

Abbau von Schadstoffen in Böden mit Ozon

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Chem. Torsten Müller
geboren am 12.10.1969
in Langenhagen

Hannover, im Juni 2000

Referent: Prof. Dr. Thomas Scheper
Korreferent: Prof. Dr. Diethardt Hesse
Tag der Promotion: 28.11.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Oktober 2000 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Scheper durchgeführt. Bei ihm möchte ich mich für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die Unterstützung während der Forschungsarbeiten herzlich bedanken. Herrn Prof. Dr. Diethardt Hesse danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Peter Gosslar, Fa. Ferdinand Koller und Sohn, Celle, danke ich sehr herzlich für sein Vertrauen und seine Bereitschaft, dieses Forschungsprojekt innerhalb der letzten drei Jahre weiterhin zu unterstützen und dadurch die Durchführung der vorliegenden Arbeit in dieser Form zu ermöglichen.

Herrn Klaus Backeberg, Fa. Ferdinand Koller und Sohn, Celle, danke ich für die Erklärungen und die Einweisung in die Arbeitsweise der Pilotanlage.

Herrn Dr. Dultz vom Institut für Bodenkunde der Universität Hannover danke ich für seine Beratung bei bodenkundlichen Fragestellungen sowie für die Überlassung des Lössbodens aus Banteln.

Dr. Klein vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie, Hildesheim danke ich für die Überlassung der Daphnien und der Grünalgen sowie für die umfangreichen Tipps zur Durchführung der ökotoxikologischen Versuche.

Herrn Hagedorn, Fa. Dierichs und Hagedorn, Freiberg danke ich für die Übersendung des kontaminierten Testbodens aus Freiberg.

Herrn Rasch von der Stadtentwässerung Hannover danke ich für die Überlassung des Sandfangrückstandes aus Hannover/Varrelheide.

Den Mitarbeitern der Fa. Sander, Eltze, danke ich für die umfangreichen Tipps und Hilfestellungen im Bereich der Erzeugung und des sicheren Umgangs mit Ozon.

Den Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie der Universität Hannover danke ich für ihre Unterstützung bei technischen Fragestellungen, insbesondere Wilhelm Behnsen, Friedbert Gellermann für ihre unermüdliche Arbeit bei der Fertigung der Labor- und der Technikumsanlage, Martina Weiss für die Einführung in die HPLC- Analytik, Bernhardt Cochanski für die Reparaturen an den Versuchsständen und Burkhardt Probst für die Fertigung der Multiplexschaltung.

Den Mitarbeitern des Tierzelllabors Georg Renemann, Alexander Loa und Petra Dinhof danke ich für die Bereitstellung der CHO-Zellen und ihre unermüdliche Bereitschaft, mir für Tipps und Fragen zur Durchführung des Tests zur Verfügung zu stehen.

Joachim Stehr, Joachim Ryll und Katharina Svensson danke ich für ihre engagierte Mitarbeit an diesem Projekt im Rahmen ihrer Diplomarbeiten.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Scheper danke ich für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere danke ich Matthias Arndt, Daniela Boehl, Ralf Finke, Stefan Marose, Miriam Menge, Joydeep Mukherjee und Joachim Stehr für ihre ständige Bereitschaft, bei Fragen und Problemen hilfreich zur Seite zu stehen.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die finanzielle Förderung des Projekts.

Matthias Arndt, Daniela Boehl, Thomas Börncke, Carola Möller, Katrin Stach, Wiebke Stach und Joachim Stehr danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Abstract

Abbau von Schadstoffen in Böden mit Ozon

Torsten Müller

Die Sanierung schadstoffbelasteter Böden bereitet häufig noch große Schwierigkeiten. Wechselnde Schadstoffe und Bodenarten sowie Wechselwirkungen zwischen Schadstoff und Boden erschweren den Einsatz herkömmlicher Sanierungsmethoden.

Als allgemein anwendbare Verfahren werden chemische Oxidationsverfahren vorgeschlagen. Insbesondere der Einsatz von Ozon wird häufig positiv geschildert, da bei seiner Anwendung keine Rückstände des Oxidationsmittels im Boden verbleiben.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Einsatzmöglichkeit von Ozon zur Bodensanierung untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der technischen Anwendbarkeit des Verfahrens lag. Die Ergebnisse sollten als Grundlage für die Entwicklung einer Pilotanlage dienen, in der Boden in einem mobilen Feststoffmischer mit Ozon behandelt werden sollte.

Um die technische Anwendbarkeit des Verfahrens beurteilen zu können, wurde zunächst eine Versuchsanlage entwickelt, mit der die Vorgänge in der geplanten Pilotanlage simuliert werden sollten. Dazu wurden Versuche in durchmischten Labor- und Technikumsreaktoren durchgeführt.

Versuche mit künstlich kontaminierten Böden sollten modellhaft die Vorgänge beim Schadstoffabbau simulieren. Als Modellschadstoff wurde als typischer Vertreter der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) Phenanthren ausgewählt.

Während bei kohlenstoffarmen Böden recht hohe Abbauraten beobachtet wurden, führte eine Verwendung kohlenstoffreicherer Böden zu einer Verlangsamung des Abbaus, da das Ozon auch mit den natürlich im Boden vorkommenden Kohlenstoffverbindungen reagierte.

Zudem konnte bereits in diesen einfachen Systemen das Auftreten von Stofftransporthemmungen festgestellt werden. Durch Blockierung der Transportwege des Ozons zum Schadstoff stagnierte der Abbau bei Umsätzen zwischen 92% und 98%. Weitere Steigerungen waren danach auch bei weiterer Erhöhung der Behandlungszeit nicht zu erzielen.

Bei der Untersuchung wasserhaltiger Böden sank die Abbaugeschwindigkeit erheblich. Der Grund hierfür lag in der Entstehung von Agglomeraten während der Durchmischung des Bodens.

Während des Abbauprozesses wurde der Anteil wasserlöslicher Verbindungen im Boden stark erhöht, erkennbar durch einen Anstieg der CSB- und DOC-Gehalte der wässrigen Bodeneluat. Eine genauere chemische Untersuchung zeigte, dass Phenanthren bei der Ozonisierung hauptsächlich in die vier Hauptabbauprodukte Diphendialdehyd, Diphenaldehydsäure, Diphensäure und Phthalsäure zerfiel.

Ökotoxikologische Testverfahren mit Daphnien, Grünalgen, Kresse und Tierzellen zeigten eine Korrelation zwischen der Hemmung und dem Verlauf der Gehalte an Diphenaldehyd und Diphenaldehydsäure. Die toxische Wirkung war kurz nach Beginn der Ozonisierung am höchsten und fiel im weiteren Verlauf, einhergehend mit der Abnahme der beiden Zwischenprodukte, wieder ab.

Die Ergebnisse mit real kontaminierten Böden zeigten keine befriedigenden Abbauergebnisse. Die Schadstoffumsätze betragen bei den untersuchten, mit PAK bzw. Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminierten Böden maximal 30%. Hingegen wurde jedoch bei dem Boden mit dem besten Abbauergebnis ein starker Anstieg der Toxizität festgestellt.

Das Ergebnis der Untersuchungen zeigt, dass der Abbau von Schadstoffen mittels Ozon von einer Vielzahl von Faktoren abhängig ist, die zu einer langen Behandlungsdauer führen. Andererseits erfordern hohe Investitions- und Betriebskosten eine kurze Behandlungszeit. Das Ziel, ein wirtschaftlich effizientes Reaktorverfahren auf der Grundlage des Einsatzes von Ozon zu entwickeln, ist aufgrund dieser beiden entgegenlaufenden Richtungen nicht möglich.

Stichworte: Polyaromatische Kohlenwasserstoffe, Bodensanierung, Ozon

Abstract

Degradation of soil pollutants with ozone

Torsten Müller

The remediation of contaminated soils is still a great challenge. Different kinds of pollutants, changing types of soils and interactions between soil and pollutants complicate the general application of common remediation methods.

Chemical treatment methods are thought to serve as more general treatment methods. Especially the application of ozone yields promising results as there are no residues of the oxidant will be generated in the treated soil.

For this reason, this work evaluated the application of ozone for soil remediation. As key issue the work was focussed on the technical feasibility of the process in order to develop a mobile reaction plant in which soil will be treated with ozone.

For the evaluation of the technical feasibility of the process a testing facility was set up to simulate the process in a pilot plant. For the evaluation a packed bed and a mixed reactor in laboratory scale and a mixed reactor in technical scale were used.

Tests with artificial contaminated soils should simulate the processes during pollutant degradation. Phenanthrene as a typical example of the polyaromatic hydrocarbon substances group was used during the experiments. Satisfying degradation results were achieved in air dried soils with low carbon content.

The usage of carbon rich soils led to slower degradation rates since ozone reacted not only with the pollutant but with the naturally occurring carbon content.

However, in these simple systems limitation of the pollutant degradation process was observed due to mass transfer hindrance. By blocking the transportation of the ozone to the pollutant the turnover of Phenanthrene was stopped between 92% and 98%. Further degradation was not observed even with longer treatment times.

By evaluating water containing soils the degradation rates decreased to a drastic extend. This was caused by the occurrence of agglomerates due to mixing of the soil.

During the degradation process the amount of water soluble components increased, leading to an increase in DOC and COD in the water elution fraction. Further chemical analysis showed that Phenanthrene degraded mainly to the four degradation products 1,1'-diformyl-biphenyl, 1-formyl-1'-carboxy-biphenyl, diphenic acid and phthalic acid.

Ecotoxicological testing procedures with daphnia, green algae, garden cress and animal cells showed a correlation between inhibition and the content of 1,1'-diformyl-biphenyl and 1-formyl-1'-carboxy-biphenyl. The toxic impact was greatest in the beginning of the ozonation and decreased with the decrease of the content of the two degradation products.

Results with real contaminated soils showed only unsatisfying results. The turnover of the evaluated PAH and oil polluted soils was not higher than 30%. However, the soil with the highest turnover showed a drastic increase in toxicity.

Summarizing the results of the evaluation of the application of ozone for the treatment of contaminated soils, it turned out that the degradation of the pollutant is influenced by many different parameters which lead to low degradation rates with long treatment times. On the other hand, high material and operating costs require short treatment times. These interfering directions lead to the conclusion that the application of ozone for the remediation of contaminated soils in a reactor system leads not to a commercially usable process.

Key words: polyaromatic hydrocarbons, soil remediation, ozone

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und die benutzten Hilfsmittel sowie eventuell zu Hilfeleistungen herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe. Ich versichere ferner, dass die Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Hannover, im November 2000

(Torsten Müller)

Für Katrin
für die vielen Sturmlichter,
unendliche Wiesen
und Erste-Hilfe-Einsätze

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Stand der Bodensanierungstechnik	4
2.2 Chemische Umwandlung von Schadstoffen mithilfe von Ozon	8
2.2.1 Eigenschaften von Ozon.....	8
2.2.2 Schadstoffabbau durch Ozon.....	9
2.2.3 Bodensanierung mit Ozon.....	13
2.2.4 Reaktorverfahren.....	15
2.3 Beispiele organischer Schadstoffklassen	17
2.3.1 Mineralölkohlenwasserstoffe.....	18
2.3.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	19
2.4 Gefährdungsbeurteilung kontaminierter Böden	22
3 Material und Methoden	26
3.1 Beschreibung der verwendeten Böden	26
3.1.1 Unkontaminierte Modellböden.....	26
3.1.2 Kontaminierte Böden.....	27
3.2 Beschreibung der Ozonisierungsapparatur	30
3.2.1 Betrieb der Anlage mit getrocknetem Boden.....	30
3.2.2 Betrieb der Anlage mit wasserhaltigen Böden.....	32
3.3 Durchführung der Abbauversuche	33
3.3.1 Kontamination der Modellböden.....	33
3.3.2 Ozonisierung der Böden in der Reaktoranlage.....	34
3.3.2.1 Feststoffsäule.....	34
3.3.2.2 Labormischer / Technikumsanlage.....	34
3.3.3 Probenahme.....	35
3.4 On- line Analytik	36
3.4.1 Bestimmung des Ozonverbrauchs.....	36
3.4.2 Bestimmung der Kohlendioxidmenge.....	37
3.5 Off- line Analytik	39
3.5.1 Bestimmung des Schadstoffgehaltes.....	39
3.5.1.1 Künstlich kontaminierte Böden.....	39
3.5.1.2 Real kontaminierte Böden.....	40
3.5.2 Nachweis der Abbauprodukte.....	43
3.5.2.1 Qualitativer Nachweis mit Gaschromatographie und Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie.....	43
3.5.2.2 Quantitative Bestimmung der Abbauprodukte.....	44
3.5.3 Bestimmung von Summenparametern.....	45

3.5.3.1	Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).....	45
3.5.3.2	Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)	46
3.5.3.3	Messung des CSB in Bodenproben	46
3.5.3.4	Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs BSB ₅	47
3.5.3.5	Zusammengesetzte summenparametrische Messgrößen	48
3.6	Ökotoxikologische Testverfahren	49
3.6.1	Agarplattendiffusionstest	49
3.6.2	Grünalgen- Wachstumshemmtest.....	50
3.6.3	Kressewachstumshemmtest	51
3.6.3.1	Kressewachstumshemmtest auf Boden.....	51
3.6.4	Daphnientest.....	52
3.6.5	Tierzellen- Wachstumshemmtest (CHO- Test).....	52
4	Ergebnisse	54
4.1	Charakterisierung der Reaktoren.....	54
4.1.1	Bestimmung der Mischungsgüte	54
4.1.1.1	Ähnlichkeit des Mischungsvorgangs	54
4.1.1.2	Bestimmung der Gasverweilzeitverteilung	55
4.1.1.3	Bestimmung der statistischen Schwankungen bei der Probenahme.....	58
4.2	Bestimmung des thermischen Ozonzerfalls.....	61
4.3	Bestimmung des Schadstoffaustrags.....	63
4.4	Abbauversuche mit künstlich kontaminierten Böden.....	65
4.4.1	Nachweis des Phenanthrenabbaus in Böden durch Ozon	65
4.5	Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenabbaus.....	72
4.5.1	Untersuchung auf Totzonen im durchmischten Reaktorsystem.....	74
4.5.2	Selektivität des Schadstoffabbaus	75
4.5.3	Untersuchung auf Stofftransporthemmungen	86
4.6	Einfluss unterschiedlicher Ozonkonzentrationen	90
4.7	Vergleich unterschiedlicher Reaktorsysteme	92
4.8	Vergleich unterschiedlicher Reaktormaßstäbe	98
4.9	Einfluss des Wassergehalts.....	101
4.10	Untersuchung der Ökotoxizität.....	106
4.11	Versuche mit real kontaminierten Böden.....	112
5	Zusammenfassung und Ausblick	122
6	Literatur	129
7	Anhang	140

7.1 Ergänzungen zum Kapitel "Material und Methoden"	140
7.1.1 Bestimmung der Bodenkennwerte	140
7.1.1.1 Bestimmung des Wassergehaltes	140
7.1.1.2 Bestimmung des pH-Wertes	140
7.1.1.3 Bestimmung der Ausrollgrenze	140
7.1.1.4 Bestimmung der pyknometrischen Dichte der Feststoffschüttungen.....	140
7.1.1.5 Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Aräometermessung	141
7.1.2 Off-line Messungen.....	142
7.1.2.1 Gaschromatographische Bestimmung des Phenanthrengeltes	142
7.1.2.2 Berechnung der Phenanthrenkonzentrationen	143
7.1.2.3 Gaschromatographische Bestimmung der EPA-PAK.....	144
7.1.2.4 Bestimmung der PAK- Konzentrationen.....	145
7.1.2.5 Gaschromatographische Bestimmung von Kohlenwasserstoffen.....	145
7.1.2.6 Gaschromatographische Bestimmung der Abbauprodukte	147
7.1.2.7 Flüssigkeitschromatographische Bestimmung der Abbauprodukte.....	147
7.1.2.8 Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs	149
7.1.3 Ökotoxikologische Testverfahren.....	149
7.1.3.1 Stammhaltung und Anzucht Mikroorganismen:	149
7.1.3.2 Stammhaltung und Anzucht Grünalgen:	150
7.1.3.3 Stammhaltung und Anzucht der Daphnien:.....	151
7.1.3.4 Stammhaltung und Anzucht CHO-Zellen:	153
7.2 Ergänzungen zum Kapitel "Ergebnisse"	153
7.2.1 Bestimmung der Gasverweilzeitverteilung von Feststoffsäule und Laboranlage	153
7.2.2 Bestimmung des thermischen Ozonzerfalls	154
7.2.3 Versuche mit real kontaminierten Böden.....	155

Abkürzungsverzeichnis

A.bidest.	doppelt deionisiertes Wasser
A.dest.	deionisiertes Wasser
A/D	Analog/Digital
BSB ₅	biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
BTEX	Benzol/ Toluol/ Ethylbenzol/ Xylol
CHO	chinese hamster ovaries
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DCM	Dichlormethan
DIN	Deutsche Industrie Norm
DOC	dissolved organic carbon
EPA	Environmental Protection Agency
Fa.	Firma
GC/MS	Gaschromatograph/Massenspektrometer
HPLC	high performance liquid chromatography
Hrsg.	Herausgeber
IR	Infrarot
ISO	International Organization for Standardization
KW	Kohlenwasserstoffe
n.b.	nicht bestimmt
PAK	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PG	Prüfgröße
PHE	Phenanthren
rcf	relative centrifugal force
rpm	rounds per minute, Umdrehungszahl
scan	Massendurchlauf bei der Massenspektrometrie
SIM	single ion monitoring
UV	Ultraviolett

Symbolverzeichnis

$A_{i,C}$	Mengenanteil der Komponente i bezogen auf Kohlenstoffgehalt	
A	Fläche	
c	Konzentration	[mol/L]
c_0	Ausgangskonzentration	[mol/L]
$c_{0,C}$	Ausgangskonzentration umgerechnet in anteiligen Kohlenstoff	[mol/L]
c_i	Konzentration der Komponente i	[mol/L]
$c_{i,C}$	Konzentration der Komponenten i umgerechnet in anteiligen Kohlenstoff	[mol/L]
d	Durchmesser	[m]
E	Extinktion	
$E(t)$	Verweilzeitverteilungsfunktion	
$E(\Theta)$	normierte Verweilzeitverteilungsfunktion	
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion	
$F(\Theta)$	normierte Verweilzeitsummenfunktion	
gS	grober Sand	
l	Länge	[m]
L	Schluff	
lS	schluffiger Sand	
m	Masse	[kg]
m/m	Massenanteil	
N	Zellzahl	
n	Anzahl	
p	Druck	[Pa]
PG_F	Prüfgröße	
r^2	Regressionskoeffizient	
RF	Response Faktor	
R_t	Retentionszeit	[min]
S	Selektivität	
S	Sand	
t	Zeit	[s]
t	Verweilzeit	[s]
TM	Trockenmasse	[g]
U	Umsatz	[%]

V	Volumen	[m ³]
v/v	Volumenanteil	
WG	Wassergehalt	[%]
X _{PHE}	Phenanthrengehalt bezogen auf Ausgangskonzentration	
Θ	normierte Zeit	
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Standardabweichung	
σ	Varianz	
τ	mittlere hydrodynamische Verweilzeit	[s]

1 Einleitung und Zielsetzung

Schadstoffbelastete Böden treten bereits seit dem 12. Jahrhundert auf. Die mit dem Beginn des Erzbergbaus im Harz oder im Erzgebirge entstehenden Abraumhalden enthielten bereits Schadstoffe [1]. Bis zum 19. Jahrhundert waren jedoch die kontaminierten Gelände auf kleinere Areale begrenzt. Aufgrund einer geringen Siedlungsdichte konnten solche betroffenen Gebiete einfach gemieden werden. Durch das starke Wirtschaftswachstum, das nach dem zweiten Weltkrieg einsetzte, wurde allerdings auch der Umfang der Verunreinigungen größer. Ein sorgloser Umgang mit den Abfällen aus industrieller Produktion und den Rückständen aus chemischen und mineralölverarbeitenden Betrieben führte zur Entstehung großer kontaminierter Flächen. Diese Gebiete lagen nun aufgrund der gestiegenen Besiedlungsdichte oftmals in der Nähe bewohnter Gebiete und stellten damit eine unmittelbare Gefahr für den Menschen dar.

In den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts sorgte eine Vielzahl solcher bekannt gewordener Schadensfälle dafür, dass in der Öffentlichkeit das Bewusstsein für diese Problematik anwuchs. Beispiele solcher Fälle waren beispielsweise Grundwasserverschmutzungen in Lekkerkerk in den Niederlanden [2] oder im Love-Channel Bezirk in den USA [3]. Diese Gebiete wurden zunächst für die Deponierung von Industriemüll genutzt, u.a. wurden Fässer mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Dioxinen verklappt. Später wurden die Flächen als Wohngebiete benutzt. Nachdem die Fässer durchgerostet waren, drangen Schadstoffe in das Grundwasser ein und sorgten für massive Gesundheitsschäden bei der dort lebenden Bevölkerung. In der Bundesrepublik Deutschland sorgte die sogenannte "Plaumann-Affäre" in Hessen im Jahr 1973 für großes öffentliches Aufsehen. Damals wurden rund 10.000 Tonnen giftigen Industriemülls in einer normalerweise für Hausmüll genutzten Grube untergebracht [4].

Die Folge solcher Schadensfälle war daraufhin die Verabschiedung umfangreicher gesetzlicher Vorschriften, in denen die Kontrolle des Umgangs mit giftigen Abfallstoffen verstärkt, sowie die Sanierung kontaminierter Flächen vorgeschrieben wurden. Beispiele solcher Gesetze sind das niederländische Interimgesetz Bodensanierung [5], das im Jahr 1983 verabschiedet wurde und der "Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA)" [6] in den USA aus dem Jahr 1980. Darüber hinaus wurden Programme zur Erfassung und Bewertung von Altlasten gestartet, in der Bundesrepublik Deutschland beispielsweise im gesamten Bundesgebiet jeweils auf Ebene der einzelnen Bundesländer.

Einerseits sorgten in der Folgezeit die gesetzlichen Regelungen dafür, dass eine Vielzahl an Sanierungstechniken entwickelt wurde. Andererseits sorgten genauere analytische Nachweismethoden, z.B. für polyaromatische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, dafür, dass das gesamte

Ausmaß der Altlasten erst erkannt wurde. Während 1985 in der Bundesrepublik noch rund 30.000 Flächen unter dem Verdacht standen, Schadstoffe zu enthalten [7], überschritt die Zahl 1999 bereits 250.000 Flächen [8]. Dabei stellten sich die Schadensfälle oftmals aufgrund variierender Bodeneigenschaften, unterschiedlicher geologischer Gegebenheiten und wechselnder Schadstoffbelastungen als komplexe Probleme dar.

Obwohl innerhalb der letzten 20 Jahre vielfältige Entwicklungen auf dem Gebiet der Bodensanierung gemacht worden sind, stößt die Sanierung von schadstoffbelasteten Böden immer noch auf Schwierigkeiten. Fast jeder Sanierungsfall fordert eine individuelle Beurteilung der Sanierungsmöglichkeiten. Vielfach stehen geeignete, wirtschaftlich effiziente Dekontaminationsverfahren und -geräte noch nicht zur Verfügung.

Um die Palette behandelbarer kontaminierter Böden zu erweitern, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Entwicklung einer Bodensanierungsmethode, bei der Schadstoffe in kontaminierten Böden mithilfe des Oxidationsmittels Ozon abgebaut werden.

Der Ausgangspunkt für die vorliegende Forschungsarbeit wurde durch die Fa. Ferdinand Koller, Celle gelegt. Der im Erdölsektor tätige Betrieb hat 1994 eine mobile Pilotanlage entwickelt, mit der es möglich sein sollte, kontaminierte Böden, wie sie z.B. in der Nähe von Ölförderanlagen auftreten, direkt vor Ort zu sanieren. Erste Versuche misslangen jedoch aufgrund nicht ausreichender Kenntnisse über die grundlegenden Abbaumechanismen und die daraus abzuleitenden Betriebsparameter für diese neuartige Bodensanierungsmethode.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, Datenmaterial zum Einsatz von Ozon in der Bodensanierung zu erarbeiten, um Grundlagen für die Beurteilung der Einsetzbarkeit des Verfahrens zu schaffen.

Die Forschungsarbeit gliedert sich in folgende Schwerpunkte:

Zunächst wird durch Maßstabsverkleinerung ein Gerätesystem entwickelt, das sich in der Betriebsweise an der Pilotanlage orientiert. Durch dieses Scale-down können Versuche aufgrund des geringeren Versuchsaufwands schnell durchgeführt werden. Somit kann eine Vielzahl unterschiedlicher Parameter, die zur Untersuchung der Abbaumechanismen nötig sind, betrachtet werden. Bei dem verwendeten System handelt es sich um einen Feststoffmischer, in welchem der durchmischte Boden mit Ozon begast wird. Die grundsätzliche Eignung dieses Systems zur Ozonbehandlung wird durch eine reaktortechnische Charakterisierung überprüft.

Die Beurteilung der Abbaubarkeit in Bezug auf die nötige Behandlungsdauer und den zu erzielenden Umsatz wird mithilfe von Modellsystemen untersucht. Diese Modellsysteme bestehen aus einem exemplarischen Schadstoff und einem Boden, dessen Kennwerte bekannt sind. Die Systeme werden mit Ozon begast. Anhand dieser Modellsysteme werden auch die wichtigsten Ein-

flussgrößen auf den Schadstoffabbau, z.B. die Bodenart, der Wassergehalt oder die Schadstoffkonzentration, betrachtet.

Die Modellversuche sollen nicht nur am Mischersystem untersucht, sondern auch an anderen Reaktorsystemen durchgeführt werden, um so über den konkreten Fall hinaus Aussagen über die Wirksamkeit des Ozons beim Schadstoffabbau machen zu können.

Die Versuche werden in unterschiedlichen Reaktormaßstäben durchgeführt. Versuche im Labormaßstab und im Technikumsmaßstab dienen zur Untersuchung von eventuell auftretenden Scale-up Effekten bei der Übertragung der Ergebnisse auf die Pilotanlage.

Die analytische Erfassung des Abbauprozesses soll nicht nur auf den Abbau des Schadstoffs beschränkt bleiben, sondern auch genaue Daten über den Abbauweg liefern. Dabei soll das Auftreten von Abbauprodukten ebenso betrachtet werden, wie deren toxikologische Bedeutung für das Ökosystem Boden.

Die untersuchten Parameter werden dann durch Versuche an realen Altlasten überprüft. Aus diesen Ergebnissen sollen abschließend allgemeine Aussagen über die grundsätzliche Einsetzbarkeit des Verfahrens abgeleitet werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Stand der Bodensanierungstechnik

Die Zahl der erfassten Altlastverdachtsflächen betrug Ende 1998 in der Bundesrepublik Deutschland über 250.000. Dabei entfielen 102.000 Flächen auf Altablagerungen¹ 143.000 Flächen auf Altstandorte² und 5.019 Flächen auf militärische Rüstungsaltlasten [9]. Jede zehnte Fläche dieser Verdachtsflächen ist voraussichtlich so belastet, dass sie saniert werden muss. Dies ist eine gewaltige Aufgabe für die bestehende Sanierungstechnik, die noch bis weit in das gerade begonnene Jahrhundert reichen wird. Gleichzeitig besteht ein äußerst großer Bedarf an effizienten und ökonomischen neuen Sanierungstechniken, um auf die unterschiedlichen Schadensfälle individuell eingehen zu können, da sich jeder Sanierungsfall hinsichtlich des Schadstoffspektrums, der geologischen und hydrogeologischen Gegebenheiten sowie der unmittelbaren Umgebung unterscheidet. Eine Standardisierung der Sanierungspraxis ist aus diesem Grund schwierig.

Abbildung 2.1 zeigt eine Auswahl industriell anwendbarer Verfahren, die, abhängig vom vorliegendem Schadensfall, sowohl Vor- als auch Nachteile haben.

Bei den biologischen Verfahren werden sowohl biotische Metabolisierungs- als auch Assimilierungsprozesse angewendet. Die Metabolisierung erfolgt meistens durch Mikroorganismen, welche die organischen Schadstoffe als Substrat nutzen können. Assimilierungsprozesse werden bei der Phytoremediation genutzt. Hier werden Pflanzen zur Aufnahme der im Boden befindlichen Schadstoffe eingesetzt, wodurch auch die Behandlung schwermetallhaltiger Böden möglich wird. Die Verfahren sind meist sehr kostengünstig (Tabelle 2.1), die Durchführbarkeit ist jedoch davon abhängig, inwiefern die Schadstoffe für die Mikroorganismen nutzbar sind. Bei bindigen Böden oder schlecht wasserlöslichen Verbindungen sind die Schadstoffe für die Mikroorganismen nicht verfügbar, weshalb die Verfahren in diesen Fällen meist nicht angewendet werden können.

¹ Altablagerungen: Verlassene oder stillgelegte Ablagerungsplätze kommunaler bzw. gewerblicher Abfälle, illegale Altablagerungen sowie Verfüllungen oder Aufhaldungen von Bauschutt oder Bergematerial.

² Altstandorte: Grundstücke stillgelegter Industrieanlagen oder nicht mehr genutzte Leitungs- und Kanalsysteme, sofern auf ihnen oder in ihnen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen wurde.

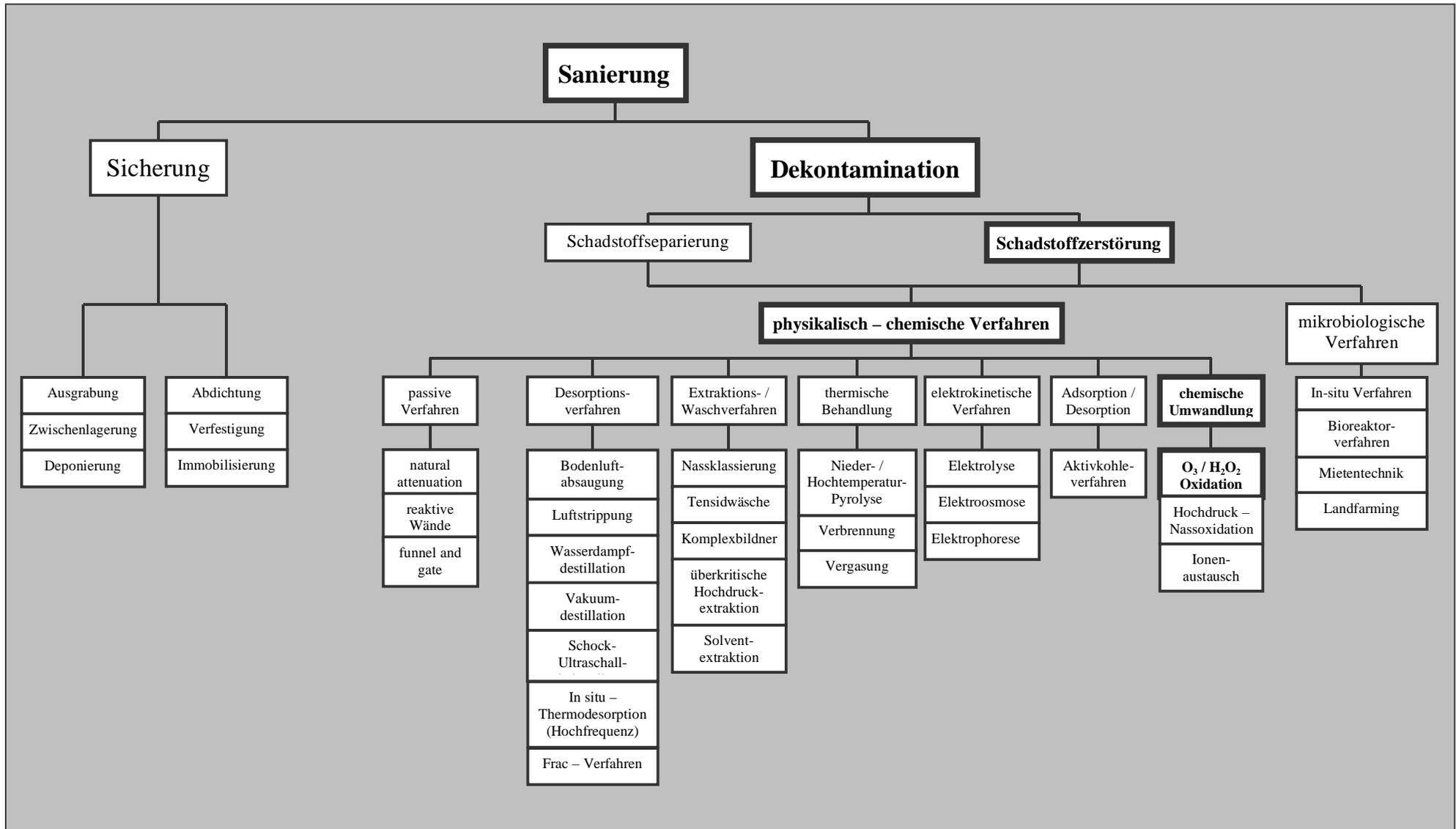


Abbildung 2.1: Überblick über industriell angewendete Bodensanierungsverfahren nach [8]. Das in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Verfahren und dessen Einordnung ist hervorgehoben.

Die Mehrzahl der physikalisch-chemischen Verfahren unterliegen dieser Beschränkung aufgrund des drastischeren Eingriffs nicht, jedoch kommt es hier durch die Behandlung zu einer starken Schädigung sowohl der Bodenstruktur als auch der Bodenflora und -fauna. Damit werden die Schadstoffe zwar beseitigt, eine weitere Nutzung der Bodenfunktionen ist allerdings nicht mehr möglich, der Boden kann häufig nur noch als Füllmaterial z.B. im Straßenbau eingesetzt werden.

Insbesondere nach der thermischen Behandlung ist eine Renaturierung des Bodens oft unmöglich. Außerdem zeichnen sich die Verfahren oftmals durch sehr hohe Sanierungskosten aus (Tabelle 2.1), was deren Anwendungsumfang bei der angespannten Marktsituation, die derzeit auf dem Bodensanierungssektor herrscht, limitiert. Die Wasch- und Extraktionsverfahren haben des Weiteren den Nachteil, dass hier nur eine Schadstoffseparierung möglich ist: Die Schadstoffe werden entweder in das Extraktionsmittel überführt oder verbleiben direkt in der Feinkornfraktion des Bodens, so dass lediglich die groben Bestandteile des Bodens gereinigt werden. Sowohl Extraktionsmittel als auch Feinkorn müssen dann einer weiteren Reinigung bzw. der Deponierung zugeführt werden. Auf die chemischen Umwandlungsverfahren wird später noch genauer eingegangen (s. Kapitel 2.2).

Tabelle 2.1 Kosten für die wichtigsten Sanierungsverfahren (Stand 6'99) [10]. Für die Dekontaminationsmaßnahmen sind zusätzlich die Jahreskapazitäten der zentralen Bodenbehandlungsanlagen angegeben (Stand 10'97) [11]

Verfahren	Kosten [DM / t]	Kapazität [t / a]
Mikrobiologie	63 – 113	2.054.850
chemisch-physikalische Verfahren	86 – 139	1.555.900
thermische Verfahren	132 – 155	168.000
Deponierung	ca. 30	n.n.

Den Sicherungsverfahren ist gemein, dass hier keine Zerstörung des kontaminierten Materials stattfindet, sondern lediglich eine zeitliche Verlagerung. Dennoch werden diese Verfahren aufgrund ihrer Kostengünstigkeit am häufigsten von allen Verfahren angewendet. Insbesondere die Deponierung besitzt in diesem Bezug den höchsten Stellenwert aller angewendeten Verfahren. Diese Situation wird aufgrund einer ungenauen Abgrenzung zwischen den Begriffen Beseitigung und Verwertung durch das 1997 in Kraft getretene Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz

(KrW/- AbfG) sowie durch das 1999 in Kraft getretene Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) verstärkt. So gilt die Deponierung von kontaminiertem Material als Stützmaterial von Deponien nach BBodSchG als "Dekontaminationsmaßnahme" bzw. nach KrW/- AbfG als (deponietechnische) "Verwertung". Laut diesen Gesetzen ist der Verwertung der Vorrang gegenüber der Beseitigung einzuräumen ist [12-13]. Die in Abb.1.1 unter Dekontaminationsmaßnahmen aufgeführten Methoden, bei denen der Schadstoff abgebaut wird, z.B. durch Verbrennung, gelten aufgrund der Zerstörung des Schadstoffes als "Beseitigung".

Der "Rat Sachverständiger für Altlasten" hat bereits 1989 definiert, dass in Hinblick auf einen langfristigen Schutz der Umwelt eine Dekontaminationsmaßnahme gegenüber der Sicherung als höherwertig einzustufen ist, wenn diese mit umweltfreundlichen Maßnahmen durchgeführt werden kann [8]. Eine Umsetzung dieser Empfehlung durch den Gesetzgeber steht allerdings immer noch aus.

Ein neuer Trend in der Sanierungspraxis sind die passiven Verfahren. Bei diesen Verfahren findet nach der einmaligen Installation, abgesehen von der analytischen Überwachung, kein zusätzlicher Energieeintrag zur Dekontamination des Materials statt. Die Verfahren nutzen zum einen die natürlichen biotischen und abiotischen Abbauprozesse ("Natural Attenuation"), zum anderen werden reaktive Wände eingesetzt, in denen durch chemische oder biologische Prozesse die abströmenden Schadstoffe abgebaut werden. Passive Verfahren sind vor allem aus dem Bedarf heraus entwickelt worden, dass die Masse an Schadensfällen nicht mit geeigneten effektiven, kostengünstigen Dekontaminationsverfahren behandelt werden kann. Allerdings beschränkt sich ihr Einsatz insbesondere bei den Natural Attenuation-Verfahren auf Gebiete, in denen durch die geringe Besiedlungsdichte keine unmittelbare Gefahr für den Menschen besteht. So erklärt sich, weshalb diese Verfahren in den USA ihren Ursprung haben und dort breite Anwendung finden, im dicht besiedelten europäischen Raum jedoch häufig nicht anwendbar sind [14].

Eine weitere Tendenz in der Entwicklung neuer Sanierungsverfahren besteht in der Kombination unterschiedlicher Verfahrenstypen. Insbesondere die Kombination physikalisch-chemischer mit mikrobiologischen Verfahren ist Gegenstand einer Reihe von Forschungsarbeiten. So werden Tenside dazu benutzt, Schadstoffe aus den Böden zu extrahieren, sie somit in die Wasserphase zu überführen und auf diese Weise den mikrobiologischen Abbau zu beschleunigen [15]. Das gleiche Ziel wird auch mit chemischen Umwandlungsverfahren verfolgt. So setzten VAN KEMENADE ET AL. ein Gemisch aus Kaliumhydrogensulfat und Wasserstoffperoxid zur Oxidation Phenanthren-kontaminierter Böden ein und stellten bei der anschließenden mikrobiologischen Behandlung eine Erhöhung der Abbaurate fest [16].

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die Dekontaminationsverfahren aufgrund der hohen Kosten in starker Konkurrenz zu den Umlagerungsverfahren stehen. Dies führt dazu, dass unter diesen Verfahren die kostengünstigen mikrobiologischen Verfahren am häufigsten Anwendung finden und teurere thermische Verfahren weniger eingesetzt werden (Tabelle 2.1). Die Entwicklung neuer Bodensanierungsverfahren muss sich also nicht nur an der Effektivität des Schadstoffabbaus orientieren, sondern auch die ökonomischen Aspekte mit berücksichtigen.

2.2 Chemische Umwandlung von Schadstoffen mithilfe von Ozon

2.2.1 Eigenschaften von Ozon

Ozon ist ein gewinkeltes Molekül aus drei Sauerstoffatomen und somit eine allotrope Form des Sauerstoffs. Es ist bei Raumtemperatur ein blaues Gas, das bei $-111,9^{\circ}\text{C}$ zu einer blauen Flüssigkeit kondensiert und bei $-192,7^{\circ}\text{C}$ zu einem violetten Feststoff erstarrt.

Ozon natürlichen Ursprungs kommt nur in geringen Mengen vor. Der höchste Ozongehalt ist in der Stratosphäre im Bereich von 20 bis 25 km Höhe mit Werten von ca. $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu finden. In der Troposphäre ist die Ozonkonzentration um den Faktor 10 geringer. Lokal können jedoch erhöhte Ozonkonzentrationen aufgrund einer katalytischen Reaktion zwischen anthropogen freigesetzten Stickoxiden und Sauerstoff unter Lichteinwirkung auftreten ("Sommersmog").

Technisch kann Ozon z.B. durch UV-Licht, Elektrolyse, Radiolyse oder durch elektrische Entladung dargestellt werden. Technische Anwendung findet jedoch fast ausschließlich die Darstellung mithilfe der stillen elektrischen Entladung, da hier die Energieausbeute am größten ist [17].

Die Bildung des Ozons ist ein endothermer, reversibler Prozess. Da die Zerfallsreaktion zum Sauerstoff energetisch begünstigt ist, beträgt die Energieausbeute bei der praktischen Ozondarstellung bei Verwendung reinen Sauerstoffs lediglich 6 bis 12%. Bei der Verwendung von Luft fällt die Energieausbeute aufgrund der in geringer Menge vorhandenen Stickoxide, durch die das Ozon katalytisch zerfällt, um weitere 50% [18].

In sauberen Behältern mit glatter Oberfläche zersetzt sich Ozon mit einer Halbwertszeit von 20 bis 100 h. Die Anwesenheit von Spuren von Stickoxiden, Chlor, Metallen und Metalloxiden katalysiert die Ozonzersetzung und kann unter Umständen zu einer explosionsartigen Zersetzung des Ozons führen [19]. In wässriger Lösung ist die Stabilität des Ozons des Weiteren vom pH-Wert abhängig. Die Halbwertszeit sinkt bei hohen pH-Werten stark ab, da hier die vorhandenen Hydroxid-Ionen den radikalischen Ozonzerfall über Hydroxyl-Radikale katalysieren.

Ozon ist eines der stärksten, im industriellen Maßstab einsetzbaren, Oxidationsmittel (Tabelle 2.2). Es kann sowohl alle Metalle bis zur höchsten Oxidationsstufe mit Ausnahme von Gold, Platin und Iridium oxidieren, als auch fast alle organischen Verbindungen angreifen.

Tabelle 2.2: Redoxpotentiale der wichtigsten Oxidationsmittel nach [19]

Spezies	Redoxpotential [eV]
Fluor	3,06
Hydroxyl-Radikal	2,80
atomarer Sauerstoff	2,42
Ozon	2,07
Wasserstoffperoxid	1,77
Perhydroxid-Radikal	1,70
hypochlorige Säure	1,49
Chlor	1,36

Die gängigsten Nachweisverfahren für Ozon sind zum einen titrimetrische Verfahren, bei denen Iodid durch Ozon zu Iod oxidiert wird, dessen Konzentration durch Thiosulfatlösung bestimmt werden kann [20], zum anderen photometrische Verfahren, bei denen die breite Absorptionsbande des Ozons im ultravioletten Bereich ausgenutzt wird. Durch Messung der Absorption im Absorptionsmaximum bei 253,7 nm kann die Ozonkonzentration quantitativ bestimmt werden [21].

2.2.2 Schadstoffabbau durch Ozon

Ozon wurde in der Trinkwasseraufbereitung bereits im vorigen Jahrhundert eingesetzt. Die erste Ozonierungsanlage wurde 1893 in Oudshoorn (Holland) zur Entkeimung von Rheinwasser errichtet [22]. Dabei war zunächst die keimtötende und vireninaktivierende Wirkung des Ozons von Interesse, die ein Vielfaches gegenüber der Wirkung anderer Desinfektionsmittel, z.B. des Chlors, beträgt [23-24]. Darüber hinaus ist mit Ozon eine Oxidation der meisten natürlich vorhandenen Wasserinhaltsstoffe möglich. So werden beispielsweise die braunen hochmolekularen Huminstoffe in niedermolekulare Verbindungen umgewandelt, was zu einer optischen Aufhellung und zu einer geschmacklichen Verbesserung des Trinkwassers führt [25].

Neben dieser als „Schönungsverfahren“ bezeichneten Anwendung findet gerade in den letzten Jahren die Wirkung von Ozon auf anthropogene organische Schadstoffe verstärkte Beachtung. Insbesondere bei der Behandlung von Oberflächengewässern zur Trinkwassergewinnung bietet

die Ozonung aufgrund der rückstandsfreien Behandlung sowie der zu behandelnden Schadstoffpalette Vorteile gegenüber der Chlorung, da die Bildung halogenorganischer Verbindungen reduziert werden kann [26].

Einen Überblick über mögliche behandelbare Schadstoffe, die mit Ozon bereits im industriellen Maßstab abgebaut wurden, zeigt Tabelle 2.3.

Ausführliche Untersuchungen zum Abbau von Schadstoffen durch Ozon in wässrigem Medium wurden von Hoigné durchgeführt, der für eine Vielzahl organischer Verbindungen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Ozonangriff ermittelt hat [52]. Demnach reagieren insbesondere jene ungesättigten und aromatischen organischen Verbindungen, die Substituenten besitzen, die die Elektronendichte der Doppelbindungen erhöhen, innerhalb kurzer Zeit mit Ozon. Beispiele solcher Verbindungen sind Mercaptane, Amine und Phenole. Auch polyaromatische Kohlenwasserstoffe reagieren gut. Fehlen solche Gruppen wie z.B. beim Benzol oder sind Gruppen vorhanden, die die Doppelbindung elektronenärmer machen wie z.B. beim Nitrobenzol oder der Phthalsäure, so reagieren diese nur schlecht mit Ozon. Ebenfalls schlecht bzw. gar nicht reagieren gesättigte Verbindungen, beispielsweise Alkane wie Cyclohexan.

Bei der Betrachtung der Reaktion von Ozon mit Schadstoffen können in zwei unabhängige Reaktionswege unterschieden werden. So gibt es neben der oben geschilderten Reaktion des "reinen" Ozons mit Schadstoffen noch einen zweiten Reaktionsweg, in dem zunächst ein Zerfall des Ozonmoleküls zu Hydroxylradikalen erfolgt [53]. Diese äußerst reaktionsfreudigen Radikale besitzen ein noch höheres Redoxpotential (Tabelle 2.2) und reagieren mit fast allen organischen Verbindungen um mehrere Zehnerpotenzen schneller als das reine Ozon. Abbildung 2.2 veranschaulicht die beiden Reaktionswege.

Tabelle 2.3: Anwendungsgebiete von Ozon zur Schadstoffbehandlung

Schadstoff	Anwendungsfeld	Quelle
Aflatoxine	Futtermittel	[27], [28]
Amine, Olefine, Sulfide	Abluft aus Gummi-, Lebensmittel-, chemischen und pharmazeutischen Betrieben	[29]
Azofarbstoffe	Abwasser aus Textilfärbereien	[30]
BTEX – Aromaten ¹	kontaminierter Boden	[31]
Cyanide	Abwasser und Boden aus Galvanikbetrieben, Bergwerken, Photoindustrie und Laugereien	[32], [33]
Huminstoffe	Trinkwasser	[34]
Kohlenwasserstoffe	kontaminierter Boden	[35], [36], [37]
Lignin	Abwasser aus Papier- und Zellstofffabriken	[38]
Mikroorganismen	Desinfektion von Schwimmbadwasser	[39]
PCP ²	kontaminiertes Grundwasser	[40]
Phenol	Petrochemisches und Kokereiabwasser, Abwasser aus Kunststoffbetrieben und Papierfabriken	[41]
phenolische Carbonsäuren	Abwasser aus Agrarbetrieben (z.B. Ölmühlen)	[42], [43]
Phenoxyalkancarbonsäuren	Herbizidrückstände im Trinkwasser	[44]
PAK ³	kontaminierter Boden und Grundwasser	[45], [46], [47], [48], [49]
THM ⁴	Ozonisierung als Vorstufe zur Chlorierung von Trinkwasser	[50]
Triethylglycoldimethylether	Abwasser aus mineralölverarbeitenden Betrieben	[51]

¹ BTEX-Aromaten = Benzol/Toluol/Ethylbenzol/Xylol.

² PCP = Pentachlorphenol

² PAK = Polyaromatische Kohlenwasserstoffe, s.a. Kap.2.3.2.

³ THM = Trihalomethane. Die Wirkung des Ozons besteht hier im Abbau von Vorläufersubstanzen, die bei der weiteren Behandlung mit Halogenen zu THM reagieren können.

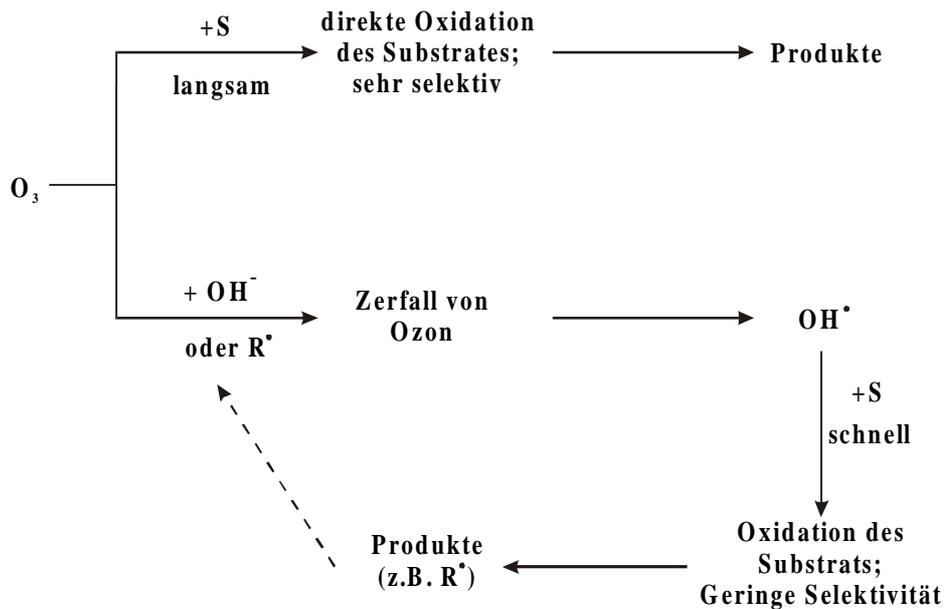
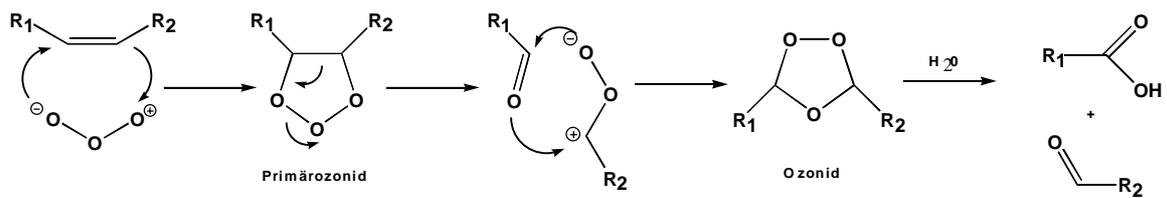


Abbildung 2.2: Mögliche Reaktionswege des Ozons beim Schadstoffabbau nach [53]

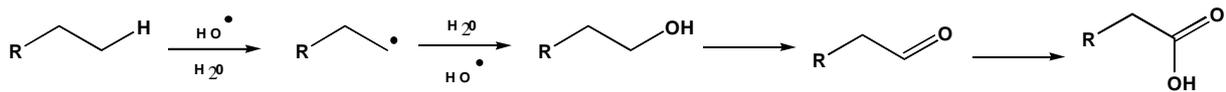
Allgemein ist der unselektive Reaktionsweg über Hydroxylradikale bei hohen pH-Werten begünstigt, allerdings kann der Abbau auch schon bei niedrigeren pH-Werten mit einem hohen Anteil an Radikalen ablaufen [54].

Dabei muss beachtet werden, dass der Ozonverbrauch beim radikalischen Weg unter Umständen sehr viel höher ist als der ionische Weg, da im ersten Fall alle organischen Inhaltsstoffe, im zweiten Fall hingegen nur eine bestimmte Verbindungsklasse angegriffen wird. Diese unterschiedliche Selektivität konnten KORNMÜLLER ET AL. auch experimentell nachweisen. Beim Abbau von fünf PAK in einem Modellabwasser bei einem pH-Wert von 10,9 stellten sie einen Rückgang der Abbauraten für die PAK gegenüber den Versuchen in neutralem und saurem Milieu fest [55].

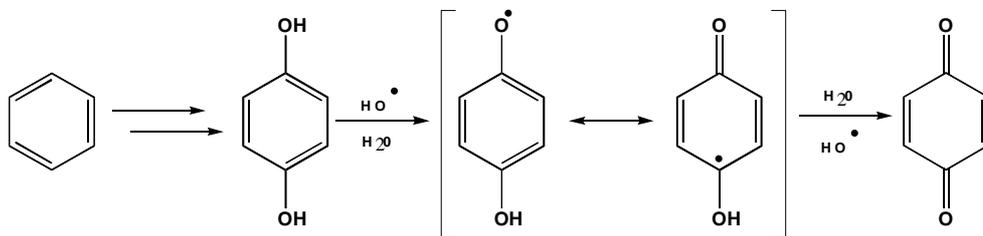
Ebenso wie auf die Abbaurate hat der Reaktionsweg einen Einfluss auf die Entstehung von Zwischenverbindungen. Abbildung 2.3 veranschaulicht die beiden unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. So läuft der Angriff des Ozons meist über den von CRIEGEE erstmals formulierten Mechanismus, in dem durch eine 2,3-dipolare Cycloaddition zunächst ein Primärozonid gebildet wird, welches instabil ist und sich zum Ozonid umlagert. Die Spaltung des Ozonids, z.B. durch das partizipierende Lösemittel, liefert dann Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren. Der Angriff des Hydroxylradikals verläuft dagegen über einen Radikalmechanismus und liefert durch Atomabstraktion entweder Alkohole, die im weiteren Verlauf zu Aldehyden, Carbonsäuren oder Kohlendioxid oxidiert werden, oder im Fall aromatischer Verbindungen Chinone [56-58].



Schema 1



Schema 2



Schema 3

Abbildung 2.3: Reaktionsmechanismen für die Reaktion organischer Verbindungen mit Ozon (Schema 1) bzw. Hydroxylradikalen (Schema 2 u. 3). Die Reaktion mit Ozon läuft über eine 2,3- dipolare Cycloaddition, die Reaktion mit den Hydroxylradikalen über einen Radikalmechanismus, in Schema 2 für das Beispiel einer gesättigten Verbindung, in Schema 3 für das Beispiel einer aromatischen Verbindung gezeigt.

Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen kann somit vorher bestimmt werden, nach welchem Reaktionsmuster der Schadstoffabbau erfolgt. Eventuell kann durch die Wahl des selektiveren Weges der Ozonverbrauch ökonomischer gestaltet werden, durch die Wahl des unselektiveren Weges hingegen ein besseres Abbauergebnis erzielt werden.

2.2.3 Bodensanierung mit Ozon

Während die Untersuchungen zum Schadstoffabbau in wässrigem Medium zahlreich und ausführlich sind, gibt es vermutlich aufgrund der vielfältigen Probleme, die mit der komplexen Matrix "Boden" auftreten, zum Einsatz von Ozon bei der Bodensanierung weit weniger Veröffentlichungen.

Beim Arbeiten mit Boden muss ein zusätzlicher Ozonverbrauch durch die im Boden enthaltenen Mineralstoffe wie z.B. Eisen-, Mangan oder Titanoxiden berücksichtigt werden. So konnte SEIDEL zeigen, dass die Halbwertszeit von Ozon bei Durchströmung von Schüttungen eisenhaltiger Mineralien im Gegensatz zu eisenfreien Mineralien stark abfällt [59].

Ein weiterer Mehrverbrauch an Ozon kommt durch die im Boden natürlich vorkommenden organischen Inhaltsstoffe (z.B. Huminstoffe) zustande. YAO UND MASTEN zeigten bei Abbauprobungen von Naphthalin in wässriger Phase, dass ab einem Gehalt von über 75 mg/L Huminsäure Restmengen von Naphthalin nach der Ozonisierung zu messen waren, die bei niedrigeren Huminsäuregehalten nicht auftraten [60].

Ein weiteres Problem beim Ozoneinsatz in der Bodensanierung kann die mangelnde Gasdurchlässigkeit des Bodens sein. So konnte ETRICH zeigen, dass eine ausreichende Eindringtiefe des Ozons bei tonigen oder lehmigen Agglomeraten nur bei trockenen Böden gegeben ist. Bei dem von SEIDEL für die Ozonung von Böden angegebenen idealen Wassergehalt von 15 % findet nur eine ungenügende Diffusion statt [63].

Die Eignung der Ozonisierung als Sanierungsmethode hängt außerdem von den vorliegenden Schadstoffen ab. Allerdings finden sich hierzu bislang keine allgemeinen Regeln für die Anwendbarkeit des Verfahrens. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Schadstoffe mit dem Ozon alleine liefern noch kein ausreichendes Auswahlkriterium. So finden sich teilweise bei ein und demselben Schadstoff in unterschiedlichen Quellen stark voneinander abweichende Ergebnisse: Während NELSON UND BROWN Abbauraten von bis zu 100% bei der Ozonisierung eines mit Trichlorethylen kontaminierten Geländes gemessen haben [64], konnten HSU ET AL. keine Unterschiede gegenüber einer gewöhnlichen Bodenluftabsaugung feststellen [66]. Erklärt wurde diese Beobachtung dadurch, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reaktion nicht die Reaktion mit dem Ozon, sondern die Desorption des Schadstoffs von der Bodenmatrix sei. Um die Ozonisierung erfolgreich anzuwenden, müssen also nicht nur die Reaktivität des Schadstoffs mit Ozon, sondern auch die möglichen Wechselwirkungen des Schadstoffs mit dem Boden berücksichtigt werden.

Trotz dieser im Vergleich zur Abwasserbehandlung zahlreicheren Probleme lassen sich auch in kontaminierten Böden gute Abbauergebnisse beobachten. So konnten LEAHY ET AL. im Rahmen eines Laborversuches zur Sanierung eines mit BTEX und PAK kontaminierten Bodens Abbauraten bis unter die zu detektierende Konzentration erzielen [65].

Gute Erfahrungen mit dem Einsatz von Ozon bei der In-situ-Sanierung einer Mischkontamination aus Kohlenwasserstoffen und PAKs wurden auch von einer Forschungs Kooperation um die Dr. Weßling Gruppe, Altenberge, gemacht. Bei der Sanierung eines ehemaligen Tankstellengeländes konnte nach Einbringung von fünf Tonnen Ozon in die ungesättigte Bodenzone innerhalb von 3100 Stunden ein Abbau von 75% bei den Kohlenwasserstoffen und 99% bei den PAKs erzielt werden [35-37, 46, 48-49, 67-68].

Den Verfahren ist allerdings gemein, dass bei der Reaktion mit dem Ozon keine vollständige Mineralisierung des Schadstoffes zu Kohlendioxid eintritt. So werden aus den behandelten Schadstoffen zum einen Ozonide und Peroxide, zum anderen Keton-, Aldehyd- oder Säuregruppen erhalten [59, 68-70]. Während erstere meist instabil sind und entweder durch weitere Ozonwirkung abgebaut werden bzw. nach einiger Zeit zerfallen, sind die letzteren häufig nicht weiter transformierbar, da es sich bei diesen Gruppen um Elektronenakzeptoren handelt, die die Elektronendichte erniedrigen und damit die Reaktivität für einen elektrophilen Angriff des Ozons herabsetzen.

2.2.4 Reaktorverfahren

Die meisten der geschilderten Verfahren zum Einsatz von Ozon in der Bodensanierung werden in-situ durchgeführt, d.h. ohne Aushub des Bodens durch direktes Eingasen des Ozons in den kontaminierten Schadensherd. Diese Verfahren bieten den Vorteil einer kostengünstigen Behandlung, da der Boden nicht ausgehoben und transportiert werden muss, haben allerdings auch den Nachteil, dass eine Kontrolle bzw. eine Optimierung der Betriebsparameter nur sehr eingeschränkt möglich ist. Außerdem ist eine in-situ Behandlung nur bei gasdurchlässigen Böden möglich, feinkörnige Böden sind aufgrund der langsamen Strömungsgeschwindigkeiten nicht behandelbar. Des Weiteren können durch Kanalbildung eventuell bestimmte Zonen in dem als Feststoffschüttung zu betrachtenden Boden nicht mit dem Ozon in Kontakt treten, so dass hier kein Schadstoffabbau stattfindet [66].

Daher ist es sinnvoll, die Eignung von Reaktorverfahren zu untersuchen, da hierdurch die Möglichkeit der Durchmischung des Materials eine weitergehende Optimierung im Hinblick auf benötigte Ozonmengen sowie behandelbare Bodenarten möglich ist. Grundsätzlich werden hierbei zwei Reaktorarten angewendet: Der Feststoffmischer, in dem wasserungesättigter Boden behandelt werden kann und der Suspensionsreaktor, in dem Bodensuspensionen behandelt werden. Die Erfahrungen mit den beiden Reaktortypen zeigen, dass der erste Typ vor allem bei grobkörnigen Böden gute Ergebnisse liefert. Feinkörnige Böden neigen zur Agglomeratbildung, daher gelangt das Ozon nur noch durch Diffusion an den Schadstoff, wodurch die Behandlungsdauer ansteigt [63]. Der Suspensionsreaktor ist dieser Beschränkung nicht unterworfen und liefert ebenfalls gute Abbauergebnisse [71], jedoch ist seine Anwendung nur dann sinnvoll, wenn der zu behandelnde Boden schon als Suspension vorliegt, was z.B. bei der Nachbehandlung kontaminierten Feinkorns aus der Bodenwäsche der Fall ist, da sonst die Kosten, die durch den erhöhten Energieeintrag entstehen, zu groß werden.

