Einsatz von Mikroemulsionen zur Behandlung schwermetall-kontaminierter und organisch belasteter Böden

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Doktoringenieur

vorgelegt

von Diplomingenieur Silke Katzer

geboren am 12.09.1969 in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. G. Härtel; Freiberg

Prof. Dr.-Ing. habil. Th. Neeße; Erlangen

Dr. oec., Dipl.-Ing. B. Gartner; Leipzig

Tag der Verleihung: 06.05.2002

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor G. Härtel für das Ermöglichen und die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit.

Mein weiterer Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Finanzierung der Arbeit im Rahmen eines Förderstipendiums.

Herzlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhles für Umweltverfahrenstechnik für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie, die mich während meiner Ausbildung und meiner Doktorandenzeit geduldig und nach Kräften unterstützt hat.

INHALTSVERZEICHNIS

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS II

ABBILDUNGSVERZEICHNIS III

1 EINLEITUNG 1
1.1 Problemstellung 1
1.2 Beitrag der Arbeit 4

2 THEORETISCHER TEIL 6
2.1 Sanierung kontaminierter Böden 6
2.1.1 Ausgewählte Schadstoffe und deren Verhalten im Boden 6
2.1.1.1 Schadstoffverhalten im Boden 6
2.1.1.2 Kennzeichnung ausgewählter Schwermetalle 14
2.1.1.3 Kennzeichnung ausgewählter organischer Verbindungen 18
2.1.2 Sanierungsmethoden 22
2.1.2.1 Allgemeines 22
2.1.2.2 Sicherungsverfahren 25
2.1.2.3 Sanierungsverfahren 26
2.1.2.4 Gegenüberstellung konventioneller Sanierungsverfahren 36
2.2 Theorie zu Mikroemulsionen 40
2.2.1 Allgemeines 40
2.2.2 Charakteristische Eigenschaften 41
2.2.3 Einsatzgebiete 47

3 EXPERIMENTELLES 52
3.1 Verfahrenskonzept zur Bodensanierung 52
3.2 Charakterisierung der eingesetzten Materialien 54
3.2.1 Bodenmaterial 54
3.2.2 Komponenten der Mikroemulsion 65
3.3 Methoden 68
3.3.1 Ermittlung der Solubilisierungskapazität der Ölphasen 68
3.3.2 Bestimmung der Solubilisierungskinetik 68
3.3.3 Ermittlung geeigneter Komplexbildner 68
3.3.4 Herstellung und Charakterisierung der Mikroemulsionen 69
3.3.5 Extraktionsversuche 71
3.3.6 Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit 74
3.3.7 Wechselwirkungen zwischen Bodenmatrix und Mikroemulsion 75
3.3.8 Aufbau einer Technikumsanlage 78

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 80
4.1 Solubilisierungskapazität und Solubilisierungskinetik 80
4.2 Ermittlung geeigneter Komplexbildner 82
4.3 Ermittlung der Phasendiagramme 83
4.4 Extraktion 88
4.4.1 Extraktion organischer Schadstoffe aus synthetisch kontaminiertem Material 88
4.4.2 Extraktion organischer Schadstoffe aus real kontaminiertem Material 91
4.4.3 Extraktion von Schwermetallen 96
4.5 Spaltung der Mikroemulsion 104
4.6 Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit eingesetzter Mikroemulsionen 107
4.7 Wechselwirkungen zwischen Bodenmatrix und Mikroemulsion 110

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 114

6 ANHANG 120

7 LITERATURVERZEICHNIS 143

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

$\left(\frac{h_p^{\,2}}{t}\right)$	...	Steighöhe der Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Zeit
k_f	...	Durchlässigkeitsbeiwert
m	...	Masse
r_{eff}	...	effektiver Kapillarradius
t	...	Zeit
A	...	Fläche
Q	...	Wassermenge
S_A	...	gemessene Oberfläche
S_m	...	spezifische Oberfläche
T	...	Temperatur
T_l	...	untere („lower“) Temperaturgrenze des Dreiphasengebietes
T_{sp}	...	Aufspaltungstemperatur
T_u	...	obere („upper“) Temperaturgrenze des Dreiphasengebietes
α	...	Ölanteil in der tensidfreien Wasser / Öl - Mischung
δ	...	Tensidgemischanteil in der gesamten Mischung (Wasser/Öl/Tensid 1/Tensid 2)
γ	...	Tensidanteil in der Mischung Wasser / Öl / Tensid
γ_{lg}	...	Oberflächenspannung
η	...	kinematische Viskosität
Θ	...	Randwinkel
σ	...	Grenzflächenspannung
$d\psi / dl$	...	Veränderung des Potentials entlang der Fließstrecke
1ϕ	...	Einphasengebiet
2ϕ	...	Zweiphasengebiet
3ϕ	...	Dreiphasengebiet

BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundesbodenschutzverordnung
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
GS	Gaschromatographie
ICP-OES	induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektrometrie
ITVA	Ingenieurtechnischer Verband Altlasten, Berlin
KW	Kohlenwasserstoffe
LCKW	leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe
ME	Mikroemulsion
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
O/W	Öl – in – Wasser – Mikroemulsion
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Kohlenwasserstoffe
RME	Rapsmethylester
W/O	Wasser – in – Öl - Mikroemulsion

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1 *Verhalten von Schadstoffen im Boden [12]* 7
Abbildung 2 *Durchlässigkeitsbeiwerte für verschiedene Fest- und Lockergesteine [15]* 9
Abbildung 3 *Übersicht möglicher Sanierungsverfahren [29]* 24
Abbildung 4 *Klassifikation von Mikroemulsionen nach WINSOR [70]* 41
Abbildung 5 *Links: Phasenprisma mit dem A-B-C-Dreieck als Basis und der Temperatur als Ordinate; Rechts: Schema eines aufgeklappten Prismas mit den drei binären Phasendiagrammen [54]* 42
Abbildung 6 *Vertikaler Schnitt durch das Phasenprisma zur Beschreibung des Phasenverhaltens des Systems Wasser – Öl – Tensid [54]* 43
Abbildung 7 *Schematische Darstellung des pseudobinären Phasendiagramms bei einem konstanten Wasser / Öl-Verhältnis* 44
Abbildung 8 *Strukturtypen der Mikroemulsion nach [65]* 46
Abbildung 9 *Verfahrenskonzept zur Sanierung kontaminierter Böden unter Verwendung von Mikroemulsionen* 52
Abbildung 10 *Übersichtschromatogramm* 58
Abbildung 11 *Übersichtschromatogramm - Gewässersediment* 62
Abbildung 12 *Chromatogramm im Retentionsbereich t=10-21min zur Identifizierung einzelner Substanzen* 62
Abbildung 13 *Chromatogramm im Retentionszeitbereich t=22–42 min zur Identifizierung einzelner Substanzen* 63
Abbildung 14 *Ausschnitt der Sedimentanalyse (Retentionszeitbereich t=4 -18 min)* 63
Abbildung 15 *Prozentuale Verteilung der Schwermetallbindungsformen im Gewässersediment* 65
Abbildung 16 *Grenzflächenspannung im Dreiphasensystem* 77
Abbildung 17 *Versuchsaufbau zur Bestimmung des Randwinkels* 78
Abbildung 18 *Schema der Versuchsanordnung zur Extraktion mit Mikroemulsionen* 79
Abbildung 19 *Zeitlicher Verlauf der Extraktion der Schadstoffe Phenanthren / Pyren mit den Lösemitteln Rapsmethylester und Edenor* 81
Abbildung 20 *Einsatz diverser Komplexbildner zur Cr - Extraktion aus Kaolinit* 83
Abbildung 21 *Phasenverhalten verschiedener Systeme* 84
Abbildung 22 *Phasenverhalten des Systems RME / Wasser / Brij30+Butoxyethanol* 86
Abbildung 23 *Phasenverhalten des Systems RME / Wasser / Brij30 + Butoxyethanol (System XI) bei Zugabe des Komplexbildners Glycin* 87
Abbildung 24 *Solubilisierungskapazität verschiedener Lösungen für Pyren / Phenanthren* 89
Abbildung 25 *Vergleich verschiedener Feststoff/Waschlösungsverhältnisse hinsichtlich ihres Wascherfolges* 90
Abbildung 26 *Vergleich der Reinigungserfolge bei Einsatz verschiedener Mikroemulsionen bei einem Waschgang bzw. bei Kombination mehrerer Waschgänge und Spülzyklen* 91
Abbildung 27 *Variation der Extraktionsdauer* 93
Abbildung 28 *Variation des Verhältnisses Feststoff / Mikroemulsion* 94
Abbildung 29 *Ausgangsprobe (Probe Schwelereistandort Böhlen)* 95
Abbildung 30 *Mit Mikroemulsionen behandelte Probe (2 Wasch- und 2-Spülzyklen)* 95
Abbildung 31 *Gegenüberstellung der charakteristischen Merkmale der unbehandelten und der behandelten Probe* 96
Abbildung 32 *Schwermetallextraktion mittels ME III ohne Zusatz von Komplexbildnern* 97
Abbildung 33 *Extraktion mit ME III (wäßrige Phase = 2.5%-ige Phosphorsäure)* 98
Abbildung 34 *Extraktion mit ME III (wäßrige Phase = 5%-ige Phosphorsäure)* 98
Abbildung 35 *Extraktion mit ME III (wäßrige Phase = 10%-ige Phosphorsäure)* 99
Abbildung 36 *Gegenüberstellung des erreichten Extraktionsgrades bei Zugabe verschiedener Komplexbildner zur wäßrigen Phase der Mikroemulsion (Verhältnis Mikroemulsion / Feststoff= 10/1)* 100
Abbildung 37 *Variation des Boden / Mikroemulsion - Verhältnis (Extraktionsdauer: 30min; 10%-ige Phosphorsäure als wäßrige Phase der ME)* 101
Abbildung 38 *Extraktionsausbeute in Abhängigkeit des Wassergehaltes der Bodenproben* 102
Abbildung 39 *Sequentielle Extraktion der Ausgangsprobe „Gewässersediment“* 103
Abbildung 40 *Schwermetallbindungsform im gereinigten Gewässersediment* 104
Abbildung 41 *C_4E_1- Anteil in der abgetrennten wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur und der Entmischungszeit (Ausgangskonzentration = 140g C_4E_1 / l ME)* 105

Abbildung 42 *Brij 30 - Anteil in der abgetrennten wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur und der Entmischungszeit (Ausgangskonzentration=140g Brij 30/ l ME)* *105*
Abbildung 43 *Abspaltung der wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur* *107*
Abbildung 44 *Ermittlung des Tensidgehaltes* *108*
Abbildung 45 *Extraktion mittels Mikroemulsionen und biologischer Abbau des Phenanthrens in Abhängigkeit von der Zeit* *109*
Abbildung 46 *FT-IR Spektrum des Tonminerals Illit* *111*

1 EINLEITUNG

1.1 Problemstellung

Immer mehr setzt sich die Erkenntnis durch, daß neben dem bisher im Vordergrund stehenden Schutz der Kompartimente Wasser und Luft auch das Umweltmedium BODEN ein zu schützendes Gut darstellt, dessen Erhalt und Reinhaltung das Überleben auf der Erde sichert. Es ist dennoch in wachsendem Maße eine Bodendegradation infolge Erosion, Überdüngung, Versiegelung, Versalzung und Verschmutzung zu verzeichnen.

In [1] werden Böden als Funktion ihrer sogenannten genetischen Faktoren (Ausgangsgestein (G), Klima (K), menschliche Bodennutzung (M), Organismen (O), Relief (R), Zeit (Z)) definiert:

$$B = f(G, K, M, O, R, Z) \tag{1}$$

Durch das komplexe Zusammenwirken dieser Faktoren werden bodenbildende Prozesse ausgelöst, die in Abhängigkeit ihrer Dauer und Intensität charakteristische Bodeneigenschaften bestimmen.

Der Boden setzt sich aus einem anorganischen, einem nichtlebenden organischen (Humus) und dem lebenden Anteil zusammen. Die anorganischen Bestandteile umfassen Mineralsubstanzen und chemische Verbindungen [2]. Dieses komplexe System aus Tonmineralen, Nährstoffen und Mikroorganismen steht nur in „begrenzten“ Mengen zur Verfügung und benötigt für seine Entstehung sehr viel Zeit. Innerhalb der Ökosphäre stellen Böden die Basis für menschliches, tierisches und pflanzliches Leben dar, das an die vielfältigen Funktionen der Böden sowie an deren Nutzung und Erhaltung gebunden ist. Böden und Sedimente regulieren den Wasserhaushalt und sind weiterhin wirkungsvolle Filter-, Puffer- und Transformatorsysteme [3]. Durch den Ein- und Austrag von Stoffen natürlichen und anthropogenen Ursprungs steht der Boden in enger Beziehung mit den anderen Kompartimenten des Ökosystems, und entsprechend der Eigenschaften der Böden und der eingetragenen Stoffe kann ein Stofftransfer von den Böden in die Nahrungskette, ins Grundwasser, in die Oberflächengewässer oder in die Atmosphäre erfolgen.

Die Filter- und Puffereigenschaften der Böden bewirken häufig eine Akkumulation insbesondere persistenter Schadstoffe. Durch Fremdstoffeintrag sowohl aus natürlichen als auch anthropogenen Quellen wird das Ökosystem Boden zu einer bedeutenden Senke für Schadstoffe. Die heute anstehenden Aufgaben im Bereich der Bodensanierung resultieren hauptsächlich aus dem sorglosen Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen, alten Abfallablagerungen, unsachgemäß angelegten Deponien sowie aus verunreinigten industriellen Altstandorten.

Die Altlastenaufgabe hat sich seit den ersten Hinweisen auf ökologische Folgen aus der vor 1972 praktizierten Abfallbeseitigung zu einem zentralen Thema der Umwelt- und Wirtschaftspolitik in der Bundesrepublik Deutschland entwickelt. Das Augenmerk konzentriert sich dabei im wesentlichen auf Flächen, die durch menschliches Einwirken mit schädlichen Stoffen belastet wurden. Diese Beeinträchtigungen haben einen in diesem Maße nicht absehbaren Umfang angenommen. In Deutschland sind derzeit etwa 140.000 Altlastenverdachtsflächen erfaßt, gerechnet wird allerdings bundesweit mit mehr als 240.000 Altlastenverdachtsflächen, wobei nicht alle eine Sanierung benötigen. Für die Sanierungskosten der kontaminierten Flächen und des damit verbundenen Grundwassers werden etwa 50-100 Mrd. DM veranschlagt.

Zahlreiche sanierungsbedürftige Altlasten und Altstandorte haben im Verlauf der Jahre einen häufigen Nutzungswechsel erfahren, so daß häufig eine Kombination von schwermetallkontaminierten und organisch belasteten Bodenmaterialien vorliegt. Eine Trennung in „nur“ schwermetall- und „nur“ organisch belastete Böden ist daher im allgemeinen nicht möglich. Derartige Altlasten sind durch hohe Kontaminationen in einer Kombination verschiedener Schadstoffe wie z.B. Schwermetalle, Kohlenwasserstoffe (KW), Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) charakterisiert.

In Abhängigkeit von der Persistenz und der Konzentration der Schadstoffe müssen die von einer solchen Altlast ausgehenden Gefährdungen für die Umweltmedien Wasser, Luft und Boden sehr kritisch betrachtet werden. Die Notwendigkeit einer Sanierung belasteter Areale ergibt sich aus der Betrachtung der Aspekte Umweltgefährdung und Wiedernutzung.

Schwermetalle und zahlreiche organische Verbindungen sind nicht bzw. nur sehr schwer biologisch abbaubar, so daß es zu einer Anreicherung dieser Stoffe im Boden kommt, die dann in hohen Konzentrationen ein großes Umweltproblem darstellen. Die Sanierung derart komplex kontaminierter Böden stellt hohe Anforderungen an die entsprechenden Reinigungstechniken.

Die Tatsache, daß sowohl organische Kontaminationen als auch Schwermetallverbindungen in den Stoffwechsel der Organismen aufgenommen und dort z.T. biotisch zu wesentlich giftigeren Metaboliten umgewandelt werden können, erfordert Handlungsbedarf im Hinblick auf die Sanierung kontaminierter Areale.

Ein Vergleich, der in der Literatur beschriebenen und gegenwärtig eingesetzten Verfahren zur Sanierung kontaminierter Böden läßt deutlich werden, daß für die Behandlung organisch belasteter Böden bereits zahlreiche Verfahren entwickelt wurden, wohingegen die Sanierung schwermetallkontaminierter Böden noch in den Anfängen steckt.

Schwierigkeiten bei der Bodensanierung bereiten insbesondere hochkontaminierte Feinkornfraktionen, wie z.B. Gewässersedimente und die bei Bodenwaschverfahren anfallenden und weiterzubehandelnden Fraktionen.

