensweise zur Beladung des Quarzsandes in Kapitel 3.2.1 durch Zugabe von 250 g ofengetrocknetem Boden SP 2.1 zu 150 ml Aceton p.a., welches 750 mg Anthracen in gelöster Form enthielt (\Rightarrow Beladung = 3 g Anthracen/kg TM Boden). Die anschließende Entfernung des Acetons erfolgte am Rotavapor bei 45 °C und 450 mbar solange, bis der Boden visuell als fast trocken erschien. Die vollständige Entfernung des Lösungsmittels wurde anschließend sichergestellt durch etwa 5-minütiges Absenken des Unterdruckes auf 10 mbar, so daß danach dieser Unterdruck im Rotavapor für ca. 60 s ohne Vakuumpumpe erhalten blieb. Die so erhaltenen Feststoffproben wurden nach Gewichtskontrolle abschließend je nach Versuch mit unterschiedlichen Mengen an Wasser versetzt und die Gutfeuchte durch Schütteln des Kolbeninhaltes homogenisiert. Extraktionskontrollen der so erzeugten, beladenen Proben mit der in Anhang, Kapitel 9.1.2 beschriebenen 4-stündigen Soxhletextraktion mittels Aceton/n-Hexan (1:1 V/V) zeigten, daß sich auch nach einer Standzeit von 2 Tagen etwa 97 % der Anthraceneinwaage vom Boden extrahieren lassen (Fehler \pm 5 Gew.-%).

5.2.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit der in Abbildung 8 auf Seite 26 dargestellten Apparatur durchgeführt, die sich bereits bei den qualitativen und quantitativen Untersuchungen zum PAK-Abbau auf Quarzsand sowie bei der Ozonung von unkontaminiertem Boden bewährt hatte. Die in Kapitel 3.2.2 beschriebene Versuchsvorbereitung und -durchführung wurde beibehalten. Die Einwaage an kontaminiertem Bodenmaterial in den Reaktor entsprach bei allen Versuchen 140 g Trockenmasse, wobei die tatsächliche Einwaage um den eingestellten Wassergehalt größer war. Die Temperatur der Bodenprobe betrug während der Ozonbehandlung 10 °C.

Der über die Behandlungszeit beobachtete Verlauf des Ozonverbrauches und der Kohlendioxidbildung war ähnlich derjenigen bei der Ozonung unkontaminierter Bodens (siehe Abbildung 17 auf Seite 55). Während der Reaktion wurden die Meßgrößen Ozonverbrauch und CO_2 -Bildung stetig kleiner. Der Versuchsabbruch erfolgte spätestens dann, wenn der Ozonverbrauch kleiner 10 mg/h und der Kohlendioxidaustrag weniger als 1 mg C/h betrug. Nach Abschluß der Ozonbehandlung wurde das Bodenmaterial mit 250 ml Wasser in Portionen zu je 25 ml kalt extrahiert ($\text{Extraktionsgrad}_{\text{DOC}} \sim 90\%$)⁴. Der so erhaltene Extrakt wurde zur Bestimmung der wasserlöslichen Abbauprodukte des Anthracens, des wasserextrahierbaren org. Kohlenstoffes, des CSB sowie des pH-Wertes verwendet. Anschließend erfolgte eine Soxhletextraktion des verbleibenden Bodenmaterials mit 250 ml n-Hexan/Aceton (1:1 V/V) zur Bestimmung des Anthracenrückstandes sowie des gebildeten Anthrachinons.

5.3 Ergebnisse und Vergleich mit den Untersuchungen der Einzelkomponenten

5.3.1 Einfluß der Ozonungsdauer auf die Reinigungsleistung

In Tabelle 18 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt. Zur Veranschaulichung zeigt zusätzlich die Abbildung 22 auf Seite 74 den Verlauf von Anthracenumsatz, CO_2 -Entwicklung und DOC des wäßrigen Extraktes als Funktion des Ozonverbrauches. Man erkennt, daß nach einer Anfangsphase der Umsatz von Anthracen mit steigendem Ozonverbrauch linear ansteigt, wobei gleichzeitig linear ansteigende Mengen an Kohlendioxid gebildet werden.

Tabelle 18. Ergebnisse des Abbaues von Anthracen in einer Bodenmatrix: Bodeneinwaage 140 g SP 2.1 mit 7 g $C_{\text{Huminstoff}}/\text{kg}$, Anthracengehalt 3 g/kg, Wassergehalt 70 g/kg TM, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, $T = 10^\circ\text{C}$

Ozonungsdauer in h	4,0	11,3	16,3	40	85,5
Ozonverbrauch in g O_3/kg Boden	10,5	28,7	33,1	51,9	51,2
Anthracenumsatz im Boden in %	34,0	61,7	63,1	85,9	95,5
CO_2 -Emission in g C/kg Boden	1,16	3,65	4,27	6,89	6,71
gemessener DOC in g C/kg Boden (wäßriger Bodenextrakt)	1,09	0,75	0,90	0,63	0,32
CSB/DOC (wäßriges Extrakt) in g O_2/g C	1,83	1,68	1,32	0,96	0,94
pH (wäßriges Extrakt)	3,4	3,7	3,8	4,0	4,7

⁴ Der Extraktionsgrad wurde anhand dreimaliger Wiederholung dieses Extraktionsvorganges und der Bestimmung des damit extrahierbaren Kohlenstoffes (= 100 %) abgeschätzt

Gleichzeitig verringert sich die Menge an wasserextrahierbaren C-haltigen Substanzen, nachdem diese zunächst sehr rasch angestiegen ist. Dabei sind diese polaren Verbindungen wie aus Tabelle 18 auf Seite 73 anhand des CSB/DOC-Verhältnisses ersichtlich, durchschnittlich immer höher oxidiert. Der pH-Wert des wäßrigen Extraktes sinkt vom Anfangs-pH-Wert 5,5 innerhalb weniger Minuten zunächst auf 3,4 ab, steigt dann aber mit steigender Ozonbehandlungszeit innerhalb von 85 h (Ozonumsatz und Kohlendioxidbildung nicht mehr feststellbar) wieder auf 4,7 an. Diese Befunde entsprechen damit dem Verlauf nach den Ergebnissen aus den Einzelversuchen der Bodenozonung und des PAK-Abbaues auf Quarzsand. Insbesondere ist die anfänglich schnelle Zunahme des DOC die gleiche, wie sie auch beim Einzelabbau gefunden wurde.

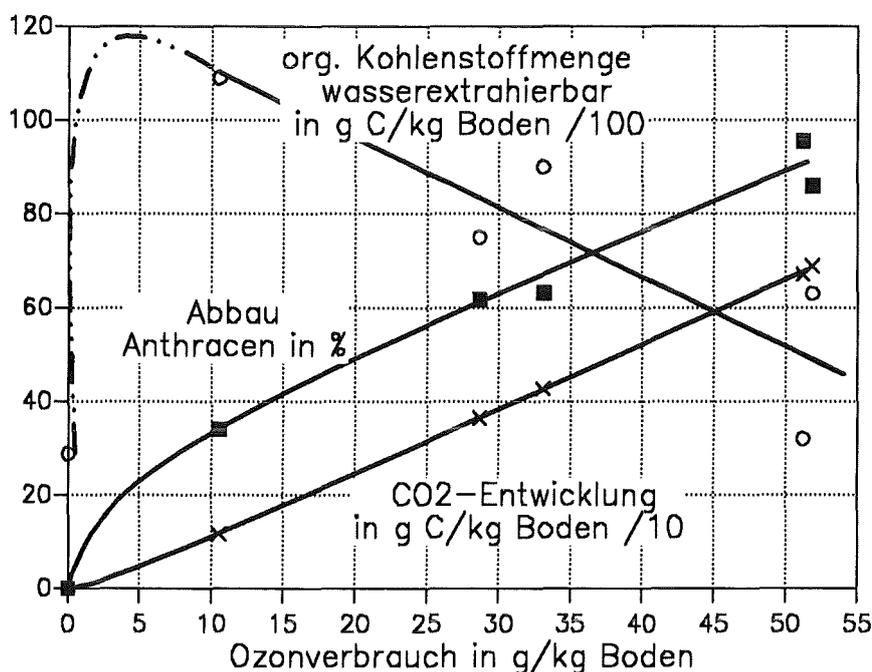


Abbildung 22. Anthracenabbau und Produktbildung im Standardboden SP 2.1 als Funktion des Ozonverbrauches: Bodeneinwaage 140 g SP 2.1 mit 7 g $C_{Huminstoff}/kg$, Anthracengehalt 3 g/kg, Wassergehalt 70 g/kg TM, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Zum genaueren Vergleich kann man nun die Daten aus den vorangegangenen Kapiteln verwenden, die unter vergleichbaren Versuchsbedingungen ermittelt wurden. Betrachtet man so z.B., wie in Abbildung 23 dargestellt, den Anthracenabbau als Funktion der Ozonungszeit, so fällt auf, daß sich die Abbaugeschwindigkeit von Anthracen im Boden im Vergleich zu den Versuchen mit Quarzsand als Feststoffträger nicht verändert hat. Die Bodenorganika bzw. deren Abbauprodukte besitzen in diesem Fall also bei Ozonüberschuß keine signifikanten reaktionshemmenden Wirkungen auf den gleichzeitig erfolgenden Anthracenabbau.

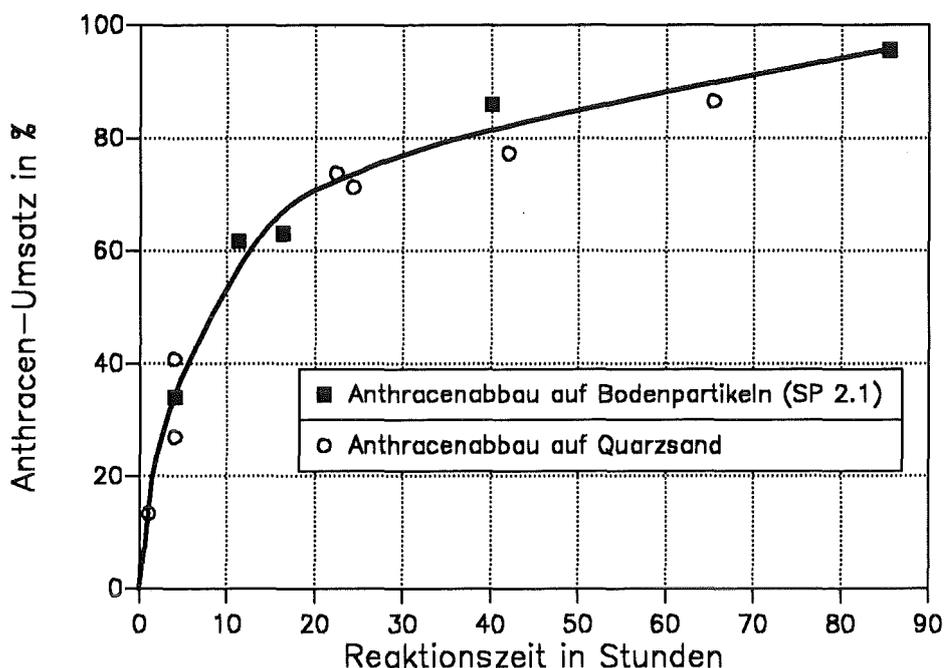


Abbildung 23. Vergleich der Umsatzgeschwindigkeit von Anthracen in einer Feststoffschüttung aus Quarzsand bzw. Bodenmaterial (SP 2.1) bei Ozonüberschuß: Bodeneinwaage 140 g SP 2.1 mit 7 g $C_{Huminstoff/kg}$ oder Quarzsand; Anthracengehalt 3 g/kg, Wassergehalt 70 g/kg TM, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, $T = 10\text{ °C}$

Vergleicht man zudem die Produktbildung aus dem Anthracenumsatz im Boden mit den Ergebnissen auf Quarzsand (Tabelle 19), so findet man, daß Anthrachinon in vergleichbaren Mengen und in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen aus dem Einzelabbau gebildet wird. Bei höheren Umsätzen beträgt die Anthrachinonausbeute etwa 1/7, wie sie nach dem in Kapitel 3.4.2 erstellten Reaktionsschema gebildet werden sollte.

Tabelle 19. Bildung von Anthrachinon aus Anthracen im Boden: Bodeneinwaage 140 g SP 2.1 mit 7 g $C_{Huminstoff/kg}$, Anthracengehalt 3 g/kg, Wassergehalt 70 g/kg TM

Anthracenumsatz im Boden in %	34,0	61,7	63,1	85,9	95,5
Anthrachinon in mmol/kg Boden					
• gemessen	0,14	0,86	1,21	2,00	1,57
• erwartet (aus Anthracenabbau)	0,15	n.b.	1,60	2,00	-
• erwartet (Reaktionsschema: 1/7)	0,86	1,50	1,50	2,07	2,28
Benzol-1-2,4,5-tetracarbonsäure in mmol/kg Boden					
• gemessen	0,05	0,03	0,03	n.n.	n.n.
• erwartet (aus Anthracenabbau)	0,08	0,43	0,45	0,81	1,12

Hingegen sind die ebenfalls ausschließlich aus dem Anthracenabbau stammenden und zu erwartenden polaren Produkte im wäßrigen Extrakt nur in sehr geringen Mengen (Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure $\leq 1/16$ der Erwartung bei kurzer Ozonungszeit) bzw. gar nicht (Phthalsäure, 2-Carboxybenzaldehyd) nachweisbar.⁵ Die gefundenen geringen Mengen bzw. die Negativ-Befunde sind vermutlich jedoch auf eine ungenügende Extraktion im Boden zurückzuführen, auf deren Gründe später noch eingegangen wird.

Die gefundene Übereinstimmung der Versuche Anthracen/Quarzsand und Anthracen/Boden bezüglich Reaktionszeit und Anthrachinonbildung berechtigt damit zu der Vermutung, daß die Reaktion des Anthracens im Boden im Vergleich zur Reaktion auf Quarzsand im wesentlichen gleich ist und daß bei dem verwendeten Ozonüberschuß die Umsetzung dabei parallel und unbeeinflußt von der zeitgleich stattfindenden Huminstoffumsetzung erfolgt.

Stimmt diese Vermutung, so sollte es möglich sein, den experimentell nur meßbaren Gesamt-ozonverbrauch, die Kohlendioxidemission sowie den organisch gebundenen, wasserextrahierbaren Kohlenstoff auf die Komponenten Huminstoff und Anthracen mit Hilfe der Daten aus dem Versuch Anthracen/Quarzsand (anhand Abbildung 13 auf Seite 44) bilanzmäßig aufzuteilen. Die Richtigkeit der Annahme (und damit die daraus resultierende Aufteilung in Anthracenteil und Huminstoffanteil) sollte dann überprüfbar sein anhand des Vergleiches zwischen dem so ermittelbaren Verhältnis von Ozonverbrauch zu Mineralisierungsquote (beide aus dem Huminstoffanteil) und den entsprechenden Daten aus dem Versuch Huminstoff/Boden (Verhältnis Ozonverbrauch-Huminstoff / Mineralisierungsquote \Rightarrow Abbildung 19 auf Seite 57/links).

Die Vorgehensweise der Bilanzierung ist folgende:

Mit Abbildung 13 auf Seite 44 (Quarzsandversuche) läßt sich aus der jeweils im Boden umgesetzten Anthracenmenge das theoretisch aus Anthracen gebildete Kohlendioxid sowie der dazu notwendige spez. Ozonverbrauch berechnen (siehe Tabelle 20 \Rightarrow Bilanzierung). Subtrahiert man diese Werte von den beim Versuch gemessenen Gesamtmengen an Ozonverbrauch und Kohlendioxid, so sollte sich der Anteil, der auf die Huminstoffoxidation zurückzuführen ist, ergeben.

Ist, wie vermutet, die parallel stattfindende Umsetzungen von PAK und Bodenorganika desweiteren unabhängig voneinander, so sollte das jeweilige Verhältnis zwischen Ozonverbrauch-Huminstoff und dem dabei aus diesem Huminstoff gebildeten Kohlendioxid gleich sein zu denjenigen (bei gleichem Ozonverbrauch), wie sie bei den Versuchen mit der Einzelkomponente Huminstoff/Boden (Abbildung 19 auf Seite 57/links) für unterschiedliche Ozonverbräuche bereits ermittelt wurden. In Tabelle 20 sind die Ergebnisse dieser Betrachtung bilanziert dargestellt.

⁵ Diese 3 Produkte konnten mit der verwendeten Extraktionsmethode auch nicht im Einzelkomponentenversuch Huminstoff/Bodenmatrix als Reaktionsprodukte der Huminstoffumsetzung nachgewiesen werden. Die beiden weiteren Produkte Ameisensäure und Oxalsäure entstehen nicht nur aus Anthracen, sondern auch bei der Huminstoffumsetzung in größeren Mengen.

Tabelle 20. Aufteilung der Meßparameter Gesamt Ozonverbrauch und Gesamtkohlendioxidbildung auf die Komponenten Huminstoff und Anthracen mit anschließender Überprüfung der Richtigkeit: Wassergehalt 70 g/kg TM, T = 10 °C

1	Ozonungsdauer in h	4,0	11,3	16,3	40	85,5
2	Anthracenumsatz im Boden in %	34,0	61,7	63,1	85,9	95,5
3	Ozonverbrauch in g O ₃ /kg Boden	10,5	28,7	33,1	51,9	51,2
4	CO ₂ -Emission in g C/kg Boden	1,16	3,65	4,27	6,89	6,71
<u>Bilanzierung</u>						
↓						
Berechneter Anthracenanteil						
5	Berechneter O ₃ -Verbrauch aus Versuch Anthracen/Quarzsand (Abbildung 13) in g/kg Boden	2,19	5,04	5,54	7,73	9,23
6	Berechnete CO ₂ -Emission aus Versuch Anthracen/Quarzsand (Abbildung 13) in g C/kg Boden	0,13	0,38	0,41	1,26	1,62
Berechneter Boden- und Huminstoffanteil						
7	Zeile(3) - Zeile(5) = O ₃ -Verbrauch für die Oxidation der Bodenorganika in g/kg Boden	8,3	23,7	27,6	44,2	42,0
8	Zeile(4) - Zeile(6) = CO ₂ -Emission aus der Oxidation der Bodenorganika in g C/kg Boden und in % C _{Huminstoff}	1,026 15 %	3,266 47 %	3,86 55 %	5,63 80 %	5,09 73 %
Überprüfung des berechneten Verhältnisses Ozonverbrauch/ Kohlendioxid aus der Huminstoffumsetzung anhand der Daten aus dem Einzelkomponentenversuch						
9	Berechneter O ₃ -Verbrauch aus Versuch Huminstoff/anorg. Bodenmatrix (Abbildung 19) in g/kg Boden	8,3	23,7	27,6	> 35,0	> 35,0
10	Berechnete CO ₂ -Emission aus Versuch Huminstoff/anorg. Bodenmatrix (Abbildung 19) in % C _{org.}	16 %	37 %	45 %	≥73 %	≥73 %
11	Differenz zum additiven Verhalten	1 %	10 %	10 %	7 %	0 %
12	Anteil des O ₃ -Verbrauches, resultierend aus der Anthracenoxidation in %	20,8	17,6	16,7	14,9	18,0

Vergleicht man in Tabelle 20 die Zeilen 7 und 8 der Bilanzierung mit den Zeilen 9 und 10, so sieht man, daß sich die jeweils erwarteten Kohlendioxidemissionen von den experimentell ermittelten Kohlendioxidemissionen bei gegebenen Ozonverbräuchen nur geringfügig unterscheiden.

Aus den Einzelergebnissen läßt sich somit das Reaktionsgeschehen im Boden aus chemischer Sicht durch einfache Addition annähernd richtig beschreiben. Im Rahmen dieser Genauigkeit (Zeile 11 \Rightarrow Fehler max. 26 %) ist somit die Aufteilung der Meßgrößen Gesamt Ozonverbrauch, Gesamtkohlendioxidemission und DOC-Bildung auf das jeweilige Edukt möglich.

Berechnet man dementsprechend den spezifischen Ozonverbrauchsanteil für die alleinige Oxidation des Anthracens und seiner Folgeprodukte, so findet man für diese Reaktion trotz unterschiedlicher Behandlungszeiten und den daraus folgenden verschiedenen Umsätzen immer einen Anteil von 15 - 20 % am gemessenen Ozongesamtverbrauch (Zeile 12, Tabelle 20 auf Seite 77).

Damit ist der Ozonverbrauchsanteil als nahezu unabhängig von der Ozonungsdauer bzw. vom Gesamtumsatz zu betrachten. Auch dieses Ergebnis unterstützt damit die Vermutung, daß die Oxidation der beiden Edukte Anthracen und Bodenorganika im Boden parallel erfolgt.

Zudem läßt dieses Ergebnis einen Rückschluß auf die Art und Weise der Kontamination des Anthracens auf dem Bodenmaterial zu.

Nach dem ausgewählten künstlichen Kontaminationsverfahren könnte man erwarten, daß das Anthracen die Huminstoffe des Bodenkörpers überwiegend nur äußerlich bedeckt und quasi eine äußere PAK-Deckschicht bildet. Der trotz fortschreitender Reaktion konstante spezifische Ozonanteil läßt jedoch den Schluß zu, daß vielmehr nahezu das gesamte, künstlich eingebrachte Anthracen homogen in der gesamten Bodenmatrix verteilt ist und so eine parallele Reaktionsabfolge überwiegen kann.

Aus der Aufteilung des Kohlendioxides nach seiner Herkunft (Anthracen bzw. Huminstoff) ist es möglich, die Bildungsgeschwindigkeit des aus der Huminstoffoxidation stammenden Kohlendioxides im unkontaminierten - bzw. kontaminierten Boden miteinander zu vergleichen. In Abbildung 24 auf Seite 79 ist hierzu die gemessene (unkontaminierter Boden) und berechnete (kontaminierter Boden) Huminstoffmineralisierung als Funktion der Ozonungszeit dargestellt.

Es zeigt sich, daß sich die Umsatzgeschwindigkeit (hier: Mineralisationsgeschwindigkeit) des Huminstoffes im Vergleich zum Einzelversuch trotz Anwesenheit von Anthracen nicht verändert hat. Dies ist als Beleg dafür zu werten, daß bei Ozonüberschuß nicht nur die Oxidation des Anthracens, sondern auch die der Huminstoffe annähernd unabhängig vom jeweils anderen Edukt erfolgt.