Die bisherigen Untersuchungen zu den Reaktorverfahren sind bislang nur im Labor- bzw. Technikumsmaßstab erfolgt. Dagegen hat die Fa. Ferdinand Koller, Celle, eine Pilotanlage entwickelt, mit der die Behandlung kontaminierter Böden im größeren Maßstab möglich gemacht werden soll (Abbildung 2.4).

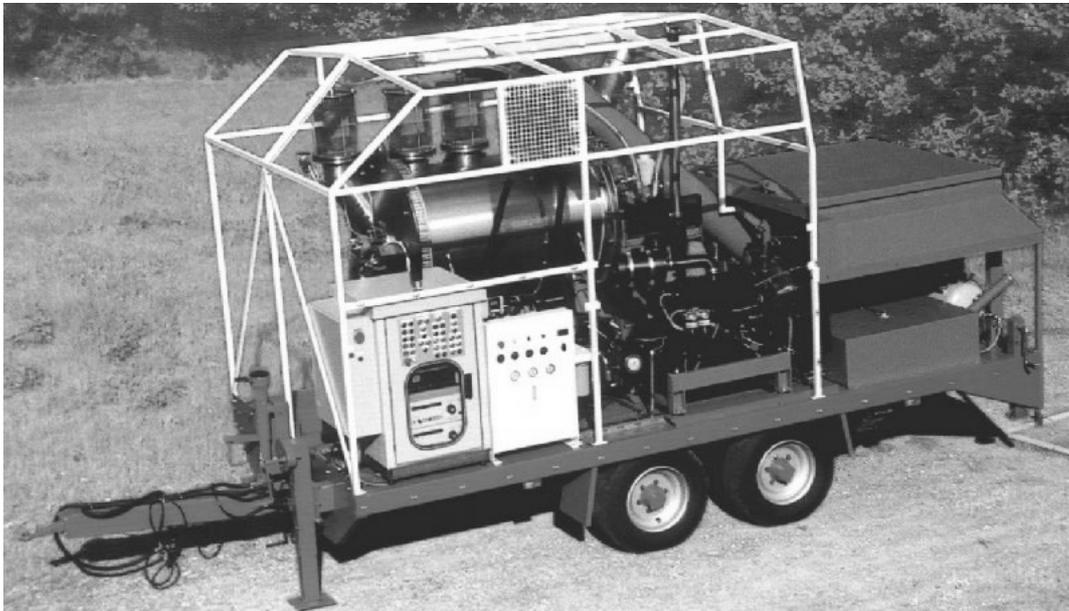


Abbildung 2.4: Mobile Pilotanlage der Fa. Ferdinand Koller und Sohn, Celle

Kernstück dieser Anlage ist eine mobile Feststoffmischereinheit, an die ein Ozongenerator angeschlossen wird. Der kontaminierte Boden wird ausgehoben und über einen Einwurfrichter in die Mischkammer befördert. Dort wird während der Durchmischung des Bodens mithilfe von Pflugscharmischern dieser mit Ozon begast. Die Anlage ist auf einen Tiefaufleger montiert, so dass das kontaminierte Material direkt vor Ort behandelt werden kann, ohne den Boden transportieren zu müssen. Die Erzeugung des Ozons soll direkt vor Ort erfolgen, wahlweise mit Luft oder Sauerstoff. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es u.a., die prinzipielle Durchführbarkeit dieses geplanten Verfahrens im Pilotmaßstab durch Versuche in kleineren Maßstäben zu untersuchen (s. Kap. 1).

Abschließend soll noch ein Blick auf die Kosten der Ozonanwendung geworfen werden. Tabelle 2.4 stellt die Kostenabschätzung für die Ozonbehandlung aus unterschiedlichen Quellen dar. Hier ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Obwohl es sich bei den angegebenen Verfahren um in-situ Maßnahmen mit ähnlichen Schadstoffen handelt, variieren die Kostenangaben je nach Quelle deutlich. Hier spiegeln sich die oben geschilderten Ausführungen wieder, wonach die Ozonisierung einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren unterliegt, die je nach Schadensfall einen unterschiedlichen Einfluss auf die Kosten des Verfahrens haben können.

Tabelle 2.4: Kosten für die Anwendung der Ozontechnik bei der Bodensanierung von unterschiedlichen Quellen

Quelle	Kosten [DM / t Boden]
KOLB [47]	150 - 5.000
HATER ET AL.[31]	90 - 124
MASTEN UND DAVIES [61]	0,02 – 5,00 ¹
PREUßER ET AL. [67]	30 – 320
SEIDEL	180 ¹

¹Nur Betrachtung der Anlagenkosten, die für die Ozonerzeugung benötigt werden

Um die Anwendbarkeit des Verfahrens beurteilen zu können, ist also eine genaue Prüfung der unterschiedlichen Einflussgrößen in Abhängigkeit des zu behandelnden Sanierungsfalles notwendig.

Bei Betrachtung der Quellen zeigt sich jedoch, dass die Ozontechnik eher zu den teureren Bodensanierungsverfahren gehört. Dieser Nachteil kann jedoch durch die zu erzielenden kurzen Behandlungszeiten wieder ausgeglichen werden, insbesondere dann, wenn der Boden, z.B. aufgrund behördlicher Auflagen, schnell wieder in die ursprüngliche Lage eingebaut werden soll [47]. Eine Möglichkeit, die Kosten des Verfahrens zu reduzieren, liegt in der Kombination mit anderen Verfahren. So konnten HATER ET AL. zeigen, dass die Ozonbehandlung eines PAK-kontaminierten Bodens eine Steigerung des mikrobiologischen Abbaus insbesondere bei den höherkernigen Aromaten bewirkte. Verglichen mit dem Einsatz beispielweise von Fenton's Reagenz sind die Kosten für die Ozonbehandlung deutlich niedriger [31].

Insgesamt birgt die Anwendung von Ozon in der Bodensanierung ein großes Potenzial um die bestehenden Sanierungstechniken durch ein effektives und kostengünstiges Verfahren sinnvoll zu ergänzen.

2.3 Beispiele organischer Schadstoffklassen

Aufgrund der umfangreichen und unterschiedlichen Problematiken der einzelnen Stoffklassen soll hier nur auf die bedeutendsten Schadstoffgruppen der Mineralölkohlenwasserstoffe und der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe eingegangen werden.

2.3.1 Mineralölkohlenwasserstoffe

Mineralöle sind komplexe Gemische aus unverzweigten n-Alkanen, verzweigten iso-Alkanen, cyclischen Alkanen (Naphtene), alkylierten Aromaten sowie funktionalisierten organischen Verbindungen wie z.B. Thiolen, Polysulfiden, Phenolen oder Fettsäuren. Die einzelnen Untergruppen kommen in unterschiedlichen Anteilen im Erdöl vor [72]. Während das Rohöl kein Maximum an unterschiedlichen Kohlenstoffkettenlängen enthält, werden durch Raffination unterschiedliche Mineralölprodukte gewonnen, die je nach Siedepunkt aus unterschiedlichen Anteilen von Kohlenwasserstoffen bestehen. Tabelle 2.5 zeigt die einzelnen Schritte des Raffinationsprozesses sowie die Anteile an Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 2.5: Produkte der Erdölraffination nach [73]

Siedebereich	Bezeichnung	Hauptbestandteile
30 – 200°C	Vergaserkraftstoffe (Benzin)	C ₄ bis C ₉ /C ₁₀ - Alkane, Alkene, Cycloalkane C ₇ /C ₈ /C ₉ – Alkylaromaten
70 – 370°C	Mitteldestillate (Diesel, Heiöl EL)	C ₉ /C ₁₀ bis C ₂₂ /C ₂₆ Alkane, Alkene, Cycloalkane C ₁₈ bis C ₂₀ alkyliert 1- bis 3-Ringaromaten)
330 – 600°C ¹	Schmieröle	C ₁₉ bis C ₄₂ /C ₄₄ n- und Cycloalkane C ₁₈ bis C ₂₀ alkyliert 1- bis 3-Ringaromaten

¹Aufgrund der bei 350°C eintretenden Zersetzung wird die Destillation im Vakuum durchgeführt.

Während die Rohdestillate zu großen Teilen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen, wird eine Charakterisierung der Endprodukte (z.B. Ottokraftstoff, Diesel) aufgrund des Zusatzes variierender Anteile weiterer Raffinationsprodukte (Produkte aus Isomerisierungs-, Reforming-Crack- oder Alkylierungsprozessen) nicht mehr über die chemische Zusammensetzung, sondern über die Eigenschaften (Siedeverlauf, Klopffestigkeit, Zündwilligkeit, Schwefelgehalt, Dichte, etc.) vorgenommen.

Aufgrund der großen Mengen, die gelagert, transportiert und umgeschlagen werden, bilden die Mineralölkohlenwasserstoffe die bedeutendste Gruppe von Schadstoffen im Bereich der Altlasten. Kontaminierte Bereiche treten vor allem im Bereich des Transports (Pipelines, Öltanker) und der Abfüllanlagen (Tankstellen) durch Leckagen oder Unfälle auf.

Die toxischen Wirkungen hängen von der jeweiligen Zusammensetzung des Mineralölproduktes ab. Die meisten Kohlenwasserstoffe besitzen eine reizende Wirkung auf Haut, Augen und Atmungsorgane. Die toxische Wirkung auf Bodenlebewesen kommt durch die Eigenschaft, die Lipidmembranen der Zellen aufzulösen, zu Stande. Mineralölprodukte besitzen außerdem eine hohe aquatische Toxizität. Insbesondere, wenn Schadensfälle in den Bereich der gesättigten Bodenzone gelangen, ist somit eine Kontamination des Grundwassers möglich.

Das Auftreten mutagener Wirkungen ist noch nicht abschließend behandelt. Nach dem momentanen Stand des Wissens besitzen Mineralöle eine promovierende Tumorwirkung. Weiterhin können Hauttumore durch langfristige Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und der damit verbundenen Schädigung des Zellgewebes auftreten [74].

2.3.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Zur Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zählen zweifach- und höher kondensierte Aromaten. Sie entstehen bei der unvollständigen Verbrennung organischen Materials, wozu zum einen pflanzliches Material gehört, zum anderen aber auch fossile Energieträger wie z.B. Kohle, Erdöl, Erdgas und Torf.

Ihre Verbreitung ist durch die Atmosphäre ubiquitär, wobei die Konzentrationen in den Industrieländern deutlich höher sind als in Entwicklungsländern. Der natürliche Ursprung der PAK ist größtenteils in der Kohle zu finden. Der Aromatengehalt von Anthrazit kann bis zu 90% betragen [75]. Daher treten kontaminierte Flächen dort auf, wo Kohle verarbeitet bzw. mit deren Produkten (z.B. Steinkohleteer) gearbeitet wird. Dies ist insbesondere im Bereich von Kokerei- und Gaswerksgebieten der Fall, aber auch in Holzverarbeitenden Betrieben, wo Steinkohleteer zur Imprägnierung verwendet wird. Seit 1986 ist die Verwendung nach der Chemikalienverbotsverordnung für private Anwender untersagt: Die Verwendung darf nur noch unter Berücksichtigung festgelegter PAK-Gehalte unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen durch Fachbetriebe erfolgen [76].

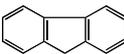
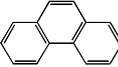
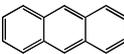
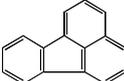
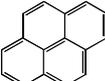
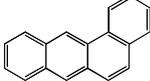
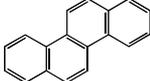
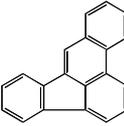
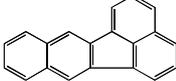
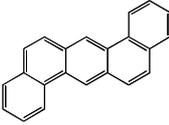
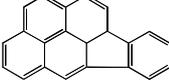
In Erdölprodukten (Kraftstoffe, Schmiermittel) kommen PAK bis auf die Zwei- und Dreiring-Aromaten nur untergeordnet vor, ihr Gehalt kann jedoch in mineralölkontaminierten Flächen bis auf mehrere Prozent des Gesamtschadstoffgehaltes ansteigen, da die leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre verdampfen.

Die PAK besitzen eine äußerst hohe toxikologische Bedeutung aufgrund ihrer karzinogenen bzw. mutagenen Wirkung. Dabei unterscheiden sich die einzelnen PAK recht deutlich voneinander. Während z.B. Phenanthren nur eine geringe Toxizität zeigt (Schweizer Giftklasse 4), besitzt Chrysen eine starke toxische, mutagene und cancerogene Wirkung (Schweizer Giftklasse 1) [77].

Dabei kommt das mutagene Potenzial dieser karzinogenen Stoffe meist erst durch den Metabolismus im Organismus zustande. Eines der am ausführlichsten untersuchten Beispiele ist hierbei das Benz(a)pyren, das mithilfe eines Cytochrom P 450 abhängigen Enzyms in der Leber tierischer Organismen zum Epoxid umgesetzt wird. Dieses Epoxid reagiert mit Nukleinsäuren der DNA, wodurch Fehler bei deren Replikation auftreten, die zur Entstehung karzinomer Zellen führen können [78].

Da eine vollständige Erfassung der PAK aufgrund der Vielzahl von Isomeren dieser Stoffklasse nicht möglich ist, werden zur Festlegung von Grenzwerten aus der Vielzahl der Verbindungen einige Substanzen exemplarisch herausgegriffen, die aufgrund ihrer hohen Verbreitung als Leitsubstanzen angesehen werden können. Die amerikanische Umweltbehörde (Environmental Protection Agency, EPA) hat zu diesem Zweck sechzehn PAK ausgewählt, deren Bestimmung zur Beurteilung von Böden mittlerweile international übernommen wurde. Tabelle 2.6 zeigt diese Verbindungen sowie weitere Stoffeigenschaften.

Tabelle 2.6: Stoffeigenschaften der 16 EPA-PAKs

Summenformel	Ringzahl	Strukturformel	Molmasse	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
Naphthalin C ₁₀ H ₈	2		128	81	218
Acenaphthylen C ₁₂ H ₈	3		152	95	270
Acenaphthen C ₁₂ H ₁₀	3		154	96,2	279
Fluoren C ₁₃ H ₁₀	3		166	115	294
Phenanthren C ₁₂ H ₁₀	3		178	100,5	338
Anthracen C ₁₂ H ₁₀	3		178	216,4	340
Fluoranthen C ₁₆ H ₁₀	4		202	108,8	383
Pyren C ₁₆ H ₁₀	4		202	150,4	393
Benz[a]anthracen C ₁₈ H ₁₂	4		228	160,7	425
Crysen C ₁₈ H ₁₂	4		228	253,8	431
Benz[b]fluoranthen C ₂₀ H ₁₂	5		252	168,3	481
Benz[k]fluoranthen C ₂₀ H ₁₂	5		252	215,7	481
Benz[a]pyren C ₂₀ H ₁₂	5		252	178,1	496
Dibenz[a,h]anthracen C ₂₂ H ₁₄	5		278	266,6	535
Inden[1,2,3-cd]pyren C ₂₂ H ₁₂	6		276	163,6	534
Benz[ghi]perylen C ₂₂ H ₁₂	6		276	278,3	542

2.4 Gefährdungsbeurteilung kontaminierter Böden

Nach dem im März 1999 in Kraft getretenen Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) wird ein verunreinigter Boden nutzungsbezogen beurteilt, d.h. Grenzwerte richten sich nach der Nutzungsfunktion, die der Boden einnimmt [12]. So gelten für Kinderspielplätze strengere Grenzwerte als für Industrieflächen. Die Bewertung von Verdachtsflächen, nach der ein Boden als sanierungsbedürftig eingeteilt wird, erfolgt auf Grundlage unterschiedlicher Werte :

- **Prüfwert:** Bei Überschreitung des Prüfwertes ist eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen, ob eine schädliche Bodenveränderung (Altlast) vorliegt.
- **Maßnahmewert:** Bei der Überschreitung des Maßnahmewertes ist von einer schädlichen Bodenveränderung auszugehen und somit eine Sanierungsmaßnahme einzuleiten.
- **Vorsorgewert:** Bei Überschreitung des Vorsorgewertes kann der Grundstückseigentümer dazu veranlasst werden, Maßnahmen gegen einen weiteren Anstieg dieser Werte zu treffen. Hierdurch soll langfristig gewährleistet werden, dass die Nutzungsfunktion des Bodens erhalten bleibt.

Die einzelnen Werte werden nach der im Juli 1999 in Kraft getretenen Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) [79] festgelegt.

Wird der Boden in einer zentralen Anlage behandelt, gilt er danach jedoch als Abfall und fällt rechtlich unter das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz. Die geltenden Grenzwerte für einen Wiedereinbau des Bodens richten sich dann nach den technischen Regeln der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) [80]. In Abhängigkeit von dem im Material enthaltenen Schadstoffen werden je nach Schadstoffkonzentration bestimmte Nutzungseinschränkungen ausgesprochen. Folgende Zuordnungswerte (Z-Werte) werden unterschieden:

- **Z0: Uneingeschränkter offener Einbau.** Ein uneingeschränkter Einbau ist zulässig, vorausgesetzt, die Schadstoffgehalte sind mit dem regional vorkommenden natürlichen Boden / Gestein vergleichbar.
- **Z1.1/Z1.2: Eingeschränkter offener Einbau.** Wiedereinbau ist nur dann uneingeschränkt erlaubt, wenn keine Gefahr für das Grundwasser zu befürchten ist. Dabei ist die jeweilige hydrogeologische Situation zu berücksichtigen. In trockenen Gebieten bzw. bei regional erhöhten Hintergrundwerten, ist ein offener Wiedereinbau auch nach den Z.1.2-Werten erlaubt.

- **Z.2: Eingeschränkter Einbau mit definierten Sicherungsmaßnahmen.** Ein Einbau darf nur in Verbindung mit einer Sicherungsmaßnahme stattfinden, die die Ausbreitung der Schadstoffe in das Grundwasser verhindert.
- **Z.3-Z.6: Einbau/Ablagerung in Deponien.** Die Zuordnung erfolgt je nach Schadstoffgehalt für den Einbau in Deponien der Klasse I und II bzw. als Ablagerung in Sondermülldeponien.

Tabelle 2.7 stellt die jeweiligen Werte für die Schadstoffgruppe der PAK und der Kohlenwasserstoffe zusammen.

Tabelle 2.7: Einteilung der Schadstoffkonzentrationen in die jeweiligen Klassen nach Bundesbodenschutzverordnung [79] und den Technischen Regeln der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall [80]

Einordnung nach:	Σ EPA-PAK [mg/kg TM]	Benz[a]Pyren [mg/kg TM]	Kohlenwasserstoffe [mg/kg TM]
BBodSchV			
Prüfwert			
- Kinderspielfläche	20 ¹	2	-
- Wohngebiete	40 ¹	4	-
- Park – und Freizeit- anlagen	100 ¹	10	-
- Industrie – und Ge- werbegrundstück	120 ¹	12	-
Maßnahmewert	-	-	-
Vorsorgewert			
- Humusgehalt > 8%	10	1	
- Humusgehalt ≤ 8%	3	0,3	
LAGA			
Z.1.1	5	<0,5	300
Z.2	20	-	1000

¹Nach Bundesbodenschutzverordnung sind lediglich Prüfwerte für Benz[a]pyren bestimmt. Die Umrechnung auf den Gesamt-PAK-Gehalt erfolgt auf Grundlage der Annahme, dass der BaP-Gehalt in kontaminierten Böden ca. 10% des Gesamt-PAK-Gehaltes ausmacht.

Dabei wird deutlich, dass eine Reihe von Werten nach der Bundesbodenschutzverordnung nicht bestimmt sind, zum anderen die Werte nach den Technischen Regeln der LAGA niedriger sind, als die Werte der BBodSchV. Diese Widersprüche sollen an einem Beispiel näher erläutert werden: Ein belasteter Boden, auf dem sich ein Kinderspielplatz befindet, muss nach BBodSchG lediglich näher untersucht werden, während nach KrW- / AbfG der gleiche Boden, nachdem er ausgehoben wurde, nicht einmal zum Wiedereinbau beim Straßenbau verwendet werden darf, sondern deponiert werden muss. Hier besteht zwischen den unterschiedlichen derzeit geltenden Gesetzen noch erheblicher Harmonisierungsbedarf.

Als weiterer Punkt ist die fehleranfällige Analytik zu nennen. Insbesondere im Bereich der PAK finden aufgrund der vielfältigen Bindungsmöglichkeiten an die Bodenmatrix und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Analytik eine Vielzahl von Verfahren Anwendung. In der Praxis führt dies dazu, dass Schadstoffwerte, die in Ringversuchen von unterschiedlichen Instituten bestimmt wurden, zum Teil erhebliche Schwankungen untereinander zeigen [81-88]. Somit erfordert jede Beurteilung sowohl des kontaminierten Materials als auch der Effektivität eines Sanierungsverfahrens eine gründliche Erarbeitung sowie Validierung analytischer Methoden.

Darüber hinaus findet im Allgemeinen zur Beurteilung des Sanierungserfolges nur eine Primäranalytik statt, d.h. es wird lediglich die Konzentration des Ausgangsschadstoffes überwacht. Dieses, gemeinhin als "Verschwindeanalytik" bezeichnete Verfahren, lässt jedoch keine Aussagen über die Gefährdung, die von dem behandelten Material ausgeht, zu. Aus diesem Grund wird in letzter Zeit zunehmend an der Entwicklung von Analyseverfahren gearbeitet, die in der Lage sind, aussagekräftige Ergebnisse zu liefern. Im Rahmen des BMBF- Forschungsverbundes "Ökotoxikologische Testbatterien" wurde die Möglichkeit untersucht, mit ökotoxikologischen Testverfahren, wie sie u.a. für die Chemikalienprüfung und die Wasseruntersuchung bereits eingesetzt werden, eine Gefährdungsbeurteilung für Böden durchzuführen. Die Zusammenfassung dieser ökotoxikologischen Methoden zu sogenannten ökotoxikologischen Testbatterien lässt eine Gefährdungsbeurteilung für alle auftretenden Emissionspfade bei einer Rekultivierung des sanierten Materials zu [89].

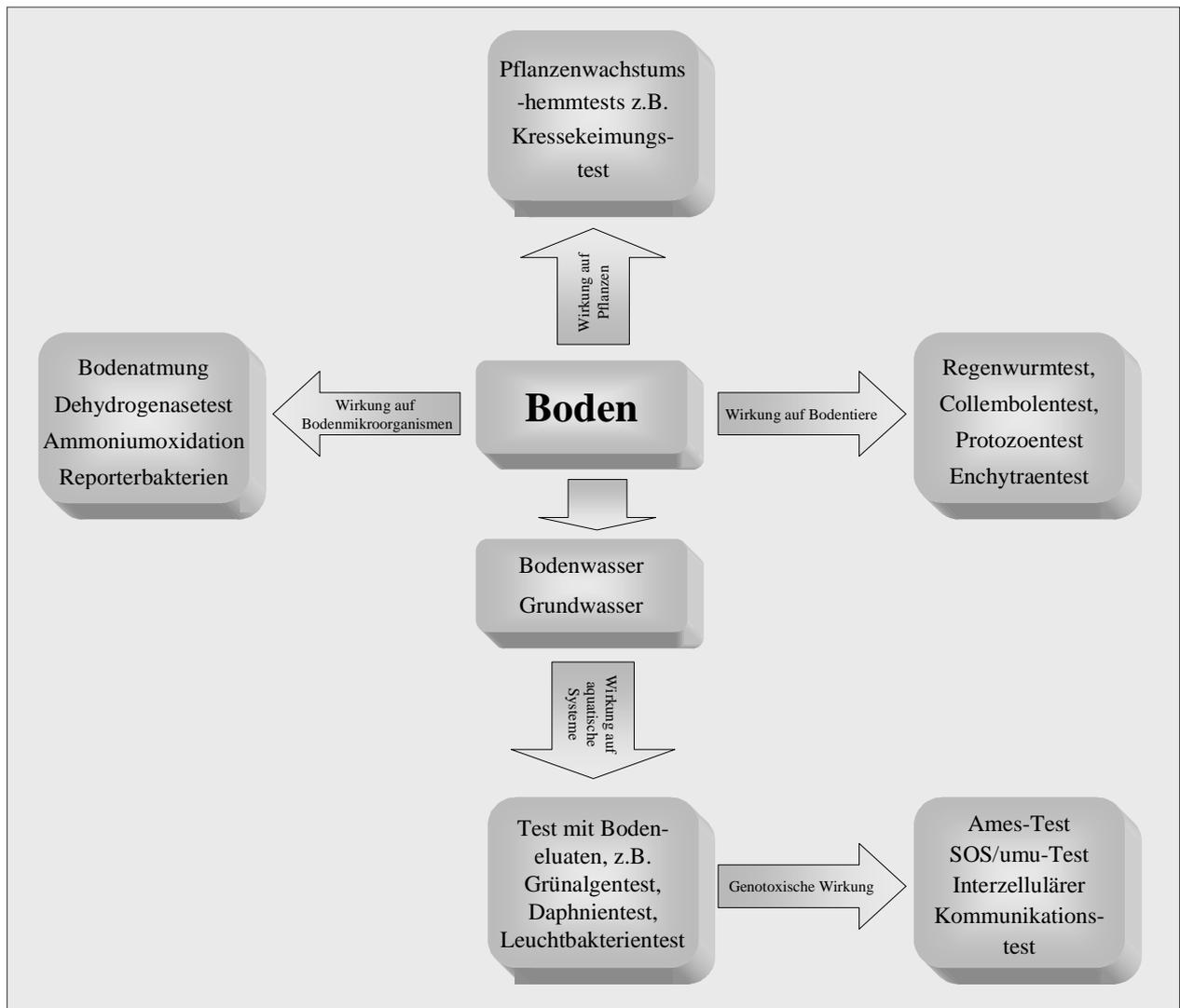


Abbildung 2.5: Schematische Emissionswege von Schadstoffen in Böden, die Wirkung auf die angrenzenden Ökosysteme und mögliche Testsysteme zur Gefährdungsbeurteilung

Während diese Verfahrensweise im Wasserrecht bereits seit längerem zur Ermittlung der Abwasserabgaben angewendet wird [90], ist eine Umsetzung im Bodenschutz noch nicht geplant. Im Sinne einer vollständigen und objektiven Gefährdungsbeurteilung schadstoffbelasteten Materials ist eine solche Umsetzung jedoch wünschenswert.

3 Material und Methoden

3.1 Beschreibung der verwendeten Böden

3.1.1 Unkontaminierte Modellböden

Für die Untersuchungen mit künstlich kontaminierten Modellböden wurden fünf unkontaminierte Böden verwendet, die ein breites Spektrum typisch vorkommender Böden abdecken. Tabelle 3.1 gibt wichtige physikalische und chemische Kenndaten der Böden an.

Tabelle 3.1: Kenndaten der verwendeten unkontaminierten Böden

Herkunft	Banteln	Braunschweig	Speyer	Speyer	Speyer
Bodenart	L	IS	S	IS	IS
org. C [%]	0,1 ³	1,6 ± 0,2 ¹	0,56 ± 0,05 ⁴	2,19 ± 0,08 ⁴	1,18 ± 0,07 ⁴
CSB [g O₂/kg TM]	3,7 ± 0,5 ¹	43 ± 2 ²	n.b.	n.b.	n.b.
Korngrößenverteilung [%]					
< 0,002 mm	12,3 ¹	10 ²	1,8 ⁴	6,7 ⁴	8,1 ⁴
0,002-0,063 mm	80,3 ¹	69 ²	9,9 ⁴	15,4 ⁴	28,4 ⁴
0,063-2,0 mm	7,4 ¹	31 ²	89,2 ⁴	78,1 ⁴	63,5 ⁴
Feldkapazität [% WG]	22%	33,5 ± 1,0 ²	29 ± 2 ⁴	50 ± 4 ⁴	39 ± 1 ⁴
Ausrollgrenze [% WG]	20,8 ± 0,3 ¹	22,4 ± 0,2 ¹	19,5 ± 0,1 ¹	25,5 ± 2,1 ¹	18,4 ± 0,3 ¹
Bezeichnung	Löss	BS	LUFA 2.1	LUFA 2.2	LUFA 2.3

¹ eigene Untersuchungen ² Czeschka [91] ³ Inst. f. Bodenkunde [92] ⁴ LUFA Speyer [93]

Der Lössboden wurde aus einer ehemaligen Kiesgrube bei Banteln aus dem Bt-Horizont entnommen. Es handelt sich bei diesem Boden um einen kohlenstoffarmen Boden, der mit einem Maximum in der Korngrößenverteilung zwischen 10-50 µm als typischer Vertreter eines Lössbodens eingeordnet werden kann. Der Braunschweiger Boden wurde freundlicherweise durch die Arbeitsgruppe des Herrn Dr. Lehmann von der Technischen Universität Braunschweig zur Verfügung gestellt. Dieser Boden wurde bei Braunschweig in der Nähe einer Autobahn aus dem Oberboden entnommen. Die drei Modellböden aus Speyer wurden von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Speyer bezogen. Die Entnahme der Böden erfolgte ebenfalls aus dem Oberboden in 20-30 cm Tiefe. Alle Böden wurden als Vorbehandlung

durch ein Sieb mit 2mm Maschenweite gesiebt. Die Aufbewahrung erfolgte bei +4°C in geschlossenen Behältern im Kühlraum.

3.1.2 Kontaminierte Böden

Auch die real kontaminierten Böden besitzen unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften. Die bekannten Daten sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Zusätzlich zu den Bodeneigenschaften kommt hier als weitere für den Schadstoffabbau maßgebliche Größe die Art der Kontamination hinzu.

Tabelle 3.2: Kenndaten der verwendeten kontaminierten Böden

Herkunft	Hannover	Karlsruhe	Freiberg
Standort	Sandfangrückstand	Gaswerk	mikrobiologische Bodenbehandlungsanlage
Bodenart	L	gS	S
org. C [%]	n.b.	17,1 ²	n.b.
CSB [g O₂/kg TM]	210 ± 20 ¹	23 ± 5 ¹	15 ± 3 ¹
Feldkapazität [% WG]	n.b.	13 ²	n.b.
Schadstoffart	KW	PAK	KW/PAK
Durchschnittlicher Schadstoffgehalt [g/kg TM]	80-100 ³	0,3-0,5 ²	KW: 2-4 PAK: 0,08-0,12 ⁴

¹ eigene Untersuchungen ² ETRICH [63], ³ RASCH [94], ⁴ DIERICHS [95]

Der Boden aus Varrelheide/Hannover stammt aus dem Sandfang von Autowaschanlagen und wurde freundlicherweise von Herrn Rasch vom Stadtentwässerungssamt Hannover zur Verfügung gestellt. Bei dem Material handelt es sich somit nicht um einen natürlich vorkommenden Boden, sondern um Rückstände, die an Autokarosserien haften geblieben sind. Dementsprechend ist das Material in erster Linie mit großen Mengen Kohlenwasserstoffen kontaminiert (50-80g/kg TM), PAK können nur in Spuren nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Kontaminationsmenge, die die Kohäsion des Feinkorns herabsetzt, neigt das Material nicht zur Agglomeratbildung, sondern hat trotz des geringen Korndurchmessers noch eine pulvrige Konsistenz. Die hohe Kontaminationsmenge zeigt sich auch dadurch, dass das luftgetrocknete Material nicht mehr mit Wasser benetzt werden konnte. Auf eine Siebung des Materials konnte verzichtet werden, da Kerngrößen über 2mm nicht vorhanden waren, jedoch wurden größere Rückstände (Gummiteile, Zigarettenskippen) vor den Versuchen aussortiert.

Der Boden aus Karlsruhe stammt von einem ehemaligen Gaswerksgelände. Aufgrund des hohen Grobkornanteils (Sand: 35% und Kies:53%) wird der Boden als grober Sand eingeordnet. Der Boden ist vornehmlich mit PAK kontaminiert. Die PAK sind hier nicht, wie häufig beobachtet, ausschließlich in der Feinkornfraktion des Bodens lokalisiert, sondern darüber hinaus auch in festen Agglomeraten, die aus Bodenfeinkorn und Sand bestehen und durch Teerrückstände zu 0,2 bis 5 mm großen Partikeln verkittet sind.

Durch die Siebung des eingesetzten Materials auf 2mm weichen die Bodeneigenschaften in den Versuchen deutlich von den in Tabelle 3.2 dargestellten Bodeneigenschaften ab. Beispielsweise konnte Stehr die Feldkapazität in dem verwendeten Material zu 75% bestimmen [96].

Der Boden aus Dresden stammt aus einer mikrobiologischen Bodenbehandlungsanlage und wurde freundlicherweise von Herrn Dierichs, Fa. Dierichs und Hagedorn, Freiberg zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um einen sandigen Boden, der mit Kohlenwasserstoffen und PAK verunreinigt ist. Im Vergleich zu den anderen Böden ist dieser Boden recht kohlenstoffarm, auch die hellbraune Farbe lässt darauf schließen, dass der gemessene Sauerstoffbedarf vor allem durch die Kontamination und weniger durch Huminstoffe hervorgerufen wird. Auf eine Siebung kann auch hier verzichtet werden, da keine Korngrößen über 2 mm im Boden vorhanden waren.

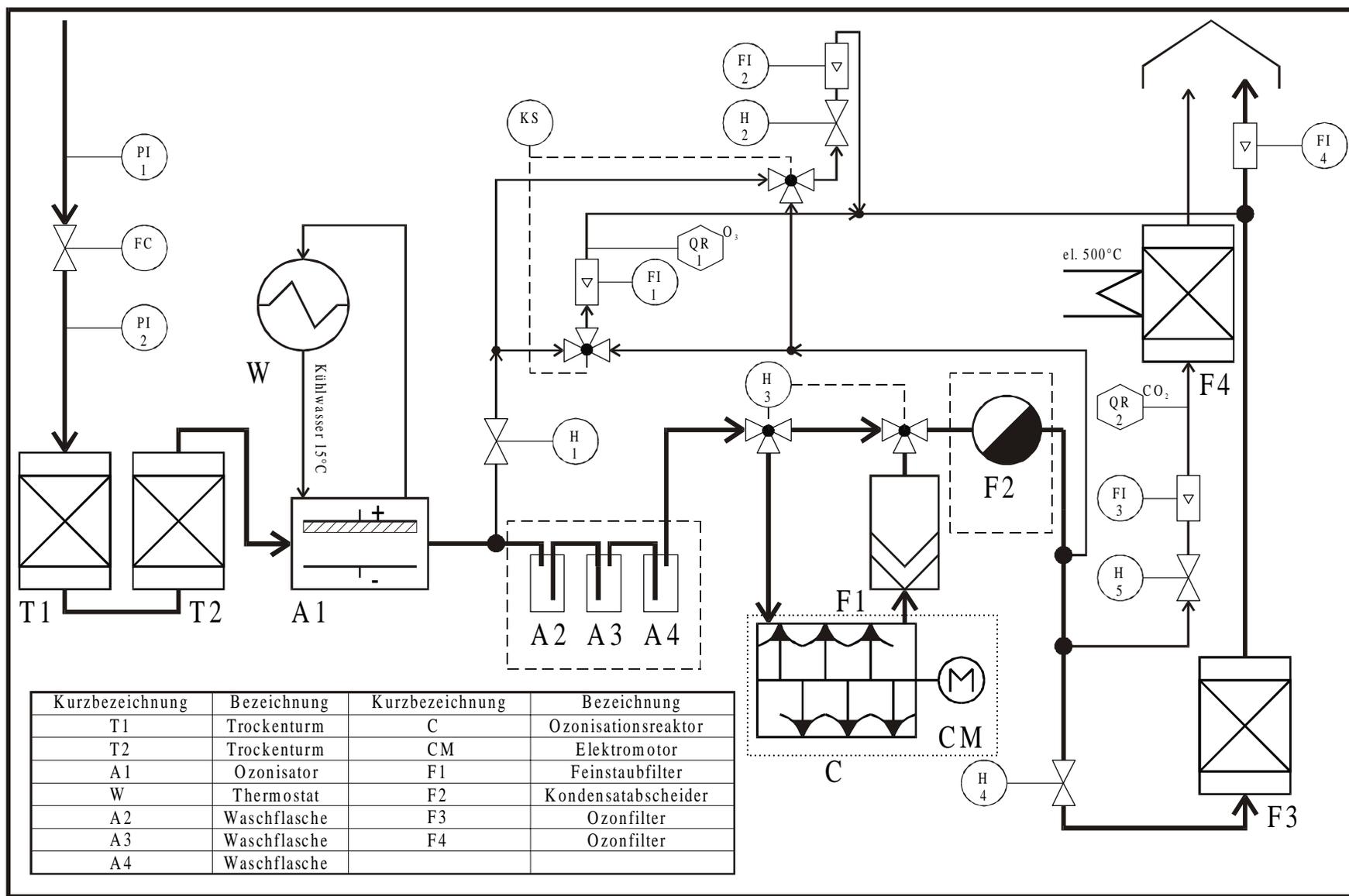


Abbildung 3.1: RI – Fließbild der Ozonisierungsapparatur. Der Anlagenteil innerhalb des gepunkteten Bereiches ist variabel zwischen den einzelnen verwendeten Reaktortypen austauschbar. Die in gestrichelten Kästen eingefassten Komponenten wurden nur bei den Versuchen mit wasserhaltigen Böden verwendet.

3.2 Beschreibung der Ozonisierungsapparatur

3.2.1 Betrieb der Anlage mit getrocknetem Boden

Durch den Aufbau des Messstandes sollte die Durchführung von Schadstoffabbauversuchen in Böden mit Ozon ermöglicht werden. Dabei standen zwei Kriterien im Vordergrund: Zunächst sollte die Anlage flexibel für die unterschiedliche Reaktorsysteme einsetzbar sein, ohne den prinzipiellen Messaufbau verändern zu müssen. Darüber hinaus sollte eine kontinuierliche Erfassung von Analysedaten für die Ozonkonzentration und den Kohlendioxidgehalt etabliert werden. Das RI-Fließbild der zur Ozonisierung verwendeten Apparatur ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Als Ausgangssynthesegas zur Ozonerzeugung kann wahlweise Luft oder Sauerstoff verwendet werden. Der Volumenstrom wird mit einem Mass-Flow-Meter (Mo. S 850 TR, Fa. Brooks, 0–5 L/min, Betriebsdruck 1 bar) geregelt. Der durch den Rohrleitungswiderstand auftretende Überdruck in der Apparatur von 30 mbar wird mithilfe eines Feindruckmanometers (PI2) überwacht. Das Gas strömt über zwei mit Silicagel gefüllte Trockentürme (T1, T2) und danach durch den Ozongenerator (A1) (Mo. 301.7, Fa. Sander). Der Röhrenozonisator ist zur Kühlung der Elektroden an einen Thermostat (W) angeschlossen. Dahinter befindet sich eine T-Verbindung, an der das Analysegas zur Messung der Ozonkonzentration vor dem Reaktor abgeleitet wird. Der Hauptvolumenstrom passiert den Reaktor (C). Der aus dem Reaktor austretende Feinstaub wird mithilfe eines mit Glaswolle als Filtermaterial gefüllten Feinstaubfilters (F1) abgetrennt. Dieser Teil der Apparatur kann durch manuelle Schaltung der 3/2-Wegeventile (Fa. Bürkert) auf Bypassbetrieb, z.B. während der Probenahme, umgeschaltet werden. Hinter der Reaktorstrecke befinden sich zwei weitere T-Verbindungen. Diese dienen zum einen der Ableitung des Analysegases zur Messung der Ozonkonzentration am Reaktorausgang (s. Kap. 3.4.1), zum anderen der Entnahme von Probegas zur Messung der Kohlendioxidkonzentration (s. Kap. 3.4.2). Die Regelung der für die Analysen benötigten Volumenströme findet per Handeinstellung an den Hähnen H1 bis H4 statt. Die Durchflussmengen können für die einzelnen Analysestrecken an den Schwebekörperdurchflussmessern FI1 bis FI3 (Mo. 940530-1901, Fa. ROTA, 0-60 L/h) abgelesen werden.

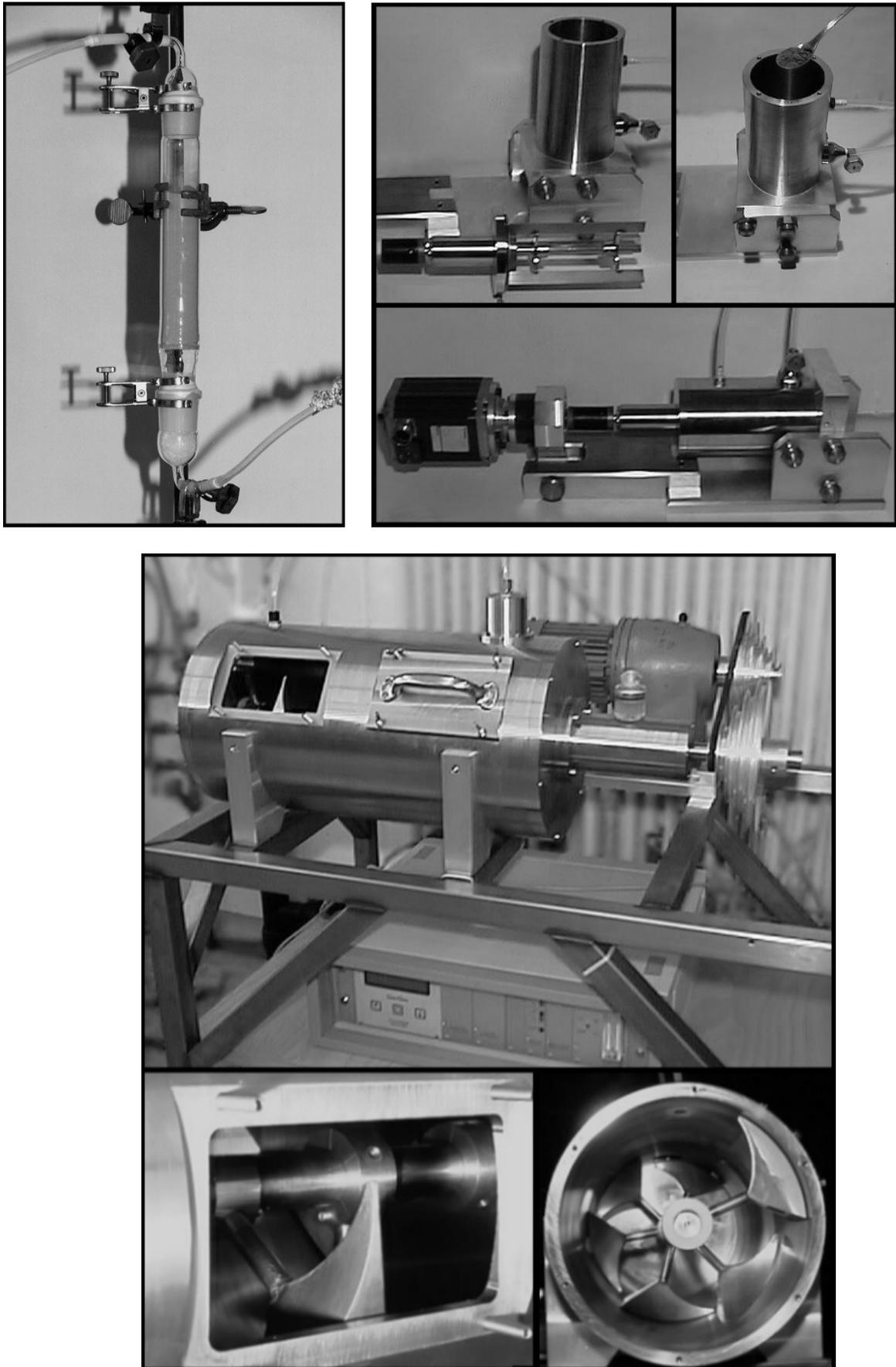


Abbildung 3.2: Verwendete Reaktoren zur Ozonisierung von Böden. Bild links oben: Bodensäule; Bild rechts oben: Laboranlage; Bild unten: Technikumsanlage

Die Teilvolumenströme der Reaktorstrecke und der Ozonmessung werden wieder zusammengeführt und das überschüssige Ozon wird mithilfe eines Ozonfilters (F3) (Fa. Sander) katalytisch zersetzt. Für die Analysestrecke der Kohlendioxidmessung ist diese Ozonzerstörungsmethode nicht möglich (s. Kap. 3.4.2), daher wird hier das Gas durch ein mit Edelstahlfüllkörpern gefülltes Rohr (F4), das durch eine elektrische Heizmanschette auf 500°C erhitzt wird, geleitet. Durch den Schwebekörperdurchflussmesser (FI4) (0-100 L/h, Fa. Turbo) am Ende der Apparatur kann der Gesamtvolumenstrom abschließend kontrolliert und eventuelle Leckagen in der Apparatur erkannt werden. Die verwendeten Reaktoren sind in Abbildung 3.2 dargestellt, Tabelle 3.3 gibt die jeweiligen Kapazitäten und Betriebsparameter für die unterschiedlichen Reaktoren an.

Tabelle 3.3: Eigenschaften der verwendeten Reaktortypen

	Feststoffsäule	Laboranlage	Technikumsanlage
Maße [mm]	L:260; D: 30	L: 155; D: 80	L: 495; D: 252
Leervolumen [L]	0,18	0,78	23,5
Kapazität	120 g Boden	240 g Boden	5 kg Boden
Antrieb	entfällt	Elektromotor, Fa. Heidolph, 480 W Steuerung durch Steuereinheit Biostat B Fermenter, Fa. B. Braun	Elektromotor, VEB Elektromotorenwerke, 2,2 KW Steuerung durch Frequenzumformer
Durchfluss	24 L/h	24 L/h	100 L/h
Volumenstrom Analysegas	je 6 L/h	je 6 L/h	je 20 L/h
Mischergeschwindigkeit	entfällt	60 rpm	200 rpm

Technikumsanlage und Labormischer dienen zur Simulation des Abbauverhaltens in der in Kap. 2.2.4 beschriebenen Pilotanlage. Beide Reaktoren wurden durch die institutseigene Feinmechanikwerkstatt hergestellt. Zum Vergleich der mit diesem Mischerreaktoren erzielbaren Abbauergebnissen mit anderen Reaktorsystemen wurden ebenfalls Versuche mit einer Bodensäule durchgeführt. Die Bodensäule wurde in der institutseigenen Glasbläserei hergestellt.

3.2.2 Betrieb der Anlage mit wasserhaltigen Böden

Für den Betrieb mit wasserhaltigen Böden werden vor den Reaktor zusätzlich drei Waschflaschen geschaltet, von denen zwei mit je 200 mL Wasser gefüllt werden und die dritte als Rückschlagventil fungiert. Hierdurch kann der Boden während der Ozonisierung befeuchtet

werden, um somit eine Behandlung bei einem konstanten Bodenfeuchtegehalt zu ermöglichen. Das ausgetragene Kondenswasser wird zum Schutz der angeschlossenen Analysegeräte durch eine Kühlfalle (F2), die mit einer Eis-/Kochsalz-Kältemischung bei -5°C gekühlt wird, abgetrennt.

Aufgrund der hohen Reaktivität des Ozons und der damit verbundenen hohen Material- und Arbeitsschutzanforderungen bestehen alle Rohrleitungssysteme aus Teflon, die Trockentürme, der Feinstaubfilter und die Kondensatabscheidung aus DURAN[®]-Glas und alle übrigen Bauteile aus Edelstahl mit VITON[®] als Dichtungsmaterial.

3.3 Durchführung der Abbauprobungen

Wegen der Vielzahl an unterschiedlichen Abbauprobungen mit jeweils variierenden Parametereinstellungen soll hier nur auf die prinzipielle Durchführung eingegangen werden. Auf von dieser Beschreibung abweichende Methoden wird bei der Schilderung der jeweiligen Versuche näher eingegangen.

3.3.1 Kontamination der Modellböden

Für die Versuche mit den Modellböden werden die Böden künstlich mit Schadstoffen kontaminiert. Um ein möglichst einfaches Modellsystem zu erhalten, das die Untersuchung der Beeinflussung durch unterschiedliche Parameter ermöglicht, werden die Versuche mit einer Einzelsubstanz durchgeführt. Hierzu wird aus den 16 EPA-PAK Phenanthren ausgewählt, da diese Substanz in PAK-kontaminierten Flächen häufig in einem hohen Anteil vorliegt und die Arbeit mit diesem Stoff aufgrund der vergleichsweise geringen Toxizität verhältnismäßig unproblematisch ist. Grundsätzlich werden folgende zwei Kontaminationsmethoden angewendet:

- **Homogene Kontamination (Feststoffsäule / Labormischer)**

Der zu untersuchende Boden wird in einem 2 L Rundkolben eingewogen. Hierzu wird soviel Phenanthren gegeben, dass die Schadstoffmenge 0,1% der Bodenmasse beträgt. Anschließend werden 200 mL Aceton zugegeben und das Gemisch 1h am Rotationsverdampfer gemischt. Danach wird das Lösemittel bei 400 mbar / 40°C Wasserbadtemperatur abrotiert. Zur Verdampfung der letzten Acetonrückstände wird der Boden in einer Metallschale über Nacht offen im Abzug stehen gelassen.

- **Inhomogene Kontamination (Labormischer / Technikumsanlage)**

Bei dieser Kontaminationsart wird soviel Phenanthren eingewogen, dass die Schadstoffmenge 0,1% der Bodenmasse (1g /kg TM) beträgt. Der Schadstoff wird in Dichlormethan (Laboranlage: 2 mL, Technikumsanlage: 10 mL) gelöst und auf den Boden gegeben. Zur Verdampfung des Lösemittels muss der Boden über Nacht offen im Abzug stehen gelassen werden.

3.3.2 Ozonisierung der Böden in der Reaktoranlage

3.3.2.1 Feststoffsäule

Aufgrund der fehlenden Durchmischung kommen für die Versuche mit der Feststoffsäule nur die homogen kontaminierten Böden zum Einsatz, da inhomogene Schadstoffverteilungen innerhalb der Feststoffpackung eine schlechte Reproduzierbarkeit der Vermessergebnisse nach sich ziehen würde.

Vor Beginn des Versuches wird die erste Probe genommen (t_0). Die Feststoffsäule wird mit der in Tabelle 3.3 angegebenen Bodenmenge befüllt. Der Hauptvolumenstrom wird am Mass-Flow-Meter eingeregelt und die Ozonerzeugung am Ozonisor gestartet. Der Volumenstrom wird zunächst über den Bypass geleitet. Nachdem eine konstante Ozonkonzentration an beiden Probenahmepunkten erreicht ist, wird der Volumenstrom auf die Reaktorstrecke umgeschaltet. Die Teilvolumenströme für die Gasanalyse werden gegebenenfalls auf die richtigen Werte eingeregelt (s. Tabelle 3.3). Nach Beendigung der Ozonbegasung wird der Reaktor zur Entfernung von Ozonrestmengen noch 10 min mit Luft durchströmt. Die Probenahme erfolgt im Anschluss daran.

3.3.2.2 Labormischer / Technikumsanlage

Die Befüllung des Reaktors erfolgt mit der in Tabelle 3.3 angegebenen Bodenmenge. Der Hauptvolumenstrom wird am Mass-Flow-Meter eingeregelt und die Ozonerzeugung am Ozonisor gestartet. Der Volumenstrom wird zunächst über den Bypass geleitet. Der Boden wird 15 min ohne Begasung durchmischt, um den Schadstoff gleichmäßig im Reaktorraum zu verteilen. Danach erfolgt die erste Probenahme (t_0). Nachdem eine konstante Ozonkonzentration an beiden Probenahmepunkten erreicht ist, wird der Volumenstrom auf die Reaktorstrecke umgeschaltet. Die Teilvolumenströme für die Gasanalyse werden gegebenenfalls auf die richtigen Werte eingeregelt (s. Tabelle 3.3). Während der Ozonisierung werden eventuelle Abweichungen von den Volumenströmen, die z.B. durch ein Ansteigen des Druckes aufgrund einer Verstopfung des Feinstaubfilters auftreten können, korrigiert. Nach Beendigung der Ozonbegasung wird der Reaktor zur Entfernung von Ozonrestmengen noch 10 min mit Luft durchströmt. Danach erfolgt die letzte Probenahme (t_E).

3.3.3 Probenahme

Bei den Versuchen mit der Feststoffsäule ist eine Probenahme lediglich zu Beginn und nach Beendigung der Versuche möglich. Hierdurch kann der zeitliche Verlaufs nur durch die Ozonisierung einer neuen Charge Boden mit entsprechender längerer Ozonisierungsdauer die verfolgt werden. Bei den Versuchen mit den durchmischten Systemen kann jedoch der zeitliche Verlauf während eines einzigen Reaktorlaufes beobachtet werden. Zur Probenahme wird der Volumenstrom zunächst auf den Bypass umgeleitet und der Mischvorgang gestoppt. Die Bodenproben werden in bereitgestellte Gefäße mithilfe von 1 mL bzw. 50 mL Messlöffeln abgefüllt. Abbildung 3.3 zeigt die unterschiedlichen Proben und deren weitere analytische Bestimmung. Der Volumenstrom wird wieder auf die Reaktorstrecke umgestellt und der Mischvorgang erneut gestartet.

Die Wägung der Proben erfolgt durch eine Differenzwägung zwischen dem vorher bestimmten Tara- und dem nach der Probenahme bestimmten Bruttogewicht. Im Falle der mit künstlich kontaminiertem Boden durchgeführten Versuche sind für die Bestimmung des Schadstoffgehaltes bereits Dimedonlösung und interner Standard in den Probegefäßen vorgelegt.

Sofern die Aufarbeitung nicht direkt nach der Ozonisierung erfolgt, werden die Proben bei -18°C im Gefrierfach gelagert. Dadurch kann eine weitere Veränderung der Proben über einen Zeitraum von zwei Monaten verhindert werden

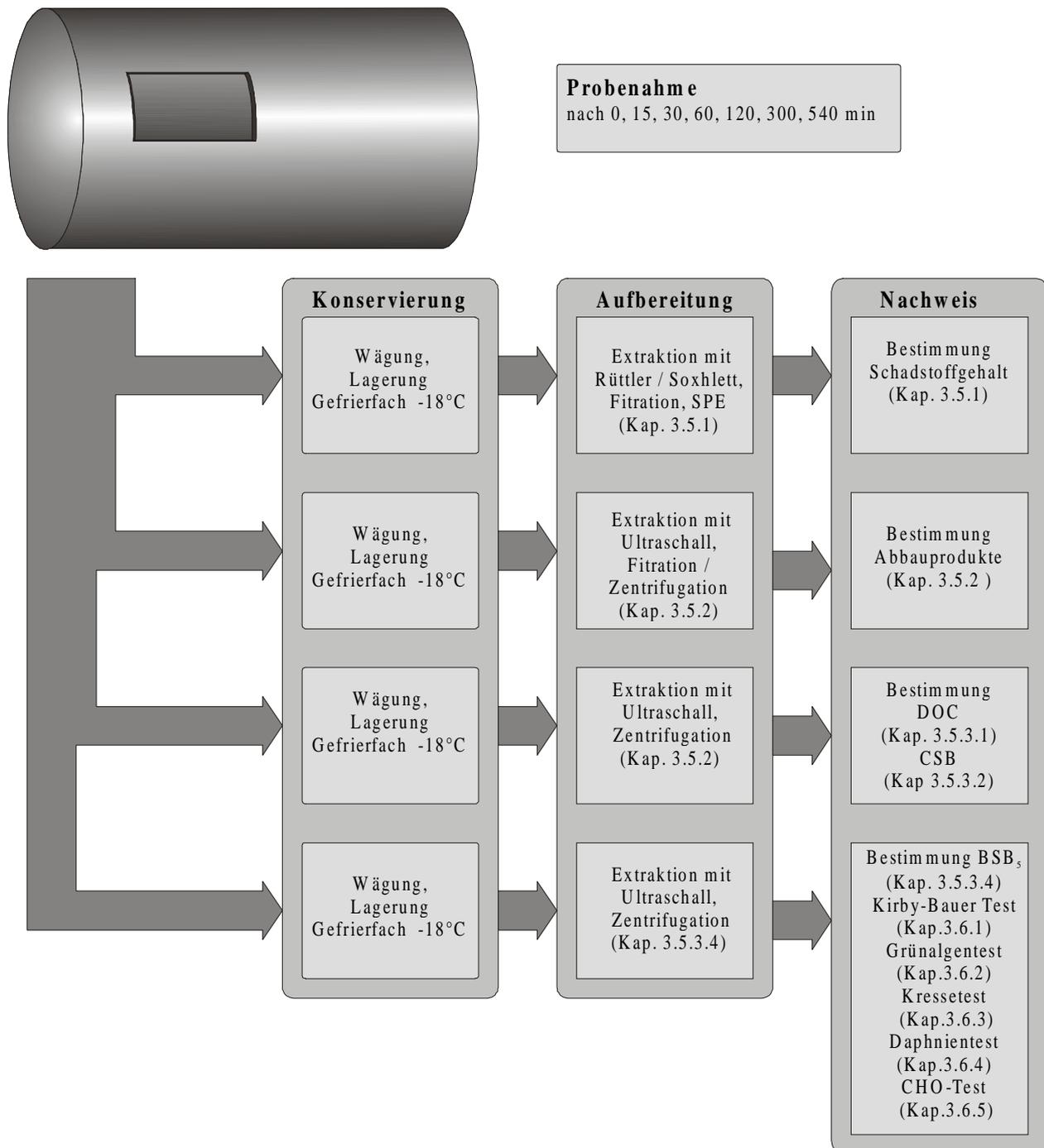


Abbildung 3.3: Probenahmeschema der Off-Line Analytik

3.4 On- line Analytik

3.4.1 Bestimmung des Ozonverbrauchs

Die Ozonkonzentration wird mit einem Ozonmessgerät (Quantozon "1", Fa. Sander) durch die Absorption ultravioletten Lichts bei 253,7 nm in einer Durchflussküvette gemessen. Die Umrechnung der Extinktion in die Konzentration erfolgt durch das Gerät, die Messdaten werden

über einen Analogausgang (0-10V) mit einer A/D-Wandlerkarte eines PC aufgenommen. Die Datenaufnahme erfolgt mithilfe der Software Labtech Notebook (Fa. Labtech).

Die Messdaten der Ozonkonzentration sowohl vor als auch hinter dem Reaktor werden mit dem gleichen Gerät mittels einer Multiplex-Ventilschaltung aufgenommen. Hierzu werden die zwei 3/2-Wegeventile durch eine Zeitschaltung (KS) in Intervallen von 100s abwechselnd derart geschaltet, dass das vom Hauptvolumenstrom abgezweigte Analysegas vor dem Reaktor entweder die Messstrecke über das Ozonmessgerät durchläuft oder direkt der Abluft zugeleitet wird. Das hinter dem Reaktor abgezweigte Analysegas durchläuft diese Zyklen direkt entgegengeschaltet, d.h. wenn das Analysegas vor dem Reaktor die Messstrecke durchläuft, wird das Analysegas hinter dem Reaktor direkt der Abluft zugeführt.

Damit das Datenaufnahmeprogramm diese Umschaltung erkennen kann, wird beim Schalten der Ventile gleichzeitig ein Triggersignal an die A/D-Wandlerkarte gesendet, das – je nach Ventilschaltung – 0V oder 5V beträgt. Die Datenaufnahme selbst erfolgt derart, dass nach Umschaltung der Ventile eine Pause von 50s eintritt. Danach ist die Leitung des Messgerätes ausreichend gespült, so dass für weitere 50s die Ozonkonzentration aufgenommen wird. Anschließend erfolgt der gleiche Zyklus für den zweiten Kanal.

Die Berechnung der Ozonmengen erfolgt über die Integration der aufgezeichneten Messdaten gemäß folgender Formel:

$$m_{\text{O}_3} = \int_0^t c_{\text{O}_3}(t) dt \cdot \dot{V} \quad [\text{Glg. 4.1}]$$

mit m_{O_3} = Masse des produzierten Ozons in [g]

t = Begasungsdauer in [h]

c_{O_3} = Ozonkonzentration, in [g/m³]

\dot{V} = Volumenstrom, in [m³/h]

Der Ozonverbrauch kann dann aus der Differenz zwischen der am Reaktoreingang und Reaktorausgang gemessenen Ozonmengen berechnet werden.

3.4.2 Bestimmung der Kohlendioxidmenge

Die Bestimmung der Kohlendioxidkonzentration erfolgt durch infrarotspektroskopische Messung mithilfe eines Kohlendioxidanalysators (Polytron CO₂-IR, Fa. Dräger). Die Umrechnung der Extinktion in die Kohlendioxidkonzentration erfolgt durch das Gerät (Angabe in Vol.%). Eine direkte Messung des Kohlendioxids im Gasstrom ist nicht möglich, da Ozon ebenso wie

Kohlendioxid im Infrarot-Bereich absorbiert. Daher muss das Ozon vor der Kohlendioxidmessung abgetrennt werden. Hierzu wurden unterschiedliche Systeme untersucht, deren Vor- und Nachteile in Tabelle 3.4 aufgeführt sind. Die besten Ergebnisse konnten dabei durch die quantitative thermische Zerstörung des Ozons in einem mit Edelstahlfüllkörpern gefüllten Heizrohr bei 500°C erreicht werden. Hiermit ist eine Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufes der Kohlendioxidkonzentration möglich.