Für die Aufbereitung organisch kontaminierter und schwermetallbelasteter Böden werden derzeit in der Praxis hauptsächlich Bodenwaschverfahren angewandt. Das Grundprinzip der Bodenwäsche ist die Abreicherung der Schadstoffe durch Abtrennung einer hochkontaminierten Feinkornfraktion, die mit konventionellen Verfahren nicht weiter gereinigt werden kann. Es ist daher erforderlich, diese Fraktion aus dem Reinigungszyklus auszuschleusen und auf eine Deponie zu verbringen bzw. einer thermischen Behandlung zu unterziehen. Wesentlicher Nachteil der Bodenwäsche sind die enormen Kosten für die Aufbereitung bzw. Entsorgung der kontaminierten Feinkornfraktion. Damit ist dieses Verfahren insbesondere für Böden mit einem hohen Feinkornanteil oft unwirtschaftlich. Da es infolge der Aufkonzentrierung der Schwermetalle in der Feinkornfraktion zu einem stetig steigenden Toxizitäts- und Gefährdungspotential kommt, sind großtechnisch angewendete Waschverfahren keine zufriedenstellende Lösung für die Sanierung kontaminierter Böden. Angesichts

nicht auszuschließender Remobilisierungsprozesse stellt die hochkontaminierte Feinkornfraktion ein Langzeitproblem dar.

Aus der dargestellten Problematik wird deutlich, daß in hohem Maße Forschungs- und Entwicklungsbedarf hinsichtlich geeigneter Sanierungsmethoden für belastete Böden besteht. Ansatzschwerpunkte zu entwickelnder Reinigungsverfahren liegen erstens in der Verringerung der zu deponierenden Mengen durch Erzeugung von Konzentraten und zweitens in der Verringerung bzw. gänzlichen Vermeidung der Deponierung durch den Einsatz effizienterer Reinigungsverfahren.

1.2 Beitrag der Arbeit

Das ZIEL DER VORLIEGENDEN ARBEIT ist die Entwicklung einer ABFALLARMEN Sanierungsmethode zur SIMULTANEN Behandlung schwermetallkontaminierter und organisch belasteter Böden.

Mit der Entwicklung definiert zusammengesetzter Mikroemulsionen aus biologisch abbaubaren Komponenten sollen die Schwermetalle durch zugegebene Komplexbildner vollständig aus dem Boden entfernt und im Anschluß in einer wiederverwertbaren Form abgetrennt werden. Gleichzeitig werden die organischen Schadstoffe in der Ölphase der Mikroemulsion solubilisiert und dadurch aus dem Boden entfernt.

Bei der Entwicklung eines geeigneten Reinigungsverfahrens gilt es, die physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften des zu reinigenden Materials (z.B. Schluff, Ton) zu berücksichtigen sowie die Wechselwirkung mit grenzflächenaktiven Substanzen zu charakterisieren und für den Reinigungsprozeß zu nutzen.

Der Einsatz von Mikroemulsionen bietet eine Möglichkeit, belastete Gewässersedimente sowie die bei herkömmlichen Waschverfahren anfallende hochkontaminierte Feinkornfraktion zu reinigen, um die zu deponierende Menge kontaminierten Materials erheblich zu verringern. Eine Reinigung unter Verwendung von Mikroemulsionen hat außerdem den Vorteil, daß die Bodenstruktur erhalten bleibt, was die spätere Wiedernutzung erheblich erleichtert.

Gegenüber biologischen Verfahren reduziert sich der erforderliche Zeitbedarf für den Reinigungsprozeß deutlich. Weiterhin sind die Komponenten der Mikroemulsion nach ihrem Einsatz und ihrer Regeneration wiederverwertbar und können im Kreislauf geführt werden, wodurch der erforderliche Chemikalienbedarf im Vergleich zu herkömmlichen Wasch- und Extraktionsverfahren erheblich sinkt.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 Sanierung kontaminierter Böden

2.1.1 Ausgewählte Schadstoffe und deren Verhalten im Boden

2.1.1.1 Schadstoffverhalten im Boden

Infolge der Bodennutzung und des Schadstoffeintrages wird die Qualität des Bodens beeinträchtigt, woraus Einschränkungen verschiedener Bodenfunktionen resultieren können. Der Boden kann auf verschiedenen Wegen mit Schwermetallverbindungen und Organika belastet werden, wie z.B. durch Emissionen, Ablagerungen aus Altlasten oder durch Klärschlamm- und Düngemitteleinträge [4]. Die Analytik und die anschließende Bewertung der Schadstoffe werden seit 1999 im Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) und in der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) juristisch reglementiert [5, 6, 7]. Der „Boden“ ist mit anderen Umweltschutzaufgaben aufs engste verflochten und kann z.B. vom Grundwasserschutz kaum getrennt werden. Richtwerte, die Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente darstellen, sind u.a. in der Kloke-Liste [8] und der Holland-Liste [9] aufgeführt.

Stoffliche Einwirkungen auf den Boden, natürlichen und anthropogenen Ursprungs, haben sowohl qualitative (z.B. Toxizität; Persistenz) als auch quantitative (z.B. durch Auswaschung oder Versauerung) Veränderungen zur Folge, die problematisch sein können [10]. Wird infolge des Eintrages von Stoffen bzw. deren Metaboliten die Abbaufähigkeit des Bodens überfordert oder der Stoffaustrag überschritten, ist mit schädlichen Anreicherungen im Boden und somit auch im Grundwasser zu rechnen. Das sensible Gleichgewicht zwischen den physikalischen, chemischen und biologischen Vorgängen im Boden wird durch die eingetragenen Schadstoffe erheblich beeinträchtigt. Besonders kritisch muß die Gruppe der persistenten Schadstoffe betrachtet werden, da diese sich mit fortschreitendem Eintrag kontinuierlich anreichern und zu akuten oder latenten Gefährdungen der einzelnen Umweltmedien aber auch des Menschen führen können.

Böden sind in der Lage, emittierte anorganische und organische Schadstoffe aufzunehmen, zu binden sowie je nach Schadstoffart und Eigenschaft der Böden diese mehr oder weniger aus dem Stoffkreislauf zu entfernen. Böden stellen somit ein natürliches Reinigungssystem dar.

Das Verhalten, der in den Boden eingetragenen Schadstoffe ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

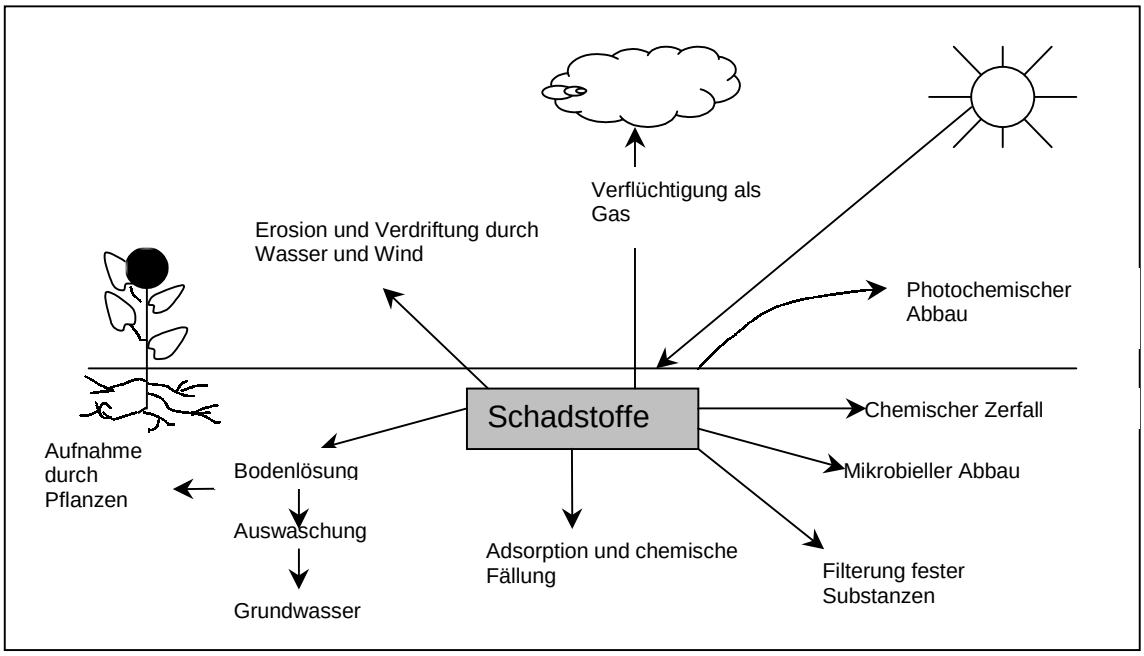

Abbildung 1 Verhalten von Schadstoffen im Boden [3]

Ein Schadstofftransfer von den Böden in die Nahrungskette, in das Trinkwasser sowie in die Atmosphäre erfolgt in Abhängigkeit der Schadstoff- und Bodeneigenschaften. Schadstoffe können aus dem Boden ins Grund- bzw. Oberflächenwasser ausgewaschen, als Dampf in die Luft abgegeben oder im Boden chemisch umgesetzt bzw. biologisch abgebaut werden.

Kolloidale Bodenbestandteile, bestehend aus Tonmineralen, amorphen Eisen- und Aluminiumoxiden sowie organischen Feststoffen, wirken bei der Sorption von Metallen als negativ geladene Ionenaustauscher. Für die sorbierte Menge an hydrophoben organischen Substanzen ist der Gehalt an organischem Kohlenstoff entscheidend.

Durch eine Reihe von Umweltfaktoren können die an der Bodenmatrix gebundenen Schadstoffe mobilisiert werden. Chemische, bodenbedingte sowie klimatische Faktoren spielen in diesem Zusammenhang eine Rolle.

Schad- und Belastungsstoffe können sowohl als Einzelpartikel als auch an Kolloide angelagert über größere Entfernungen im Untergrund transportiert werden. Förstner [10] zeigt die Rolle der Kolloide am Schadstofftransport auf. Grundlage für die Entstehung eines kolloidalen Transportsystems sind die homogene Keimbildung bei Übersättigung einzelner Lösungskomponenten, die Freisetzung von primären Kolloiden aus der geologischen Matrix und die Verlagerung von organischen und anorganischen Substanzen aus der ungesättigten Zone. Die Wirksamkeit eines solchen Transportsystems ist von der Stabilität der Kolloide und der Bodendurchlässigkeit abhängig. Oberflächenladungen und die Anwesenheit von Huminstoffen, die als natürliche Polyelektrolyte fungieren, haben einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilisierungs- und Destabilisierungsprozesse. Die Bodendurchlässigkeit ist wiederum abhängig sowohl von der Größe und Struktur der Poren als auch von den physiko – chemischen Wechselwirkungen mit den vorwiegend mineralischen Partikeln des Untergrundes. Die Kolloide werden vorwiegend durch die Makroporen und Risse in der Bodenstruktur transportiert.
Die Wasserbewegung im Boden, durch die gelöste Schadstoffe transportiert werden, ist vom antreibenden Potential und der Durchlässigkeit des Bodens abhängig und kann nach Darcy durch Gleichung (2) beschrieben werden:

$$Q = k_f \cdot A \cdot \frac{d\psi}{dl} \qquad (2)$$

Q ist die Wassermenge, die durch eine gegebene Fläche *A* hindurchströmt. Der differentielle Ausdruck $d\psi / dl$ gibt die Veränderung des Potentials entlang der Fließstrecke wieder. Der Faktor k_f ist ein substrat- und gesteinsspezifischer Proportionalitätsfaktor und wird auch als Durchlässigkeitsbeiwert oder hydraulische Leitfähigkeit bezeichnet.

Die Durchlässigkeit eines Bodens ist für das Rückhaltevermögen gegenüber Schadstoffen entscheidend. Abbildung 2 stellt die Durchlässigkeitsbeiwerte für verschiedene Gesteine dar.

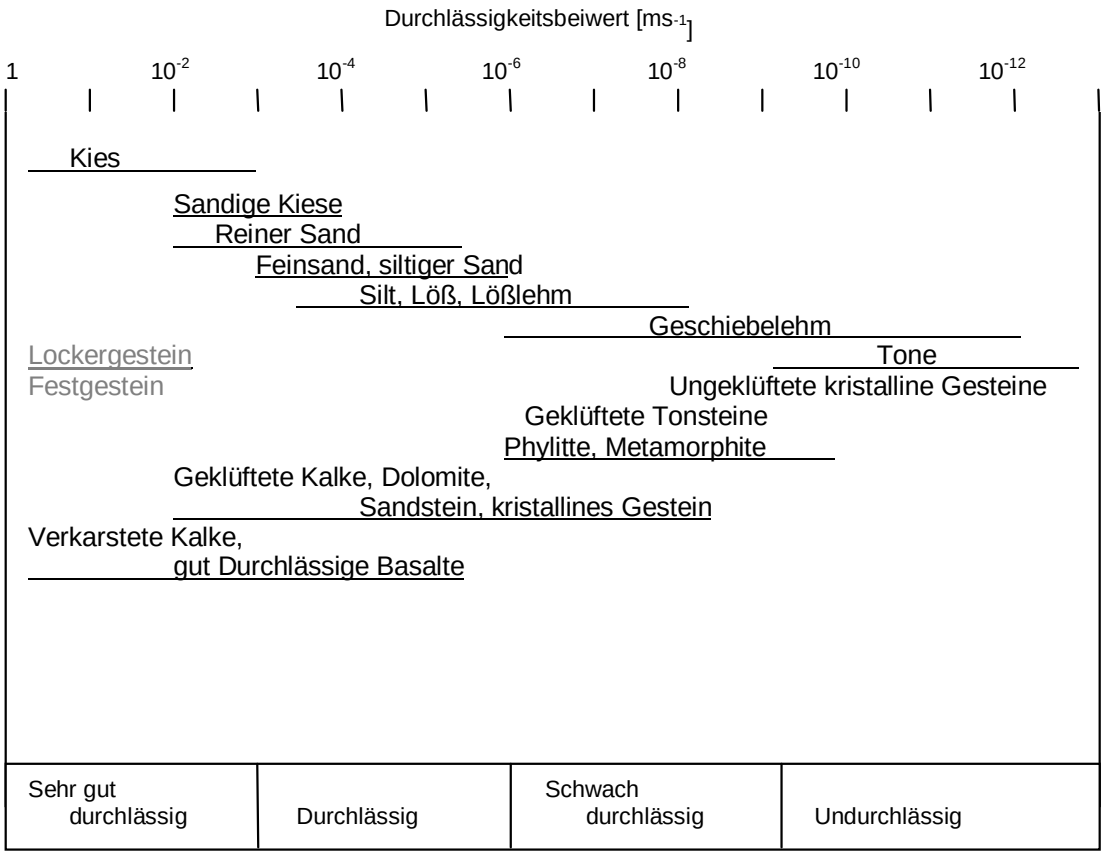

Abbildung 2 Durchlässigkeitsbeiwerte k_f für verschiedene Fest- und Lockergesteine [14]

In Böden mit hoher Durchlässigkeit (Kiese, Sande, gut geklüftete oder verkarstfähige Gesteine) werden Schadstoffe kaum zurückgehalten. Es erfolgt eine sehr rasche Verlagerung in den Untergrund und somit ins Grundwasser. Ein gutes Rückhaltevermögen gegenüber Schadstoffen weisen bindige Böden mit einer sehr geringen Durchlässigkeit auf. Hier erfolgt ein geringerer und langsamerer Transport der Schadstoffe in Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften, so daß diese in hohem Maße an den Bodenpartikeln adsorbiert werden. Die Sanierung solcher Böden einschließlich der Rückgewinnung der Schadstoffe ist demnach im Prinzip gut möglich, wobei zu beachten ist, daß sich aufgrund des hohen Rückhaltevermögens der Einsatz von in-situ- Maßnahmen als problematisch erweist.

Neben der Zusammensetzung der Böden beeinflussen auch der Grundwasserstand und die Grundwasserfließgeschwindigkeit den Ablauf des Schadstofftransportes.

Um das von einer Kontamination ausgehende Gefährdungspotential abschätzen zu können, spielen die Mobilität und die Toxizität der Schadstoffe eine entscheidende Rolle. Des weiteren ist bei der Betrachtung der Schwermetalle nicht die Gesamtschwermetallkonzentration ausschlaggebend, sondern die Art der chemischen Bindung.