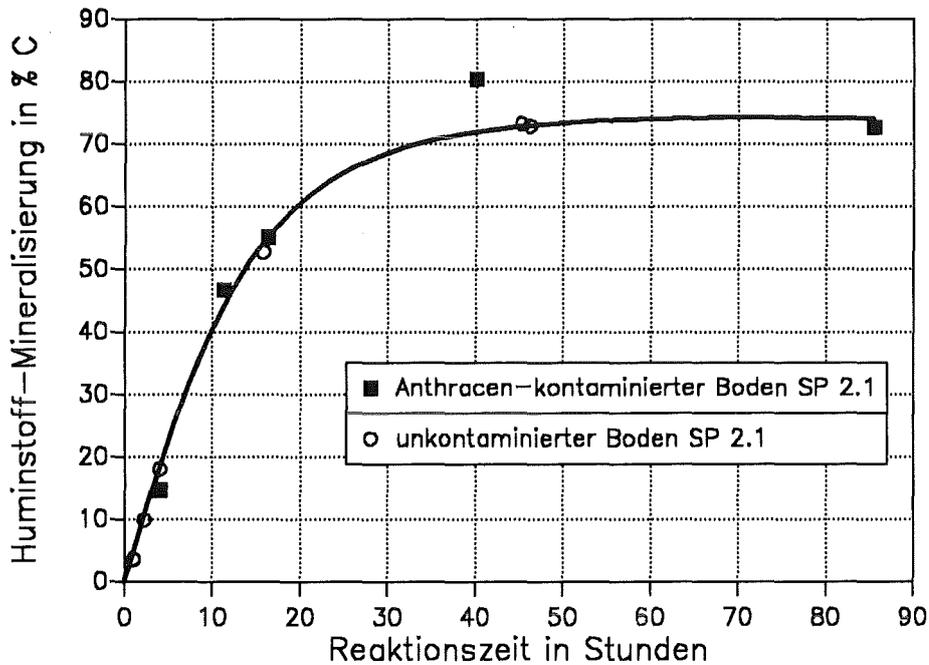


Abbildung 24. Vergleich der Geschwindigkeit der Huminstoffmineralisierung in kontaminiertem bzw. unkontaminiertem Boden (SP 2.1) bei Ozonüberschuß: Feststoffeinwaage: 140 g SP 2.1 (kontaminiert) bzw. 150 g SP 2.1 (unkontaminiert), Wassergehalt = 1/3 Feldkapazität, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, T = 10 °C

Entsprechend der Aufteilung des Gesamt Ozonverbrauches sowie der Kohlendioxidbildung sollte rechnerisch auch die wasserextrahierbare, organische Kohlenstoffmenge auf die Edukte aufgeteilt werden können und zu richtigen Ergebnissen führen.

In Tabelle 21 auf Seite 80 sind die Ergebnisse aufgelistet. Beim Vergleichen stellt man jedoch fest, daß wesentlich geringere Ausbeutemengen (nur 25 bis 60 %) als erwartet gefunden werden. Der wiedergefundene Kohlenstoff bewegt sich dabei jeweils in dem Mengenbereich, der alleine schon aus der Oxidation der Bodenorganika erwartet wurde.

Diese Beobachtung könnte bedeuten, daß die nicht unerheblichen Produktmengen, die aus dem Anthracenabbau resultieren sollten, aus dem Boden mit Wasser nicht oder nur zum Teil extrahierbar sind. Betrachtet man deshalb die wiedergefundene Mengen der Oxidationsprodukte, die allein aus dem Anthracenabbau stammen können, so findet man diese tatsächlich nur in sehr geringen Mengen (Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure $\leq 1/16$ der Erwartung) bzw. gar nicht (Phthalsäure, 2-Carboxybenzaldehyd).

Oxalsäure und Ameisensäure können zu dieser Betrachtungsweise nur in eingeschränktem Maße herangezogen werden, da sie sowohl aus Anthracen, als auch aus der Bodenorganika gebildet werden. Jedoch sieht man im Falle der Oxalsäure, daß bei langen Ozonungszeiten nur etwa 1/3 bis 1/5 der Menge gefunden wird, die allein aus dem Anthracenumsatz zu erwarten gewesen wäre.

Tabelle 21. Wiederfindung der mit Wasser extrahierbaren Oxidationsprodukte von Anthracen und Bodenorganika: Bodeneinwaage 140 g SP 2.1 mit 7 g $C_{\text{Huminstoff/kg}}$, Anthracengehalt 3 g/kg, Wassergehalt 70 g/kg TM, Gasfluß 20 l/ h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, T = 10 °C

Anthracenumsatz im Boden in %	34,0	61,7	63,1	85,9	95,5
Gemessener DOC in g C/kg Boden (wäßriger Bodenextrakt)	1,09	0,75	0,90	0,63	0,32
Berechneter DOC aus Versuch Anthracen/Quarzsand in g C/kg Boden (Abbildung 13)	0,62	1,01	1,00	0,97	0,81
Berechneter DOC aus Versuch Huminstoff/anorg. Bodenmatrix in g C/kg Boden (Abbildung 19)	1,12	0,84	0,77	0,56	0,56
DOC-Wiederfindungsrate in den Bodenextrakten in %	63	40	51	41	23
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure in mmol/kg Boden					
• gemessen	0,05	0,03	0,03	n.n.	n.n
• erwartet (aus Anthracenabbau)	0,08	0,43	0,45	0,81	1,12
Ameisensäure in mmol/kg Boden					
• gemessen	3,85	12,1	10,5	11,1	4,45
• erwartet (aus Anthracenabbau)	3,40	15,8	16,3	6,07	4,48
Oxalsäure in mmol/kg Boden					
• gemessen	4,07	5,34	3,73	3,00	2,18
• erwartet (aus Anthracenabbau)	1,58	3,63	3,72	9,13	11,3

Gründe für diesen Befund können sein:

- Extraktion der Produkte im Boden mit dem verwendeten Verfahren ist nicht vollständig
- Produkte aus dem Umsatz von Anthracen und der Bodenorganika wechselwirken miteinander
- Adsorption dieser Verbindung, an der sich durch die Ozonung vergrößernden BET-Oberfläche
- Beschleunigte Oxidation dieser Produkte im Boden im Vergleich zur Reaktion auf Quarzsand

Dieser letzte Punkt ist aufgrund der Genauigkeit der verwendeten Analysenmethodik nicht auszuschließen, wenn er auch unter chemisch-reaktionskinetischen Aspekten (Huminstoff gilt als

Radikalfänger \Rightarrow Radikalreaktionen vernachlässigbar) als eher unwahrscheinlich anzusehen ist. Sollten hingegen die ersten drei Punkte zutreffen, so könnte man durch Modifizieren der Extraktionsmethode (Laugung, Aussalzen) den Extraktionsgrad sicherlich verbessern. Da die gewählte Extraktionsmethode jedoch den in der Natur tatsächlich am ehesten stattfindenden Regenereignissen nahekommt, zeigt das Ergebnis, daß bei der Ozonung von Böden eher mit geringeren Mengen an wasserlöslichen Substanzen zu rechnen ist, als die Addition der jeweils in den Einzelkomponentenversuchen gebildeten Mengen (PAK-Umsatz/Quarzsand und Huminstoff/Boden) erwarten lassen würden. Dies bedeutet, daß das Risiko des Eintrages von Oxidationsprodukten in das Grundwasser nach einer Bodenpassage eher geringer einzuschätzen ist, als dies aus den bisherigen Ergebnissen der vorangegangenen Kapiteln bisher angenommen werden mußte.

5.3.2 Einfluß des Wassergehaltes auf die Reinigungsleistung

In Kapitel 4.3 wurde gezeigt, daß die Umsetzung der Bodenorganika in unkontaminierten Bodenproben stark von deren Feuchtigkeit beeinflußt wird. Gefunden wurde, daß diese unerwünschte Reaktion bei gleichzeitig niedrigem Ozonverbrauch in trockenen bzw. sehr feuchten Böden am geringsten ist. Nun ergibt sich die Fragestellung, inwieweit der Wassergehalt auch den Umsetzungsgrad von PAK (Beispiel: Anthracen) beeinflußt, wenn diese im Boden als Kontamination vorhanden sind. In Tabelle 22 auf Seite 82 sieht man die Ergebnisse nach 40 h Ozonbehandlung (kein Ozonumsatz danach mehr feststellbar) für 4 verschiedene Wassergehalte dargestellt. Ausgehend vom jeweils ermittelten Anthracenumsatz wurden zudem, wie bereits im vorangegangenen Kapitel die experimentell festgestellten Mengen an Ozonverbrauch, gebildetem Kohlendioxid und DOC auf die jeweilige Reaktion des Ozons mit Anthracen bzw. Huminstoff aufgeteilt.

Man sieht zunächst, daß der nach 40 Stunden Behandlungszeit erzielbare Anthracenumsatz im Boden stark vom Feuchtigkeitsgehalt des Bodens beeinflußt wird und unter den verwendeten, jeweils identischen Versuchsbedingungen je nach Wassergehalt zwischen 40 und 85 % des eingesetzten Anthracens variiert.

Aus der Bilanzierung in Tabelle 22 erkennt man, daß das Verhältnis von spez. Ozonverbrauch und Mineralisierungsrate für die Huminstoffumsetzung (Zeile (8) und (9)) gut mit dem aus dem Einzelkomponentenversuch Huminstoff/Bodenmaterial bestimmten Verhältnis (bei identischem Ozonverbrauch \Rightarrow Zeile (10) und (11)) übereinstimmt, obwohl die hierzu verwendeten Daten für den Anthracenabbau (Abbildung 13 auf Seite 44) und die Huminstoffmineralisation (Abbildung 19 auf Seite 57) für nur einen Wassergehalt von 7 g/100g bestimmt wurden. Die gute Übereinstimmung läßt vermuten, daß Wasser auf die Reaktionsmechanismen, nach denen die Bodenorganika und das Anthracen durch Ozon oxidiert werden, keine solche Wirkung besitzt, daß sich das Verhältnis zwischen Ozonverbrauch und Mineralisierungsrate ändert.

Vergleicht man den aus der Bilanzierung ermittelten Mineralisierungsgrad der Bodenorganika (Zeile 9) mit dem Anthracenabbau (Zeile 2), so kann man feststellen, daß die Reaktionsfortschritte von Anthracen (Abbau) und Bodenorganika (Mineralisierung) miteinander korrelieren. Die geringste Mineralisierung der Bodenorganika sowie den geringsten Anthracenabbau findet man dabei im trockenen Zustand bzw. bei sehr hohen Feuchtigkeitsgehalten. Maximaler Reaktionsfortschritt beider Komponenten hingegen tritt dann auf, wenn der Wassergehalt etwa 1/3 der Feldkapazität beträgt. Die beiden Edukte verhalten sich also analog zueinander.

Tabelle 22. Einfluß der Feuchtigkeit des Bodens auf den Anthracenumsatz: Bodeneinwaage 140 g SP 2.1 mit 7 g $C_{\text{Huminstoff}}/\text{kg}$, Anthracengehalt 3 g/kg, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Ozonungsdauer 40 h, Feldkapazität 26,1 g/100 g TM, $T = 10\text{ °C}$

1	Wassergehalt in g/100 g	0	7	15	23,3
2	Anthracenumsatz im Boden in %	38,7	85,9	61,6	40,8
3	Ozonverbrauch in g O_3/kg Boden	5,77	51,9	14,7	8,66
4	CO_2 -Emission in g C/kg Boden	0,56	6,89	1,81	0,79
5	pH (wäßriges Extrakt)	4,6	4,0	4,8	4,6
<u>Bilanzierung</u>					
↓					
Berechneter Anthracenanteil					
6	Berechneter O_3 -Verbrauch aus Versuch Anthracen/Quarzsand in g/kg Boden (Abbildung 13)	2,52	7,73	5,21	2,69
7	Berechnete CO_2 -Emission aus Versuch Anthracen/Quarzsand in g C/kg Boden (Abbildung 13)	0,15	1,26	0,38	0,16
Berechneter Boden- und Huminstoffanteil					
8	Zeile (3) - Zeile (6) = O_3 -Verbrauch für die Oxidation der Bodenorganika in g/kg Boden	3,25	44,2	9,49	5,97
9	Zeile (4) - Zeile (7) = CO_2 -Emission aus der Oxidation der Bodenorganika in g C/kg Boden und in % $C_{\text{Huminstoff}}$	0,41 6 %	5,63 80 %	1,43 20 %	0,63 9 %
10					
Überprüfung des berechneten Verhältnisses Ozonverbrauch/ Kohlendioxid aus der Huminstoffumsetzung anhand der Daten aus dem Einzelkomponentenversuch					
10	Berechneter O_3 -Verbrauch aus Versuch Huminstoff/anorg. Bodenmatrix in g/kg Boden (Abbildung 19)	3,25	> 35,0	9,5	6,0
11	Berechnete CO_2 -Emission aus Versuch Huminstoff/anorg. Bodenmatrix (Abbildung 19) in % $C_{\text{Huminstoff}}$	5	≥ 73	16	10
12	geschätzter Anteil des O_3 -Verbrauches für den Anthracenumsatz in %	43,7	14,9	35,5	31,0

Entsprechend den Umsätzen an Anthracen und Huminstoffen verhält sich auch der Umsatz an Ozon. Er ist bei trockenen Proben am geringsten und beträgt bei einem Anthracenumsatz von etwa 40 % (Anfangskonzentration 3 g Anthracen/kg) ca. 5,8 g/kg. Bei Wassergehalten von ca. 1/3 der Feldkapazität wird hingegen ein Anthracenumsatz von 86 % erzielt, der Ozonverbrauch hierzu beträgt ca. 52 g/kg.

Berechnet man den Anteil des Ozonverbrauches, der laut Bilanz für die alleinige Reaktion des Anthracens benötigt wird (Zeile 12, Tabelle 22 auf Seite 82), so sieht man, daß optimale Wassergehalte bezüglich des erreichbaren Anthracenumsatzes nicht nur Vorteile besitzen. Die beste Ozonausnutzung im Sinne der Reaktion mit dem Schadstoff (Anthracen) wird im trockenen Zustand mit ca. 43 % erreicht. Beim höchsten gemessenen Anthracenumsatz von 86 % betrug der Anteil des Ozons, der zur Oxidation des Anthracens benötigt wurde, hingegen nur ca. 15 - 20 %.

Wie kann man sich diese unterschiedliche Selektivität aufgrund des Wassergehaltes erklären ?

In Kapitel 3.4.2 wurde bereits vermutet, daß der Huminstoffabbau zur Bildung polarer, wasserlöslicher Verbindungen führt, die zu einer raschen Folgeoxidation Wasser benötigen. Fehlt hingegen Wasser, so bildet sich auf dem einzelnen Huminstoffteilchen eine wenig reaktive Schicht eigener Reaktionsprodukte, die eine Oxidation tieferliegender Schichten an Huminstoff erschweren. Überschreitet hingegen der Wassergehalt eine gewisse Grenze, so führt dies zur Blockierung der Porenstruktur. Die Folge ist, daß der Stofftransport des Ozons an den jeweiligen Reaktionsort erschwert wird. In beiden Fällen ist der Huminstoffumsatz kleiner als bei Anwesenheit geringer Wassermengen. Weiter konnte gezeigt werden, daß in den künstlich kontaminierten Proben Anthracen vermutlich homogen in und auf den Huminstoffteilchen verteilt ist.

Kombiniert man diese Einzelbeobachtungen und Vermutungen, so erhält man folgende Modellvorstellung, die den beobachteten Befund erklärbar macht:

Im wasserfreien Zustand reagieren die gut zugänglichen Edukte Anthracen und Huminstoff mit Ozon. Beide bilden zunächst polare Verbindungen, von denen jedoch nur die des Anthracens einer nennenswerten Folgeoxidation unterliegen. Auf den Huminstoffen bildet sich hingegen eine Schicht an eigenen, reaktionsträgen Produkten, die zunächst die Reaktion des Huminstoffes und im weiteren Verlauf auch die Reaktion von unreaktiertem Anthracen beeinträchtigt. Es ergibt sich ein allgemein niedriger Umsatz bei niedrigem Ozonverbrauch und geringer Reaktionsgeschwindigkeit, wobei Anthracen etwas bevorzugt umgesetzt wird.

Bei Wassergehalten bis 30 % Feldkapazität hingegen unterliegen auch die Zwischenprodukte der Huminstoffumsetzung einer weitgehenden Folgeoxidation, so daß im Verlauf der Reaktion fast die gesamte Eduktmenge umgesetzt wird. Man findet deshalb die höchsten Umsatzgrade an Anthracen, aber auch von Huminstoff, verbunden mit einem sehr hohen Ozonverbrauch, jedoch geringer Selektivität. Die Umsatzgeschwindigkeit ist hoch, da bei wahrscheinlich maximaler Oberfläche des Wasserfilmes der Stofftransport des Ozons aus dem Gas an den Reaktionsort besser möglich ist.

Steigt der Wassergehalt hingegen über einen Grenzwert (> 30 % Feldkapazität), so ist zwar die Folgereaktion der Primäroxidationsprodukte beider Edukte möglich, aber durch Fluten der Primärstruktur wird im allgemeinen der Ozontransport an den Reaktionsort erschwert. Besonders wirkt sich das beim Huminstoff aus, bei dem (Vorstellung Kugel) durch sein Quellvermögen und

seine Wasserhaltefähigkeit die inneren Poren vollständig mit Wasser gefüllt werden, so daß sich die für den Stofftransport benötigte Oberfläche verringert. Die effektive Oberfläche des Anthracen hingegen verringert sich kaum. Dadurch wird die Selektivität des Ozonangriffes etwas erhöht, aber die Geschwindigkeit des Eduktumsatzes ist gering. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, daß durch den verkleinerten Ozonübergang im Bodenkörper Bereiche entstehen, in denen nicht mehr Ozon im Überschuß vorhanden ist. In diesem Falle führen auch Reaktivitätsunterschiede der Edukte zu einer Veränderung der bei Ozonüberschuß gefundenen Selektivitätsverhältnisses. Da die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen jedoch nicht bekannt sind, ist die Richtung der Selektivitätsverschiebung nicht vorhersagbar.

Zusammenfassend kann man sagen, daß dieser vom Wassergehalt abhängige Selektivitätseffekt wahrscheinlich vor allem auf die Änderungen im Stoffübergang zurückzuführen ist. Dabei führen letztendlich die wahrscheinlich vorhandenen Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten der Edukte sowie eventuell deren unterschiedliche Wasserspeicherfähigkeit zu der beobachteten Veränderung der Selektivität. Der Wassergehalt stellt damit einen verfahrenstechnischen Optimierungsparameter dar, mit dem unter Berücksichtigung des katalytischen Ozonzerfalles der erzielbare Anthracen- und Huminstoffumsatz, der Ozonverbrauch sowie die Reaktionszeit geregelt werden kann.

Welchen Einfluß hat nun der unterschiedliche Wassergehalt während der Ozonung auf die mit Wasser extrahierbaren Oxidationsprodukte ?

Aus Tabelle 23 sieht man, daß die wäßrigen Extrakte durch die gebildeten Säuren durchweg einen pH-Wert von ca. $4,5 \pm 0,3$ besitzen, der relativ unabhängig ist vom Wassergehalt des Bodens während der Ozonung. Aus dem CSB/DOC-Verhältnis erkennt man zudem, daß der durchschnittliche Oxidationsgrad dieser Stoffe mit steigendem Anthracenumsatz zunimmt.

Vergleicht man die experimentell gefundenen DOC-Werte im wäßrigen Extrakt mit den aus der Bilanz erwarteten Mengen aus den Einzelversuchen, so zeigt sich, daß die Wiederfindungsquote unter 50 % liegt. Die Bestimmung der aus dem Anthracenabbau stammenden Produktmengen von Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure bzw. Phthalsäure, 2-Carboxybenzaldehyd zeigt zudem, daß diese bei den untersuchten Wassergehalten nur in geringen Mengen bzw. gar nicht im wäßrigen Extrakt gefunden werden. Offensichtlich sind es die Anthracenprodukte, welche wahrscheinlich aus den bereits auf Seite 80 genannten Gründen trotz unterschiedlicher Wassergehalte während der Ozonbehandlung nicht bzw. nur in geringem Ausmaße aus den Bodenproben extrahierbar sind.

Es fällt jedoch bei näherer Betrachtung auf, daß wie im vorangegangenen Kapitel immer dann zumindest geringe Mengen dieser Verbindungen nachgewiesen werden konnten, wenn der jeweilige Ozonverbrauch und somit der Umsatz an Huminstoff und Anthracen gering war. Gerade bei kleinen Umsätzen sind aber die zu erwartenden Produktmengen am geringsten (Beispiel Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure), so daß bei diesen auch die Genauigkeit der Analytik am kleinsten sein sollten. Ungenügende Extraktionsgrade sollten damit nicht der Grund für den Negativbefund sein. Vielmehr erscheint es wahrscheinlich, daß diese fehlenden Produktmengen eher in Zusammenhang zu sehen sind mit einer zunehmend höher oxidierten Huminstoffmatrix. Mit hoher Wahrscheinlichkeit reagiert diese mit den gebildeten Produkten des Anthracens vermutlich entweder chemisch, adsorptiv bzw. durch Ionenaustausch.

Tabelle 23. Wiederfindung der Oxidationsprodukte von Anthracen und Bodenorganika: Bodeneinwaage 140 g SP 2.1 mit 7 g $C_{\text{Huminstoff}}/\text{kg}$, Anthracengehalt 3 g/kg, Gasfluß 20 l/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Ozonungsdauer 40 h, Feldkapazität 26,1 g/100 g TM, 10 °C

Wassergehalt im Boden in g/100 g TM	0	7	15	23,3
Anthracenumsatz im Boden in %	38,7	85,9	61,6	40,8
Anthrachinon in mmol/kg				
• gemessen	0,09	2,00	0,51	0,17
• erwartet (1/7 Anthracenabbau)	0,93	2,07	1,48	0,98
pH (wäßriges Extrakt)	4,6	4,0	4,8	4,6
CSB/DOC (wäßriges Extrakt) in g O_2 /g C	2,50	0,96	2,01	2,10
gemessener DOC in g C/kg Boden (wäßriger Bodenextrakt)	0,72	0,63	0,31	0,37
Berechneter DOC aus Versuch Anthracen/Quarzsand in g/kg Boden (Abbildung 13)	0,83	0,97	1,02	0,88
Berechneter DOC aus Versuch Huminstoff/anorg. Bodenmatrix in g C/kg Boden (Abbildung 19)	0,98	0,56	1,05	1,05
DOC-Wiederfindungsrate in den Bodenextrakten in %	40	41	15	19
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure in mmol/kg Boden				
• gemessen	0,03	n.n.	n.n.	0,01
• erwartet (aus Anthracenabbau)	0,09	0,08	0,44	0,09
Ameisensäure in mmol/kg Boden				
• gemessen	4,45	11,1	2,81	1,96
• erwartet (aus Anthracenabbau)	13,6	6,07	15,9	14,4
Oxalsäure in mmol/kg Boden				
• gemessen	1,42	3,00	2,52	1,88
• erwartet (aus Anthracenabbau)	1,37	9,13	3,26	1,44

5.4 Resümee

Die Experimente mit künstlich kontaminierten Bodenproben haben gezeigt, daß Anthracen auch in einer Bodenmatrix durch Ozon abgebaut wird. Unter Zuhilfenahme der in Kapitel 3 und 4 er-

mittelten Ergebnisse über die Einzelreaktion von Anthracen/Quarzsand bzw. Huminstoff/Bodenmatrix konnte gezeigt werden, daß im Boden die Umsetzung der Huminstoffmatrix zeitgleich dazu erfolgt. Die Reaktion des Ozons mit Anthracen bzw. Huminstoff ist dabei vom jeweilig anderen Edukt bzw. dessen Produkten weitgehend unbeeinflusst. So bleiben bei Ozonüberschuß sowohl die jeweils gebildeten Produktmengen (Kohlendioxid, Anthrachinon, Ozonverbrauch) als auch die Einzel-Reaktionsgeschwindigkeiten unverändert gegenüber den Versuchen mit den Einzelkomponenten.