Tabelle 3.4: Verwendete Systeme zur Ozonzerstörung

System	Vorteil	Nachteil
Bariumhydroxid – Lösung	Messung von Kohlendioxid in Gegenwart von Ozon möglich	Messung ist fehleranfällig durch Absorption von Kohlendioxid aus Umgebungsluft
Kaliumiodid – Lösung	Zerstörung des Ozons ohne Beeinflussung des Messgases	Entstehende Iodoxide verschmutzen die Durchflussküvette des CO ₂ – Analysators
CARULITE® Übergangsmetallkatalysator	Einfache Handhabung	Durch Absorption von CO ₂ durch das Katalysatormaterial wird das Messsignal verfälscht
Heizrohr 500°C	Keine Beeinflussung des CO ₂ – Signals	Eventuell ausgasende Kohlenwasserstoffe können bei der hohen Temperatur zu CO ₂ reagieren und zur Verfälschung des Messsignals führen

Die Messdaten werden über einen Analogausgang (0-10V) durch die A/D-Wandlerkarte eines PC's aufgenommen. Die Datenaufnahme erfolgt mithilfe der Software Labtech Notebook (Fa. Labtech).

Die Kalibration des Gerätes erfolgt durch Zwei-Punkt Kalibration mit Luft und einem Prüfgas der Zusammensetzung 1,98% CO₂, 18% O₂, Rest N₂. Die Berechnung der Kohlendioxidmengen erfolgt über die Integration der aufgezeichneten Messdaten gemäß folgender Formel:

$$m_{\text{CO}_2} = \int_0^t x_{\text{CO}_2}(t) dt \cdot \frac{pM}{RT} \cdot \dot{V} \quad [\text{Glg. 4.2}]$$

mit m_{CO_2} = Masse des produzierten Kohlendioxids in [g]

t = Begasungsdauer in [h]

x_{CO_2} = Molenbruch Kohlendioxid

p = Betriebsdruck [Pa]

M = Molmasse Kohlendioxid: 44,01 g/mol

T = Betriebstemperatur in [°C]

R = Allgemeine Gaskonstante: 8,314 J/Kmol

\dot{V} = Volumenstrom in [m³/h]

Anschließend werden die Werte in die Kohlenstoffmenge m_C umgerechnet:

$$m_C = m_{CO_2} \cdot 0,273 \quad [\text{Glg. 4.3}]$$

3.5 Off- line Analytik

3.5.1 Bestimmung des Schadstoffgehaltes

3.5.1.1 Künstlich kontaminierte Böden

1,4-1,8 g der homogenisierten Bodenprobe wird mit 100 μ l Anthracen-Stammlösung (0,501 mg/mL Anthracen in Cyclohexan) als internem Standard versetzt. Die Bestimmung des Schadstoffgehaltes in den künstlich kontaminierten Böden erfolgt durch Extraktion mit 6 mL Cyclohexan auf einem Vortex (Reax Top, Fa. Heidolph) über einen Zeitraum von 5 min. Die organischen Extrakte werden über ein Faltenfilter vom Boden getrennt und am Rotationsverdampfer bei 50 mbar und einer Wasserbadtemperatur von 40°C bis fast zur Trockene eingengt. Anschließend müssen die Extrakte durch Festphasenextraktion zur Abtrennung hydrophiler Substanzen über 200 mg Silicagelsäulen (Fa. ICT) gereinigt werden. Hierzu werden die Proben in 1 mL Dichlormethan gelöst und auf die zuvor mit 1 mL Methanol und 4 mL Dichlormethan konditionierten Festphasensäulen gegeben. Die Elution erfolgt drucklos mit 8 mL Dichlormethan. Die Extrakte werden in 10 mL Messkolben aufgefangen und nach Beendigung der Festphasenextraktion mit Dichlormethan auf 10 mL aufgefüllt. Die Proben wurden in Vials abgefüllt und bis zur weiteren Bestimmung bei -18°C im Gefrierschrank gelagert.

Die Analyse erfolgt durch gaschromatographische Bestimmung (Modell 5890II, Fa. Hewlett-Packard) und anschließender massenspektrometrischer Detektion (Modell 5972A, Fa. Hewlett-Packard). Die Kalibration wird sowohl durch den internen Standard als auch durch den externen Standard mit Phenanthren (10 mg/L in Cyclohexan). Die Linearität des Nachweisverfahrens im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 100 mg/L Phenanthren wurde bereits von SCHNABEL und von SCHIPPERS gezeigt [97], [98]. Die genauen Geräteeinstellungen und die Berechnung der Phenanthrenkonzentrationen sind im Anhang 7.1.2.2 wiedergegeben.

Die Wiederfindungsraten des internen Standards liegen bei den unbehandelten Bodenproben mit der beschriebenen Methode stets zwischen 95 und 105%. Allerdings konnte STEHR zeigen, dass der Anthracenstandard bei ozonisierten Bodenproben nach der Aufarbeitung nicht mehr nachweisbar ist [99]. Diese Reduktion erklärt sich durch geringe Ozonmengen, die in den Bodendporen vorhanden sind. Hierdurch kommt es zur Verfälschung der Messergebnisse. Darüber hinaus ist eine Messung der zeitlichen Verläufe der Schadstoffkonzentration nicht möglich, wenn der Schadstoff bei der Aufarbeitung noch weiter reagiert.

Zum Stoppen der Reaktion kann den Bodenproben bei der Probenahme eine Substanz beigegeben werden, die überschüssiges Ozon in den Proben abbaut. In der Literatur wird zu diesem Zweck lediglich die Zugabe von Natriumthiosulfatlösung beschrieben [70]. Dieses Salz ist allerdings nur in Wasser löslich und daher für eine Aufarbeitung in organischen Lösemitteln ungeeignet. Aus diesem Grund wurden weitere Substanzen auf ihre reduzierende Eignung hin untersucht. Tabelle 3.5 zeigt die untersuchten Substanzen, die Wiederfindungsraten des Phenanthrens ohne Ozonisierung und die Wiederfindungsraten des internen Standards. Die Zugabe des Standards zum Boden erfolgte nach 15 min Begasung mit Ozon.

Tabelle 3.5: Mögliche Zusätze zur Zerstörung überschüssigen Ozons. Die Wiederfindungsraten des Phenanthrens wurden nach 15 min Durchmischung im Labormischer bestimmt. Die Wiederfindungsraten des internen Standards wurden durch Zugabe zu Quarzsand, der 15 min mit Ozon im Labormischer begast wurde (2mg O₃/g Boden), bestimmt.

Substanz in 1 mL Zusatz	Wiederfindungsrate Phenanthren	Wiederfindungsrate interner Standard (Anthracen)
ohne Zusatz	(100 ± 2) %	(2 ± 63) %
10 mg Natriumthiosulfat	(53 ± 8) %	(45 ± 5) %
5 mg Anisaldehyd	(98 ± 3) %	(43 ± 2) %
5 mg Dimedon	(104 ± 2) %	(89 ± 2) %
5 mg Styrol	(102 ± 2) %	(86,8 ± 0,3) %

Die besten Ergebnisse konnten mit Dimedon und Styrol erzielt werden. Da die Wiederfindungsraten für das nachzuweisende Phenanthren mit Dimedonzusatz geringfügig besser waren als mit Styrolzusatz, wurde im weiteren Verlauf 1 mL Dimedonlösung (1 mg/mL Dimedon in Aceton) als Zusatz zu den Bodenproben gegeben.

3.5.1.2 Real kontaminierte Böden

Bestimmung der EPA-PAKs

Während die Extraktion mit dem Vortex bei den Versuchen mit künstlich kontaminierten Böden gute Ergebnisse liefert, musste bei den Versuchen mit real kontaminierten Böden auf das Soxhlet-Extraktionsverfahren umgestellt werden, da die Extraktionsausbeuten mit dieser Methode deutlich höher waren. Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 zeigen Extraktionsausbeuten der 16 EPA-PAKs bei Verwendung unterschiedlicher Extraktionsverfahren. Dabei zeigt sich, dass mit dem Rüttlervorgang nur 72 % der Ausbeute (Summe EPA-PAK) des Soxhletverfahrens erreicht wird. Andere Extraktionsverfahren (Ultraschall, überkritisches CO₂) liefern noch schlechtere

Ausbeuten. Die Ausbeuten der Schüttlerextraktion sind stark zeitabhängig, was bei der Soxhlet-Extraktion nicht beobachtet wurde. Die Methode liefert nur bei den Zwei- und Dreiring-PAK bessere Ergebnisse.

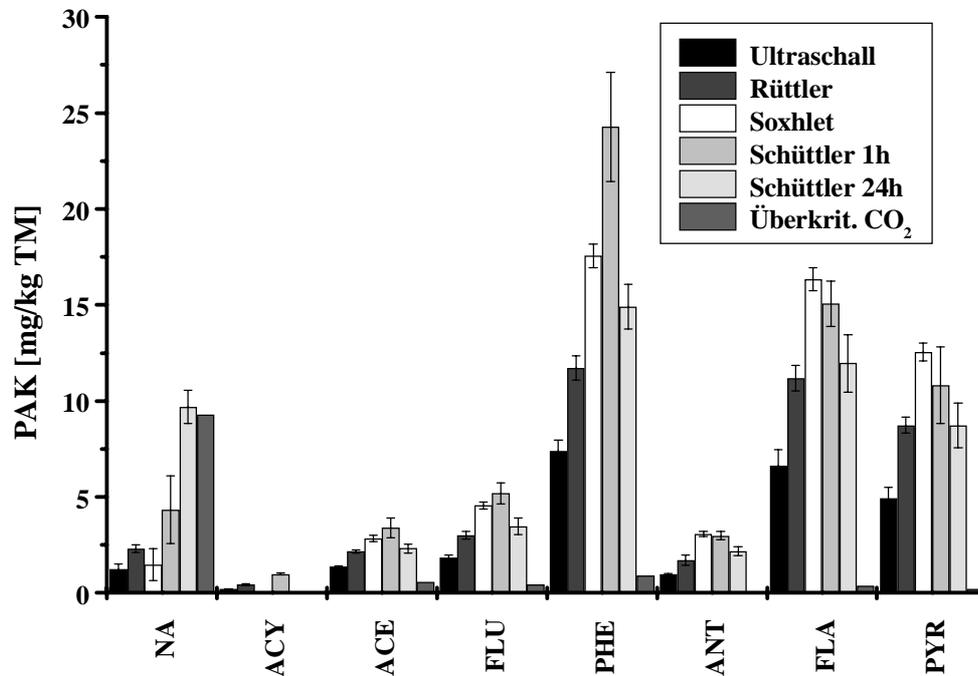


Abbildung 3.4: Extraktionsausbeuten der 16 EPA-PAK bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren (Zwei – bis Vierring- PAK)

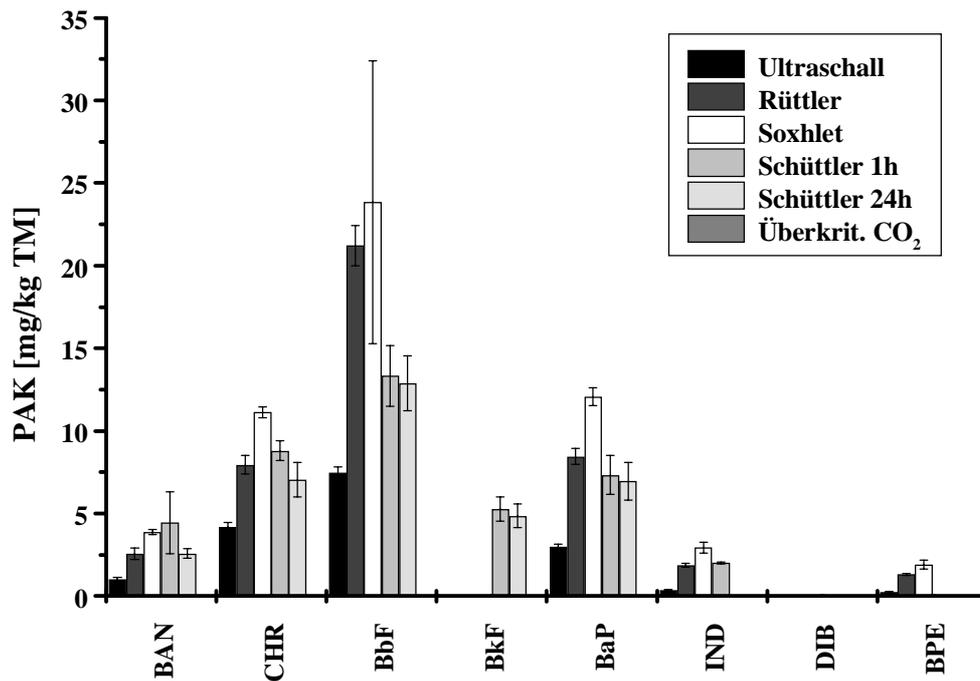


Abbildung 3.5: Extraktionsausbeuten der 16 EPA-PAK bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren (Vier- bis Sechsring- PAK)

Die Soxhlet-Extraktion wird gemäß DIN 13877 durchgeführt [82]. 10g Bodenprobe werden in eine Soxhlet-Extraktionshülse gefüllt. Zur Verhinderung weiterer Reaktionen werden 4 mL Styrollösung (10 mL/L in Toluol) zur Probe gegeben. Der Boden wird in einer Soxhletapparatur mit 30 mL Nennvolumen 6 h mit Toluol als Lösemittel (100 mL) bei einer Spülgeschwindigkeit von ca. 2 Spülungen/min extrahiert.

Anschließend wird der Extrakt am Rotationsverdampfer bei 50 mbar und einer Wasserbadtemperatur von 70°C bis fast zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird, wie unter 3.5.1.1 beschrieben, durch Festphasenextraktion gereinigt und gaschromatographisch gemessen. Die Durchführungen der anderen Extraktionen sind im Anhang 7.1.2.3 wiedergegeben.

Der Nachweis der EPA-PAK erfolgt mit dem unter 3.5.1.1 beschriebenen Gerätesystem. Die Kalibration wird mit einem externen Standard der Fa. Ehrenstorfer durchgeführt, in dem alle 16 EPA-PAK zu je 10 mg/L in Cyclohexan enthalten sind. Hieraus wurde eine Verdünnungsreihe aus fünf Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,25 und 10 mg/L hergestellt. Die Umrechnung in die Konzentrationen der Probelösungen erfolgt mithilfe der aus der linearen Regression erhaltenen Geradengleichungen. Die genauen Geräteeinstellungen und die Berechnung der PAK- Konzentrationen sind im Anhang 7.1.2.3 wiedergegeben.

Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen

Die Extraktion der Kohlenwasserstoffe erfolgt mittels der unter 3.5.1.1 und beschriebenen Extraktionsverfahren. Für den Versuch mit dem Sandfangrückstand wird die Rüttlermethode angewendet, für den Versuch mit dem Boden aus Freiberg das Soxhlet- Extraktionsverfahren. Hierdurch ist eine Bestimmung von PAK und Kohlenwasserstoffen mit der gleichen Probe möglich. Die Aufarbeitung der Proben geschieht wie unter 3.5.1.1 beschrieben. Die Analyse erfolgt durch gaschromatographische Bestimmung (Modell 5890II, Fa. Hewlett-Packard) und anschließende massenspektrometrische Detektion (Modell 5972A, Fa. Hewlett-Packard).

Zur Kalibration wird ein externer Standard verwendet, der aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen in den Bereichen C₆ bis C₄₄ in den Konzentrationen von 20 µg/L bis 30 mg/L enthält. Die einzelnen Kohlenwasserstoffe sowie die Geräteeinstellungen sind im Anhang 7.1.2.5 angegeben.

3.5.2 Nachweis der Abbauprodukte

3.5.2.1 Qualitativer Nachweis mit Gaschromatographie und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie

Die Identifikation der Abbauprodukte aus den Versuchen mit künstlich kontaminierten Böden erfolgt sowohl mittels gaschromatographischer Verfahren in Kombination mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) als auch durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Hierzu werden Extrakte aus den Bodenproben mit unterschiedlichen Lösemitteln hergestellt. Dazu werden zunächst 2 g Boden eingewogen und mit 3 mL Lösemittel versetzt. Als Lösemittel werden A. bidest., Methanol, Essigester, n-Hexan : Aceton (v/v 1:1), Dichlormethan und Cyclohexan eingesetzt. Die Suspension wird 20 min im Ultraschallbad (Sonorex Super RK 510 H, Fa. Bandelin) extrahiert. Die Extrakte werden im Fall von Wasser als Lösemittel zur Abtrennung des Bodens 10 min bei 16000 rcf zentrifugiert (5415 C, Fa. Eppendorf), bei den organischen Lösemitteln werden die Extrakte über Faltenfilter filtriert. Die Extrakte werden in Vials abgefüllt und bis zur Messung bei 4°C im Kühlschrank gelagert.

Die gaschromatographischen Messungen werden in Kooperation mit RYLL [100] durchgeführt. Der gaschromatographische Nachweis erfolgt mittels eines Gaschromatographen (Modell 5890II, Fa. Hewlett-Packard) mit anschließender massenspektrometrischer Detektion (Modell 5972A, Fa. Hewlett-Packard). Die Geräteeinstellungen sind im Anhang 7.1.2.6 aufgeführt. Die Identifikation geschieht durch Vergleich der gemessenen Massenspektren mit der Spektren-

bibliothek des Gerätes, weiterhin können den Substanzen anhand der Molekülfragmente Verbindungen zugeordnet werden.

Als zweites Verfahren werden Untersuchungen mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie durchgeführt. Die Trennung der Substanzen erfolgt mithilfe einer HPLC-Einheit (LaChrom Serie 7000, Fa. Merck) durch ein Acetonitril/Wasser-Gradientenprogramm. Der Nachweis erfolgt durch anschließende UV-Detektion (LaChrom L7400, Fa. Merck) bei einer Wellenlänge von 230 nm. Da durch diese Detektionsmethode keine Spektren erhalten werden können, ist eine Identifikation nur durch Vergleich der Retentionszeiten mit Referenzsubstanzen möglich. Die Geräteeinstellungen und die untersuchten Referenzsubstanzen sind im Anhang 7.1.2.7 aufgeführt.

3.5.2.2 Quantitative Bestimmung der Abbauprodukte

Eine quantitative, gaschromatographische Bestimmung der aus den Abbauversuchen mit Phenanthren nach 3.5.2.1 identifizierten Abbauprodukte ist aufgrund der nachgewiesenen Carbonsäuren ohne eine Derivatisierung nicht möglich. Daher werden die Intermediate mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie quantifiziert.

Da die Versuche mit den unterschiedlichen Lösemitteln zeigten, dass nur mithilfe eines einzigen Lösemittels die gesamte Breite an Abbauprodukten nicht extrahiert werden kann, werden jeweils zwei Extrakte hergestellt. Die polaren Abbauprodukte werden mit A. bidest. extrahiert, die apolaren Abbauprodukte mit Dichlormethan.

Bei der Probenahme werden ca. 2 g Boden in vorher gewogene Erlenmeyerkolben abgefüllt. Das genaue Gewicht wird durch anschließende Wägung und Bildung der Differenz zwischen Brutto- und Tara-gewicht bestimmt. Zu den Bodenproben werden 20 mL Lösemittel pipettiert. Die Suspension wird 20 min im Ultraschallbad (Sonorex Super RK 510 H, Fa. Bandelin) extrahiert. Im Fall von Wasser als Lösemittel werden die Extrakte zur Abtrennung des Bodens 10 min bei 16000 rcf zentrifugiert (Kühlzentrifuge 3K20, B.Braun), bei Dichlormethan als Lösemittel werden die Extrakte über Faltenfilter filtriert. Die Extrakte werden in Vials abgefüllt und bis zur Messung bei 4°C im Kühlschrank gelagert.

Die Trennung der Substanzen erfolgt mit einer HPLC-Einheit (LaChrom Serie 7000, Fa. Merck) durch ein Acetonitril/Wasser-Gradientenprogramm, der Nachweis durch anschließende UV-Detektion (LaChrom l 7400, Fa. Merck) bei einer Wellenlänge von 230 nm. Die Kalibration erfolgt mittels eines externen Standards, der die einzelnen Verbindungen in Konzentrationen zwischen 0,5 und 50 mg/L enthält. Tabelle 3.6 zeigt die Wiederfindungsraten für ausgewählte Substanzen in gespiketen Bodenproben in den wässrigen Extrakten. Obwohl ein deutlicher

Matrixeffekt durch den Boden festgestellt wurde, ist der Nachweis für eine große Bandbreite unterschiedlicher Polaritäten durch das wässrige Extraktionsverfahren möglich.

Tabelle 3.6: Wiederfindungsraten exemplarischer Referenzsubstanzen in gespikten Bodenproben (Boden Braunschweig) bei wässriger Extraktion

Substanz	Wiederfindungsrate [%]
Pyromellitsäure	94 ± 8
Trimellitsäure	76 ± 12
Phthalsäure	85 ± 8
Diphensäure	98 ± 6
Diphenyllessigsäure	79 ± 8

3.5.3 Bestimmung von Summenparametern

3.5.3.1 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Der gelöste Kohlenstoffgehalt (dissolved organic carbon, DOC) erfasst summenparametrisch alle gelösten Kohlenstoffverbindungen einer wässrigen Probe. Durch die Extraktion einer Bodenprobe mit Wasser ist eine Beurteilung der Menge an löslichen organischen Verbindungen in dieser Bodenprobe möglich.

Das Messprinzip beruht auf der Oxidation der Kohlenstoffverbindungen unter UV-Einwirkung in schwefelsaurer Lösung und anschließender Detektion des ausgasenden Kohlendioxids.

Die Messung erfolgt mit dem Messsystem TOCOR 3 (Fa. Maihak). Das aus einem Tauchlampenreaktor mit nachgeschaltetem IR-Kohlendioxidanalysator ausgestattete Gerät ist an einen externen PC angeschlossen. Die Datenaufnahme des analogen Ausgangssignals (0-10 V) erfolgt über eine A/D-Wandlerkarte mithilfe der Software Labtech Notebook.

Zur Messung werden die in 3.5.2.2 beschriebenen Extrakte verwendet. 1 mL der Probe werden in den Reaktor injiziert und in der Lösung ohne UV-Licht gerührt. Eventuell vorhandene Carbonate wurden somit vor der Messung durch die saure Lösung ausgetrieben. Nach einer Vorlaufzeit von 90 s wird das UV-Licht eingeschaltet und der Anstieg der CO₂-Konzentration in einer Durchflussküvette UV-spektroskopisch gemessen.

Die Kalibration erfolgt mit Glucoselösungen im Konzentrationsbereich zwischen 20 – 200 mg Glucose/L (entspr. 8 – 80 mg Kohlenstoff/L).

Die Auswertung der Messdaten erfolgt durch Integration des zeitlichen Verlaufs der Kohlendioxidkonzentration während der UV-Bestrahlung. Eine typische Geradengleichung aus der linearen Regression der Kalibration mit A als Integral des CO₂-Signals ist:

$$\text{DOC [mg C/L]} = (0,0510 \pm 0,0019) \cdot A - (14,1278,38 \pm 1,93) \quad [\text{Glg. 4.4}]$$

mit $r^2 = 0,996$; $N=5$;

Die Ergebnisse der Eluatmessung (mg C/L) werden anhand der Bodeneinwaagen auf die Trockenmasse des eingesetzten Bodens umgerechnet (mg C/kg TM).

3.5.3.2 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Bei diesem Verfahren wird die Summe der oxidierbaren organischen Substanzen erfasst. Messgröße ist hier der Sauerstoffverbrauch, der zur Oxidation benötigt wird. Wie auch beim DOC ist somit ebenfalls eine Beurteilung der Menge an löslichen organischen Verbindungen möglich, im Unterschied zum DOC spielt allerdings der Oxidationsgrad der organischen Verbindung eine Rolle: Hoch oxidierte Verbindungen, z.B. Carbonsäuren, besitzen bei gleicher Kohlenstoffanzahl einen kleineren CSB als gering oxidierte Verbindungen, z.B. Kohlenwasserstoffe.

Die Messung erfolgt in Anlehnung an DIN 38409 Teil 43 durch Reaktion mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung bei 148 °C [101]. Hierzu wird ein Set von Küvettentests der Fa. Dr. Lange, Berlin verwendet, mit dem die Bestimmung von CSB- Konzentrationen im Bereich zwischen 5 bis 1000 mg O₂/L möglich ist. In die Rundküvetten, die die Kaliumdichromatlösung sowie Quecksilberchlorid zum Abfangen störender Chlorid-Ionen enthalten, werden 2 mL des Bodeneluates (s. 3.5.2.2) pipettiert. Die Küvetten werden verschlossen, intensiv geschüttelt, bis das Quecksilberchlorid gleichmäßig in der Suspension verteilt ist, und für 2 Stunden in den Heizblock bei 148°C gestellt.

Die Auswertung erfolgt durch photometrische Messung mit dem Photometer LASA 100, Fa. Dr. Lange. Die Berechnung des CSB erfolgt ohne weitere Eingabe direkt durch das Gerät. Die Ergebnisse der Eluatmessung (mg O₂/L) werden anhand der Bodeneinwaagen auf die Trockenmasse des eingesetzten Bodens umgerechnet (mg O₂/kg TM).

3.5.3.3 Messung des CSB in Bodenproben

Zur direkten CSB-Messung in den Bodenproben muss das Testverfahren leicht modifiziert werden: Für Böden mit hohem Anteil organischer Huminstoffe muss der Boden zuerst verdünnt

werden. Die Verdünnung erfolgt mit Quarzsand so lange, bis die Konzentration niedrig genug ist, um den Messbereich der jeweiligen CSB- Testreihe nicht zu überschreiten [102].

Dazu wird 1g der Boden-Quarz Mischung im Mörser mit 0,3 mL Wasser / g Boden vermischt und verrieben. Dadurch wird eine einheitliche Konsistenz der Probe ohne zu verklumpen erreicht. Der Vorgang wird evtl. solange wiederholt, bis die geeignete Konzentration erreicht ist.

Von dem Gemisch werden 0,26 g in einen Trichter gegeben und mit 1,94 mL Wasser in die Testküvetten gespült. Der Blindwert des Quarzsandes wird auf die gleiche Weise bestimmt und von den Meßwerten abgezogen.

Die Küvette wird gut geschüttelt, bis der Boden gleichmäßig in der Suspension verteilt ist, und für 2 Stunden in den Heizblock bei 148°C gestellt. Direkt danach wird die Bodensuspension leicht geschwenkt, damit an der Wand haftende Bodenteilchen zu Boden sinken können. Die Auswertung erfolgt wie unter 3.5.3.2 beschrieben. Das Messergebnis wird über die jeweilige Verdünnungsstufe auf die Bodentrockenmasse umgerechnet.

3.5.3.4 Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs BSB₅

Bei der Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs wird jene Menge Sauerstoff bestimmt, die durch mikrobiologische Stoffwechselaktivität verbraucht wird. Grundlage für die Stoffwechselaktivität ist dabei die Fähigkeit der Testmikroorganismen, die verfügbaren organischen Verbindungen als Substrat nutzen zu können. Die Messung erfolgt über einen Zeitraum von fünf Tagen.

Zunächst werden 30 g Bodenprobe aus den Abbauversuchen in Erlenmeyerkolben eingewogen. Hierzu werden 30 mL A. bidest. pipettiert. Die Suspension wird 20 min im Ultraschallbad (Sonorex Super RK 510 H, Fa. Bandelin) extrahiert, danach werden die Extrakte zur Abtrennung des Bodens 10 min bei 16000 rcf zentrifugiert (Kühlzentrifuge 3K20, B.Braun). Sofern die Bestimmung nicht direkt anschließend erfolgt, werden die Proben bei -18°C im Gefrierfach gelagert.

Zur Bestimmung wird der Küvettentest LCK 555 der Fa. Dr. Lange, Berlin, verwendet. Über Verdünnungsstufen ist die Messung im Bereich zwischen 4 – 1650 mg O₂/L möglich.

Zunächst wird eine Mikroorganismensuspension aus einem Animpfmateriale (LZC 555, Fa. Dr. Lange, Berlin) und 0,01 Mol/L Phosphatpuffer (pH 7,2) hergestellt. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur belüftet und anschließend eine Stunde stehen gelassen, damit sich organische Partikel absetzen können und nicht in die Testküvetten gelangen. Die Mikroorganismensuspension dient als Inokulum für die zu messenden wässrigen Extrakte. Nachdem sich die Partikel abgesetzt haben, werden die zu messenden Proben in einem 10 mL Reagenzglas mit

dem Inokulum vorverdünnt und in die Inkubationsküvetten überführt (bezüglich der Verdünnungsstufen s. Anhang 7.1.2.8). Als Referenzprobe wird eine Küvette nur mit Inokulum angesetzt. Die Küvetten werden mit weiterem Inokulum aufgefüllt und luftblasenfrei verschlossen. Die Proben werden bei 20°C unter einer verdunkelten Inkubationshaube (Certomat HK, Fa. B. Braun) fünf Tage inkubiert.

Die Messung des Sauerstoffverbrauchs erfolgt durch Anfärbung des verbliebenen gelösten Sauerstoffs mit Brenzcatechinviolett. Dazu werden vier Reagenztabletten in die Probelösung gegeben, die neben dem Farbstoff Fe^{2+} -Ionen enthalten. Durch den enthaltenen Sauerstoff werden diese zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert. Die Fe^{3+} -Ionen reagieren anschließend mit dem Brenzcatechinviolett und entfärben dieses. Die Küvetten werden wiederum luftblasenfrei verschlossen und bis zur vollständigen Lösung des Färbereagens geschwenkt. Nach drei Minuten wird der BSB mit dem Photometer LASA 100, Fa. Dr. Lange, gemessen. Als Nulllösung dient hierbei die Referenzlösung ohne Extraktzusatz. Die Berechnung des BSB erfolgt nach Eingabe des Verdünnungsfaktors direkt durch das Gerät. Die Ergebnisse der Eluatmessung ($\text{mg O}_2/\text{L}$) werden anhand der Bodeneinwaagen auf die Trockenmasse des eingesetzten Bodens umgerechnet ($\text{mg O}_2/\text{kg TM}$).

3.5.3.5 Zusammengesetzte summenparametrische Messgrößen

Mithilfe der summenparametrischen Erfassung können nicht nur schnell Ergebnisse über den Abbauperlauf erhalten werden, sondern auch Aussagen über die Vollständigkeit und die biologische Abbaubarkeit getroffen werden. Ersteres erfolgt mithilfe des DOC/CSB Verhältnisses. Während der DOC unabhängig von der Struktur der organischen Verbindung ist, nimmt der CSB mit zunehmendem Oxidationsgrad ab. Setzt man beide Größen durch Bildung ihres Verhältnisses in Relation zueinander, ist eine Aussage darüber möglich, inwieweit Substanzen oxidiert worden sind. So besitzt z.B. Methan das größtmögliche theoretische CSB/DOC-Verhältnis von 5,3, während Oxalsäure über das kleinste CSB/DOC-Verhältnis von 0,67 verfügt.

Durch die Messung des chemischen und der biologischen Sauerstoffbedarfs werden jeweils die Sauerstoffmengen bestimmt, die bei der Oxidation organischer Verbindungen verbraucht werden. Während allerdings beim CSB zumeist ein vollständiger Umsatz der Substanzen erfolgt, hängt der mikrobiologische Abbau stark von der Fähigkeit der beteiligten Mikroorganismen ab, die Substanz verstoffwechseln zu können. Durch Bildung des Verhältnisses der beiden Größen ist daher eine Beurteilung der mikrobiologischen Abbaubarkeit möglich.

Ein Problem, das bei den durchgeführten Messungen aufgetreten ist, sind die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der CSB- und BSB-Bestimmungsmethoden. So ist eine Messung des BSB mit den Extrakten aus der CSB-Bestimmung aufgrund der Unterschreitung der Bestimmungsgrenze

nicht möglich. Andererseits kann der BSB-Extrakt zur Bestimmung des CSB nicht verwendet werden, da die Extraktionsausbeute in den konzentrierteren BSB-Extrakten geringer ist. Daher werden die CSB- Extrakte mithilfe eines Korrekturfaktors umgerechnet. Durch Bestimmung des CSB in den verdünnten und konzentrierten Extrakten in unterschiedlichen Versuchen wurde der Korrekturfaktor zu 0,5 ermittelt.

3.6 Ökotoxikologische Testverfahren

Eine umfassende Beurteilung der Ökotoxizität ist nicht mithilfe eines einzelnen Testverfahrens möglich, sondern durch eine Vielzahl an Testmethoden, die die Emissionspfade (Boden, Grundwasser) und die in diesen Medien vorkommenden Lebewesen betrachten. Ein Problem bei der Auswahl der Tests bestand zum einen in dem zum Teil erheblichen Arbeitsaufwand (z.B. Ames-Test), zum anderen darin, dass viele der Testverfahren genehmigungspflichtig sind (z.B. Regenwurmtest). Die Auswahl der durchgeführten Tests orientiert sich daher an der Durchführbarkeit (ohne Anspruch auf Vollständigkeit), um möglichst umfassend für die jeweiligen Versuche eine Aussage über die Toxizität machen zu können. Alle Bereiche des Umfeldes "Boden" (Mikroorganismen, Produzenten, Konsumenten) werden dabei abgedeckt.

3.6.1 Agarplattendiffusionstest

Zum Test der toxischen Wirkung der wässrigen Eluate auf Bodenmikroorganismen wurde ein Agarplattendiffusionstest durchgeführt. Bei diesem Test werden Bakterien- bzw. Sporensuspensionen von entsprechenden Stammpplatten hergestellt und jeweils auf geeignete Vollmediumplatten mit einem Drigalskispatel ausplattiert. Dabei werden jeweils zwei Impfösen der jeweiligen Mikroorganismenkultur in einem 1,5 mL Eppendorfreaktionsgefäß mit 900µL 0.9% NaCl-Lösung vermischt. Auf diese Weise wird eine ausreichend hohe Animpfdichte für das Wachstum eines Mikroorganismenrasens auf den Agarplatten erhalten. Die so beimpften Agarplatten werden im Brutschrank (Mo. 200, Fa. Memmert) 48h (Bakterien und Hefe) bzw. 72h (Pilze) inkubiert. Bezüglich der verwendeten Medien und Stammhaltung für die jeweiligen Mikroorganismen s. Anhang 7.1.3.1.

Die Durchführung der Versuche erfolgt mit zwei Methoden:

- "Blättchenmethode": Auf die beimpften Platten werden runde Filterpapierblättchen mit 5mm Durchmesser gelegt. Hierauf werden 2 µL Testflüssigkeit gegeben.
- "Zylindermethode": Auf die beimpften Platten werden runde, sterile Edelstahlzylinder gesetzt. Diese werden mit 50 µL der zu untersuchenden Testflüssigkeit gefüllt.

Als Testflüssigkeiten werden die unter 3.5.3.4 beschriebenen Bodeneluate verwendet. Durch die Diffusion der Flüssigkeit in den Agar bildet sich in Abhängigkeit der Entfernung vom Ursprung

der Flüssigkeit ein Konzentrationsprofil aus. Ab einer bestimmten Konzentration findet eine Hemmung des Wachstums statt, wodurch um den Ursprung ein Hemmhof auftritt, dessen Größe von der jeweiligen Substanz und dem Mikroorganismus abhängig ist.

Folgende Mikroorganismen wurden untersucht:

Bakterien

gram negativ

Pseudomonas putida DSM 291

Escherichia coli DSM 6056

Sphingomonas yanoikuyae DSM 6900

Enterobacter aerogenes

gram positiv

Bacillus subtilis DSM 10

Arthrobacter polychromogenes

Micrococcus luteus

Rhodococcus ruber DSM 7511

Pilze

Penicillium chrysogenum DSM 1075

Paecilomyces variotii DSM 1961

Aspergillus niger DSM 1988

Hefen

Saccharomyces cerevisiae H 620

3.6.2 Grünalgen- Wachstumshemmtest

Zum Test der toxischen Wirkung der wässrigen Eluate auf aquatische Mikroorganismen wird ein Wachstumshemmtest mit der Grünalge *Scenedesmus subspicatus* durchgeführt. Die Testorganismen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Klein, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim, zur Verfügung gestellt.

Gemessen wird das Wachstum einer Grünalgenkultur im Vergleich zu einer Kontrollkultur. Der Test wird in Anlehnung an DIN 38412 Teil 33 "Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen der Gattung *Scenedesmus subspicatus*" [103] durchgeführt. RYLL optimierte die Versuchsparameter hinsichtlich Probenvolumina und Beleuchtung der Probenlösungen [100].

Nähere Informationen zu Medien und Stammhaltung sind dem Anhang 7.1.3.2 zu entnehmen.

Die Algenvorkultur wird mit einer Zellzahl von ca. $3 \cdot 10^4$ Zellen / mL verwendet. Jeweils 5 mL Algensuspension werden in 10 mL Zentrifugengläser gegeben. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass durch die Verwendung von reinem A. bidest. bereits Hemmwirkungen beim Algenwachstum auftreten, daher wird den Testlösungen zusätzlich 51 μ L konzentriertes Algen-

medium zugeführt, so dass die Endkonzentration in den Eluaten wieder der Salzkonzentration des Göttinger Algenmediums entspricht. Dazu werden 1 mL Testeluat pipettiert. Hierfür werden die unter 3.5.3.4 beschriebenen Eluate verwendet. Der Referenzwert wird mit *A. bidest.* bestimmt.

Für den Test werden die Gläser schräg auf einen Schüttler gelegt (90 U/min, ETI Lab Shaker, Adolf Kühner AG), so dass eine gleichmäßige Beleuchtung und Durchmischung erfolgt. Die Beleuchtung erfolgt über zwei Leuchtstoffröhren (Fluoro L18/77 Fa. Osram), die 30 cm über dem Schüttler montiert sind. Jede Konzentration bzw. Kontrolle wird in Dreifachbestimmung untersucht.

Die Proben werden 72 h unter ständiger Beleuchtung inkubiert. Die Messung des Wachstums erfolgt gemäß DIN- Verfahren durch Bestimmung der Eigenfluoreszenz der Algenlösungen mit einem Fluoreszenzspektrometer (Mo. F4500, Fa. Hitachi) bei einer Exzitationswellenlänge von 485 nm und einer Emissionswellenlänge von 635 nm.

Die Auswertung erfolgt durch Bestimmung der prozentualen Hemmung im Vergleich zum Referenzansatz.

Zur Bestimmung der Hemmkonzentrationen mit Reinsubstanzen werden die jeweiligen Lösungen der Substanzen in unterschiedlichen Verdünnungsstufen als Testlösung verwendet. Die Verdünnung, die eine Hemmung unter 20% hervorruft, wird als Hemmkonzentration der jeweiligen Substanz ermittelt.

3.6.3 Kressewachstumshemmtest

Zum Test der toxikologischen Wirkung der wässrigen Eluate auf Pflanzen wird ein Keimungstest mit Gartenkresse durchgeführt. Das Verfahren beruht auf der Keimung und dem Wurzelwachstum der Gartenkressesamen: In Glaspetrischalen werden jeweils 10 Samen auf 10 g Quarzsand ausgelegt. Der Sand wird mit 3 mL Testeluat angefeuchtet und abgedeckt. Hierzu werden die unter 3.5.3.4 beschriebenen Eluate verwendet. Die Auswertung erfolgt nach 48 h durch Bestimmung der Wurzellänge der gekeimten Samen. Zur Bestimmung der Hemmkonzentrationen mit Reinsubstanzen wurden die jeweiligen Lösungen der Substanzen in unterschiedlichen Verdünnungsstufen als Testlösung verwendet. Die Verdünnung, die eine Hemmung unter 20% hervorruft, wird als Hemmkonzentration der jeweiligen Substanz ermittelt.

3.6.3.1 Kressewachstumshemmtest auf Boden

Der Kresstest wird ebenfalls direkt mit den ozonisierten Bodenproben durchgeführt. Hierdurch sollen eventuelle Unterschiede zu den wässrigen Eluaten erkannt werden, die durch die im behandelten Boden vorhandenen, nicht wasserlöslichen Verbindungen auftreten können. Zur

Durchführung wird direkt die ozonisierte Bodenprobe eingesetzt. Zur Befeuchtung wird A. bidest. verwendet. Die weitere Durchführung und Auswertung erfolgt wie unter 3.6.3 beschrieben.

3.6.4 Daphnientest

Zum Test der toxischen Wirkung der wässrigen Eluate auf Wasserorganismen wird in Anlehnung an DIN 38412 Teil 30 "Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien (*Daphnia magna*) über Verdünnungsstufen" ein Kontakttest mit Daphnien durchgeführt [104]. Die Versuchstiere wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Klein, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim, zur Verfügung gestellt.

Für den Test werden jeweils 10 Tiere ohne Nahrung in ein 50 mL Becherglas mit 20 mL Testlösung gegeben. Die Testlösungen bestehen aus Verdünnungswasser nach DIN (s. Anhang 7.1.3.3) Hierzu werden die unter 3.5.3.4 beschriebenen Eluate verwendet. Pro Konzentration werden zwei Ansätze getestet.

Die Testkriterien sind erfüllt, wenn mindestens 9 der 10 Kontrolltiere innerhalb von 24 Stunden schwimmfähig bleiben. Als giftig gelten die Konzentrationen, die mehr als ein Tier schädigen. Schwimmfähig bedeutet, dass die Tiere bei leichtem Schwenken der Gläser Schwimmbewegungen machen. Tiere, die sich nicht mehr von der Oberfläche lösen, gelten ebenfalls als geschädigt. Die prozentuale Schädigung der Tiere wird im Verhältnis zur Referenzprobe, die mit A. bidest. angesetzt wird, berechnet.

Zur Bestimmung der Hemmkonzentrationen mit Reinsubstanzen werden die jeweiligen Lösungen der Substanzen in unterschiedlichen Verdünnungsstufen als Testlösung verwendet. Die Verdünnung, die eine Hemmung unter 20% hervorruft, wird als Hemmkonzentration der jeweiligen Substanz ermittelt.

3.6.5 Tierzellen- Wachstumshemmtest (CHO- Test)

Zur Untersuchung der toxischen Wirkung wässriger Bodeneluate auf Säugetierzellen wird ein Wachstumshemmtest mit CHO-Zellen (chinese hamster ovary) durchgeführt. Die Zellen wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis PD Kretzmer, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, zur Verfügung gestellt. Bezüglich Stammhaltung und Anzucht der Zellen siehe Anhang 7.1.3.4.

Der Test wird in einer 12-Lochplatte mit je 5 mL Fassungsvermögen durchgeführt. Die Zellkultur, die sich in der logarithmischen Wachstumsphase befindet, wird vor Versuchsbeginn mit Medium auf $1,5 \cdot 10^5$ Zellen/ mL verdünnt.

Für den Test werden die unter 3.5.3.4 beschriebenen Eluate über 0,22µm Filter (FP30/0,2CD-5, Fa. Schleicher und Schuell) sterilfiltriert. In die Kammer wurden 500 µl der Testlösung gegeben und mit 4 mL der Zellkulturlösung aufgefüllt. Die Nullprobe wird mit sterilem A. bidest. angesetzt.

Die Zellkulturlösung wird 3 Tage bei 37°C inkubiert. Danach wird die Kulturlösung einer Vertiefung mit einer 5 mL Eppendorfpipette mehrmals aufgenommen, um die an den Gefäßwänden haftenden Zellen abzulösen. Danach werden die Zellen unter dem Mikroskop (BH 20, Fa. Olympus) mithilfe einer Thoma- Zählkammer bei 200-facher Vergrößerung ausgezählt.

Hierfür werden 1:1 Verdünnungen mit Trypanblaulösung hergestellt. Hierdurch werden nur die toten Zellen angefärbt, da der Farbstoff durch die intakte Zellwand der lebenden Zellen nicht eindringen kann. Die Proben werden in zweifach-Bestimmung gemessen. Aus dem Verhältnis lebender zu Gesamtzellen wird die Vitalität abgeleitet:

$$\text{Vitalität} = \frac{n_{\text{lebend}}}{n_{\text{lebend}} + n_{\text{tod}}} \quad [\text{Glg. 4.5}]$$

Die Hemmung wird im Verhältnis zur Vitalität der Referenzprobe bestimmt.

Zur Bestimmung der Hemmkonzentrationen mit Reinsubstanzen werden die jeweiligen Lösungen der Substanzen in unterschiedlichen Verdünnungsstufen als Testlösung verwendet. Die Verdünnung, die eine Hemmung unter 20% hervorruft, wird als Hemmkonzentration der jeweiligen Substanz ermittelt.

4 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Abbauprobungen in Böden mittels Ozon dargestellt. Bei der Versuchsplanung steht dabei zunächst die bereits in der Aufgabenstellung erwähnte Durchführbarkeit des Verfahrens mit dem Ziel der technischen Anwendung im Vordergrund. Reaktorart und Auslegung der Betriebsparameter, insbesondere der für die Versuche benutzten Technikumsanlage, orientieren sich, gewissermaßen im scale-down Verfahren, an der unter 2.2.4 vorgestellten Pilotanlage. Hieraus sollen Parameter für den Betrieb der Großanlage abgeleitet werden können. Aus diesem Grund wird zunächst eine reaktortechnische Charakterisierung der für die Versuche verwendeten Gerätesysteme vorgenommen.

4.1 Charakterisierung der Reaktoren

4.1.1 Bestimmung der Mischungsgüte

4.1.1.1 Ähnlichkeit des Mischungsvorgangs

Zur Beurteilung der Schadstoffabbauleistung der Reaktoren muss zunächst die Qualität des Mischvorganges beurteilt werden. Für das eintretende Gas muss gewährleistet sein, dass keine Totzonen oder Kurzschlussströmungen im Reaktor auftreten, die dazu führen würden, dass nicht der gesamte Boden in den Abbauprozess einbezogen wäre. Für den Boden muss eine homogene Vermischung im Reaktor stattfinden, da eine inhomogene Schadstoffverteilung eine schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nach sich zieht und eine Beurteilung des Schadstoffabbaus erschweren würde.

Ein erstes Kriterium zur Auslegung der Mischergeschwindigkeit ist mithilfe der Froude-Zahl möglich. Diese dimensionslose Kennzahl setzt zwei Beschleunigungen miteinander in Beziehung: Die Zentrifugalbeschleunigung, die das Mischgut durch das Mischwerkzeug erfährt, sowie die Erdbeschleunigung, die aus der Erdanziehung resultiert. Für Mischerreaktoren ist die Kennzahl definiert als:

$$Fr = \frac{D \cdot \omega^2}{g} \quad [\text{Gl. 5.1}]$$

mit $\omega =$ Umdrehungszahl [s^{-1}]

$D =$ Durchmesser des Reaktors [m]

$g =$ Erdbeschleunigung [m s^{-2}]

Im Falle eines Pflugscharmischers heben sich beide Beschleunigungen bei einer Froude-Zahl von 0,05 auf. Das Mischgut bricht bei dieser Mischgeschwindigkeit nicht mehr absatzweise nach

der Aufwärtsbewegung des Mischers ab (Kaskadenbewegung), sondern beschreibt in Folge der Aufhebung der Erdanziehungskraft eine Kreisbahn (Kataraktbewegung) [105]. Dadurch kommt es zu einer homogenen Verteilung des Mischungsguts im Reaktor. Darüber hinaus ist mit der Froude-Zahl eine Maßstabsübertragung zwischen den Reaktorsystemen möglich. Die geplante Mischergeschwindigkeit für die Pilotanlage beträgt 100 rpm. Die mithilfe der Reaktorabmessungen zu berechnende Froude-Zahl sowie die daraus abzuleitende Mischergeschwindigkeit für die Technikumsanlage sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Froude-Zahl in Abhängigkeit der Mischergeschwindigkeit für Pilot- und Technikumsanlage.

	Pilotanlage	Technikumsanlage
Mischergeschwindigkeit [s^{-1}]	1,67	3,23
Durchmesser [m]	0,96	0,254
Froude-Zahl	0,27	0,27

Die kritische Froude-Zahl von 0,05 ist bei den Reaktorsystemen mit Mischergeschwindigkeiten von 100 rpm bzw. 194 rpm überschritten. Es kann somit von einer homogenen Verteilung des Mischguts ausgegangen werden.

4.1.1.2 Bestimmung der Gasverweilzeitverteilung

Durch die Bestimmung der Gasverweilzeitverteilung ist eine Charakterisierung des Reaktors möglich. Durch Vergleich des realen Systems mit idealen Reaktorsystemen lässt sich das Mischungsverhalten des Reaktors beurteilen. Dies geschieht über die Bestimmung der Gasverweilzeitverteilung $E(t)$ [106]. Die Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Teil der zum Zeitpunkt $t=0$ in den Reaktor gelangten Menge diesen nach der Zeit t_E am Ausgang verlässt. Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wird eine Sprungfunktion in den Reaktoreingang eingegeben und die Antwortfunktion am Reaktorausgang gemessen. Die hierdurch gemessene Antwortfunktion wird F-Kurve oder Verweilzeit-Summenkurve genannt. Der Zusammenhang zur Verweilzeitverteilung ist durch die Beziehung

$$E(t) = \frac{dF}{dt} \quad [\text{Glg. 5.2}]$$

gegeben. Abbildung 4.1 zeigt die normierte Verweilzeit-Summenfunktion bei der Verwendung von Ozon als Eingangssignal. Eine Grundvoraussetzung für eine korrekte Messung des Antwort-

signals ist die Inertheit des verwendeten Gases. Dass diese für das Ozon im vorliegenden Fall praktisch gegeben ist, wird in Kapitel 4.2 erläutert. Der gemessene Verlauf gleicht in weiten Teilen dem Verlauf eines idealen Rührkesselreaktors.

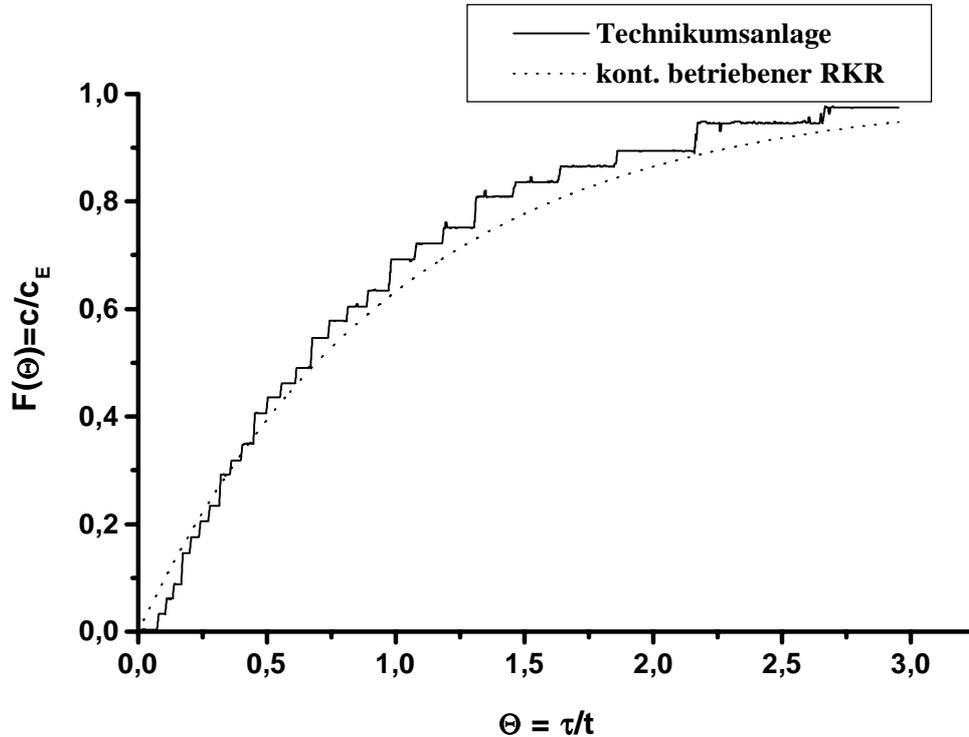


Abbildung 4.1: Normierte Verweilzeit-Summenfunktion $F(\Theta)$ bei Verwendung einer Sprungfunktion mit Ozon als Spurstoff im unbefüllten Reaktor. Ozonkonzentration: $c_0=0 \text{ g/m}^3$, $c_E=28 \text{ g/m}^3$, Volumenstrom: $\dot{V} = 100 \text{ L/h}$, Rührergeschwindigkeit: 200 rpm . Der treppenförmige Verlauf der Ozonkonzentration kommt durch die Beschränkung des Ozonmessgerätes, Ozonkonzentrationen nur in ganzen Zahlen ausgegeben zu können, zu Stande. Zum Vergleich ist die Verweilzeitsummenfunktion eines idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors (RKR) dargestellt.

Die Bestimmung der Verweilzeit \bar{t} erfolgt mithilfe der Momentenmethode durch die Beziehung:

$$\bar{t} \approx \sum_i (1 - F_i) \Delta t_i \quad [\text{Glg. 5.3}]$$

Für die Streuung σ^2 um den Mittelwert gilt:

$$\sigma^2 \approx 2 \sum_i (1 - F_i) \left(t - \frac{\bar{t}}{2} \right) \Delta t_i \quad [\text{Glg. 5.4}]$$

Die Charakterisierung des Mischungsverhaltens erfolgt durch Vergleich mit Reaktormodellen. Eine vollständige Vermischung findet im idealen Rührkessel statt. Das Konzentrations- Zeitverhalten lässt sich mithilfe der Stoffbilanz herleiten. Für die Verweilzeitverteilung gilt danach:

$$E(\Theta) = e^{-\frac{t}{\tau}} = e^{-\Theta} \quad [\text{Glg. 5.5}]$$

Um verschiedene Reaktoren mit unterschiedlichen Abmessungen vergleichen können, wird die Verweilzeitfunktion auf die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ bezogen. Zu diesem Zweck wird die dimensionslose Zeit Θ eingeführt.

Die Anpassung an das reale System erfolgt mithilfe des Zellenmodells. Durch die gedachte Aufteilung des Gesamtvolumens eines Reaktors in N gleiche, vollständig durchmischte Zellen nähert sich das Verhalten für große Zellzahlen dem eines idealen Strömungsrohres, d.h. einem System an, bei dem keine Rückvermischung von Fluidelementen mehr stattfindet. Für die Verweilzeitverteilung gilt

$$E(\Theta) = \frac{N(N \cdot \Theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\Theta} \quad [\text{Glg. 5.6}]$$

Für $N=1$ geht die Verweilzeitverteilung nach dem Zellenmodell folgerichtig in das Verweilzeitverhalten eines idealen Rührkessels über. Der Modellparameter ist die Zellzahl N , die mithilfe der Beziehung

$$N = \frac{\tau^2}{\sigma^2} \quad [\text{Glg. 5.7}]$$

ermittelt wird.

Die ermittelten Größen sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Ermittlung des Verweilzeitverhaltens der Laboranlage und der Feststoffsäule ist im Anhang unter 7.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Mithilfe der Momentenmethode aus der F-Verteilung bestimmte Verweilzeit, Standardabweichung sowie mittels des Zellenmodells bestimmte Zellzahl für die Technikumsanlage.

Reaktorsystem	Feststoffsäule	Laboranlage	Technikumsanlage
mittlere Verweilzeit τ [s]	50	131	781
Standardabweichung σ^2 [s ²]	87,5	4090	318508
Zellzahl N	28,6	4,2	1,9

Mit einer Zellzahl von 1,9 gleicht das Gasmischungsverhalten der verwendeten Technikumsanlage in guter Übereinstimmung dem eines idealen Rührkessels. Die Laboranlage weicht von diesem Verhalten ab. Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Reaktorabmessungen so klein sind, dass das Reaktorvolumen sehr schnell durchlaufen wird. Eine niedrigere Einstellung des Volumenstroms von 24 L/h ist aufgrund der für die gasanalytischen Messungen nötigen Volumenströme nicht möglich.

Die Feststoffsäule gleicht in ihrem Gasverweilzeitverhalten hingegen eher dem Verhalten eines Strömungsrohres. Allerdings ist das System mit einer Zellzahl von 28,6 nicht völlig rückvermischungsfrei. Eine Fehlerquelle, die bei dieser Messung das Messergebnis beeinträchtigt, ist die Trägheit des Ozonmessgerätes. Da das Gerät 10-15s benötigt, um die Konzentrationsänderung zu erfassen, ist die gemessene Verweilzeitsummenfunktion breiter als dies tatsächlich der Fall ist.

4.1.1.3 Bestimmung der statistischen Schwankungen bei der Probenahme

Die Mischungsgüte des Feststoffanteils im Reaktor kann über die statistischen Schwankungen bei der Probenahme ermittelt werden. Grundsätzlich reicht hierzu die Bestimmung der Standardabweichung einer Mehrfachprobe. Aus diesem Grund wurde bei der Probenahme der nachfolgenden Versuche immer eine Dreifach-Probe genommen. Hiermit war eine Minimalstatistik mit einem vertretbaren Aufwand möglich. Die Schwankungen bei der Probenahme lagen bei Verwendung von trockenem, künstlich kontaminiertem Boden meist unterhalb von 15%. Auf Verläufe, die stark von diesem Wert abweichen, wird bei der Darstellung des jeweiligen Versuches eingegangen. Die Standardabweichungen sind in den Graphiken als Fehlerbalken dargestellt.

Exemplarisch soll hier nur der Mischvorgang für die Technikumsanlage näher betrachtet werden, da hier aufgrund der Größe der Anlage am ehesten mit einer unvollständigen Vermischung gerechnet werden kann. Zur Ermittlung der Streuung der Messwerte wurden 5 kg des luftgetrockneten Braunschweiger Bodens mit einer Phenanthrenlösung in Dichlormethan beträufelt, so dass die Endkonzentration im Boden 200 mg/kg TM betrug. Nachdem das Lösemittel im Abzug verdampft war, wurde der Boden in den Technikumsreaktor gefüllt und gemischt. Abbildung 4.2 zeigt die graphische Darstellung des Phenanthrengehalts in Abhängigkeit von der Mischungszeit. Liegt der Variationskoeffizient nach 1 min noch bei 40%, so fällt dieser nach 15 min auf 10% ab und bleibt im weiteren Verlauf nahezu konstant. Die Abweichung vom theoretischen Phenanthrengehalt beträgt nach 1 min 29%, nach 15 min 6,5%, nach 255 min nur noch 0,3%.

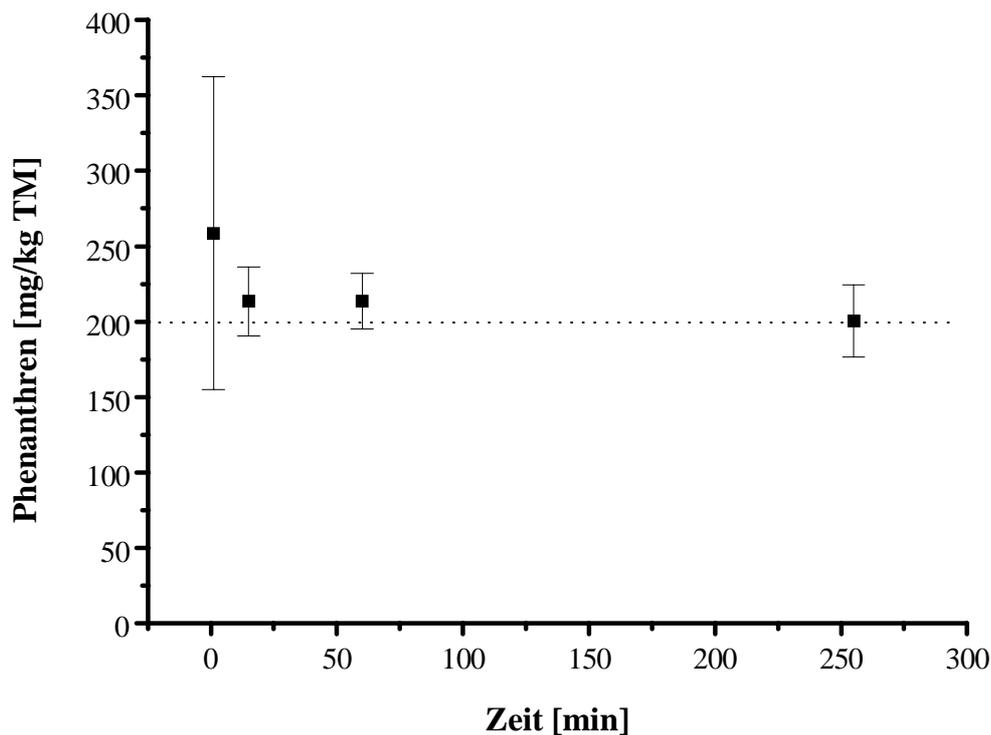


Abbildung 4.2: Phenanthrengelalte in Abhängigkeit von der Mischungszeit in der Technikumsanlage. Der theoretische Phenanthrengelalt beträgt 200 mg/kg TM. Mischergeschwindigkeit: 200 rpm. Fehlerbalken: Standardabweichung aus Fünffach-Bestimmung.