Schwermetalle

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende, häufig in kontaminierten Bodenmaterialien vorkommende, umweltrelevante Verbindungen betrachtet:

- Schwermetalle (Cu; Cd; Zn; Pb; Cr)
- Organische Verbindungen
  - Phenanthren; Pyren
  - ausgewählte Leitchemikalien als charakteristische Vertreter für verschiedene Substanzklassen, wobei das Spektrum bedeutende Umweltchemikalien mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften von PAK´s, Phenolen und Aliphaten bis hin zu Aromaten umfaßt.

Die Aspekte Mobilität und Toxizität sowie die Art der chemischen Bindung der in der Arbeit betrachteten, umweltrelevanten Schadstoffe werden nachfolgend erläutert und die wichtigsten Verursacher von Kontaminationen benannt. In zahlreichen Publikationen (z.B.[3, [11, 12, 13]) sind diesbezüglich ausführliche Darstellungen zu finden.

Schwermetalle sind im Gegensatz zu organischen Schadstoffen nicht biologisch abbaubar und reichern sich daher im Boden an. Eine wesentliche Rolle spielt wegen seiner hohen Bindungsfähigkeit der Humusanteil des Bodens. Neben einer Bindung an Austauscheroberflächen findet auch eine sehr langsam ablaufende Diffusion der Schwermetalle in das Gitter von Eisen- und Mangan- Oxiden und zum Teil auch von Tonmineralen statt. Infolgedessen können die Schwermetalle weitgehend irreversibel in Böden festgelegt werden. Die Adsorption an der Oberfläche von Bodenpartikeln und die Fällung schwerlöslicher Metallverbindungen sind die beiden wichtigsten Vorgänge der Fixierung der Schwermetalle im Boden. Eine weitere Festlegung der Schwermetalle

kann durch Okklusion oder durch den Einbau im Inneren von Silikaten, Tonmineralen, Huminstoffen und Ton-Humuskomplexen erfolgen [14].

Schwermetalle können durch die organische Substanz im Boden als metallorganische Komplexe mehr oder weniger stark gebunden sein. Durch Veränderung der Milieubedingungen (z.B. Konzentrationsänderung der Alkali- und Erdalkali- Ionen, pH-Wert, Anwesenheit löslicher organischer Komplexbildner) wird die Löslichkeit bzw. Verfügbarkeit der Schwermetalle einerseits stark beeinflußt. Andererseits ist die Mobilität der Schwermetalle davon abhängig, wie die Schwermetalle an die Bodenmatrix gebunden sind [15]. Die ökologische Relevanz der Mobilität wird durch folgenden Aspekt deutlich: mobile Schwermetalle können im Gegensatz zu den immobilen Schwermetallen von den Pflanzen aufgenommen oder im Boden verlagert werden.

Untersuchungen zum Mobilitätsverhalten der Schwermetalle zeigen [16], daß die mobile und die leicht nachlieferbare Fraktion mit abnehmendem pH-Wert und je nach Element unterschiedlich stark ansteigt.

Untersuchungen an Sedimenten [17, 18, 19] im Hinblick auf die Remobilisierung der Schwermetalle haben deutlich gemacht, daß diese stark vom pH-Wert abhängt und weitestgehend unabhängig von der Zusammensetzung und der Herkunft des Sediments ist.

Schwermetalle liegen meist in unterschiedlichen Bindungsformen vor, welche durch die chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften des Materials und dessen Umgebung bedingt sind. Prinzipiell werden die Schwermetalle bevorzugt in Form stabiler Huminsäure- sowie Hydroxokomplexe gebunden.

Für die Festlegung der zur Beurteilung von Schwermetallbelastungen erforderlichen Werte sind die Gesamtgehalte nicht geeignet, da zwischen Gesamtmenge und der ökologisch wirksamen Menge erhebliche Unterschiede bestehen können und somit die Gesamtgehalte lediglich die Summe der Belastungen repräsentieren. Aussagen hinsichtlich der Schwermetallanreicherung unter Verwendung der Gesamtgehalte der Schadstoffe sind nur möglich, wenn die jeweiligen Schadstoffe unter natürlichen Bedingungen in den Böden nicht vorkommen bzw. wenn ihr Ausgangsgehalt in unbelasteten Böden bekannt ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, zwischen den ökologisch relevanten

mobilen, den **mobilisierbaren** Fraktionen und der nicht reaktiven **immobilen** Schadstofffraktion zu differenzieren.

Die mobile Fraktion umfaßt die für Pflanzen und andere Organismen potentiell verfügbare und gleichzeitig mit dem Sickerwasser verlagerbare Fraktion der Schwermetalle und kann somit ins Trinkwasser und in die Nahrungskette gelangen. Die mobilisierbare Fraktion (nachlieferbare Fraktion) stellt die reaktive Reservefraktion der Schwermetalle dar, aus der durch verschiedene Mobilisierungsvorgänge die Schwermetalle in die mobile Phase nachgeliefert werden können. Die immobile Fraktion (z.B. Ni, Cr, Hg) umfaßt die nicht oder kaum an den Stoffkreisläufen in der Ökosphäre beteiligte Schadstofffraktion.

In eine Bewertung der von Bodenbelastungen ausgehenden akuten Gefahren müssen daher vor allem die Gehalte an mobilen und mobilisierbaren Schwermetallen (z.B. in Abhängigkeit vom chemischen Milieu der Böden) einbezogen werden. Es ist zu beachten, daß die mit den DIN-Verfahren DIN 38414-S4 und DIN 38414-S7 [20; 21] (Ermittlung der wasserlöslichen bzw. königswasserlöslichen Schwermetallgehalte) ermittelten Werte, keinerlei Aufschluß darüber geben, wie hoch die infolge bodenchemischer oder bodenphysikalischer Vorgänge mobilisierbaren Schwermetallgehalte sind, die kurz-, mittel- oder längerfristig eine Gefährdung für die Umwelt darstellen.

Verschiedene Faktoren haben einen wesentlichen Einfluß auf die Schwermetallfixierung. Die Redoxbedingungen und der pH-Wert als Maß für die Schwermetalladsorption haben einen großen Einfluß auf die Schwermetallöslichkeit. Mit abnehmendem pH-Wert kommt es zur Mobilisierung von Schwermetallen. Diese setzt zwischen einem pH-Wert von <6.5 für Cadmium und <4 für Blei ein.

Die Anwesenheit von löslichen organischen Komplexbildnern erhöht die Schwermetallöslichkeit, wohingegen durch das Vorhandensein von Eisen- und Manganoxiden die Verfügbarkeit der Schwermetalle erheblich herabgesetzt wird. Durch Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen oder durch das Einbinden von Schwermetallen in das Gitter der Silikate nimmt die Mobilisierbarkeit der Schwermetalle ebenfalls ab.

Das Bindungsverhalten der Schwermetalle kann durch sequentielle Extraktion ermittelt werden, wobei in den einzelnen Stufen immer wirkungsvollere Extrak-

tionsmittel eingesetzt werden und jedes einzelne Extraktionsmittel immer nur zur Mobilisierung der Schwermetalle einer spezifischen Bindungsform führt.

In Tabelle1 sind die mit Hilfe des optimierten sequentiellen Extraktionsverfahrens erfaßten Schwermetallbindungsformen dargestellt.

Tabelle 1 Sequentielles Extraktionsverfahren zur Erfassung der Schwermetall-Bindungsformen [22; 23, 24]

Fraktion Bezeichnung und Bindungsform	Extraktionsmittel	Extraktionszeit
I. Mobile Fraktion Wasserlösliche und leicht austauschbare (=unspezifisch adsorbierte) Schwermetalle sowie leicht lösliche metallorganische Komplexe	bidestilliertes Wasser	24 h schütteln
II. Leicht nachlieferbare Fraktion Spezifisch adsorbierte, oberflächennah okkludierte und an $CaCO_3$ gebundene Formen sowie metallorganische Komplexe geringer Bindungsstärke	1 M Natriumacetatlösung (pH 7)	24 h schütteln
III. In Mn-Oxiden okkludierte Fraktion Sowie restliche spezifisch adsorbierte und geringe Anteile organisch gebundener Metalle	0,1 M Natriumacetatlösung (pH 5,0)	30 min schütteln
IV. Organisch gebundene Fraktion	0,025 M Chelaplex III-Lösung (pH 4.6)	90 min schütteln
V. In schlecht kristallinen Fe-Oxiden okkludierte Fraktion	0,2 M Natriumoxalatlösung / Oxalsäurepufferlösung (pH 3.25)	4 h schütteln
VI. In kristallinen Fe-Oxiden okkludierte Fraktion	0,1 M Ascorbinsäure + 0,2 M Natriumoxalat (pH 3.25)	30 min kochen
VII. Residual gebundene Fraktion	konz. HNO_3 / konz. HCl oder konz. $HClO_4$ / konz. HF	

Trotz bestehender Nachteile, die Peula-Lopez (1995) [24] aufgezeigt hat, ist das sequentielle Extraktionsverfahren die beste Möglichkeit, das Gefährdungspotential bzw. den Grad der Schwermetallfixierung abzuschätzen. Die in den Extraktionslösungen vorliegenden Schwermetallgehalte werden mittels Atom-Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ermittelt.

Organische Schadstoffe

Das Verhalten organischer Stoffe im Boden ist sehr komplex, so daß allgemeine Aussagen bezüglich ihrer Mobilität nur begrenzt möglich sind. Blume [25] stellt das Verhalten wichtiger organischer Umweltchemikalien bezüglich ihrer

Bindung, ihrer Mobilität und ihrem mikrobiellen Abbau ausführlich dar. Die Austauschprozesse zwischen den einzelnen Phasen und somit das Mobilitätsverhalten der organischen Schadstoffe im Boden werden sowohl von substanzspezifischen als auch den Bodeneigenschaften, insbesondere der Persistenz, dem Dampfdruck, der Wasserlöslichkeit und den Adsorptionseigenschaften des organischen Schadstoffes sowie vom Wasser- und Humusgehalt und vom pH-Wert des Bodens beeinflußt.

2.1.1.2 Kennzeichnung ausgewählter Schwermetalle

Humanbiologisch sind die Schwermetalle (spezifisches Gewicht >5g/cm^3) Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Zink, Mangan, Quecksilber und Nickel von Bedeutung, und man unterscheidet in diesem Zusammenhang essentielle, akzidentielle und nicht essentielle, potentiell toxische Schwermetalle. Die Toxizität ist abhängig von der Konzentration sowie der Bioverfügbarkeit der vorliegenden Verbindung des jeweiligen Elementes.

Anthropogene Emissionen entstammen überwiegend Punktquellen, so daß in deren Nähe die Anreicherung die natürliche Grundbelastung bei weitem übersteigt. Die Schwermetallgehalte im Boden sind aufgrund der verschiedenen Bodenarten sehr unterschiedlich und können je nach Ausgangsgestein auch natürlich in höheren Konzentrationen vorliegen (z.B. Bleianomalien).

Kupfer und seine Verbindungen finden in vielen Bereichen, z.B. als Fungizid, als Farbkomponente oder als Bestandteil von Beizmitteln, Anwendung. Kupfer ist ein für Pflanzen und Tiere essentielles Spurenelement. Vergiftungs- bzw. Mangelerscheinungen treten bei Über- oder Unterschreiten der entsprechenden Dosis in Erscheinung. Kupfer liegt in anorganischen Verbindungen als Cu^+ und Cu^{2+} vor. Der Eintrag in den Boden erfolgt vor allem durch nasse Deposition, so daß große Mengen Kupfer in direkt verfügbaren Bindungsformen vorliegen. Es besteht die Annahme, daß Kupfer mutagenes und karzinogenes Potential birgt. Die Löslichkeit von Kupfer ist bei pH 5-6 am niedrigsten und wird durch Erniedrigung des pH-Wertes erhöht. Aufgrund der Fähigkeit Komplexe zu bilden, ist Kupfer in den meisten Fällen wenig pflanzenverfügbar.

Ähnlich häufig wie Kupfer wird ***Cadmium*** und seine Verbindungen eingesetzt, z.B. als Legierungsbestandteil, als Elektrodenmaterial oder für die Herstellung

thermisch sehr beständiger Farbpigmente. Weitere Cadmium-Quellen sind Schlacken, Abraum, Luftverunreinigungen, Phosphatdünger, Klär- und Baggerschlamm sowie der Kfz-Verkehr.

Cadmium stellt bereits in geringen Konzentrationen für Mensch und Tier ein toxisches Element dar. Aufgrund der toxischen Wirkung des Cadmiums liegt der tolerierbare Richtwert (Tabelle 3, Seite 18) im Vergleich zu den anderen Schwermetallen deutlich niedriger. Cadmium gehört zu den mobilen, relativ leicht verlagerbaren und verfügbaren Schwermetallen. Im sauren Bereich wird die Cadmium - Löslichkeit durch organische Substanzen deutlich stärker erniedrigt als durch mineralische Bodenkomponenten. Bei pH-Werten <6.5 ist Cadmium in organischer Bindung deutlich geringer verfügbar als in mineralischer Bindung. In gleicher Weise werden auch die Löslichkeit und Verfügbarkeit der anderen Schwermetalle im sauren Bereich durch organische Substanzen erniedrigt. Die Löslichkeit von Cadmium und anderen Schwermetallen kann durch lösliche organische Komplexbildner erhöht werden. Die Neigung von Cadmium zur Bildung löslicher metallorganischer Komplexe ist dabei deutlich geringer als die anderer Schwermetalle. Mit zunehmender Konzentration an Alkali- und Erdalkali – Ionen in der Bodenlösung steigt die Cadmium – Löslichkeit infolge Desorption. Die Löslichkeit des Cadmiums wird auch durch die Konzentration von Chloriden bzw. Sulfaten beeinflußt, da beide Anionen relativ stabile lösliche Komplexe mit Cadmium bilden. Liegen aerobe Bedingungen vor, so wird das Verhalten von Cadmium insbesondere durch unspezifische und spezifische Ad- und Desorptionsprozesse bestimmt, die ihrerseits wiederum vom Gesamtgehalt an Cadmium, pH und Stoffbestand der Böden sowie dem Gehalt an organischen und anorganischen Komplexbildnern und der Elektrolytkonzentration abhängig sind.

Zink wird hauptsächlich in Legierungen und als korrosionshemmende Oberfläche für Stahlerzeugnisse verwendet. In der folgenden Tabelle 2 sind für diverse Zinkverbindungen einige weitere Anwendungsbereiche aufgeführt [12]:

Tabelle 2 Ausgewählte Anwendungsbereiche diverser Zinkverbindungen

Zinkverbindungen	Anwendungsbereiche
Zinkoxid	Katalysatoren, Pigmente
Zinksulfat	Viskoseherstellung, Flotation, Pharmaindustrie
Zinkchlorid	Galvanische Schmelzen, Holzbehandlung, Desinfektionsmittel
Zinksulfid	Weißes Farbpigment
Zinkseifen	Metallformguß, Tablettenherstellung
organische Zinkverbindungen	Ersatz für Blei-, Quecksilber- und Kupferfungizide, Düngemittel, Antibiotikum

Zink ist ein essentielles Spurenelement und spielt insbesondere bei enzymatischen Prozessen eine wichtige Rolle. Ein Mangel an Zink hat wesentlich schlimmere Auswirkungen als eine Überdosis dieses Elementes. In der Literatur wird auf die Problematik organischer Zinkverbindungen hingewiesen, deren Wirkung allerdings noch nicht ausreichend erforscht ist.

Größter Emittent ist die Eisen- und Stahlindustrie, weiterhin werden große Mengen u.a. durch Reifenabrieb und durch Kohleverbrennung abgegeben.

Zink wird vor allem durch nasse Deposition freigesetzt und liegt somit zum größten Teil in direkt verfügbaren Bindungsformen im Boden vor.

Da ***Blei*** seit vielen Jahrhunderten Anwendung findet und man von einer globalen Umweltkontamination ausgehen muß, ist es sehr schwierig, den geogenen Grundgehalt anzugeben. Blei wurde zur Herstellung von Bleibatterien, für Farben, in Chemikalien, Legierungen usw. eingesetzt. Bleiverbindungen, wie z.B. Blei(II,IV)-oxid, Bleidioxid oder Bleiseifen finden als Rostschutzfarbe und starke Oxidationsmittel Anwendung.

Humanbiologisch gehört Blei zu den toxischen Elementen, weist aber eine geringere Toxizität als Cadmium und Quecksilber auf. Bei hohen Blei-Gehalten können starke Wachstumsschäden eintreten und die Aktivität von Mikroorganismen gehemmt werden.

Der Eintrag in den Boden erfolgt im wesentlichen durch Erz- und Abraumhalden in alten Bergbaugebieten sowie den Eintrag von Klärschlamm und durch Siedlungsabfälle.