Das Ausmaß der Reaktion im Boden wird hingegen stark vom Wassergehalt beeinflusst, indem dieser zum einen den erreichbaren Umsatz der Edukte festlegt (sowohl Huminstoff als auch Anthracen). Zum anderen hat der Wassergehalt auch Auswirkungen auf den Anteil des Ozons, der für die Oxidation des Anthracens verbraucht wird. So wird der höchste Umsatz an Huminstoff und Anthracen dann gefunden, wenn der Wassergehalt ca. 1/3 der Feldkapazität beträgt. Bei diesem Wassergehalt betrug jedoch der Anteil des Ozons, der für die Oxidation des Anthracens verbraucht wurde, nur etwa 15 %. Wurde hingegen der gleiche Boden im trockenen bzw. bei einem Wassergehalt größer 1/3 der Feldkapazität ozont, so wurde eine höhere Selektivität der Ozonausnutzung beobachtet. Gleichzeitig reduzierte sich aber der erzielbare Organikumsatz. Im Falle des trockenen Bodens betrug so der Umsatz an Anthracen nur noch etwa 40 %.

Diese Abhängigkeit der Ozonselektivität vom Wassergehalt ist dabei vermutlich auf den wasserhaltsabhängigen Ozon-Phasentransfer und auf eventuelle unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten von Huminstoff und Anthracen (bzw. deren Abbauprodukte) zurückzuführen. So ist aus den Untersuchungsbefunden zu vermuten, daß die Primärprodukte der Huminstoffumsetzung nur dann in signifikantem Ausmaß weiterreagieren, wenn Wasser vorhanden ist, während die des Anthracens hierzu kein Wasser benötigen.

Im wasserfreien Zustand bildet sich so auf den Huminstoffen eventuell eine inerte Schicht an eigenen Reaktionsprodukten, die die weitere Reaktion von unreaktiertem Huminstoff beeinträchtigt, während zugängliches Anthracen abgebaut wird.

Ist Wasser vorhanden, so unterliegen auch die Zwischenprodukte der Huminstoffumsetzung einer weitgehenden Folgeoxidation, so daß im Verlauf der Reaktion annähernd alle organischen Verbindungen umgesetzt werden. Man findet deshalb hohe Umsatzgrade an Anthracen, aber auch von Huminstoff, verbunden mit einem hohen Ozonverbrauch, jedoch geringer Selektivität.

Steigt der Wassergehalt hingegen über einen Grenzwert (> 30 % Feldkapazität), so reguliert im wesentlichen die Größe des Ozonstofftransportes die Reaktionsgeschwindigkeit, da durch Verringerung der wirksamen Oberflächen zwischen Gasphase und Wasserfilm der Ozonübergang gering ist. Besonders kann sich das beim Huminstoff auswirken, der (Vorstellung Einzelteilchen) durch seine Wasserhaltefähigkeit und durch Quellung seiner inneren Porenstruktur nur noch an der äußeren Partikeloberfläche angegriffen werden kann. Die Reaktionsoberfläche der Anthracenteilchen hingegen verringert sich kaum. Dadurch wird die Selektivität des Ozonangriffes etwas erhöht, der Eduktumsatz aber ist gering. Da zudem in einigen Bereichen des Bodenkörpers eventuell die je Zeiteinheit zur Reaktion zur Verfügung stehende Ozonmenge begrenzt ist, werden unter diesen Bedingungen auch Unterschiede in den nicht ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Edukte Huminstoff bzw. Anthracen zu Selektivitätsänderungen des Ozons führen. Somit ist der Wassergehalt ein Parameter für die Verfahrensoptimierung in Bezug auf Ozonverbrauch und erzielbare Reinigungsleistung.

Unter optimalen Feuchtigkeitsbedingungen konnte für den untersuchten, künstlich kontaminierten Boden bei einem Ozonverbrauch von ca. 52 g Ozon/kg ein Anthracenumsatz von 96 % bei einer Anfangskonzentration von 3 g Anthracen/kg Boden und einem Huminstoffgehalt von 7 g $C_{\text{Huminstoff}}$ /kg festgestellt werden.

Bei der Reaktion im Bodenkörper wird wie bei den Versuchen auf Quarzsand aus ungefähr 1/7 des umgesetzten Anthracens Anthrachinon gebildet. Auch die Menge an Kohlendioxid deutet darauf hin, daß sich der Reaktionsmechanismus, der aus den Analysedaten des Anthracenabbaus auf Quarzsand entworfen worden ist, nicht ändert. Hingegen werden die erwarteten und mit Wasser eigentlich gut löslichen anderen Produkte des Anthracens im wäßrigen Bodenextrakt bei höheren Umsätzen nicht gefunden. Der Nachweis jedoch bei geringeren Umsätzen läßt vermuten, daß die anoxidierte Huminstoffmatrix diese polaren Verbindungen an sich bindet und sie immobilisiert. Dieser für die Analytik mißliche Umstand hat die Auswirkung, daß im Anwendungsfalle die Gefahr des Eintrages von höhermolekularen Oxidationsprodukten aus dem Anthracenabbau in das Grundwasser sinkt.

6. Ozonung eines Gaswerkbodens

6.1 Einführung

Mit der im nachfolgenden beschriebenen Versuchsreihe sollte herausgefunden werden, inwieweit die Ergebnisse der Modellversuche auch dem Reaktionsgeschehen in realen Altlastenböden entsprechen. Der Hauptunterschied zu den bisherigen untersuchten Böden besteht darin, daß im Gaswerkboden nunmehr ein Gemisch verschiedenster PAK vorliegt. Ein weiterer Unterschied könnte daraus resultieren, daß bei diesen die Kontaminationen durch Diffusion tiefer in das einzelne Feststoffkorn eindringen konnten und eventuell dabei "gealtert" sind. Zur Untersuchung wurde eine Bodenprobe vom Gaswerkgelände Karlsruhe aus 1 - 2 m Tiefe verwendet, deren PAK-Gehalt zu ca. 1,8 g PAK/kg Boden ermittelt wurde. Der pH-Wert dieser Probe betrug 9,5; der organisch gebundene Kohlenstoff 1,02 Gew.-% C.

6.2 Experimentelles

6.2.1 Versuchsdurchführung

Die feuchte und stark nach aromatischen Kohlenwasserstoffen riechende Bodenprobe von ca. 8,7 kg Ausgangsgewicht wurde mit einem Normsieb NS 2,0 mm gesiebt und die gewonnene, noch ca. 2,7 kg schwere Siebfraktion homogenisiert. Verbleibende größere Lehmbrocken und Steine wurden manuell entfernt. Der Wasseranteil der so konditionierten Feststoffprobe betrug danach etwa 6 %. Zu jedem Versuch wurden etwa 100 g Probematerial in den Reaktor (Füllvolumen 0,14 l) eingefüllt und die Ozonbehandlung bei einem Gasstrom von 20 l/h (Kontaktzeit 7 s) und einer Ozonkonzentration von 2,5 g/m³ bei Raumtemperatur bis zu 5 Tage lang durchgeführt.

Die Proben wurden anschließend dem Reaktor entnommen und der Wasserverlust durch Wägung bestimmt (ca. 0,034 g/h Behandlungsdauer). Zur Vermeidung von Homogenisierungsmaßnahmen wurde anschließend die gesamte behandelte Bodenprobe einer Soxhletextraktion mit n-Hexan / Aceton (1:1 v/v) für 4 Stunden (siehe Anhang, Kapitel 9.1.1) unterzogen. Diese wurde jeweils zwei weitere Male zur Kontrolle des PAK-Extraktionsgrades wiederholt, wobei der Extraktionsfehler ohne diese zusätzlichen Extraktionen mit ca. 0,2 % Anteil am Gesamtergebn vernachlässigbar klein war. Die abgekühlten Einzelextrakte wurden abschließend mit 0,45 µm PTFE-Filtern filtriert und zur Analytik im Kühlschrank einzeln aufbewahrt.

6.2.2 Identifikation der extrahierbaren PAK mittels GC-MS

Da zunächst die chemische Zusammensetzung dieser Extrakte unbekannt war, wurde der Extrakt einer unozonten Bodenprobe mittels GC-MS untersucht. Verwendet wurde hierzu ein Gaschromatograph vom Typ 5890 Serie II in Verbindung mit einem massenselektiven Detektor des Typs 5970 der Firma Hewlett Packard.

Die gewählten GC-MS-Bedingungen waren:

Injektortemperatur:	250 °C
Ofentemperatur:	50 °C
Heizprogramm:	2 °C/min 50 °C - 150 °C 5 °C/min 150 °C - 280 °C
Scan-Modus:	10 - 800 Masseneinheiten
Gaschromatograph:	HP 5890 mit MSD 5970
Trennsäule:	HP - 5, 50 m x 0,32 mm x 1,05 µm
Trenngas:	Helium, 80 KPa
Probeaufgabe:	1 min splitless

Das Gaschromatogramm zeigt 47 Peaks und damit 47 Verbindungen (siehe Abbildung 25), von denen 35 im scan-Modus mit Hilfe der Massenspektren-Bibliothek als PAK klassifiziert werden konnten (Zuordnung \Rightarrow Wahrscheinlichkeit > 50 %). Von diesen 35 PAK wurden sieben aufgrund ihres unterschiedlichen Struktur ausgewählt und deren tatsächliche Identität im Extrakt anhand der Retentionszeiten und der Massenspektren durch Vergleichsubstanzen bestätigt. Die Namen der 7 ausgewählten Verbindungen sind zur Kenntlichmachung in Abbildung 25 unterstrichen.

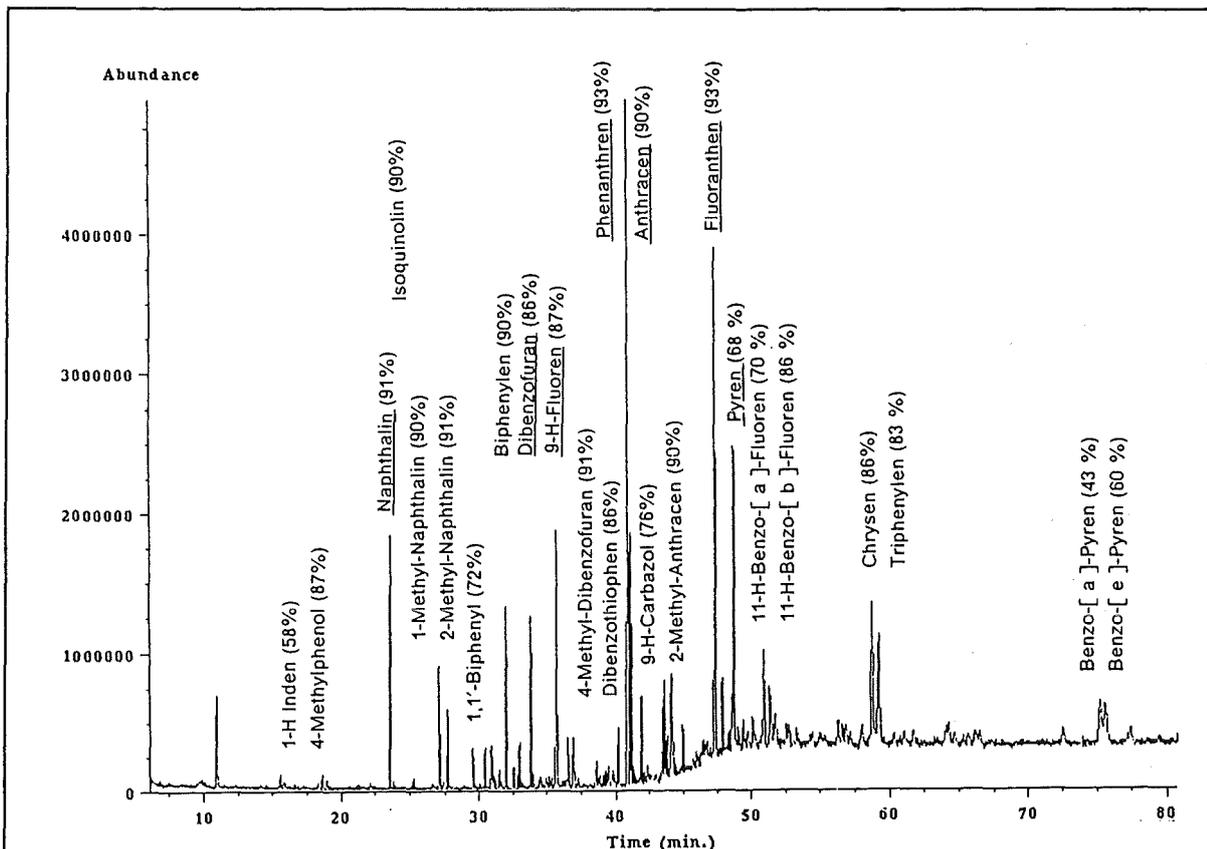


Abbildung 25. GC-Spektrum des Acetonextraktes vom Karlsruher Gaswerkboden: Nicht eingetragen: 2,6-Dimethyl-Naphthalin (94%), 1,6-Dimethyl-Naphthalin (87%), 4-Methyl-1,1'-Biphenyl (87%) Acenaphthylen (64%), 1,4,6 Trimethylnaphthalin (52%), 2,3,6-Trimethylnaphthalin (87%), 2-Methyl-9-H-Fluoren (81%), 4-H-Cyclopenta-Phenanthren (87%), 2-Phenyl-Naphthalin (58%), 2-Methyl-3-Phenyl-1-H-Indol (65%), 2,3-Dimethyl-Phenanthren (76%), 4-Methyl-Pyren (55%) Benzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-Thiophen (46%)

Bei der Anwendung der GC-MS zur quantitativen Bestimmung zeigte sich, daß der MS-Detektor durch das Verwenden der huminstoffhaltigen Proben ohne vorherigen Clean-Up schnell verschmutzte. Da eine deswegen notwendige Probevorreinigung relativ zeitaufwendig ist und durch Zunahme der notwendigen Probeaufbereitungsschritte leicht Fehler auftreten können, wurde die quantitative Bestimmung auf HPLC und Fluoreszenzdetektion umgestellt. Die verwendete HPLC-Methode ist im Anhang, Kapitel 9.1.2 ausführlich beschrieben.

Die quantitative Bestimmung dieser 7 PAK ergab folgende Konzentrationen:

Naphthalin	82 mg/kg	Anthracen	51 mg/kg
Dibenzofuran	74 mg/kg	Fluoranthren	121 mg/kg
Fluoren	63 mg/kg	Pyren	78 mg/kg
Phenanthren	195 mg/kg		

Addiert man diese einzelnen PAK-Mengen, so ergibt sich allein mit den 7 quantifizierten Verbindungen im Gaswerkboden eine PAK-Kontamination von 0,66 g/kg. Die Gesamt-PAK-Kontamination beträgt im Vergleich dazu nach einer halbquantitativen Abschätzung über die MS-Gesamtfragmentzahl aller 35 PAK ca. 1,8 g PAK/kg. Damit stellen die 7 quantitativ bestimmten PAK etwa 1/3 der Gesamt-PAK-Kontamination des verwendeten Gaswerkbodens dar. Diese 7 Verbindungen wurden in den untersuchten Proben quantitativ bestimmt.

Es zeigte sich, daß die Extrakte mit der HPLC ohne weitere Probenaufbereitung direkt untersucht werden konnten. So konnten Störungen der Fluoreszenzdetektion der 7 PAK durch die huminstoffhaltigen Proben nicht beobachtet werden. Auch auf die Zugabe von inneren Standards zur Quantifizierung konnte durch das Fehlen von Reinigungsschritten verzichtet werden.

Die Nachweisgrenze betrug ohne Anreicherung (Extraktion 100 g Feststoff mit 250 ml Aceton/n-Hexan) für die einzelnen Vertreter der ausgewählten PAK durchschnittlich 5 µg/l bzw. 12,5 µg/kg Feststoff.

6.3 Ozonverbrauch und Reinigungsleistung unter optimalen Bedingungen

Während der Ozonbehandlung des Gaswerkbodens konnte man zunächst beobachten, daß im Festbettreaktor unter den verwendeten Bedingungen bei Kontaktzeiten von 7 s anfänglich das gesamte Ozon umgesetzt wurde. Erst nach 1,5 h stieg der Ozongehalt im Abgas kontinuierlich an. Die Farbe des Bodenmaterials wurde mit steigender Ozonungsdauer immer heller (von dunkelbraun nach hellbraun), und der intensive aromatische Geruch des Gaswerkbodenmaterials nahm ab.

Extrahierte man dieses Probematerial mit Aceton zur Bestimmung der verbliebenen PAK-Konzentrationen, so war zudem zu beobachten, daß auch die erhaltenen Erstextrakte, die bei kleinen Ozonungszeiten undurchsichtig und dunkelbraun gefärbt waren, immer gelblicher und vollständig klar wurden.

In Abbildung 26 sind die Konzentrationen von 6 der 7 quantitativ bestimmten PAK als Funktion des Ozonverbrauches dargestellt. Auf die Darstellung des Konzentrationsverlaufes von Naphthalin

wurde verzichtet, weil dessen beobachtete Mengenverringering, die nach 3,4 Stunden bereits vollständig war, zumindest zum Teil auch als Stoffaustrag infolge seiner hohen Gasflüchtigkeit erfolgt sein kann.

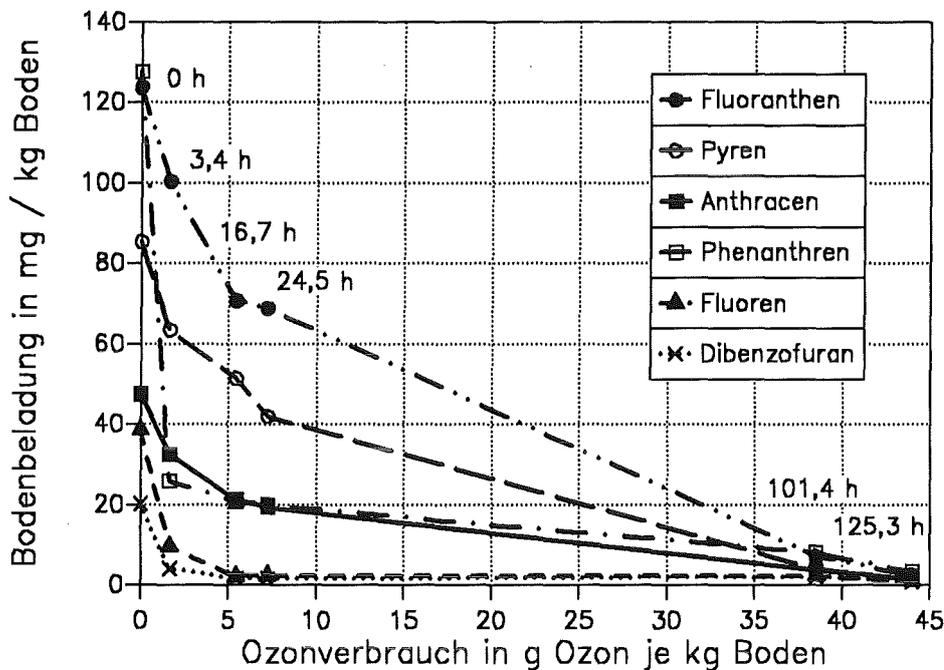
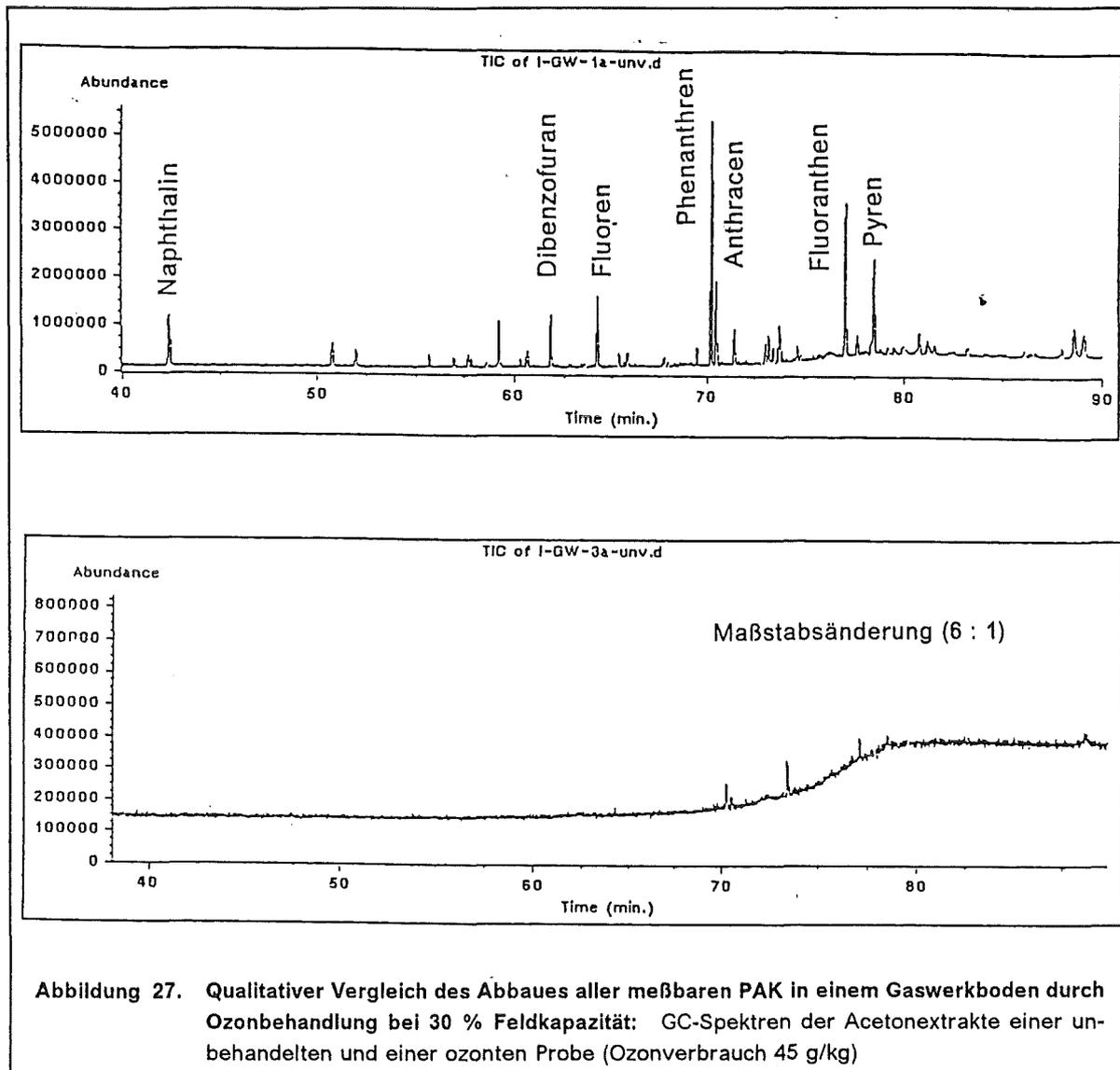


Abbildung 26. Ozonung von Bodenmaterial des Karlsruher Gaswerkgeländes, Abbau von PAK: TOC = 10,2 g C/kg (davon ca. 1.8 g PAK/kg), Wassergehalt 6 %, Ozoneingangskonzentration 2,5 mg/l, Gasfluß 20 l/h (Im Diagramm ist am jeweiligen Meßpunkt die Ozonungsdauer in Stunden angegeben)

Die Abbildung 26 zeigt, daß die anderen, weniger flüchtigen PAK bei einem Wassergehalt von 30 % der Feldkapazität zunächst unter relativ geringem Ozonverbrauch eine große Abbaurate aufwiesen. Im weiteren Reaktionsablauf vergrößerte sich jedoch bei höheren PAK-Umsätzen der zum weiteren Abbau benötigte Ozonbedarf sehr. Dieser Kurvenverlauf ist damit ähnlich zu jenen, die für die Einzelkomponentenversuche sowie den künstlich mit Anthracen kontaminierten Boden gefunden wurden. Alle dargestellten PAK zeigen zudem ein gleichartiges Abbauverhalten unter den verwendeten Bedingungen. Die Oxidation der untersuchten PAK erfolgt also bei Ozonüberschuß (Ozondurchbruch nach 1 Stunde) parallel zueinander. Die Restkonzentrationen dieser quantitativ bestimmten PAK betrug ca. 12 mg/kg (Ausgangskonzentration 660 mg/kg).