Die Entscheidung, ab welcher Mindestmischungszeit eine Probe bei einer inhomogenen Schadstoffverteilung genommen werden kann, kann mithilfe statistischer Prüfverfahren getroffen werden. Hierbei wird für ein bestimmtes Wahrscheinlichkeitsniveau entschieden, ob sich die Varianzen bzw. Mittelwerte zweier Messreihen gleichen oder nicht. Ersteres geschieht durch die F-Verteilung, letzteres mittels der Student'schen t-Verteilung [107].

Zunächst wird die Prüfgröße PG_F für die F-Verteilung aus dem Verhältnis der beiden Varianzen gebildet:

$$PG_F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \quad [\text{Glg. 5.8}]$$

mit σ_1^2 als größerer Varianz der beiden Messreihen

Anschließend wird die Prüfgröße mit dem Tabellenwert für die F-Verteilung für je vier Freiheitsgrade für die jeweiligen Messreihen verglichen [108]:

$$F_{\text{Tabelle}} (95\%) = 6,4$$

$$F_{\text{Tabelle}} (99\%) = 16,0$$

Die Prüfgröße der t-Verteilung berechnet sich mithilfe der Mittelwerte $\bar{x}_{1,2}$ und der Anzahl der Messwerte $n_{1,2}$ beider Datenreihen nach

$$PG_t = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad [\text{Glg. 5.9}]$$

$$\text{mit } s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot \sigma_1^2 + (n_2 - 1) \cdot \sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad [\text{Glg. 5.10}]$$

Auch hier werden die Prüfgrößen mit den Tabellenwerten der t-Verteilung verglichen [107]:

$$t_{\text{Tabelle}} (95\%) = 2,31$$

$$t_{\text{Tabelle}} (99\%) = 3,36$$

Tabelle 4.3 zeigt die Prüfgrößen für die F-Verteilung und die t-Verteilung

Tabelle 4.3: Prüfgrößen der F-Verteilung und der t-Verteilung für unterschiedliche Mischungszeiten

		PG _F →			
		1	15	60	255
PG _t ↓	1		20,5	31,5	18,8
	15	-		1,5	1,1
	60	-	0,02		1,7
	255	-	0,88	0,98	

Beim Vergleich der Messreihe mit 1 min Mischungszeit mit den anderen Messreihen zeigt sich eine Überschreitung der Prüfgröße bereits auf dem 99%- Wahrscheinlichkeitsniveau, d.h. es liegt ein signifikanter Unterschied vor, die Varianzen der Messreihen stimmen nicht überein. Da die Vergleichbarkeit der Messreihen somit nicht gegeben ist, entfällt der Vergleich der Mittelwerte mithilfe der t- Verteilung. Hingegen unterschreiten die Prüfgrößen bei den anderen Messreihen den Tabellenwert des 95%- Niveaus, es liegt also ein zufälliger Unterschied vor, die Varianzen der Messreihen sind gleich.

Für diese Messreihen können daher auch die Prüfgrößen der t-Verteilung bestimmt werden. Diese sind ebenfalls kleiner als die Tabellenwerte des 95%- Niveaus, es liegt also auch hier ein zufälliger Unterschied vor, die Mittelwerte sind als gleich anzusehen.

Somit reicht also eine Mischungsdauer von 15 min aus, bevor eine Probe genommen werden kann. Bei kürzeren Zeiten sind die statistischen Schwankungen zu groß, um mit ausreichender

statistischer Sicherheit eine repräsentative Probenahme zu gewährleisten. Dagegen bietet eine längere Mischungsdauer keine weitere Qualitätssteigerung der Probenahme, so dass bei den folgenden Versuchen mit einer Vorlaufmischungszeit von 15 min vor Versuchsbeginn gearbeitet werden kann.

4.2 Bestimmung des thermischen Ozonzerfalls

Ozon ist eine thermodynamisch instabile Verbindung und zerfällt in Abhängigkeit der jeweiligen Temperatur nach einiger Zeit wieder zu Sauerstoff. Der Zerfall wird durch Stickoxide, Chloroxide, Metalle und Metalloxide katalysiert [19]. Somit hängt die jeweilige Zerfallsgeschwindigkeit neben der Temperatur auch von der Reinheit des Ausgangsgases und der Oberfläche des Behältnisses ab, in dem sich das Ozon befindet.

Die Bestimmung dieses thermischen Zerfalls ist wichtig, um quantifizieren zu können, wie viel Ozon dem Abbauprozess ohne Kontakt mit dem Boden, allein durch den Zerfall an den Reaktorwänden bzw. den in der Luft enthaltenen Verunreinigungen entzogen wird.

Zu diesem Zweck wird der zeitliche Verlauf des Ozonzerfalls in der Technikumsanlage bestimmt, indem im absatzweisen Betrieb der Reaktor mit Ozon gefüllt und verschlossen wird und nach variierenden Zeitabständen das Ozon mit Pressluft wieder aus dem Reaktor gespült wird. Dabei wird die Ozonkonzentration kontinuierlich gemessen. Die Bestimmung der Ozonmenge erfolgt durch Integration des Messsignals. Die Bestimmung der Zerfallskinetik erfolgt über die Integralmethode. Das entsprechende Zeitgesetz muss bei halblogarithmischer Auftragung der Konzentration gegen die Zeit eine Gerade ergeben. Abbildung 4.3 zeigt diese graphische Darstellung von $\ln c/c_0$ gegen die Zeit t .

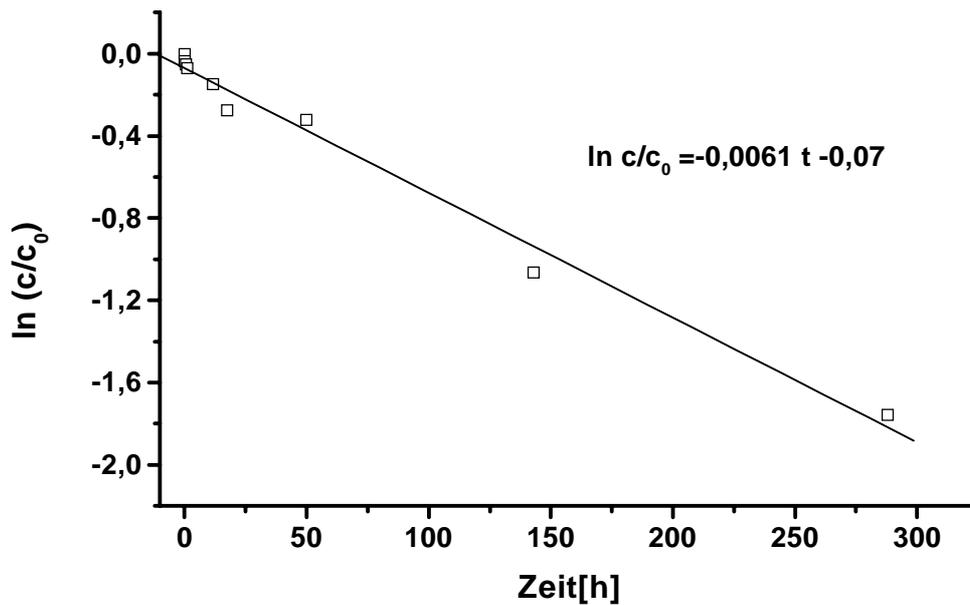


Abbildung 4.3: Auftragung von $\ln c/c_0$ gegen die Zeit t zur Bestimmung des Ozonzerfalls in der Technikumsanlage. Die Ozoneingangskonzentration betrug $c_0 = 27 \text{ g/m}^3$, das Ozon wurde aus Luft erzeugt.

Die lineare Regression liefert eine Gerade mit dem Regressionskoeffizienten $r^2 = 0,987$. Der lineare Zusammenhang kann mithilfe statistischer Prüfverfahren bestätigt werden. Die Überprüfung auf Linearität erfolgt mit einem nach Mandel modifizierten F-Test. Hierzu wird neben der linearen noch eine quadratische Funktion angepasst. Zunächst wird die Differenz DS^2 der Reststandardabweichungen $\sigma_{y,\text{lin}}$ und $\sigma_{y,\text{quad}}$ beider Funktionen gebildet:

$$DS^2 = (n - 2) \cdot \sigma_{y,\text{lin}}^2 - (n - 3) \cdot \sigma_{y,\text{quad}}^2 \quad [\text{Glg. 5.10}]$$

mit $n =$ Anzahl der Messdaten

Anschließend wird die Prüfgröße PG analog zu Gleichung 5.8 berechnet. Der Vergleich mit dem F-Tabellenwert erfolgt auf einem einseitigen Signifikanzniveau von 95 % für die Freiheitsgrade $f_1=1$ und $f_2=7$. Die Werte sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Da die Prüfgröße kleiner als der F-Tabellenwert ist, ist ein linearer Zusammenhang der Messwerte gegeben. Die Zuordnung eines Zerfallsgesetzes erster Ordnung ist damit gerechtfertigt.

Tabelle 4.4: Statistische Verfahrenskenngrößen für die Bestimmung des kinetischen Zerfallsgesetzes.

Statistische Größe	linear	quadratisch
Steigung	$m = -0,0061 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$m_1 = -0,0078 \pm 9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1};$ $m_2 = 6 \cdot 10^{-6} \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-2}$
Achsenabschnitt	$b = -0,07 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$b = -0,047 \pm 0,03$
Regressionskoeffizient	0,987	0,992
Reststandardabweichung	0,0738	0,0606

DS ²		0,016
Prüfgröße		2,95
F _{Tabelle} ($\bar{P} = 95\%$)		5,59

Die Steigung der linearen Regression entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k . Aus ihr berechnet sich die Halbwertszeit zu $t_{1/2} = 114,2 \pm 0,2 \text{ h}$. Verglichen mit Literaturdaten, in denen die Halbwertszeit des Ozons zwischen 20 und 100 h angegeben wird, ist dieser Wert recht hoch [19]. Zwar wird das Ozon aus Luft hergestellt, andererseits erfolgt die Messung in einem Edelstahlbehälter, einem Material also, das sich gegenüber Ozon nahezu inert verhält. Daraus lässt sich die lange Halbwertszeit erklären.

Der Vergleich mit der Verweilzeitmessung zeigt, dass die Halbwertszeit das 525-fache der Verweilzeit beträgt. Der Zerfall des Ozons im Reaktorsystem ist unter den Betriebsparametern also vernachlässigbar klein. Ozonverluste durch katalytischen Zerfall treten praktisch nicht auf.

4.3 Bestimmung des Schadstoffaustrags

Zum Abschluss der Reaktorcharakterisierung wurde der Anteil Schadstoff ermittelt, der durch Reduktionsprozesse, die nicht auf die Ozonisierung zurückzuführen sind, auftritt. Hierfür kommen Adsorptionsprozesse an den Reaktorwänden und dem Mischer sowie Stripverluste durch den Begasungsaustrag in Frage. Zur Ermittlung dieses Anteils wird der mit 200 mg/kg TM kontaminierte Boden aus Kapitel 4.1.1.3 verwendet. Bereits dort wurde festgestellt, dass eine Reduktion der Schadstoffmenge durch Wandeffekte nicht messbar ist. Nach 255 min Mischungszeit betrug die Abweichung von der ursprünglichen Ausgangskonzentration lediglich 0,3%. Im folgenden geschilderten Versuch wurde der Boden aus diesem Versuch mit Pressluft begast. Abbildung 4.4 zeigt den zeitlichen Verlauf des Phenanthrenaustrags während einer Begasungsdauer von 316 min.

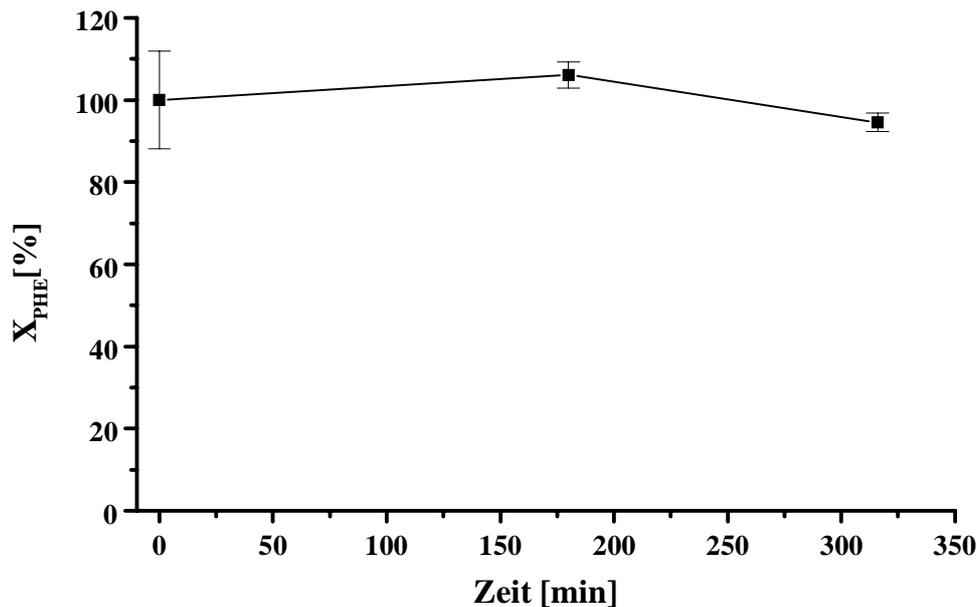


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrengehalts durch Begasung mit Pressluft bezogen auf den Ausgangsgehalt. Ausgangskonzentration $c_0 = 200$ mg/kg TM. Mischergeschwindigkeit 200 rpm. Volumenstrom 100 l/h. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen der dreifach bestimmten Analysenwerte.

Der Phenanthrengehalt ist nach dieser Zeit auf 96% des Ausgangswertes abgefallen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass der Wert im Bereich der Schwankungen des Anfangsgehalts, die 11% betragen, liegt. Innerhalb dieses Schwankungsbereiches liegt auch der zweite Messwert nach 180 min, der mit 106% geringfügig höher als der Ausgangswert liegt. Daher kann eine eindeutige, auf die Luftbegasung zurückzuführende, Abnahme der Schadstoffkonzentration nicht nachgewiesen werden. Ein ähnliches Ergebnis wurde von Stehr im Rahmen seiner Diplomarbeit bei Austragsversuchen mit der Feststoffsäule ermittelt [99]. Nach 8 h Begasung des Lössbodens aus Banteln konnte bei einem Kontaminationsgehalt von 1 g/kg TM kein Austrag festgestellt werden. Lediglich nach 15-stündiger Begasung bei einer Schadstoffkonzentration von 100 mg/kg TM wurde eine Abnahme von $(14 \pm 7)\%$ festgestellt. Da Phenanthren mit $4 \cdot 10^{-3}$ Pa (bei 20°C) einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzt, ist dieser Befund durchaus sinnvoll.

Damit ist die Ausgangsbasis für die Abbauprobungen bestimmt: Im verwendeten Reaktorsystem findet eine ausreichende Durchmischung des schadstoffbelasteten Bodens statt. Mit einem Verlust an Ozon durch katalytischen Zerfall ist nicht zu rechnen, ebenso wenig mit einem Stripverlust des Schadstoffs durch die Begasung.

4.4 Abbauversuche mit künstlich kontaminierten Böden

4.4.1 Nachweis des Phenanthrenabbaus in Böden durch Ozon

Die Versuche mit künstlich kontaminierten Böden sollen genaue Einblicke in den Schadstoffabbauprozess geben. Die verwendeten Modellsysteme bestehen aus einem genau charakterisierten Boden und einem beispielhaften Vertreter aus der Stoffgruppe der PAK, dem Phenanthren. Durch Versuche an solchen einfachen Modellsystemen soll zunächst die grundsätzliche Abbaubarkeit des Schadstoffes, der zeitliche Verlauf des Schadstoffabbaus und der Abbauweg anhand der ermittelten analytischen Messgrößen beschrieben werden.

Als erstes Beispiel soll zunächst ein Versuch mit dem Braunschweiger Boden geschildert werden. Die Kontamination erfolgte wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben durch Zugabe einer Phenanthrenlösung in Dichlormethan, so dass die Schadstoffkonzentration des Bodens 1 g/kg TM betrug. Nach einer Vormischzeit von 15 min, in der lediglich gemischt wurde und keine Begasung erfolgte, wurde die Anfangsprobe genommen. Danach wurde 15 min mit Ozon begast. Abbildung 4.5 zeigt den Phenanthrengehalt sowie den gelösten Kohlenstoffgehalt und den chemischen Sauerstoffbedarf im wässrigen Extrakt zu Beginn und am Ende der Ozonisierung.

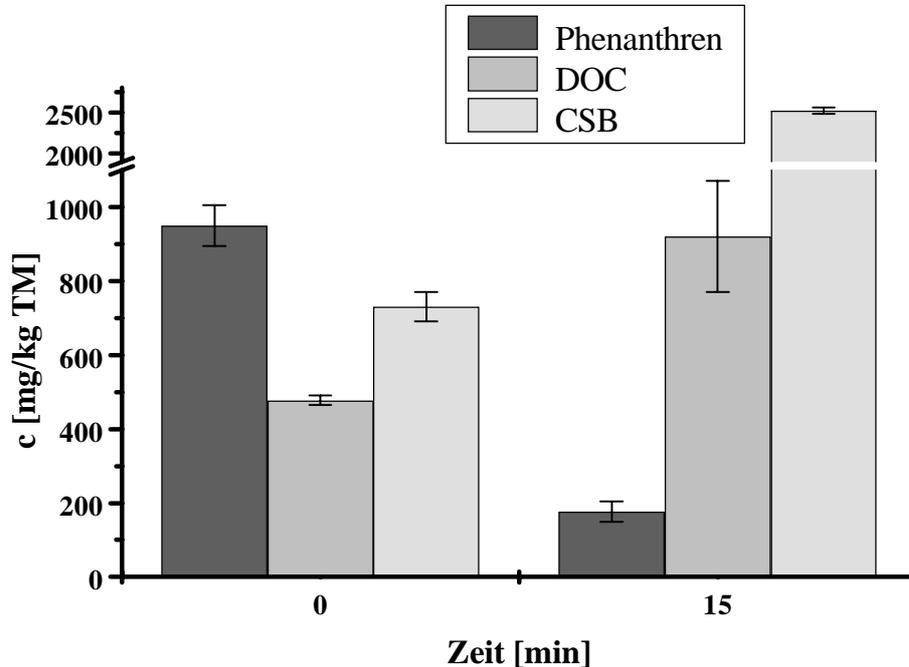


Abbildung 4.5: Phenanthrengehalt, CSB und DOC zu Beginn und nach 15 min Begasung des künstlich kontaminierten Braunschweiger Bodens mit Ozon in der Laboranlage. Phenanthrenauskgangskonzentration: 1 g/kg TM, Volumenstrom: 24 L/h; Mischergeschwindigkeit: 180 rpm; Ozoneingangskonzentration: $(85 \pm 3) \text{ g/m}^3$. Das Ozon wurde aus Sauerstoff erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

Innerhalb der Versuchsdauer werden 87% des ursprünglich vorhandenen Phenanthrens abgebaut. Im gleichen Zeitraum steigt der DOC um das Doppelte, der CSB um das 3,5-fache. Damit steigt das CSB/DOC-Verhältnis von anfänglich 1,5 auf 2,7 nach Beendigung der Reaktion.

Der Anstieg des CSB/DOC-Verhältnisses ist ungewöhnlich, eigentlich wäre eine Abnahme aufgrund des zunehmenden Oxidationsgrades der Verbindungen zu erwarten gewesen. Allerdings erfolgten die Messungen nicht mit dem Boden direkt, sondern mit den wässrigen Extrakten. Die Beobachtung kann dann durch einen Anstieg des Gehalts wasserlöslicher Verbindungen, die durch den Ozonangriff entstehen, erklärt werden. Der Zunahme des Oxidationsgrades ist eine Zunahme des CSB durch Verbindungen, die vorher aufgrund der mangelnden Wasserlöslichkeit gar nicht erfasst wurden, überlagert. Daher können DOC und CSB einen unabhängigen Verlauf voneinander nehmen.

Interessant ist aber nicht nur die summenparametrische Erfassung der Abbauprodukte, sondern auch die analytische Bestimmung der Einzelsubstanzen, da hierdurch eine genauere Einordnung des Abbauprozesses möglich wird. Beispielsweise sollte der Anstieg des DOC und des CSB durch die Bestimmung der Einzelsubstanzen erklärt werden können.

Die analytische Bestimmung der Intermediate wurde zunächst mit gaschromatographischen Methoden untersucht. Abbildung 4.6 zeigt ein exemplarisches Gaschromatogramm aus einem Abbauersuch mit Quarzsand. Die entsprechende Messung wurde von RYLL im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt [100].

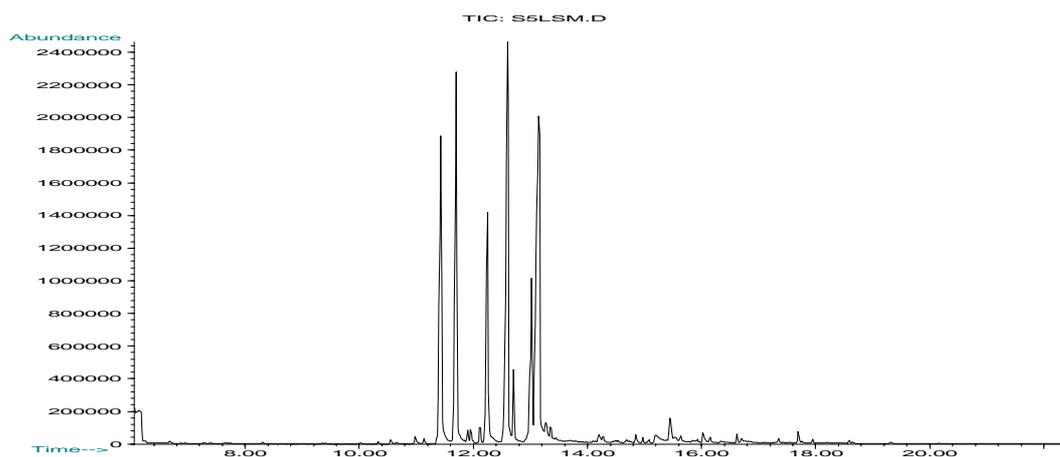


Abbildung 4.6: Gaschromatogramm eines DCM-Extrakts aus einem Abbauersuch von mit Phenanthren kontaminiertem Boden in der Laboranlage nach [100].

Die Hauptkomponenten des Abbauprozesses werden zwischen 11.00 und 14.00 min gemessen. Die entsprechende Ausschnittvergrößerung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Danach können sieben Hauptabbauprodukte detektiert werden.

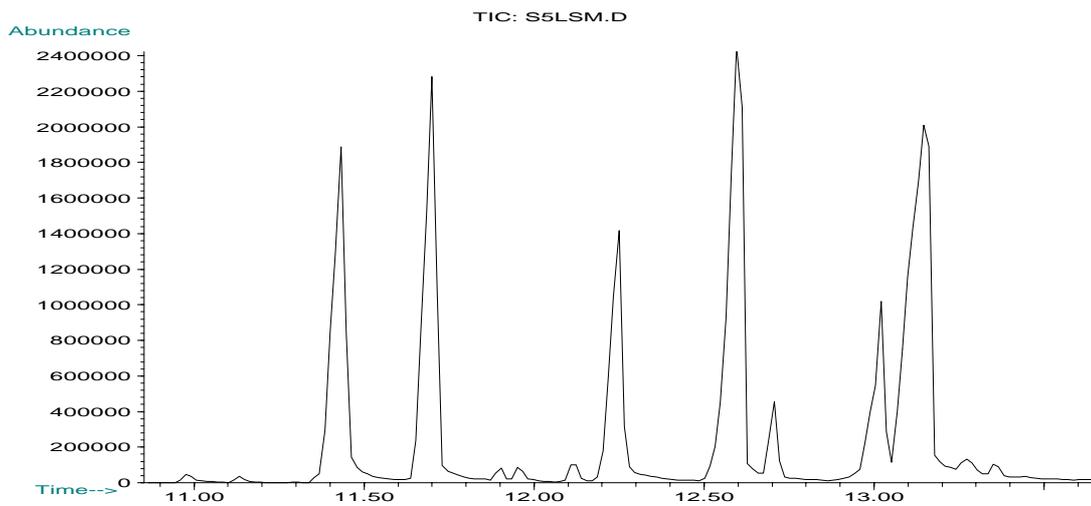
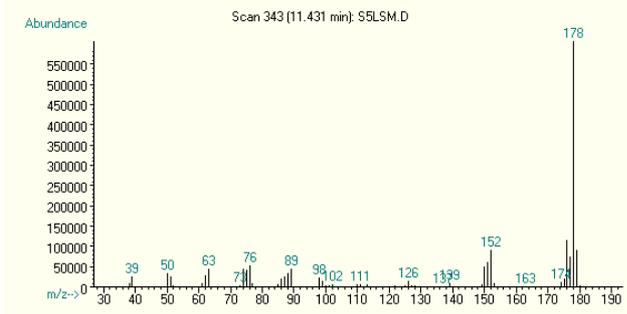
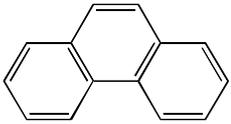
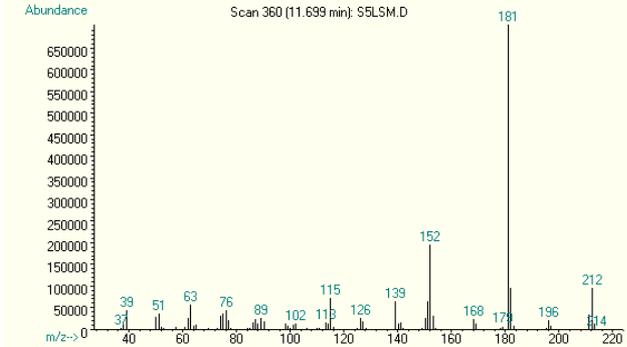
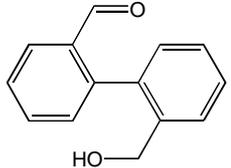
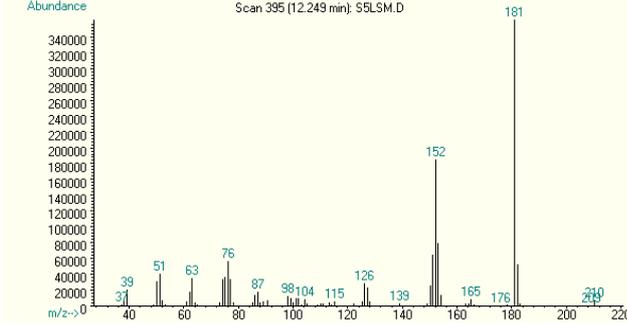
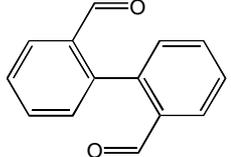


Abbildung 4.7: Ausschnittsvergrößerung des Gaschromatogramms aus Abbildung 4.6 nach [100].

Eine Zuordnung der einzelnen Peaks kann teilweise durch Zuordnung des jeweiligen Massenspektrums mithilfe der Spektrenbibliothek des Gerätes erfolgen, teilweise durch Zuordnung anhand von Zerfallsmustern. Folgende Peaks können damit bestimmt werden:

Tabelle 4.5: Massenspektren des Gaschromatogramms für die identifizierten Verbindungen

<p>Retentionszeit 11,45:</p> 	<p>Phenanthren</p>  <p>Identifizierung durch Vergleich mit Literaturspektrum. Übereinstimmung: 98%</p>
<p>Retentionszeit 11,70:</p> 	<p>1-(hydroxy)-methyl-1'-carboxy-biphenyl</p>  <p>Identifizierung durch Molekülfragmente:</p> <p>Masse 212: C₁₄H₁₂O₂ (Molekülpeak) Masse 196: C₁₄H₁₂O (Abspaltung O) Masse 181: C₁₃H₁₀O (Abspaltung CH₂O) Masse 152: C₁₂H₁₀ (Biphenyl) Masse 76: C₆H₆ (Benzol)</p>
<p>Retentionszeit 12,25:</p> 	<p>Diphenylaldehyd</p>  <p>Identifizierung durch Vergleich mit Literaturspektrum. Übereinstimmung: 96%</p>

Die Zuordnungen der anderen Verbindungen liefern keine sinnvollen Ergebnisse. Eine Identifizierung der Verbindungen wird darüber hinaus durch das apolare Säulenmaterial erschwert. Die Elution der Substanzen lässt sich dadurch nicht aufgrund ihrer chemischen Struktur vorher-sagen, da einerseits Verbindungen, die polare Gruppen tragen, aufgrund geringer Wechselwir-

kungen mit dem Säulenmaterial niedrige Retentionszeiten besitzen sollten, andererseits gerade diese Substanzen einen hohen Schmelzpunkt besitzen, wodurch die Retentionszeit ansteigt. Damit ist kein Anhaltspunkt für eine Strukturvorhersage bei der Deutung der Chromatogramme gegeben. Zudem ist die Analyse von Carbonsäuren, deren Auftreten beim Phenanthrenabbau zu vermuten ist, ohne weitere Derivatisierung nicht möglich. Ein quantitativer Nachweis wird dadurch erschwert. Daher wurde die weitere Analytik mit flüssigkeitschromatographischen Verfahren weitergeführt.

Die Versuche mit Lösemitteln unterschiedlicher Polarität zeigten, dass es nicht möglich war, die gesamte Breite der Abbauprodukte nur mithilfe eines einzigen Extraktionsmittels zu erfassen. Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 zeigen exemplarische HPLC-Chromatogramme aus Abbaueversuchen: Zum einen mit Dichlormethan, zum anderen mit A. bidest. als Extraktionsmittel.

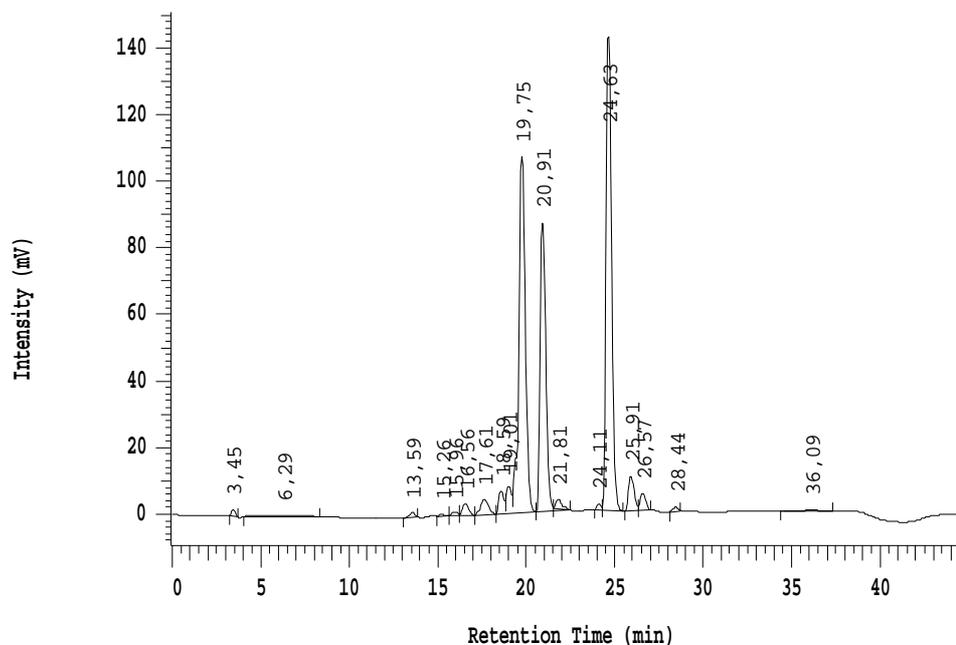


Abbildung 4.8: HPLC-Diagramm eines DCM-Extrakts aus einem Abbaueversuch von mit Phenanthren kontaminiertem Boden in der Laboranlage.

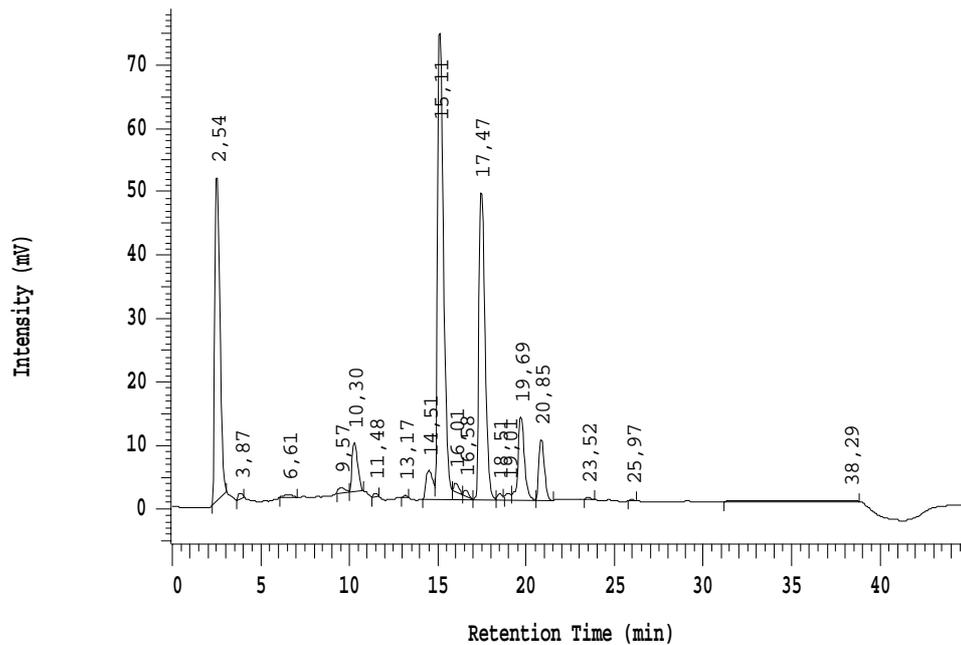


Abbildung 4.9: HPLC-Diagramm eines wässrigen Extraktes aus einem Abbauversuch von mit Phenanthren kontaminiertem Boden in der Laboranlage.

Da zur Auftrennung der Substanzen eine apolare Trennsäule verwendet wurde, eluieren zunächst die polaren Verbindungen, anschließend die unpolaren. Erwartungsgemäß treten daher im DCM-Extrakt verstärkt unpolare Verbindungen auf, während die polaren mit Wasser extrahiert werden können.

Eine Identifizierung der Substanzen ist nun nur noch über Referenzsubstanzen möglich, da die Detektion mit einem UV-Detektor nur die Messung bei einer festen Wellenlänge gestattet. Dies gestaltete sich schwierig, da die nach den GC/MS-Messungen prognostizierten substituierten Biphenyle nur teilweise kommerziell erhältlich sind. Diphendialdehyd und Diphenaldehydsäure konnten nur durch direkte Ozonisierung von Phenanthren in Dichlormethan bzw. Methanol synthetisiert werden (Diphendialdehyd: s. Anhang 7.2; Diphenaldehydsäure: s. STEHR [96])

Die analysierten Verbindungen sind gemäß ihres Auftretens im Dichlormethan- bzw. wässrigen Extrakt in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: Liste der Hauptkomponenten des HPLC- Chromatogramms

Retentionszeit [min]	Verbindung	Nachweisbar im
10,30	Phthalsäure	H ₂ O- Extrakt
15,11	Diphensäure	H ₂ O- Extrakt
17,47	Diphenaldehydsäure	H ₂ O- Extrakt
19,69	Diphendialdehyd	H ₂ O- Extrakt/ DCM-Extrakt
20,91	n.b.	DCM-Extrakt
24,69	Phenanthren	DCM-Extrakt

Die Zusammenstellung der Peaks aus dem HPLC-Chromatogramm berücksichtigt nur jene Signale, deren Flächenanteil 2% überschreitet. Weitere Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung bei $R_t=20,91$ kann als einzige Verbindung der Hauptkomponenten nicht identifiziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das mit dem GC/MS bereits nachgewiesene 1-(hydroxy)-methyl-1'-carboxy-biphenyl. Da diese Substanz jedoch nicht als Referenzsubstanz zur Verfügung stand, musste auf ihre quantitative Analyse verzichtet werden. Eine Besonderheit bildet das Diphendialdehyd: Der quantitative Nachweis dieser Verbindung zeigte, dass diese Verbindung im DCM- und wässrigen Extrakt in der gleichen Konzentration vorliegt. Da die Phenanthrenkonzentrationen mit GC/MS nachgewiesen werden, kann daher auf eine weitergehende Analytik der DCM-Extrakte verzichtet und nur der wässrige Extrakt analysiert werden.

Während der Nachweis von Phthalsäure als Abbauprodukt in der Literatur bislang noch nicht beschrieben wurde, werden die anderen Verbindungen sowohl beim Phenanthrenabbau in Wasser [69] als auch in Böden nachgewiesen [68].

Die nachgewiesenen Abbauprodukte können alle bis auf die Phthalsäure als Abbauprodukte aus einem primären Angriff des Ozons auf das Phenanthren aufgefasst werden. Die Phthalsäure hingegen stammt aus dem unmittelbaren Angriff auf eines der primären Abbauprodukte. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion hauptsächlich nach dem CRIEGEE-Mechanismus abläuft (s. Kapitel 2.2.2). Weitere Abbauprodukte, z.B. auftretende aliphatische Carbonsäuren aus einer Spaltung der verbliebenen aromatischen Ringe, können mangels geeigneter Analysensysteme nicht nachgewiesen werden. Versuche, die aliphatischen und olefinischen Carbonsäuren durch UV-spektroskopische Detektion nachzuweisen, schlugen aufgrund der geringen Extinktionkoeffizienten dieser Verbindungen fehl. Auch Abbauprodukte, die auf die Beteiligung von Hydroxylradikalen hindeuten und dabei zumindest intermediär Alkohole liefern sollten,

konnten nicht nachgewiesen werden. Damit wird die oben aufgeführte These, dass die größten Teile des reagierenden Ozons direkt nach einem CRIEGEE- Mechanismus reagieren, bestätigt.

Zusammenfassend sind diese ersten Ergebnisse zunächst positiv zu bewerten. Der ausgewählte Modellschadstoff kann bereits innerhalb weniger Minuten zu großen Teilen abgebaut werden. Gleichzeitig wird ein Anstieg wasserlöslicher Kohlenstoffverbindungen gemessen, die mithilfe chromatographischer Verfahren als typische Abbauprodukte aus einem nach CRIEGEE verlaufenden Reaktionsmechanismus identifiziert werden können. Im folgenden soll nun der zeitliche Verlauf genauer dargestellt und geklärt werden, wie weit die Schadstoffmenge reduziert werden kann.

4.5 Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenabbaus

Um den zeitlichen Verlauf näher zu untersuchen wurde der oben geschilderte Versuch mit dem Braunschweiger Boden unter sonst gleichen Bedingungen mit einer verlängerten Versuchsdauer von einer Stunde durchgeführt. Um sich stärker am technischen Prozess zu orientieren, bei dem das Ozon aufgrund der Kostenersparnis durch Luft erzeugt werden sollte, wurde die Begasung im vorliegenden Fall von Sauerstoff auf Pressluft umgestellt. Die Ozonausgangskonzentration betrug daher $(22 \pm 1) \text{ g/m}^3$, eine Ozonkonzentration also, die auch von großtechnischen Ozongeneratoren erzeugt werden kann. Die Kontamination erfolgte wieder durch Zugabe einer Phenanthrenlösung in Dichlormethan, so dass die Schadstoffkonzentration des Bodens 1 g/kg TM betrug. Nach einer Vormischzeit von 15 min, in der lediglich gemischt wurde und keine Begasung erfolgte, wurde die Anfangsprobe genommen. Die weitere Probenahme erfolgte in Abständen von 15 min, nachdem die Ozonbegasung auf Bypassbetrieb umgeschaltet, der Reaktor geöffnet und eine Dreifach-Probe für die jeweiligen zu messenden Parameter genommen wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass die einzelnen Proben möglichst aus unterschiedlichen Reaktorbereichen entnommen wurden. Abbildung 4.10 zeigt den Phenanthrenabbaugrad während der Versuchsdauer. Auch hier ist eine deutliche Abnahme des Phenanthrengehalts feststellbar, jedoch erfolgt der Abbau nicht bis auf Null, sondern nur bis auf 13% des Ausgangsgehalts. Der dargestellte Kurvenverlauf gibt die mathematische Anpassung an. In der Abbildung ist die Gleichung mit den zugehörigen Fehlern dargestellt..

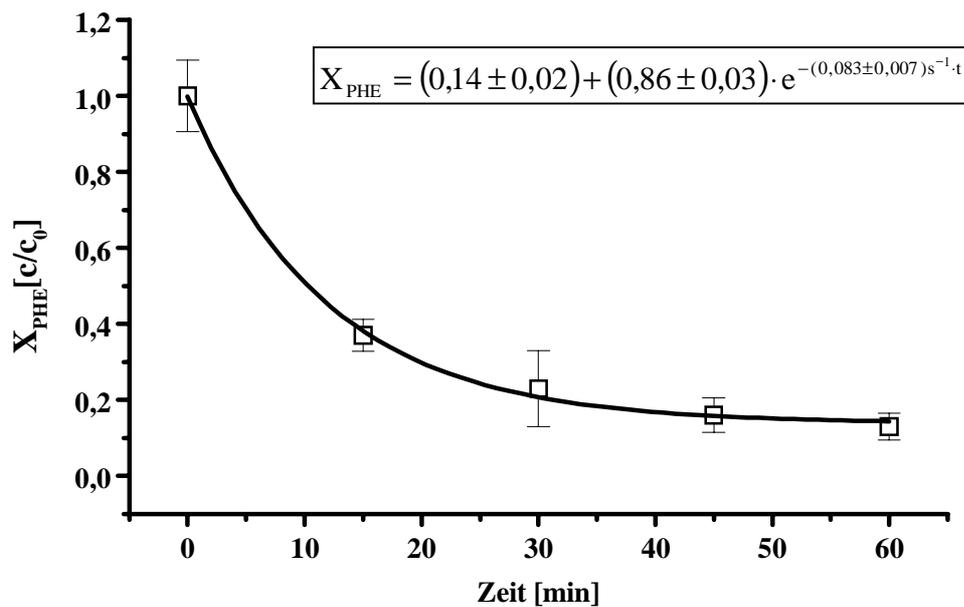


Abbildung 4.10: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenegehalts, bezogen auf den Ausgangsgehalt, bei Begasung des Braunschweiger Bodens mit Ozon in der Laboranlage. Phenanthrenauskgangskonzentration: 1g/kg TM Volumenstrom: 24 L/h; Mischergeschwindigkeit: 180 rpm; Ozoneingangskonzentration: $(22 \pm 1) \text{ g/m}^3$. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

Die Messpunkte liegen im Rahmen ihrer Standardabweichungen alle auf der Zerfallskurve und auch die geringen Fehler des mathematischen Modells zeigen an, dass die Anpassung zutreffend ist. Auffällig ist allerdings das Auftreten eines y-Achsenabschnittes. Das Modell liefert jedoch keine Zerfallskinetik nach einem Zerfall erster Ordnung, da in diesem Fall die Konzentration als Endwert Null erreichen müsste. Die kinetischen Zusammenhänge der Reaktion sind also komplexer und können im Rahmen des Projekts nicht ausführlicher untersucht werden. Im Folgenden werden daher nur noch die zeitlichen Verläufe dargestellt, wie sie sich aus den Messdaten ergeben, ohne eine mathematische Anpassung.

Das Auftreten eines y-Achsenabschnittes verdeutlicht jedoch den weiteren Verlauf der Kurve: Der Abbau erfolgt nicht vollständig, sondern stagniert bei einer deutlichen Restkonzentration, die nach der mathematischen Anpassung im vorliegenden Beispiel 14% der Phenanthrenauskgangskonzentration beträgt.

Der Abbauprozess erfolgt also nicht nach einer einfachen Formalkinetik. Der Prozess unterliegt komplexeren Einflüssen, die zu einer Stagnation des Abbaus führen. Mögliche Einflussgrößen für diese Stagnation des Schadstoffabbaus können sein:

- **Das Auftreten von Totzonen im Reaktor:** Das Ozon gelangt nicht mit dem Schadstoff in Kontakt, da durch das Auftreten von Totzonen im Reaktor bestimmte Teile des Reaktors nicht mit Ozon begast werden.
- **Mangelnde Selektivität der Ozonisierung:** Der Abbau wird durch schneller ablaufende Konkurrenzreaktionen, z.B. durch Reaktion zwischen Ozon und Bodenorganika oder Folgereaktionen zwischen Ozon und den Abbauprodukten aus dem Phenanthrenabbau unterbunden.
- **Stofftransporthemmung:** Durch das Auftreten einer Porendiffusionshemmung tritt das Phenanthren, das bei der Kontamination in die Poren eines Bodenkorns gelangt ist, erst dann mit dem Ozon in Kontakt, wenn das Ozon durch Diffusion in das Innere der Pore vorgedrungen ist. Da dieser Prozess u.U. sehr lange dauert, findet innerhalb der Versuchsdauer kein Kontakt zwischen dem Ozon und dem Schadstoff statt.

Diese drei möglichen Erklärungen sollen im Folgenden ausführlich untersucht werden.

4.5.1 Untersuchung auf Totzonen im durchmischten Reaktorsystem

Das Auftreten von Totzonen im Reaktor kann eher als unwahrscheinlich angesehen werden. Wenn es tatsächlich bestimmte Bereiche innerhalb des Reaktors geben sollte, die nicht durchmischt bzw. nicht vom Ozon erreicht werden, so sollte sich dies bei der Probenahme durch das Auftreten starker Schwankungen zwischen Proben, die nahezu den Ausgangsgehalt an Schadstoff besitzen und solchen, in denen kein Phenanthren mehr nachweisbar ist, zeigen. Bei dem Abbauersuch in Kapitel 4.4 wurden solche starken Schwankungen nicht beobachtet. Um diesen Einfluss allerdings sicher ausschließen zu können, wurde der Versuch aus dem vorhergehenden Kapitel unter sonst gleichen Bedingungen mit einer Mischergeschwindigkeit von 60 rpm wiederholt. Sollten nicht durchmischte Bereiche im Reaktor vorhanden sein, so sollten diese bei der niedrigeren Mischergeschwindigkeit deutlicher durch größere Schwankungen der Messdaten hervortreten.

Abbildung 4.11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Phenanthrenumsätze beider Versuche. Die beiden Verläufe sind nahezu gleich. Starke Schwankungen des Schadstoffgehalts sind auch bei der langsameren Mischergeschwindigkeit nicht zu beobachten. Die Variationskoeffizienten sind bis auf den Ausgangswert mit Werten zwischen 4 und 10% sogar noch geringer als beim Vergleichsversuch, bei dem diese zwischen 4 und 20% betragen. Eine Stagnation des Abbaus, die dadurch zustande kommt, dass bestimmte Bereiche des Reaktors bzw. des Reaktorfüllguts nicht mit dem Ozon in Kontakt kommen, können damit ausgeschlossen werden.

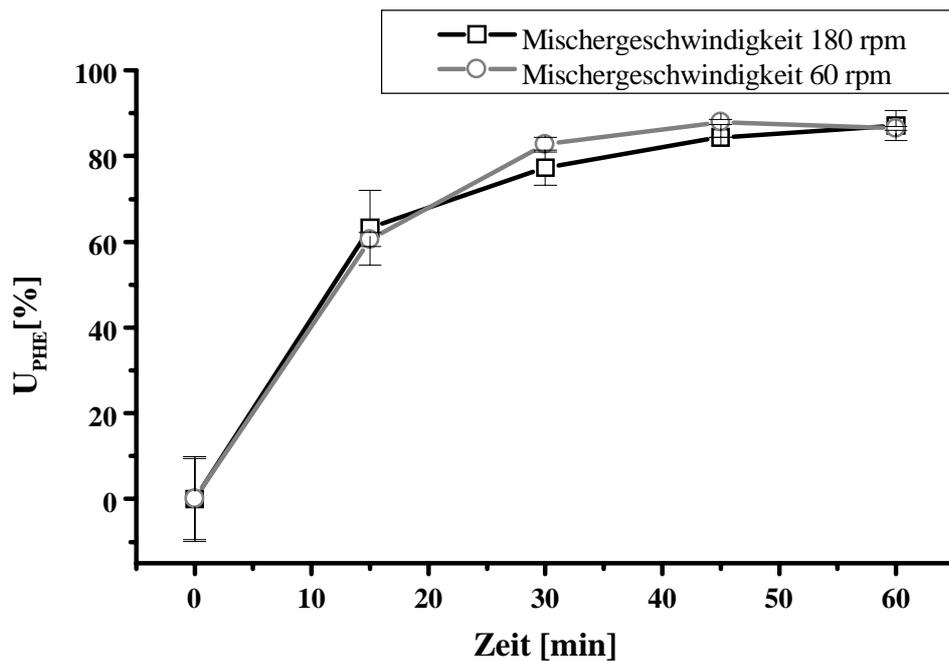


Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der Phenanthrenumsätze bei Begasung des Braunschweiger Bodens mit Ozon in der Laboranlage bei unterschiedlichen Mischergeschwindigkeiten. Phenanthrenauskangskonzentration: 1 g/kg TM Volumenstrom: 24 L/h; Ozoneingangskonzentration: (22 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

4.5.2 Selektivität des Schadstoffabbaus

Der zweite Erklärungsansatz für einen mangelhaften Schadstoffabbau ist durch eine fehlende Selektivität in Bezug auf den Schadstoffabbau gegeben. Hierbei tritt der Effekt ein, dass das Phenanthren mit anderen Verbindungen um die Reaktion mit dem Ozon konkurriert. Konkurrierende Verbindungen können zum einen die natürlich im Boden vorkommenden organischen Verbindungen, z.B. Huminstoffe, sein. Die Reaktion verläuft dann mit den Verbindungen am besten, die die größten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten besitzen oder in starkem Überschuss vorliegen.

Zum anderen können auch die Abbauprodukte des Schadstoffs selbst in Folgereaktionen mit dem Ozon reagieren. Dies sollte sich im weiteren Abbauverlauf zeigen, insbesondere wenn davon ausgegangen wird, dass das Phenanthren in Form einer dickeren Schicht die Bodenkörner überzieht. Diese äußere Schicht wird zunächst von Primärprodukten überzogen, die im weiteren Verlauf mit dem Ozon reagiert. Das Ozon gelangt somit gar nicht erst an den eigentlichen Schadstoff heran.

Zunächst soll die Frage der Selektivität in Bezug auf die natürlichen Bodeninhaltsstoffe geklärt werden. Dies sollte möglich sein, wenn unterschiedliche Bodenarten mit unterschiedlichen

Gehalten an natürlichen Bodenorganika für die Versuche eingesetzt werden. Das Ergebnis eines solchen Versuchs ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Abbildung 4.12 zeigt den Phenanthren- und Ozonumsatz sowie die produzierte Kohlendioxidmenge. Abbildung 4.13 zeigt Anfangs- und Endwert des DOC und CSB und das entsprechende CSB/DOC-Verhältnis.

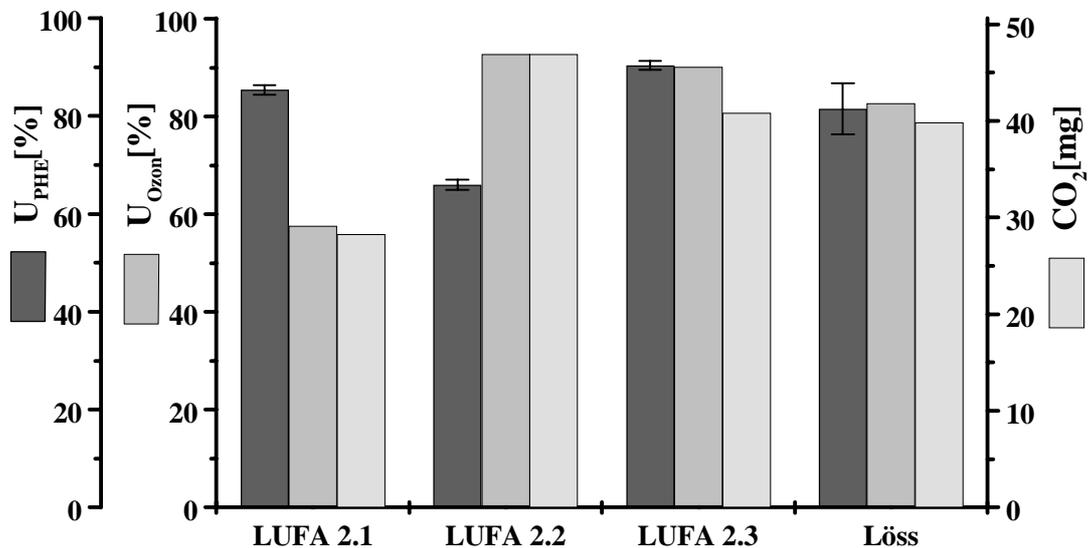


Abbildung 4.12: Phenanthren- und Ozonumsatz sowie produzierte CO_2 -Menge (um Luftwert korrigiert) während einer einstündigen Begasung unterschiedlicher Böden im Laborreaktor. Phenanthrenauskangskonzentration: 1 g/kg TM Volumenstrom: 24 L/h ; Ozoneingangskonzentration: $(22 \pm 1) \text{ g/m}^3$. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

Die Ergebnisse sind uneinheitlich. Zwar wird der geringste Abbau mit einem Umsatz von 66% bei dem Boden mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt festgestellt (LUFA 2.2), die anderen Ozonumsätze liegen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit mit einem Umsatz von $(86 \pm 5)\%$ alle in einem ähnlichen Bereich. Obwohl der Kohlenstoffgehalt des Lössbodens nur ein Zehntel des Kohlenstoffgehalts vom Braunschweiger Boden oder vom LUFA-Boden 2.3 beträgt, ist keine Korrelation zwischen Kohlenstoffgehalt und Abbaugrad festzustellen.

Auch der Ozonumsatz und die produzierte Kohlendioxidmenge korrelieren nicht mit den unterschiedlichen Ausgangskohlenstoffgehalten. Zwar sind auch hier beim LUFA-Boden 2.2 die höchsten Werte zu finden, beim Lössboden und beim LUFA-Boden 2.1 müssten die Werte allerdings in vertauschter Reihenfolge auftreten.

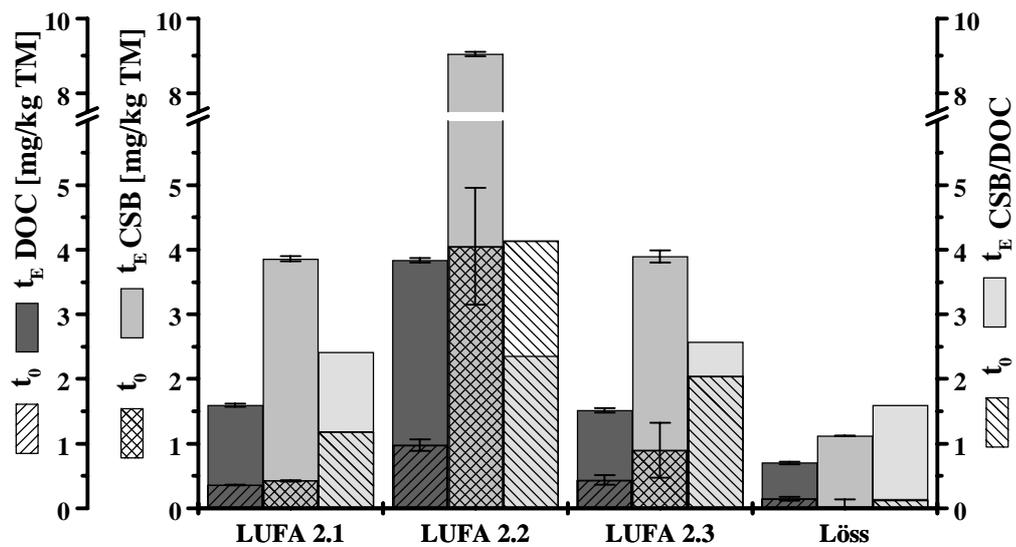


Abbildung 4.13: DOC und CSB- Gehalte sowie CSB/DOC- Verhältnis des wässrigen Extrakts während einer einstündigen Begasung unterschiedlicher Böden im Laborreaktor. Phenanthrenausgangskonzentration: 1 g/kg TM; Volumenstrom: 24 L/h; Ozoneingangskonzentration: (22 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung

Lediglich die Messwerte von CSB und DOC in den Bodeneluaten spiegeln die unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte wieder, wonach die Reihenfolge LUFA 2.2, LUFA 2.3, LUFA 2.1 und Lössboden ist.

Aus den Ergebnissen lässt sich folgern, dass der Schadstoffabbau von der Bodenart nicht unabhängig ist. Scheinbar handelt es sich aber nicht um den Einfluss, der für das Auftreten von Restmengen an Schadstoff verantwortlich ist. Hierfür spricht auch der nicht vollständig ablaufende Ozonumsatz. Sollte die Abbaugeschwindigkeit tatsächlich dadurch beeinflusst werden, dass andere, natürlich vorhandene Bodeninhaltsstoffe schneller reagieren als der Schadstoff, so sollten diese Effekte nur bei einem 100%igen Ozonumsatz auftreten. In dem Fall, wo das Ozon nicht vollständig umgesetzt wird, sollte noch ausreichend Ozon vorhanden sein, um auch mit dem Schadstoff zu reagieren.

Bereits eingangs wurde erwähnt, dass sich die Wahl der Prozessparameter, zu denen auch die Ozonisierungsdauer gehört, an der Durchführung des technischen Verfahrens orientiert. Danach ist eine möglichst niedrige Ozonisierungsdauer erforderlich, um die Prozesskosten für die Ozonerzeugung und den Mischerantrieb gering zu halten. Daher wurden im bislang vorgestellten Teil der Arbeit Begasungszeiten von 15 und 60 min gewählt.

Eine genauere Klärung der Limitation des Abbauprozesses ist allerdings nur durch eine ausführlichere Betrachtung des Abbauprozesses mit einer weiteren Erhöhung der Versuchsdauer mög-

lich. Daher wird im Folgenden die strenge technische Orientierung der Versuche zunächst zurückgestellt. Stattdessen werden solche Versuche durchgeführt, die als vornehmliches Ziel der Klärung des Auftretens der Restkonzentrationen des Schadstoffes dienen.

Im Folgenden werden zwei Versuche mit dem Boden aus Braunschweig und dem Boden aus Banteln im unmittelbaren Vergleich geschildert. Der Braunschweiger Boden besaß mit 1,6% einen mittleren Kohlenstoffgehalt, der Lössboden aus Banteln mit 0,1% den geringsten natürlichen Kohlenstoffgehalt von allen für die Abbauprobungen verwendeten Modellböden. Der Effekt einer eventuellen mangelnden Selektivität der Reaktion in Bezug auf den Schadstoffabbau sollte sich bei diesen beiden Böden in Form unterschiedlicher Messergebnisse feststellen lassen.

Zu diesem Zweck wurden die Böden in der oben geschilderten Weise mit Phenanthren kontaminiert und in der Technikumsanlage ozonisiert. Das Ozon wurde wiederum aus Luft erzeugt.

Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 zeigen den Phenanthrenumsatz während einer Begasungsdauer von 9 h (Braunschweiger Boden) bzw. 10 h (Lössboden).

Beim Braunschweiger Boden werden in den ersten 15 min 38% Phenanthren abgebaut, der Abbau verlangsamt sich nach 300 min deutlich und erreicht am Schluss 98%. Auffällig bei diesem Kurvenverlauf ist der Schadstoffabbau, der sehr viel langsamer als bei dem in 4.5 durchgeführten Versuch erfolgt. Dies erklärt sich dadurch, dass im vorliegenden Versuch die Technikumsanlage benutzt wurde, die mit geringeren spezifischen Ozonmengen arbeitet als die Laboranlage.

Beim Lössboden werden bereits innerhalb der ersten 15 min über 77% des ursprünglich eingesetzten Phenanthrens abgebaut. Der Abbaugrad erreicht nach 180 min 94% und bleibt dann anschließend nahezu konstant. Die wichtigsten Merkmale der Abbaukurve sind der steile Verlauf zu Beginn des Versuches, gefolgt von einer Stagnation des Abbaus zum Ende hin.