Das in Böden eingetragene Blei wird in bodeneigene Bindungsformen und Verbindungen umgewandelt. Die Löslichkeit von Blei wird vom pH-Wert, dem Gesamtgehalt an Blei und dem Stoffbestand der Böden sowie den Redoxbedingungen beeinflußt. Im Gegensatz zu Cadmium, Zink und Nickel ist Blei sehr immobil. Bei pH-Werten >5 ist Blei nur sehr gering wasserlöslich. Erst bei pH-Werten <4 nimmt die Löslichkeit und damit die Verlagerbarkeit und Verfügbarkeit zu. Dabei weisen Böden mit einem hohem organischen Anteil eine wesentlich geringere Blei-Löslichkeit auf. Blei wird von allen Schwermetallen am stärksten durch spezifische Adsorptionsprozesse gebunden. Vor allem Eisen-, Aluminium- und Mangan-Oxide haben eine hohe, mit dem pH-Wert steigende Bindungskapazität für Blei. Durch die Anwesenheit organischer Substanzen wird Blei einerseits durch die Bildung unlöslicher metallorganischer Komplexe hoher Stabilität festgelegt, andererseits aber durch lösliche organische Komplexe mobilisiert, insbesondere bei pH>6 durch lösliche Chelatbildner.

Chrom und seine Verbindungen werden in zahlreichen Industriezweigen vielseitig angewendet. Für ihren Einsatz können folgende Beispiele genannt werden:

- als Legierungsbestandteil von Chromstahl in der Metallindustrie
- als Katalysator oder Bestandteile von Farbstoffen und Pigmenten in der Chemischen Industrie oder
- als Bestandteil von Imprägniersalzen in der Holzindustrie.

Chrom stellt ein essentielles Spurenelement dar und kann in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen, wobei Cr^{3+}-Verbindungen die stabilste und ungiftigste Form und Cr^{6+}-Verbindungen die instabilste, aber toxischste Form repräsentieren.

Chromverbindungen gelangen überwiegend über das Abwasser, z.B. aus der Galvanik, der chemischen Industrie und Gerbereien in die Umwelt. Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen oder eine Ablagerung auf ungeeigneten Deponien führen ebenfalls zu Grundwasserverunreinigungen bzw. Bodenkontaminationen. In Abhängigkeit von den Redoxbedingungen und dem pH-Wert kann Chrom in beiden Oxidationsstufen vorliegen. Bei einem pH-Wert <4.5 liegt Chrom (III) als dreiwertiges Kation vor und wird einerseits durch Fe-(III)-Oxide sehr stark adsorbiert und fungiert andererseits als Gitterbestandteil

von Fe-(III)-Oxiden. Bei höheren pH-Werten liegen meist schwerlösliche Verbindungen vor. Wasserlösliche und austauschbare Chromgehalte sind nur in sehr geringem Maße zu verzeichnen und steigen nur bei sehr niedrigen pH-Werten an. Ebenfalls nur sehr geringe Anteile umfaßt organisch gebundenes Chrom [3].

In Tabelle 3 sind die Gehalte, der in der vorliegenden Arbeit näher betrachteten Schwermetalle, natürlicher und belasteter Böden sowie der tolerierbare Richtwert nach KLOKE [8], der Grenzwert gemäß der Klärschlammverordnung (1992; [26]) und der Vorsorgewert gemäß der BBodSchV (1999; [7]) aufgeführt.

Tabelle 3 Gehalte für unbelastete und belastete Böden / Sedimente sowie entsprechende Richt- bzw. Grenzwerte für ausgewählte Schwermetalle [3; 7]

Element	unbelastete Böden [mg/kg Tr.S.]	anthropogen belastete Böden [mg/kg Tr.S.]	Sedimente belasteter Fließgewässer [mg/kg Tr.S.]	Tolerierbarer Richtwert nach KLOKE [ppm]	Grenzwert, gemäß der Klärschlammverordnung [ppm]	Vorsorgewerte, gemäß BBodSchV 1999 [mg/kg Tr.S.]
Kupfer	2...40			100	60	20...60
Cadmium	0,1...0,6	bis 200	60	3	1-1,5	0,4...1,5
Zink	10...80			300	150-200	60...200
Blei	2...80	3000...4000	1500	100	100	40...100
Chrom	5...100	3000	760	100 (*)	100 (*)	30...100

(*) keine Unterscheidung der einzelnen Oxidationsstufen

2.1.1.3 Kennzeichnung ausgewählter organischer Verbindungen

Den Hauptanteil der derzeit industriell hergestellten Chemikalien bilden organische Substanzen [3; 12]. Die Vielfalt liegt im Verhalten des Kohlenstoffes begründet, dessen Besonderheit darin besteht, daß sich seine Atome innerhalb eines Moleküls völlig frei miteinander verbinden können und somit in der Lage sind, Kohlenstoffketten, -ringe, -netze und dreidimensionale Kohlenstoffgerüste zu bilden. Die Kohlenwasserstoffe (KW) sind innerhalb der Kohlenstoffverbindungen von besonderem Interesse, da einer Reihe der industriell gefertigten

und verwendeten Verbindungen umweltschädigende Wirkungen zugeschrieben werden. Basierend auf den chemischen Eigenschaften können die Kohlenwasserstoffe folgendermaßen eingeteilt werden

- ungesättigte Kohlenwasserstoffe
- gesättigte Kohlenwasserstoffe
- aromatische Kohlenwasserstoffe.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie in der Lage sind, andere Substanzen, wie z.B. Halogene, Halogenwasserstoffe, Säuren oder Wasser zu addieren. Insbesondere gilt es, die halogenierten Kohlenwasserstoffe zu berücksichtigen, deren erkannte Ökotoxizität sie immer mehr in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses treten läßt. Hierzu zählen die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) und die polychlorierten Biphenyle (PCB).

Gesättigte Kohlenwasserstoffe treten im Zusammenhang mit Altlasten in Form von Öl-, Kerosin- und Benzinverunreinigungen sowohl im Boden als auch im Grundwasser auf. Verursacher derartiger Kontaminationen sind hauptsächlich Transport- und Lagerunfälle, unsachgemäße Deponierung bzw. unerlaubtes Ausbringen von Altölen. Beim Transport der Schadstoffe in den Untergrund werden häufig Begleitsubstanzen (Stabilisatoren, Additive, Schwermetalle, PCB`s) mitgeführt, die die Sanierung nach einem Schadensfall erheblich erschweren. Bereits geringe Mengen führen zu erheblichen Geschmacksbeeinträchtigungen des Trinkwassers und ab >0.5 Masse-% Mineralöl in Böden zu phytotoxischen Wirkungen.

Mineralöle und Ölrückstände stellen heterogene Stoffgemische dar. Die Bindung der einzelnen Mineralölbestandteile, die überwiegend an der organischen Substanz der Böden erfolgt, ist sehr unterschiedlich. Durch Faktoren wie Dampfdruck, Viskosität, Persistenz und Bindungsstärke wird das Verhalten der Verbindungen im Boden bestimmt.

Aromatische Kohlenwasserstoffe haben als Grundbaustein einen Benzolring C_6H_6. Sie sind stark ungesättigt und neigen daher zur Substitution von Wasserstoffatomen. Wichtige industriell genutzte aromatische Kohlenwasserstoffe sind neben BTX-Aromaten (BTX = Benzol, Toluol, Xylol) Phenol, Kresol und Styrol.

Aufgrund ihres guten Lösevermögens gegenüber Fetten, Harzen und Kohlenwasserstoffen finden sie in den unterschiedlichsten Bereichen Anwendung, z.B. in Gaswerken, Kokereien und in der Mineralölverarbeitung, wo sie wichtige Zielprodukte der Produktion sind, sowie als Bestandteil von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, als Gerbstoff in der Lederindustrie, in der Elektrotechnik und der Optik. Für einige aromatische Verbindungen konnte der Nachweis einer kanzerogenen und mutagenen Wirkung erbracht werden. Die BTX liegen im Boden entweder adsorbiert an gelösten Fulvosäuren, gelöst im Bodenwasser oder gasförmig in der Bodenluft vor. Da diese Verbindungen relativ schnell und leicht abgebaut werden, ist ihr Potential, sich in der Umwelt anzureichern, verhältnismäßig gering.

Polyzyklische aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) weisen eine unterschiedliche Anzahl an Benzolringen auf, die ketten- oder ringförmig angeordnet sind. Karzinogene und mutagene Wirkungen sind insbesondere bei Verbindungen mit 4 oder mehr Benzolringen nachweisbar. Anthracen, Benzo-(a)-pyren, Naphthalin und Phenanthren sind Vertreter dieser Stoffgruppe. PAK werden nicht gezielt hergestellt. Sie entstehen beispielsweise bei der Kohleveredlung in Teeren oder bei unvollständiger Umwandlung von Brennstoffen in Feuerungen. Sie sind fast überall in Böden, Sedimenten sowie im Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser nachweisbar. Für Trinkwasser wurde für die Summe von 6 PAK ein Grenzwert von 0,2 µg/l festgelegt [27]. Anthropogene Einflüsse erhöhen die geogene Grundbelastung durch PAK um das 100-fache. Wichtigste PAK- Quellen sind Autoabgase, Industrieabgase, Zigarettenrauch sowie Produkte aus geröstetem Malz. Die in Böden eingetragenen PAK werden fast ausschließlich durch Huminstoffe adsorbiert, wobei die Bindungsstärke mit zunehmender Anzahl an Benzolringen steigt. Infolge der geringen Löslichkeit findet nur bei Anwesenheit von Lösungsvermittlern, wie z.B. lösliche Huminstoffe oder Mineralöle auf kontaminierten Standorten, eine Verlagerung im Boden statt. Das Löslichkeits- und Adsorptionsverhalten hat einen wesentlichen Einfluß auf den mikrobiellen Abbau und die Verfügbarkeit der PAK für Pflanzen.

Eine Gruppe der halogenierten Kohlenwasserstoffe sind die Chlor - KW, die nochmals in leichtflüchtige (LCKW) und schwerflüchtige (PCB; Pestizide) unterteilt werden. Charakteristika der ***leichtflüchtigen halogenierten Kohlen-***

wasserstoffe sind die leichte Flüchtigkeit, ein sehr gutes Lösevermögen gegenüber Fett, Öl, Wachs, Kunststoff usw., schwere Entflammbarkeit und einfache Rückgewinnung durch Destillation. Chemisch-physikalische Eigenschaften, die im Hinblick auf die Umweltgefährlichkeit eine wesentliche Bedeutung besitzen sind die leichte Zersetzbarkeit unter Einwirkung von Feuchtigkeit, UV-und Sonnen-Licht, Säuren, Basen und Mineralsalzen, das höhere spezifische Gewicht und die kleinere kinematische Zähigkeit im Vergleich zu Wasser [3]. Wichtige Emissionsquellen sind chemische Reinigungen, Autowerkstätten, verschiedene Industriezweige sowie das Militär. Die ***polychlorierten Biphenyle (PCB)*** gehören zu den beständigsten organischen Verbindungen. Mit wachsender Chloratomzahl erhöht sich deren Stabilität und bereits ab einer Anzahl von 4 Chloratomen brennen und oxidieren diese Verbindungen nicht und sind aufgrund ihrer Persistenz als ökologisch bedenklich einzustufen. Die PCB wirken kanzerogen. Als Emittenten sind Abwässer der Industrie, Verbrennungsanlagen insbesondere von Altöl, Klärschlämmen und Müllkomposten zu nennen. PCB sind hydrophobe, gering wasserlösliche Verbindungen, die im Boden überwiegend an die hochmolekularen Huminstoffe gebunden sind, wobei die Sorption mit abnehmender Wasserlöslichkeit und steigendem Chlorierungsgrad zu- und mit steigendem pH-Wert abnimmt. Die Sorption wird durch hohe Humus- und Eisenoxidgehalte positiv beeinflußt.

Weitere organische Schadstoffe sind Pestizide (Schädlingsbekämpfungsmittel) sowie Dioxine und Furane. Diese Umweltchemikalien wirken bereits in sehr kleinen Konzentrationsbereichen (µg/kg) toxisch. Dioxine und Furane besitzen eine extrem niedrige Wasserlöslichkeit. Ihre Bindung im Boden erfolgt durch die organische Substanz der Böden. Aufgrund ihrer Beständigkeit werden diese Verbindungen im Boden nur sehr langsam abgebaut.

Vorsorgewerte für organischen Schadstoffe werden in Abhängigkeit vom Humusgehalt der Böden in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 Vorsorgewerte für einige ausgewählte organische Stoffe [7]

Böden	PCB_6	Benzo(a)pyren	PAK_{16}
Humusgehalt >8%	0,1	1	10
Humusgehalt ≤8%	0,05	0,3	3

Es wird deutlich, daß bereits durch geringe Veränderungen der Milieubedingungen sowohl Schwermetalle als auch organische Schadstoffe mobilisiert und somit ökologisch relevant werden.

2.1.2 Sanierungsmethoden

2.1.2.1 Allgemeines

Um einen Schadstofftransfer aus dem kontaminierten Boden in das Grundwasser bzw. in die Nahrungskette zu vermeiden bzw. bestehende Altlasten zu beseitigen, existieren eine Reihe von Sanierungsmaßnahmen, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Bei der Feststellung, daß Schadstoffe in den Kompartimenten Boden, Luft und Grundwasser die Richt- bzw. Grenzwerte überschreiten und somit eine Gefährdung für das Wohl der Allgemeinheit besteht, müssen Maßnahmen eingeleitet werden, die sicherstellen, daß vom Schadensfall keine akute Gefährdung mehr ausgehen kann. Zur Beurteilung der Schadstoffbelastung von Böden wird gemäß des 1999 in Kraft getretenen BBodSchG und der entsprechenden BBodSchV die Ermittlung schutzgut- und nutzungsbezogener Vorsorgewerte, Prüfwerte und Maßnahmewerte gefordert. Weiterhin bedarf es der Ermittlung von geogenen Grundgehalten, von Hintergrundwerten sowie von Referenzwerten.

In [28] wurde ein Datenmodell erarbeitet, das eine systematische Charakterisierung von Altlastverdachtflächen hinsichtlich der Sanierungsfähigkeit und eine Entscheidung im Hinblick auf die einzusetzenden Sanierungstechniken in Abhängigkeit der vorhandenen Boden- und Schadstoffeigenschaften zuläßt. Für bestimmte Sanierungsziele existieren Sanierungsrichtwerte, von denen ab-

hängt, welches Sanierungsverfahren mit welchen finanziellen Mitteln zum Einsatz gelangen kann.

Häufig handelt es sich bei den zu sanierenden Verdachtsflächen um Altablagerungen (z.B. Baggerschlämme) oder Altstandorte. In beiden Fällen ist der Boden mit Stoffen angereichert, die eine potentielle Gefahr für die Umwelt oder den Menschen darstellen. Aus verfahrenstechnischer Sicht stellt der kontaminierte Boden ein heterogenes Mehrkomponentengemisch dar, bei dem die Schadstoffe in Form anorganischer und/oder organischer Verbindungen in unterschiedlichen Bindungszuständen vorliegen können.

Als Sanierungsmaßnahme kommen sowohl Sicherungs- als auch Dekontaminationsverfahren (Sanierung) in Betracht. Das Bundesbodenschutzgesetz [6] sieht eine Gleichrangigkeit beider Verfahren vor.

Während Sicherungsverfahren Maßnahmen sind, die eine weitere Ausbreitung der Schadstoffe verhindern, versteht man unter Sanierungsverfahren Methoden, die die Schadstoffe aus dem Boden entfernen und zerstören. Die Sanierungsverfahren werden in die Gruppen in-situ und ex-situ Verfahren unterteilt. Bei den in-situ Verfahren erfolgt die Sanierung ohne Aushub in natürlicher Lage. Demgegenüber erfordern alle ex-situ Verfahren einen Aushub des Bodens, wobei zwischen on-site Verfahren und off-site Verfahren, d.h. zwischen Maßnahmen die am Ort der Altlast durchgeführt werden können und solchen, die einen Transport in eine Anlage nötig machen, unterschieden wird. Abbildung 3 gibt einen Überblick wichtiger Verfahren zur Altlastensanierung. Ausführliche Darstellungen der konventionellen Bodensanierungsverfahren werden von Wille [29] aufgezeigt.