Darüberhinaus zeigte der Vergleich der Peakflächen in den GC-MS-Chromatogrammen, daß bei dieser Versuchsreihe auch die anderen, nur mittels GC-MS charakterisierten Verbindungen in ähnlicher Weise abgebaut wurden. Aus der halbquantitativen Auswertung der erhaltenen Fragmentsignale der GC-MS Messungen (siehe Abbildung 27 auf Seite 92) ergab sich eine Restkonzentration von schätzungsweise 30 mg/kg Σ -PAK (Ausgangskonzentration ca. 1800 mg/kg) im behandelten Boden. Der ermittelte Reinigungsgrad beträgt damit etwa 98 %, so daß die PAK-De-

kontamination als praktisch vollständig zu bezeichnen ist. Der Ozonverbrauch betrug hierzu in diesem Fall ungefähr 45 g/kg Gaswerkboden.



Sind die bisher ermittelten Ergebnisse auf den realen Anwendungsfall übertragbar?

Zunächst ist interessant, inwieweit sich der festgestellte Ozonverbrauch bei dem verwendeten Wassergehalt von ca. 1/3 der Feldkapazität des Bodens auch vorhersagen läßt. Zur Erinnerung: Der Gaswerkboden enthält ca. 10,2 g $C_{organisch}/kg$ und als Kontamination u.a. ca. 1,8 g/kg der verschiedensten PAK (nachgewiesen von Naphthalin bis Benzo-[a]-Pyren). In Kapitel 4.3.3 wurde ein spezifischer Ozonverbrauch für die Oxidation von Huminstoff von ca. 4,8 g/g C bei einem Wassergehalt von 15 % der Feldkapazität ermittelt. In Kapitel 3.4 wurde zudem ein spezifischer Ozonbedarf für die Oxidation von Naphthalin von 1,9 g/g, für Anthracen von 3,5 g/g und für Pyren von 4,2 g/g ermittelt. Da im Gaswerkboden auch noch höher anellierte PAK vorhanden sind, kann man ungefähr abschätzen, daß der durchschnittliche spez. Ozonverbrauch zur Oxidation der verschiedensten PAK etwa 5 g/g PAK betragen wird.

Es ergibt sich folgende Erwartungsbilanz:

Ozonverbrauch gemessen:	45 g Ozon/kg Boden
• 98 % Umsatz von 1,8 g PAK/kg (spez. Ozonverbrauch 5 g/g PAK; Kapitel 3.6)	- 9 g Ozon/kg Boden
• Ausgangskohlenstoffgehalt Huminstoff = 8,4 g C/kg (10,2 g TOC/kg - \approx 1,8 g PAK-C/kg Boden) (spez. Ozonverbrauch 4,8 g/g Huminstoff-C; Kapitel 4.3)	- 40 g Ozon/kg Boden
Ozonverbrauch berechnet:	Σ - 49 g Ozon/kg Boden
Abweichung:	\Rightarrow - 4 g Ozon/kg Boden
Differenz Messung - Vorhersage:	= 9 % ber. Mehrverbrauch

Die Bilanz zeigt damit, daß sich mit den in dieser Arbeit ermittelten spezifischen Einzelozonverbräuchen für die Umsetzung von PAK sowie der natürlichen, organischen Bodeninhaltsstoffe der Ozonverbrauch für die Behandlung eines mit PAK kontaminierten Gaswerkbodens in guter Näherung vorhersagen läßt.⁶ Das Ergebnis berechtigt durch die gute Übereinstimmung zu dem Schluß, daß im untersuchten Falle der Ozonverbrauch zu etwa 90 % aus der Umsetzung der vorhandenen natürlichen Bodenorganika resultiert.

Verallgemeinert man dieses Ergebnis, so ist erkennbar, daß die wirtschaftliche Einsetzbarkeit der Bodensanierung durch den Gehalt an natürlicher Bodenorganika begrenzt wird. Die Methode der Ozonung wird besonders dann wirtschaftlich sein, wenn Böden mit hohen PAK-Kontaminationen und vergleichsweise geringen Gehalten an natürlicher Bodenorganika zu sanieren sind. Dies ist u.a. dann der Fall, wenn wie sehr häufig, vorallem tiefere Bodenschichten kontaminiert sind.

Kritisch betrachtet ist jedoch mit steigender Tiefe damit zu rechnen, daß sich durch die Änderung des Bodenmilieus von aerob zu anaerob die Zusammensetzung der anorganischen Bodenmatrix ändern kann. So ist z.B. mit der Anwesenheit von Pyrit zu rechnen, welches dann unter erneutem Anstieg des Gesamtozonverbrauches aufoxidiert werden würde [65].

6.4 Veränderung der biologischen Eigenschaften durch die Ozonbehandlung

In Kapitel 4.2.2 wurde bereits die Bodenatmung (Messung des biochemisch entstehenden Kohlendioxides) als Methode zur Untersuchung der biologischen Aktivität und Toxizität auf unkontaminierte Böden nach Ozonung angewandt. Dabei wurde gefunden, daß durch die Ozonung dieser Böden zum einen kein steriler Boden entsteht, zum anderen war im Vergleich zum unbehandelten Boden eine anschließend wesentlich stärkere, durch biologische Vorgänge verursachte Kohlendioxidbildung feststellbar. Wird dieser Befund ebenfalls bei einem mit Ozon gereinigten Gaswerkboden beobachtet?

⁶ Hätte man in dieser Überschlagsrechnung statt 5 g/g PAK den spezifischen Ozonverbrauch von 4 g/g PAK (= Spezifischer Ozonverbrauch für Pyren) angenommen, so wäre die Übereinstimmung mit einem berechneten Ozonverbrauch von 47,3 g/kg Boden noch besser gewesen.

Zur Untersuchung wurde eine mit ca. 45 g Ozon/kg behandelte Bodenprobe von 400 g Gewicht (ohne anschließende Extraktion von Reaktionsprodukten) zunächst mit 30 ml Abwasser einer biologischen Kläranlage angeimpft, da vermutet wurde, daß die Mikroorganismenzahl im Gaswerkboden bereits schon vor der Ozonbehandlung durch die Toxizität der vorhandenen Kontaminationen eher gering sein würde. Anschließend wurde der Boden 260 h lang kontinuierlich mit synthetischer Luft (1,7 l/h) wie in Kapitel 4.2.2 gespült und die Konzentration des entstehenden Kohlendioxides mittels IR-Detektor gemessen. Die Meßwerte sind in Abbildung 28 dargestellt.

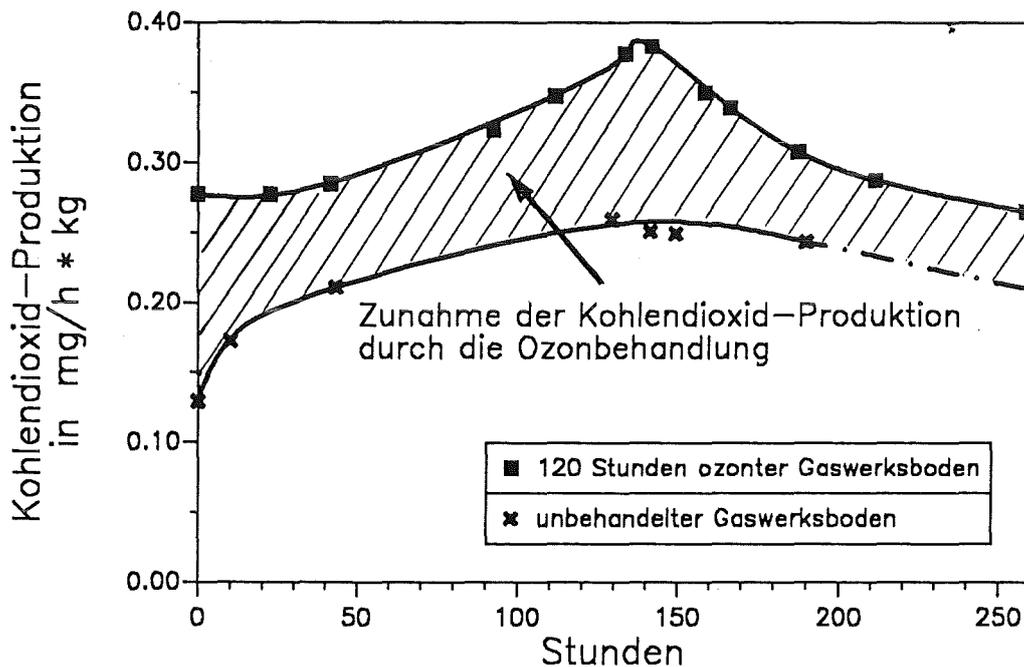


Abbildung 28. Vergleich der Kohlendioxidproduktion einer ozonten und einer unbehandelten Bodenprobe vom Gaswerkgelände Karlsruhe unter aeroben Bedingungen:
Animpfung: 75 ml Kläranlagenablauf/kg TM Boden

Man sieht, daß (wie beim unkontaminierten Ackerboden) auch der ozonte Gaswerkboden gegenüber der jeweils unbehandelten Vergleichsprobe eine höhere Kohlendioxid-Produktion aufweist. Dieser Befund spricht dafür, daß bei der Ozonung des Gaswerkbodens ein Anstieg des biochemischen Umsatzes im Boden bewirkt wird. Damit kann man zumindest über die Toxizität der Produkte aus der Ozonung aussagen, daß deren toxische oder hemmende Wirkung auf Pflanzen und Bakterien nur so gering ist, daß der biochemische Gesamtumsatz nicht verringert wird.

Zusätzlich zur Bodenatmung wurde auch die hemmende Wirkung der Produkte sowie der verbleibenden Restkontaminationen auf das Pflanzenwachstum am Beispiel von Kresse untersucht.

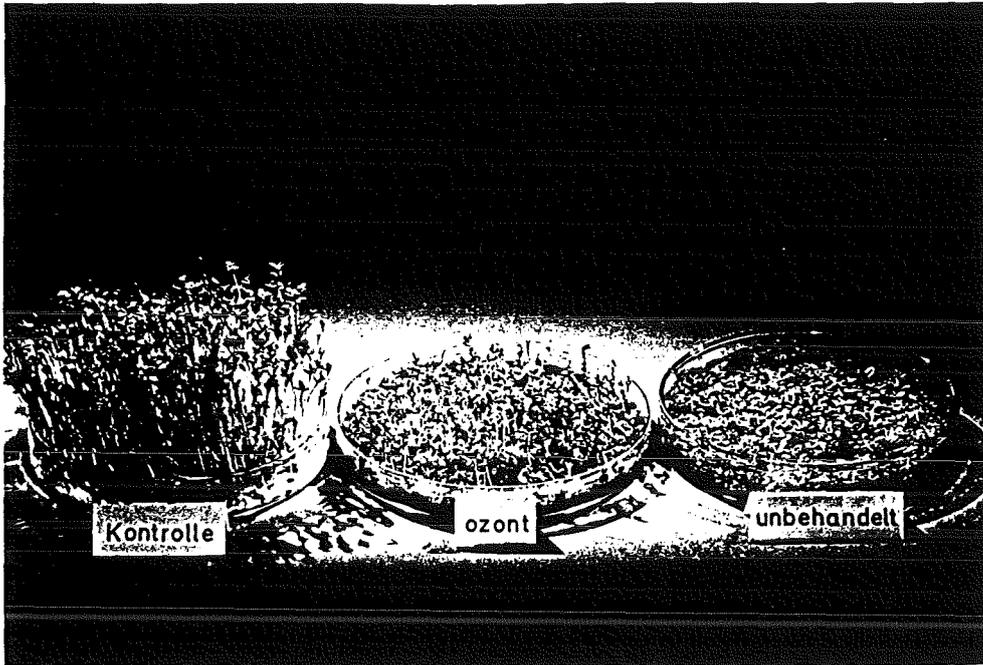


Abbildung 29. Vergleich des Kressewachstums vor und nach der Ozonung eines Gaswerkbodens (Ozonverbrauch ca. 20 g/kg): Kontrolle = Kressesaat auf Cellulose

Das Foto zeigt die Auswirkungen der Ozonung des Gaswerkbodens auf das Wachstum von Kressesaat. Man erkennt, daß die Kresse auf dem ozonten Gaswerkboden das Blattstadium erreicht, während sie in der rechten Schale mit dem unbehandelten Gaswerkboden im Keimstadium verbleibt. Links sieht man die Kontrollsaat auf Cellulose als Bodensubstrat-Ersatz. Der Vergleich dieses Pflanzenwachstums bestätigt damit eindrucksvoll, daß durch die Ozonung tatsächlich die toxische Wirkung von im Gaswerkboden enthaltenen Bodeneinhaltsstoffen verringert wurde und daß die zurückbleibenden Oxidationsprodukte weniger pflanzentoxisch sind als deren Ausgangsverbindungen.

6.5 Resümee

Es konnte gezeigt werden, daß die Reinigung einer mit PAK kontaminierten Bodenprobe vom Karlsruher Gaswerkgelände mit gasförmigem Ozon bei einem Wassergehalt von etwa 1/3 der Feldkapazität gelingt. Dabei können alle im Gaswerkboden enthaltenen und mit der verwendeten GC-Methode nachgewiesenen PAK in ähnlichem Umfang abgebaut werden. Der Abbau dieser verschiedenen Verbindungen erfolgt bei Anwendung eines Ozonüberschuß dabei parallel.

Die Bestimmung der Restkonzentrationen an PAK ergab, daß durch die Ozonbehandlung PAK-Konzentrationen von unter 30 mg/kg und Reinigungsleistungen von ca. 98% bezüglich der extrahierbaren PAK-Gehalte erreichbar sind. Damit wird in diesem Falle und bei den hier verwen-

deten Ozonungszeiten die natürliche Hintergrundbelastung von ca. 0,6 mg PAK/kg Boden nicht erreicht [66].

Im Vergleich mit den z.Z. gängigen Verfahren ist bei Vernachlässigung von scale-up-Problemen damit die Reinigungsleistung als etwas geringer einzuschätzen als die thermische Verbrennung (bei Sand ~ 10 mg Öl/kg), hingegen besser als die Extraktion (~ 50 mg Öl/kg) bzw. die biologische Behandlung (bei Sand noch bis 1000 mg Öl/kg möglich).

Ein Schwachpunkt dieser Arbeit aber ist sicherlich, daß sämtliche Untersuchungen an ("gestörten") Bodenproben durchgeführt worden sind, bei denen die natürliche Packungsdichte zerstört ist. Somit ist die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die Feldanwendung bezüglich der erreichbaren Reinigungsleistung beim in-situ Verfahren nur in eingeschränktem Maße möglich.

Durch die Verwendung eines Gasstromes als Transportmedium des Agens kann jedoch davon ausgegangen werden, daß auch verdichtete Bereiche in einem Boden vergleichsweise besser zugänglich sind, als dies durch eine Bodenwäsche möglich wäre. Bei genügend langer Ozonungsdauer sollte deshalb auch eine Reinigung dieser Bodenbereiche zumindest teilweise möglich sein. Diejenigen Kontaminationen, die dann noch verbleiben, besitzen infolge ihrer geringen Mobilität nach häufig vertretener Auffassung kein Gefahrenpotential für den Menschen.

Diese Einschätzung wird unterstützt durch die Untersuchung des resultierenden Bodenmaterials auf die Veränderung der Toxizität. Die nach der Ozonbehandlung sich einstellende, festgestellte höhere Bodenatmung durch Pilze und Bakterien sowie das bessere Wachstum von Kressesaat sind Indizien für eine allgemeine Verbesserung der biologischen Bedingungen im Boden als auch dafür, daß bei der Ozonbehandlung keine toxischer wirkenden Reaktionsprodukte gebildet werden.

Desweiteren konnte gezeigt werden, daß der experimentell ermittelte Gesamtozonverbrauch mit den in den vorangegangenen Kapiteln ermittelten spezifischen Ozonverbräuchen für Huminstoff und PAK recht gut vorhergesagt werden kann. Dieser betrug bei einem PAK-Reinigungsgrad von 98 % für den Karlsruher Gaswerkboden ca. 45 g Ozon/kg bei einer Ausgangskontamination von ca. 1,8 g PAK/kg Boden und einem sonstigen Kohlenstoffgehalt aus Organika von 8,8 g/kg. Bei Vernachlässigung des katalytischen Ozonzerfalles sowie von scale-up-Problemen bedeutet dies bei einem Preis von z.Z. ca. 4 DM/kg Ozon [63] einen Kostenaufwand für Chemikalien von ca. 180 DM/t Gaswerkboden. Damit sollte die Ozonung für den untersuchten Fall auch nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten möglich sein.

7. Versuche zur Verringerung des Ozonbedarfes

7.1 Einführung

In den bisherigen Untersuchungen über den Abbau von Huminstoffen und PAK durch Ozon ist festgestellt worden, daß neben einer meist geringen, direkten Mineralisierung zunächst größere Mengen an wasserlöslichen Produkten entstehen, die unter weiterem Ozonverbrauch bis zu CO_2 weiteroxidiert werden, so daß letztendlich wie im Falle der Huminstoffe Gesamtmineralisierungsgrade von bis zu 80 % festgestellt werden konnten. Da davon auszugehen ist, daß diese Zwischenprodukte gegenüber den Ausgangsverbindungen bereits besser biologisch abbaubar sind, ist es jedoch unnötig, diese vollständig aufzuoxidieren und dafür Ozon aufzuwenden.

Eine Möglichkeit, den Ozonverbrauch bei der Festbettarbeitsweise zu verringern, besteht darin, die entstehenden wasserlöslichen Produkte möglichst rasch zu entfernen. Als eine Möglichkeit wurde im folgenden die absatzweise bzw. die kontinuierliche Spülung des Bodens mit Wasser während oder zwischen der Ozonbeaufschlagung untersucht. Desweiteren besteht die Möglichkeit, diese polaren Verbindungen auch mit anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid aufzuoxidieren, wobei durch Anwendung höherkonzentrierter Lösungen die Oxidation beschleunigt werden könnte. Die Möglichkeit der Entfernung der Reaktionsprodukte durch jeweils zwischengeschaltete biologische Selbstreinigungsschritte (die nach Kapitel 4.4.2 und 6.4 auch erfolgversprechend sind) wurden aufgrund des damit verbundenen hohen Zeitaufwands hingegen nicht untersucht.

Als Untersuchungsmaterial wurde der unkontaminierte Boden SP 2.1 verwendet, für den jeweils der Ozonverbrauch sowie die Kohlenstoffverteilung (DOC, TOC, Kohlendioxid) nach Reaktionsende ermittelt wurde. Auf eine künstliche Kontaminierung wurde verzichtet, da aus PAK bzw. Huminstoff jeweils ähnliche bzw. identische wasserlösliche Produkte entstehen, so daß man den eventuellen, durch die Spülmaßnahme bewirkten Spareffekt anhand des reinen Bodens zeigen kann.

Zudem hätte bei den verwendeten, kleinen Probenmengen die Gefahr bestanden, daß PAK-Anteile bei der Spülung ausgetragen werden. In diesem Falle wäre somit die gesamte Analytik zur Ermittlung des PAK-Abbaues sehr umfangreich geworden.

7.2 Absatzweise Spülung mit Wasser

Die Versuche erfolgten wiederum mit der in Abbildung 8 auf Seite 26 dargestellten Anlage. Der Wassergehalt der Bodenprobe wurde auf den in Kapitel 4.3 ermittelten optimalen Wassergehalt von 5 % (für maximalen Umsatz) eingestellt und die Ozonbehandlung bei einer Temperatur von 10 °C, einer Ozoneingangskonzentration von 20 mg/l und einem Gasfluß von 20 l/h bis zum Reaktionsende (ca. 40 h) durchgeführt. Die Ozonung wurde zu bestimmten Zeitpunkten unterbrochen und das gesamte Bodenmaterial mit 250 ml destilliertem Wasser in Chargen zu je 25 ml extrahiert.

Danach wurde das Bodenmaterial bei 105 °C getrocknet, erneut der Wassergehalt auf 5 % eingestellt und die Ozonung fortgesetzt. Nach insgesamt 40 h Ozonung wurde das Bodenmaterial einer zweiten Extraktion mit 250 ml Wasser unterzogen, um den verbliebenen wasserextrahierbaren Anteil im Bodenmaterial zu bestimmen. Die Vorgehensweise ist damit bis auf die Zwischenspülung identisch zu der in Kapitel 4.