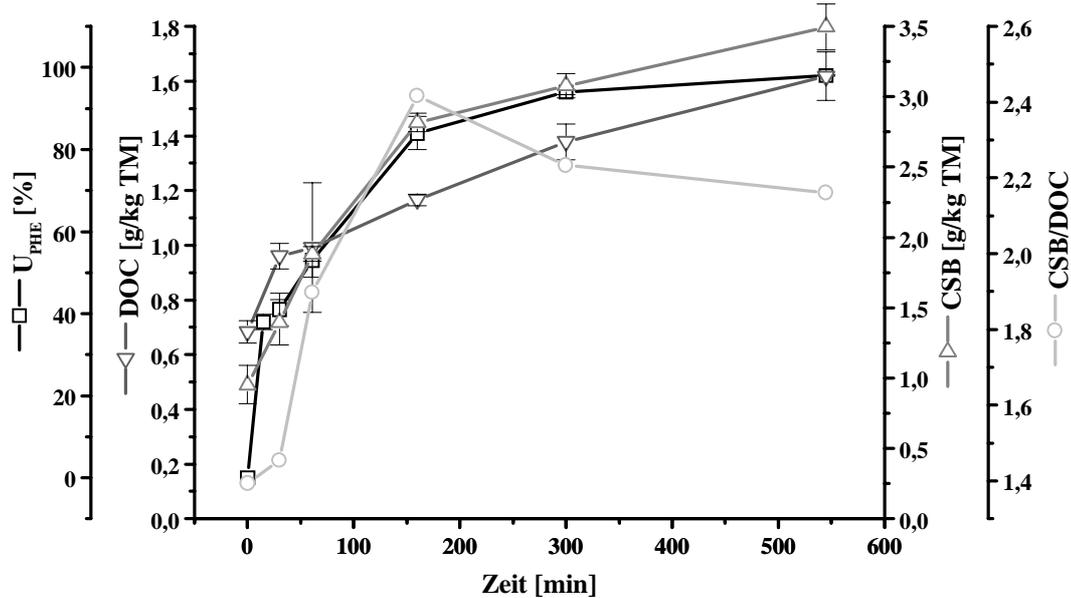


Abbildung 4.14: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes, der CSB- und DOC-Konzentrationen der wässrigen Bodeneluat und des CSB/DOC-Verhältnisses bei Ozonisierung des Braunschweiger Bodens in der Technikumsanlage. Phenanthrenauskangskonzentration: 1 g/kg TM Volumenstrom: 100 L/h; Ozoneingangskonzentration: 22 g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

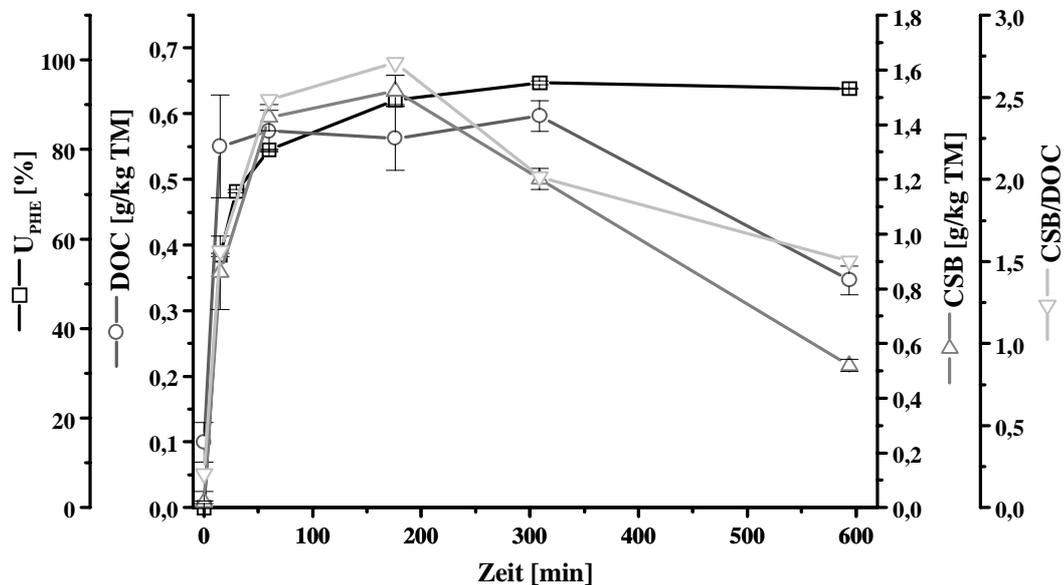


Abbildung 4.15: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes, der CSB- und DOC-Konzentrationen der wässrigen Bodeneluat und des CSB/DOC-Verhältnisses bei Ozonisierung des Lössbodens aus Banteln in der Technikumsanlage. Phenanthrenauskangskonzentration: 1 g/kg TM Volumenstrom: 100 L/h; Ozoneingangskonzentration: 22 g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

Einen weitergehenden Einblick in den Abbauprozess gestattet die Betrachtung der Verläufe der Summenparameter. Zeitgleich mit dem anfangs steigenden Umsatzgrad steigen die DOC- und CSB-Werte bei beiden Versuchen in den wässrigen Extrakten an, ein Umstand, der bereits durch das Entstehen wasserlöslicher Abbauprodukte aus der wasserunlöslichen Ausgangsverbindung erklärt wurde. Während beide Summenparameter beim Braunschweiger Boden bis zum Versuchsende ansteigen, nehmen beide Werte beim Lössboden nach Erreichen eines Maximums nach 300 min (DOC) bzw. 180 min (CSB) wieder ab.

Hier zeigen sich die unterschiedlichen Charakteristiken beider Böden: Während beim kohlenstoffreichen Braunschweiger Boden der Prozess des Entstehens wasserlöslicher Verbindungen auch nach 9 h Ozonisierung noch nicht abgeschlossen ist, werden beim Lössboden bereits nach 180 min die entstandenen wasserlöslichen Produkte wieder abgebaut. Im Falle des CSB kommt der Abfall durch eine weitergehende Ozonierung der organischen Verbindungen zu Stande, wodurch diese in immer höher oxidierte Verbindungen überführt werden. Im Falle der DOC-Werte erfolgt die Abnahme durch die Entstehung von Kohlendioxid, welches das Reaktorsystem verlässt und hierdurch die Gesamtmenge an Kohlenstoff verringert.

Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 zeigen die On-line Daten der Ozonkonzentration am Reaktoreingang und -ausgang, sowie die Kohlendioxidkonzentrationen im Abgas für beide Böden. Die Kohlendioxidkonzentration erreicht beim Braunschweiger Boden nach ca. 200 min einen nahezu konstanten Verlauf, der lediglich durch die Probenahmen unterbrochen wird.

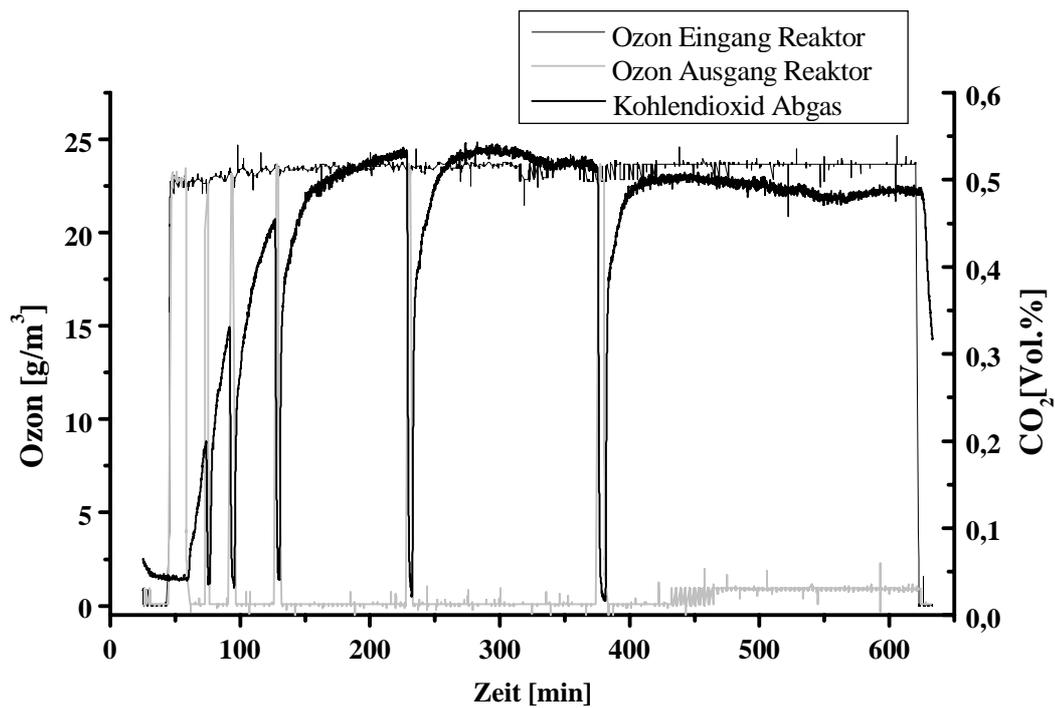


Abbildung 4.16: Zeitlicher Verlauf der On-Line Daten für den Versuch mit dem Braunschweiger Boden. Der treppenförmige Verlauf der Ozonkonzentrationen kommt dadurch zu Stande, dass das verwendete Ozonmessgerät Daten nur als ganze Werte ausgeben kann. Die zwischenzeitlichen Minima bei den Abgaswerten kommen durch Umschaltung auf den Reaktorbypass während der Probenahme zu Stande.

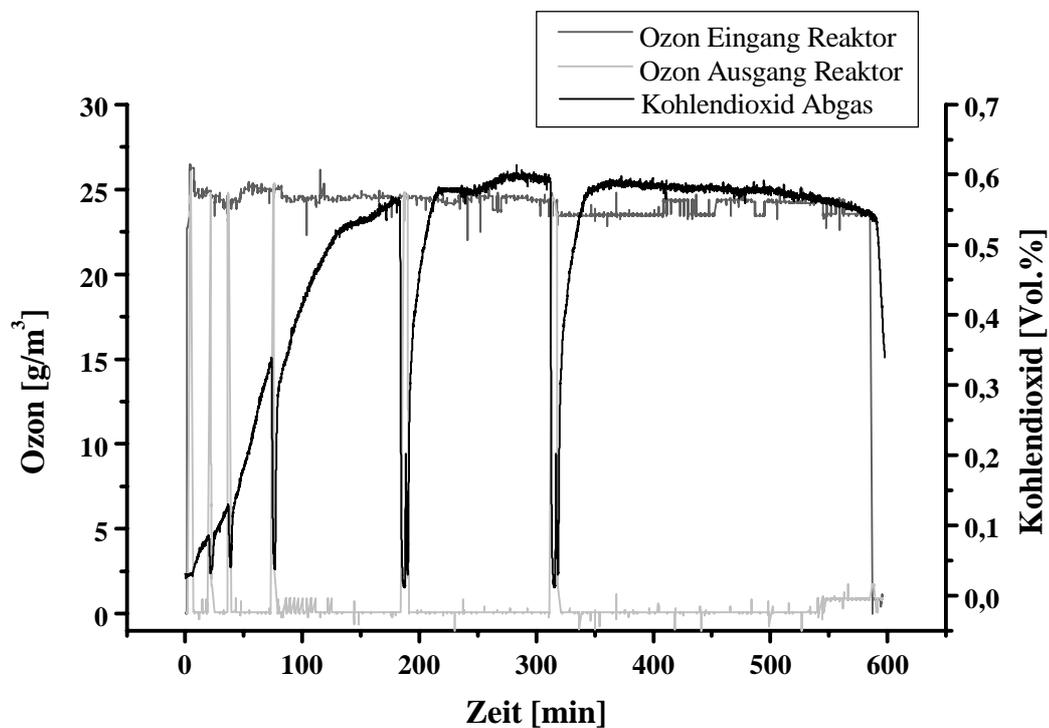


Abbildung 4.17: Zeitlicher Verlauf der On-Line Daten für den Versuch mit dem Lössboden aus Banteln.

Einen genau entgegengesetzten Verlauf zu den Kohlendioxid-Werten zeigen die Ozonkonzentrationen am Reaktorausgang. Unter den gewählten Bedingungen wird beim Braunschweiger Boden fast das gesamte in den Reaktor eintretende Ozon durch den Schadstoffabbau umgesetzt. Lediglich nach ca. 450 min steigt die Ozonausgangskonzentration wieder minimal an.

Beim Lössboden zeigt sich ein nahezu identischer Verlauf. Während der Reaktion wird fast das gesamte in den Reaktor eintretende Ozon umgesetzt. Auch der Kohlendioxidgehalt im Abgas liegt in einem vergleichbaren Bereich. Die Produktion der Kohlendioxidmenge ist demnach eine Größe, die nicht von der im Versuch verwendeten Bodenart begrenzt wird, sondern vielmehr durch die verwendete Ozonkonzentration.

Mithilfe der bestimmten Kohlendioxidmenge, dem Anstieg des DOC und der abgebauten Schadstoffmenge kann berechnet werden, wie viel der Menge an umgesetztem organischen Kohlenstoff durch den Phenanthrenabbau hervorgerufen wird. Gerade im Hinblick auf die Selektivität ist diese Größe interessant, da geklärt werden kann, ob der Abbau primär in Richtung Schadstoff verläuft oder ob auch die im Boden natürlich vorhandenen organischen Stoffe durch die Ozonisierung angegriffen werden.

Als vereinfachende Annahme wird davon ausgegangen, dass alle Abbauprodukte des Phenanthrens im wässrigen Extrakt auch erfasst werden. Die Berechnung erfolgt dann durch Vergleich der bis zum Erreichen des DOC-Maximums produzierten Menge an gelöstem Kohlenstoff zuzüglich der produzierten Kohlenstoffmenge mit der im gleichen Zeitraum abgebauten Phenanthrenmenge. In Tabelle 4.7 sind die beiden Werte aufgeführt, wobei für den Braunschweiger Boden aufgrund des stetigen Anstiegs des DOC der gesamte Versuchszeitraum betrachtet wird, für den Lössboden hingegen nur die ersten 180 min.

Das Ergebnis zeigt, dass beim Braunschweiger Boden 71%, beim Lössboden sogar 98% des umgesetzten Kohlenstoffs durch umgesetztes Phenanthren hervorgerufen wird. Auch wenn die tatsächlichen Größen aufgrund der hier vorgenommenen Vereinfachungen etwas niedriger liegen sollten, zeigt sich dennoch, dass die Reaktion hochselektiv in Richtung des Schadstoffabbaus erfolgt, wobei auch beim kohlenstoffreicheren Braunschweiger Boden ein deutlicher Anteil der Bodeninhaltsstoffe mit dem Ozon reagiert.

Tabelle 4.7: Bilanzgrößen zur Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz. Die Messwerte der Kohlenstoffbilanz sind in den anteiligen Kohlenstoff umgerechnet. Die CSB-Werte für den Lössboden sind nicht mit den wässrigen Eluat, sondern direkt in den festen Bodenproben bestimmt worden.

Messgröße	Wert [g C]
Braunschweiger Boden	
$\Delta m_{C, \text{ umgesetzt}} = \text{DOC}^{\text{Max}} - \text{DOC}^0 + m_{C, \text{ produziertes CO}_2}$	6,89
$\Delta m_{C, \text{ abgebaut}} = m_{\text{PHE}}^{t=0\text{min}} - m_{\text{PHE}}^{t=15\text{min}}$	4,88
Kohlenstoff-Bilanzlücke = $\Delta m_{C, \text{ umgesetzt}} - \Delta m_{C, \text{ abgebaut}}$	2,01
Lössboden	
$\Delta m_{C, \text{ umgesetzt}} = (\text{DOC}^{\text{Max}} - \text{DOC}^0) + m_{C, \text{ produziertes CO}_2}$	4,14
$\Delta m_{C, \text{ abgebaut}} = m_{\text{PHE}}^{t=0\text{min}} - m_{\text{PHE}}^{t=15\text{min}}$	4,06
Kohlenstoff-Bilanzlücke = $\Delta m_{C, \text{ umgesetzt}} - \Delta m_{C, \text{ abgebaut}}$	1,19

Die letztgenannte Beobachtung spiegelt sich auch in den beiden nächsten Abbildungen wieder. Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 zeigen die zeitlichen Verläufe der Hauptabbauprodukte, dargestellt als Mengenanteil in Bezug auf die ursprünglich vorhandene Kohlenstoffmenge. Um die unterschiedlichen Gehalte miteinander vergleichen zu können, ist der Abbaugrad in die anteilige Kohlenstoffmenge umgerechnet worden.

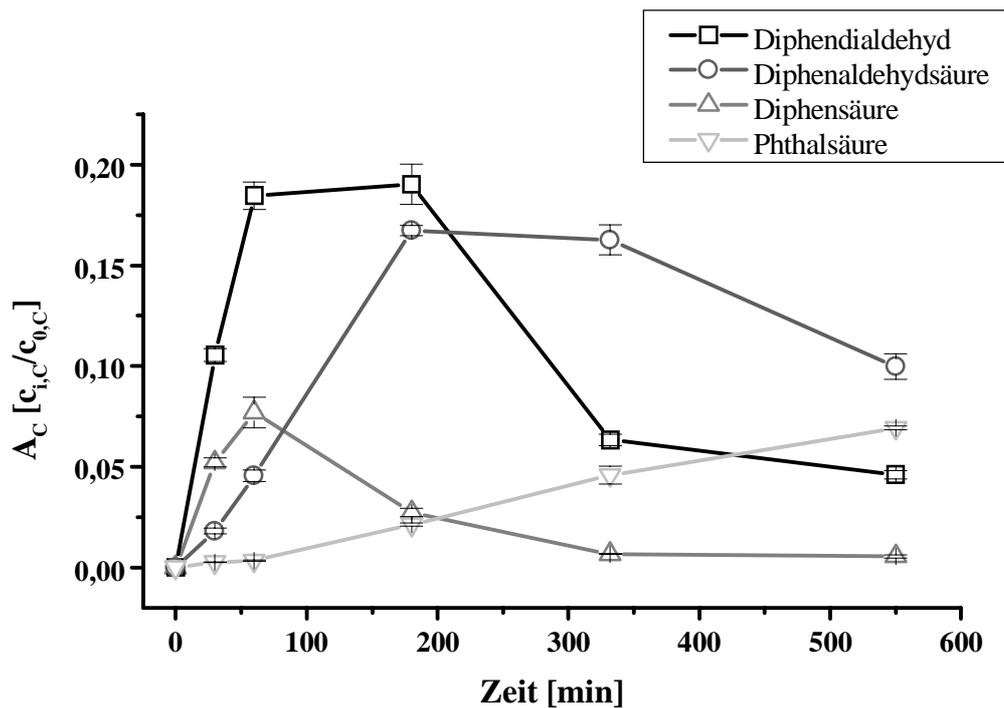


Abbildung 4.18: Zeitlicher Verlauf des Mengenanteils der vier Hauptabbauprodukte bezogen auf den Kohlenstoffausgangsgelalt beim Versuch mit dem Braunschweiger Boden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte in Dreifachbestimmung.

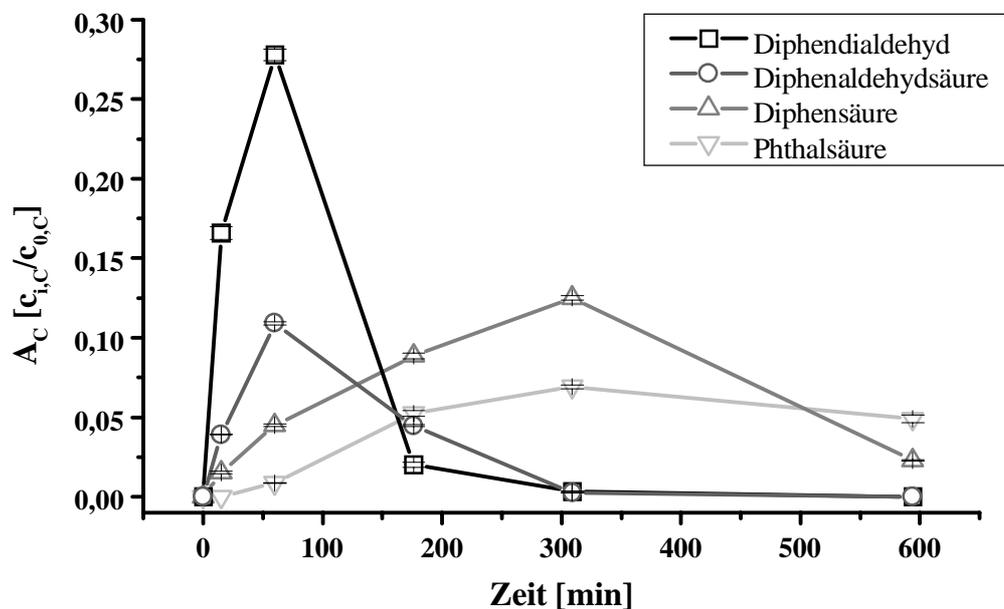


Abbildung 4.19: Zeitlicher Verlauf des Mengenanteils der vier Hauptabbauprodukte bezogen auf den Kohlenstoffausgangsgelalt beim Versuch mit dem Lössboden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte in Dreifachbestimmung.

Auch hier ist ein deutlicher Unterschied in den Verläufen für beide Bodenarten zu erkennen. Der Abbau beim Braunschweiger Boden führt zuerst zu Diphenaldehydsäure und Diphendialdehyd. Während der Gehalt an dem Dialdehyd bereits nach 60 min wieder zurückgeht, nimmt der Gehalt der Diphenaldehydsäure erst nach 180 min wieder ab. Ab diesem Zeitpunkt findet eine verstärkte Bildung von Diphensäure statt, die bis 330 min anhält. Das Entstehen von Phthalsäure als sekundärem Abbauprodukt beginnt erst ab 180 min und nimmt zum Versuchsende hin kontinuierlich zu.

Beim Lössboden wird in den ersten 15 min vor allem Diphendialdehyd gebildet, es macht nach dieser Zeit 17% der ursprünglichen Kohlenstoffmenge aus. Als weitere Verbindung wird die Diphenaldehydsäure gebildet, allerdings nur zu 11% Kohlenstoffgehalt. Nach 60 min besitzt der Diphendialdehydgehalt mit einem Gehalt von 28% ein ausgeprägtes Maximum, es bildet immer noch das am stärksten vertretene Abbauprodukt, jedoch werden jetzt auch Diphensäure und Phthalsäure gebildet. Nach 300 min durchlaufen die Gehalte der Diphensäure und der Phthalsäure ein Maximum. Am Ende der Ozonisierung bildet die Phthalsäure mit 5% des Kohlenstoffgehalts das Hauptprodukt.

Interessant sind hier die unterschiedlichen Verläufe der Abbauprodukte: Während Diphendialdehyd und Diphenaldehydsäure bereits nach kurzer Ozonisierungszeit entstehen, besitzen die höher oxidierten Produkte erst zu späteren Zeitpunkten Maxima. Obwohl die Abbauprodukte durch die Carbonyl- und Carboxylsubstituenten die Elektronendichte der aromatischen Ringe erniedrigen und somit die Reaktivität gegenüber dem elektrophilen Ozon herabsetzen, werden die Verbindungen weiter abgebaut.

Die nachgewiesenen Abbauprodukte sind typische Ozonisierungsprodukte, wie sie aus einem nach CRIEGEE-Mechanismus verlaufenden Ozonangriff resultieren. Allerdings ist eine deutliche Lücke in der Kohlenstoffbilanz vorhanden. So lassen sich maximal 81% der ursprünglichen Schadstoffmenge beim Braunschweiger Boden und 62% beim Lössboden nachweisen. Dieser Gehalt fällt zum Ende der Versuchsdauer hin beim Braunschweiger Boden auf 24%, beim Lössboden auf 12% ab. Zum einen liegt dies daran, dass weitere Abbauprodukte, z.B. aliphatische Säuren, mit dem verwendeten Analysensystem nicht nachgewiesen werden können. Zum anderen muss auch berücksichtigt werden, dass in der Bilanzierung die produzierte Kohlendioxidmenge unberücksichtigt ist, da nicht entschieden werden kann, ob dieses Kohlendioxid aus dem Abbau des Schadstoffs oder dem Abbau organischer Bodeninhaltsstoffe stammt. Auffällig ist jedoch, dass keine weiteren Peaks mithilfe der HPLC nachgewiesen werden können. Auch in der Literatur ist als einziges weiteres Abbauprodukt Oxalsäure beschrieben [68-69]. Eigentlich sollten bei einem sukzessiven Ringabbau noch weitere Abbauprodukte nachweisbar sein. Eine mög-

liche Erklärung für dieses Fehlen weiterer Abbauprodukte kann auch das Auftreten von Polymerisationsreaktionen unter der Einwirkung des Ozons sein, wie dies von BAILEY bei der Reaktion von Phenanthren mit Ozon in Chloroform oder von DUGUET ET AL. bei der Reaktion von Phenol mit Ozon in Wasser beobachtet wurde [41, 57]. Auch EBERIUS weist auf das Auftreten nicht extrahierbarer Rückstände bei der Ozonisierung von PAK-kontaminierten Böden hin ohne jedoch auf deren Bedeutung für den Abbauprozess näher einzugehen [70]. Diese Deutung würde dann auch die Entstehung eines bräunlichen, festhaftenden Belages an den inneren Reaktorwänden sowie an den Mischerwerkzeugen nach erfolgter Ozonisierung erklären.

Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit bei beiden Böden kann insbesondere anhand des Verlaufs des Diphendialdehydabbaus nachvollzogen werden: Während beim Lössboden der Abbau des Diphendialdehyds bereits nach 60 min einsetzt, fällt der Gehalt beim Braunschweiger Boden erst nach 180 min. Am Ende der Reaktion ist das Diphendialdehyd beim Lössboden nicht mehr nachweisbar, während es beim Braunschweiger Boden immer noch 5% des ursprünglichen Gesamtkohlenstoffgehalts ausmacht.

Der höhere Kohlenstoffgehalt führt beim Braunschweiger Boden also insgesamt zu einem langsameren Abbau. Um so erstaunlicher ist es, dass die Schadstoffrestmenge beim Braunschweiger Boden niedriger ist als beim Lössboden. Wenn der Schadstoffabbau tatsächlich aufgrund einer mangelnden Selektivität stagnieren würde, so müssten die geringeren Restwerte beim Lössboden zu messen sein. Die Kohlenstoffmenge hat lediglich einen Einfluss auf die primäre Abbaugeschwindigkeit, d.h. bis zu dem Punkt, wo die Abbaukurven in einen nahezu konstanten Bereich übergehen. Das Auftreten deutlicher Restkonzentrationen kann hierdurch nicht erklärt werden. Ein Einfluss der Abbauprodukte auf den Primärabbau kann ausgeschlossen werden, da beim Lössboden die Konzentrationen der analytisch erfassbaren Abbauprodukte schon nach 3h verschwindend gering sind. Damit kann als vorläufiges Resümee die Aussage getroffen werden, dass die natürlichen Bodenorganika zwar einen deutlichen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit besitzen, allerdings nicht zur Erklärung der nach der Ozonisierung vorhandenen Restmengen beitragen können.

4.5.3 Untersuchung auf Stofftransporthemmungen

Als weitere Einflussgröße ist das Auftreten einer Stofftransporthemmung denkbar. Eine solche Hemmung kann zu Stande kommen, wenn sich der Schadstoff dort befindet, wo das Ozon nur sehr langsam hingelangen kann. Hier lassen sich zwei Fälle unterscheiden. Erstens: Durch die Abreaktion des Schadstoffs entsteht eine Produktschicht auf der Phenanthrenschicht. Zweitens: Teile des Schadstoffs gelangen bei der Kontamination in das Porengefüge des Bodens. Der Ef-

fekt ist in beiden Fällen der gleiche: Es kommt zu einer Porendiffusionshemmung. Diese Hemmung ist dadurch charakterisiert, dass die Reaktion mit dem gasförmigen zweiten Reaktanden erst dann stattfindet, wenn dieser die Strecke vom Poreneingang bis zum reagierenden Teilchen durch Diffusion überwunden hat. Bei ausreichender Porenlänge ist die Reaktionsgeschwindigkeit somit von diesem Transportprozess abhängig, die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion tritt in den Hintergrund.

Die beiden folgenden Experimente sollen zeigen, ob eher der erste oder der zweite Fall vorliegt.

Im ersten Versuch wird der Braunschweiger Boden mit drei unterschiedlichen Schadstoffkonzentrationen in der bereits geschilderten Weise inhomogen kontaminiert. Sollte sich wirklich eine Produktschicht auf der Oberfläche des Phenanthrens bilden, so müsste diese bei niedrigeren Schadstoffmengen dünner sein als bei hohen. Bei niedrigeren Schadstoffkonzentrationen sollten daher höhere Umsätze festgestellt werden.

Die zeitlichen Verläufe der Phenanthrenumsätze dieses Versuchs sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Die Verläufe sind für die drei Konzentrationen sehr ähnlich. Die Endumsätze nach 9 h sind für den Boden mit 20 mg/kg TM mit 86% am geringsten, bei den beiden anderen Konzentrationen mit 95% (200mg/kg TM) bzw. 98% (1 g/kg TM) höher.

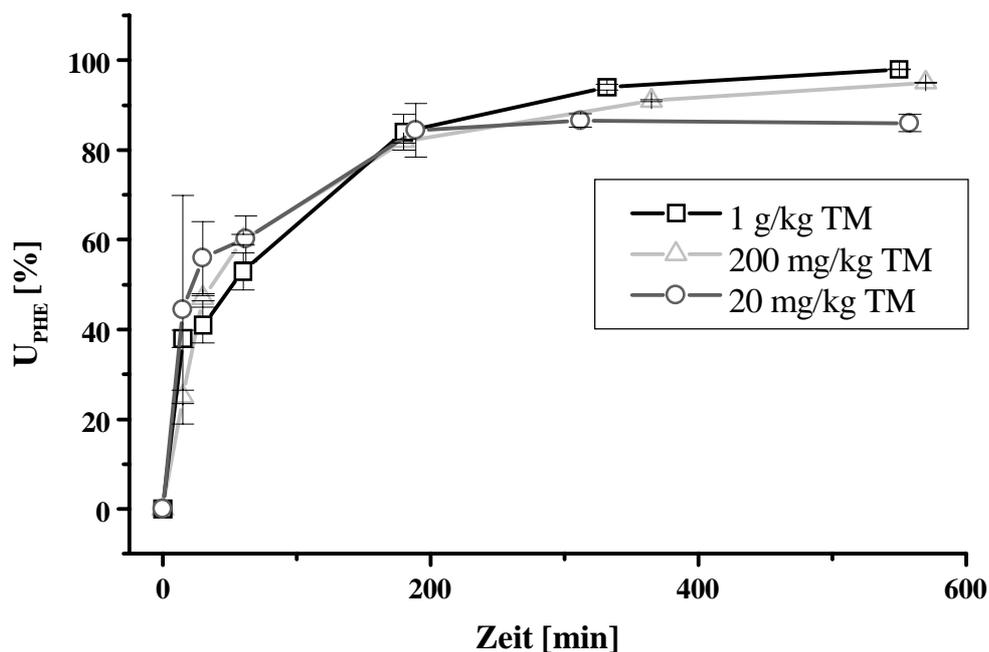


Abbildung 4.20: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes in Abhängigkeit unterschiedlicher Anfangskonzentrationen. Die Ozonisierung erfolgte in der Technikumsanlage. Volumenstrom: 100 L/h; Ozoneingangskonzentration: (22 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen bei Dreifachbestimmung der Messwerte an.

Die Erklärung einer Hemmung des Abbaus durch die Bildung einer Produktschicht durch auftretende Abbauprodukte kann daher nicht nachgewiesen werden.

Im zweiten Versuch wurde der Lössboden aus Banteln jeweils einmal mit in Dichlormethan gelöstem Phenanthren kontaminiert, im anderen Fall wird das Phenanthren gemörsert direkt auf den Boden gegeben. Während bei der ersten Kontaminationsart eine Wechselwirkung zwischen Boden und Schadstoff möglich ist, indem der Schadstoff durch das Lösemittel in die Bodenporen transportiert wird, ist dieses bei der zweiten Methode ausgeschlossen. Abbildung 4.21 zeigt die zeitlichen Verläufe des Umsatzes für die beiden unterschiedlichen Kontaminationsmethoden.

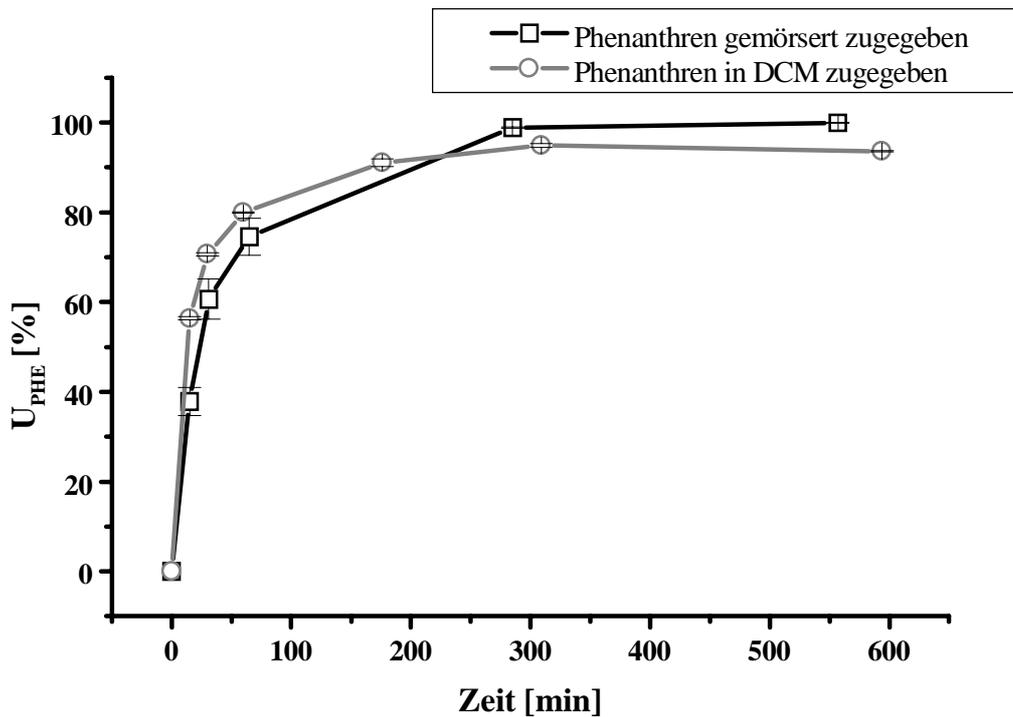


Abbildung 4.21: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes bei Ozonisierung homogen bzw. inhomogen kontaminierten Lössbodens in der Technikumsanlage. Phenanthrenausgangskonzentration: 1g/kg TM Volumenstrom: 100 L/h; Ozoneingangskonzentration: (22 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung

Während die Umsatzkurve bei der Zugabe des gemörserten Phenanthrens zu Beginn geringfügig langsamer ansteigt als bei der Kontamination mit Dichlormethan, zeigt sich der entscheidende Unterschied im weiteren Verlauf beider Kurven: Während die Abbaukurve bei der DCM-Zugabe bei 94% Abbau stagniert, wird das Phenanthren bei der gemörserten Zugabe zu 99,9% abgebaut. Dieses Ergebnis lässt sich nur so interpretieren, dass bei der Phenanthrenzugabe ein Teil der Substanz mithilfe des Lösemittels derart tief in den Boden eindringt, dass das Ozon den Schadstoff nicht mehr erreichen kann.

Allerdings ist eine Erklärung der Stagnation des Abbaus aufgrund einer Porendiffusionshemmung als alleinige Erklärung eher unwahrscheinlich, da die Korngrößen der verwendeten Böden so klein sind, dass eine Diffusion des Ozons in die Poren des Materials innerhalb der Versuchsdauer möglich sein sollte.

Vielmehr ist es wahrscheinlicher, dass auch die Bildung einer Produktschicht einen Einfluss auf das Abbauergebnis hat. Allerdings reicht dabei das oben angeführte einfache Modell nicht aus, da es dem in Abbildung 4.20 dargestellten Ergebnis widerspricht. Stattdessen scheint es sich eher um eine Kombination beider geschilderter Effekte zu handeln. Zur Verdeutlichung sind die Vorgänge, die zwischen dem Schadstoff und dem Ozon auf der Oberfläche des Bodenkorns ablaufen, in Abbildung 4.22 schematisch aufgezeichnet.

Während zu Beginn der Reaktion ein ungehemmter Abbau auf der Oberfläche stattfindet, treten nach längerer Reaktionsdauer Hemmungen auf. In Fall (1) ist die oben beschriebene Porendiffusionshemmung dargestellt. Dabei wird die Reaktionszeit durch die Verlängerung des Transportweges für das Ozon in die Bodenpore, der nur durch Diffusion überwunden werden kann, stark verlängert. In Fall (2) ist die Inhibierung des Abbaus des verbleibenden Schadstoffs durch die Bildung einer reaktionsträgen Produktschicht dargestellt. Die Möglichkeit der Bildung einer solchen Produktschicht durch die Entstehung oligomerer oder polymerer Abbauprodukte wurde bereits in Kapitel 4.5.2 diskutiert. Dabei muss auch berücksichtigt werden, dass die im Boden vorhandenen Huminstoffe ebenfalls an der Entstehung einer solchen Produktschicht beteiligt sein können.

Neben der Inhibierung kann eine solche Produktschicht den Transport des Ozons an den Schadstoff auch schon dadurch behindern, dass die Durchdringung dieser Schicht nur durch Diffusion möglich ist (3). Dieses hat, ähnlich wie in Fall (1), eine Erhöhung der Reaktionsdauer zur Folge, vor allem wenn der Schadstoff in Poren, Rissen oder Vertiefungen des Bodenkorns lokalisiert ist.

Eine solche Verlängerung der Reaktionsdauer ist aus der heterogenen Katalyse bekannt, wenn Katalysatorgifte die Poren des Trägermaterials verkleinern bzw. verstopfen, so dass die Transportvorgänge der gasförmigen Komponenten erheblich mehr Zeit benötigen, um mit dem Katalysator in Kontakt zu kommen [110].

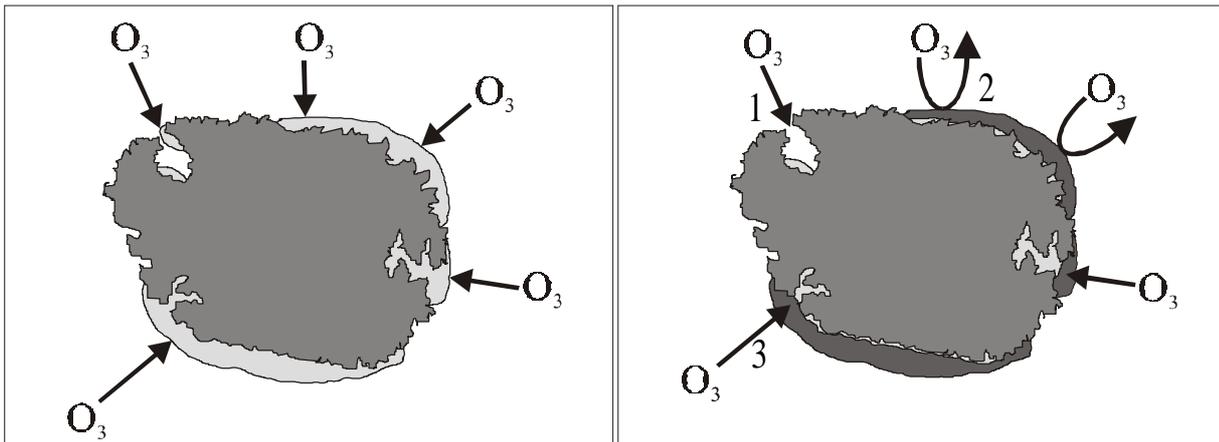


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der möglichen Stofftransporthemmungen beim Schadstoffabbau in Böden mit Ozon. Links: Reaktion ist zu Beginn nicht gehemmt, der Schadstoffabbau erfolgt mit hoher Geschwindigkeit. Rechts: Reaktion zu einem späteren Zeitpunkt. Bezüglich der Erklärung der unterschiedlichen Vorgänge s. Text.

Welcher dieser drei Faktoren dominiert, kann nicht eindeutig geklärt werden. Das hier die Ursache für die während der Ozonierung auftretenden Restmengen liegt, ist allerdings sehr wahrscheinlich.

4.6 Einfluss unterschiedlicher Ozonkonzentrationen

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass aufgrund von auftretenden Stofftransporthemmungen mit erheblich längeren Bodenbehandlungszeiten gerechnet werden muss, als dies zu Beginn vermutet wurde. Eine Möglichkeit, diese Hemmungen zu überwinden, ist der Einsatz höherer Ozonkonzentrationen. Dadurch sollte das Ozon in der Lage sein, weiter in jene Gebiete des Bodens zu diffundieren, die bei niedrigen Ozonkonzentrationen nicht mehr erreicht werden. Da der Abbau zu Beginn sehr schnell verläuft, kann hier eine niedrigere Ozonkonzentration eingesetzt werden. Dadurch können Kosten für das Verfahren eingespart werden. Abbildung 4.23 zeigt das Ergebnis eines Versuchs, bei dem der Lössboden aus Banteln mit ansteigenden Ozonkonzentrationen begast wurde. Die Kontamination erfolgte wiederum inhomogen mit einer Ausgangskonzentration von 1 g/kg TM.

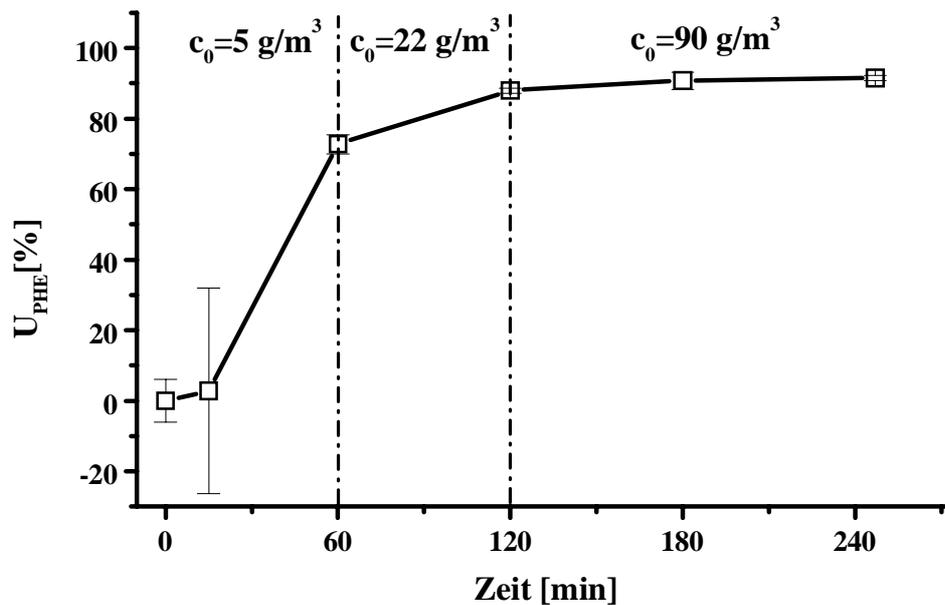


Abbildung 4.23: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes in Abhängigkeit unterschiedlicher Ozonkonzentrationen. Die Ozonisierung erfolgte in der Laboranlage. Volumenstrom: 24 L/h. Phenanthrenausgangskonzentration: 1 g/kg TM. Das Ozon wurde bis 120 min aus Luft erzeugt, danach aus Sauerstoff. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung bei Dreifachbestimmung der Messwerte an.

Die Abbaukurve nimmt trotz der unterschiedlichen Ozonkonzentrationen den gewohnten Verlauf: Bei der ersten Erhöhung liegt der Abbau bei 73%, steigt bis zur zweiten Erhöhung auf 88% bis schließlich nach 180 min wieder die Stagnation des Abbaus bei 91% einsetzt. Eine Steigerung des Abbaus kann durch diese Maßnahme nicht erreicht werden.

Als Zwischenergebnis kann daher folgendes Fazit gezogen werden: Zunächst sind die Abbauraten, die nach 9h Behandlungsdauer meist über 90% betragen, als positiv zu bewerten. Ein weitergehender Abbau kann nach Eintritt der Stagnation bei Restgehalten zwischen 90% und 98% der ursprünglichen Schadstoffmenge jedoch nicht mehr erreicht werden, selbst wenn die Ozonungszeit noch einmal verdoppelt wird (Daten nicht gezeigt).

Im Hinblick auf zu erreichende Grenzwerte ist dieser Umsatz jedoch nur dann günstig, wenn die Grenzwerte dadurch unterschritten werden. So ist eine erfolgreiche Sanierung bei Zugrundelegung des LAGA Z1.1 Wertes von 5 mg PAK/kg TM mit dem bislang untersuchten System nur dann möglich, wenn die Ausgangskonzentration bei Annahme eines 90%igen Abbaus 50 mg/kg TM nicht überschreitet. Damit zeigt sich auch schon in diesem einfachen Modellsystem, dass das Verfahren erheblichen Beschränkungen unterliegt und die Einsetzbarkeit bereits durch geringe Wechselwirkungen des Systems Boden – Schadstoff beschränkt wird.

4.7 Vergleich unterschiedlicher Reaktorsysteme

Die bisherigen Betrachtungen des Schadstoffabbaus wurden in einem durchmischten System durchgeführt. Grund für die Auswahl dieses Reaktorsystems war die Überlegung, dass aus der Durchmischung des Bodens im Reaktor ein häufigerer Kontakt des Bodenkorns mit dem Ozon und somit auch ein schnellerer Abbau des Schadstoffs resultiert. Dabei wurde festgestellt, dass der Abbau nach einiger Zeit stagniert. Im Folgenden soll nun geklärt werden, ob eine solche Stagnation auch erfolgt, wenn ein anderes Reaktorsystem benutzt wird.

Daher wurden zum Vergleich beider Reaktorsysteme Versuche mit einer Feststoffsäule und der Laboranlage durchgeführt. Der Festbettreaktor gleicht in seinem Gasverweilzeitverhalten dem eines Strömungsrohrreaktors, die Laboranlage eher dem Verhalten eines idealen Rührkes-sels (s. 4.1.1.2).

Der Lössboden wurde für den Versuch in der Laboranlage inhomogen mit 1 g/kg TM Phenanthren kontaminiert. Diese Kontaminationsart führte bei den Versuchen mit der Feststoffsäule zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen, daher wurde der Boden für den Versuch mit der Feststoffsäule homogen kontaminiert, indem der luftgetrocknete Lössboden aus Banteln mit 200 mL Acetonlösung versetzt wurde. Hierzu wurde soviel Phenanthren gegeben, dass die Endkonzentration im Boden 1 g/kg TM betrug. Die Suspension wurde eine Stunde gemischt, danach wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Da in der Feststoffsäule während des Versuchs keine Probenahme möglich war, erfolgte die Ozonisierung chargenweise. Jede Charge wurde so lange ozonisiert, bis die Zeiten der sonst üblichen Probenahmen erreicht wurden. Die Probenahme erfolgte dann jeweils nach Beendigung der Ozonisierung und anschließender intensiver Mischung des behandelten Bodens.

Die zeitlichen Verläufe des Phenanthrenumsatzes sowie der DOC und CSB-Werte sind für den Versuch mit der Feststoffsäule in Abbildung 4.24, für den Versuch mit der Laboranlage in Abbildung 4.25 dargestellt.

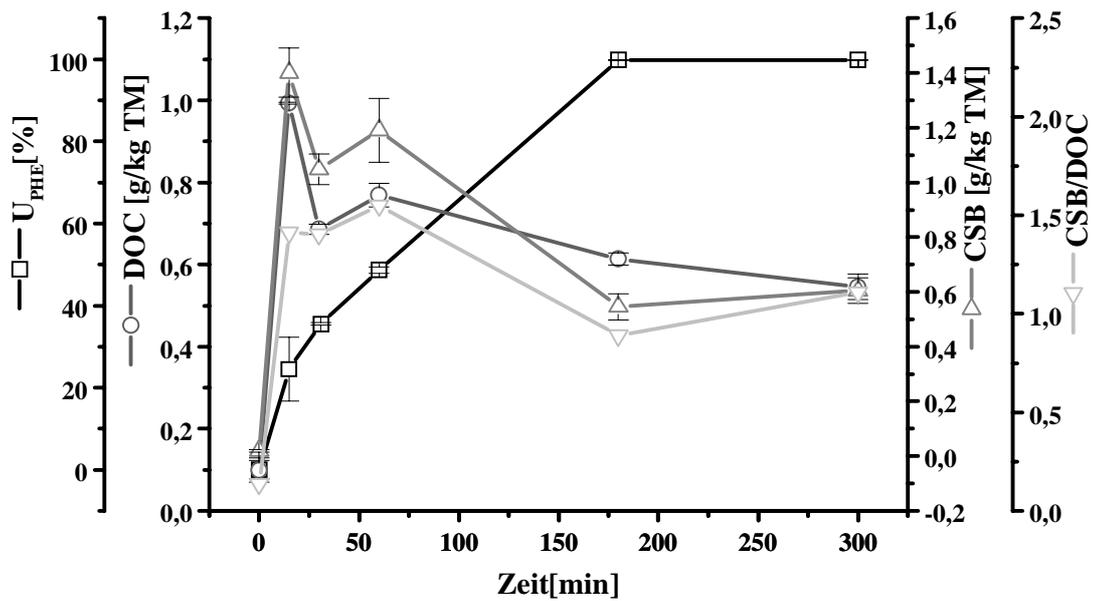


Abbildung 4.24: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes bei Ozonisierung des Lössbodens aus Banteln in der Feststoffsäule. Phenanthrenausgangskonzentration: 1g/kg TM; Volumenstrom: 15 L/h; Ozoneingangskonzentration: (20 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

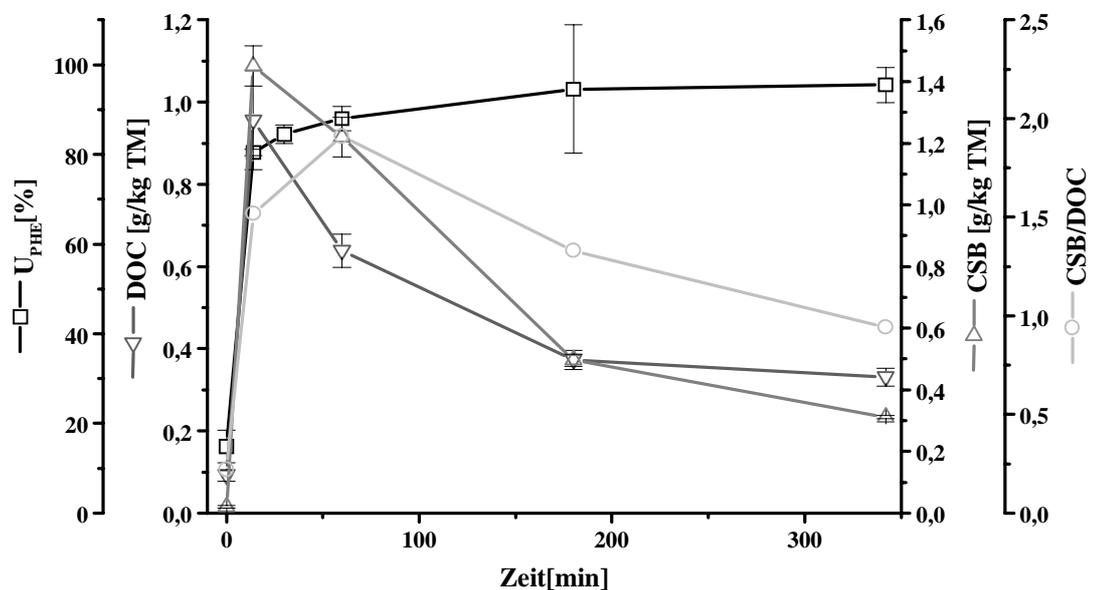


Abbildung 4.25: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes bei Ozonisierung des Lössbodens aus Banteln in der Laboranlage. Phenanthrenausgangskonzentration: 1g/kg TM; Volumenstrom: 24 L/h; Ozoneingangskonzentration: (21 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

Obwohl bei dem Versuch mit der Feststoffsäule unterschiedliche Chargen behandelt wurden, bei denen nicht auszuschließen war, dass durch unterschiedliche Packung des Materials oder geringfügig variierende Betriebsbedingungen unterschiedliche Abbauergebnisse erhalten werden konnten, ergeben die Messdaten insgesamt zeitliche Verläufe, die die Abbauvorgänge sinnvoll wiedergeben. Der Phenanthrenumsatz steigt danach kontinuierlich bis 180 min an und erreicht dort einen Endwert bei 99,8%. DOC und CSB erreichen innerhalb der ersten 15 min einen Maximalwert und fallen anschließend wieder ab. Das CSB/DOC-Verhältnis steigt bis 60 min an und fällt bis 180 min wieder ab, um danach wieder leicht zu steigen.

Anders sind die Verhältnisse beim Versuch mit der Laboranlage. Hier sind die größten Änderungen innerhalb der ersten 15 min des Versuches zu erkennen. Der Phenanthrenumsatz steigt innerhalb dieser Zeit auf 80%, CSB und DOC-Werte erreichen ihren Maximalwert. Bis 180 min nimmt der Phenanthrenumsatz bis auf 95% zu und bleibt danach nahezu konstant, die CSB- und DOC-Werte nehmen, wie auch deren Verhältnis, bis Versuchsende kontinuierlich ab.

Die Unterschiede zwischen den beiden Versuchen lassen sich auch bei Betrachtung der Abgaswerte in Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 beobachten. Beim Versuch mit der Feststoffsäule zeigt der Kohlendioxidgehalt bei 25 min ein erstes Maximum, bleibt anschließend für 50 min bei 0,4 Vol.% konstant, um dann nach Durchlaufen eines ausgeprägten Maximums mit 1,1 Vol.% bis ca. 175 min nahezu bis auf den Ausgangswert zurückzugehen. Die Ozonkonzentration steigt am Reaktorausgang nach ca. 120 min bis auf ca. 38% der Eingangskonzentration an und fällt danach wieder bis Versuchsende auf 13% der Eingangskonzentration ab.

Die On-line Daten beim Versuch mit der Laboranlage zeigen andere Verläufe. Der Kohlendioxidwert durchläuft zwischen 0 und 180 min ein breites Maximum, das lediglich von den Probenahmen unterbrochen wird. Die Höhe des Kohlendioxidwerts ist dabei mit 0,5 Vol.% deutlich geringer als der höchste Wert bei der Feststoffsäule. Zeitgleich mit dem Absinken des Kohlendioxidgehalts beginnt die Ozonkonzentration am Reaktorausgang wieder zu steigen, ein erneutes Abfallen der Ozonkonzentration wie bei der Feststoffsäule wird nicht beobachtet. Der Wert hat sich bis 300 min beinahe wieder dem Eingangswert angenähert.

Auch ein Vergleich der spezifischen Kohlendioxidmengen, die während der Versuchsdauer produziert wurden, belegen die in den Abbildungen erkennbaren unterschiedlichen Verläufe der Kohlendioxidkonzentrationen: Während beim Abbau in der Feststoffsäule 960,9 mg Kohlenstoff/kg Boden produziert wurden, betrug dieser Wert bei der Laboranlage lediglich 516,9 mg Kohlenstoff/kg Boden, also nur 54% des Wertes bei der Feststoffsäule.

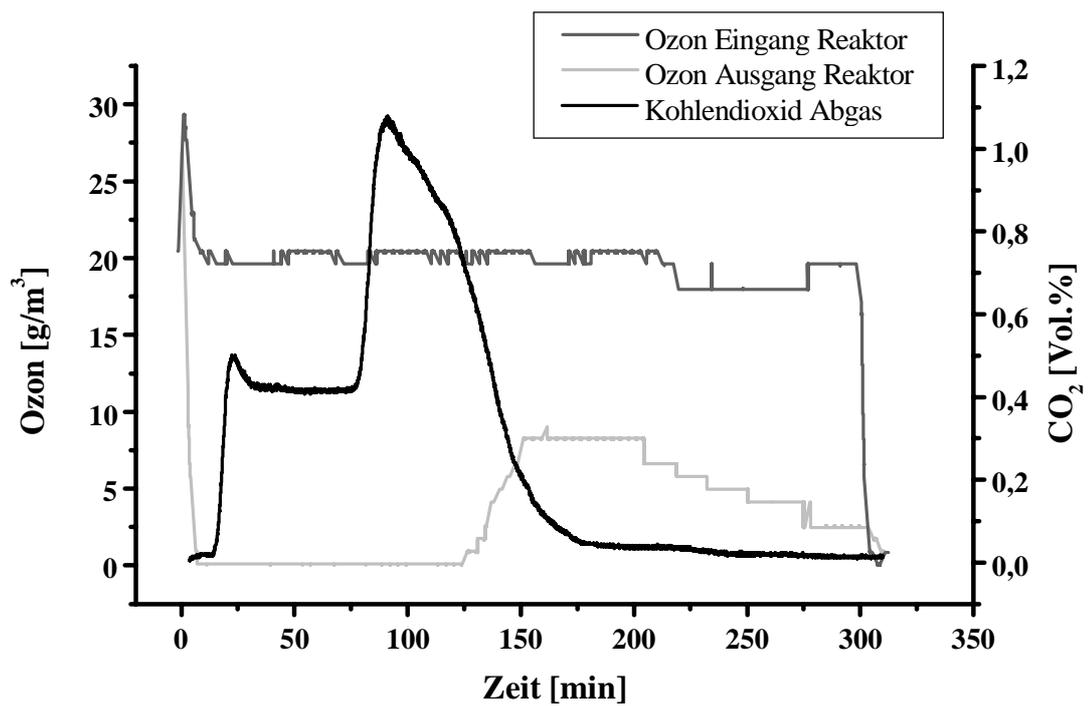


Abbildung 4.26: Zeitlicher Verlauf der On-Line Daten für den Versuch in der Bodensäule.

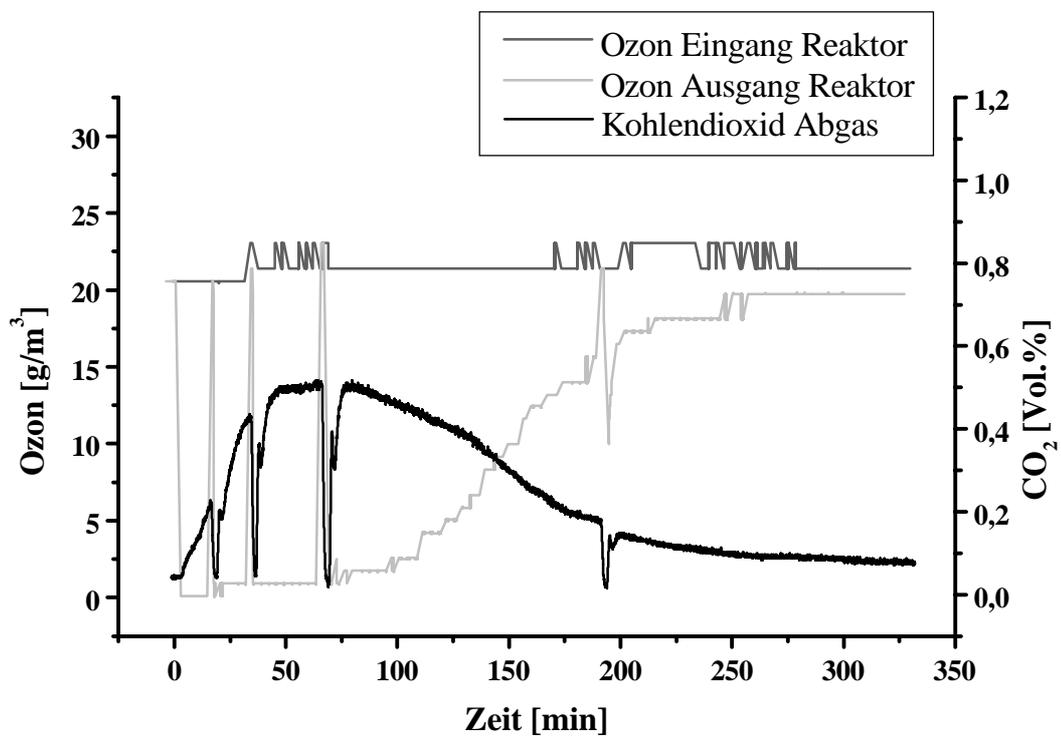


Abbildung 4.27: Zeitlicher Verlauf der On-Line Daten für den Versuch in der Laboranlage.

In den zeitlichen Verläufen der Abbauprodukte, die in Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 dargestellt sind, spiegeln sich die bislang geschilderten Unterschiede ebenfalls wieder:

Bei der Feststoffsäule fällt der Gehalt des Diphendialdehyds, der zwischen 15 und 60 min zwischen 14% bis 16% der ursprünglich vorhandenen Gesamtkohlenstoffmenge beträgt, nach 180 min auf unter 1% ab. Auch die Diphenaldehydsäure und die Diphensäure fallen unter diesen Prozentwert, wobei deren Gehalt vorher nur zwischen 1% und 5% lag. Lediglich die Phthalsäure bleibt mit einem Ausbeutegrad von 3-4% ab 60 min nahezu konstant.

Bei der Laboranlage steigt der Ausbeutegrad des Diphendialdehyds nach 15 min auf 41%. 10% des Kohlenstoffgehalts liegen zu dieser Zeit als Diphenaldehydsäure vor. Auch nach 60 min ist das Diphendialdehyd immer noch das am stärksten vertretene Abbauprodukt, jedoch werden jetzt auch Diphensäure und Phthalsäure gebildet. Letztere ist mit 2,5% Kohlenstoffgehalt nach 180 min das Hauptprodukt, die Konzentrationen der anderen Abbauprodukte fallen auf ca. 1% ab. Im Vergleich zur Feststoffsäule fällt auf, dass beim Abbau in der Laboranlage die Bildung von Abbauprodukten in sehr viel stärkerem Maß erfolgt. Gemeinsam ist allerdings beiden Verläufen, dass bis auf die Phthalsäure der Gehalt an Abbauprodukten nach 180 min sehr stark zurückgeht.