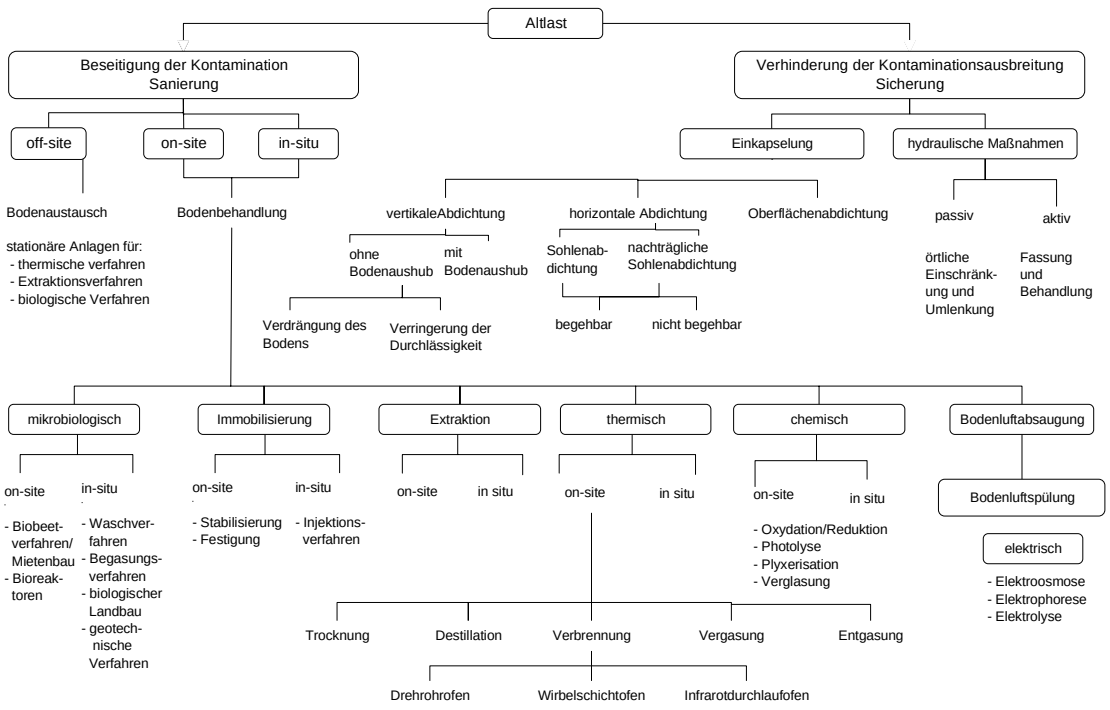

Abbildung 3 Übersicht möglicher Sanierungsverfahren [29]

Die heute üblichen Stofftrennverfahren sind weder für die Trennung komplizierter Mehrkomponentensysteme noch für die Verringerung von Schadstoffkonzentrationen auf Werte unterhalb der geforderten Grenzwerte ausgelegt [30]. Zur Behandlung bzw. Sanierung der mit Schwermetallen und Organika kontaminierten Abwässer, Böden und Grundwässer gelangen zahlreiche Verfahren zur Anwendung. Bei den meisten Prozessen fallen aber Reststoffe an, die anschließend entsorgt werden müssen. Aufgrund des immer knapper werdenden Deponieraums und der verstärkten Anforderung an die einzuhaltenden Grenzwerte ist es notwendig, Verfahren zu entwickeln, die sowohl die Einhaltung der geforderten Grenzwerte gewährleisten und möglichst reststofffrei arbeiten, aber auch effektiv und kostengünstig sind.

Um die Anwendbarkeit bzw. Bewertung der Sanierungsverfahren beurteilen zu können, müssen bestimmte Fragen (z.B. Art und Ausmaß der Kontamination, bodenmechanische und physikalisch-chemische Parameter sowie die geologisch - hydrogeologische Standortsituation) geklärt und relevante Kriterien (z.B. Effektivität, Ökonomie, Umweltverträglichkeit, Eignung u.a.) herangezogen werden.

Im folgenden sollen einige konventionelle Sanierungsverfahren und innovative Sanierungstechniken exemplarisch vorgestellt, hinsichtlich ihres Einsatzes bei der Dekontamination der Böden verglichen, sowie ihre Vor- und Nachteile diskutiert werden.

2.1.2.2 Sicherungsverfahren

Entsprechend der in Abbildung 3 aufgeführten Möglichkeiten unterscheiden sich die Sicherungsverfahren in Immobilisierung, Einkapselung und hydraulische bzw. pneumatische Maßnahmen.

Bei der Einkapselung wird durch den Einbau von Trennwänden, die als Sohlabdichtung, als vertikale Wände oder als Oberflächenabdichtung ausgeführt werden, die Ausbreitung der in der Altlast vorhandenen Schadstoffe verhindert. Zur Errichtung der Trennwände werden Verfahren mit und ohne Bodenaushub eingesetzt. Die Grundwasserstauschicht dient als natürliche Barriere. Ist eine natürliche untere Barriere nicht vorhanden bzw. kann diese nicht erreicht werden oder reicht die Kontamination sehr tief, so werden Basisabdichtungen und horizontale Abdichtungen notwendig.

Neben den Trennwänden ist es möglich, eine Entgasung bzw. Entwässerung des eingekapselten Bodens durchzuführen (passive pneumatische und hydraulische Maßnahmen). Mit der Errichtung eines Entnahmebrunnens wird der Grundwasserspiegel gesenkt und es kann somit erreicht werden, daß der Schadstoffherd der Altlast nicht mehr im Kontakt mit dem Grundwasser steht. Das hydraulische Verfahren kann ebenfalls zur Entfernung flüssiger Schadstoffe aus der Altlast eingesetzt werden.

Ein weiteres Sicherungsverfahren ist die Fixierung der Schadstoffe, basierend auf einer Verfestigung bzw. chemischen Immobilisierung und Überführung der Schadstoffe in einen unlöslichen Zustand. Das Verfahren wird durch das chemische Milieu des Untergrundes stark beeinflußt. Immobilisierungsverfahren zählen nicht zum Stand der Technik, da aufgrund der Veränderungen im Boden mit einer Remobilisierung der Schadstoffe gerechnet werden muß und somit keine längerfristige Sanierung erfolgt. Die eingesetzten Immobilisierungsver-

fahren unterteilen sich in Stabilisierungs-, Verfestigungs- und Injektionsverfahren.

Um Schwermetalle wie Blei, Chrom, Zink oder Quecksilber zu immobilisieren wird z.B. das ausgehobene Material vorzerkleinert, gesiebt, mit Bindemitteln vermischt und wieder eingebaut [29].

2.1.2.3 Sanierungsverfahren

Die Dekontamination unterteilt man in Verfahren mit Schadstoffzerstörung, hierzu zählen die biologischen / mikrobiologischen und thermischen Verfahren und Verfahren mit Schadstoffseparierung, die chemisch-physikalischen Trenn- und Umwandlungsverfahren, wie z.B. das Desorptionsverfahren (Bodenluftabsaugung), die Extraktion, die naßmechanische Aufbereitung, die chemische Umwandlung sowie elektrokinetische Verfahren umfassen.

Für die Festlegung einer geeigneten Sanierungsvariante (chemische, physikalische, thermische, biologische Verfahren bzw. entsprechende Verfahrenskombinationen) ist eine intensive Bodenuntersuchung hinsichtlich verfahrenstechnischer Parameter notwendig. Tabelle 5 zeigt, daß die Verfahren unter bestimmten Voraussetzungen für organische und anorganische Verunreinigungen eingesetzt werden können, wobei stets die erreichten Abbauraten mit dem angestrebten Sanierungsziel verglichen werden müssen.

Tabelle 5 Verfahrensvoraussetzungen bei den am häufigsten auftretenden Kontaminationen [31]

Verfahren	Organisch		Anorganisch
	KW	PAK	Schwermetalle
Chemisch	bis 10% Mineralöl	bis 10% Teeröl	individuell festzulegen
Physikalisch	bis 80% Mineralöl	bis 50% Teer	individuell festzulegen
Thermisch	über 10% Mineralöl	über 50% Teer	bedingt einsetzbar
Biologisch	unter 5% Mineralöl	nicht möglich	nicht möglich

Bemerkung: % geben die Anteile der Kontaminanten an der jeweiligen Gesamtmasse an

Biologische / Mikrobiologische Verfahren

Eine nahezu vollständige Eliminierung organischer Schadstoffe ist bisher nur mit thermischen und biologischen Sanierungsmethoden möglich, wobei nur die biologischen Verfahren eine uneingeschränkte Wiederverwendbarkeit des Bodens gewährleisten. Biologische Bodenreinigungstechniken haben in letzter Zeit eine weit verbreitete Anwendung gefunden und können sowohl in-situ als auch on-site erfolgen. Als Stand der Technik gilt dieses Verfahren für die Sanierung mineralölkontaminierter Standorte. Das Verfahren hat die vollkommene Mineralisierung der Schadstoffe zu Wasser und Kohlendioxid zum Ziel. In der Praxis erfolgt der Schadstoffabbau allerdings nicht so zufriedenstellend wie im Labor, denn häufig ist im technischen Maßstab eine Stagnation des Schadstoffabbaus bei etwa 70% der Ausgangskonzentration zu verzeichnen. Damit umweltschonende biologische Methoden auch wirtschaftlich bestehen können, müssen noch wesentliche Aspekte, wie z.B. die Überprüfung der bisher nur im Labor erzielten Abbauwege für eine Reihe von Umweltgiften, geklärt werden. In einem Positionspapier des Ingenieurtechnischen Verbandes Altlasten, Berlin (ITVA) wurde dargestellt, daß noch kein Stand erreicht ist, der einen praktischen Einsatz der biologischen Verfahren rechtfertigt [32]. Hauptsächlich betrifft dies viele Chloraromaten, Polychlorierte Biphenyle, Dioxine, Furane, Cyanide und Schwermetalle, deren mikrobiologischer Abbau in-situ noch nicht nachgewiesen wurde. Der Abbau vieler besonders giftiger Schadstoffe verläuft zum einen nur unvollständig und zum anderen gibt es kaum präzise Erkenntnisse, welche Stoffwechselprodukte beim Abbau bestimmter Chlor- oder Nitroaromaten entstehen, wo sie verbleiben, und welche Gefahr von ihnen ausgeht.

Entscheidend für den biologischen Abbau ist die Verfügbarkeit der Schadstoffe für die Mikroorganismen. Die Bioverfügbarkeit ist zum einen abhängig von rein biologischen Faktoren (Vorhandensein geeigneter mikrobieller Enzyme), und weiterhin spielen die Löslichkeit der Schadstoffe, die Art der Bodenmatrix sowie die Einwirkdauer eine wesentliche Rolle. Der mikrobielle Abbau setzt eine ausreichende Wasserlöslichkeit der Schadstoffe voraus. Weiterhin sind physikalisch-chemische Parameter wie Adsorption und Desorption für die Bioverfügbarkeit von entscheidender Bedeutung. Besonders in feinkörnigen Böden mit

hohem Schluff-, Ton- oder Humusanteilen wird die Bioverfügbarkeit und somit der mikrobielle Abbau infolge eines hohen Adsorptionsvermögens der Schadstoffe an/in die Bodenmatrix stark eingeschränkt.

Unabhängig vom Ort der Sanierung, ob in-situ oder nach Eluation der Schadstoffe im Reaktor, limitiert die Adhäsionsfähigkeit der Mikroorganismen an die hydrophobe Grenzfläche der Schadstoffpartikel die Abbauleistung. Oberflächenaktive Substanzen können die Bioverfügbarkeit und somit die Abbauleistung erhöhen. In einem Positionspapier des ITVA wird festgestellt, daß Forschungsbedarf in der gezielten Zugabe von Tensiden für eine bessere Verfügbarkeit der Schadstoffe besteht. Durch Zugabe von Tensiden wird die Oberflächenspannung an den Phasengrenzen zwischen Schadstoff und organischen Bodenpartikeln sowie die in den Porenräumen wirkenden Kapillarkräfte herabgesetzt. Dadurch werden die Schadstoffe freigesetzt und somit dem biologischen Abbau zugänglich gemacht. Die Herstellung synthetischer Tenside ist zwar kostengünstig, aber sie zeigen häufig eine bakteriostatische zum Teil auch toxische Wirkung auf die Bodenflora, wodurch der aerobe Abbauprozeß durch die Mikroorganismen verlangsamt wird. Einige Tenside sind biologisch kaum abbaubar und aus diesem Grund für eine Bodensanierung nur bedingt einsetzbar. Der Einsatz oberflächenaktiver Substanzen, die von verschiedenen Mikroorganismen produziert werden, sogenannte Biotenside, erscheint hingegen sehr aussichtsreich. Mit zunehmender Bodentiefe und somit anaeroben Verhältnissen vermindert sich die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus dieser Tenside deutlich, so daß eine Kontamination des Grundwassers bei In-situ-Verfahren nicht ausgeschlossen werden kann. Die Anwendung synthetischer Tenside ist daher auf die Anwendung weitestgehend abgeschlossener Sanierungsverfahren trotz höherer Wirtschaftlichkeit im Vergleich zur Anwendung der Biotenside limitiert.

Ungeachtet der bisher erzielten Erfolge sind den biologischen / mikrobiologischen Verfahren hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zur Bodensanierung Grenzen gesetzt, die sich in folgenden Problembereichen äußern:

- tonige und schluffige Böden mit einem Sandanteil <13%,
- schwachkontaminierte Böden mit hohem organischen Anteil,
- Restkonzentrationen von Schadstoffen,

- hochsiedende Schmieröle mit einer Kettenlänge >C-22.

Biologische In-situ-Behandlungen sind als bedenklich einzustufen, da zum einen die Lebensbedingungen für die Mikroorganismen schwer einzustellen sind und zum anderen eine Erfolgskontrolle fast nicht möglich ist. Um zu überprüfen, ob die Voraussetzungen für die biologische Verfahrensanwendung gegeben sind, müssen gründliche, langwierige (1-1½ Jahre) Voruntersuchungen durchgeführt werden. Weiterhin muß die Frage geklärt werden, ob die im Labor als positiv bewerteten Ergebnisse bezüglich der biologischen Abbaubarkeit der Giftstoffe und deren Wirkung auch in der Praxis unter Konkurrenzsituationen erzielt werden können [33].

Die Sanierung mit Weißfäulepilzen läßt sich ebenfalls den biologischen Verfahren zuordnen. Es wird dann eingesetzt, wenn Kontaminationen vorliegen, die mittels Bakterien nur schwer abbaubar sind (z.B. Benz(a)pyren). Der Weißfäulepilz (z.B. Austernsaitling) wird gemeinsam mit Stroh, welches als Nahrungsquelle dient, in den Boden eingebracht. Dort baut der Pilz die PAK und andere Schadstoffe zusammen mit dem Lignin aus dem Stroh ab. Sobald das Lignin verbraucht ist, werden die Pilze von der normalen Bodenflora verdrängt, wodurch die Gefahr dauerhafter u.U. schädlicher unbekannter Folgen des Eingriffs gemindert wird. Ist der Dekontaminierungsvorgang noch nicht abgeschlossen, so muß das verbrauchte Stroh ersetzt werden.

Thermische Verfahren

In den letzten Jahren haben sich thermische Verfahren als häufig eingesetztes Sanierungsverfahren insbesondere in den Niederlanden etabliert. Die thermischen Verfahren weisen im Vergleich zu anderen Verfahren zur Dekontamination schadstoffbelasteter Böden den höchsten Wirkungsgrad auf, sind aber aufgrund notwendiger nachgeschalteter Abwasser-, Abluft- und Abgasreinigungsanlagen sehr kostenintensiv und kommen daher erst dann zum Einsatz, wenn andere Verfahren nicht zum Ziel führen. Die thermischen Verfahren sind in der Lage, ein sehr breites Spektrum an Schadstoffen bis zu sehr niedrigen Restkonzentrationen zu zerstören [29]. Thermische Verfahren sind primär für die

Behandlung von organisch belastetem Material vorgesehen. Auch hochproblematische Sonderabfälle werden zerstört, bei entsprechend hohen Verbrennungstemperaturen zu einer endlagerungsfähigen Schlacke konsolidiert und anschließend mit anderen anfallenden Reststoffen sowie Schwermetallen entsorgt. Nachteil der thermischen Verfahren ist das Endprodukt „tote“ Erde.

Thermische Verfahren sind sowohl ex-situ als auch in-situ möglich, wobei In-situ-Verfahren derzeit noch eher eine Ausnahme darstellen und eine Entwicklung in diese Richtung anzustreben ist.

Für die thermischen Verfahren erfolgt eine Unterteilung in direkte Verbrennungsverfahren, Entgasungs- und Vergasungsverfahren. In Abhängigkeit der eingesetzten Materialien werden verschiedene Systeme, z.B. Verfahren mit Drehrohröfen für feste, flüssige und pastöse Stoffe; Wanderrostsysteme für ausschließlich stückige, feste Stoffe; Wirbelschichtöfen für Schlämme und feinkörnige Stoffe sowie Infrarotdurchlauföfen für kleine Chargen unterschieden.