In Tabelle 24 sind die Resultate und zum Vergleich auch die Ergebnisse einer Behandlung ohne Zwischenspülung angegeben. Man erkennt, daß schon nach einmaliger Spülung je nach Zeitpunkt zwischen 5 und 10 % des im Boden vorgelegenen Ausgangskohlenstoffes von ca. 7 mg C/g ausgetragen werden. Dabei stellt man erwartungsgemäß fest, daß der mittlere Oxidationsgrad dieser durch die Zwischenspülung extrahierten Verbindungen umso kleiner ist, je früher diese stattfindet. So beträgt das CSB/DOC-Verhältnis (= Maß für den Oxidationsgrad) dieses bereits mit Wasser extrahierbaren C-Anteils zum Zeitpunkt Null der Spülung 2,36 mg O₂/mg C und sinkt zum Reaktionszeitpunkt nach 16 h Ozonung auf den Wert 1,1 mg O₂/mg C.

Tabelle 24. Vergleich Ozonbehandlung ohne Spülung / einmalige Spülung zu verschiedenen Zeitpunkten: 150 g SP 2.1, Kohlenstoffausgangskonzentration 7 g C/kg, Wassergehalt 5 %, Feldkapazität 26,1 %, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Gasfluß 20 l/h, Ozonungsdauer 40 h, T = 10 °C

Zeitpunkt der 1. Spülung in h	keine	0	2,25	16,0
DOC-Zwischenextrakt in g C/kg Boden	-	0,35	0,76	0,68
DOC-Endextrakt in g C/kg Boden	0,65	0,54	0,42	0,20
CSB (Zwischenextrakt) in g O ₂ /kg Boden	-	0,81	1,30	0,75
CSB (Endextrakt) in g O ₂ /kg Boden	0,76	0,59	0,37	0,29
CSB/DOC (Zwischenextrakt) in g O ₂ /g C	-	2,36	1,71	1,10
CSB/DOC (Endextrakt) in g O ₂ /g C	1,17	1,09	0,88	1,45
CO ₂ -Emission in g C/kg Boden	5,31	3,90	3,57	4,42
TOC-Rückstand in g C/kg Boden	1,56	1,33	1,35	1,31
pH-Zwischenextrakt	-	5,3	3,4	4,2
pH-Endextrakt	4,5	4,7	4,5	6,7
Ozonverbrauch in g/kg	35,9	29,3	28,9	33,5
Ozoneinsparung in g/kg	-	6,6 (18 %)	7,0 (19 %)	2,4 (7 %)
<i>Ozonersparnis in g O₃/kg zusätzlicher CSB in den Extrakten in g O₂/kg</i>	-	10,1	7,6	8,5

Da diese Stoffe durch die Spülmaßnahme aus dem Reaktor ausgetragen worden sind und keiner Folgeoxidation mehr unterliegen, stellt man im optimalen Falle bei frühzeitiger Spülung eine Ver-

ringerung des Ozonverbrauches von 35,9 g/kg Boden auf bis zu ca. 28,9 g/kg in diesem Falle fest. Dies entspricht einer Verringerung des Ozonverbrauches um etwa 19 %.

Dieser Verringerung im Ozonverbrauch entgegen steht der Anfall eines Abwassers, der die ausgespülten Verbindungen enthält und einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden muß. Berechnet man zur Kosteneinschätzung das Verhältnis aus Ozonersparnis je zusätzlich freigesetztem CSB der Extrakte nach:

$$\frac{\text{Ozonersparnis in g/kg}}{\text{zusätzlicher CSB in Extrakten in g/kg}} = \frac{\text{Ozonverbrauch}_{\text{Spülung}} - \text{Ozonverbrauch}_{\text{ohneSpülung}}}{\text{CSB}_{\text{Zwischenextrakt}} + \text{CSB}_{\text{Endextrakt}} - \text{CSB}_{\text{ohneSpülung}}}$$

so erhält man ein Verhältnis von Ozonersparnis zu zusätzlich freigesetztem CSB in den Extrakten zwischen 8 und 10 g O₃/g O₂

Unter der Annahme, daß das anfallende Abwasser über eine kommunale Kläranlage entsorgt werden darf, ist eine Berechnung der möglichen Einsparung möglich. Heutzutage beträgt der Preis zur Reinigung von 1 kg Abwasser-CSB etwa 2 - 4 DM. Die Produktionskosten je kg Ozon betragen je nach Anlagengröße ca. 4 DM/kg. Aus diesen Daten errechnet sich damit unter Vernachlässigung von scale-up-Problemen für eine einmalige Spülmaßnahme ein Kosteneinsparungspotential je Tonne Boden SP 2.1 von etwa 26 - 36 DM. Die Behandlung ohne Spülung hätte hingegen ca. 144 DM/t gekostet.

Diese Einsparung läßt sich eventuell weiter durch eine nachgeschaltete Kalkfällung verbessern. Versuche zeigten, daß mit Kalkmilch ca. 40 - 60 % der kohlenstoffhaltigen Extraktinhaltsstoffe ausgeflockt werden können.

7.3 Kontinuierliche Spülung mit Wasser bzw. Wasserstoffperoxid

Im Vergleich mit der einmaligen Spülung sollte diese Verfahrensversion die maximal mögliche Einsparung an Ozon durch Spülmaßnahmen zur Folge haben. Zudem stellt sie eine verfahrenstechnisch einfachere zu beherrschende Methode als die absatzweise Spülung dar. Untersucht wurde der Einfluß der Spülmedien Wasser sowie verschiedener Konzentrationen an Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung auf den Ozonverbrauch. Die Spülmenge betrug jeweils konstant 100 ml/h, wobei die Spülung durch Auftropfen der Flüssigkeit auf den Bodenkörper erfolgte. Dieser wurde im Gleichstrom gleichzeitig vom Reaktionsgas durchströmt. Nach Passage des Reaktors wurden die Stoffströme Reaktionsgas und Extraktflüssigkeit durch einen Prallabscheider getrennt. Der sich in dessen unterer Kammer dabei ansammelnde Extrakt wurde so rasch wie möglich abgepumpt, um den weiteren Umsatz mit Ozon zu unterbinden. Die Kontaktzeit der Extraktflüssigkeit mit Ozon zwischen Aufgabe und Trennung konnte dadurch auf etwa 30 Minuten begrenzt werden. Nach der Abtrennung erfolgte die kontinuierliche Bestimmung der Konzentrationen an Ozon und Kohlendioxid im Abgas, während das Abwasser zunächst mittels Probenehmer in Zeitintervallen von 30 min getrennt aufgefangen wurde. Im Abwasser wurde der DOC, der CSB und im Falle der H₂O₂- Dosierung die H₂O₂-Restkonzentration bestimmt. Durch Zugabe von Kalkmilch (5 ml konz. Ca(OH₂)-Lösung zu 5 ml Extrakt) wurde zudem die Möglichkeit der Ausfällung bzw. Ausflockung der kohlenstoffhaltigen Abbauprodukte getestet, um Möglichkeiten zur Abwasserbehandlung zu untersuchen.

Die Versuchsführung wurde so ausgelegt, daß der Boden vor Ozonungsbeginn zunächst für 1 Stunde mit dem Spülmedium beaufschlagt wurde, um bereits vorhandene wasserlösliche Bodenorganika auszuspülen und um die notwendige Wassermenge aufzubringen zur Einstellung der unter den verwendeten Bedingungen aktuellen Feldkapazität.⁷ Während dieser Zeit wurde bereits der Sauerstoffstrom bei ausgeschaltetem Ozongenerator durch die Feststoffschicht geleitet. Nach dieser Wassergleichgewichtseinstellung im Bodenkörper wurde mit der Ozonung begonnen, wobei der Ozondurchbruch im allgemeinen bereits nach ca. 2-5 Minuten erfolgte. Der Ozonumsatz betrug (mit Ausnahme der Versuche mit Wasserstoffperoxid-Konzentrationen ≥ 500 mg/l) nach 20 Minuten zum Zeitpunkt der maximalen Kohlendioxidkonzentration im Abgas nur noch etwa 50 %.

Abbildung 30 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Extraktzusammensetzung anhand der Summenparameter DOC und CSB sowie den durch Kalkmilch fällbaren DOC-Anteil am Beispiel des Versuches mit Wasser als Spülmedium.

Start Ozonung nach 1 Stunde Spülung

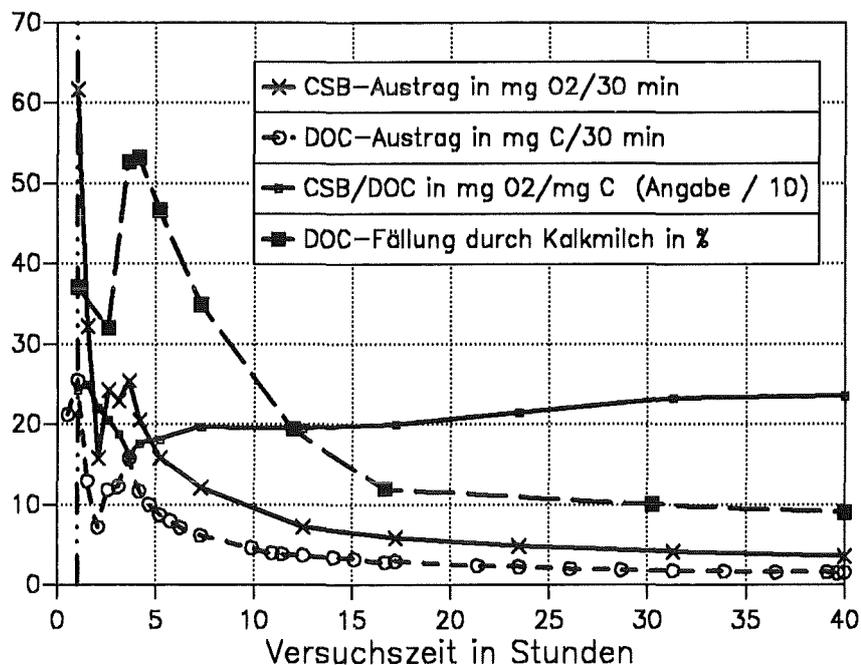


Abbildung 30. Meßdaten der Extrakte während eines Versuches mit kontinuierlicher Spülung: 150 g Boden SP 2.1, Spülmedium H₂O: 100 ml/h, Temperatur 10 °C

Man sieht, daß bereits während der einstündigen Spülphase ohne Ozonbeaufschlagung organische Substanz ausgetragen wird, deren Konzentration und Oxidierbarkeit (Parameter = CSB/DOC) dabei mit steigender Spüldauer abnimmt. Mit Ozonungsbeginn steigt infolge der chemischen Oxidation dann die gebildete, organisch gebundene Kohlenstoffmenge, welche mit Wasser extrahierbar ist, erneut an. Die bei der Ozonumsetzung gebildeten Substanzen besitzen dabei einen höheren Oxidationsgrad (statt 2,5 \Rightarrow 1,4) und sind bis zu 55 % mit Kalkmilch als brauner,

⁷ Die Feldkapazität gibt den Wassergehalt in Gew-% an, oberhalb dem eine Feststoffmatrix bei Beaufschlagung mit Wasser spontan Flüssigkeit in Richtung der Schwerkraft austreten läßt.

voluminöser Niederschlag ausfällbar. Bei längerer Ozonungsdauer (hier ab 3 Stunden) sinkt dann die extrahierbare Organikmenge erneut ab, wobei auch der Oxidationsgrad und die Fällbarkeit mit Kalkmilch geringer wird. Nach etwa 30 Stunden ist der Ozonumsatz abgeschlossen. Die zu diesem Zeitpunkt noch extrahierbare Organikmenge ist gering und unterscheidet sich im Oxidationsgrad nur unwesentlich vom Ausgangsmaterial. Diese Kurvenverläufe wurden in ähnlicher Weise bei allen kontinuierlich durchgeführten Spülmaßnahmen gefunden.

In Tabelle 25 sind die Meßwerte für die verschiedenen Spülmedien aufgelistet. Man sieht bei der Betrachtung der Zeile "Ozoneinsparung", daß nur bei Verwendung von reinem Wasser bzw. einer wäßrigen Lösung von 50 mg/l H_2O_2 tatsächlich Ozoneinsparungen gefunden wurden.

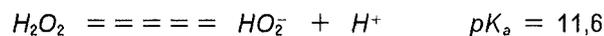
Tabelle 25. Vergleich Ozonbehandlung ohne Spülung - kontinuierliche Spülung mit verschiedenen Flüssigkeiten: 150 g SP 2.1, Feldkapazität 26,1 %, Spülmenge 100 ml/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/l, Gasfluß 20 l/h, Ozonungsdauer 40 h, T = 10 °C

Spülmedium	kein	Wasser	H_2O_2 (50 mg/l)	H_2O_2 (500 mg/l)	H_2O_2 (50 g/l)
Ozonverbrauch in g/kg	14,9	10,8	10,4	31,1	64,0
H_2O_2 -Verbrauch in g/kg	-	-	1,1	8,0	122
Ozoneinsparung in g/kg	-	4,1 (27 %)	4,5 (30 %)	2x Mehr- verbrauch	4x Mehr- verbrauch
CO_2 -Emission in g C/kg	1,99	0,67	0,83	1,75	1,00
DOC-Zwischenextrakt in g C/kg Boden	-	2,19	2,32	1,69	2,91
DOC-Endextrakt in g C/kg Boden	0,39	0,06	0,12	0,12	0,11
TOC-Rückstand in g C/kg Boden	4,90	4,53	3,94	3,52	3,04
CSB/DOC (Zwischenextrakt) in g O_2 /g C	-	2,02	1,79	1,18	1,31
CSB/DOC (Endextrakt) in g O_2 /g C	2,26	2,2	1,4	≤0,6	≤0,6
CSB (Zwischenextrakt) in g O_2 /kg	-	4,43	4,15	2,01	3,81
CSB (Endextrakt) in g O_2 /kg	0,89	0,13	0,17	~0	~0
durchschnittliche Fällbarkeit des DOC mit Kalkmilch in %	47	39	32	42	n.b.
$\frac{\text{Ozonersparnis in g } O_3}{\text{zusätzlicher CSB in g } O_2}$	-	0,9	1,0	neg.	neg.

Im Falle von Wasser als Spülmedium beträgt die Ozoneinsparung ca. 27 %. Gegenüber der besten Einmalspülung (Ozoneinsparung ca. 20 %) wurde somit die erwartete, weitere Verringerung des Ozonverbrauches gefunden, die jedoch geringer ausfiel als erwartet. Im Vergleich mit dem nicht gespülten Boden wurde dabei ein vergleichbarer Organikabbau im Boden erzielt. Jedoch wurde im Verlauf der kontinuierlichen Spülung mit 2,19 g C/kg Boden ca. 31 % des organischen Ausgangskohlenstoffgehaltes des Bodens ausgespült, der zudem, kenntlich durch ein CSB/DOC-Verhältnis von durchschnittlich 2,0 g O_2 /g C, nur gering aufoxidiert worden ist. Die Ozonersparnis ergibt sich rechnerisch damit zu etwa 0,9 g O_3 je g zusätzlich freigesetztem CSB. Im Vergleich zu einer Einmalspülung bei einer mit dieser Methode möglichen Einstellung eines optimalen Wassergehaltes beträgt die spezifische Ozonersparnis je freigesetztem, zusätzlichem CSB damit nur noch etwa 1/10.

Ein diesbezüglich ähnliches Ergebnis findet man auch für die Anwendung einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung mit einer Konzentration von 50 mg/l. Dieses wird bei der Bodenpassage fast vollständig umgesetzt, wobei gleichzeitig eine weitere, wenn auch geringfügige Verringerung des Ozonverbrauches beobachtet wird. Im Vergleich zur Spülung mit Wasser sind die im Extrakt enthaltenen Verbindungen zudem ein wenig höher oxidiert. Die rechnerisch ermittelte spezifische Ozonersparnis von 1,0 g O_3 je g zusätzlich freigesetzten CSB ist vergleichbar derjenigen aus der kontinuierlichen Spülung mit Wasser.

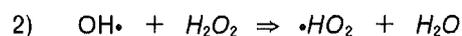
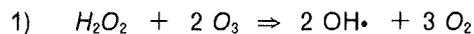
Erhöht man den H_2O_2 -Gehalt der Spüllösung auf 500 mg/l bzw. 50000 mg/l, so beobachtet man, daß keine Ozoneinsparung, sondern ein um ein Mehrfaches höherer Ozonverbrauch resultiert. Eine Erklärung dafür ist, daß Ozon mit den HO_2^- -Anionen aus der Protolyse des Wasserstoffperoxides reagiert und wirkungslos zu Sauerstoff zerfällt nach dem von Staehelin und Hoigne in Wasser postulierten Mechanismus [64]:



gefolgt von



und



Zusammenfassend kann man sagen, daß der notwendige Ozonverbrauch zur Oxidation der organischen Inhaltsstoffe als Mittel zur Reinigung kontaminierter Feststoffe durch Wasserspülung gesenkt werden kann. Dabei ergab die Untersuchung an dem Modellboden SP 2.1, daß es wahrscheinlich günstiger sein wird, die Spülmaßnahme absatzweise durchzuführen statt kontinuierlich. Auf diese Weise ist die anfallende Abwassermenge volumenmäßig wesentlich geringer bei zusätzlich niedrigeren CSB-Werten. Zudem gestattet die absatzweise Spülung auch, den Wassergehalt des Bodenkörpers während der Ozonungsphase so zu steuern, daß der gewünschte Umsatzgrad an Schadstoff und Huminstoffmatrix erreicht wird.

Ein Ersatz von Ozon in größerem Ausmaß durch Wasserstoffperoxid zur Oxidation der gebildeten Reaktionsprodukte während der kontinuierlichen Spülung ist vermutlich nicht möglich, da dann durch den katalytischen Ozonzerfall wesentlich mehr Ozon wirkungslos zerfällt und der Ozonverbrauch drastisch ansteigt. Sinnvoller erscheint es dagegen, nur mit Wasser zu spülen und das anfallende Abwasser mit Wasserstoffperoxid bei Anwesenheit geeigneter Katalysatoren anschließend außerhalb des Bodenkörpers aufzuoxidieren, wenn dies zur Einleitung in das kommunale Abwassernetz notwendig sein sollte. Auch die Fällung mit Kalkmilch stellt eine weitere Möglichkeit dar, die CSB- und DOC-Fracht im Abwasser zu vermindern.

8. Zusammenfassung

Eine Alternative zu den bisher bekannten Bodensanierungsverfahren könnte die Anwendung von gasförmigem Ozon zur chemisch-oxidativen Behandlung PAK-kontaminierter Böden darstellen. Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Frage nach der Zweckmäßigkeit dieses Oxidationsmittels aus wissenschaftlicher Sicht. Zu diesem Zwecke wurden untersucht:

- der thermische Ozonzerfall in Luft und Sauerstoff
- der katalytische Ozonzerfall an Mineralien und Standardböden
- die Reaktionen des Ozons mit Naphthalin, Anthracen und Pyren auf Quarzsand
- die Reaktionen des Ozons auf unkontaminierte und kontaminierte Böden
- die Auswirkung der Ozonung auf die Bodeneigenschaften und die Biozönose

Die Untersuchungen wurden in einem batchweise- oder kontinuierlich durchströmten Säulenreaktor durchgeführt, der Bestandteil einer Apparatur waren, die es ermöglichte, den Ozonverbrauch UV-photometrisch und die Kohlendioxidbildung IR-photometrisch kontinuierlich über mehrere Tage zu messen. Mit Ausnahme der kinetischen Untersuchungen erfolgten die Experimente im allgemeinen bei einer Temperatur der Feststoffschüttungen von 10 °C mit Feststoffeinwaagen von 140 g - 150 g Trockengewicht.

Die Experimente ergaben, daß die Halbwertszeit für den thermischen Ozonzerfall in Luft und Sauerstoff bei 10 °C mehr als 300 Stunden beträgt. Bei Kontakt mit trockener, anorganischer Substanz sinkt die Halbwertszeit des Ozons hingegen infolge Katalyse auf wenige Minuten, wobei die Abnahme annähernd linear von der Größe der jeweiligen Feststoffoberfläche abhängt. Durch steigende Wassergehalte und einen sich dabei auf der Oberfläche ausbildenden Wasserfilm findet jedoch eine mehr oder weniger große Desaktivierung der postulierten "aktiven Zentren" statt, wobei sich in den untersuchten Fällen die Halbwertszeiten in den Stundenbereich verschieben lassen.

Auch konnte gezeigt werden, daß Naphthalin, Anthracen und Pyren mit Ozon bei Anwesenheit eines Wasserfilmes unter vollständigem Umsatz auf einer Quarzsandoberfläche reagieren. Der Ozonverbrauch betrug hierzu je nach Verbindungen zwischen 2,4 und 4,2 g/g PAK. Über die jeweils ermittelten Kohlenstoffbilanzen war es im Rahmen der analytischen Genauigkeit des weiteren möglich, zu zeigen, daß beim Abbau von Naphthalin und Pyren neben Kohlendioxid ausschließlich wasserlösliche Carbonyle und Carbonsäuren gebildet werden. Nur im Falle von Anthracen entsteht zu etwa 1/7 Anthrachinon. Durch längere Ozonung tritt eine weitgehende Mineralisierung der meisten Produkte auf. Nur sehr elektronenarme Produkte wie Oxalsäure, Benzotetracarbonsäure und Anthrachinon verbleiben als Abbauprodukte des Anthracens aufgrund ihrer geringen Oxidationsgeschwindigkeit auf dem Feststoff. Durch Anhebung des pH-Wertes ist eine Erhöhung der Mineralisation möglich, jedoch konnte keine Steigerung des Anthrachinonabbaues beobachtet werden. Allgemein gilt, daß die gefundenen Produkte den allerdings nur teilweise bekannten Produktspektren bei der Ozonisierung dieser PAK im homogenen, wäßrigen Milieu ähneln. Stabile Peroxide konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.

Neben den Schadstoffen reagiert auch die natürliche Huminstoffmatrix eines Bodens mit gasförmigem Ozon. Dabei wird das Ausmaß der Reaktion sehr vom Wassergehalt des Bodenmaterials über den Ozonstofftransport beeinflusst und weniger von der Herkunft des Bodens. Der Huminstoffumsatz war jeweils dann optimal, wenn der Wassergehalt der Bodenprobe etwa 15 - 30 % der Feldkapazität betrug. Der Ozonverbrauch betrug dann ca. 4,8 g O₃ je Gramm Huminkohlenstoff.

Bei diesen Wassergehalten wurde trotz der verwendeten, unterschiedlichen Böden jeweils experimentell ein vergleichbarer und unerwartet hoher Mineralisierungsgrad von etwa 70 % des Kohlenstoffes gefunden. Nur etwa 1/4 verbleibt im Boden wasserunlöslich zurück, der Rest ist mit Wasser leicht extrahierbar. Auch der in den Huminstoffen gebundene Stickstoff nimmt in vergleichbarem Umfange an den Reaktionen teil. Es entstehen dabei größere Mengen an Nitrat, Ammoniak sowie weitere, wasserlösliche organische Produkte. Stickstoff wird, wie Stickstoffbilanzen zeigten, nicht gebildet.