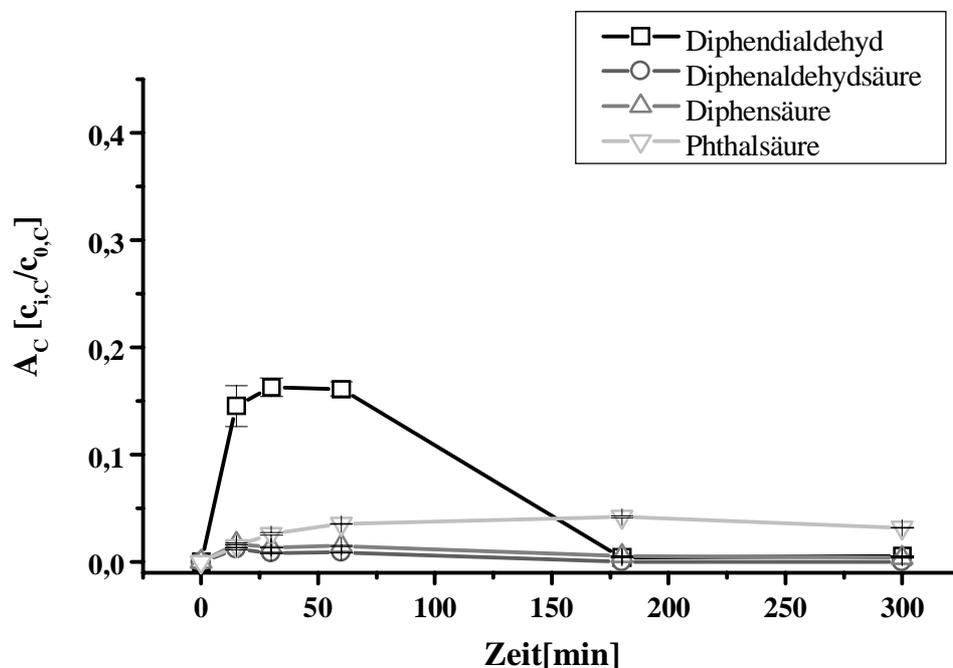


Abbildung 4.28: Zeitlicher Verlauf des Mengenanteils der vier Hauptabbauprodukte, bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Schadstoffmenge beim Versuch mit der Feststoffsäule.

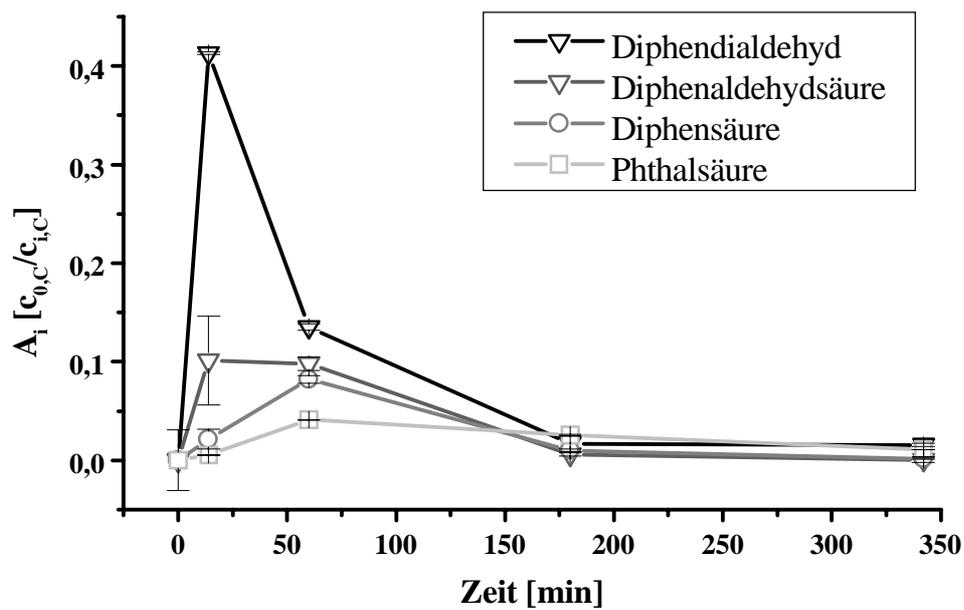


Abbildung 4.29: Zeitlicher Verlauf des Mengenanteils der vier Hauptabbauprodukte, bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Schadstoffmenge beim Versuch mit der Laboranlage.

Die Erklärung für diese unterschiedlichen Ergebnisse liegen in den grundsätzlich unterschiedlichen Eigenschaften und damit einhergehend in den vorliegenden unterschiedlichen Reaktionsverhältnissen innerhalb der Reaktorsysteme begründet. Während die Feststoffsäule als Vertreter eines Strömungsrohres ein System ohne Rückvermischung der gasförmigen Komponente ist, stellt die Laboranlage, die in ihrem Gasverweilzeitverhalten eher einem idealen Rührkessel gleicht, ein System mit völliger Rückvermischung dar. Das Resultat hiervon ist, dass der Schadstoff bei der Feststoffsäule stets einer hohen Ozonkonzentration ausgesetzt ist. Erst nachdem der Schadstoff abreagiert hat, dringt das Ozon in die nächste Schicht ein. Bei der Laboranlage ist durch die Vermischung zu Beginn des Versuches der gesamte Boden einer gleichmäßig niedrigen Ozonkonzentration ausgesetzt, da der eintretende Gasstrom durch die Vermischung stets verdünnt wird.

Ein weiterer wichtiger Unterschied beider Reaktorsysteme liegt im Wärmetransport. Während in der Mischeranlage der Wärmeaustausch mit den Reaktorwänden über die Dispersion der Bodenpartikel verläuft, woraus ein sehr guter Wärmeaustausch resultiert, findet die Wärmeübertragung in der Feststoffsäule nur durch Wärmeleitung statt. Dieser Wärmeleitungsprozess ist ein linearer Prozess. Die chemisch erzeugte Wärmemenge ist jedoch aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ein stark nichtlinearer Prozess. Bei der Entstehung von Wärme durch die chemische Reaktion kann es daher zu einem Wärmestau kommen,

die produzierte Wärme kann nicht mehr ausreichend schnell über die Reaktorwand abtransportiert werden und es kommt zur Bildung einer heißen Zone [109].

Eine solche Beobachtung wurde auch während der Versuche mit der Feststoffsäule gemacht: Bereits nach wenigen Minuten konnte an der Außenseite des Reaktors im oberen Teil der Säule eine Erwärmung um ca. 15°C festgestellt werden. Diese heiße Zone wanderte dann über die Reaktorlänge bis zum unteren Teil der Bodensäule, bis nach ca. 180 min die Wärmeentwicklung nicht mehr nachweisbar war.

Damit lassen sich die unterschiedlichen Verläufe in beiden Reaktorsystemen erklären: Durch die hohe Ozoneingangskonzentration und den schlechten Wärmeabtransport kommt es lokal zu einer starken Temperaturerhöhung, die zu einer starken Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie darüber hinaus eventuell zu Verdampfungs- oder Desorptionsprozessen führt, die dazu führen, dass die Reaktion heftiger und vollständiger abläuft, erkennbar an dem höheren Kohlendioxidwert, welcher die Werte, die bei den Versuchen mit den Mischeranlagen gemessen wurden, deutlich übertrifft. Ebenfalls ein Beleg für den anderen Reaktionsverlauf sind die in weitaus geringerem Maß auftretenden Abbauprodukte.

Die Reaktion verläuft damit völlig anders, als es bisher bei den durchmischten Systemen beobachtet wurde. Eine Verstopfung der Bodenporen bzw. eine Krustenbildung, womit die Stagnation des Abbaus in den durchmischten Systemen erklärt wurde, findet in der Feststoffsäule nicht statt, der Abbau des Phenanthrens erfolgt nahezu vollständig.

4.8 Vergleich unterschiedlicher Reaktormaßstäbe

Bereits in den bislang geschilderten Versuchen wurden Abbauversuche geschildert, die teilweise in der Laboranlage, teilweise in der Technikumsanlage durchgeführt wurden. Der Grund, weshalb in diesen zwei Reaktormaßstäben gearbeitet wurde, lag darin begründet, dass die Versuchsergebnisse auf eine Pilotanlage übertragen werden sollten. Häufig werden bei solchen Scale-up-Prozessen Probleme beobachtet, die aus der Maßstabsvergrößerung herrühren. Daher soll im folgenden Kapitel nun direkt zwischen den beiden verwendeten Reaktormaßstäben verglichen werden.

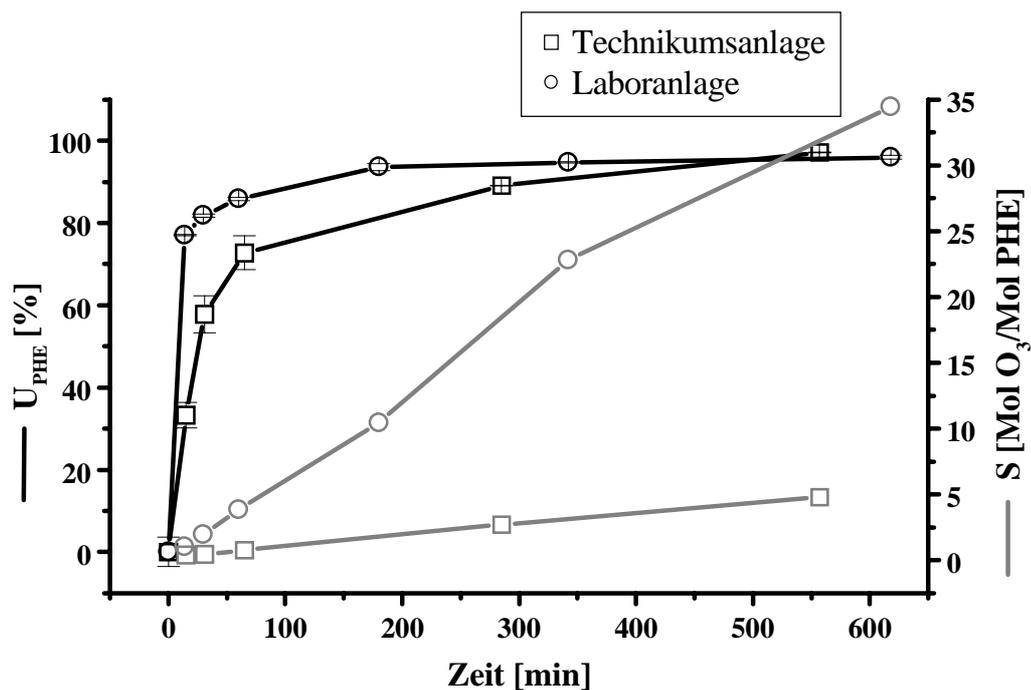


Abbildung 4.30: Zeitliche Verläufe der Phenanthrenumsätze und der Selektivitäten des Schadstoffabbaus für Labor- und Technikumsanlage. Boden: Lössboden aus Banteln; Phenanthrenausgangskonzentration: 1g/kg TM Volumenstrom: 24 L/h (Laboranlage), 100 L/h (Technikumsanlage); Ozoneingangskonzentration: (22±1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung

Abbildung 4.30 zeigt die zeitlichen Verläufe der Schadstoffumsätze während der Ozonisierung des Lössbodens aus Banteln im Vergleich zwischen der Laboranlage und der Technikumsanlage. Demnach erfolgt der Schadstoffabbau in der Technikumsanlage langsamer als in der Laboranlage. In letzterer wird bereits nach 15 min ein Umsatz von 77% gemessen, während der Umsatz zu dieser Zeit in der Technikumsanlage lediglich 33% erreicht hat. Ein vollständiger Umsatz wird in beiden Systemen nicht erreicht, die Endumsätze betragen bei der Laboranlage 96%, bei der Technikumsanlage 97%.

Beim Vergleich zwischen beiden Reaktoren muss allerdings der unterschiedliche Maßstab und damit die unterschiedliche Belastung, d.h. die auf das Reaktorvolumen bezogene eintretende Ozonmenge berücksichtigt werden. Im Vergleich beider Anlagen ist die Belastung der Laboranlage mit 677 g · h⁻¹ · m⁻³ erheblich größer als die der Technikumsanlage mit 96 g · h⁻¹ · m⁻³. Die Einstellung gleicher Belastungen war allerdings nicht möglich, was durch die Zielvorgaben zu Stande kam: Die Technikumsanlage sollte sich möglichst genau an der Pilotanlage orientieren, was bei einem geplanten Volumenstrom von 10 m³/h für die Pilotanlage bei einem Maßstab von 1:100 einen Volumenstrom von 0,1 m³/h für die Technikumsanlage ergab. Bei der Laboranlage

war eine Einstellung geringerer Volumenströme als $0,024 \text{ m}^3/\text{h}$ aufgrund des Versuchsaufbaus nicht möglich, so dass die höhere Belastung dieser Anlage in Kauf genommen werden musste.

Die Folgen dieser unterschiedlichen Belastungen werden deutlich bei Betrachtung der ebenfalls in Abbildung 4.30 dargestellten Selektivitäten des Schadstoffabbaus. Bei dieser Größe wird die in den Reaktor eintretende Ozonmenge durch die abgebaute Phenanthrenmenge geteilt. Dadurch ist eine von der Reaktorgröße unabhängige Messgröße gegeben.

Während der gesamten Behandlungsdauer liegt die Selektivität der Technikumsanlage erheblich niedriger als bei der Laboranlage, in der Technikumsanlage wird also weniger Ozon benötigt um eine gleiche Menge Schadstoff zu oxidieren als in der Laboranlage. Zur Erzielung des Endumsatzes von 96% bei der Laboranlage sind $34,5 \text{ Mol Ozon} / \text{Mol Phenanthren}$ nötig, in der Technikumsanlage hingegen werden für 97% Umsatz lediglich $4,8 \text{ Mol Ozon} / \text{Mol Phenanthren}$ benötigt.

Auffällig ist die äußerst niedrige Selektivität zu Beginn des Abbaus, die in der Technikumsanlage unter 1 liegt. Hier zerfällt der Schadstoff also, ohne mit einem Ozonmolekül in Kontakt zu treten.

Eine befriedigende Erklärung für dieses Phänomen kann nicht gefunden werden, da die Selektivität von $0,4 \text{ Mol Ozon} / \text{Mol Phenanthren}$, die bei 15 und 30 min Versuchsdauer gemessen wurde, nicht durch die Messfehler der Analysenmethoden erklärt werden können. Selbst bei Berücksichtigung des Streubereiches von 15%, verursacht durch die Messfehler bei der Phenanthren- und Ozonbestimmung, liegt die Selektivität deutlich unter 1.

Als mögliche Erklärung kommt die Bildung reaktiver Zwischenprodukte in Betracht, die ihrerseits mit weiterem Schadstoff reagieren. Analytisch konnten solche Zwischenprodukte allerdings nicht erfasst werden. Auch muss berücksichtigt werden, dass zu Beginn ein Ozonmolekül mit 2,5 Molekülen Phenanthren reagiert, was bedeutet, dass nicht nur das zweite, sondern auch noch das dritte Sauerstoffatom des Ozonmoleküls reagieren muss. Eine solcher Reaktionsmechanismus widerspricht jedoch eindeutig der bislang bekannten Reaktionsweise des Ozons, bei dem das Ozon zunächst pericyclisch mit einem Phenanthrenmolekül reagiert und durch Zerfall des gebildeten Intermediats Wasserstoffperoxid freisetzt, welches dann seinerseits mit einem weiteren Molekül reagieren kann. Diese Folgereaktion ist jedoch nur eine von mehreren möglichen Nebenreaktionen und spielt meist nur eine untergeordnete Rolle [57]. Die beobachtete Stöchiometrie kann so nicht erklärt werden.

Eine andere Möglichkeit ist das Auftreten von Polymerisationsreaktionen, die jedoch meist erst mit den gebildeten Ozoniden untereinander, nicht jedoch zwischen den Ausgangsverbindungen und den Ozoniden beobachtet werden [58].

Als weitere Möglichkeit sind lokal auftretende Verdampfungs- oder Desorptionsprozesse denkbar. Ähnlich wie in Kapitel 4.7 geschildert, bewirkt die exotherme Reaktion des Ozons lokal zu einer starken Erwärmung. Anders als bei der Reaktion in der Feststoffsäule treten diese Erwärmungen durch die ständige Durchmischung in dem Reaktor nur so lange auf, wie hohe Schadstoffkonzentrationen zur Verfügung stehen. Mit zunehmender Dauer der Reaktion tritt diese Art der Reaktion zunehmend durch einsetzende Transporthemmungen in den Hintergrund, so dass sich die Abbaurate stark verlangsamt und auch nach langer Behandlungsdauer noch deutliche Restkonzentrationen gemessen werden können.

Auch wenn die ausgesprochen heftige Reaktion zu Beginn der Ozonisierung nicht genau erklärt werden kann, bleibt zusammenfassend aus dem Vergleich beider Reaktormaßstäbe jedoch festzuhalten, dass ein vollständiger Abbau zum Ende der Behandlungszeit in beiden Systemen nicht festgestellt werden kann. Abhängig von der Belastung der jeweiligen Reaktoren wird lediglich ein unterschiedlicher zeitlicher Verlauf festgestellt, ein grundsätzlich anderer Verlauf wird auch bei den übrigen Messwerten (z.B. DOC, CSB, Abgaskohlendioxid) nicht beobachtet (Daten nicht gezeigt). Auch andere Einflüsse, wie z.B. unterschiedliche Wassergehalte, liefern bei beiden Reaktorgrößen ähnliche Ergebnisse. Agglomeratbildungen, die in den Reaktoren auftreten und auf die in Kapitel 4.9 noch genauer eingegangen wird, treten in beiden Reaktoren auf und inhibieren den Abbau nahezu vollständig. Auch bei den Abbauversuchen mit den real kontaminierten Böden wird kein grundsätzlicher Unterschied bei den Abbauergebnissen festgestellt, die Ergebnisse aus solchen Versuchen in der Labor- und der Technikumsanlage werden in Kapitel 4.11 vorgestellt.

4.9 Einfluss des Wassergehalts

Die beschriebenen Versuche wurden bislang mit luftgetrockneten Böden durchgeführt. Diese Verfahrensweise ist für eine technische Durchführung nicht praktikabel, da eine Lufttrocknung des Bodens vor der Ozonisierung die Behandlungszeit des Verfahrens extrem verlängern würde. Außerdem ist für eine Trocknung von Feststoffen ein sehr großer Energieaufwand nötig. Daher soll im Folgenden der Einfluss des Wassergehalts bei der Ozonisierung betrachtet werden.

Hierzu wurde der LUFA Boden 2.1 im naturfeuchten Zustand (4,1% WG) mit Phenanthren inhomogen kontaminiert, so dass die Schadstoffkonzentration 1 g/kg TM betrug. Der Wassergehalt wurde anschließend durch weitere Wasserzugabe auf 10% eingestellt. Abbildung 4.31 zeigt den zeitlichen Verlauf des Phenanthrenumsatzes, den DOC, CSB und das CSB/DOC- Verhältnis.

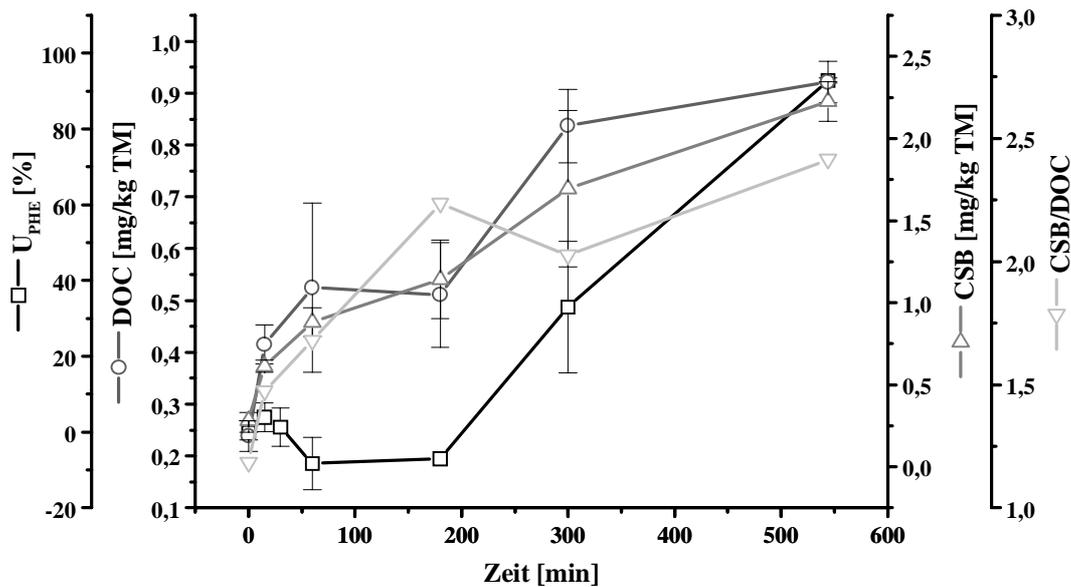


Abbildung 4.31: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes, der CSB- und DOC-Konzentrationen der wässrigen Bodeneluat und des CSB/DOC-Verhältnisses bei Ozonisierung des LUFA 2.1 Bodens mit 10% WG in der Technikumsanlage. Phenanthrenauskangskonzentration: 1g/kg TM Volumenstrom: 100 L/h; Ozoneingangskonzentration: $23 \pm 1 \text{ g/m}^3$. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

Der Abbau setzt danach erst sehr viel später ein als bei den bisherigen Versuchen. Dabei fallen vor allem die großen Streuungen der Messwerte mit Variationskoeffizienten bis zu 50% auf. Erst zum Ende der Behandlung hin werden die Schwankungen wieder kleiner, ein Hinweis darauf, dass tatsächlich Schadstoff abgebaut wurde, da sonst zumindest einer der Messwerte einen höheren Gehalt zeigen müsste.

Die Erklärung dieses langsameren Abbaus ist auf zwei unterschiedliche Weisen möglich. Zum einen kann es durch die Anwesenheit von Wasser zur Bildung von Hydroxylradikalen kommen. Dadurch wird das Phenanthren nicht mehr selektiv angegriffen, die im Boden vorhandenen natürlichen Inhaltsstoffe verbrauchen soviel Ozon, dass zur Schadstoffoxidation nicht mehr genügend zur Verfügung steht. Zum anderen kann der verminderte Abbau durch die durch den Mischungsvorgang auftretenden Agglomerate erklärt werden, die sich bereits nach kurzer Zeit im Reaktor bilden. Der Stofftransport kann in solchen Agglomeraten stark herabgesetzt werden, so dass das Ozon schließlich nur noch durch Diffusion zum Schadstoff gelangt, wodurch die Behandlungsdauer drastisch steigt.

Für die erste Erklärung spricht der Anstieg der CSB und DOC-Werte. Diese steigen von Beginn an, während ein Phenanthrenabbau zu Beginn kaum beobachtet werden kann. Auch der niedrige Ozongehalt im Reaktorauslass (Abbildung 4.32) weist darauf hin, dass Reaktionen im Boden ablaufen.

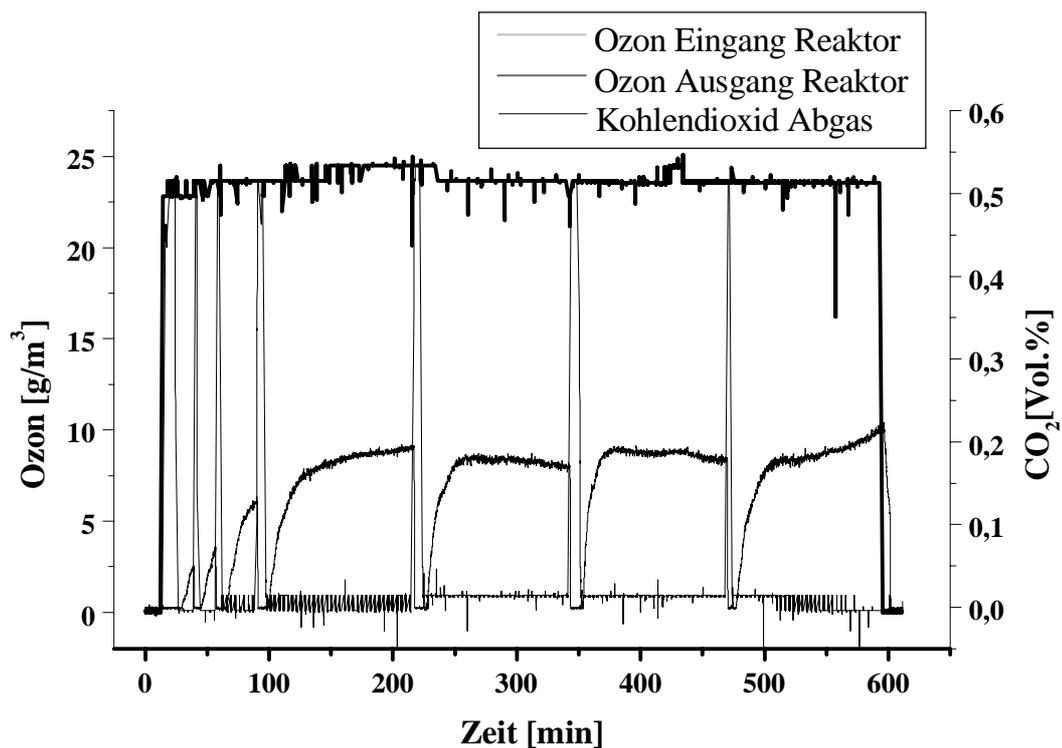


Abbildung 4.32: Zeitlicher Verlauf der On-line Daten beim Versuch mit 10% WG mit dem LUFA 2.1 Boden.

Gegen diese Erklärung spricht jedoch die geringe produzierte Kohlendioxidmenge, die nur ein Drittel der Menge beträgt, die bei anderen Versuchen beobachtet wurde. Auch können keine Abbauprodukte nachgewiesen werden, die eine Verschiebung des Reaktionsmechanismus bestätigen würden. Die in Abbildung 4.33 dargestellten Verläufe der Abbauprodukte deuten gemeinsam mit dem Verlauf des Schadstoffumsatzes eher darauf hin, dass der Schadstoffabbau zeitlich verzögert beginnt. So beträgt der Phenanthrenumsatz bis 300 min lediglich 33% und steigt erst nach 540 min auf 92%. Einen ähnlichen Verlauf zeigen auch die Abbauprodukte, die bis 300 min nur in sehr geringem Maße vorliegen und erst nach 540 min ansteigen. Als weiterer verzögernder Effekt kommt bei den Versuchen mit wasserhaltigen Böden die Veränderung des Wärmehaushalts hinzu. Durch das vorhandene Wasser kommt es durch die Verdampfung des Wassers zu einem Kühleffekt, der im Unterschied zu den Versuchen mit dem trockenem Boden zu einer Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

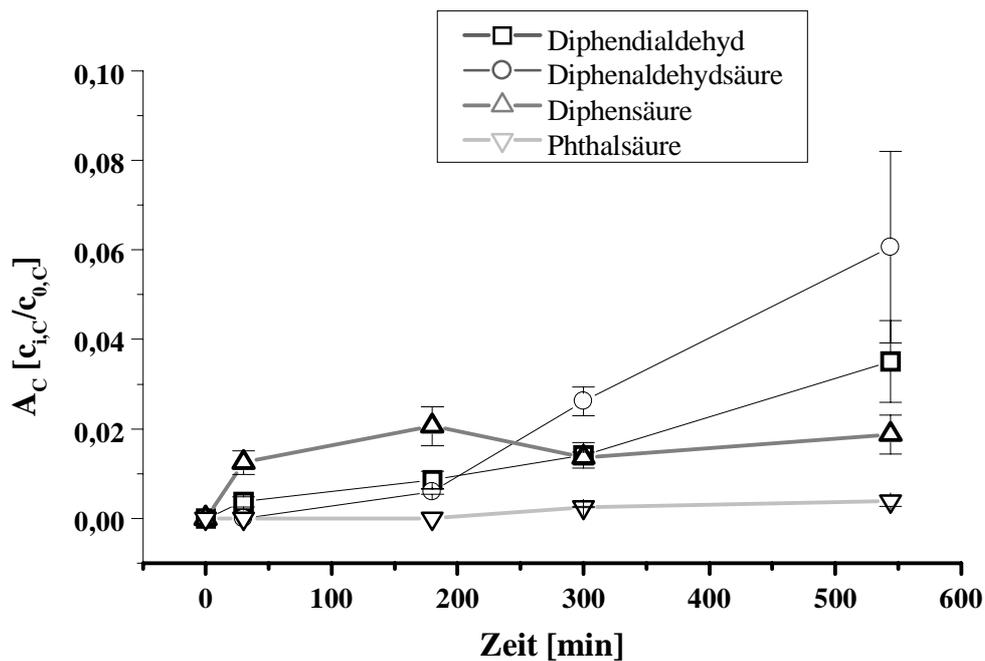


Abbildung 4.33: Zeitlicher Verlauf des Mengenanteils der vier Hauptabbauprodukte, bezogen auf die ursprüngliche Schadstoffmenge beim Versuch mit 10% WG mit dem LUFA 2.1 Boden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen der Messwerte in Dreifachbestimmung

Diese Verlangsamung des Abbaus bei wasserhaltigen Böden stellte sich als ein generelles Problem bei den Abbauprobungen dar. Obwohl im vorliegenden Versuch bewusst ein Wassergehalt gewählt wurde, der unterhalb der Ausrollgrenze des Bodens liegt, d.h. unterhalb des Bereiches, in dem sich Agglomerate bilden sollten, und es sich zusätzlich um einen sandigen Boden, der kaum über bindiges Material verfügt, handelte, liegt trotzdem fast die gesamte Reaktorfüllung bereits nach kurzer Zeit in Form sphärischer Teilchen mit Durchmessern zwischen 0,2 und 2 cm vor. Bei Versuchen mit Böden, die über ausgeprägte plastische Eigenschaften verfügten, z.B. dem Lössboden aus Banteln, war eine Mischung aufgrund starker Stollenbildung an den Reaktorwänden kaum noch möglich.

Bei Versuchen mit höheren Wassergehalten, bei denen der Boden in Form eines dünnflüssigen Breis vorlag, konnte ebenfalls kein Abbau gemessen werden (Daten nicht gezeigt).

Die Agglomeratbildung in Pflugscharmischern kann durch den Einbau von rotierenden Messerköpfen verhindert werden. Ein Einbau in die für die Versuche zur Verfügung stehenden Reaktoren war jedoch mit den im Institut zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich.

Die Bildung von Agglomeraten allein kann nicht für die Verlangsamung des Schadstoffabbaus verantwortlich sein, da diese Reduktion der Abbaugeschwindigkeit auch in der Feststoffsäule beobachtet wurde. In Abbildung 4.34 ist das Ergebnis eines Abbauprobens dargestellt, der mit dem Lössboden aus Banteln mit einem Schadstoffgehalt von 1 g/kg TM durchgeführt wurde. Der

Phenanthrenumsatz ist mit 33% nach 300 min genauso groß wie beim Versuch mit der Feststoffsäule. Daraus lässt sich folgern, dass der Abbau durch den Wassergehalt allgemein vermindert wird, unabhängig, ob ein durchmischtes oder ein durchströmtes System verwendet wird. Durch die Anwesenheit des Wassers gelangt das Ozon später zum Schadstoff, da es erst durch die Wasserschicht hindurchtreten muss, um an den Schadstoff zu gelangen. Außerdem wird die Wärmetönung der Reaktion, wie in Kapitel 4.7 geschildert, durch das vorhandene Wasser verhindert.

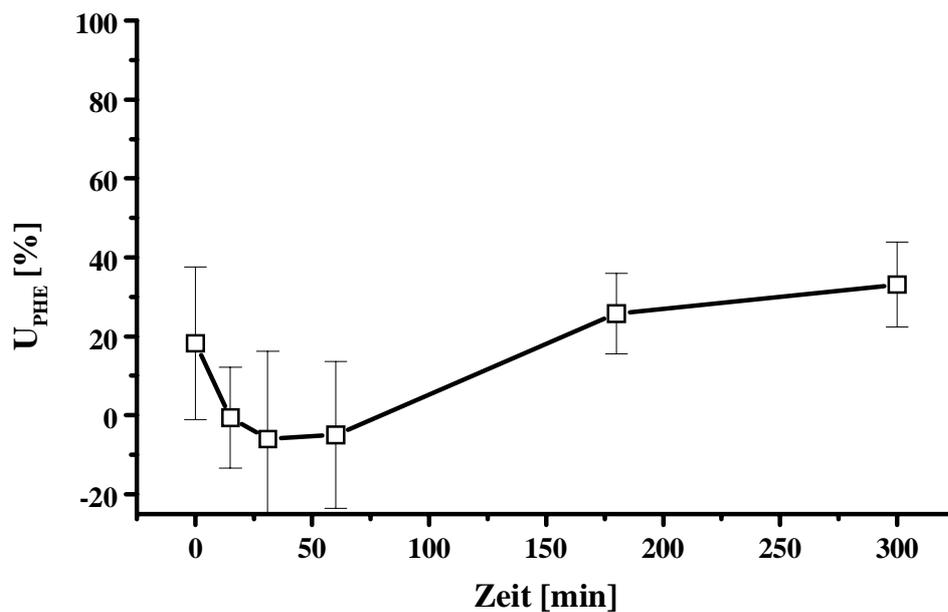


Abbildung 4.34: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes bei Ozonisierung des Lössbodens aus Banteln mit 10% WG in der Feststoffsäule. Phenanthrenauskonzentration: 1 g/kg TM; Volumenstrom: 15 L/h; Ozoneingangskonzentration: (23 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Messwerte bei Dreifachbestimmung.

Das beschriebene Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von ETRICH [63], der kontaminierten Boden in einem Trommelmischer mit Ozon begast hat. Auch hier wurde eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit des Ozons bei höheren Bodenfeuchtegehalten beobachtet. Ebenso wie im vorliegenden Fall wurde eine Agglomeratbildung im Reaktor als Ursache für die verringerten Umsätze festgestellt.

Unterschiedliche Ergebnisse wurden jedoch bei Versuchen zur Bodenozonung in Feststoffsäulen beobachtet. Sowohl SEIDEL [59] als auch MASTEN UND DAVIES [61] stellten eine Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen bei erhöhtem Wassergehalt, verglichen mit einem trockenen Boden, fest. Innerhalb der hier vorgestellten Versuche wurde hingegen eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit des Ozons bei Böden mit höheren Wassergehalten gemessen. Diese divergierenden Ergebnisse überraschen zunächst, angesichts der in den

jeweiligen Versuchen verwendeten ähnlichen Versuchsaufbauten. Eine einfache Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden, jedoch fallen bei der Betrachtung der in den jeweiligen Versuchen verwendeten Böden deutliche Unterschiede auf: Während die anderen Arbeiten mit sandigen Böden durchgeführt wurden, wurde in der vorliegenden Arbeit ein schluffiger und damit bindiger Boden verwendet. Durch die stärkere Verdichtung des Bodens ist es wahrscheinlich, dass das Ozon erheblich länger braucht, um durch das Bodengefüge zu diffundieren als dies bei den sandigen Böden der Fall ist. Damit bestätigt das vorliegende Ergebnis die Untersuchungen von ETRICH [63], der bei Versuchen mit Tonagglomeraten ebenfalls eine Reduktion der Diffusionsgeschwindigkeit des Ozons bei zunehmenden Feuchtegehalt festgestellt hat. Auf eine weitergehende Untersuchung soll an dieser Stelle jedoch verzichtet werden, da nicht die Untersuchung der Grundlagen des Schadstoffabbaus mittels Ozon, sondern die Anwendbarkeit des Verfahrens untersucht werden soll. Hier zeigt sich, dass der Wassergehalt des zu behandelnden Bodens eine sehr kritische Einflussgröße in den betrachteten Reaktorsystemen darstellt.

4.10 Untersuchung der Ökotoxizität

Durch die bisherige Betrachtung des Abbauprozesses von Phenanthren durch Ozon wurde gezeigt, dass der Abbau des Schadstoffes über mehrere Abbauprodukte erfolgt. Über die gesamte Prozessdauer konnten unterschiedlich stark oxidierte Verbindungen in variierender Menge nachgewiesen werden. Darüber hinaus ergaben summenparametrische Messungen des DOC und CSB, dass Zerfallsprodukte nicht nur aus dem Abbau des Schadstoffes an sich, sondern auch durch Abbauprozesse, die mit den natürlich im Boden vorhandenen organischen Inhaltsstoffen ablaufen, entstehen.

Daraus ergeben sich zwei neue Gesichtspunkte, die im Folgenden betrachtet werden sollen: Zum einen liegt hier ein Ansatzpunkt für eine mögliche mikrobiologische Nachbehandlung der Schadstoffe vor. Ein grundsätzliches Problem des mikrobiologischen Abbaus von PAK ist deren schlechte Wasserlöslichkeit. Die geringen Schadstoffmengen, die im Wasser vorliegen, liefern nur wenig Substrat für ein Wachstum der Mikroorganismen, woraus ein sehr langsamer Schadstoffabbau resultiert. Da durch die Ozonierung allerdings Produkte mit einer höheren Wasserlöslichkeit entstehen, könnte hieraus eventuell ein beschleunigtes Wachstum erfolgen.

Zum anderen muss geprüft werden, inwieweit eine toxische Wirkung von den entstehenden Produkten ausgeht. Dieser in der Toxikologie als "Giftung" bezeichnete Prozess wird beispielsweise beim Abbau von Benz[a]pyren durch eukaryotische Zellen beobachtet [78]. Durch die Entstehung wasserlöslicher Verbindungen ist eine potentielle Gefahr der Mobilisierung von Schadstoffen gegeben. Mithilfe ökotoxikologischer Testverfahren soll nun geklärt werden, inwieweit sich

durch den Schadstoffabbauprozess eine negative Wirkung auf Boden- bzw. Wasserorganismen sowie Pflanzen und Tiere nachweisen lässt.

Die Untersuchungen hierzu wurden mit einem inhomogen kontaminierten Lössboden durchgeführt. Der Boden wurde über einen Zeitraum von 10 h mit Ozon begast. Die Verläufe der CSB, DOC und Abgaswerte wurden bereits in Kapitel 4.7 vorgestellt.

Die mikrobiologische Abbaubarkeit wurde anhand der Bodeneluat mithilfe des biologischen Sauerstoffbedarfs untersucht. Bei diesem Testverfahren wird die zu untersuchende Lösung mit einer Mikroorganismensuspension versetzt und fünf Tage lang inkubiert. Der nach dieser Zeit verbrauchte Sauerstoff wird durch Anfärbung des gelösten Restsauerstoffgehalts mit Brenzcatechinviolett über die Reaktion von Eisen(II) zu Eisen(III)-Ionen im Vergleich zu einer Referenzküvette bestimmt.

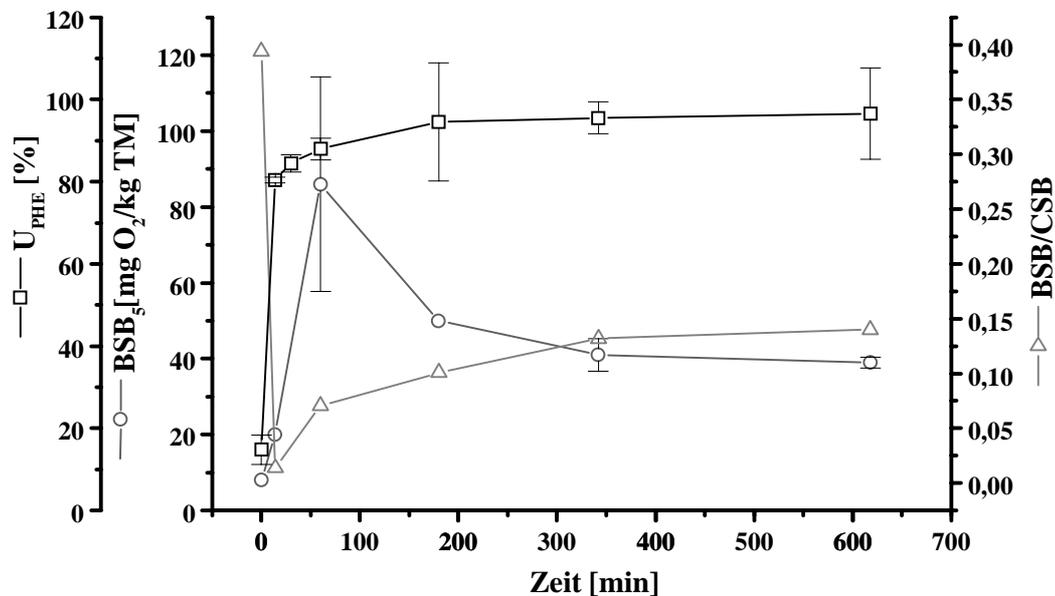


Abbildung 4.35: Zeitlicher Verlauf des Phenanthrenumsatzes, des biologischen Sauerstoffbedarfs und des BSB/CSB-Verhältnisses bei Ozonisierung des Lössbodens aus Banteln in der Laboranlage. Phenanthrenauskgangskonzentration: 1 g/kg TM; Volumenstrom: 15 L/h; Ozoneingangskonzentration: $23 \pm 1 \text{ g/m}^3$. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Als Fehlerbalken sind die Standardabweichung aus einer Doppelbestimmung aufgeführt.

Abbildung 4.35 zeigt zur besseren Orientierung sowohl den Verlauf des Phenanthrenumsatzes als auch den Verlauf des biologischen Sauerstoffbedarfs. Die Bestimmung des BSB erfolgte durch SVENSSON [111] im Rahmen ihrer Diplomarbeit. Der Phenanthrenumsatz steigt bei dem Abbauersuch innerhalb von 15 min auf 80% und bleibt ab 180 min bei 95% nahezu konstant.

Der BSB durchläuft nach 60 min ein Maximum und fällt anschließend wieder ab. Der Kurvenverlauf scheint logisch zu sein, da im Verlauf der Ozonisierung wasserlösliche Abbauprodukte

gebildet werden, die von den Mikroorganismen als Stoffwechselquelle genutzt werden können. Wird allerdings der BSB im Verhältnis zum CSB betrachtet, so fällt auf, dass nur vor Beginn der Ozonisierung mit einem BSB/CSB-Verhältnis von 0,39 eine gute mikrobiologische Abbaubarkeit besteht. Nachdem ein Minimum nach 15 min erreicht wird, steigt das Verhältnis wieder auf 0,14 an und ist damit immer noch weit unterhalb vom Ausgangswert. Zwar muss berücksichtigt werden, dass sowohl die Bestimmung des CSB als auch die Bestimmung des BSB in solch niedrigen Bereichen liegt, dass beide Bestimmungen mit einem großen Fehler behaftet sind (die Variationskoeffizienten liegen bei diesen Werten beim CSB bei 24% und beim BSB bei 33%), allerdings deuten die Ergebnisse darauf hin, dass im Verlauf der Ozonisierung Abbauprodukte auftreten, die eine hemmende Wirkung auf die Mikroorganismen besitzen bzw. nicht leicht verstoffwechselt werden können. Eine Untersuchung der Hemmwirkung auf einzelne Mikroorganismenstämme führt zu keinem weiteren Aufschluss. Die in Tabelle 4.8 aufgeführten Ergebnisse des Agarplattendiffusionstests zeigen keine Hemmwirkung, wenn für den Test die gleichen Eluate verwendet werden, die auch für die Bestimmung des BSB benutzt wurden.

Tabelle 4.8: Ergebnisse des Agarplattendiffusionstests bei Verwendung des zur Bestimmung des BSB₅ eingesetzten wässrigen Bodeneluats

Testorganismus	Hemmhofgröße [mm]
<i>Pseudomonas putida</i> DSM 291	0
<i>Escherichia coli</i> DSM 6056	0
<i>Sphingomonas yanoikuyae</i> DSM 6900	0
<i>Enterobacter aerogenes</i>	0
<i>Bacillus subtilis</i> DSM 10	0
<i>Arthrobacter polychromogenes</i>	0
<i>Micrococcus luteus</i>	0
<i>Rhodococcus ruber</i> DSM 7511	0
<i>Penicillium chrysogenum</i> DSM 1075	0
<i>Paecilomyces variotii</i> DSM 1961	0
<i>Aspergillus niger</i> DSM 1988	0
<i>Anerobasidium pullulans</i> DSM 2404	0
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> H 620	0

Hinweise auf das Entstehen toxischer Verbindungen liefern hingegen die weiteren ökotoxikologischen Testverfahren. Die Untersuchungen wurden mit Grünalgen, Daphnien, Kresse und Tierzellen durchgeführt. Die Grünalgen sind Produzenten, die Daphnien Konsumenten erster Ordnung. Beides sind Organismen, die zur Detektion des Auftretens toxischer Verbindungen im Emmisionspfad Grundwasser bzw. Oberflächengewässer dienen. Die Kresse dient als Bodenpflanze der Detektion giftiger Wirkungen direkt über den Emmisionspfad Boden. Mit den für den Tierzelltest eingesetzten CHO-Zellen ("chinese hamster ovaries") soll die Wirkung auf höhere Lebewesen (in diesem Fall Säugetiere) gezeigt werden. Die prinzipielle Eignung solcher Zellen als Ersatz für den Test am lebenden Gesamtorganismus wurde von HARBECK im Rahmen ihrer Diplomarbeit gezeigt [112].

Abbildung 4.36 zeigt die zeitlichen Verläufe der Hemmungen für die vier durchgeführten Tests.

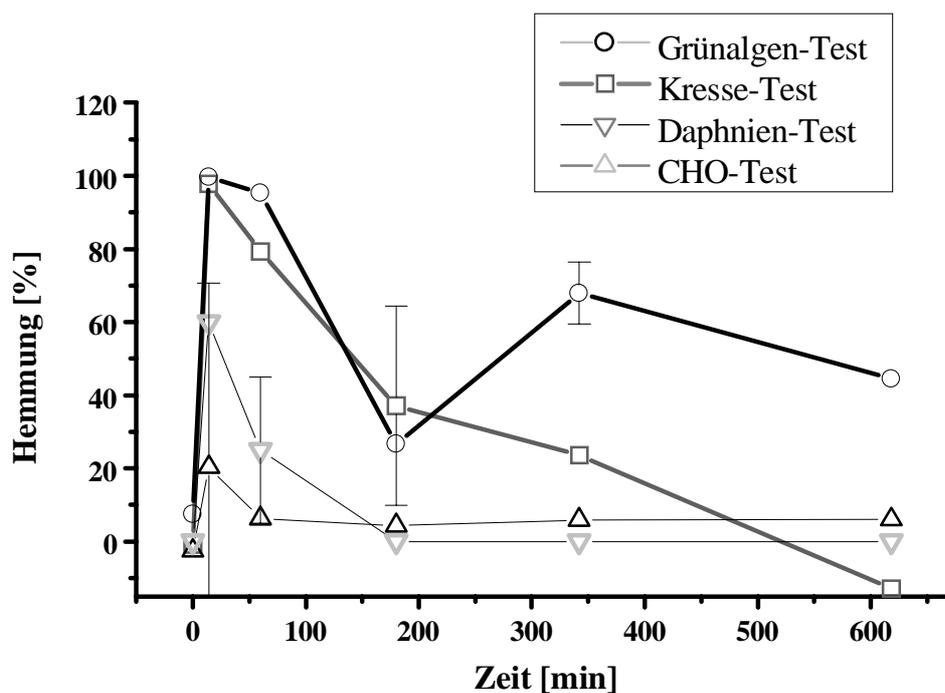


Abbildung 4.36: Zeitlicher Verlauf der Hemmwirkung wässriger Bodeneluats auf Kressekeime, Grünalgen, Daphnien und CHO-Zellen. Die Hemmung wurde jeweils in Bezug auf eine Referenzprobe (*A. bidest.*) bestimmt. Der Übersichtlichkeit halber ist für jede Messreihe exemplarisch nur einmal der Variationskoeffizient als Fehlerbalken dargestellt.

Der Grünalgentest zeigt die stärkste Hemmwirkung aller Testverfahren, wobei der Messwert bei 180 min als Ausreißer gewertet wird, der Messwert liegt gegenüber dem Trend zu niedrig. Die zweitstärkste Hemmung wird beim Kresstest nachgewiesen. Der Daphnientest zeigt nur im Bereich von 15 bis 60 min eine Hemmwirkung und der CHO-Test schließlich nur noch bei 15

min. Interessanterweise zeigen gerade die CHO-Zellen die geringste Beeinflussung durch die Bodeneluate, obwohl gerade diese Säugetierzellen gewöhnlich sehr empfindlich auf Umwelteinflüsse reagieren. Hier kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Sterilfiltration der Eluate vor Testbeginn eine Adsorption von Substanzen an das Filtermaterial erfolgt, wodurch die Konzentration der Substanzen erniedrigt wird. Gemeinsam ist allen Testverfahren, dass nach 15 min eine deutliche Hemmwirkung erkennbar ist, die anschließend allmählich wieder zurückgeht. Ryll hat im Rahmen seiner Diplomarbeit anhand von Versuchen an nichtkontaminiertem Quarzsand gezeigt, dass die Hemmwirkungen nicht durch Ozonreste in dem behandelten Boden verursacht werden [100]. Die Verläufe der Kurven deuten vielmehr auf toxische Verbindungen hin, die im vorliegenden Fall vor allem zu Beginn der Ozonisierung in verstärktem Maß gebildet werden.

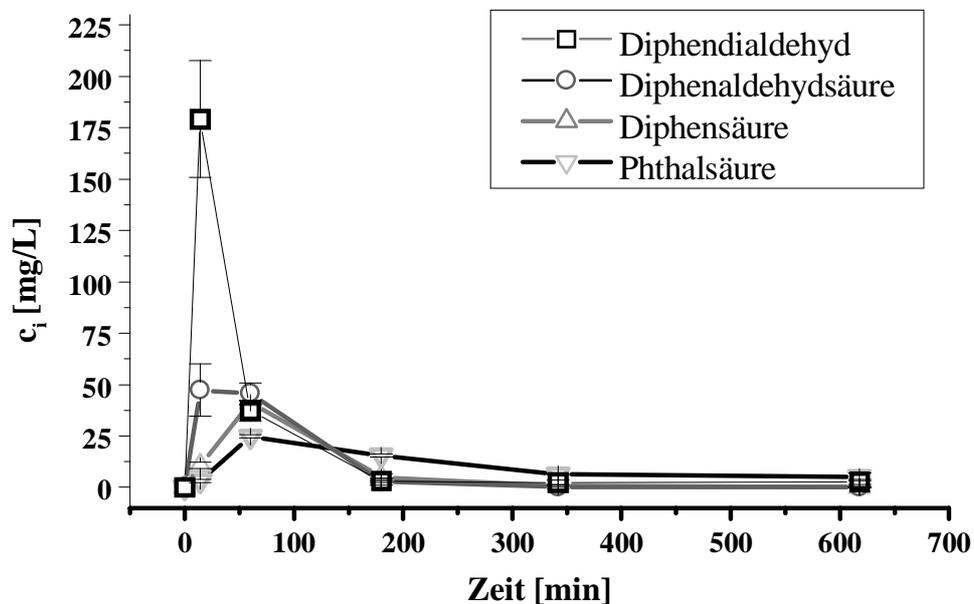


Abbildung 4.37: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen im Bodeneluat für die vier Hauptabbauprodukte beim Versuch mit dem Lössboden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen der Messwerte in Dreifachbestimmung.

Bei Betrachtung der zeitlichen Verläufe der in diesem Versuch erzeugten Abbauprodukte in Abbildung 4.37 ist deutlich erkennbar, dass zu Beginn vor allem Diphendialdehyd und Diphenaldehydsäure gebildet werden. Die hemmende Wirkung in dieser Zeit kann daher wahrscheinlich auf diese beiden Substanzen zurückgeführt werden.

Um den Sachverhalt eindeutig zu klären, wurden Versuche mit den Reinsubstanzen durchgeführt. Hierfür wurden die einzelnen Testverfahren mit Lösungen der jeweiligen Substanzen in unterschiedlichen Verdünnungsstufen versetzt. Die in Tabelle 4.9 dargestellten Hemmkonzentra-

tionen repräsentieren diejenigen Konzentrationen, ab denen die zur Referenzprobe gemessenen Hemmungen kleiner als 20% sind.

Tabelle 4.9: Hemmkonzentrationen für die Hauptabbauprodukte bei den vier Testverfahren. Die angegebenen Konzentrationen zeigen die Werte, ab denen keine Hemmung mehr erkennbar ist. Dies ist der Fall, wenn die Hemmwirkung <20% im Vergleich zur Referenzprobe ist. Die Obergrenzen der zu messenden Hemmkonzentrationen wurden durch die Löslichkeiten der untersuchten Verbindungen in Wasser festgelegt. Während der erste Tabellenwert die Konzentration der jeweiligen Verbindung in der Testlösung angibt, bezieht sich der zweite Wert auf die Konzentration der Verbindung in der zuzugebenden Probelösung.

Substanz	Diphendialdehyd [mg/L]	Diphenaldehydsäure [mg/L]	Diphensäure [mg/L]	Phthalsäure [mg/L]
Grünalgentest	2,5 (15)	8,3 (49,6)	32,4 (194,4)	10,3 (61,6)
Kressetest	12,5 (12,5)	153 (153)	>243 (>243)	>308 (>308)
Daphnientest	2,5 (50)	>14,9 (>298)	>15,9 (>317)	>15,4 (>308)
CHO-Test	2,8 (12,5)	>22 (>248)	>21,6 (>243)	> 27 (>308)

Die Reaktionen der Organismen auf die Reinsubstanzen sind unterschiedlich. So reagieren Grünalgen auf alle vier Substanzen, die Kressesamen auf Diphendialdehyd sowie Diphenaldehydsäure und die Daphnien und CHO-Zellen nur noch auf Diphendialdehyd. Dass für einen Teil der Substanzen keine Hemmkonzentrationen bestimmt werden konnte, liegt daran, dass die Substanzen in höheren Konzentrationen in Wasser nicht mehr löslich waren. Für alle Organismen gilt jedoch, dass das Diphendialdehyd die stärkste toxische Wirkung besitzt.

Diese unterschiedlichen Hemmkonzentrationen für die unterschiedlichen Tests erklären sich abgesehen von der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Testorganismen auch durch die unterschiedlichen Volumina an Testlösung, die für die Versuche verwendet wurden. So wurde beim Kressetest der Extrakt direkt zu den Samen gegeben, während beim Daphnientest die Testlösung zu 20 mL Medium gegeben wurde (s. Kap. 3.6). Daher sind zum besseren Vergleich die Konzentrationen der Testlösungen in Klammern angegeben. Hierdurch ist der unmittelbare Vergleich mit den Konzentrationsverläufen der Abbauprodukte möglich.

Die Konzentrationen, ab denen eine Hemmung feststellbar ist, stimmen mit den in den Bodeneluat gemessenen Konzentrationen überein. So ist z.B. die Hemmkonzentration beim Diphendialdehyd mit einer Konzentration im Bodeneluat von 179 mg/L nach 15 min bei allen vier Testsystemen überschritten.

Die Versuche mit den ökotoxikologischen Testverfahren zeigen daher, dass der Effekt der "Giftung" beim Abbau des Phenanthrens mit Ozon deutlich messbar ist. Auch wenn es sich dabei um ein zeitlich begrenztes Phänomen handelt, das durch einen weitergehenden Abbau der Interme-

diat wieder zurückgeht, bedeutet dieser Effekt für die Anwendung des Verfahrens, dass der Prozess durch die Untersuchung mit toxikologischen Testverfahren überwacht werden muss. Gerade unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse, in denen gezeigt wurde, dass die Abbaugeschwindigkeit von vielen unterschiedlichen Einflussgrößen abhängig ist, ist es fraglich, ob eine Anwendung des Verfahrens wirklich sinnvoll ist. Es muss bezweifelt werden, dass das Verfahren bei unterschiedlichen Schadstoffen und unterschiedlichen Böden immer so gut steuerbar ist, dass eine Gefährdung durch die Entstehung toxischer Zwischenverbindungen ausgeschlossen werden kann.

4.11 Versuche mit real kontaminierten Böden

In den vorangegangenen Kapiteln wurden unterschiedliche Einflussgrößen auf den Schadstoffabbau mit Ozon an Modellsystemen untersucht, bei denen die Kontamination des Bodens im Labor erfolgte. Abschließend sollen nun die Ergebnisse von Abbauversuchen mit real kontaminierten Böden geschildert werden. Nur durch den Vergleich mit dem realen System sind Aussagen über die technische Umsetzung des Verfahrens möglich. Dabei wurde bei der Auswahl der zu untersuchenden Böden darauf geachtet, dass diese sich in ihren Eigenschaften, z.B. der Kontaminationsart, möglichst stark voneinander unterscheiden.

Der erste Versuch wurde mit einem PAK-kontaminierten Boden von einem stillgelegten Gaswerksgelände der Stadt Karlsruhe durchgeführt. Die Kontamination war bei diesem Boden im Bodenfeinkorn und innerhalb von Teeragglomeraten lokalisiert. Abbildung 4.38 und Abbildung 4.39 zeigen die zeitlichen Verläufe der einzelnen gaschromatographisch nachweisbaren EPA-PAK während einer Ozonungsdauer von 9 h.

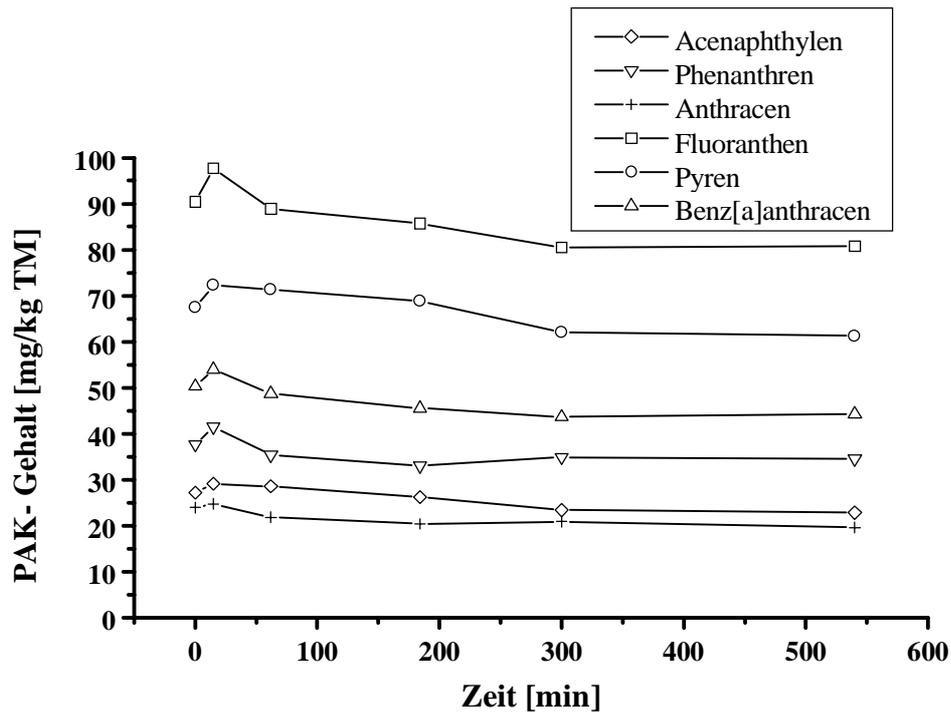


Abbildung 4.38: Zeitlicher Verlauf der EPA-PAK-Gehalte des Karlsruher Bodens während einer 9-stündigen Ozonisierung in der Technikumsanlage (Drei- und Vierringaromaten). Volumenstrom: 100 L/h, Mischergeschwindigkeit: 200 rpm, Ozoneingangskonzentration: (22 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt.

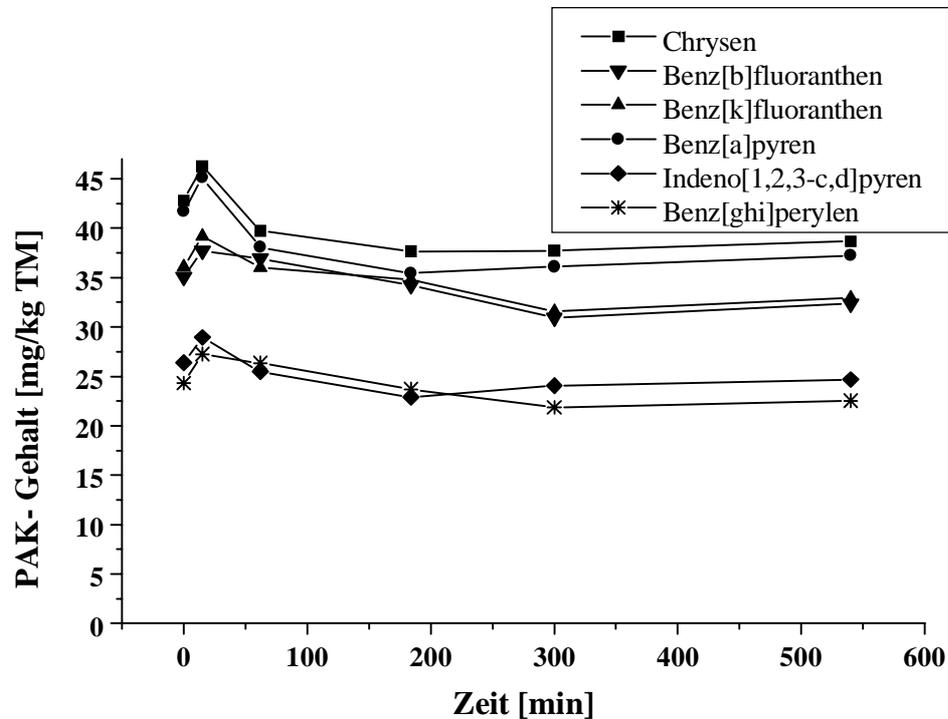


Abbildung 4.39: Zeitlicher Verlauf der EPA-PAK-Gehalte des Karlsruher Bodens während einer 9-stündigen Ozonisierung in der Technikumsanlage (Fünf- und Sechsringaromaten). Volumenstrom: 100 L/h, Mischergeschwindigkeit: 200 rpm, Ozoneingangskonzentration: (22 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt.