Ein neueres Verfahren - die In-situ-Bodensanierung mit Hilfe hochfrequenter elektromagnetischer Wechselfelder – wird ebenfalls den thermischen Verfahren zugeordnet. Bei diesem Niedrigtemperatur-Verfahren wird das Prinzip der dielektrischen Erwärmung beim Anlegen hochfrequenter elektromagnetischer Felder an ein Dielektrikum des kontaminierten Bodens genutzt. Zur technischen Realisierung werden Erregerelektroden in einer speziellen bodenabhängigen Anordnung in das kontaminierte Bodenareal eingebracht. Über eine leistungsstarke Hochfrequenz-Energiequelle erfolgt der Energieeintrag und die allmähliche Erwärmung des vom Hochfrequenzfeld durchdrungenen Bodenvolumens. Bodenwasser und organische Kontaminanten werden dabei in die Gasphase überführt, über einen Saugpegel abgezogen und in einem Gas-Flüssigkeits-Behandlungssystem zurückgehalten.

Die In-situ-Bodensanierung mittels Hochfrequenztechnik stellt eine erfolgreiche ergänzende Maßnahme dar, um konventionelle Verfahren der technischen Bodenluftabsaugung zu beschleunigen und um die In-situ-Technologie auch auf Schadstoffe in der ungesättigten Zone anwenden zu können, die bisher nicht zugänglich waren. Auch unter geologisch problematischen Verhältnissen kann diese Methode zum Einsatz gelangen.

Obwohl thermische Verfahren durch die Zerstörung des gesamten organischen Inhaltes und der Tonminerale einen extremen Eingriff in das System Boden darstellen, ist eine solche Behandlung einer Deponierung vorzuziehen, da durch Mischen der gereinigten Substanz mit anderen Bodenmaterialien eine Verbesserung der Bodenqualität erzielt werden kann. Es muß allerdings sichergestellt werden, daß Gefahren infolge der Mobilisierung der Schwermetalle ausgeschlossen werden können. Wiebe [34] erarbeitete in diesem Zusammenhang ein Verfahren, mit dessen Hilfe Schwermetalle durch thermische Behandlung im Endsubstrat fixiert werden.

Chemisch – physikalische Trenn- und Umwandlungsverfahren

Bei den chemisch – physikalischen Trenn- und Umwandlungsverfahren werden die Schadstoffe vom Boden getrennt, gesondert behandelt und der gereinigte Boden wird am Altstandort wieder verfüllt. In diesen Bereich der Sanierungsmaßnahmen werden u.a. die Bodenluftabsaugung, die naßmechanische Aufbereitung, die Extraktion, die chemische Umwandlung und die elektrokinetischen Verfahren eingeordnet.

Bodenluftabsaugung / Bodenluftspülverfahren

Bei diesen Verfahren werden dem Boden durch Absaugen die in der Bodenluft enthaltenen Schadstoffe entzogen. Das Verfahren basiert auf der Änderung des Konzentrationsgleichgewichtes zwischen der Bodenphase / dem Bodenwasser und der Bodenluft, die zur Folge hat, daß die an den Bodenteilchen anhaftenden oder im Bodenwasser gelösten Schadstoffe an die Gasphase nachgeliefert und mit der Bodenluft entfernt werden können.

Der Einsatz der Bodenluftabsaugung eignet sich bei sandigen bis schwach bindigen Bodenarten in der nicht wassergesättigten Bodenzone. Liegen geologisch und hydrogeologisch komplizierte Bedingungen vor, kommen Bodenluftspülverfahren zur Anwendung. Die Verfahren eignen sich zur Dekontamination von leichtflüchtigen Verbindungen, wie z.B. CKW, BTX-Aromaten, PCB und Mineralölen.

Die kontaminierte, abgesaugte Bodenluft kann z.B. durch Adsorption an Aktivkohle durch katalytisch gesteuerte Verbrennung weiterbehandelt werden.

Naßmechanische Aufbereitung

Die Schadstoffe werden durch den Eintrag von Energie unter Verwendung von Wasser vom kontaminierten Boden abgelöst, wobei verschiedene Mechanismen der Schadstoffablösung wirksam werden können. Die Waschverfahren stellen ein geeignetes und preislich akzeptables Verfahren zur Schadstoffabtrennung dar. Allerdings ist es nicht immer möglich allein mit einer wäßrigen Lösung kleine Bodenpartikel von schwerlöslichen, schwerflüchtigen organischen Kontaminationen zu befreien, vor allem wenn diese in den Schichtzwischenräumen der Tonminerale eingelagert sind. Meist handelt es sich lediglich um eine Aufkonzentrierung des Schadstoffes in einem Anteil des Bodens von 5 - 20%. Die restlichen 80 - 95% des Bodens werden so weit gereinigt, daß sie wieder vor Ort eingebaut werden können. Durch Zugabe verschiedener Hilfsmittel - wie z.B. Tenside für organische Verunreinigungen, Säuren oder Komplexbildner für Schwermetalle oder Lauge für Phenole und Cyanide – kann die Trennwirkung erhöht werden [35].

Eine Schwierigkeit des Verfahrens besteht in der Abtrennung der schadstoffreichen Feinkornfraktion von dem gröberen Material, die als hochkontaminierter Abfall entsorgt bzw. deponiert werden muß. Aufgrund der dadurch entstehenden Kosten beschränkt sich die Anwendung auf Böden mit einem Feinkornanteil <25% der Bodenmasse. Das Problem der Feinkorn- oder Schlammbehandlung stellt sich nicht nur bei den Bodenwaschverfahren, sondern auch für andere Schlämme (wie z.B. Sandfangrückstände, Lackschlämme), die verbrannt oder deponiert werden müssen.

Ein Forschungsschwerpunkt des Lehrstuhls für Umweltverfahrenstechnik und Recycling der Universität Erlangen Nürnberg ist die Entwicklung eines Hydrozyklons für den Einsatz in der Umwelttechnik, z.B. beim Bodenwaschen. Ziel der Untersuchungen ist es, eine mit hoher Güte verbundene Abtrennung des hochkontaminierten Feinkorns vom gewaschenen Grobkorn des Bodens zu erreichen [36].

Extraktion

Auch bei dem Verfahren der Extraktion werden die Schadstoffe durch Zugabe einer flüssigen Phase vom Boden abgetrennt, wobei hier im Gegensatz zu den Waschverfahren der Lösevorgang die mechanische Behandlung überwiegt. Voraussetzung für die Anwendung der Extraktionsverfahren ist das Lösungsverhalten der Schadstoffe im Extraktionsmittel. Mittels Extraktion können Mischkontaminationen nicht oder nur schlecht behandelt werden, da die Löslichkeit der Stoffe im eingesetzten Lösungsmittel meist unterschiedlich ist. Für die Extraktion organischer Schadstoffe eignen sich organische Lösungsmittel wie z.B. Hexan, Methanol oder Aceton.

Render [37] verfolgte in seiner Arbeit das Ziel, öl- und teerölkontaminierte wasserhaltige Schlämme mittels Ultraschallextraktion zu behandeln. Die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln erfolgt dabei im Ultraschallfeld und ermöglicht infolge von Kavitationserscheinungen, die zu einem Auftrennen der Schlammaggregate und zu einer verstärkten Turbulenz im Grenzschichtbereich führen, einen verbesserten Stoffaustausch in einer verkürzten Extraktionszeit. Bei dem von Fuisting [38] beschriebenen Verfahren wird in einem wäßrigen System unter Eintrag von Ultraschallenergie und mit Unterstützung grenzflächenaktiver Stoffe (Tenside) das Teeröl vom Feststoff abgetrennt und emulgiert. Durch eine sich anschließende Fest-Flüssigtrennung entsteht eine gereinigte Feststofffraktion und eine teerhaltige Flüssigfraktion. Dieses Verfahren ermöglicht allerdings nur eine Abtrennung des Teers von der äußeren Oberfläche der Feststoffe, so daß nach der Behandlung eine Teerrestschicht auf der Oberfläche verbleibt.

Auch die in [39], [40] und [41] dargestellten Ergebnisse sind im Hinblick auf die Reinigung kontaminierter Feinkornfraktionen unter Einsatz von Tensiden bzw. Tensidkombinationen vielversprechend.

Die Extraktion mit überkritischen Medien, ein in der Erprobung stehendes Verfahren, stellt eine Besonderheit unter den Reinigungsverfahren dar. Zum einen kann überkritisches Wasser zum Einsatz kommen, wobei jedoch beträchtliche Energiekosten anfallen. Zum anderen kann verdichtetes Kohlendioxid verwendet werden. Durch Variation von Druck und Temperatur ändert sich die Dichte bzw. Viskosität und damit das Lösungsvermögen des überkritischen

Fluids. Es können aber noch nicht für jede Kontamination die geforderten Grenzwerte unterschritten werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens sind nur organische Schadstoffe entfernbar.

An der TU Hamburg-Harburg wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem schwermetallkontaminierte Böden, insbesondere Feinkornfraktionen, durch eine Kombination von saurer Extraktion und elektrolytischer Metallabscheidung gereinigt und somit eine Deponierung von Reststoffen vermieden werden kann. Aus den erzielten Ergebnissen wird ersichtlich, daß noch weitere Untersuchungen erforderlich sind, wie z.B. die Auswahl eines geeigneten Extraktionsgemisches, das die Schwermetalle selektiv extrahiert und die Schaffung von Elektrolysebedingungen, die die Gefahr von Rücklöseerscheinungen minimieren und somit niedrige Restkonzentrationen erreichbar werden [42, 43].

Ein ebenfalls in der Entwicklung stehendes Verfahren stellt die Bodensanierung mit Mikroemulsionen dar. In [44] und [45] werden Ergebnisse hinsichtlich der Remobilisierung von PAK aus kontaminierten Modellböden unter Verwendung von Mikroemulsionen dargestellt.

Aus den bisher veröffentlichten Arbeiten ist ableitbar, daß die Extraktionsverfahren für ein sehr breites Anwendungsspektrum in der Bodensanierung nutzbar sind.

Chemische Behandlungsverfahren

Die chemischen Behandlungsverfahren beruhen auf den Prinzipien der Oxidation und der Reduktion und verfolgen das Ziel, mit Hilfe chemischer Reaktionen die Schadstoffe umzuwandeln und damit unschädlich zu machen. Die chemischen Verfahren befinden sich noch am Anfang der Entwicklung und besitzen daher noch keine große praktische Bedeutung. Ähnlich den biologischen Verfahren bieten sich die chemischen Verfahren als Kombinationsverfahren an.

Elektrokinetische Verfahren

Bei der elektrischen Bodensanierung erfolgt ein elektrokinetischer Schadstofftransport der sowohl in-situ als auch off-site möglich ist [46]. Die elektrischen

Verfahren unterscheidet man in Elektroosmose, Elektrophorese und Elektrolyse. Die Elektrosanierung kommt bei der Sanierung von Böden in Wohnvierteln, Industriegeländen, bei der Sanierung bzw. Abschirmung von Altablagerungen und bei der präventiven Abschirmung risikovoller Industriekomplexe zum Einsatz. Ein Nachteil der elektrischen Verfahren besteht darin, daß das Sanierungsergebnis stark von der Beschaffenheit des Bodens, d.h. von der Ionenkonzentration, der Viskosität der Porenlösung und deren Leitfähigkeit sowie von der Porosität und dem Feuchtigkeitsgehalt des Bodens abhängig ist.

Pfeiffer [47] zeigt in seinen an organisch und anorganisch kontaminierten Modellböden durchgeführten Untersuchungen auf, daß sich elektrochemische Verfahren nur bedingt zur Sanierung belasteter Böden eignen.

Die niederländische Firma Geokinetics berichtet über Feldversuche und Sanierungsprojekte zur in-situ- und off-site-Sanierung von Schwermetallkontaminationen [29, 48].

Für die bereits erwähnten hochkontaminierten Feinkornfraktionen, die ein ganz wesentliches Gefährdungspotential darstellen, sind derzeit nachfolgend aufgeführte Behandlungsverfahren möglich, wobei sich allerdings die Mikro-Attrition noch in der Technikumerprobung befindet [49]:

Tabelle 6 Behandlungsverfahren für kontaminierte Feinkornfraktionen

Behandlungsverfahren	Schadstoffart
Chemische Laugung	spezielle chemische Verbindungen
Aerob biologischer Abbau	Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) Toluol und Benzol (BTX)
Mikro-Attrition	Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)
Verarbeitung als Zuschlagstoff für Baustoffe	Organika Schwermetalle

Die Attrition ist ein in der Technikumerprobung stehendes Verfahren. Für den Reinigungserfolg bei kontaminierten Ölsanden ist das Ablösen der Öle von der Kornoberfläche maßgeblich. Bei Fraktionen <100 µm ist dieses Verfahren mit herkömmlichen Attritionsmaschinen nicht mehr möglich. Das Material muß einer

speziellen Feinkorn - Attrition unterzogen werden. Hierbei wird das Öl durch Mahlkörper mechanisch verdrängt [49].

2.1.2.4 Gegenüberstellung konventioneller Sanierungsverfahren

Die in den Kapiteln *2.1.2.2* und *2.1.2.3* genannten konventionellen Sanierungsverfahren werden hinsichtlich der Parameter

- Behandlungsort
- Bodenart/ -verhältnisse
- Schadstoffe
- Verfahrensspezifische Parameter
- „Produkt“

in Tabelle 7 vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 7 Charakteristische Eigenschaften der Sanierungsverfahren

		Verfahren/ -varianten	Behandlungsort	Bodenart/ -verhältnisse	Schadstoffe	Verfahrenstechnische Parameter	„ Produkt “
Sicherungsverfahren	Einkapselungs verfahren	Oberflächenab-dichtung	in-situ (Boden)	keine Einschränkung	keine Einschränkung, Dichtungs-materialien anpaß-bar; möglichst lokalisierter Schad-stoffherd	Art der Herstellung, Art der Wand-masse; Höhe/Tiefe/Breite der Dicht-wand	keine Veränderung der Altlast; Verhinderung der Schadstoffausbreitung
		Vertikale Dicht-wände					
		Basisabdichtung		Grundwasserschicht durch vertikale Dichtwand nicht erreichbar			
	Immobilisierungs-verfahren	Physikalisch	on/off-site (Mischer)	Fremdstoffe aussortierbar, enges Kornspektrum	keine Misch-kontamination	Art des Bindemittels	kein natürlicher Boden; wasserundurchlässig
		Chemisch	in-situ (Boden)	Keine Fremdstoffe		Art des chemischen Zusatzes	Änderung des Löslich-keitsverhaltens der Stoffe, Boden bleibt erhalten
		Mechanisch		verdichtbarer Boden	keine Einschränkung		Änderung der Boden-dichte
Dekontaminationsverfahren		Hydraulische Ver-fahren (Entnahmebrunnen / Spülkreislauf)	in-situ (Boden)	Gut durchlässiger Boden, keine Fremdstoffe, Spülkreislauf – gesättigte Zone	flüssige oder gelö-ste Stoffe	Ort, Zahl und Tiefe der Bohrlöcher, Pumprate, Wassermenge	Lage und Aufbau des Bodens bleiben erhalten
	Pneumatische Verfahren	Bodenluftab-saugung	in-situ (Boden)	Gut durchlässiger Boden; keine Fremdstoffe; Ungesättigte Bodenzone	gasförmige und flüchtige Schad-stoffe	Unterdruck/Reichweite in Abhängigkeit von Bodendurchlässigkeit und Pumpe, Dauer und Art der Absaugung; keine ge-zielte GW-Reinigung	„intakter“ Boden; Rest-schadstoffgehalt möglich
		Bodenluftab-saugung mit GW-Reinigung		Ungesättig-te/gesättigte Bodenzone		simultane GW-Reini-gung	
		Pro-Air-Verfahren		bis 2m Tiefe		keine GW-Reinigung	
		On-site-Reaktorverfahren	on-site (Reaktor)	Fremdstoffe aussortierbar		Verweilzeit; Temperatur	