Durch die weitgehende Mineralisierung der Bodenorganika steigt die BET-Oberfläche eines ozonbehandelten Bodens bis um Faktor 3. Gleichzeitig verringert sich die Wasserhaltefähigkeit. Auch ist der innere Zusammenhalt der Bodenpartikel nach vollständiger Ozonung untereinander zerstört. Durch die bei der Ozonung entstandenen Säuren sinkt zudem der Boden-pH-Wert auf etwa 4 ab. Trotz der verwendeten hohen Dosen an Ozon ist der Boden überraschenderweise nicht steril. Während Pflanzensamen geschädigt wurden, setzt bei anschließender Luftzufuhr innerhalb von 2 - 3 Tagen eine lebhafte Bodenatmung durch Pilzwachstum (Spezies \Rightarrow *Trichoderma viride*) ein. Diese liegt um ein Mehrfaches über der unter gleichen Bedingungen gemessenen Bodenatmung eines nicht ozonten Bodens.

Alle obengenannten Ergebnisse konnten in guter Näherung auf künstlich mit Anthracen kontaminierte Böden und auf den Karlsruher Gaswerkboden übertragen werden. Dabei zeigte sich, daß bei Ozonüberschuß der Abbau von PAK (Beispiel Anthracen) parallel zum jeweiligen Huminstoffumsatz erfolgt und auch ein Gemisch verschiedenster PAK voneinander unabhängig umgesetzt wird. Auch konnten mit den in der Arbeit bestimmten spezifischen Einzelozonverbräuchen die experimentellen Gesamtozonverbräuche in guter Übereinstimmung vorherberechnet werden. Einzig die mit Wasser extrahierbaren Produktmengen des PAK-Abbaues waren in einer Bodenmatrix nur noch unvollkommen auswaschbar.

Mit einem Ozonverbrauch von ca. 45 g/kg konnte der untersuchte Karlsruher Gaswerkboden aus 1 - 2 m Tiefe bei einem Wassergehalt von 6 % durch gasförmiges Ozon bei einem ermittelten PAK-Gehalt von ca. 1,8 g/kg und einem Humingehalt von 8,8 g C/kg zu 98 % gereinigt werden. Bei einem Preis von ca. 4 DM/kg Ozon entspricht dies einem Chemikalienaufwand von ca. 180 DM/t Gaswerksboden. Wachstumstests mit Kresse zeigten für diesem Fall, daß durch die Ozonbehandlung die Wachstumshemmung tatsächlich verringert und die biologische Bodenatmung erhöht werden kann.

Abschließend konnte noch gezeigt werden, daß durch diskontinuierlich - bzw. kontinuierlich durchgeführte Spülmaßnahmen der Ozonverbrauch etwa zu 20 - 30 % gesenkt werden kann. Das dabei anfallende Abwasser enthält jedoch im Falle des untersuchten Beispiels (Boden SP 2.1) bis zu 3/10 des Ausgangskohlenstoffes in Form organischer Produkte und bedarf vermutlich einer Abwasserbehandlung. Ein Ersatz von Ozon durch eine wässrige Spüllösung mit eventuell höherkonzentrierbarem Wasserstoffperoxid während der Ozonbehandlung ist durch den Anstieg des Ozonerfalles nicht möglich.

Mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten über die Reaktionen des Ozons in einem PAK-haltigen Boden sind bereits jetzt die Rahmenbedingungen in einer zu sanierenden Altlast erkennbar, bei denen sich die untersuchte Sanierungsmethode auch wirtschaftlich einsetzen lassen sollte.

Anhang: Charakterisierungs- und Analysenverfahren

9. Charakterisierung der verwendeten Feststoffmaterialien

Folgende Feststoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit in den verschiedensten Versuchen verwendet:

- Quarzsand
- 6 bodenbildende Mineralien
- 3 Standardböden (SP 2.1, SP 2.2, SP 2.3) der LUFA Speyer
- Bodenprobe vom Gaswerkgelände Karlsruhe

9.1 Korngrößenverteilung

Die getrockneten Feststoffe wurden mit Prüfsieben (Maschengröße zwischen 0.063 bis 2,5 mm) nach DIN 4188 mit fallender Maschenweite auf einem Fritsch-Laborkorngrößenanalysator gesiebt und die erhaltenen Korngrößenfraktionen gewogen. Auf eine Korngrößenanalyse des Feinstanteils (= Tonfraktion) wurde wegen des kleinen Gewichtsanteils von < 0,15 % verzichtet. Aus der Rückstandskurve wurde der mittlere Durchmesser d ermittelt, der vereinbarungsgemäß durch die Korngröße charakterisiert wird, bei der die Kurve den 36,8 %-Punkt der Ordinate schneidet (DIN 66145).

9.2 Dichte, Schüttdichte, Leerraumanteil

Bestimmt wurde die Dichte ρ der festen Bestandteile des Bodens im getrockneten Zustand. Eine Bestimmung der Packungsdichte des Bodens konnte nicht durchgeführt werden, da nur gestörte Bodenproben durch die Vorbehandlung verfügbar waren. Angewendet wurde die Dichtebestimmung mittels eines Flüssigkeitspyknometers, wobei Ethanol als Füllflüssigkeit verwendet wurde. Die Genauigkeit dieser Dichtebestimmungsmethode liegt bei ungefähr 2 %.

Die Schüttdichte ρ_s wurde in einem Meßzylinder gemessen, wobei nach Einfüllen der Probe solange gerüttelt wurde, bis keine Volumenverringerng mehr beobachtet werden konnte. Aus Dichte und Schüttdichte läßt sich nach Gleichung IX der Leerraumanteil ε berechnen.

$$\varepsilon = \frac{V_F}{V_F + V_S} = 1 - \frac{\rho_S}{\rho} \quad \text{Gleichung IX}$$

Der Leerraumanteil ε entspricht dem in der Bodenforschung üblichen Porenanteil oder auch der Porosität und ist unabhängig vom Korndurchmesser des Feststoffes.

9.3 Feldkapazität und Restfeuchte

Die Feldkapazität ist ein Bodenkennwert und gibt den Wassergehalt in Gew-% an, oberhalb dem eine Feststoffmatrix bei Beaufschlagung mit Wasser spontan Flüssigkeit in Richtung der Schwerkraft austreten läßt. Die Feldkapazität ist abhängig von der Körnung, dem Gefüge und dem Gehalt an organischer Substanz des untersuchten Feststoffes [58].

Zur Ermittlung wurde die getrocknete Probe in den Glasreaktor ($V = 140$ ml) eingewogen, gut mit Wasser befeuchtet und nach 5 Minuten Abtropfzeit die Gewichts Differenz festgestellt. Anhand dieses Meßwertes wurde die Feldkapazität in Gewichtsprozenten, bezogen auf die Trockenmasse, berechnet.

Anschließend wurde 5 Minuten lang Luft durch die Feststoffschicht gepreßt und erneut gewogen. Der danach noch vorhandene Wasseranteil wird hier als Restfeuchte bezeichnet. Es handelt sich hierbei um keinen Bodenkennwert, sondern lediglich um eine empirische Charakterisierung des Feststoffmaterials. In einer Feststoffmatrix-Säule mit maximaler "Restfeuchte" sollte auch bei längeren Versuchen kein Wasser nach unten austreten. Dieser Wassergehalt wurde bei den Versuchen nicht überschritten, um Wasserverluste und Verschmutzungseffekte im Ozon-UV-Meßgerät zu vermeiden. Bei den Tonen trat bei diesen Bestimmungen die Schwierigkeit auf, daß sich nach Beaufschlagung mit Wasser eine wasserundurchlässige Schicht bildete, die weitere Einsickerung verhinderte. Deshalb wurde beim Befeuchten kräftig durchmischt und der Endpunkt der Befeuchtung so festgelegt, daß die Tonpaste gerade noch formstabil war. Ein Durchpressen von Luft durch die gut befeuchteten Tone war nicht möglich.

9.4 Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) und Org. Kohlenstoffgehalt (TOC)

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes von Feststoffproben erfolgte durch Verbrennen einer bekannten Probemenge in einem Röhrenofen bei 1200 °C im Sauerstoffstrom. Die Messung des dabei entstehenden Kohlendioxides aus anorganisch und organisch gebundenem Kohlenstoff erfolgte coulometrisch mit einem Gerät der Firma Ströhlein, Typ Coulomat 701 SO. In diesem wird das kohlendioxidhaltige Abgas in eine Bariumperchloratlösung ($\text{pH} = 10,0$) eingeleitet, wobei Bariumcarbonat ausfällt und der pH-Wert sinkt. Durch Elektrolyse des Wassers wird der ursprüngliche pH-Wert wieder eingestellt. Die dabei verbrauchte Strommenge ist proportional zum eingeleiteten Kohlendioxid, so daß man den Kohlenstoffgehalt der Ausgangsprobe berechnen kann.

Zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC) wurde der in den Feststoffproben enthaltene carbonatgebundene Kohlenstoff durch einigen Tropfen Perchlorsäure ausgetrieben und dieses Kohlendioxid coulometrisch quantifiziert. Der organische Kohlenstoffgehalt TOC der Probe ergab sich dann rechnerisch durch Subtraktion dieses Meßwertes vom Gesamtkohlenstoffgehalt.

9.5 Spezifische Oberfläche nach BET

Die BET-Oberflächenbestimmung wurde mittels des Einpunkt-Differenzdruckverfahrens nach Haul und Dümbgen (DIN 66132) mit einem Gerät der Firma Ströhlein-Labortechnik durchgeführt.

Bei dem Verfahren wird ein einziger Meßpunkt der Adsorptionsisothermen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes bestimmt und aus diesem die spezifische Oberfläche mit Hilfe eines Nomogrammes ermittelt.

Das Verfahren erlaubt nach Herstellerangaben die Bestimmung der spezifischen Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 1000 m^2/g [45].

9.6 pH-Wert der Feststoffe (in Suspension)

In einer Feststoffschicht mit geringer Feuchte ist der pH - Wert im Wasserfilm nicht direkt meßbar. Jedoch kann man infolge der großen Kontaktflächen davon ausgehen, daß der pH-Wert des Wasserfilms durch das Feststoffmaterial beeinflußt wird. Deshalb wurde die in der Bodenforschung übliche Methode der Bestimmung des Feststoff-pH-Wertes verwendet. Hierzu werden 10 g Feststoff in 30 ml bidestilliertem Wasser 3 Stunden lang gerührt und anschließend der pH-Wert mittels Glaselektrode in Suspension gemessen.

9.7 Zusammenfassung der ermittelten Feststoffträger-Charakteristika

Tabelle 26. Spez. Eigenschaften der verwendeten Feststoffträger

Feststoff	Feldkapazität in Gew.-%	Restfeuchte in Gew.-%	BET-Oberfläche in m ² /g	Korngröße in mm	Dichte in g/cm ³	Schüttdichte in g/cm ³	TC in % C	TOC in % C	pH-Wert
Quarzsand	6,5	4,0	0,09	2,0	2,59	1,1	0,004	nn	6,8
Orthoklas	6,9	3,8	<0,1	1,3	2,57	1,23	0,009	-	8,7
Amazonit	7,0	3,6	<0,1	1,3	2,58	1,3	<0,001	-	7,5
Kaolinit	~90	-	8,8	1,3	2,30	0,82	0,02	-	8,5
Illit	~150	-	9,8	1,3	2,51	0,71	0,01	-	4,8
Dolomit	7,5	3,9	0,15	1,3	2,83	1,49	10,3	-	9,5
Hornblende	9,5	3,2	0,25	1,3	3,02	1,40	0,3	-	7,0
SP 2.1	26,1	23,3	0,55	0,27	2,36	1,54	-	0,7±0,07	5,5
SP 2.2	44,0	35,6	-	0,21	-	1,27	-	2,29±0,37	5,6
SP 2.3	35,3	29,1	-	0,14	-	1,28	-	1,34±0,14	6,6
Boden Gaswerk- gelände Karlsruhe	20	-	-	-	2,50	-	1,37	1,02	9,5

10. Analytische Untersuchungen

10.1 Identifizierung und Quantifizierung der PAK in Feststoffproben

10.1.1 PAK-Extraktionstechnik

In der Praxis werden wegen des Fehlens von DIN- oder anderen gesetzlichen Vorschriften verschiedenste Extraktionsmethoden wie Soxhlet-, Ultraschall- oder überkritische Extraktion (SFE) mit unterschiedlichsten Lösungsmitteln zur Extraktion von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Feststoffproben [21], [22], [23] verwendet. Alle Verfahren haben gemein, daß ihre Resultate von sehr vielen Feststoffparametern wie z.B. Korngröße, C-Gehalt, Oberfläche und chem. Zusammensetzung sowie des Alters der Kontamination beeinflusst werden und sich zudem untereinander stark unterscheiden.

Deshalb wurde zu Beginn der Untersuchungen zunächst ein in der Literatur beschriebenes Soxhletextraktionsverfahren mit n-Hexan/Aceton (1:1) gewählt [1]. Dieses hatte bei den Untersuchungen von PAK in Sedimenten und Feststoffaufschlämmungen im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln und -gemischen die höchsten Extraktionswerte erzielt. Zudem wurde angenommen, daß die absolute Richtigkeit der Extraktionsergebnisse für die vergleichende Bewertung des PAK-Abbaues durch Ozon im Boden als Funktion der Ozonbehandlungszeit keine so große Bedeutung besitzt.

Erst später wurden im Rahmen einer Studienarbeit verschiedene Extraktionstechniken an künstlich kontaminierten Böden auf ihre Wirksamkeit hin miteinander verglichen [24]. Tabelle 27 zeigt die ermittelten Wiederfindungsgrade für verschiedene Extraktionstechniken.

Tabelle 27. Vergleich Extraktionstechniken: Wiederfindungsgrad von 7 ausgewählten PAK in natürlichen Böden (Korndurchmesser = 0,14 mm, TOC = 1,9 Gew.-%) bei unterschiedlichen Extraktionszeiten und künstlich aufgebrachtene PAK-Konzentrationen von 580 - 870 mg/kg Boden [24].

Extraktionsmethode (50 g Boden/ 200 ml LM)	4 h	16h
Soxhlet-Extraktion Cyclohexan	87,1 %	87,8 %
Soxhlet-Extraktion n-Hexan	88,6 %	89,1 %
Soxhlet-Extraktion Methanol	68,1 %	95,0 %
Soxhlet-Extraktion Aceton	82,3 %	89,6 %
Soxhlet-Extraktion Aceton/n-Hexan (1:1)	97,0 %	97,0 %
Wasserdampfdestillation	85,7 %	91,1 %
Ultraschallextraktion Aceton/n-Hexan (25 °C)	98,5 %	97,4 %

Das Untersuchungsergebnis bestätigte die Resultate von H.Hagenmaier [1] und belegt die Tauglichkeit der verwendeten einfachen Extraktionstechnik, bei der die gesamte entnommene Feststoffprobe von ca. 100 g mit 250 ml n-Hexan/Aceton (1:1) mindestens 4 Stunden einer Soxhletextraktion unterworfen wurde.

Die Extraktion wurde jeweils zwei weitere Male zur Kontrolle des Extraktionsgrades durchgeführt, wobei der Extraktionsfehler ohne diese zusätzlichen Extraktionen mit 0,2 % Anteil am Gesamtergebnis vernachlässigbar klein ist. Die abgekühlten Einzelextrakte wurden abschließend mit 0,45 µm PTFE-Filtern filtriert und zur Analytik im Kühlschrank einzeln aufbewahrt. Die erhaltenen Erstextrakte von Bodenproben besaßen durch gelöste Huminstoffe eine Eigenfärbung, die sich mit steigender Ozonungsdauer von dunkelbraun nach gelborange veränderte. Bei Quarzsandproben waren die Extrakte bei geringer Ozonungsdauer gelblich gefärbt, wobei die Intensität mit steigender Ozonungsdauer geringer wurde.

10.1.2 Quantitative Bestimmung der PAK in Feststoffproben mittels HPLC

Es wurde ein HPLC-System der Firma Hewlett-Packard, bestehend aus Hochdruckflüssigkeitschromatographen, Typ HP 1090, ein Dioden-Array-Detektor sowie ein programmierbarer Fluoreszenzdetektor HP 1046 A eingesetzt. Die Steuerung des gesamten Systems und die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte per Computer. Zur Trennung der PAK diente eine ET-250/8/4 Nucleosil® 120-3 C₁₈ - Trennsäule der Firma Macherey-Nagel, Düren sowie eine Vorsäule, gefüllt mit C₁₈-Reverse Phase-Packing Material der Firma Water Associates Inc, Mifflord, Massachusetts. Mit diesen Säulen ist eine genügend große chromatographische Auflösung erreichbar, die es ermöglicht, ein Wellenlängenprogramm für den Fluoreszenzdetektor zu benutzen und dadurch die Nachweisspezifität und -empfindlichkeit zu verbessern. Die Meßbedingungen sind nachfolgend aufgeführt und erlauben eine ausreichende Trennung der zu bestimmenden PAK (siehe Abbildung 31 auf Seite 113).

Solventfluß :	0,8 ml/min
Säulentemperatur:	20 °C
Probenvolumina :	10 µl
Solventgradient :	0 min 40 % H ₂ O 60 % AcCN (linear)
	33 min 30 % H ₂ O 70 % AcCN (linear)
	34 min 0 % H ₂ O 100 % AcCN
Dedektionswellenlänge Diodenarray:	230nm, 258 nm, 260 nm
Fluoreszenzdetektor PMTGAIN:	6, 10, 14 (je nach Konzentration)
Fluoreszenzdetektor Wellenlängenprogramm (ermittelt durch stop-flow-Bestimmung):	

Zeit in min	Anregungs- wellenlänge in nm	Emissions- wellenlänge in nm	Verbindung
0	220	330	Naphthalin
13,0	229	315	Dibenzofuran
16,9	256	310	Fluoren
19,0	248	362	Phenanthren
20,95	248	390	Anthracen
25,2	233	450	Fluoranthren
27,35	236	385	Pyren

ermöglicht mit dem beschriebenen Verfahren einen Nachweis bis durchschnittlich 5 $\mu\text{g/l}$ bzw. 12,5 $\mu\text{g/kg}$ Feststoff ohne Anreicherung (Extraktion von 100 g Feststoff mit 250 ml Aceton/n-Hexan). Die HPLC-Methode hat sich im Dauereinsatz bewährt und liefert gut reproduzierbare Ergebnisse mit einer Standardabweichung von max. 5 % (für Naphthalin). Die verwendete Trennsäule hat trotz Fehlens einer vorherigen Probekonditionierung eine Lebensdauer von mehr als 2000 Messungen.

10.2 Identifizierung und Quantifizierung der Oxidationsprodukte

10.2.1 Angewandte Extraktionstechnik

Nach Behandlung der dotierten bzw. natürlichen Boden- und Quarzsandproben mit Ozon in den jeweils in den Kapiteln aufgeführten Versuchsanlagen wurde der gesamte Reaktorinhalt zunächst im Reaktor solange mit dest. Wasser in Portionen von ca. 25 ml übergossen, bis das Extraktvolumen 250 ml betrug. Ungelöste Bestandteile wurden abschließend mittels eines 0,45 μm -Filters entfernt. Die Extraktionsrate der gebildeten, wasserlöslichen Produkte betrug für diese Methode ca. 99 % aus Quarzsand und ca. 89 % aus Bodenproben, wie mehrfache Wiederholungen dieses Extraktionsschrittes ergaben.

Abschließend wurde der Rückstand sowie der verwendete 0,45 μm -Filter aus der Filtration des wäßrigen Extraktes möglichst quantitativ in eine Extraktionshülse überführt. Nach Bestimmung der Einwaage wurde für mindestens 4 Stunden bei Quarzsandproben bzw. 16 Stunden bei Bodenproben eine heiße Soxhletextraktion mit 250 ml n-Hexan und Aceton (1:1 v/v) durchgeführt. Meist konnte anschließend auf eine Filtration des Extraktes wegen Fehlens von Feststoffen im Extrakt verzichtet werden. Dieser Extrakt wird im nachfolgenden verkürzt als Acetonextrakt bezeichnet.

Beide Extrakte wurden bis zur Durchführung der nachfolgend beschriebenen Analysen im Kühlschrank bei 10 °C gut verschlossen in den Meßkolben gelagert.

Diese Vorgehensweise mit zwei verschiedenen Extraktionsmitteln wurde gewählt, um die Produkte anhand ihrer Wasserlöslichkeit in zwei Gruppen zu trennen. Neben der erwarteten Erleichterung der gesamten Analytik wurde die Wasserlöslichkeit von Anfang an als eines der wichtigsten Kriterien angesehen, die Grundwassergefährdung durch die entstehenden Oxidationsprodukte abzuschätzen. Als Extraktionsmittel bot sich besonders dest. Wasser an und keine Säure- bzw. Laugenextraktion (Gefahr von unerwünschten säure- bzw. basenkatalysierten Reaktionen mit den Produkten), da der in der Natur stattfindende Extraktionsfall im Anwendungsfall nur in Form eines Starkregen-Ereignisses oder in größerer Tiefe durch Schwankungen der Grundwasserhöhe erfolgt.

Die Kombination aus Wasserextraktion mit anschließender Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan/Aceton (1:1) sollte in der Kombination trotzdem eine vollständige Extraktion aller entstehenden Produkte gewährleisten. Dahingehende Untersuchungen durch mehrmaliges Wiederholen der Extraktionsschritte bestätigten diese anfängliche Vermutung. Die ermittelten Extraktionsgrade sind in den jeweiligen Kapiteln im experimentellen Abschnitt angegeben.

10.2.2 Vorversuche mit GC-MS

Durch GC-MS-Untersuchungen sollte versucht werden, die Abbauprodukte der genannten PAK im wäßrigen - wie auch im Acetonextrakt zu identifizieren. Da zu vermuten war, daß die überwiegende Mehrzahl der Produkte zu der Stoffklasse der Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren zu zählen ist und diese eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen, sollten diese sich vorwiegend im wäßrigen Extrakt befinden. Im Acetonextrakt selbst wurde neben nicht umgesetztem PAK vorwiegend Chinone erwartet.

Die Gaschromatographie als Analysenmethode setzt jedoch voraus, daß die zu bestimmenden Substanzen thermisch stabil und verdampfbar sind. Die Substanzklasse der Aldehyde und Ketone weist laut Charakterisierungstabelle im Organikum [33] für die überwiegende Anzahl der dort aufgeführten Verbindungen Siedepunkte unter 280 °C auf. Demnach steht zu erwarten, daß die meisten Aldehyde und Ketone mit der Gaschromatographie direkt zu untersuchen sind.

Die Carbonsäuren besitzen dagegen meist nur einen geringen Dampfdruck und neigen zur Zersetzung. Eine gaschromatographische Bestimmung dieser Substanzklasse setzt daher eine Derivatisierung voraus. In den letzten Jahren sind hierzu viele Publikationen erschienen, die sich mit der gaschromatographischen Bestimmung von aliphatischen Carbonsäuren und Hydroxysäuren beschäftigen.