Nachdem die Konzentrationen nach 15 min ein Maximum erreichen, fallen diese um 15-20% bis zum Ende der Behandlung hin ab. Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen PAK sind nicht zu erkennen, die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen liegen fast parallel zueinander. Der Anstieg zu Beginn des Versuches kommt wahrscheinlich daher, dass durch die Durchmischung eine Zermahlung der Agglomerate einsetzt. Bei der anschließenden Extraktion können dann mehr Schadstoffe aus dem Boden herausgelöst werden.

Das schlechte Abbauergebnis kann dadurch erklärt werden, dass die Schadstoffe in real kontaminierten Böden stärker in das Porengefüge des Bodens eingebunden sind als dies bei der künstlichen Kontamination der Fall ist, wodurch das unbefriedigende Abbauergebnis des vorliegenden Versuches erklärt werden kann. Insbesondere die Beobachtung, dass alle PAK in einem vergleichbaren Maß abgebaut werden, stützt die Erklärung, dass die Abbaugeschwindigkeit durch einen mangelhaften Transport des Ozons zum Schadstoff hervorgerufen wird, da die Geschwindigkeiten der Oberflächenreaktion für die unterschiedlichen PAK aufgrund der unterschiedlichen Strukturen und des damit verbundenen variierenden aromatischen Charakters der reaktionsfähigen Doppelbindungen sehr unterschiedlich sind, woraus eigentlich unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten resultieren sollten.

In Abbildung 4.40 ist das Schadstoffabbauergebnis noch einmal in Form der Summe des EPA-PAK-Gehalts zusammengefasst. Zusätzlich sind die zeitlichen Verläufe des CSB und des DOC aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der DOC und CSB nicht mit dem Schadstoffabbau korrelieren. Die Reaktion des Ozons findet in diesem Fall vornehmlich mit den Bodenorganika statt, die nicht mit der Einzelstoffanalytik erfasst werden. Zum einen kann dies durch die natürlich im Boden vorhandenen organischen Stoffen verursacht werden. Zum anderen jedoch auch durch andere Schadstoffe, da die 16 EPA-PAK nur einen kleinen Ausschnitt aus der Schadstoffgruppe der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe repräsentieren. Hierin unterscheidet sich der vorliegende Versuch von den bisher betrachteten künstlich kontaminierten Böden, in denen jeweils nur ein bestimmter Schadstoff vorlag. Der Ozonumsatz liegt auch bei diesem Versuch wieder bei 100%, der Kohlendioxidgehalt zwischen 0,4% und 0,5% (Daten siehe Anhang 7.2).

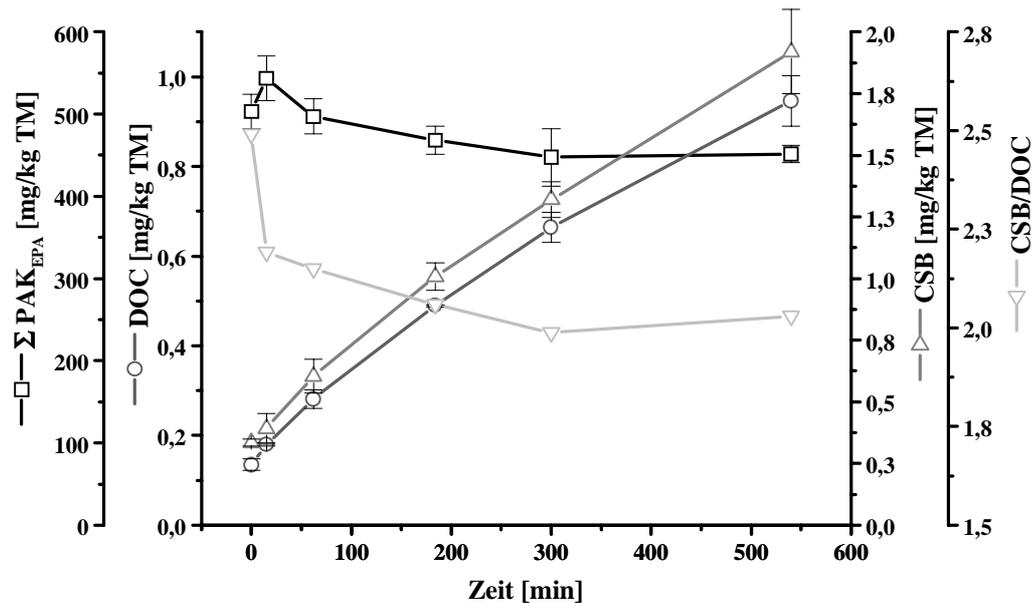


Abbildung 4.40: Zeitlicher Verlauf der Summe der EPA-PAK-Gehalte, der DOC- und CSB-Werte der wässrigen Bodeneluat und des CSB/DOC-Verhältnisses bei Ozonisierung des Karlsruher Bodens in der Technikumsanlage. Volumenstrom: 100 L/h, Mischergeschwindigkeit: 200 rpm, Ozoneingangskonzentration: (22 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken für die Standardabweichung weggelassen.

Einen ähnlichen Verlauf wie CSB und DOC zeigt auch der BSB, der in Abbildung 4.41 dargestellt ist. Diese Messungen, wie auch die bereits beschriebenen DOC und CSB-Messungen, wurden von SVENSSON im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt [110]. Innerhalb der ersten 15 min wird kein Anstieg biologisch abbaubarer Substanzen festgestellt, im weiteren Verlauf steigt der BSB, wie auch das BSB/CSB-Verhältnis, kontinuierlich an. Es ist also eine deutliche Erhöhung mikrobiologischer Stoffwechselaktivität innerhalb der Versuchsdauer festzustellen.

Hier könnte ein möglicher Ansatzpunkt für eine mikrobiologische Nachbehandlung des Bodens liegen, da die Wasserlöslichkeit oftmals ein begrenzender Faktor für ein Mikroorganismenwachstum in kontaminierten Böden ist.

Bei diesem Befund muss jedoch berücksichtigt werden, dass hier nur die wässrigen Bodeneluat untersucht wurden. Ob die Verhältnisse im Boden ähnlich sind, kann nur durch weitergehende Messungen beantwortet werden. Darüber hinaus ist es fraglich, ob sich eine Erhöhung der Populationsdichte durch ein verstärktes Mikroorganismenwachstum allein wirklich positiv auf einen Schadstoffabbau auswirkt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Mikroorganismen, die die oxidierten Verbindungen verstoffwechseln können, jene Organismen verdrängen, die auf den Abbau apolarer Verbindungen adaptiert sind.

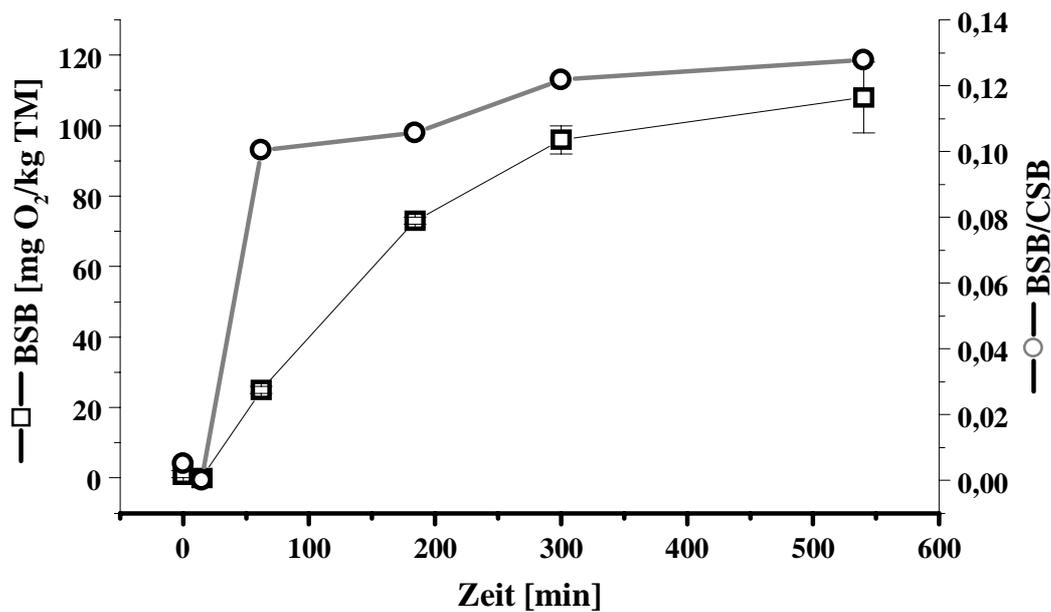


Abbildung 4.41: Zeitlicher Verlauf des BSB und des BSB/CSB-Verhältnisses für den Abbauersuch mit dem Karlsruher Boden.

In Abbildung 4.42 sind die Ergebnisse der für diesen Versuch durchgeführten ökotoxikologischen Testverfahren dargestellt. Eine hemmende Wirkung kann hier nicht festgestellt werden. Alle Tests liegen unterhalb der 20%-Grenze, die das Kriterium zur Detektion einer toxischen Wirkung darstellt. Bei den Grünalgen kann sogar eine leichte wachstumsfördernde Wirkung gemessen werden, bei 300 min ist das Wachstum in der Testlösung um 22% höher als in der Referenzküvette.

Die geringe Hemmwirkung in dem durchgeführten Versuch kann dadurch erklärt werden, dass nur ein sehr geringer Abbau nachgewiesen werden konnte. Bereits in Kapitel 4.10 wurde gezeigt, dass die toxische Wirkung durch die beim Abbau entstehenden Zwischenverbindungen hervorgerufen wird. Obwohl auf einen Nachweis der Abbauprodukte bei den Versuchen mit real kontaminierten Böden aufgrund der Vielzahl der zu erwartenden Verbindungen verzichtet wurde, ist doch zu vermuten, dass diese nur in sehr geringer Menge gebildet wurden. Da die Hemmkonzentrationen für eine toxische Wirkung nicht erreicht wurden, konnte auch keine Hemmung nachgewiesen werden.

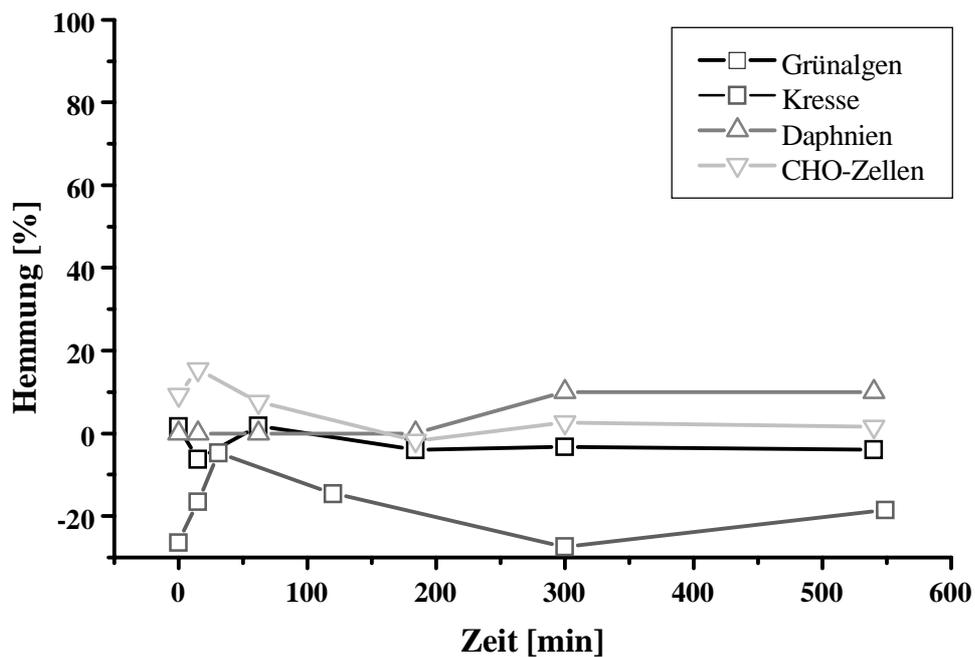


Abbildung 4.42: Zeitlicher Verlauf der Hemmungen für die vier ökotoxikologischen Testverfahren des Versuchs mit dem Karlsruher Boden.

Im zweiten Versuch wurde ein Boden aus einer mikrobiologischen Bodenbehandlungsanlage in Freiberg ozonisiert. Die Kontamination bestand bei diesem Boden aus einer Mischkontamination aus PAK und Mineralölkohlenwasserstoffen.

Abbildung 4.43 zeigt die zeitlichen Verläufe des Gesamt-PAK-Gehalts sowie die CSB- und DOC-Werte während eines Versuchszeitraums von 9h. Während die DOC und CSB-Werte im Versuchsverlauf kontinuierlich steigen, bleibt der PAK-Gehalt innerhalb der Messungengenauigkeiten von 9% konstant.

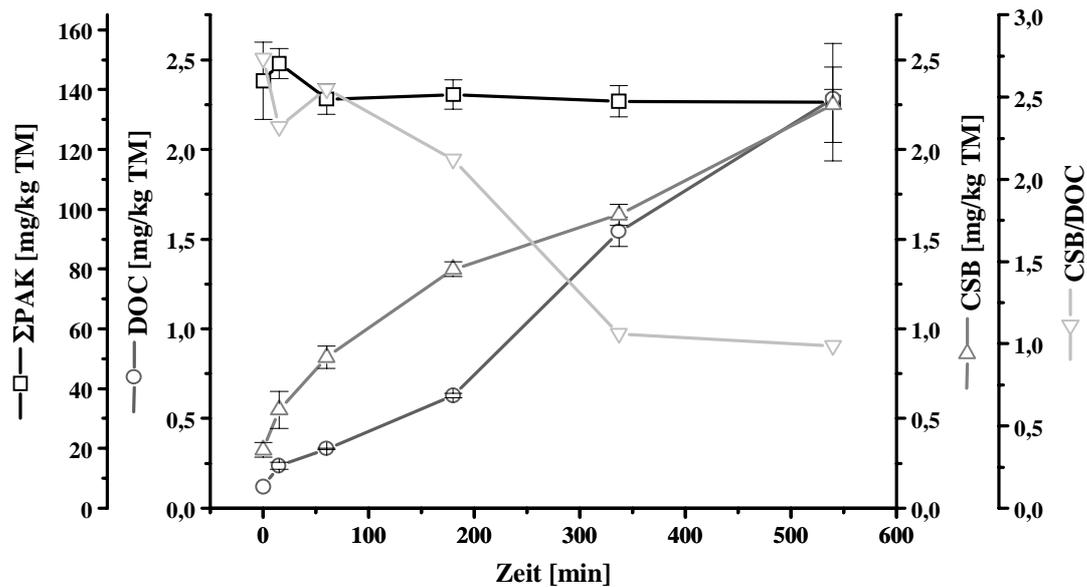


Abbildung 4.43: Zeitlicher Verlauf der Summe der EPA-PAK-Gehalte, der DOC- und CSB-Werte der wässrigen Bodeneluat und des CSB/DOC-Verhältnisses bei Ozonisierung des Bodens aus Freiberg in der Technikumsanlage. Volumenstrom: 100 L/h, Mischergeschwindigkeit: 200 rpm, Ozoneingangskonzentration: $(22 \pm 1) \text{ g/m}^3$. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt.

Ein Unterschied zwischen den einzelnen Verbindungen konnte nicht festgestellt werden. Der Kohlendioxidgehalt liegt mit 0,5 Vol.% in einem ähnlichen Bereich wie bei den bisherigen Versuchen, der gemessene Ozonumsatz beträgt 100% (Daten s. Anhang 7.2).

Die komplette Inhibierung eines Schadstoffabbaus kann bei dem vorliegenden Versuch in ähnlicher Weise erklärt werden wie beim vorhergehenden Versuch. Die Schadstoffe sind im Boden so tief ins Porengefüge eingedrungen, dass das Ozon nicht bis zum Schadstoff vordringt. Bei dem hier untersuchten Boden kommt noch hinzu, dass der Boden bereits eine mikrobiologische Behandlung durchlaufen hat. Schadstoffe, die an den Außenseiten des Bodenkorns einem Abbau zugänglich waren, sind daher bereits abgebaut. Somit ist erklärlich, warum das Abbauergebnis hier noch schlechter ist als bei dem Karlsruher Boden.

Auch in diesem Boden kann eine Steigerung des BSB und damit eine Steigerung der mikrobiologischen Stoffwechselfähigkeit beobachtet werden. Obwohl der Boden bereits eine mikrobiologische Sanierung durchlaufen hat, kann die mikrobiologische Aktivität durch die Ozonisierung noch einmal gesteigert werden (Daten s. Anhang 7.2).

Eine hemmende Wirkung konnte im Verlauf der Ozonisierung nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der ökotoxikologischen Testverfahren zeigen beim Grünalgen- und Kressetest eine leicht wachstumsfördernde Wirkung, bei den übrigen Tests konnte kein nennenswerter Unterschied im Vergleich zu den Referenzproben beobachtet werden.

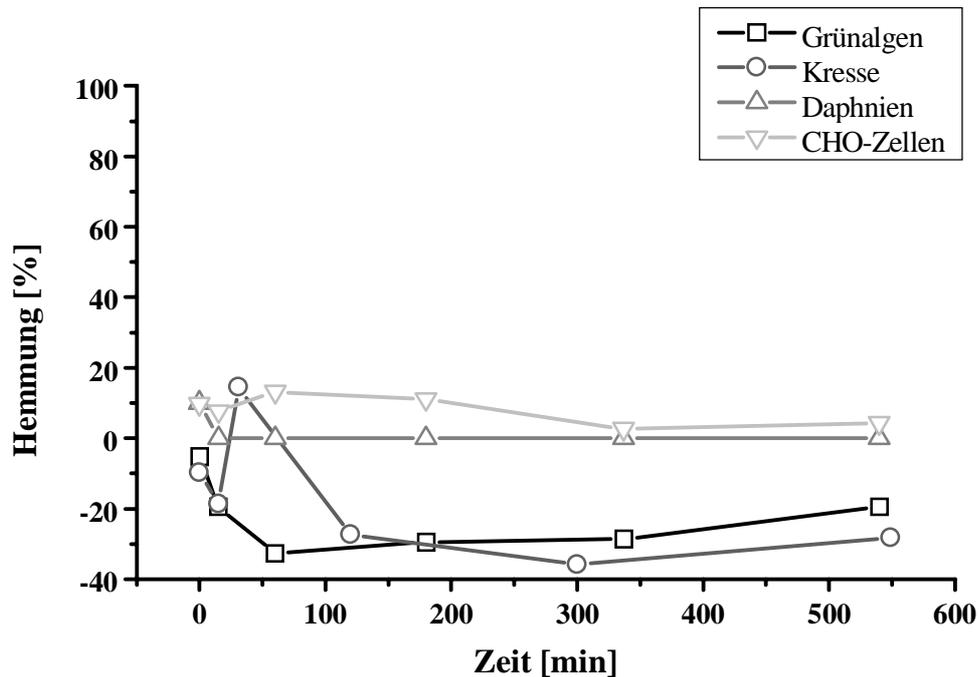


Abbildung 4.44: Zeitlicher Verlauf der Hemmungen für die vier ökotoxikologischen Testverfahren für den Versuch mit dem Freiburger Boden.

Abschließend soll nun noch ein Versuch mit einem Boden dargestellt werden, der stark mit Kohlenwasserstoffen kontaminiert ist. Das Material stammte vom Stadtentwässerungsamt Hannover/Varrelheide, wo Rückstände aus Autowaschanlagen aufgereinigt werden. Die angelieferten Suspensionen durchlaufen dabei zunächst einen Ölabscheider. Anschließend werden die abgesetzten Rückstände an der Luft getrocknet. Das für den Versuch eingesetzte Material wurde als dickflüssiger Schlamm erhalten und vor Versuchsbeginn bis zur Gewichtskonstanz an der Luft getrocknet. Das Ergebnis des Versuchs ist in Abbildung 4.45 dargestellt.

Der zeitliche Verlauf der Schadstoffgehalte unterliegt starken Schwankungen. Dies kommt dadurch zu Stande, dass der bei der GC/MS-Messung erhaltene Peak der einzelnen Kohlenwasserstoffverbindung stark von anderen Verbindungen (z.B. durch verzweigte Kohlenwasserstoffe) in dem komplexen Kohlenwasserstoffgemisch überlagert wird. Dennoch ist zu erkennen, dass ein deutlicher Abbau erfolgt.

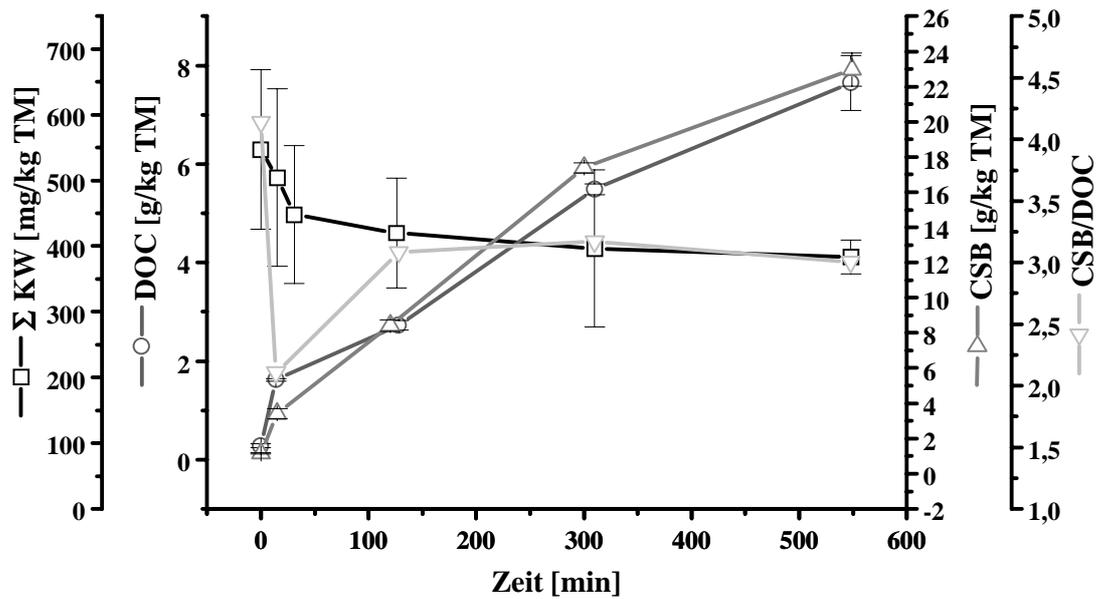


Abbildung 4.45: Zeitlicher Verlauf der Summe des Kohlenwasserstoffgehalts, der DOC- und CSB-Werte der wässrigen Bodeneluat und des CSB/DOC-Verhältnisses bei Ozonisierung des Bodens vom Stadtentwässerungsamt Varrelheide in der Laboranlage. Volumenstrom: 24 L/h, Mischergeschwindigkeit: 180 rpm, Ozoneingangskonzentration: $(22 \pm 1) \text{ g/m}^3$. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt.

Am Versuchende ist der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt um 30% gefallen. Dieses Ergebnis ist ungewöhnlich, da die aliphatischen Verbindungen sehr viel langsamer mit Ozon reagieren, als dies bei den vorher untersuchten PAK der Fall ist. Allerdings liegen hier die Schadstoffe in einer sehr günstigen Form vor: Das Material ist ausgesprochen feinkörnig und von den Kohlenwasserstoffen umhüllt, was an der schlechten Benetzbarkeit des Bodens zu erkennen ist. Ein Abbau sollte daher zunächst möglich sein. Später nähert sich auch dieser Kurvenverlauf einem Grenzwert an, auch hier kann die Stagnation des Abbaus wieder beobachtet werden.

Neben dem Angriff des Ozons ist bei diesem Versuch nicht auszuschließen, dass die Kohlenwasserstoffe mit dem austretenden Gasstrom ausgetragen werden. Ein Vergleich der einzelnen Kohlenwasserstoffe zeigte jedoch keine Abhängigkeit vom Dampfdruck der jeweiligen Verbindungen.

Für einen Abbau spricht auch der überaus starke Anstieg der CSB und DOC-Werte. Dieser Anstieg geht mit der Beobachtung einher, dass der Boden bei der Extraktion mit Wasser zunächst nicht benetzbar war, das feine Bodenkorn schwamm aufgrund des hohen Mineralölanteils auf dem Extraktionsmittel. Zu späteren Versuchszeitpunkten nahm der Anteil benetzbaren Materials zu, bis schließlich beim letzten Messwert eine gleichmäßige Bodensuspension erhalten wurde. Die daraus resultierenden Extrakte waren intensiv gelb gefärbt, während die vorher erhaltenen Extrakte nahezu farblos waren.

Dieser starke Anstieg wasserlöslicher Substanzen hatte auch einen entscheidenden Effekt auf die toxikologische Wirkung. Abbildung 4.46 zeigt die zeitlichen Verläufe der Hemmung für die vier durchgeführten Testverfahren.

Danach findet ein kontinuierlicher Anstieg der Hemmung bis zum Ende des Versuches hin statt. Alle Testverfahren zeigen bei der letzten Probennahme eine Hemmung von annähernd 100%. Ein ähnliches Verhalten ist bereits von MÜLLER beobachtet worden, der bei der Ozonisierung kohlenwasserstoff-kontaminierter Böden einen Anstieg der Mutagenität nachgewiesen hat [46].

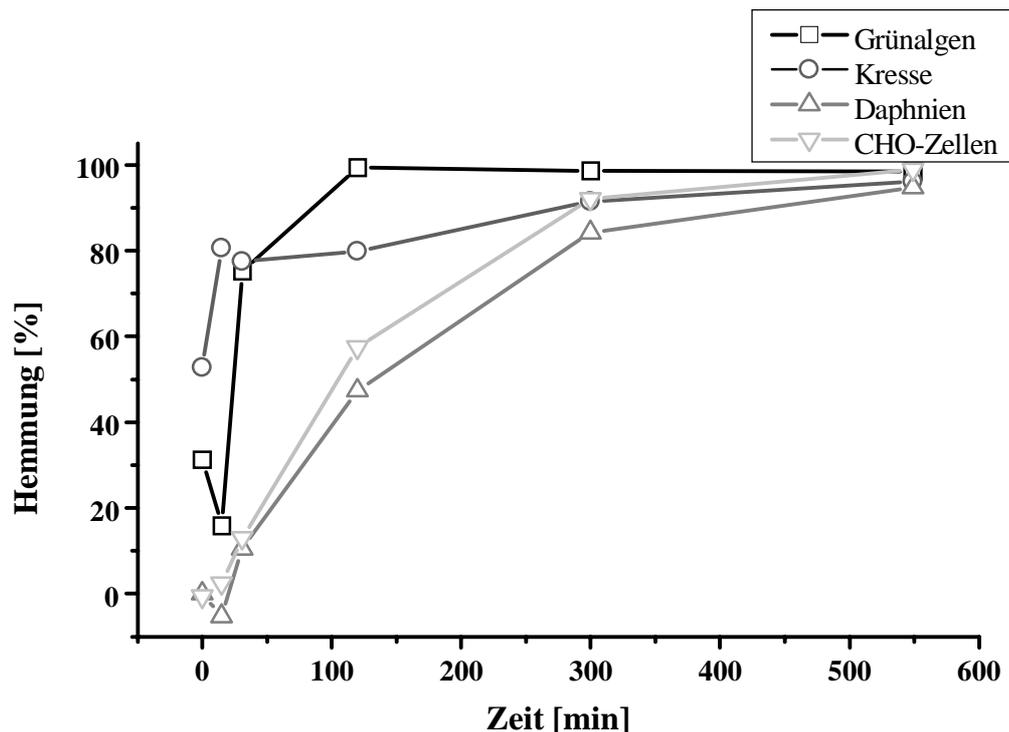


Abbildung 4.46: Zeitlicher Verlauf der Hemmungen für die vier ökotoxikologischen Testverfahren für den Versuch mit dem Boden vom Stadtentwässerungsamt Varrelheide.

Hier wird deutlich, dass die Ozonisierung von Böden durchaus starke negative Folgen haben kann. Durch die Behandlung des Bodens werden in großer Menge Substanzen freigesetzt, die das Gefährdungspotenzial, das von der Altlast ausgeht, extrem steigern. Ein Einsatz des Verfahrens ist in diesem Fall in Anbetracht der zu erzielenden geringen Abbauergebnisse abzulehnen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erzeugung von Ergebnissen, anhand denen Aussagen für eine Einsetzbarkeit von Ozon zur Behandlung kontaminierter Böden als Bodensanierungsmethode im technischen Maßstab möglich ist.

Dabei stand zunächst die Entwicklung eines geeigneten Messstandes im Vordergrund, mit dem die Durchführung von Abbauversuchen unter gleichzeitiger Erfassung möglichst umfassender Analyseparameter möglich war.

Zu diesem Zweck wurde ein System etabliert, das mithilfe einer Multiplexschaltung die Erfassung der Ozonkonzentrationen am Reaktoreingang und Reaktorausgang gestattete. Weiterhin konnte nach der Installation eines geeigneten Systems zur Zerstörung überschüssigen Ozons im Abgas die produzierte Kohlendioxidmenge gemessen werden. Damit war eine Verfolgung des Abbauprozesses on-line möglich.

Die Untersuchungen fanden in durchmischten Systemen statt. Dabei kamen zwei institutseigene Fertigungen zum Einsatz. Zum einen ein Laborreaktor mit dem Abbauprozesse im Maßstab bis zu 250 g Boden durchgeführt werden konnten, zum anderen eine Technikumsanlage, mit der Untersuchungen im Maßstab von 5 kg Boden durchgeführt wurden.

Zusätzlich wurden zum Vergleich der in diesen Reaktoren gewonnenen Ergebnisse Untersuchungen in einer Feststoffsäule durchgeführt, in der bis zu 120 g Boden behandelt werden konnten.

Bevor anhand von Modellsystemen der Schadstoffabbau untersucht wurde, musste die grundsätzliche Einsetzbarkeit der Reaktorsysteme für die Schadstoffabbauversuche überprüft werden.

Durch Bestimmung des Gasverweilzeitverhaltens konnten die Reaktoren durch Vergleich mit Reaktormodellen eingeordnet werden. Die Feststoffsäule glich dabei eher dem Gasverweilzeitverhalten eines Strömungsrohres, die Laboranlage und die Technikumsanlage eher dem eines idealen Rührkessels. Die Gasverweilzeiten lagen bei 50 s (Feststoffsäule), 131 s (Laboranlage) und 781 s (Technikumsanlage).

Der katalytische Zerfall des Ozons betrug in der Feststoffsäule 23 h, in der Technikumsanlage 114 h. Damit lagen die Halbwertszeiten des Ozons um Größenordnungen höher als die Verweilzeit des Gases in den Reaktoren, wodurch ein Verlust reaktiven Ozons für den Schadstoffabbau durch den katalytischen Zerfall ausgeschlossen werden konnte.

Durch die Untersuchung der Mischung des Bodens mit dem Schadstoff Phenanthren in der Technikumsanlage sollte bestimmt werden, ob eine Probenahme repräsentativ erfolgen konnte

oder starke Schwankungen auftreten, die eine Beurteilung des Schadstoffabbaus erschweren würden. Das Ergebnis der Messungen zeigte, dass bereits nach 15 min Mischungsdauer eine homogene Verteilung des Schadstoffs im gesamten Reaktorraum festgestellt werden konnte. Die Schwankungen bei einer Mehrfachprobe waren mit 7% in einem vertretbaren Rahmen.

Um quantifizieren zu können, wie viel Schadstoff dem Abbauprozess ohne Beteiligung des Ozons verloren geht, wurde kontaminierter Boden in der Technikumsanlage mit Luft begast. Innerhalb von 316 min wurde lediglich eine Abnahme von 4 % gemessen.

Abbauversuche sollten zunächst mit einem einfachen Modellsystem durchgeführt werden. Dieses System bestand aus einem Modellboden, dessen Kennwerte bekannt waren, und Phenanthren als exemplarischem Vertreter der Schadstoffgruppe der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe. Anhand dieses Systems sollten die für den Abbau maßgeblichen unterschiedlichen Mechanismen isoliert voneinander betrachtet werden, um deren jeweiligen Einfluss genau bestimmen und zur Gesamtbeurteilung des Verfahrens heranziehen zu können.

In einem ersten Abbauversuch mit Sauerstoff als Ausgangssynthesegas zur Ozonerzeugung konnte ein Abbau von 87% innerhalb von 15 min nachgewiesen werden. Begleitet wurde der Schadstoffrückgang von einem Anstieg des DOC und CSB in den wässrigen Bodeneluat. Diese Beobachtung wurde durch die Entstehung wasserlöslicher Substanzen gedeutet. Die Analyse der Abbauprodukte bestätigte dies. Durch eine gaschromatographische Trennung mit massenspektrometrischer Detektion wurden 1-(Hydroxy)-methyl-1'-carboxybiphenyl und Diphendialdehyd nachgewiesen. Durch flüssigkeitschromatographische Trennung mit UV-spektroskopischer Detektion konnten Diphenaldehydsäure, Diphensäure und Phthalsäure anhand des Vergleiches der Retentionszeiten mit Referenzsubstanzen bestimmt werden. Die nachgewiesenen Abbauprodukte legen die Vermutung nahe, dass die Abbaureaktion über einen CRIEGEE-Mechanismus verläuft.

Bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs des Phenanthrenabbaus konnte kein vollständiger Abbau des Schadstoffs nachgewiesen werden. Bereits nach einer Stunde näherte sich der Abbau einem Grenzwert von 87% an.

Eine ungenügende Vermischung im Reaktor konnte als Ursache für das Auftreten dieser Restmengen ausgeschlossen werden. Wenn im Reaktor tatsächlich Bereiche vorhanden gewesen wären, die nicht durchmischt und damit nicht mit dem Ozon in Kontakt gekommen wären, hätten die Schwankungen bei der Probenahme sehr viel größer als die als Maximalwert gemessenen 20% sein müssen. Auch eine Reduzierung der Mischerdrehzahl um 67% hatte keinen Einfluss auf die Abbauleistung, bei einer ungenügenden Vermischung hätte sich eine deutliche Abhängigkeit von diesem Betriebsparameter zeigen müssen.

Dagegen hat die verwendete Bodenart einen deutlich messbaren Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit. Bei Versuchen mit Böden mit unterschiedlichen Gehalten an natürlichem organischen Kohlenstoff konnte festgestellt werden, dass bei Böden mit hohem organischen Kohlenstoffgehalt ein langsamerer Schadstoffabbau stattfindet als in kohlenstoffarmen Böden. Schadstoffumsätze von 80% wurden beim kohlenstoffreicheren Boden erst 2h später als beim kohlenstoffarmen gemessen. Während die gemessenen Kohlendioxidgehalte bei beiden Böden annähernd gleich waren, was dadurch erklärt wurde, dass die produzierte Kohlendioxidmenge durch die eingesetzte Ozonkonzentration begrenzt wird, konnte der unterschiedliche Oxidationsverlauf auch anhand des zeitlichen Verlaufs der Abbauprodukte nachgewiesen werden. Diese lagen am Ende des Versuchs beim kohlenstoffreichen Boden in größeren Anteilen vor als beim kohlenstoffarmen Boden. Ein Einfluss auf die Restmenge des Schadstoffs konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, nach 9h Ozonierungsdauer lagen die Schadstoffumsätze mit 95% für den kohlenstoffarmen und 98% für den kohlenstoffreichen Boden in einem vergleichbaren Bereich. Diese Restschadstoffmengen konnten auch durch eine weitergehende Erhöhung der Ozonisierungszeit oder durch die Erhöhung der Ozonkonzentration nicht weiter reduziert werden.

Als Ursache für das Vorkommen dieser Restmengen wurde das Auftreten von Stofftransporthemmungen erkannt. Diese Stofftransporthemmungen haben ihren Ursprung in den Wechselwirkungen, die der Schadstoff mit dem Boden während der Kontamination eingeht. Wird eine Wechselwirkung mit dem Boden verhindert, z.B. durch Zugabe des Schadstoffs zum Boden, sinken die Restschadstoffmengen auf unter 0,1% der ursprünglichen Menge ab. Als mögliche Ursachen wurden folgende Erklärungen diskutiert:

Der Schadstoff ist teilweise in den Bodenporen lokalisiert. Das Ozon kann nur durch Diffusion in diese Poren zum Schadstoff gelangen. Dieser Transportprozess ist um Größenordnungen langsamer als der konvektive Transport des Ozons an die freie Oberfläche des Bodenkorns. Als Folge wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr durch die Oberflächenreaktion bestimmt, sondern durch die Diffusionsgeschwindigkeit, es kommt zu einer starken Verlangsamung der Reaktion.

Durch die Reaktion bildet sich eine Produktschicht, die aus den nachgewiesenen Abbauprodukten bzw. aus Oligomeren oder Polymeren besteht. Der Kontakt des Ozons mit dem restlichen Schadstoff ist nur möglich, wenn der Schadstoff durch die Produktschicht diffundiert. Hierdurch wird die Reaktion, wie im oberen Fall bereits geschildert, verlangsamt. Die Reaktion kommt sogar nahezu zum Erliegen, wenn die Produkte ebenfalls mit dem Ozon reagieren, da hier kein Ozon mehr bis zum restlichen Schadstoff gelangt. Schließlich führt eine Versiegelung der Ober-

fläche des Bodenkorns durch Verbindungen, die gar nicht mehr durch das Ozon angegriffen werden, zu einer vollständigen Blockierung der Diffusionswege.

Eine genaue Klärung, welcher dieser Mechanismen überwiegt, war nicht möglich. Zur genauen Klärung sind weitere Untersuchungen nötig. Diese sollten sich auf den unterschiedlichen Abbau zwischen porösen und nicht porösen Feststoffen konzentrieren, da hierdurch der Porendiffusionseinfluss genau untersucht werden kann. Die Produktschichtbildung kann durch kinetische Untersuchungen des Abbaus mit den Abbauprodukten untersucht werden. Reagieren diese erheblich langsamer mit dem Ozon, ist bei einer entsprechenden Schichtbildung mit einer Verringerung der Abbaugeschwindigkeit zu rechnen.

Auch das Auftreten von oligomeren oder polymeren Abbauprodukten kann weiter untersucht werden. Ein Nachweis dieser Substanzen sollte mithilfe massenspektroskopischer Methoden (z.B. MALDI MS) möglich sein.

Für die technische Anwendung des Verfahrens haben diese Untersuchungen allerdings keine Relevanz. Hier bleibt festzuhalten, dass bei dem untersuchten kaltoxidativen Verfahren deutliche Restschadstoffgehalte bereits im Modellsystem auftreten.

Dieses Ergebnis wurde unabhängig von dem verwendeten Reaktormaßstab beobachtet. Die Versuche, die sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab durchgeführt wurden, zeigten keine grundsätzlichen Unterschiede in den Abbauraten. Es wurden lediglich unterschiedliche Selektivitäten des Schadstoffabbaus gemessen, wobei der Abbau in der Technikumsanlage selektiver verläuft, als in der Laboranlage. Dieses Ergebnis wurde durch die unterschiedlichen Belastungen beider Reaktormaßstäbe erklärt, die bei der Laboranlage größer war als bei der Technikumsanlage. Ein vollständiger Schadstoffabbau wurde auch bei diesen Versuchen nicht beobachtet.

Nur wenn sich der Abbauweg dahingehend verändern lässt, dass Stofftransporthemmungen nicht mehr auftreten, kann der Umsatz weiter erhöht werden. Dies wurde bei Versuchen mit einer Feststoffsäule beobachtet, in der die Reaktion aufgrund der schlechten Reaktionswärmeabfuhr viel heftiger erfolgte, als dies beim durchmischten System der Fall war. Es kam zur Ausbildung einer "heißen Zone", die innerhalb von 3h die Reaktorstrecke durchlief. Nach dieser Zeit konnte ein Abbau von 99,8% der ursprünglich eingesetzten Schadstoffmenge gemessen werden.

Die Abbauraten fielen jedoch sowohl im durchmischten als auch im durchströmten System bei Verwendung von feuchtem Boden sehr stark ab. Nennenswerte Schadstoffumsätze konnten erst gegen Ende der Behandlungszeiten erreicht werden. Ursache hierfür war wahrscheinlich die Blockierung des Transports des Ozons zum Schadstoff durch die vorhandene Wasserschicht. Der weitaus größere Einfluss kam jedoch, insbesondere beim Mischersystem, durch eine

Agglomeratbildung zu Stande, die eine effektive Vermischung der Reaktanden innerhalb des Reaktors erschwerten. Befriedigende Abbauraten konnten innerhalb der Behandlungszeiträume nicht erzielt werden.

Mithilfe ökotoxikologischer Testverfahren sollten die Wirkungen auf die Lebewesen im System "Boden" untersucht werden. Die Untersuchungen erfolgten mit Mikroorganismen, Grünalgen, Daphnien, Kressesamen und Tierzellen.

Nach kurzer Behandlungszeit eines phenanthrenkontaminierten Bodens mit Ozon zeigten alle Testsysteme eine hemmende Wirkung, die im weiteren Verlauf der Behandlung allmählich wieder zurückging. Diese Wirkung konnte aufgrund von Untersuchungen mit den Reinsubstanzen und durch den Vergleich mit dem zeitlichen Verlauf der Abbauprodukte vor allem durch die Entstehung von Diphendialdehyd während der Ozonbehandlung erklärt werden. Bis auf die Mikroorganismen reagierten alle anderen Testsysteme schon bei niedrigen Konzentrationen mit einer starken Hemmung. Der Kresstest reagierte ebenfalls auf die Diphenaldehydsäure, der Grünalgentest zusätzlich auch auf Phthalsäure und Diphensäure. Der Effekt der "Giftung", der häufig beim Abbau toxischer Substanzen beobachtet wird, kann auch in diesem Fall nachgewiesen werden.

Die Abbauversuche mit realkontaminierten Böden bestätigten die Ergebnisse, die aus den Modellsystemen erhalten wurden. Versuche wurden mit drei unterschiedliche Böden durchgeführt, die sich in der Art der Kontamination stark voneinander unterschieden. Die besten Ergebnisse konnten mit einem mit Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminierten Boden erzielt werden. Dieser Boden war mit den Schadstoffen derart überzogen, dass eine Benetzung mit Wasser nicht mehr möglich war. Die Schadstoffe lagen also in großer Menge an der Bodenoberfläche vor und konnten daher schnell mit dem Ozon reagieren. Zusätzlich kam hier noch hinzu, dass die Kontamination recht "jung" war. Aufgrund der Herkunft des Bodens aus Autowaschanlagen kann das Alter der Kontamination auf wenige Monate geschätzt werden. Alterungsprozesse, z.B. eine Diffusion in Bodenporen oder die Entstehung inerter Polymerschichten, die bei alten Kontaminationen beobachtet werden, sind hier noch nicht aufgetreten.

Die Abbauraten bei dem zweiten Boden lagen mit 20% niedriger als bei dem ersten Boden. Hier handelte es sich um den Boden eines Gaswerksgeländes. Das Alter der Kontamination betrug mehrere Jahrzehnte. Alterungsprozesse können hier in der Zeit dazu geführt haben, dass der Schadstoff tief in das Bodengefüge eingedrungen ist, wodurch der schlechte Abbau erklärt werden kann.

Beim dritten untersuchten Boden fand schließlich gar kein Abbau mehr statt. Dieser Boden stammte aus einer mikrobiologischen Bodensanierungsanlage. Die komplette Inhibierung des

Abbaus wurde dadurch erklärt, dass die leicht zugänglichen Schadstoffe bereits durch die mikrobiologische Behandlung abgebaut wurden. Die restlichen Schadstoffe können auch durch das Ozon nicht mehr erreicht werden.

Während bei den beiden letzten Böden keine hemmende Wirkung mithilfe der ökotoxikologischen Testverfahren nachgewiesen werden konnte, trat diese Wirkung beim ersten real kontaminierten Boden außerordentlich stark auf. Gemessen an dem geringen Sanierungserfolg, macht eine Anwendung des Verfahrens daher wenig Sinn.

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit anderen Arbeiten auf dem Gebiet der Dekontamination von Böden mittels Ozon ist aufgrund der ungleichen Ausgangsbedingungen unterschiedlicher Forschungsarbeiten schwierig. Dennoch können die Ergebnisse dazu herangezogen werden, die Eingangsfrage, ob die Ozonisierung von kontaminierten Böden in einem Feststoffmischer in technischem Maßstab möglich ist und eventuelle Vorteile gegenüber der in anderen Forschungsarbeiten gewöhnlich angewendeten in-situ Behandlung bietet, zu beantworten.

Allgemein wird die Bodenozonisierung zum Abbau von Schadstoffen positiv dargestellt. Dabei wird die Erzielung hoher Abbauraten in kurzen Behandlungszeiträumen beschrieben [46, 59, 61, 64]. Diese Ergebnisse können durch die vorliegenden Untersuchungen nur bei den Arbeiten mit idealisierten Systemen bestätigt werden. Nur bei den Versuchen, bei denen ein Matrixeffekt mit dem Boden ausgeschlossen werden kann, verläuft der Abbau so effektiv, dass Grenzwerte unabhängig von der Schadstoffausgangskonzentration erreicht werden können. Unter realen Bedingungen, bei denen der Schadstoff gewöhnlich weit innerhalb des Porengefüges des Bodens lokalisiert ist, liefert das Verfahren innerhalb von Behandlungszeiträumen, die eine kommerzielle Nutzung ermöglichen, keine Abbauergebnisse. Damit zeigen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse einen deutlichen Gegensatz zu den Forschungsergebnissen in durchströmten Systemen auf, die auch bei Abbaueversuchen mit real kontaminierten Böden hohe Abbauraten aufzeigen [37, 48, 62, 67-68]. Die Verwendung eines Feststoffmischers liefert daher keine, wie ursprünglich vermutet, besseren Abbauergebnisse durch eine Erhöhung der Transportgeschwindigkeit zwischen Schadstoff und Ozon, sondern arbeitet nur solange effektiv, wie die Oberflächenreaktion ungehindert ablaufen kann. Bei Stofftransporteinflüssen, die diese freie Reaktion behindern, z.B. durch die Bildung stabiler Agglomerate während der Mischung von feuchten Böden, sinken die Abbaugeschwindigkeiten erheblich, so dass die Behandlungszeiten stark ansteigen. Berücksichtigt man, dass bei dem geplanten Reaktorverfahren hohe Investitions- und Betriebskosten anfallen, so wird deutlich, dass eine wirtschaftlich effiziente Nutzung des Reaktorverfahrens unmöglich wird, da das Verfahren nur dann kostengünstig ist, wenn innerhalb kurzer Behandlungszeiten hohe Abbauraten erzielt werden.

Neben den Unterschieden, die durch die verschiedenen reaktortechnischen Behandlungen auftreten, wurden allerdings auch Unterschiede in den Ergebnissen bei der Arbeit in durchströmten Systemen beobachtet. Die Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit, die SEIDEL [59] als auch MASTEN UND DAVIES [61] mit feuchten sandigen Böden gegenüber trockenen Böden beobachtet haben, konnte bei eigenen Versuchen mit einem Schluffboden nicht bestätigt werden. Diese unterschiedlichen Ergebnisse zeigen, dass die Ozonisierung von Böden weitaus komplexeren Einflüssen unterliegt, als bisher angenommen wurde.

Daher muss auch eine allgemein anwendbare, großtechnische Verwendung der Ozonisierung zur Bodensanierung, unabhängig von der Behandlungstechnik, nach den vorliegenden Ergebnissen eingeschränkt werden.

Bei dieser Beurteilung spielen die Ergebnisse, die mithilfe der ökotoxikologischen Testverfahren erzielt wurden, eine entscheidende Rolle. Es wurde bereits geschildert, dass eine Vorhersage des Abbauergebnisses bei unterschiedlichen Ausgangssituationen (Bodenart, Wassergehalt, Schadstoffverteilung) nur schlecht möglich ist. Andererseits ist aber mit dem Auftreten toxischer Verbindungen zu rechnen. Es kann also nicht eindeutig gewährleistet werden, dass von dem behandelten Material keine Gefährdung durch entstandene Abbauprodukte ausgeht, da bereits eine Beurteilung des primären Schadstoffabbaus nur unzureichend möglich ist.

Eine Überwachung des Sanierungserfolgs mithilfe ökotoxikologischer Verfahren ist daher dringend zu empfehlen, wobei hier noch weiterer Entwicklungsbedarf für Verfahren besteht, die toxische Wirkungen direkt im System "Boden" messen können und nicht nur in den wässrigen Bodeneluat.

Als Fazit kann der Schluss gezogen werden, dass die Ozonisierung aufgrund der Vielzahl der in dieser Arbeit dargestellten Probleme höchstwahrscheinlich keine sinnvolle Ergänzung der Bodenbehandlungsmethoden darstellt. Erst wenn es gelingt, die aufgezeigten Probleme in Folge einer Weiterentwicklung des geschilderten Verfahrens zu lösen, ließe sich Ozon für eine Sanierung kontaminierter Böden sinnvoll einsetzen.

6 Literatur

- [1] FÖRSTER, W.; KOCH, P.: Altlasten des Erzbergbaus. In: *Neue Bergbautechnik*, 21 (1991), Nr. 9, S.332
- [2] GAASTRA, F.J.: Altlastensanierung in Lekkerkerk West. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hrsg.): *Altlasten1*, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin 1987
- [3] N.N.: Schleichendes Gift unter einer Stadt verändert Erbmasse der Bürger. In: *Frankfurter Allgemeine Zeitung* vom 23. Mai 1980
- [4] N, N.: Gift im Wasser – Der Müll-Skandal. In: *Der Spiegel*, (1973) Nr. 40 S.24-32
- [5] VAN LIDTH DE JEUDE, J.: Erfahrungen mit dem Bodensanierungsprogramm in den Niederlanden. In: UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.): *Symposium "kontaminierte Standorte und Gewässerschutz"*, Aachen, 1.-3.10.1984, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1985, S. 147-168
- [6] FRIEGE, H.: Altlastensanierung in den USA. Schwerpunkt der Verfahren ist die Behandlung vor Ort. In: *Umwelt (VDI) 16* (1986), Nr. 3, S. 234-240
- [7] MILDE, G.; FIRSEL, P.; KERNDORFF, H.: Wege zur Erfassung sanierungsbedürftiger Altlasten und Kriterien zur Festlegung von Sanierungszielen, Altlastensanierung aus der Sicht des Gewässerschutzes. Schriftenreihe der Vereinigung Deutscher Gewässerschutz (Selbstverlag), Bonn, 52 (1986) S. 7-45
- [8] DER RAT VON SACHVERSTÄNDIGEN FÜR UMWELTFRAGEN: Altlasten, Sondergutachten Dez. 1989. Stuttgart: Metzler-Poeschel, 1990
- [9] SCHIDLOWSKI-BOOS, S.: Zur Situation der Altlasten in den Bundesländern. In: *TerraTech* (1999), Nr. 1, S. 28-31
- [10] JANSKY, H.-J.; NEUMANN, V.: ITVA- Preisspiegel zur Dekontamination von Böden. In: *altlasten spektrum*, 8 (1999), Nr. 5, S. 311-312
- [11] SCHMITZ, H.J.; ANDEL, P.: Bodenbehandlungsanlagen: Die Jagd nach dem Boden wird härter. In: *TerraTech* (1997), Nr. 5, S. 17
- [12] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundesbodenschutzgesetz – BBodSchG) Vom 17. März 1998 (BGBl. I S.502)

-
- [13] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz – KrW-/AbfG) Vom 27. September 1994 (BGBl. I S. 2705), zuletzt geändert durch Art. 2 des Gesetzes vom 17. März 1998 (BGBl. I S.502) und durch Art. 4 des Gesetzes vom 22. Juni 1998 (BGBl. I S. 1485)
- [14] National Research Council: Innovations in ground water and soil cleanup. From concept to commercialization – XVIII, Washington D.C., National Academy Press, 1997
- [15] HENNIG, K.; REINHARD, S.: Abbau von PAK mit Unterstützung durch Tenside in der biologischen Bodensanierung. In: *TerraTech* (1999), Nr. 2, S. 52-54
- [16] VAN KEMENADE, I.; ANDERSON, W.A.; SCHARER, J.M.; MOO-YOUNG, M.: Bioremediation Enhancement of Phenanthrene Contaminated Soils by Chemical Pre-oxidation. In: *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 4 (1995), Nr. 12, S. 345
- [17] REICHELT, W.; SCHWARZ, K.; FEUERSTACKE, E.: Zum derzeitigen Stand der Ozontechnik. In: *BBR* 4 (1980), S. 151
- [18] WOJTOWICZ, J.A.: Ozone. In: KIRK & OTHMER: *Encyclopedia of Chemical Technology*. Bd. 17. 4. Aufl. New York: Wiley Inter-Science, 1996, S. 953-994
- [19] KIRSCHNER, M.J.: Ozone In: WILEY – VCH: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Auflage, 1999, Elektronische Ausgabe
- [20] DIN 19627: Ozonerzeugungsanlagen zur Wasseraufbereitung März 1993
- [21] MAIER, D.; GILBERT, E.; KURZMANN, G.E.: *Wasserozonung in der Praxis* Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1993
- [22] EVANS, F.L.: *Ozone in water and wastewater treatment*, Ann Arbor, Mich. 1975
- [23] KURZMANN, G.E.: Ozon in der Wasseraufbereitung. In: *Chem. Ind.* 16 (1974), S. 502
- [24] HOFF, J.C.: Strengths and Weaknesses of Using $C \cdot t$ Values to Evaluate Disinfection Practise, Proceedings of the AWWA Seminar Assurance of Adequate Disinfection, or $C \cdot t$ or not $C \cdot t$, American Water Works Association, Denver, CO, (1987) S. 49-65
- [25] GILBERT, E.: Einwirkung von Ozon auf Huminsäuren in wäßrigen Lösungen *Vom Wasser*, **55**, (1980), 1-13
- [26] Reckhow, D.A.; Sibony, J.: Several Approaches to Minimizing Formations of THM and Other Hazardous Chlorination By – Products. In: Gruttee Seminar: "Humic Substances", Rennes, France (1986)

-
- [27] MCKENZIE, K.S.; SARR, A.B.; MAYURA, K.; BAILEY, R.H.; MILLER, D.R.; ROGERS, T.D.; NORRED, W.P.; VOSS, K.A., Plattner, R.D.; KUBENA, L.F.; PHILLIPS, T.D.: Oxidative Degradation and Detoxification of Mycotoxins Using a Novel Source of Ozone. In: *Food and Chemical Toxicology* 35 (1997), S. 807-820
- [28] SCHUTZRECHT WO 99/39723 (1999-08-12). Denver, A.J.; McKenzie, K.; Rogers, T.D.; Miller, D.R.; Hitchens, G.D.; Andrews, C.C.
- [29] NEBEL, C.: Industrial Odor Technology Assessment, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, (1975), Kap. 23
- [30] LOPEZ, A.; RICCO, G.; MASCOLO, G.; TIRAVANTI, G.; DIPINTO, A.C.; PASSINO, R.: Biodegradability Enhancement of Refractory Pollutants by Ozonation: A Laboratory Investigation on an Azo-Dyes Intermediate. In: *Water Science and Technology* 38 (1998), Nr. 4-5, S. 239-245
- [31] HATER, G.R.; DUNHAM, J.; LINGLE, J.W.: Field - Scale Demonstration of Ozone Enhanced Solid - Phase Bioremediation of Coal Tar Contaminated oil. In: *IGT Symposium on Gas, Oil & Environmental Biotechnology, Colorado Springs* (1995), S. 1-11
- [32] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Engineering Bulletin Chemical Oxidation Treatment. In: *EPA/540/2-91/025* (1991)
- [33] FOCHTMANN, E.G.: Chemical Oxidation and Reduction . In: HARRY M. FREEMAN: Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. New York: Mc Graw-Hill, 1989, S. 7.41-7.51
- [34] NAWROCKI, J.; KALKOWSKA, I.: Ozonation by-products and their analysis. In: *Polish Journal of Environmental Studies* 4 (1995), Nr. 2, S. 5-12
- [35] BRUCKNER, F.: In-situ-Sanierung eines mineralölkontaminierten Bodens durch Ozonbehandlung . In: *Ecoinforma* 2 (1993), S. 211
- [36] VOIGTLÄNDER, V.: Erfahrungen bei der in situ Reinigung mineralölkontaminierter Böden durch Ozonoxidation. In: FGU BERLIN: Sanierung kontaminierter Standorte 1993 (Rahmenbedingungen, Sanierungsgesellschaften, Sanierungstechniken) / wiss. konzept: Umweltbundesamt, Berlin, Fortbildungszentrum Gesundheits- und Umweltschutz Berlin e.V., FGU Berlin 1993. Berlin., 1993, S. 333

-
- [37] WEBLING, E.: Sanierung schadstoffbelasteter Böden durch Ozonbehandlung. In: FGU BERLIN: Sanierung kontaminierter Standorte 1988, 177. Seminar der Big Tech Berlin - Forum für Zukunftstechnologien, 29.11.-3.12.1988. Berlin:, 1988, S. 183
- [38] NAKAMURA, Y.; SAWADA, T.; KOBAYASHI, F.; .GODLIVING, M: Microbial treatment of kraft pulp wastewater pretreated with ozon. In: *Water Science and Technology* 35 (1997), Nr. 2-3, S. 277-282
- [39] KURZMANN, G.E.: Ozon in der Wasseraufbereitung. In: *Chemische Industrie* 16 (1974), S. 502
- [40] Vella, P.A.; Kujawa, K.: Remediation of PCP contaminated Groundwater with Ozone: Laboratory Evaluation through Full Scale Implementation. Industrial Wastes Technologies Conference, 23.-24.5. 1997, Water Environment Federation, Alexandria, Va., 1997
- [41] DUGUET, J:P; DUSSERT, B; MALLEVIALLE, J.; FIESSINGER, F.: Polymerization effects of ozone: Applications to the removal of phenolic compounds from industrial wastewaters. In: *Water Science and Technology* 19 (1987), S. 919-930
- [42] JAVIER-BENITEZ, F.; BELTRAN-HEREDIA, J.; GONZALEZ, T.; REAL, F.: Ozonation and Photodegradation Kinetics of Pollutant Acids in Wastewaters. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 76 (1998), S. 936
- [43] BELTRAN, F.J.; GARCIA-ARAYA, J.F.; FRADES, J.; ALVAREZ, P.; GIMENO, O.: Effects of Single and Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or UV Radiation on the Chemical Degradation and Biodegradability of Debittering Table Olive Industrial Wastewaters. In: *Water Research* 33 (1999), Nr. 3, S. 723-732
- [44] Kroyer, G.; Washuettl, J.; Klammer, N.; Steiner, I.: Studies on the Influence of Ozone on Selected Organic Contaminants in Water. Wiener Tierärztliche Monatsschriften, 73 (1986) Nr. 4-5, S. 156-160
- [45] SCHWÄMMLEIN, K.; LEITZKE, O.: Behandlung von PAK-haltigem Grundwasser mit Ozon -Ergebnisse aus Pilotuntersuchungen. Biologische und chemische Behandlung von PAK-haltigen Böden und Abwässern, Kolloquium and der TU Berlin, 18. bis 19. November 1996, Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung, Sonderforschungsbereich 193: Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer. Bd. 7. TU Berlin, 1996. - 3798317097, S. 215
- [46] MÜLLER, M.: In-situ-Reinigung kontaminierter Böden durch kombinierte physikalisch/chemische/biologische Verfahrenstechniken, Dissertation, RWTH Aachen, 1994

- [47] KOLB, T.: Optimierung von Sanierungsverfahren aus ökologischer und ökonomischer Sicht am Beispiel eines Gaswerksstandortes. In: SCHIMMELPFENNIG, L.: Altlasten, Depo-nietechnik, Kompostierung. 1. Aufl. Sankt Augustin: Academia- Verlag, 1993. - 3883452025, S. 382
- [48] Schutzrecht DE 3815164C1 (1989-06-22). Chemisches Laboratorium Dr. Erwin Weßling
- [49] Schutzrecht EP 0340379 A2 (1989-11-08). Chemisches Laboratorium Dr. Erwin Weßling
- [50] CHANG, C.-N.; LIN, J.-G.; CHAO, A.L.; HSU, C.-F.: Chlorination By-Products of Pre-Ozonated Water Containing Humic Acids. In: ECKENFELDER, W. und LANCASTER, P. u.a.: Chemical Oxidation Technologies for the Nineties: Proceedings of the sixth Interna-tional Symposium for Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 15.-17. 1995. Technomic Publishers Co., 1997, S. 128
- [51] BESCHKOV, V.; BARDARSKA, G.; GULYAS, H.; SEKOULOV, I.: Degradation of Triethylene Glycol Dimethyl Ether by Ozonation Combined with UV Irradiation or Hydrogen Per-oxide Addition. In: *Water Science and Technology* 36 (1997), Nr. 2-3, S. 131-138
- [52] HOIGNÈ, J.; BADER, H.: Rate Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I +II, *Water Research*, **17**, (1983), 173-194
- [53] HOIGNÈ, J.; BADER, H.: The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions *Water Research*, 10, (1976), 377-386
- [54] YAO, J.-J., Huang, Z.-H.; MASTEN, S.J.: The Ozonation of Pyrene: Pathway and Product Identification. In: *Water Research* 32 (1998), Nr. 10, S. 3001-3012
- [55] KORNMÜLLER, A.; CUNO, M.; WIESMANN, U.: Selective Ozonation of Polycyclic Aro-matic Hydrocarbons in Oil/Water-Emulsions. In: *Water Science and Technology* 35 (1997), Nr. 4, S. 57-64
- [56] March, J.: *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*, 4. Auflage, New York, Wiley-Interscience, 1992, S. 1177-1181
- [57] BAILEY, P.S.: *Ozonation in Organic Chemistry Volume I: Olefinic Compounds*. New York u.a.: Academic Press, 1978.
- [58] BAILEY, P.S.: *Ozonation in Organic Chemistry Volume II: Nonolefinic Compounds*. New York u.a.: Academic Press, 1982.