		Verfahren/ -varianten	Behandlungsort		Bodenart/ -verhältnisse	Schadstoffe	Verfahrenstechnische Parameter			„ Produkt “	
	Biologische Verfahren	Schaumverfahren / Spülverfahren	in-situ (Boden)		Keine groben Bestandteile; geringer bindiger Anteil; geringer Humusgehalt; gute Durchlässigkeit des Bodens	Biologisch abbaubare Schadstoffe; keine Schwermetalle	anaerober oder aerober Abbau; Sauerstoffgehalt, Temperatur, Feuchtegehalt, Zugabe von Mikroorganismen, Verweilzeit /Behandlungsdauer, pH-Wert, Zugabe von Nährstoffen und Tensiden, Co-Substrate, Störstoffe, Konzentration der Schadstoffe		Schlecht - mittel kontrollierbar	„intakter“ Boden; Restschadstoffgehalt spezifisch für Schadstoffart und Mikroorganismen; Metabolitenbildung	Lage und Aufbau des Bodens bleiben erhalten
		Mietenverfahren / Reaktorverfahren	on-/ off-site (Miete / Reaktor)		Fremdstoffe aussortierbar				Gut / sehr gut kontrollierbar		Feinanteil und Humus wird entfernt und/oder zerstört
Dekontaminationsverfahren											
	Wasch- und Extraktionsverfahren	in-situ-Waschverfahren	in-situ		keine groben Bestandteile, geringer bindiger Anteil, geringer Humusgehalt, keine Fremdstoffe	keine gasförmigen oder stark flüchtigen Stoffe	Waschmedium: Wasser			Mineralische Matrix, Feinkornanteil wird ausgewaschen	Schlammbehandlung; Rest wieder verfüllbar
		Hochdruckwaschverfahren	on-/off-site		keine groben Bestandteile, geringer bindiger Anteil, Fremdstoffe aussortierbar		Waschmedium: Wasser, Zusatzstoffe (Säure, Lauge, Tenside etc.)				
		Waschverfahren			Geringer bindiger Anteil, Fremdstoffe aussortierbar						
		Extraktionsverfahren			möglichst keine groben Bestandteile, Fremdstoffe aussortierbar	keine Mischkontaminationen	organische Lösemittel, überkritische Gase				Abtrennung des Lösemittels vom Boden
	thermische Verfahren	Verbrennung	on-/off-site	Drehrohrofen	alle Böden	**nicht** für Schwermetalle geeignet	ca. 600-1000°C	direkte Wärmezufuhr	O_2-Zufuhr	Mineralische Matrix	Boden bedingt wiedereinbaubar
		Pyrolyse			alle Böden, möglichst geringer Feuchtegehalt		ca. 600°C	indirekte Wärmezufuhr			Boden wiedereinbaubar
		Flugstromverfahren		Hydrozyklone	für feinbindige Böden		ca. 800°C		O_2-Zufuhr		
		Wirbelschichtverfahren		Wirbelschichtofen			ca. 600°C	direkte Wärmezufuhr			
		Keramisierverfahren		Wanderrost, Schachtreaktor		**auch** für Schwermetalle geeignet	ca. 1000°C	indirekte Wärmezufuhr			keramische Matrix

Der Vergleich der einzelnen Sanierungsverfahren verdeutlicht, daß für die Behandlung von organisch belasteten Böden bereits zahlreiche Verfahren entwickelt wurden und im Gegensatz dazu die Behandlung schwermetallkontaminierter Böden noch in den Anfängen steckt. Die Verfahren sind zur Sanierung komplex verunreinigter Materialien, insbesondere sehr feinkörniger Materialien, oft nur eingeschränkt nutzbar. Es gibt zwar bereits großtechnisch angewendete Waschverfahren, die jedoch keine Lösung des Problems darstellen, da bei diesen Verfahren nur das belastete Volumen reduziert wird. Die Restmenge, die etwa 20-50% der Ausgangsmenge beträgt, stellt eine zu entsorgende schwermetallkontaminierte Feinkornfraktion dar, die auf Deponien verbracht werden muß.

Für die Auswahl einzusetzender Sanierungsverfahren spielen neben den bereits genannten Kriterien weiterhin die Sanierungskosten eine wesentliche Rolle. Aufgrund der Kombinationsvielfalt der eingesetzten Verfahren, der unterschiedlichen Kontaminationen, der vorherrschenden Bodenverhältnisse etc. ist die Höhe der Gesamtkosten schwer abzuschätzen. Mit Hilfe der in Tabelle 8 dargestellten Gesamtkosten aus den genannten Quellen ist es möglich, die Kosten der einzelnen Verfahren untereinander zu vergleichen.

Tabelle 8 Kosten der Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen

	Kosten [DM/t]		
	[50]	**[51]**	**[52]**
Sicherungsverfahren			
Oberflächenabdichtung	50-150	100-150	240-500
Abdeckung / Bepflanzung	50	90-300	k.A.
Vertikale Abdichtung	100-500	k.A.	270-1100
Untergrundabdichtung	k.A.	700-2500	k.A.
Verfestigung (z.B. Zement)	150	50-200	k.A.
Immobilisieren	k.A.	k.A.	200-300
Dekontaminationsverfahren			
Thermische Verfahren	250-1500	100-800	250-500
Mikrobiol. Verfahren	50-150	k.A.	k.A.
Mikrobiol. Verfahren (in-situ)	k.A.	10-200	k.A.
Mikrobiol. Verfahren (on-site)	k.A.	100-300	200-1000
Chemische Verfahren	k.A.	80-150	k.A.
Wasch-/Extraktionsverfahren	10-350	100-350	170-500

Bemerkung: k.A.= keine Angaben

Betrachtet man derzeit kritisch die Möglichkeiten zur Behandlung kontaminierter Flächen, so kann festgestellt werden, daß aus Kostengründen eine Abnahme der Sanierungstätigkeit zugunsten von Sicherungsmaßnahmen zu verzeichnen ist.

Generell ist festzustellen, daß kein Sanierungsverfahren alle Bewertungskriterien im optimalen Maße erfüllt. Unter den dargestellten Sanierungsverfahren stellt die Bodenwäsche mit Mikroemulsionen ein geeignetes Verfahren mit hohem Potential dar und ist daher Gegenstand der Untersuchungen für eine kombinierte Bodensanierung.

2.2 Theorie zu Mikroemulsionen

2.2.1 Allgemeines

Sowohl in der Industrie als auch in der Forschung ist bezüglich des Einsatzes von Mikroemulsionen ein ständig wachsendes Interesse zu verzeichnen.

Der Begriff „micro emulsion“ wurde 1959 von dem englischen Chemiker J.H. Schulman [53] geprägt. Danach sind unter Mikroemulsionen disperse, makroskopisch homogene, thermodynamisch stabile Systeme zu verstehen, die aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten - in der Regel handelt es sich um Wasser und ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, das als Öl bezeichnet wird – bestehen, denen ein Tensid und häufig ein kurzkettiger aliphatischer Alkohol als Cotensid sowie ein Elektrolyt zugesetzt werden.

Mikroemulsionen sind durch charakteristische Merkmale gekennzeichnet, die in zahlreichen Publikationen umfassend dargestellt und erläutert werden [54, 72]. Auf die wichtigsten Eigenschaften, die im Zusammenhang mit der Bodensanierung eine wesentliche Rolle spielen, wird im folgenden eingegangen.

2.2.2 Charakteristische Eigenschaften

Phasenverhalten

Zahlreiche Untersuchungen über die gegenseitige Löslichkeit von hydrophilen und lipophilen Flüssigkeiten in Gegenwart einer amphiphilen Komponente bilden die Grundlage für die von P.A. Winsor 1949 aufgestellte Klassifizierung beobachteter Phänomene [68]. Dieses Konzept der intermizellaren Phasengleichgewichte besagt, daß sich in einem Mehrstoffsystem, bestehend aus Tensid, Cotensid, Öl und Wasser verschiedene Phasengleichgewichte einstellen lassen. Winsor unterscheidet 4 Haupttypen, die schematisch in Abbildung 4 dargestellt sind.

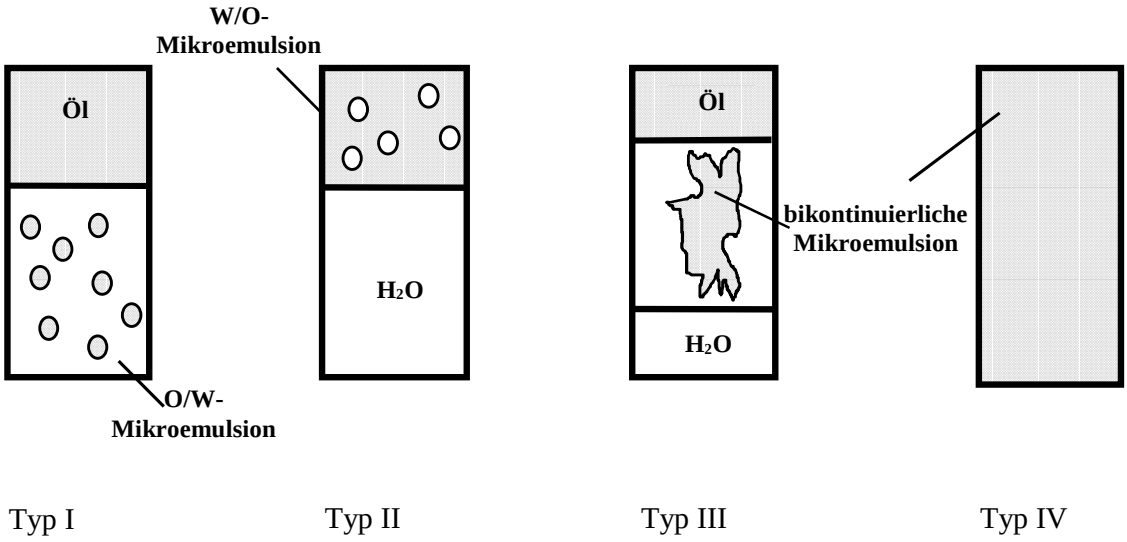

Abbildung 4 Klassifikation von Mikroemulsionen nach WINSOR [68]

Dabei setzt sich Typ I aus zwei entmischten Phasen zusammen, wobei eine O/W[1]-Mikroemulsion mit einer Exzeß- Ölphase koexistiert. Typ II besteht ebenfalls aus zwei entmischten Phasen. Hier koexistiert eine W/O-Mikroemulsion mit einer Exzeß– Wasserphase. Im Dreiphasenzustand (Typ III) stellt die mittlere Phase eine Mikroemulsion als bikontinuierliche Phase mit Domänenstruktur dar, die im Gleichgewicht mit nicht solubilisiertem Öl in der oberen Phase bzw. nicht solubilisiertem Wasser in der unteren Phase steht. Im

[1] O/W-Mikroemulsion bedeutet Öl-in-Wasser-Mikroemulsion bzw. der Ausdruck W/O-Mikroemulsion steht für eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion

Typ IV liegt eine einzige Phase vor, in der die Komponenten Öl, Wasser und Tensid homogen vermischt sind.

Unter bestimmten Bedingungen ist die Bildung von vier Phasen möglich [68]. Die Bildung flüssigkristalliner und viskoser Phasen ist von der Beschaffenheit der verwendeten Komponenten und den Umgebungsbedingungen abhängig.

Das Phasenverhalten quaternärer und ternärer Systeme wurde und wird in zahlreichen Studien untersucht und diskutiert [55, 56]. Von besonderem Interesse ist dabei die Entwicklung und Charakterisierung von Formulierungen von Mikroemulsionen unter Verwendung nichtionischer Tenside [57].

Am einfachsten läßt sich das Phasenverhalten ternärer Systeme - bestehend aus Wasser, Öl und einem Niotensid - in Form eines senkrechten Phasenprismas mit der Temperatur als Ordinate und dem Gibbs'schem Dreieck als Basis darstellen und diskutieren (Abbildung 5).

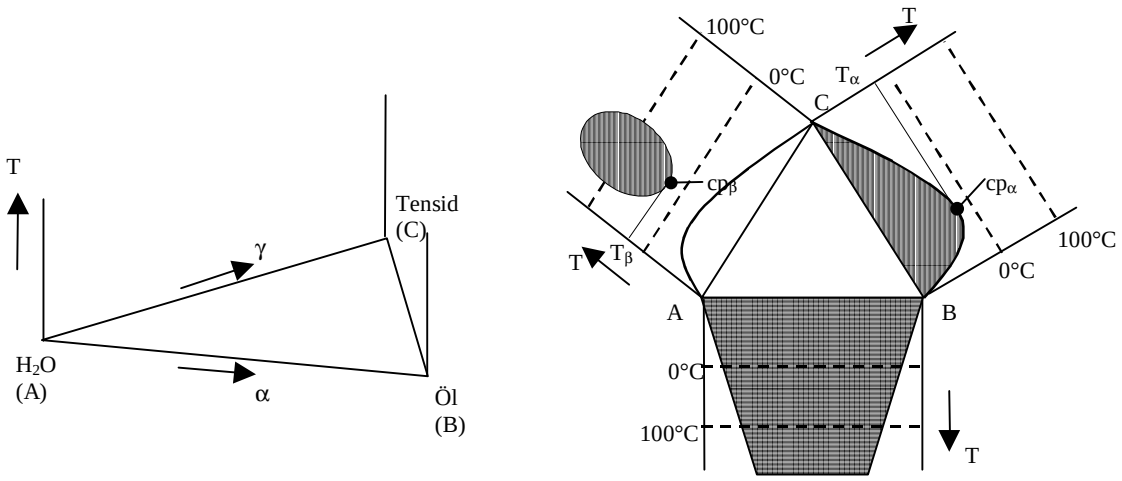

Abbildung 5 Links: Phasenprisma mit dem A-B-C-Dreieck als Basis und der Temperatur als Ordinate;
Rechts: Schema eines aufgeklappten Prismas mit den drei binären Phasendiagrammen [54]

Die Seitenflächen des Phasenprismas werden dabei durch binäre Phasendiagramme von jeweils zwei Komponenten gebildet. Aus dem binären Phasendiagramm der Komponenten Wasser (A) und Öl (B) ist zu erkennen, daß diese im dargestellten Temperaturbereich nahezu unmischbar sind. Weiterhin wird aus den dargestellten binären Phasendiagrammen deutlich, daß Wasser und Tensid

eine obere Mischungslücke, Öl und Tensid hingegen eine untere Mischungslücke aufweisen. Die Mischungslücken dehnen sich in das Phasenprisma hinein aus und überlappen sich dort unter Bildung eines Dreiphasengebietes.

Um das Phasenverhalten zu untersuchen, ist es sinnvoll, die auftretenden Phasen in senkrechten Schnitten durch das Phasenprisma als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Dabei wird das Verhältnis von Wasser und Öl konstant gehalten und der Tensidanteil variiert. Durch Beobachtung der sich bildenden Phasen erhält man ein pseudobinäres Phasendiagramm. Abbildung 6 stellt einen vertikalen Schnitt durch ein solches Phasendiagramm bei konstantem Öl/Wasser-Volumenverhältnis dar.