Das Grundprinzip besteht dabei nach dem Entfernen des Wassers in der Derivatisierung zum Ester und der anschließenden gaschromatographischen Bestimmung. So beschreibt Galloway [34] und Bethge [38] die Bestimmung organischer Säuren in Form ihrer Benzylester, Barcelona [35] und Kawamura [36] in Form ihrer p-Bromophenacyl-ester und Cordt [37] als Methylester. Allen gemeinsam ist die vorherige Entfernung des Wassers durch Trocknung und ihrer anschließenden Umsetzung in organischen Lösungsmitteln.

Von diesen Derivatisierungsverfahren versprach besonders die Umsetzung zu Methylestern und ihre Detektion mittels Massendetektors die größten theoretischen Vorteile bezüglich der Flüchtigkeit der entstehenden Methylester infolge ihrer im Vergleich nur wenig größer werdenden Molekularmassen. Desweiteren ist die Veresterung mit Diazomethan nach Langner [39] sehr selektiv und führt meist zu einer vollständigen Veresterung der Säuren.

Daneben sind in der Systembibliothek mit höherer Wahrscheinlichkeit die Massenspektren der Methylester vorhanden.

Für die Identifizierung von Substanzen mittels GC-MS muß zudem im sogenannten scan-Modus, bei dem alle Massenfragmente nacheinander detektiert werden, gearbeitet werden. Durch die dafür im Vergleich zu sim-Arbeitsweise, bei der nur einzelne, für die Substanz typische Fragmentpeaks detektiert werden, notwendige größere Detektionszeit sinkt die Nachweisempfindlichkeit stark ab. Diese beträgt als Erfahrungswert für viele Verbindungen im scan-Modus mindestens 10 mg/l je Substanz.

Um Anreicherungsstufen wegen der thermischen Empfindlichkeit der Produkte im Wasserextrakt zu umgehen und trotzdem möglichst hochkonzentrierte Extrakte zu erhalten, wurde für die GC-MS Untersuchung die jeweils erste wäßrige Extraktcharge von 25 ml mit einem DOC von etwa 1700 mg C/l verwendet. Zu dieser wurde zur Derivatisierung der Inhaltstoffe frisch hergestellte, etherische Diazomethanlösung tropfenweise zugegeben, bis eine Gelbfärbung durch überschüs-

siges Diazomethan für 30 Minuten erhalten blieb und keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde die derivatisierte Probe im Sandbad bei 70 °C im Stickstoffstrom eingeeengt und das überschüssige Diazomethan entfernt. Ausfällungen durch dieses Verfahren konnten nicht beobachtet werden.

Das verwendete Diazomethan wurde durch Reaktion einer etherischen Lösung von N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonsäureamid mit wäßrig-äthanolischer Kalilauge hergestellt und durch anschließende Destillation über eine 10 cm lange Vigreuxkolonne in eine etherhaltigen Vorlage gereinigt.

Diese so derivatisierten Proben des Wasserextraktes wurden zur GC-MS-Messung verwendet. Der Acetonextrakt wurde underivatisiert untersucht.

Die gewählten GC-MS-Bedingungen waren:

Injektortemperatur:	280 °C
Ofentemperatur:	40 °C
Heizprogramm:	5 °C/min 40 °C - 280 °C
Scan-Modus:	10 - 800 Masseneinheiten
Gaschromatograph:	HP 5890 mit MSD 5970
Trennsäule:	DB - 17, 50 m x 0,32 mm x 1,05 µm
Trenngas:	Helium, 100 KPa
Probeaufgabe:	1 min splitless

Diese Meßmethodik lieferte für alle PAK-Extrakte eine Vielzahl von Massenspektren, deren Interpretation mittels Recherche in der systemeigenen Massenspektrenbibliothek etwa in 90 % der Fälle zu einem oder mehreren Verbindungsvorschlägen mit Angabe der Wahrscheinlichkeit führte.

Von diesen vorgeschlagenen Verbindungen wurden diejenigen als "quasi" identifiziert betrachtet, wenn galt:

- Substanzvorschlag chemisch plausibel (Summenformel nur $C_xH_yO_z$)
- Übereinstimmung des gemessenen Massenspektrums mit dem Referenzspektrum der Systembibliothek ≥ 45 %
- Peakreinheit über 50 %
- Signalintensität > 10000 TIC

Identifiziert wurden so die in Tabelle 28 aufgeführten Verbindungen:

Tabelle 28. Mittels GC-MS identifizierte Oxidationsprodukte verschiedener PAK: Verbindungen mit einer Signalintensität über 10000 TIC, einer Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum $\geq 45\%$ und einer Peakreinheit $> 50\%$; Angabe in Klammern = Übereinstimmung mit Referenzspektrum

<u>Edukt</u>	<u>Produkte in wäßrigem Extrakt</u> (nach Derivatisierung)	<u>Produkte im Aceton-Extrakt</u> (ohne Derivatisierung)
Naphthalin	Oxalsäure (71 %) Phthalsäure (84 %)	-
Anthracen	Oxalsäure (64 %) Phthalsäure (87 %) Benzol-1,2,4-tricarbonsäure (51 %)	Anthrachinon (96 %) Anthron (90 %) Methylbiphenyl 4-Carboxylat (45 %)
Pyren	Oxalsäure (52 %) Benzol-1,2,3-tricarbonsäure (59 %)	4,5 Dihydropyren (78 %)

Die Tabelle 28 zeigt, daß mit der angewendeten Methodik ausschließlich Carbonsäuren und Chinoone identifiziert werden konnten. Ein Nachweis von Aldehyden und Ketonen gelang nicht, obwohl nachweislich (Fällung mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin) Carbonylverbindungen im wäßrigen Extrakt enthalten sind. Die verwendete Analysenmethode ist also für die Bestimmung von Carbonylverbindungen ungeeignet. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß das Veresterungsreagenz Diazomethan möglicherweise mit diesen unter Kettenverlängerung reagiert.

Bei den Untersuchungen trat zudem das Problem auf, den vielen ermittelten MS-Spektren jeweils eine in Bezug auf die Ausgangsverbindung sinnvolle Substanz zuzuordnen. Da die Reaktivität des angenommenen Substanzgemisches in den Extrakten zudem unbekannt war, bestand die Möglichkeit von unkontrollierten und unerwünschten Reaktionen der Produkte miteinander während der analytischen Bestimmung.

Abschließend läßt sich sagen, daß diese geschilderten Analysenschwierigkeiten eventuell durch eine andere GC-Säule, eine verbesserte Extraktion der Reaktionsprodukte von Quarzsand (statt Wasser org. polares Lösungsmittel) oder eine veränderte Derivatisierung reduziert werden könnten. Infolge der geringen Verfügbarkeit der GC-MS wurden weitere Versuche jedoch nicht durchgeführt.

10.2.3 Bestimmung organischer Säuren durch Isotachophorese

Nach dem geringen Erfolg der GC-MS-Untersuchung wurde versucht, weitere organische Säuren niedriger molarer Masse wie z.B. Glyoxylsäure, Ameisensäure und Oxalsäure zunächst qualitativ und später quantitativ zu bestimmen. Hierzu eignet sich die Untersuchung mittels Isotachophorese und elektrischem Potentialgradientendetektor. Die qualitative Bestimmung erfolgt dabei mittels des Potentialgradientendetektors über die Sprunghöhe, die quantitative Bestimmung über die Signaldauer. Aldehyde und Ketone sind mit dieser Methode nicht zu erfassen. Als Gerät wurde ein Gerät der Firma Shimadzu vom Typ IP-2A verwendet, in welches jeweils 10 µl der wäßrigen Extraktlösung ohne weitere Anreicherung eingespritzt wurden. Der verwendete Leitelektrolyt bestand aus 10 mmol Salzsäure, 1g Triton X-100 (Fa.Merck) und 50 mmol β-Alanin bei pH 4. Der Endelektrolyt bestand aus 10 mmol Capronsäure, der mit NaOH auf pH = 8,4 eingestellt wurde. Beide Angaben beziehen sich auf jeweils 1 Liter Elektrolytlösung. Die qualitative Bestimmung durch Vergleich und Aufstocken mit Einzelsubstanzen führte zum Nachweis der in Tabelle 29 aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 29. Mittels Isotachophorese identifizierte Oxidationsprodukte im wäßrigen Extrakt verschiedener PAK: Nachweis erfolgte durch Aufstocktechnik mittels p.a. Substanzen
(*) = nur qualitativer Nachweis wegen schlechter Auftrennung oder hoher Nachweisgrenze

<u>Edukt</u> (Signale im wäßrigen Extrakt)	<u>identifizierte Produkte im wäßrigen Extrakt</u>
Naphthalin (10 Signale)	Ameisensäure Oxalsäure Mesoxalsäure Phthalsäure (*)
Anthracen (16 Signale)	Ameisensäure Oxalsäure Mesoxalsäure Benzoltetracarbonsäure (*) Phthalsäure (*)
Pyren (14 Signale)	Ameisensäure Oxalsäure Mesoxalsäure Benzoltricarbonsäure (*) Benzoltetracarbonsäure (*)

Die Tabelle 29 zeigt, daß bei der Umsetzung der untersuchten PAK mit Ozon in allen Fällen Ameisensäure, Oxalsäure und Mesoxalsäure gebildet werden. Zudem entstehen die jeweiligen Benzolcarbonsäuren mit 2, 3 oder 4 Carboxylfunktionen an der aus der Struktur des eingesetzten PAK zu erwartenden Positionen. Das durch die GC-MS-Untersuchung im Fall des Anthracen vermeintlich nachgewiesene Produkt 1,2,4 Benzoltricarbonsäure konnte jedoch nicht festgestellt werden, hingegen Benzoltetracarbonsäure. Diese Fehlinterpretation der GC-MS-Untersuchung läßt sich erklären durch eine möglicherweise stattfindende Decarboxylierung der nachgewiesenen

Tetracarbonsäure. Diese könnte u.a. eintreten bei der thermischen Einengung des wäßrigen Extraktes nach der Derivatisierung oder wahrscheinlicher während der GC-Messung.

Die Isotachophorese lieferte neben den Signalen für die in Tabelle 29 aufgeführten Verbindungen weitere Signale, die jedoch nicht durch Vergleichssubstanzen identifiziert werden konnten. So wies z.B. die isotachophoretische Bestimmung der Anthracenprodukte neben 5 identifizierten Substanzen 11 weitere unbekannte Signalpeaks auf.

Die isotachophoretische Analysenmethode wurde später ausschließlich zur quantitativen Bestimmung der identifizierten Produkte Ameisensäure, Oxalsäure und Mesoxalsäure verwendet, da diese infolge ihrer geringen UV-Absorption mit der nachfolgend beschriebenen HPLC-DAD-Methode nicht im benötigten Konzentrationsbereich quantitativ bestimmt werden konnten. Die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung beträgt im Konzentrationsbereich von 80 - 250 mg/l Substanz etwa 5 %. Bei geringeren Konzentrationen, wie sie häufig für diese Säuren gefunden wurden, ist der Meßfehler größer und beträgt bis zu 15 %. Die Nachweisgrenze für die untersuchten Substanzen liegt bei etwa 10 mg/l. Die Auswertung erfolgte mittels erstellter Eichkurven, welche für die untersuchten Abbauprodukte in Abbildung 32 dargestellt sind.

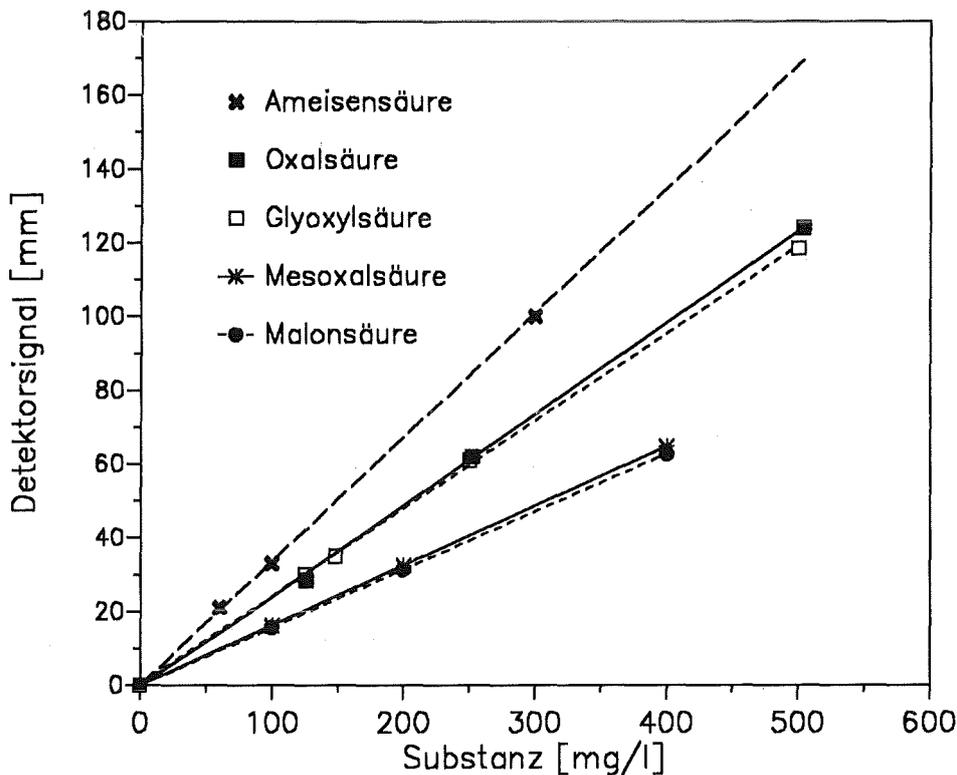


Abbildung 32. Eichkurven der isotachophoretischen Bestimmungen für das Elektrolytsystem 10 mmol HCl (pH=4), 10 mmol Capronsäure (pH=8,4):
Detektorsignal = Meßsignal in min · Schreibergeschwindigkeit (= 80 mm/min)

10.2.4 Bestimmung von weiteren wasserlöslichen Produkten durch HPLC

Die Untersuchungen mittels Isotachophorese führte zum Nachweis einiger aromatischer Carbonsäuren, die jedoch wegen ihrer schlechten Auftrennung nicht hinreichend genau qualifiziert (Strukturisomere) und quantifiziert werden konnten. In der Flüssigchromatographie wurde eine Methode gefunden, mit der neben dieser Aufgabe auch gleichzeitig die Analytik von Aldehyden und Ketonen durchgeführt werden konnte. Verwendet wurde ein Hochdruckflüssigkeitschromatograph, Typ HP 1090 mit eingebautem Dioden-Array-Detektor. Die Steuerung der gesamten Systems und die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte per Computer. Als geeignet erwies sich eine Lichrocart 250-4 RP-B (5 μm) - Trennsäule der Firma Merck sowie eine Vorsäule gleichen Materials. Die Meßbedingungen für die Analyse des wäßrigen Extraktes sind nachfolgend aufgeführt und erlauben eine ausreichende Trennung der entstehenden und mit dem Diodenarraydetektor zu erfassenden Abbauverbindungen.

Solventfluß :	0,6 ml/min
Säulentemperatur :	20 °C
Solventgradient :	0 min 98 % H_2O 2 % AcCN (linear) 20 min 90 % H_2O 10 % AcCN
Dedektionswellenlänge Diodenarray:	200nm, 230nm (Auswertungswellenlänge), 258 nm
Injektionsvolumen:	10 μl Acetonextrakt; 0,45 μm filtriert
Analysenzeit :	35 Minuten + 5 Minuten Wartezeit

Die Abbauprodukte konnten teilweise mittels Vergleichssubstanzen identifiziert werden, wobei die Retentionszeiten sowie die mit dem DAD-Detektor ermittelten UV-Spektren mit denen der gemessenen Abbauprodukte übereinstimmen mußten. Die Vergleichssubstanzen sind im Anhang, Kapitel 9.2.6 aufgeführt. Identifiziert wurden die in Tabelle 31 auf Seite 122 aufgeführten Verbindungen.

Die quantitative Bestimmung der identifizierten Substanzen wurde so durchgeführt, daß nach jeder Probelösung eine Eichprobe eingespritzt wurde, wodurch ein Meßwert einer 3-Punkteichung neu ermittelt und zur Auswertung verwendet wurde. Die aus den Meßpunkten ermittelte Ausgleichsgerade liefen für alle quantitativ bestimmten Oxidationsprodukte durch den Nullpunkt, wobei der Korrelationskoeffizient durchschnittlich $r = 0,999$ betrug. Die Nachweisgrenzen sind in Tabelle 30 für die verwendete Detektorwellenlänge von 230 nm angegeben.

Tabelle 30. Nachweisgrenzen der quantitativen Bestimmung mittels HPLC/DAD bei 230 nm Wellenlänge

Substanz	geeichter Meßbereich in mg/l	Nachweisgrenze in mg/l (≈ 100 Flächeneinheiten)
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure	0 - 160	$4,0 \pm 0,3$
Benzol-1,2,3-tricarbonsäure	0- 35	$3,2 \pm 0,1$
2-Phthaldialdehyd (222 nm)	0 - 210	$4,4 \pm 0,1$
2-Carboxybenzaldehyd	0 - 30	$2,7 \pm 0,01$
Phthalsäure	0 - 70	$4,1 \pm 0,03$

Bis zu 80 % der detektierten Substanzen (im Falle des Pyrens) konnte auf diese Art jedoch nicht identifiziert werden. Da wegen der geringen identifizierten Anzahl an Carbonylverbindungen der Verdacht bestand, daß viele dieser Substanzen als solche zu charakterisieren sind, wurden die wäßrigen Extrakte mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin versetzt. Der bei allen untersuchten PAK-Extrakten sofort entstehende, rote und voluminöse Niederschlag wurde nach Stehen über mehrere Stunden mit einem 0,45 μm -Filter abfiltriert und das wäßrige Extrakt erneut mit der beschriebenen HPLC-Analysenmethode untersucht. Auf diese Weise konnte die überwiegende Anzahl dieser unbekannt und detektierten Substanzen als Carbonylverbindungen charakterisiert werden.

10.2.5 Bestimmung von schlecht wasserlöslichen Produkten durch HPLC

Zur Bestimmung eventueller im Acetonextrakt enthaltener Produkte wurde die HPLC mit DAD verwendet. Als geeignet erwies sich die Trennsäule Lichrocart 250-4 RP-B (5 μm) der Firma Merck sowie eine Vorsäule gleichen Materiales. Die Meßbedingungen waren:

Solventfluß :	1,5 ml/min
Säulentemperatur :	20 °C
Solventgradient :	0 min 45 % H_2O 55 % AcCN (linear) 20 min 37 % H_2O 63 % AcCN
Dedektionswellenlänge Diodenarray:	200nm, 230nm (Auswertungswellenlänge), 258 nm
Injektionsvolumen:	10 μl Acetonextrakt; 0,45 μm filtriert
Analysenzeit :	20 Minuten + 5 Minuten Wartezeit

Im Fall des gelb gefärbten Anthracenextraktes konnten 2 von 3 detektierten Substanzen identifiziert werden, bei denen es sich um Anthrachinon und Anthron handelte (Tabelle 31). Anthron trat dabei nur in Spuren in der Größenordnung der Nachweisgrenze (ca. 10 mg/l) auf und konnte auf Verunreinigung des eingesetzten Anthracens zurückgeführt werden. Auch die unbekannte Substanz, welche auf der RP-18 Trennsäule eine höhere Retentionszeit als Anthracen aufweist und damit unpolarer ist, ist eine Verunreinigung des eingesetzten Anthracens.

Hingegen konnten in den Acetonextrakten von Naphthalin und Pyren mit dieser Methode keine Produkte detektiert werden, obwohl das Extrakt im Falle des Pyrens gelblich gefärbt war und eigentlich mindestens eine farbgebende Verbindungen enthalten mußte. Der Extrakt des Naphthalinversuches war farblos.

Tabelle 31. Mittels HPLC identifizierte Oxidationsprodukte verschiedener PAK: Untersuchte Extrakte nach 0,45 μm -Filtration ohne Anreicherung bzw. Derivatisierung

PAK (mind.-Anzahl der Produkte in H_2O + Acetonextrakt)	Produkte im wäßrigen Extrakt	Produkte im Aceton-Extrakt
Naphthalin (12 + 0 Signale)	2-Phthaldialdehyd 2-Carboxy-Benzaldehyd Phthalsäure 5 nicht identifizierte Carbonyle	-
Anthracen (14 + 3 Signale)	Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure Benzol-1,2,4-tricarbonsäure (Spuren) 2-Carboxy-Benzaldehyd Phthalsäure 6 nicht identifizierte Carbonyle	Anthrachinon Anthron (Verunreinigung)
Pyren (16 + 0 Signale)	Benzol-1,2,3-tricarbonsäure Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure 7 nicht identifizierte Carbonyle	-

Die quantitative Bestimmung des Anthrachinons wurde so durchgeführt, daß nach jeder Probelösung eine Eichprobe eingespritzt wurde, wodurch ein Punkt einer 3-Punkteichgeraden im Konzentrationsbereich bis 800 mg/l neu gemessen und zur Auswertung verwendet wurde. Die Nachweisgrenze für Anthrachinon beträgt bei der verwendeten Wellenlänge von 230 nm ca. 15 mg/l.

10.2.6 Verwendete Vergleichssubstanzen für die qualitative Bestimmung der Abbauprodukte

Tabelle 32. Verwendete wasserlösliche Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der Oxidationsprodukte von Naphthalin, Anthracen und Pyren mit HPLC und Isotachophorese.