-
- [59] SEIDEL, J.P.: Über die Anwendung von Ozon zum oxidativen Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995
- [60] YAO, J.J.; MASTEN, S.J.: Use of In-Situ Ozonation for the removal of PAHs from Unsaturated Soils. In: *Hazardous and Industrial Wastes* 24 (1992), S. 642
- [61] MASTEN, J.S.; DAVIES, S.H.R.: Efficacy of In-Situ Ozonation for the Remediation of PAH Contaminated Soils. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 28 (1997), S. 327-335
- [62] COLE, D.K.; DAVIES, S.H.R.; MASTEN, S.J.: In-Situ Ozonation for the Remediation of Soils Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. In: INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, Pan American Group: Proceedings of the IOA Pan American Conference: Applications and Optimization of Ozone for Potable Water Treatment, 8-11 September 1996. Stamford, Connecticut, 1996. - 0614285887, S. 243-258
- [63] ETRICH, B.: Chemisch – technische Untersuchungen zur Ozonbehandlung von Feststoffen am Beispiel Teer – kontaminierter Böden, Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, 1996
- [64] Nelson, C.H.; Brown, R.A.: Adapting Ozonation for Soil and Groundwater Cleanup. In: Environmental Engineering, a Supplement to Chemical Engineering, 1994, S. EE20-EE24
- [65] LEAHY, M.C.; NELSON, C.H.; FIORENTINE, A.M.; SCHMITZ, R.J.: Ozonation as a Polish Technology for In Situ Bioremediation. In: ALLEMAN, B.C.: In Situ and On-Site Bioremediation: Papers from the Fourth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium, New Orleans, April 28 - May 1, 1997. Columbus, Ohio: Batelle Press, 1997, S. 479
- [66] HSU, M.I.; DAVIES, S.H.R.; MASTEN, S.J.: The Use of Ozone for the Removal of Residual Trichloroethylene from Unsaturated Soils. 48th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, 1993, S. 215
- [67] PREUBER, M.; RUHOLL, H.; SCHINDLER, H.; WEßLING, E.; WORTMANN, C.: Die Anwendung der Ozontechnik zum Abbau organischer Schadstoffe im Boden. In: *Wissenschaft und Umwelt* 3 (1990), S. 135
- [68] RUHOLL, H.; WORTMANN, C.: Der Abbau organischer Schadstoffe mit Ozon, Untersuchung der Abbauprodukte polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. In: *Erkundung und Sanierung von Altlasten*, Jessberger (Hrsg.), 1. Auflage, Verlag Balkema, Rotterdam (1990)

- [69] KRUTHOF, J.C.; HEERTJES, P.M.: Reaction of Ozone with Polyaromatics in Water. In: *Chemistry in Water Reuse 2* (1986), S. 429-443
- [70] EBERIUS, M.; BERNS, A.; SCHUPHAN, I.: Ozonation of Pyrene and Benzo[a]pyrene in Silica and Soil - ¹⁴C-Mass Balances and Chemical Analysis of Oxidation Products as a First Step to Ecotoxicological Evaluation. In: *Fresenius Journal für Analytische Chemie* 359 (1997), S. 274-279
- [71] SEKOULOV, I.; BEHREND, J.: Ozonisierung abgetrennter Feinkornfraktionen sowie wässriger Extrakte aus kontaminierten Böden. In: SONDERFORSCHUNGSBEREICH 188 DER DFG: *Arbeits- und Ergebnisbericht 1995-97*, Technische Universität Hamburg- Harburg, Juli 1997, A3, S.49-76
- [72] Irion, W.W.; Neuwirth, O.S.: Oil, Oil Refining. In: WILEY-VCH: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Auflage, 1999, Elektronische Ausgabe
- [73] HOLLERBACH, A.: Herkunft und Hintergrundbelastung von Kohlenwasserstoffen in der Umwelt. In: KREYSA, WIESNER: *Bewertung und Sanierung mineralöl-kontaminierter Böden, Resümee und Beiträge des 10. DECHEMA-Fachgespräches Umweltschutz gemeinsam mit dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle vom 24.-26. Juni 1992 in Heidelberg*. Frankfurt am Main: DECHEMA e.V., 1993, S. 555
- [74] MILLNER, G.C.; NYE, A.C.; JAMES, R.C.: Human Health Based Soil Cleanup Guidelines for Diesel Fuel No. 2. In: KOSTECKI und CALABRESE: *Contaminated Soils: Diesel Fuel Contamination*. Ann Arbor: Lewis Publishers, 1992. - 0873717082, S. 165
- [75] Davidson, R.M.: Molecular Structure of Coal, Rep. No. ICTIS/TR 08, Jan. 1980, IEA Coal Research, London.
- [76] Chemikalien-Verbots-Verordnung (ChemVerV) vom 14.10.1993 (BGBl.I S. 1720), geändert am 6.7.1994 (BGBl. I S.1493)
- [77] GIFTLISTE, 1993/94
- [78] VOLLHARDT, K.P.C. Organic Chemistry, W.H. Freeman and Company, New York, 1987, 1162-1163
- [79] Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) Vom 17. Juli 1999, (BGBl. 36 S.1554)

-
- [80] Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen -Technische Regeln - Stand: 5.September 1995. Berlin: Erich Schmidt, 1996.
- [81] ESCHENBACH, A.; KÄSTNER, M.; BEIRL, R.; SCHÄFER, G.; MAHRO, B.: Evaluation of a New, Effective Method to Extract Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil Samples. In: *Chemosphere* 28 (1994), Nr. 4, S. 683-692
- [82] DIN ISO 13877: Bodenbeschaffenheit Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-) Verfahren (ISO/DIS 13877) 1995
- [83] MARVIN, C.H.; ALLAN, L.; MCCARRY, B.E.: A comparison of ultrasonic extraction and soxhlett extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments and air particulate material. In: *International Journal aof Environmental Analytical Chemistry* 49 (1992), S. 221-230
- [84] HÖFLER, F.: Anwendungen der SFE in der Bodenanalytik. In: *LaborPraxis* (1994), Nr. 11, S. 60
- [85] LEWANDOWSKI, J.; LEITSCHUH, S.; KOß, V.: Schadstoffe im Boden: Eine Einführung in Analytik und Bewertung 1. Aufl. Springer. – ISBN 3-5406-2643-3
- [86] BUNDT, J.; STEGMANN, R.: Bestimmung von PAKs in Teerölen und deren Altlasten mittels HPLC - Determination of PAHs in Tar Oils and contaminated Soils with HPLC. In: *GIT Spezial Chromatographie* 2 (1993), S. 64
- [87] BUNDT, J.; HERBEL, W.; STEINHART, H.: Mineralölanalytik von Bodenkontamination unter besonderer Berücksichtigung von aromatischen Kohlenwasserstoffen. In: STEGMANN / FRANZIUS (HRSG.): Reinigung kontaminierter Böden: Grundlagen, Verfahrenstechnik, Genehmigung und Praxis. Dokumentation eines Seminars. Bonn: Economica Verlag, 1990, S. 49-64
- [88] KRENGEL-ROTHENSEE: PAK-Analytik von Bodenproben. In: *Bioengineering* 9 (1993), Nr. 1, S. 13

-
- [89] MAIER-GAIPL, S.; HERLITZ, E.; SCHUPHAN, I.: Untersuchung und Bewertung von belasteten Bodenproben aus ballungsraumtypischen Ökosystemen mithilfe eines Sets an ökotoxikologischen Labortests. Abschlußbericht zum BMBF Verbundprojektes "Bodenökologische Untersuchungen zur Wirkung und Verteilung von organischen Stoffgruppen (PAK, PCB) in ballungsraumtypischen Gegenden, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen, Mai 1997
- [90] Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz – AbwAG) Vom 3. November 1994 (BGBl. I S.3370)
- [91] CZESCHKA, K.: Einfluß von Starterkulturen und Tensiden auf den Abbau von Kohlenwasserstoffen in Bodenfestbettreaktoren, Dissertation, TU Braunschweig, 1995
- [92] DULTZ, E.: Persönliche Mitteilung
- [93] Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer: Analysenbefund vom 21.06.99
- [94] RASCH, K.: Persönliche Mitteilung
- [95] DIERICHS, P.: Persönliche Mitteilung
- [96] STEHR, J.: laufende Dissertation, Universität Hannover
- [97] SCHNABEL, C.: Analytik von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Extrakten real kontaminierter Böden mittels GC-MS, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1995
- [98] SCHIPPERS, C.: Mikrobieller Phenanthrenabbau mit Tensidzusatz, Dissertation, Universität Hannover, 1999
- [99] STEHR, J.: Untersuchungen zum Abbau polyaromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden durch Ozon, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997
- [100] RYLL, J.: Analytik der Abbauprodukte ozonierter kontaminierter Bodenproben, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1999
- [101] DIN 38409 Teil 43: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) Kurzzeitverfahren (H43) Dezember 1981
- [102] FA. DR. LANGE: Applikation A8: Methode zur summarischen Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs in Böden mit Küvetten-Schnelltests

-
- [103] DIN 38412 Teil 33: Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L): Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen März 1991
- [104] DIN 38412 Teil30: Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L): Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen März 1989
- [105] VAUCK, W.R.A.; MÜLLER, H.A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 10. Auflage, 1994
- [106] BAERNS, M.; HOFMANN, H.; RENKEN, A.: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2. Auflage, 1992
- [107] FUNK, W.; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G.: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH, Weinheim, 1992
- [108] PEARSON, E.S. (HRSG.): Biometrika Tables for Statisticians, University Press, Cambridge, 1954
- [109] JAKUBITH, M.: Chemische Verfahrenstechnik, VCH, Weinheim, 1991
- [110] Levenspiel, O.: Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons, New York, 3. Auflage, 1999, S.475
- [111] SVENSSON, K.: Degradation and toxic effects as a response to ozonation of PAH contaminated soils, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2000
- [112] HARBECK, B.: Charakterisierung eines neu entwickelten Expositionssystems zur Untersuchung von gasförmigen Schadstoffen an Lungenzellen M3E3/C3. Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996
- [113] DIN 18121 Teil 1: Baugrund; Untersuchung von Bodenproben: Wassergehalt Bestimmung durch Ofentrocknung, April 1976
- [114] DIN 18122-1: Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte Zustandsgrenzen (Konsistenzgrenzen) Teil 1: Bestimmung der Fließ- und Ausrollgrenze, November 1995 (Entwurf)
- [115] DIN 52102: Prüfung von Naturstein und Gesteinskörnungen Bestimmung von Dichte, Trockenrohddichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität, August 1988
- [116] DIN 12797: Laborgeräte aus Glas Pyknometer nach Gay-Lussac, September 1975

-
- [117] DIN 18123: Baugrund, Untersuchung von Bodenproben Bestimmung der Korngrößenverteilung, November 1996
- [118] Hartmann, T.: Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Naturstoffsynthese: Die enantioselektive Hydrolyse von 3-Hydroxysäureester, Dissertation, Universität Hannover, 1999

7 Anhang

7.1 Ergänzungen zum Kapitel "Material und Methoden"

7.1.1 Bestimmung der Bodenkennwerte

7.1.1.1 Bestimmung des Wassergehaltes

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt nach DIN 18121 durch Differenzwägung vor und nach Trocknung des jeweiligen Bodens bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz nach 24 h [113].

Der Wassergehalt WG wird mit der Formel

$$\text{WG} = \frac{\text{FM} - \text{TM}}{\text{TM}} \cdot 100 \quad [\text{Glg. 8.1}]$$

mit FM= Feuchtmasse

TM= Trockenmasse

berechnet

7.1.1.2 Bestimmung des pH-Wertes

In ein Reagenzglas werden 1g luftgetrockneter Boden eingewogen. Hierzu werden 3 mL 0,02 mol/L CaCl₂- Lösung gegeben. Die Suspension wird 5 min auf dem Vortex (Reax Top, Fa. Heidolph) gemischt und anschließend zum Absetzen des Bodens eine Stunde stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit einer pH- Elektrode (MP220, Fa. Mettler Toledo) gemessen.

7.1.1.3 Bestimmung der Ausrollgrenze

Die Bestimmung der Ausrollgrenze erfolgt nach DIN 18122-1 [114]. Hierzu wird der Boden in einem Becherglas mit Wasser zu einer dünnen Paste vermengt und zur Quellung vier Tage stehen gelassen. Anschließend wird die Paste auf Filterpapier ausgebracht und mit den Fingern zu einer Rolle von 0,5 mm Durchmesser ausgerollt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die Rolle gerade beginnt, deutliche Risse zu zeigen bzw. zu zerbröseln. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt durch Differenzwägung nach 7.1.1.1.

7.1.1.4 Bestimmung der pyknometrischen Dichte der Feststoffschüttungen

Die Ausführung der Messung erfolgt in Anlehnung an DIN 52102 [115] und DIN 12797 [116] mithilfe eines Pyknometers nach Gay-Lussac.

Eine Feststoffprobe wird in das Pyknometer eingewogen. Aus einer Differenzwägung zum Leergewicht des Pyknometers ergibt sich die Probeneinwaage m_E . Das Pyknometer wird vorsichtig mit Wasser (bidest.) aufgefüllt, um die Probe mit Wasser zu überschichten ohne sie aufzuwir-

beln. Das Pyknometer wird bei nicht aufgesetztem Stopfen 2-3 h im evakuierten Exsikkator stehen gelassen, um im Wasser gelöste Luft zu entfernen. Nach dem Belüften schüttelt man den Kolben ein wenig, um an der Glaswand haftende Luftbläschen zu beseitigen. Mit aufgesetztem Stopfen wird das Pyknometer für 30 min in ein temperiertes Wasserbad bei 25 °C ($\pm 0,2$ °C) gesetzt. Anschließend wird das Pyknometer aus dem Wasserbad genommen, von außen gut abgetrocknet und gewogen (m_1). Die gleiche Prozedur wird für das nur mit Wasser gefüllte Pyknometer wiederholt mit erneuter Wägung (m_2). Mithilfe von Gleichung 8.2 berechnet sich die pyknometrische Dichte ρ_{pyk} :

$$\rho_{\text{pyk}} = \frac{m_E \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{m_2 + m_E - m_1} \quad [\text{Glg. 8.2}]$$

mit $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = Dichte des Wassers bei 25°C in g/cm^3

7.1.1.5 Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Aräometermessung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung des Lössbodens erfolgt nach DIN 18123 durch Aräometermessung [117]. Da keine Partikel über 1mm Korndurchmesser in dem Boden enthalten waren, konnte auf eine Siebung des Bodens verzichtet werden.

Zur Messung der Korngrößenverteilung werden 43 g Boden mit 75 mL dest. H_2O und 25 mL einer 2%-igen (m/m) Natriumpyrophosphatlösung ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) in einem Becherglas intensiv gemischt. Die Suspension wird 3 h auf einem Magnetprüher gerührt. Die Suspension wird in einen Messzylinder ohne Auslauf gefüllt. Dieser wird mit einem Gummistopfen verschlossen und mehrmals auf den Kopf gedreht. Danach wird der Zylinder auf eine ebene Fläche gestellt. Nach 30s, 1, 2, 5, 15, 45min, 2, 6, und 24h wird die Dichte der Suspension mit einem Aräometer nach Casagrande gemessen. Der Korndurchmesser sowie der Massenanteil der jeweiligen Kornfraktion werden mithilfe des in der DIN angegebenen Nomogramms unter Berücksichtigung der entsprechenden Korrekturen für die Aräometerablesungen und der Versuchstemperatur ermittelt (bezüglich des genauen Gangs der Auswertung siehe dort). Die Korngrößenverteilung für den Lössboden aus Banteln ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

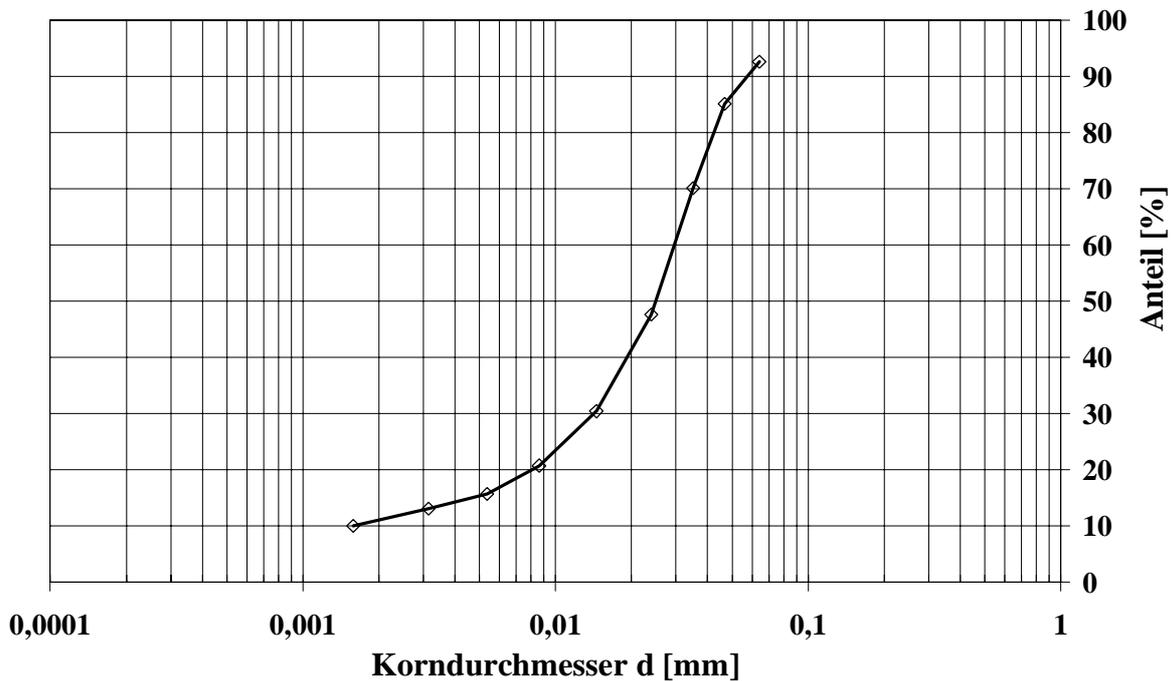


Abbildung 7.1: Körnungslinie des Lössbodens, bestimmt durch aräometrische Dichtemessung

7.1.2 Off-line Messungen

7.1.2.1 Gaschromatographische Bestimmung des Phenanthrengehaltes

Die Phenanthrenproben werden mithilfe einer computergestützten Gerätekombination aus Gaschromatograph (Modell 5890II, Fa. Hewlett-Packard) und einem Quadrupol-Massenspektrometer (Modell 5972A, Fa. Hewlett-Packard) vermessen. Die Probenaufgabe erfolgt mithilfe eines automatischen Probenaufgebers (Modell 5960, Fa. Hewlett-Packard). Die Steuerung der Geräte, die Datenaufnahmen und -auswertung erfolgt mithilfe der Software HP G1034C MS ChemStation C.02.03 (Fa. Hewlett Packard). Um die Filamente des Massenspektrometers zu schonen, erfolgt während der ersten fünf Messminuten keine massenspektrometrische Detektion (Solvens Delay), da während dieser Zeit nur das Lösungsmittel zu erwarten ist. Die massenspektrometrische Detektion im SIM-Modus (Single Ion Monitoring), dabei werden nur bestimmte Massen innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls (Dwell) detektiert. Folgende Geräteeinstellungen werden benutzt:

Tabelle 7.1: Geräteeinstellungen des GC/MSD zum Nachweis von Phenanthren

Injektionsvolumen	1 µl
Liner	Single Taper Liner
Injektortemperatur	300°C
Split	splitless
Chromatographiesäule	HP-5MS, l:30m;d:0,25mm
Carriergas	Helium 5.0
Trägergasdruck/-flußrate	104 kPa/ 1,68 ml/min
Temperaturprogramm	60°C 1 min 20°C/min bis 150°C 5°C/min bis 210°C 20°C/min bis 310°C 310°C 10 min
Solvens Delay	5 min
Elektronen-Multiplier-Spannung	gemäß Standard Sensivity Autotune
Modus	SIM
Gruppe 1 Dwell: 65 ms	ab 5 min: 136/128/64
Gruppe 2 Dwell: 45 ms	ab 7,5 min: 154/153/152/76
Gruppe 3 Dwell: 65 ms	ab 9 min: 166/165/83
Gruppe 4 Dwell: 33 ms	ab 10,5 min: 178/176/152/89/76
Gruppe 5 Dwell: 65 ms	ab 13,5 min: 202/200/101
Gruppe 6 Dwell: 45 ms	ab 18 min: 228/226/114/101

7.1.2.2 Berechnung der Phenanthrenkonzentrationen

Berechnung des Response Faktors

$$RF_{\text{PAK}} = \frac{c_{\text{PAK}}^{\text{St}}}{A_{\text{PAK}}^{\text{St}}} \quad [\text{Glg. 8.3}]$$

mit RF= Response Faktor

c= Konzentration externer PAK- Standard (Anthracen)

A= Fläche des externen Standardsignals

Korrektur des Probenpeaks mithilfe des internen Standards

$$A_{\text{PAK}}^{\text{korr}} = A_{\text{PAK}}^{\text{Pr obe}} \frac{A_{\text{PAK}}^{\text{St}} \cdot f}{A_{\text{int. St}}^{\text{Pr obe}}} \quad [\text{Glg. 8.4}]$$

A= Fläche des PAK- Probensignals

A= Fläche des Signals des internen Standards

f= Faktor des Verhältnisses zwischen den Konzentrationen von internem und externem Standard

Berechnung der Probenmenge

$$m_{\text{PAK}}^{\text{Pr obe}} = A_{\text{PAK}}^{\text{Pr obe}} \cdot \text{RF}_{\text{PAK}} \cdot V \quad [\text{Glg. 8.5}]$$

V= Volumen der Probenlösung

Berechnung des PAK- Gehalts

$$c_{\text{PAK}}^{\text{Pr obe}} = \frac{m_{\text{PAK}}^{\text{Pr obe}}}{\text{TM}} \quad [\text{Glg. 8.6}]$$

TM= Trockenmasse

7.1.2.3 Gaschromatographische Bestimmung der EPA-PAK

Extraktion auf dem Schüttler

5 g Boden werden in verschließbare 100 mL vier- Schikane Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 30 mL Aceton versetzt. Die Proben werden in einem Rotationsschüttler (Certomat R, Fa. B. Braun) bei 200 rpm 1h bzw. 24h geschüttelt. Anschließend wird der Boden über ein Faltenfilter abgetrennt. Die Extrakte werden am Rotationsverdampfer eingengt und über Festphasenextraktion wie unter 3.5.1.1 beschrieben, aufgereinigt und am GC/MS vermessen.

Extraktion im Ultraschallbad

10 g Boden werden in 100 mL Erlenmeyerkolben eingewogen. Hierzu werden 30 mL Cyclohexan gegeben. Die Proben werden eine Stunde im Ultraschallbad (Sonorex Super RK 510 H, Fa. Bandelin) extrahiert, anschließend wird der Boden über ein Faltenfilter abgetrennt. Die Extrakte werden am Rotationsverdampfer eingengt und über Festphasenextraktion wie unter 3.5.1.1 beschrieben, aufgereinigt und am GC/MS vermessen.

Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid

Die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid wird in Kooperation mit HARTMANN durchgeführt [118]. Dort ist die verwendete Apparatur ausführlich dargestellt.

20 g Boden werden in den Extraktionsreaktor eingewogen und mit 5 mL Methanol als Cosolvens versetzt. Der Boden wird mit Filterpapier abgedeckt. Der Boden wird im Reaktor mit Kohlendioxid bei einem Druck von 110 bar und 45°C für 20 h extrahiert. Bei der Dekompression wird das entweichende Kohlendioxid durch Cyclohexan geleitet. Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer auf 1 mL eingeeengt, durch Festphasenextraktion wie unter 3.5.1.1 beschrieben aufgereinigt und am GC/MS vermessen.

7.1.2.4 Bestimmung der PAK-Konzentrationen

Der Nachweis der EPA-PAK erfolgt mit dem unter 7.1.2.1 beschriebenen Gerätesystem. Der Nachweis erfolgt über eine externe Kalibration mit einer PAK-Standardlösung (Fa. Ehrenstorfer) in der alle 16 EPA-PAK in Konzentrationen von 10 mg/L vorkommen. Hieraus wird eine Verdünnungsreihe aus fünf Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,25 und 10 mg/L hergestellt. Die Umrechnung in die Konzentrationen erfolgt mithilfe der aus der linearen Regression erhaltenen Geradengleichungen.

7.1.2.5 Gaschromatographische Bestimmung von Kohlenwasserstoffen

Der Nachweis der Kohlenwasserstoffe erfolgt mit dem unter 7.1.2.1 beschriebenen Gerätesystem. Die Geräteeinstellungen sind in Tabelle 7.2 angegeben. Zur Kalibration wird ein externer Standard verwendet, der aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen in den Bereichen C₁₂ bis C₂₈ in fünf Verdünnungsstufen in den Konzentrationen von 20 µg/L bis 30 mg/L enthält. Die Einzelsubstanzen mit den entsprechenden Retentionszeiten sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Die Regressionsanalyse liefert die besten Anpassungen an die Messdaten für polynomische Gleichungen 2. Grades mit Regressionskoeffizienten für die einzelnen Konzentrationen zwischen 0,993 bis 0,999. Die Umrechnung in die Konzentrationen erfolgt über die umgeformten quadratischen Gleichungen. Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen werden addiert und als Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration dargestellt.

Tabelle 7.2: Geräteeinstellungen des GC/MSD zum Nachweis von Kohlenwasserstoffen

Injektionsvolumen	1 µl
Liner	Single Taper Liner
Injektortemperatur	300 °C
Split	Splitless
Chromatographiesäule	HP-5MS, 1:30 m; d:0,25 mm
Carriergas	Helium 5.0
Flußrate	104 kPa/ 1,0 ml/min.
Temperaturprogramm	45 °C: 3 min. 20 °C/min. bis 160 °C 160 °C: 3 min 20 °C/min. bis 300°C 280 °C: 7 min. Laufzeit 25,75 min.
Solvensdelay	6 min.
Elektronenmultiplierspannung	Gemäß Standard Sensitivity Autotune
Modus	Scan, Massenbereich 35-300

Tabelle 7.3: Referenzsubstanzen des externen Standards für den Nachweis der Kohlenwasserstoffe

Substanz	Retentionszeit
Dodecan	8,125
Tridecan	8,868
Tetradecan	9,661
Pentadecan	10,705
Hexadecan	12,133
Heptadecan	13,345
Pristan	13,404
Octadecan	14,259
Nonadecan	15,009
Eicosan	15,649
Heneicosan	16,214
Docosan	16,663
Tricosan	16,725
Tetracosan	17,195
Octacosan	17,635

7.1.2.6 Gaschromatographische Bestimmung der Abbauprodukte

Der gaschromatische Nachweis der Abbauprodukte erfolgte mit dem unter 7.1.2.1 beschriebenen Gerätesystem. Die Geräteeinstellungen sind in Tabelle 7.4 wiedergegeben.

Tabelle 7.4: GC/MS- Einstellungen zur Detektion der Abbauprodukte

Injektionsvolumen	1 µl
Liner	Single Taper Liner
Injektortemperatur	300 °C
Split	Splitless
Chromatographiesäule	HP-5MS, 1:30 m; d:0,25 mm
Carriergas	Helium 5.0
Flußrate	104 kPa/ 1,68 ml/min.
Temperaturprogramm	60 °C: 1 min. 20 °C/min. bis 140 °C 10 °C/min. bis 250 °C 20 °C/min. bis 280 °C 280 °C: 5 min. Laufzeit 22,5 min.
Solvensdelay	6 min.
Elektronenmultiplierspannung	Gemäß Standard Sensitivity Autotune
Modus	Scan, Massenbereich 35-550

7.1.2.7 Flüssigkeitschromatographische Bestimmung der Abbauprodukte

Die Messung der Abbauprodukte erfolgt mit einer HPLC- Einheit der Fa. Merck. Das Gerätesystem bestand aus folgenden Komponenten:

Tabelle 7.5: Komponenten des HPLC- Gerätesystems

Komponente	Modell
Degaser	L 7612
Pumpe	L 7100
Autosampler	L 7200
Interface	D 7000
Säulenofen	L 7350
UV- Detektor	L 7400

Folgende Geräteeinstellungen wurden verwendet:

Tabelle 7.6: HPLC- Geräteeinstellungen zur Analyse der Abbauprodukte

Säule	Lichrospher Rp Select B, Fa. Merck		
Injektionsvolumen	20 µL		
Laufmittel	Acetonitril / HCl (14 mmol/L, pH 2,8)		
Flussrate	1 mL/min		
Gradientenprogramm (linear)	0 min:	95% HCl	5% AcCN
	20 min: 30% HCl	70% AcCN	
	35 min: 30% HCl	70% AcCN	
	37 min: 95% HCl	5% AcCN	
	45 min: 95% HCl	5% AcCN	
Detektionswellenlänge	230 nm		

Tabelle 7.7 zeigt die zur Identifizierung verwendeten Referenzsubstanzen

Tabelle 7.7: Liste der zur Identifizierung der HPLC- Diagramme verwendeten Referenzsubstanzen.

Substanz	Retentionszeit
Pyromellitsäure	4,68
Trimellitsäure	8,01
Phthalsäure	10,30
Phthalaldehydsäure	10,50
Phthaldialdehyd	11,30
Benzoessäure	13,53
Diphensäure	15,11
4-Carboxybenzaldehyd	15,50
Salicylsäure	16,11
Diphenaldehydsäure ¹	17,47
Diphenylcarbonsäure	17,86
1,1' Dihydroxybiphenyl	17,96
1,2 Phenanthrenchinon	18,76
Biphenyl-1-Essigsäure	19,02
Diphendialdehyd ²	19,69
Xanthon	20,58
Fluorenon	21,07
Xanthen	23,58
Phenanthren	24,09

¹ Bezüglich der Darstellung der Diphenaldehydsäure s. Stehr [96]

² Das Diphendialdehyd wurde durch Einleitung von Ozon in 200mL 1,3 mol/L Phenanthrenlösung in Dichlormethan bei -78°C und anschließender reduktiver Aufarbeitung mit 1,5 eq. Triphenylphosphin dargestellt. Das Triphe-

nylphosphin wurde, nachdem die Reaktionslösung mit Ozon gesättigt war (intensive Blaufärbung) in den Reaktionskolben gegeben. Die Reaktionslösung wurde während zwei Stunden bis auf Raumtemperatur erwärmt. Das überschüssige Triphenylphosphin und das abreagierte Triphenylphosphinoxid wurde durch säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel vom Reaktionsprodukt abgetrennt.

7.1.2.8 Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs

In Abhängigkeit des zu messenden BSB werden die Probelösungen mit der Mikroorganismensuspension in einem 10 mL Reagenzglas vorverdünnt. Tabelle 7.8 zeigt die unterschiedlichen Vorverdünnungen für den jeweiligen Messbereich und die Volumina, die anschließend in die Testküvetten pipettiert werden.

Tabelle 7.8: Verdünnungsstufen und jeweilige Volumina zur Vorverdünnung der Probelösungen zur Bestimmung des BSB.

Messbereich [mg/L BSB]	Vorverdünnung im Reagenzglas		Lösungsvolumen für Testküvette [mL]	Verdünnungsfaktor
	Probe [mL]	Inokulum [mL]		
4-19	4	-	1,8	3,5
7-38	4	-	0,9	7,0
11-58	4	-	0,6	10,5
25-138	1	1	0,5	25
50-275	1	3	0,5	50
75-413	1	5	0,5	75
100-550	0,4	2,8	0,5	100
200-1100	0,4	6,0	0,5	200
300-1650	0,4	9,2	0,5	300

7.1.3 Ökotoxikologische Testverfahren

7.1.3.1 Stammhaltung und Anzucht Mikroorganismen:

Die Mikroorganismenkulturen werden auf Agarplatten gehalten. Zu diesem Zweck wird mit einer Impföse der jeweiligen Mikroorganismenkultur ein Vereinzelausstrich auf einer Vollmediumplatte angelegt. Für Bakterien und Hefe wird Standard I-Agar (Tabelle 7.9) verwendet, für die Pilze PD-Agar (Tabelle 7.10). Anschließend werden die Agarplatten im Brutschrank (Mo. 200, Fa. Memmert) 48h (Bakterien und Hefe) bzw. 72h (Pilze) inkubiert. Die Überimpfung auf neue Agarplatten erfolgt alle vier Wochen.

Tabelle 7.9: Standard I-Agar

	Einwaage /L
Standard I-Nährbouillon	25 g
Agar Agar	15 g

Tabelle 7.10: PD-Agar

	Einwaage /L
Potatoe-Dextrose-Agar	39 g
Agar Agar	5 g

7.1.3.2 Stammhaltung und Anzucht Grünalgen:

Die Algenkultur wird auf Schrägagar in Reagenzgläsern gehalten, die unter den gleichen Lichtbedingungen wie im Test angezogen werden. Die Überimpfung erfolgt alle vier Monate auf frisch angesetzten Agar.

Die Animpfung der Vorkultur erfolgt in 200 mL Göttinger Algenmedium mit einer Impföse des Algeninokkulums

Tabelle 7.11: Göttinger Algenmedium (alle Medien und Lösungen werden in A. bidest angesetzt)

Stammlösungen	Einwaage / 100 mL	mL Lsg./L
CaCl ₂ ·2 H ₂ O-Lsg.	0,147 g	10 mL
MgSO ₄ · 7 H ₂ O-Lsg.	2,465 g	10 mL
KNO ₃ -Lsg.	10,11 g	10 mL
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	6,21 g	10 mL
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	0,89 g	10 mL
Spurenelementelösung		
MnSO ₄ · 1H ₂ O	169 mg	100 µL
H ₃ BO ₃	61 mg	
RbCl	142 mg	
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	12,5 mg	
CuSO ₄ ·5H ₂ O (Merck)	2,5 mg	
ZnSO ₄ · 7H ₂ O (Merck)	287 mg	
Eisen / EDTA-Lösung		1 mL
Na ₂ EDTA ·2 H ₂ O	0,93 g	
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0,7 g	

7.1.3.3 Stammhaltung und Anzucht der Daphnien:

Die Zucht erfolgt entgegen der DIN-Methode in M4-Medium nach Angaben des Landesamtes für Ökologie in Hildesheim, da die Tiere im DIN-Zucht- und Verdünnungswasser nur wenige Generationen überleben. Die Fütterung wird abwechselnd mit Suspensionen von Grünalgen oder Trockenhefe durchgeführt.

Bei der Hefe muss darauf geachtet werden, dass sie nicht zu hoch dosiert und vollständig konsumiert wird, da sonst Abbauprozesse den Sauerstoffgehalt auf ein kritisches Maß herabsetzen können.

Das Wasser in den Zuchtbehältern wird ein- bis zweimal pro Woche zu 1/3 ausgetauscht. Ein kompletter Wasseraustausch wie in der DIN empfohlen verringert die Fortpflanzungsrate.

Die unter normalen Umständen ungeschlechtliche Fortpflanzung (nur Weibchen) kann bei sehr schlechten Bedingungen in die geschlechtliche Vermehrung umgewandelt werden.

Da für den Test nur weibliche Tiere mit einem Alter von 2-26 Stunden (nach DIN) verwendet werden dürfen, die von Männchen kaum zu unterscheiden sind, müssen die Zuchtbedingungen möglichst optimal und gleichbleibend sein, um die geschlechtliche Vermehrung zu verhindern.

Weiterhin ist darauf zu achten, dass Tiere, die mehr als etwa 8 Stunden alt sind, wesentlich empfindlicher reagieren. Daher wurden immer nur Tiere verwendet, die annähernd gleich alt sind. Ein Vergleich der Testergebnisse wird sonst erschwert bzw. unmöglich, auch wenn die DIN-Methode dies zulässt.

Es hat sich für den Test als sinnvoll erwiesen, nur ein bis zwei Alttiere in ein 50 ml Becherglas zu geben und am Morgen eventuell vorhandene Jungtiere abzutrennen. Im Lauf des Tages geschlüpfte Jungtiere haben dann ein Alter von höchstens 6-8 Stunden und können für den Test verwendet werden

Tabelle 7.12: M4-Medium für Daphnienzucht (alle Medien und Lösungen werden in A. bidest angesetzt)

Stammlösungen in A.bidest	Einwaage / 100 mL	mL Lsg./L
CaCl ₂ ·2 H ₂ O-Lsg.	7,352 g	4 mL
MgSO ₄ · 7 H ₂ O-Lsg.	12,33 g	1 mL
KCl-Lsg.	0,58 g	1 mL
NaHCO ₃ -Lsg., sterilfiltriert	6,48 g	1 mL
Kationenlösung in 200 mL		50 µL
MnCl ₂ · 4H ₂ O	721 mg	
LiCl	612 mg	
RbCl	142 mg	
SrCl ₂ ·6H ₂ O	304 mg	
CuCl·2H ₂ O	33,5 mg	
ZnCl ₂	26 mg	
CoCl ₂ ·6H ₂ O	20 mg	
Anionenlösung in 100 mL		500 µL
NaNO ₃ (Riedel de Haen)	54,8 mg	
H ₃ BO ₃ (Sigma)	57,19 mg	
NaBr	32 mg	
Na ₂ MoO ₄ · 4H ₂ O	12,6 mg	
KJ	0,65 mg	
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	0,66 mg	
NH ₄ VO ₃	0,115 mg	
Silikatlösung in 100 mL		200µL
NaSiO ₃ , sterilfiltriert	2147,5 mg	
Eisen / EDTA-Lösung 200 mL		5 mL
einzeln in 100 ml, autoklavieren		
Na ₂ EDTA ·2 H ₂ O	100 mg	
FeSO ₄ · H ₂ O	39,82 mg	
Phosphatlösung in 100 mL		500 µL
KH ₂ PO ₄	28,6 mg	
K ₂ HPO ₄	36,8 mg	
Vitaminlösung in 100 mL		100µL eingefroren
Thiaminhydrochlorid (Merck)	75 mg	
Cyanocobalamin	1 mg	
Biotin	0,75 mg	

Für das Testmedium werden nur die angegebenen Mengen der 4 Stammlösungen auf 1 Liter aufgefüllt.

7.1.3.4 Stammhaltung und Anzucht CHO-Zellen:

Die Zellkultur wird in 250 mL Spinnerflaschen bei 37° C unter 4% (v/v) CO₂-Begasung in Biopro1- Lösung (Fa. Biowhittaker) gehalten, der 20 mL/L einer Glucose und Glutamin enthaltenen Stammlösung (3 g/L Glucose, 0,3 g/L Glutamin) zugesetzt werden. Die Zellen werden 3 Tage inkubiert. Nach dieser Zeit wird die Hälfte der Kultur verworfen und der Rest mit neuem Medium aufgefüllt. Die Vitalität dieser Stammkultur liegt zwischen 90 und 100%. Alle Arbeiten werden unter sterilen Bedingungen durchgeführt.

7.2 Ergänzungen zum Kapitel "Ergebnisse"

7.2.1 Bestimmung der Gasverweilzeitverteilung von Feststoffsäule und Laboranlage

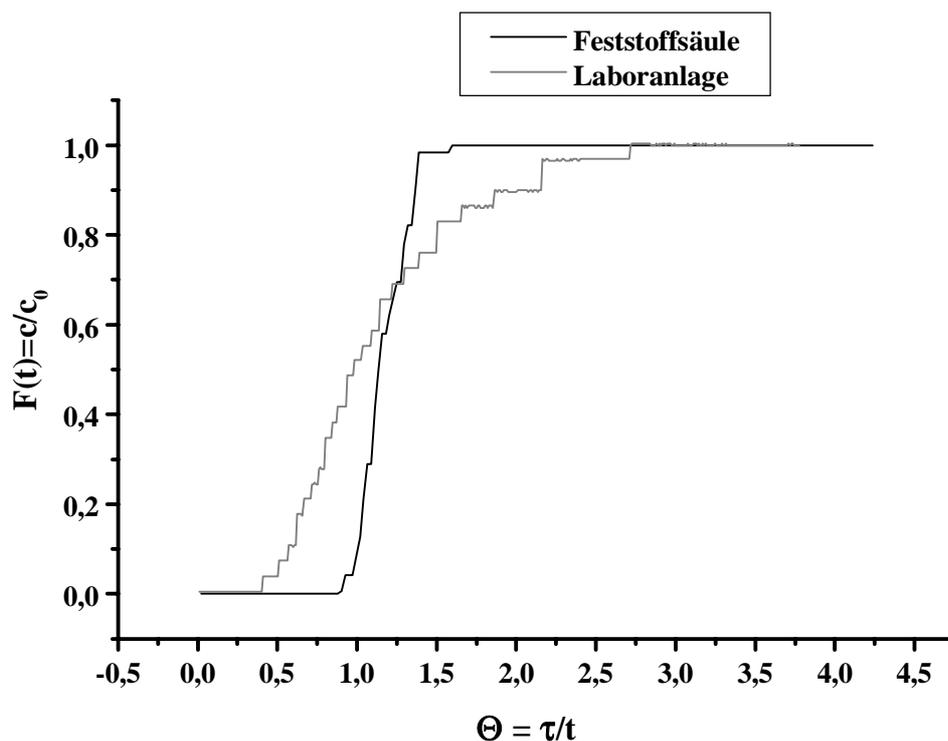


Abbildung 7.2: Gasverweilzeitverhalten von Laboranlage und Feststoffsäule.

7.2.2 Bestimmung des thermischen Ozonzerfalls

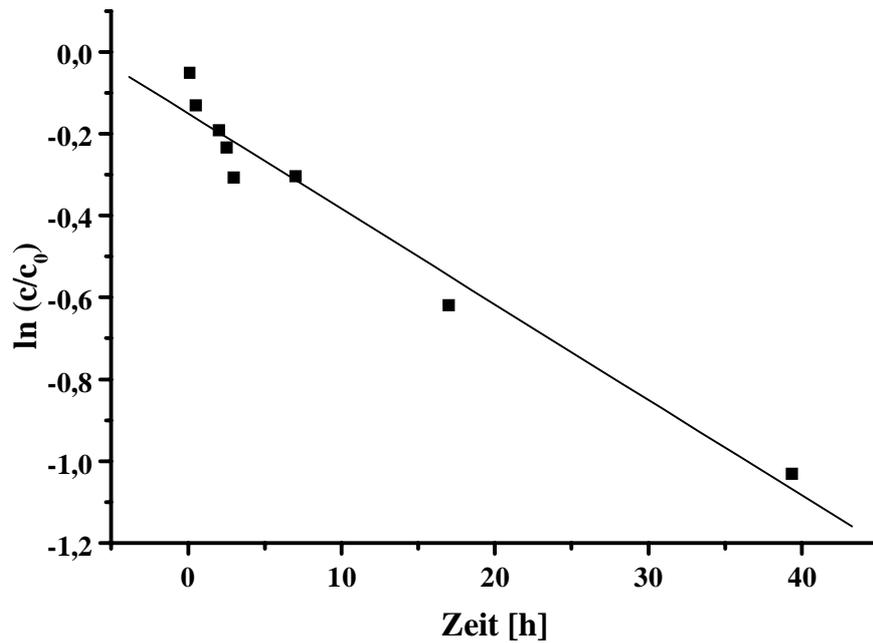


Abbildung 7.3: Auftragung $\ln(c/c_0)$ gegen die Zeit t beim thermischen Ozonzerfall. Ozonausgangskonzentration: 48 g/m^3 . Volumenstrom: 30 L/h .

Tabelle 7.13: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Halbwertszeit als Ergebnis der Auswertung der linearen Regression für den thermischen Ozonzerfall in der Feststoffsäule

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$6,486 \cdot 10^{-6}$
Halbwertszeit $t_{1/2} \text{ [h]}$	23,37

7.2.3 Versuche mit real kontaminierten Böden

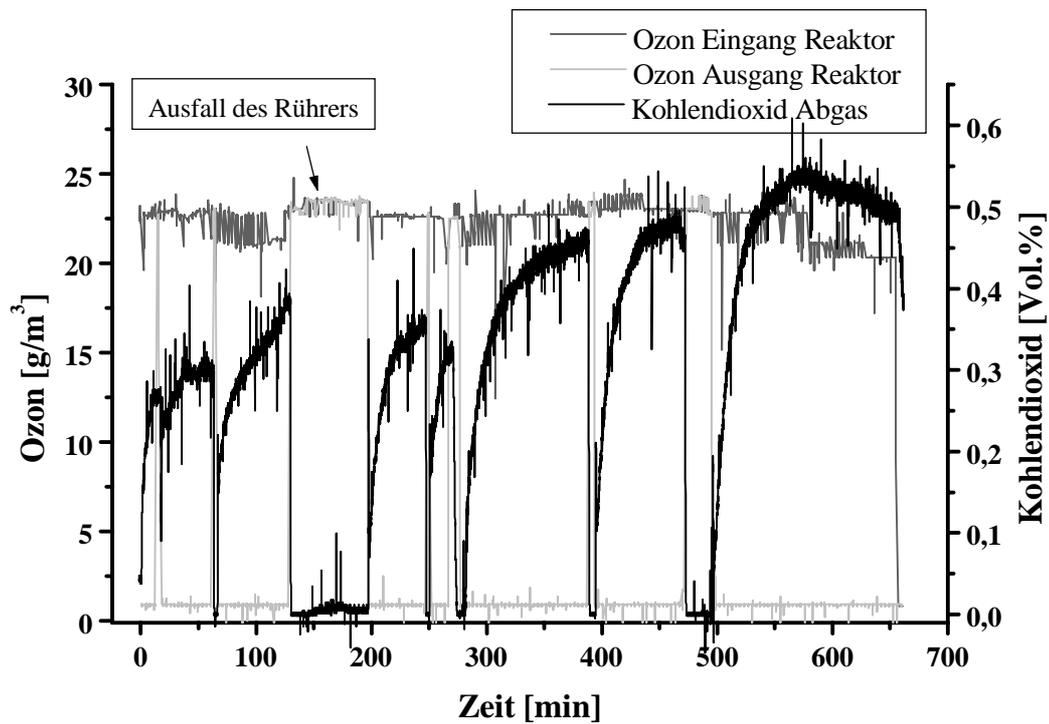


Abbildung 7.4: On-line Daten des Abbauversuchs des Karlsruher Bodens.

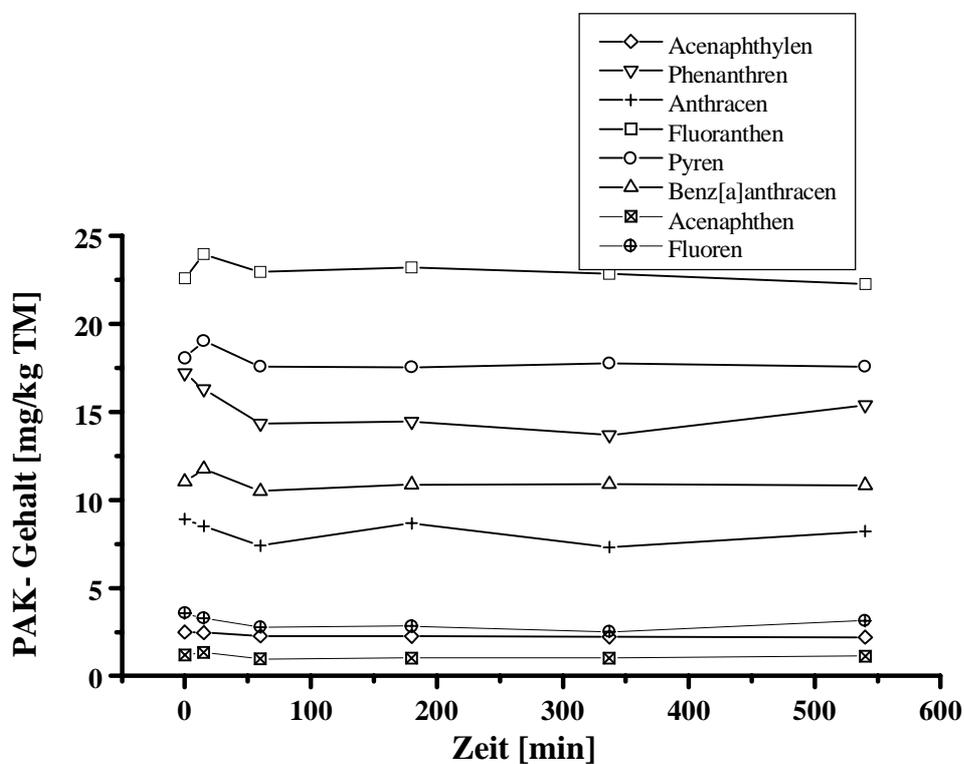


Abbildung 7.5: Zeitlicher Verlauf der EPA-PAK-Gehalte des Bodens aus Freiberg während einer 9-stündigen Ozonisierung in der Technikumsanlage (Drei- und Vierringaromaten). Volumenstrom: 100 L/h,

Mischergeschwindigkeit: 200 rpm, Ozoneingangskonzentration: (22 ± 1) g/m³. Das Ozon wurde aus Luft erzeugt.

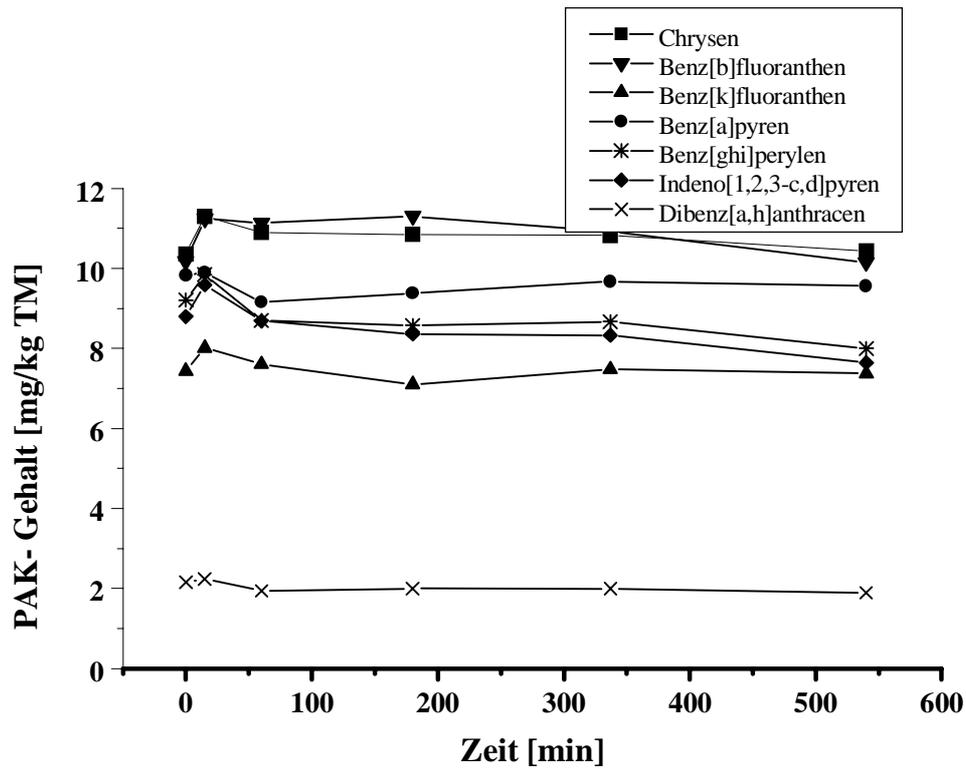


Abbildung 7.6: Zeitlicher Verlauf der EPA-PAK-Gehalte des Bodens aus Freiberg während einer 9-stündigen Ozonisierung in der Technikumsanlage (Fünf- und Sechsringaromaten). Bedingungen s. o.

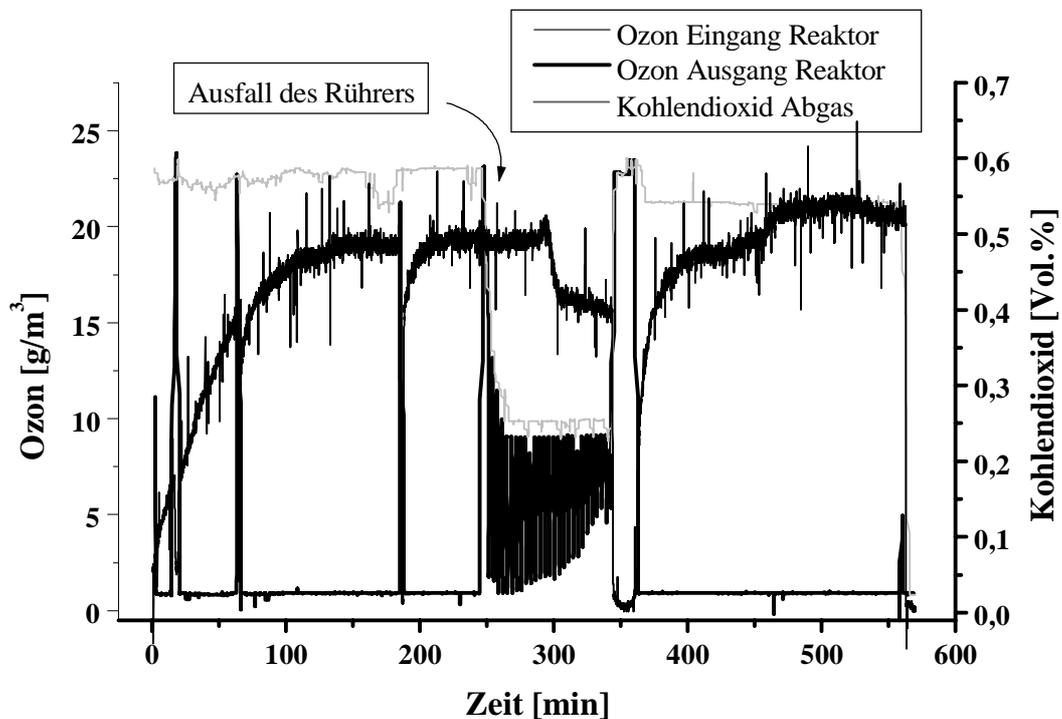


Abbildung 7.7: On-line Daten des Abbauversuchs des Bodens aus Freiberg

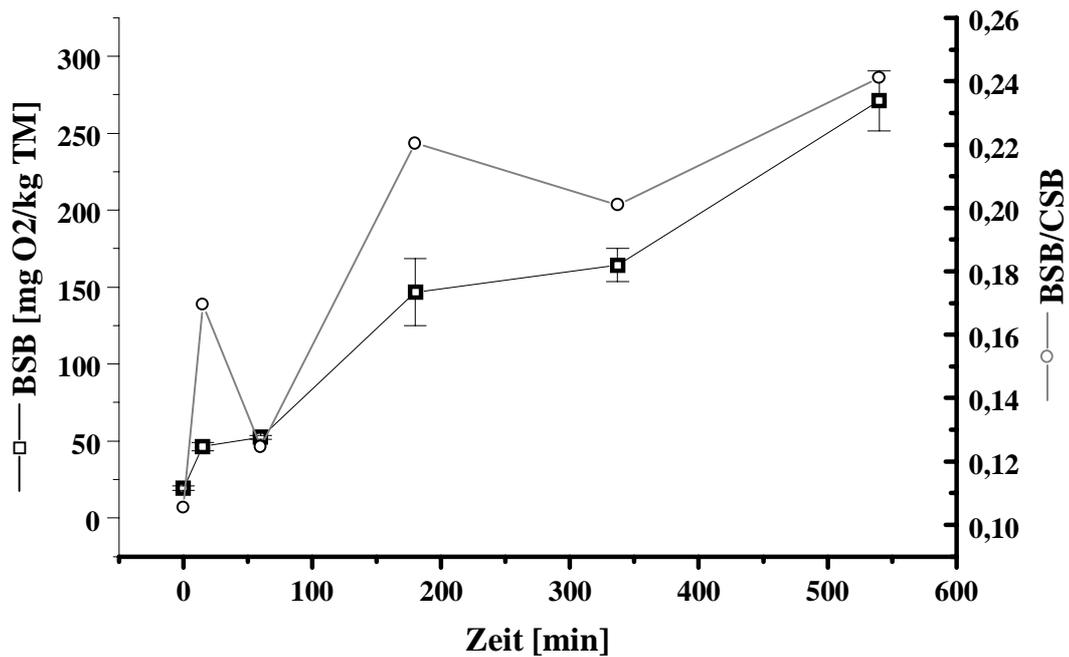


Abbildung 7.8 Zeitlicher Verlauf des BSB und des BSB/CSB- Verhältnisses während der Ozonisierung des Freiberger Bodens.

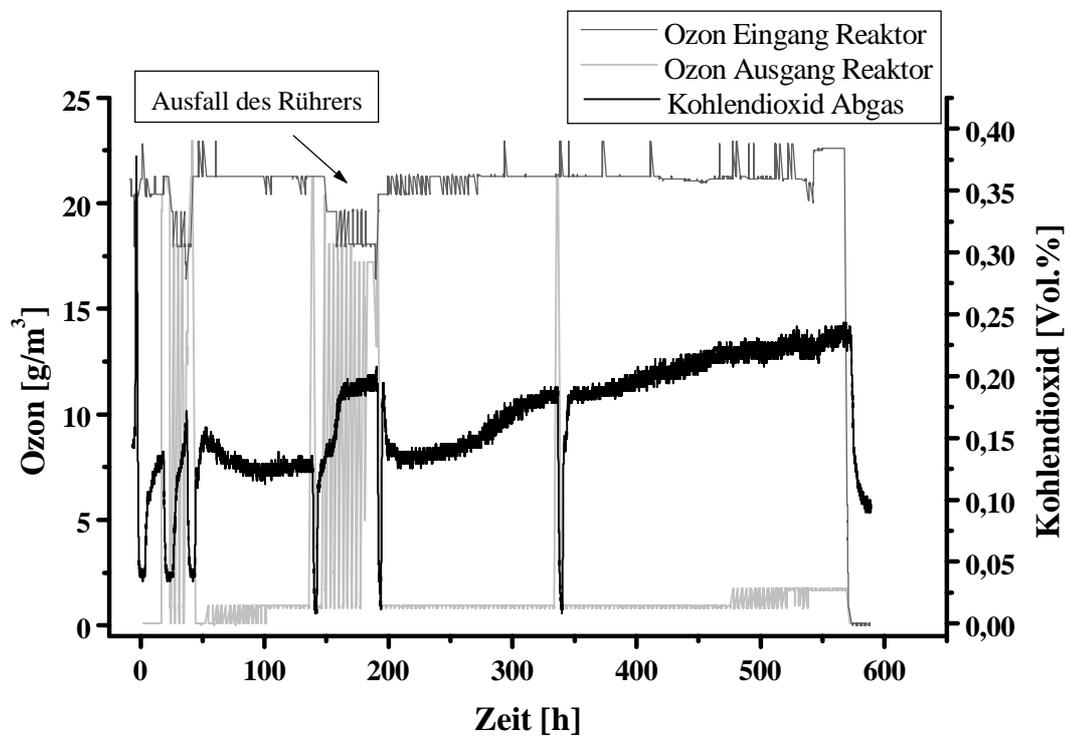


Abbildung 7.9: On-line Daten des Abbauversuchs des Bodens Bodens vom Stadtentwässerungsamt Varrelheide

Lebenslauf

Name	Torsten Müller
Geburtsdatum	12.10.1969
Geburtsort	Langenhagen

Schulbildung

1976-1980	Grundschule in Hannover
1980-1982	Orientierungsstufe in Hannover
1982-1989	Gymnasium mit Abitur in Hannover

Zivildienst

Okt.1989-Jan. 1990	Behindertenwerkstatt der Lebenshilfe in Seelze
Feb. 1990-Okt. 1990	Sportförderstelle für Zivildienstleistende in der Hautklinik Linden, Hannover

Hochschulbildung

Okt. 1990-Aug. 1996	Studium der Chemie an der Universität Hannover
12. Februar 1993	Diplomvorprüfung
Feb. 1996-Aug. 1996	Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover über das Thema: "Untersuchungen zum Phenanthrenabbau durch <i>Sphigomonas spec.</i> DSM 6900 unter Zusatz von Sophoroselipiden"
26. August 1996	Abschluss des Studiums als Diplom-Chemiker

Promotion

Jan. 1997-Jan. 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover
März 1998-Feb. 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Fa. Ferdinand Koller und Sohn GmbH, Celle
März 2000-Okt. 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover
November 2000	Promotionsprüfung