Vergleichssubstanz	Formel	Retentionszeit
Mesoxalsäure	COOH-CO-COOH	$\tau = 3,8$ min
Oxalsäure	COOH-COOH	$\tau = 3,9$ min
Glyoxylsäure	HCO-COOH	$\tau = 4,0$ min
Tartronsäure	COOH-CHOH-COOH	$\tau = 4,0$ min
Weinsäure	COOH - CHOH - CHOH - COOH	$\tau = 4,2$ min
Glykolsäure	COOH - CH ₂ OH	$\tau = 4,3$ min
Methylglyoxal	CH ₃ - CO - CHO	$\tau = 4,3$ min
Ameisensäure	H-COOH	$\tau = 4,4$ min
Malonsäure	COOH - CH ₂ - COOH	$\tau = 4,8$ min
2-Oxoglutarsäure	COOH - CH ₂ - CH ₂ - CO - COOH	$\tau = 4,9$ min
Diglykolsäure	COOH - CH ₂ - O - CH ₂ - COOH	$\tau = 5,1$ min
Oxalaceticacid	COOH - CH ₂ - CO - COOH	$\tau = 5,2$ min
Citronensäure	(COOH - CH ₂) ₂ - C(OH) - COOH	$\tau = 5,3$ min
Essigsäure	CH ₃ - COOH	$\tau = 5,3$ min
Maleinsäure	COOH-CH=CH-COOH	$\tau = 5,5$ min
Methylglyoxalsäure	CH ₃ - CO - COOH	$\tau = 5,7$ min
Bernsteinsäure	COOH - CH ₂ - CH ₂ - COOH	$\tau = 5,9$ min
Äpfelsäure	COOH - CH ₂ - CHOH - COOH	$\tau = 6,9$ min
Fumarsäure	COOH-CH=CH-COOH	$\tau = 7,0$ min
Acrylsäure	CH ₂ = CH - COOH	$\tau = 7,2$ min
Propionsäure	CH ₃ - CH ₂ - COOH	$\tau = 7,5$ min
Citraconsäure	CH ₃ - C(COOH) = CH - COOH	$\tau = 7,6$ min
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure	C ₆ H ₂ - (COOH) ₄	$\tau = 9,8$ min
Hydrochinon	HO - C ₆ H ₄ - OH	$\tau = 9,8$ min
Benzoylameisensäure	C ₆ H ₅ - CO - COOH	$\tau = 11,6$ min

Tabelle 33. Fortsetzung der Tabelle 32

Vergleichssubstanz	Formel	Retentionszeit
Crotonsäure	$CH_3 - CH = CH - COOH$	$\tau = 11,8$ min
Brenzcatechin	$HO - C_6H_4 - OH$	$\tau = 12,4$ min
3,4 Dihydroxybenzoesäure	$C_6H_3 - (COOH)(OH)_2$	$\tau = 13,6$ min
Mandelsäure	$C_6H_5 - CH(OH) - COOH$	$\tau = 14,0$ min
Phenylglyoxal	$C_6H_5 - CO - CHO$	$\tau = 16,7$ min
3,4 Dihydroxybenzaldehyd	$C_6H_3 - (CHO)(OH)_2$	$\tau = 16,8$ min
Benzol-1,2,4-tricarbonsäure	$C_6H_3 - (COOH)_3$	$\tau = 17,5$ min
Benzol-1,2,3-tricarbonsäure	$C_6H_3 - (COOH)_3$	$\tau = 17,8$ min
4-Hydroxyphenylelessigsäure	$HO - C_6H_4 - CH_2 - COOH$	$\tau = 18,1$ min
2-Carboxybenzaldehyd	$CHO - C_6H_4 - COOH$	$\tau = 19,2$ min
4-Hydroxybenzoesäure	$HO - C_6H_4 - COOH$	$\tau = 19,7$ min
Phthalsäure	$COOH - C_6H_4 - COOH$	$\tau = 20,1$ min
3-Hydroxybenzoesäure	$HO - C_6H_4 - COOH$	$\tau = 22,5$ min
trans-2-Methylcrotonsäure	$CH_3 - CH = C(CH_3) - COOH$	$\tau = 23,9$ min
Valeriansäure	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$	$\tau = 24,1$ min
3-Methoxy-4-hydroxy-benzoesäure	$HO - C_6H_3 - (OCH_3) - COOH$	$\tau = 24,9$ min
4-Carbonylbenzaldehyd	$CHO - C_6H_4 - CHO$	$\tau = 28,3$ min
o-Carboxyphenylelessigsäure	$HOOC - C_6H_4 - CH_2 - COOH$	$\tau = 28,7$ min
1(3H)-Isobenzofuranon:	-	$\tau = 28,7$ min
Phenoxyessigsäure	$C_6H_5 - O - CH_2 - COOH$	$\tau = 30,5$ min
4-Carbonylbenzoesäure	$CHO - C_6H_4 - COOH$	$\tau = 30,6$ min
4-Carboxybenzoesäure	$COOH - C_6H_4 - COOH$	$\tau = 30,7$ min
2-Carboxybenzoesäure	$COOH - C_6H_4 - COOH$	$\tau = 32,1$ min
Benzaldehyd	$C_6H_5 - CHO$	$\tau = 35,7$ min
Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure	-	$\tau = 41,2$ min
2-Hydroxybenzoesäure	$HO - C_6H_4 - COOH$	$\tau = 41,9$ min

10.3 pH-Messung

Meßgerät: pH-Meter CG 840 der Fa. Schott, Glaselektrode, Eichung mit Puffer pH = 4,0 und 7,0

10.4 Bestimmung des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffes (DOC)

Der DOC-Wert (aus dem engl.: dissolved organic carbon) gibt die Konzentration an organischen Wasserinhaltsstoffen, ausgedrückt in Masse Kohlenstoff je Liter an. Die Bestimmung erfolgt durch katalytische Oxidation der in der Wasserprobe enthaltenen organischen Stoffe zu Kohlendioxid bei 680 °C und dessen anschließender IR-Detektion. Die Eichung erfolgte dabei über Lösungen bekannter Oxalsäurekonzentrationen. Verwendet wurde ein Shimadzu-TOC-Analysator, Modell 5000. Vor der Bestimmung wurde die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure auf pH < 3 angesäuert und Sauerstoffgas zum Ausstrippen von gelöstem Kohlendioxid eingeleitet.

10.5 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB)

Der CSB ist ein Maß für die Konzentration der in wäßrigen Lösungen enthaltenen oxidierbaren Stoffe. Seine Bestimmung erfolgte in Anlehnung an DIN 38409 Teil 43, DEV-H4 mittels Schnellbestimmungsset Test-Kit COD 1500 der Firma WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten. Die Bestimmung erfolgt durch zweistündiges Erhitzen der Wasserprobe mit Kaliumdichromat in 50 %-iger schwefelsaurer Lösung auf 148 °C bei Anwesenheit von Silbersulfat als Katalysator und Quecksilbersulfat zur Maskierung von Chlorid-Ionen. Nach Abkühlung wird der Verbrauch an Kaliumdichromat photometrisch bestimmt und automatisch in "Milligramm Sauerstoff" umgerechnet.

Die meisten organischen Verbindungen werden unter diesen Reaktionsbedingungen weitgehend oxidiert. Ausgenommen sind Verbindungen mit bestimmten Strukturelementen wie Pyridinderivate und quaternäre Stickstoffverbindungen. Flüchtige Verbindungen können sich der Bestimmung entziehen.

10.6 Bestimmung von Wasserstoffperoxid- und org. Peroxiden

Die photometrische Bestimmung von Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung nach Eisenberg [42] basiert auf der Bildung des gelben Peroxotitanylkomplexes. Nach Uher [43] kann diese Methode auch zum Nachweis verschiedener organischer Peroxide verwendet werden, da diese teilweise im Laufe von mehreren Stunden ebenfalls den gelben Komplex bilden.

Herstellung der Reagenzlösung:

2,4 g Titanylsulfathydrat werden unter Rühren in 500 ml 20 %-iger konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Bestimmung des Extinktionskoeffizienten:

Der Extinktionskoeffizient wurde nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz bei 410 nm zu 710 (674) $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ im Konzentrationsbereich von 0 bis 1,2 mmol/l bestimmt. Die Schichtdicke der verwendeten Küvette betrug 1 cm.

Durchführung:

Zur spektroskopischen Bestimmung werden 3 ml der Probe mit 0,3 ml der Reagenzlösung versetzt und die Adsorption bei 410 nm nach 5 Minuten bzw. nach 3 Stunden gemessen. Wegen Eigenfärbung wurde als Referenzlösung 3 ml der Probelösung verwendet, die mit 0,3 ml 20 % Schwefelsäure versetzt war.

10.7 Bestimmung des gelösten organischen Stickstoffes

Die Kjeldahl-Bestimmungen wurden mit der Aufschlußeinheit der Fa.Büchi, Typ 425 und mit der Destillationseinheit der Fa.Büchi, Modell 323 durchgeführt. Zur Bestimmung wurden jeweils 50 ml des wäßrigen Extraktes mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure p.a. versetzt und unter Zugabe von 1 St. Kjeldahl-Tablette (Fa.Merck; Zusammensetzung: 95,4 % K_2SO_4 , 2,8 % TiO_2 , 1,8 % $CuSO_4$) sowie 2 Siedekugeln 3 Stunden in der Siedehitze aufgeschlossen.

Nach Abkühlen wurde anschließend mit 90 ml 30 %-iger Natronlauge neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Der entweichende Ammoniak wurde in 100 ml 2 %-iger Borsäure aufgefangen. Die quantitative Bestimmung erfolgte durch Titration mit HCl (0,1 mol/l) und 2-3 Tropfen Mischindikator II bis zum Farbumschlag nach grau. Die Berechnung erfolgte unter Berücksichtigung des Blindwertes gemäß folgender Formel:

$$\text{Prozent } N_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot f \cdot 1400}{E}$$

mit

V_1 = Verbrauch an Säure in ml (Titration)

V_2 = Verbrauch an Säure in ml (Blindversuch)

N = Normalität der Säure

f = Faktor der Säure

E = Einwaage in ml Wasser bzw. Boden

10.8 Bestimmung von Nitrat

Die Bestimmung erfolgte ionenchromatographisch aus dem wäßrigen Extrakt mittels Leitfähigkeitsdetektor unter Zuhilfenahme einer Suppressorreaktion. Diese dient dazu, die hohe Hintergrundleitfähigkeit des Eluenten zu reduzieren und gleichzeitig Nitrat in eine stärker leitende Form zu überführen. Als Eluent wurde Wasser verwendet, das 22 mmol/l Natriumtetraborat und 22 mmol/l Borsäure enthielt. Die Suppressorreaktion erfolgte mit 50 mmol/l Schwefelsäure. Ver-

wendet wurde ein Ionenchromatograph der Firma Sykam mit einer Ionenaustauschersäule vom Typ AS9-SC (ϕ 4mm) der Fa. Dionex.

10.9 Bestimmung von Ammoniak

Die Bestimmung erfolgte in Anlehnung an DIN 38406 - E 5 - 1, DEV-E 5 mittels des Schnellbestimmungssets Test-Kit Ammonium/Ammonium-Stickstoff (NH_4-N) der Firma WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten. Die photometrische Bestimmung basiert dabei auf der Indophenolblaureaktion. Dabei wird zunächst im alkalischen Medium aus einem Chlorierungsmittel Hypochlorit erzeugt, welches bei pH 13 mit Ammoniak zu Monochloramin weiterreagiert. Unter dem katalytischen Einfluß von Di-natrium-pentacyano-nitrosylferrat-III entsteht aus dem Monochloramin und Thymol das N-chlor-2-isopropyl-5-methylchinonmonoimin, das sich mit einem weiteren Thymolmolekül zum entsprechenden Indophenolblau umsetzt.

Die Farbreaktion wird durch höhere Konzentrationen an Nitrat (> 100 mg/l), Oxalat (> 10 mg/l), Carbonat (> 1000 mg/l), Chlorid (> 1000 mg/l) und Sulfat (> 1000 mg/l) gestört. Primäre Amine werden ebenfalls erfaßt und ergeben höhere Befunde. Ein 10000-facher Überschuß von Harnstoff stört nicht.

Literatur

- [1] Hagenmaier H., Kaut H., Krauss P.: Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments, Sewage Sludges and Composts from Municipal Refuse by HPLC
Intern.J. Environ.Anal.Chem., Vol. 23, S. 331 - 345 (1986)
- [2] Seidel J.P.: Untersuchungen zur Reaktion von Ozon mit organischen Stoffen, die in dünnen Schichten auf festen Matrices haften
Diplomarbeit Universität Karlsruhe am Institut für Radiochemie, Abtl. Wassertechnologie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1990)
- [3] Dreher W.: Untersuchung der Ozonisierungsprodukte polycyclischer Aromaten in Wasser mit der Kombination Kapillar-Gaschromatographie-Massenspektroskopie
Dissertation Universität Marburg (1985)
- [4] Fortmann J.: Die thermische Bodenreinigung am Beispiel ausgewählter Sanierungsfälle
Chem. Ing. Tech. (1991) Nr. 6, S. 548 - 554
- [5] Leitraad Bodensanering (1983)
- [6] Nagel G., Sontheimer H., Kühn W., Werner P.: Das "Karlsruher Verfahren" zur aktivierten aeroben Grundwassersanierung
Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Heft 29 (1986)
- [7] Gutsche G., Heike Th.: Altlasten auf ehemaligen Gaswerksgeländen - Einführung in die Problematik
DVGW-Schriftenreihe Gas Nr.45 (1990). ISSN 0342-5657
- [8] Forschungsbericht des Umweltbundesamtes, Erörterung im Bundestag
BT-Drucksache 10/36 Nr. 25, S. 5527 - 5529
- [9] Grimmer G.: Umwelttoxikologische Bewertung von PAK in Böden
Altlasten-Spektrum Band 2 (1993) S. 85 - 92
- [10] Hoffmann K.: Gefährdungsabschätzung und Sanierungskonzeption für PAK-kontaminierte Böden
Altlastenspektrum Band 2 (1993) S. 93 - 99
- [11] Stupp H.D.: Methoden zur Sicherung und Sanierung kontaminierter Standorte
WLB-Achema-Report (1988) S. 42 - 58
- [12] Maier D., Czurda K., Gudehus G.: Zur Erkundung und Sanierung des Gaswerksgeländes in Karlsruhe
DVGW-Schriftenreihe Gas Nr.45 (1990). ISSN 0342-5657, S. 174 - 199
- [13] Thome-Kozmiensky K.J.: Altlastensanierung in der BRD
Chem. Ing. Tech. Band 62 (1990), Nr.4, S. 286 - 298
- [14] Mackeprang M., Schönwald I.: Pilotversuch zur in-situ-Oxidation von Propanthiol im Boden

Vortrag 4. Internationaler TNO-KFK/Kongreß über Altlasten, Berlin, Kongreßband II, S. 1293-1301 (1993)

- [15] Römpps Chemie-Lexikon (1985), Thieme-Verlag, S. 2963 - 2965
- [16] Roth I.A., Sullivan D.E.: Solubility of ozone in water
Ind. Eng. chem. Fundam, 20 (1981), S. 137
- [17] Ellis W.D., Tometz P.V.: Room-temperature catalytic decomposition of ozone
Atmospheric Environment 6 (1972), S. 707 - 714
- [18] Hoigne J., Bader H.: Rate constants of reactions of Ozone with organic and inorganic compounds in water
Water Res. Vol. 17, S. 173 - 183 (1983)
- [19] Schwab G.M., Hartmann G.: Der katalytische Ozonzerfall
Zeitschrift für physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 6, S. 56 - 71 (1956)
- [20] Rothweiler B.: Untersuchungen zur Kinetik des Ozonzerfalls an bodenbildenden Mineralien
Diplomarbeit Universität Karlsruhe am Institut für Radiochemie, Abtl. Wassertechnologie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1992)
- [21] Hoenzellaer B.: Die Bestimmung von PAKs in Bodenproben
GIT Fachz. Lab.9, S. 1053 (1990)
- [22] Gremm T., Frimmel F.H.: Systematische Untersuchungen zur PAK-Bestimmung mittels HPLC
Vom Wasser, Bd. 75, S. 171 (1990)
- [23] Smith J.D., Hauser J.Y., Bagg J.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of the Great Barrier Reef Region, Australia
Marine Pollution Bulletin, Vol. 16, No. 3, S. 110 (1985)
- [24] Wolpert M.: Vergleich verschiedener Extraktionstechniken zur Bestimmung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen in Bodenproben
Studienarbeit Universität Karlsruhe/Kernforschungszentrum Karlsruhe (1991), unveröffentlicht
- [25] Legube B., Guyon S., Suigimitsu H.: Ozonation du naphthalene en milieu aqueux
Water Res. Vol. 20, No. 2, S. 197 - 208 (1986)
- [26] Meineke I.:
Dissertation Marburg (1977)
- [27] Kruithof J.C.:
NATO Comm. Challenges Mod. Soc. (Tech.Rep.) 1979, CCMS-111, Oxid.Tech.Drink.Water Treat., S.267
- [28] Kruithof J.C., Heertjes P.M.: Reaction of ozone with polyaromatics in water
Copper WJ (ed) Chemistry in Water Reuse, Vol. 2, Ann Arbor Science, S.429 - 443 (1981)
- [29] Meineke I., Klamburg H.: Zum Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Fresenius Z. Anal. Chem., 293, S. 201 - 204 (1978)

- [30] Rat von Sachverständigen für Umweltfragen: Altlasten, Sondergutachten Dezember 1989
Metzler-Poeschel-Verlag, Stuttgart, Mai 1990
- [31] Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung vom 31.1.1975)
Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr.16, S.453 - 461 (1975)
- [32] Gmelin: Sauerstoff
Gmelin-Handbuch, Sauerstoff, 8.Auflage, Lieferung 4, System-Nr. 3 (1960), S.1123
- [33] Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1984, 15. Auflage, S.757 - 758 u. S.773 - 774
- [34] Galloway J.N., Likens G.E., Edgerton E.S.:
Science 1976, Bd. 194, S.722 - 724
- [35] Barcelona M.J., Liljestrand H.M., Morgan J.J.:
Anal.Chem. 1980, Bd. 52, S. 321 - 325
- [36] Kawamura K., Kaplan I.R.: Capillary Gas Chromatography Determination of volatile organic acids in rain and fog samples
Anal.Chem. 1984, Bd. 56, S. 1616 - 1620
- [37] Cordt T., Kußmaul H.: Niedermolekulare Carbonsäuren im Boden, in der ungesättigten Zone und im Grundwasser
Vom Wasser, 74, S. 287 - 298, (1990)
- [38] Bethge O., Lindström K.: Determination of organic acids of low relative molecular mass (C_1 to C_4) in Dilute Aqueous Solution
Analyst, February, 1974, Vol. 99, S. 137 - 142
- [39] Langner H.J.:
Z. Lebensmittel-Untersuch.-Forsch., Bd.129, S. 25 - 26 (1963)
- [40] Hoigne J., Bader H.: The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions
Water Res. Vol. 10, S. 377 - 386 (1976)
- [41] Etzel J.: Identifizierung und Charakterisierung der peroxidischen Reaktionsprodukte bei der Ozonisierung organischer Wasserinhaltsstoffe
Dissertation Universität Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Abtl. Wassertechnologie (1992)
- [42] Eisenberg G.M.: Colorimetric determination of Hydrogen Peroxide
Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 15, S.327 (1943)
- [43] Uher G., Gilbert E., Eberle S.H.: Untersuchung zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in Gegenwart organischer Peroxide
Vom Wasser, Bd. 76, S. 225 - 234 (1991)

- [44] Bailey: Ozonation of aromatic compounds: Bond attack on Benzfused Carbocyclics
Organic chemistry, Vol.39-II, Ozonation in organic chemistry, S.46 - 110
- [45] Betriebsanleitung Areameter II der Firma Ströhlein, Labortechnik
- [46] Sturrock M., Cravy B., Wing V.: Ozonation of Naphthalene with water as Participating Solvent
- Preparation of o-Phthalaldehyde
Canadian Journal of Chemistry, 49, S.3047 - 3051 (1971)
- [47] Staehlin J., Hoigne J.: Decomposition of ozone in water; rate of initiation by hydroxide ions
and hydrogen peroxide
Environm. Sci. Technol., 16, S.676 - 681 (1982)
- [48] Duguet J.P., Dussert B., Mallevalle J., Fiessinger F.: Polymerisation effects of Ozone: Appli-
cations to the removal of phenolic compounds from industrial wastewaters
Wat. Sci. Tech. Vol. 19, Rio, S.919 - 930 (1987)
- [49] Chrostowski P.C., Dietrich A.M., Suffet I.H.: Ozone and oxygen induced oxidative coupling of
aqueous phenolics
Water Res. Vol. 17, No. 11, S.1627 - 1633 (1983)
- [50] Benoit F.M., Helleur R., Malaiyandi M.: Soil Fulvic Acid Degradation By Ozone In Aqueous
Medium
Ozone Science & Engineering, Vol.15, S.19 - 38 (1993)
- [51] Xlong F., Croue J.P., Legube B.: Long-Term Consumption by Aquatic Fulvic Acids Acting as
Precursors of Radical Chain Reactions
Environ. Sci. Technol. Vol. 26, S. 1059 - 1064 (1992)
- [52] Hook P.M.: Identifizierung mikrobiell wichtiger Nebenprodukte der Ozonung natürlicher, or-
ganischer Substanzen im Wasser
Vortrag Fachgruppentagung Wasserchemie (1992)
- [53] Gad G., Columbus C.: Chemische Auswirkung der Wasserozonisierung
Gesund.-Ing., Bd. 76, S.268 (1955)
- [54] Reissaus K., Rummel R.: Wasseraufbereitung mit Ozon bei der Trinkwasserschönung
Wasserchemie, Bd. 6, S.139 (1967)
- [55] Kurzmann G.: Ozon in der Wasseraufbereitungstechnik
Wasser, Luft, Betr. Bd.8 S.204 (1959)
- [56] Gilbert E.: Einwirkung von Ozon auf Huminsäuren in wäßrigen Lösungen
Vom Wasser, Bd. 55, S. 1 - 13 (1980)
- [57] Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E.: Chemical Composition an Physical Properties of Humic
Substances
aus: Soil Components, Volume I: Organic Components, Springer Verlag, S.1 ff. (1975)
- [58] Scheffer, Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde
Ferdinand Enke -Verlag Stuttgart, 12. Auflage, S. 54 ff. (1989)

- [59] Janicke W.: Chemische Oxidierbarkeit organischer Wasserinhaltsstoffe
Dietrich Reimer Verlag, WaBoLu-Berichte 1/1983, Berichtsreihe des Bundesgesundheitsamtes (1983), ISBN 3-496-02164-0
- [60] Maier D., Gilbert E., Kurzmann G.: Wasserozonung in der Praxis
Oldenbourg-Verlag (1993), ISBN 3-486-26228-9
- [61] Pitter P., Lischke P.: Biochemische Abbaubarkeit organischer Stoffe
Acta hydrochim. hydrobiol. 17 (1989) 2, S. 217 - 226
- [62] Abt T.: Ermittlung von Methoden zur Bestimmung der biologischen Aktivität auf verschiedenen Bodenmaterialien, auf Modellmatrices und ozonten Böden
Diplomarbeit Universität Karlsruhe am Institut für Radiochemie, Abtl. Wassertechnologie, Kernforschungszentrum Karlsruhe in Zusammenarbeit mit der Fakultät Bio- und Geowissenschaften (1992)
- [63] Leitzke O.: Was kostet Ozon aus Sauerstoff?
Verkaufsunterlagen der Firma Messer Griesheim GmbH, Düsseldorf
- [64] Staehelin J., Hoigne J.: Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide
Environmental Science & Technology, Vol 16, S. 676 (1982)
- [65] Jakob T.: Untersuchung zum Einfluß der Ozonung auf die Remobilisierbarkeit von auf bodenbildenden Mineralien aufgetragenem Kupfersulfid
Diplomarbeit Universität Karlsruhe am Institut für Radiochemie, Abtl. Wassertechnologie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1993)
- [66] Jones K.C., Stratford J.A. et. al.: Organic Contaminants in Welsh Soils: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
Environ. Sci. Technol., Vol. 23, No. 5 (1989)