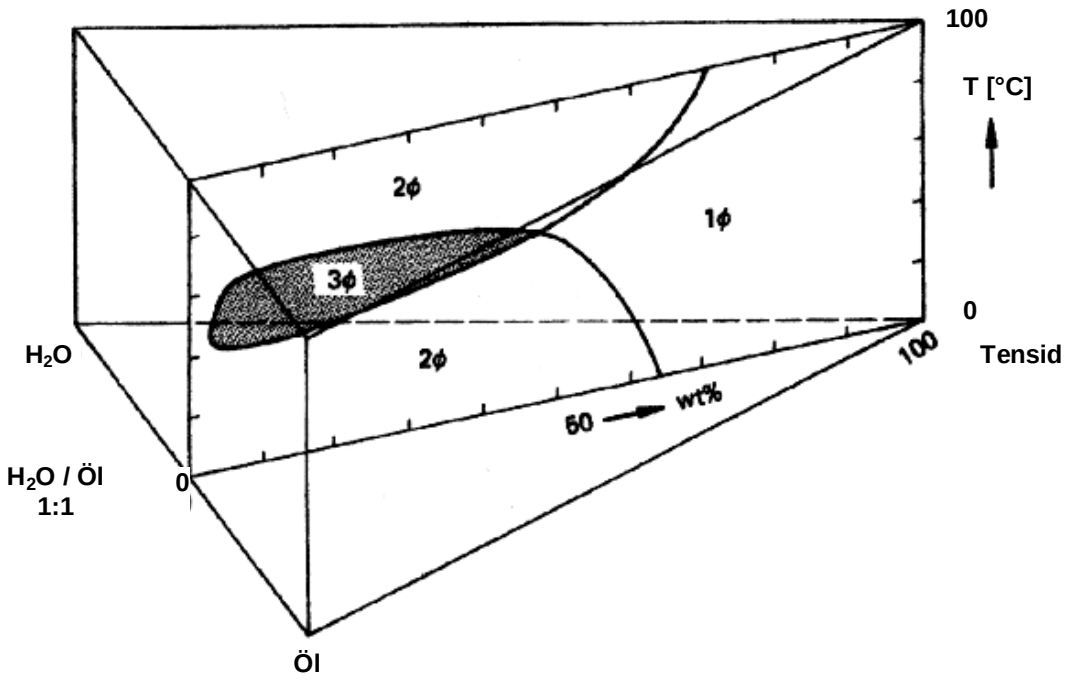

Abbildung 6 Vertikaler Schnitt durch das Phasenprisma zur Beschreibung des Phasenverhaltens des Systems Wasser – Öl – Tensid [54]

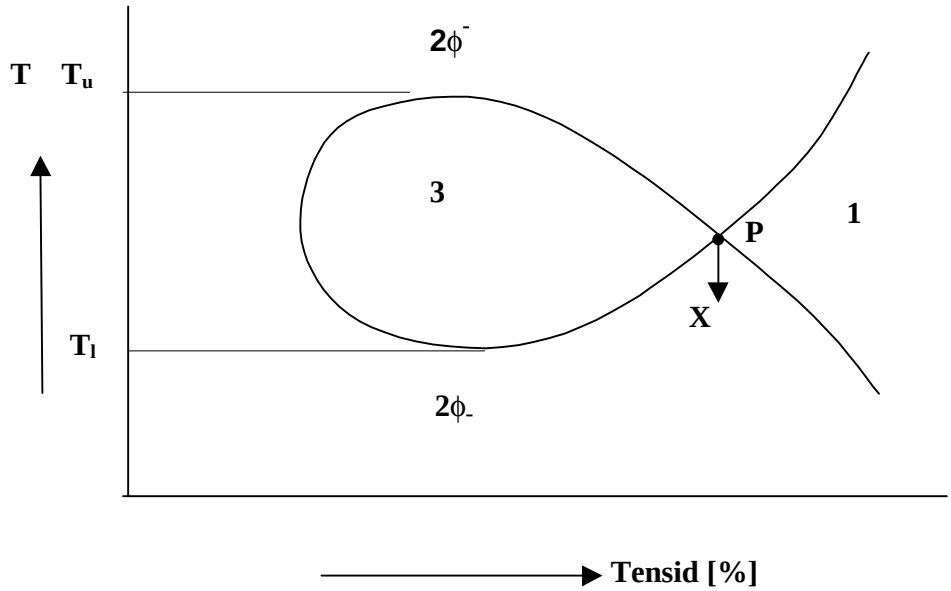

Abbildung 7 Schematische Darstellung des pseudobinären Phasendiagramms bei einem konstanten Wasser / Öl-Verhältnis

Wegen der Form des Phasenkörpers hat sich die Bezeichnung *Fisch* eingebürgert. Das „pseudobinäre“ Phasendiagramm liefert die wichtigsten Daten des Dreiphasenkörpers. Der Punkt **X,** der den Übergang vom Dreiphasengebiet zum Einphasengebiet kennzeichnet, liefert die minimale Menge $\tilde{\gamma}$ an Tensid, die für die Herstellung einer homogenen Mischung aus Wasser und Öl notwenig ist. Je niedriger $\tilde{\gamma}$, desto höher ist die Effizienz des Tensids. Des weiteren erhält man durch die Temperaturen T_l („lower“ Temperatur) und T_u („upper“ Temperatur) das Dreiphasen-Temperaturintervall. Die Lage des *Fisches* gibt weiterhin Auskunft über die Reinheit der eingesetzten Komponenten. Beim Einsatz reiner Substanzen liegt der *Fisch* horizontal. Sind die Komponenten verunreinigt, so ist der Dreiphasenkörper geneigt. Durch die Kettenlänge des verwendeten Öls, die Kettenlänge des Tensids oder Cotensids, den Tensidtyp, den Elektrolytgehalt der wäßrigen Phase und den pH-Wert kann das Phasenverhalten eines ternären Systems, d.h. die Lage des Fisches im pseudobinären Phasendiagramm gezielt beeinflußt werden [58].

Stabilität

Im Vergleich zu Emulsionen (Makroemulsionen) sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil, d.h. bei konstanten äußeren Bedingungen bleiben Mikroemulsionen unverändert, wohingegen bei den Emulsionen eine Phasentrennung erfolgt, da diese gegen Koaleszenz nur zeitlich begrenzt stabil sind. Dieser Unterschied kann auch während der Herstellung beobachtet werden. Mikroemulsionen bilden sich spontan, d.h. ohne Zufuhr mechanischer Energie, wohingegen Makroemulsionen nur unter technisch großem Aufwand hergestellt werden können.

Struktur

Mikroemulsionen sind submikroskopisch strukturiert, d.h. es bilden sich ölreiche und wasserreiche Domänen, die durch eine monomolekulare Tensidschicht getrennt sind [59, 60, 61]. Infolge dieser Mikrostrukturen verfügen die Mikroemulsionen über eine große innere Oberfläche. Diese sehr große spezifische Phasengrenzfläche, die bis zu 4 Größenordnungen größer sein kann als in gerührten flüssig/flüssig Dispersionen, begünstigt die Kinetik des Stoffüberganges erheblich [62].

Die Mikrostruktur ist von der Zusammensetzung der Mikroemulsion stark abhängig. Es können in Abhängigkeit des Verhältnisses Wasser/Öl und des Tensidgehaltes diskrete (mizellar bzw. invers-mizellar) oder bikontinuierliche Strukturen vorliegen. Bei hohen Ölgehalten bilden sich Wassertröpfchen in einer kontinuierlichen Ölphase (W/O- Mikroemulsion) wohingegen bei niedrigen Ölanteilen Öltröpfchen in einer kontinuierlichen wäßrigen Phase (O/W- Mikroemulsion) existieren. Enthalten die Systeme gleiche Anteile an Wasser und Öl bilden sich bikontinuierliche Mikroemulsionen mit schwammartiger Struktur. In Abbildung 8 sind die Strukturtypen von Mikroemulsionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit kann der jeweilige Emulsionstyp charakterisiert werden [63, 64]. Die Leitfähigkeit einer W/O- Mikroemulsion ist wesentlich geringer als die einer O/W- Mikroemulsion. Die Mikrostruktur kann weiterhin mittels Elektronenmikroskopie, Lichtstreuungsuntersuchungen, Neutronenstreuexperimenten etc. untersucht

werden. Die in [65] und [66] beschriebenen Mikrostrukturuntersuchungen und deren Auswertungen ermöglichen es, die Grenzflächenspannungskurven der untersuchten Systeme aufeinander zu skalieren und daraus ein Gesetz „korrespondierender Zustände“ zu erhalten.

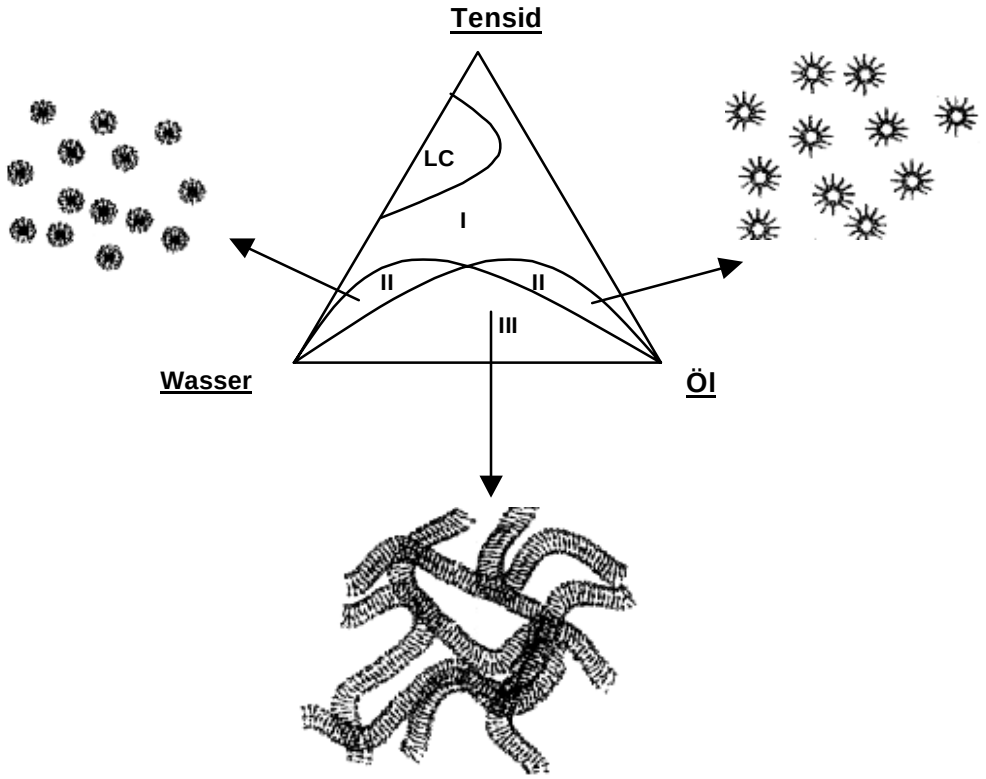

Abbildung 8 Strukturtypen der Mikroemulsion nach [67]

Mikroemulsionen weisen eine Tröpfchengröße von 3-20 *nm* auf. Im Vergleich dazu haben grobdisperse Makroemulsionen eine Teilchengröße von 0.2-10 *µm* [68]. Die Tröpfchengrößen der Mikroemulsionen sind wesentlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, wodurch die Mikroemulsionen transparent erscheinen.

Solubilisierung

Unter Solubilisierung ist die Aufnahme eines Stoffes in die öl- bzw. wasserhaltigen Domänen der Mikroemulsion zu verstehen. Mikroemulsionen sind aufgrund ihrer Zusammensetzung, sie enthalten sowohl eine polare als auch eine unpolare Komponente, in der Lage, Verbindungen beider Schadstoffklassen zu solubilisieren. Der dabei ablaufende Mechanismus kann mit dem der mizellaren Solubilisierung verglichen werden. Die Solubilisierungskapazität von Mikro-

emulsionen ist höher als die mizellarer Systeme [69]. Aufgrund der hohen Solubilisierungskapazität bikontinuierlicher Mikroemulsionen wird in den meisten technischen Anwendungsfällen mit dieser Struktur gearbeitet.

Grenzflächen- / Oberflächenspannung

Ein weiteres wichtiges Merkmal von Mikroemulsionen, insbesondere in Bezug auf die Bodensanierung, ist die extrem niedrige Grenzflächen- und die niedrige Oberflächenspannung der Systeme. Die Grenzflächenspannung von Mikroemulsionen ist mit 10^{-5} bis 10^{-2} mNm^{-1} drei bis fünf Größenordnungen kleiner als die zwischen reinem Wasser und Öl [70].

Benetzungsvermögen

Die geringe Grenzflächenspannung und die niedrige Oberflächenspannung ermöglichen eine gute Benetzung des zu reinigenden Mediums durch die Mikroemulsion. Das führt zu einem Eindringen auch in sehr kleine Bodenporen, woraus die gute Mobilisierung der Schadstoffe auch in den kapillaren Poren und in den Zwischenschichten der Tonminerale resultiert.

2.2.3 Einsatzgebiete

Durch ihre speziellen Eigenschaften – Verfügbarkeit großer Grenzflächen, verbunden mit thermodynamischer Stabilität und der Fähigkeit zur Solubilisation - scheinen Mikroemulsionen für zahlreiche praktische Anwendungen geeignet zu sein und erlangen daher sowohl in der Forschung als auch im industriellen Bereich immer mehr an Bedeutung. In [70] sind die nachfolgend aufgeführten, gegenwärtigen Einsatzmöglichkeiten von Mikroemulsionen ausführlich dargestellt.

Tertiäre Erdölförderung

Durch primäre Erdölförderung und Fluten mit Wasser können derzeit etwa 30% des Gesamtgehaltes eines Ölvorkommens und weitere 20% durch tertiäre Erdölförderung gewonnen werden. Eine für die Zukunft interessante Technik stellt dabei das Fluten mit Tensiden, Mikroemulsionen und Mikroemulsions-Polymer-

Systemen dar. Dem Verfahren liegen die guten Benetzungseigenschaften und die sehr niedrigen Grenzflächenspannungen dieser Systeme zugrunde. Somit wird erreicht, daß die Mobilisierung von Öltröpfchen und Ölganglien, die sich in den Poren des Gesteins befinden, begünstigt wird. Die Grenzflächenspannung zwischen Rohöl und Wasser beträgt 50 mNm^{-1}, wohingegen in einem geeigneten Mikroemulsionssystem Werte von 10^{-4} bis 10^{-5} mNm^{-1} erreicht werden können [70]. Aufgrund der hohen wirtschaftlichen Bedeutung dieses Prozesses sind hinsichtlich auftretender Wechselwirkungen zahlreiche Untersuchungen erforderlich.

Flüssig-Flüssig-Extraktion

Bisher ist die Flüssig/flüssig- Extraktion im wesentlichen für die Extraktion von Erzen bzw. Abwässern mit geringen Metallgehalten von Bedeutung. Statt konventionell gerührter Zweiphasensysteme können für die Wertmetallextraktion auch Mikroemulsionen eingesetzt werden. Die ablaufenden Vorgänge der Stoffübergänge in Mikroemulsionen sind denen in konventionellen Flüssig/flüssig Extraktionssystemen sehr ähnlich. Durch den Einsatz von Mikroemulsionen, die über eine wesentlich größere Grenzfläche verfügen, können im Vergleich zu herkömmlich gerührten zweiphasigen Systemen Extraktionsraten erreicht werden, die um den Faktor 10 bis 100 größer sind [70, 71].

Kosmetika und Pharmazeutika

Die in der Pharmazie und Kosmetikindustrie bisher eingesetzten Emulsionen bzw. flüssigkristallinen Systeme weisen im Vergleich zu konventionellen organischen Lösungsmitteln neben einem niedrigen Preis eine höhere Solubilisierungskapazität auf und ermöglichen somit eine bessere Stabilisierung der jeweiligen Produkte. Der Einsatz von Mikroemulsionen bietet darüber hinaus weitere Vorteile:

- Die Herstellung einer Mikroemulsion ist im Vergleich zu einer Emulsion einfacher und kostengünstiger.
- Inhomogenitäten können vermieden werden.
- Die Haltbarkeit wird wesentlich verbessert.

- Bei Pharmazeutika können größere Diffusionsgeschwindigkeiten und höhere Hautdurchtrittsraten als in konventionellen Formulierungen erzielt werden.
- Proteine werden in Mikroemulsionen nicht denaturiert, da sie in den wäßrigen Domänen lokalisiert und so gegen Wechselwirkungen mit Tensid und/oder Öl geschützt sind.

Hinsichtlich des Einsatzes in Organismen müssen die Komponenten bestimmte Bedingungen, wie geringes allergenes Potential, gute physiologische Verträglichkeit und hohe Biokompatibilität aufweisen, was die Entwicklung geeigneter Formulierungen erforderlich macht [72].

Textilreinigung / Textilveredlung

Bezüglich des Einsatzes von Mikroemulsionen in Waschversuchen der Textilreinigung wurden einige Untersuchungen durchgeführt [73, 74]. Die Mikroemulsionen werden häufig erst direkt beim Waschvorgang gebildet, wobei die Verunreinigung als unpolare Komponente der Mikroemulsion wirkt. Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß der Einsatz wasserarmer W/O-Mikroemulsionen sehr praktikabel für die Reinigung von ölverschmutztem Gewebe ist. Auch die Vorbehandlung starker Verschmutzungen gewährleistet durch den konzentrierten und gezielt lokalen Einsatz der Mikroemulsionen effiziente Ergebnisse [70].

Durch den Einsatz der Mikroemulsionen in der Textilveredlung können sehr intensive Färbungen und eine große Gleichmäßigkeit der Färbung erzielt werden. Weiterhin können durch den Einsatz von Mikroemulsionen feindisperse Appreturen hergestellt werden, durch die weitere Vorteile erzielt werden [75, 76, 77].

Abwasserreinigung

In [78] wird über die flotative Reinigung synthetischer Chlorbenzolwässer berichtet und der Einfluß der Parameter Anfangstensidkonzentration, Salinität und das Öl/Wasser-Verhältnis auf die Ölabscheiderate untersucht.

Spezialanwendungen

Der Einsatz von Mikroemulsionen ist weiterhin bei biochemischen Reaktionen, bei der Herstellung feindisperser und selektiv wirksamer Katalysatoren, bei der Partikelherstellung sowie als „Nanotabletten“ bzw. „Nanokapseln“ in der Wirkstoffapplikation möglich. Auch die Herstellung froststabilisierter Dieselkraftstoffe, die Herstellung von Spezialtinte, die Herstellung flüssiger Waschmittel für das Waschen bei niedrigen Temperaturen sind weitere Anwendungsmöglichkeiten der Mikroemulsionen [64, 70].

Bodenwäsche

Ein sehr junges Forschungsgebiet ist der Einsatz von Mikroemulsionen bei der Bodensanierung, wobei das temperaturabhängige Phasenverhalten der Mikroemulsionen ausgenutzt wird. Im Forschungszentrum Jülich wurden diesbezüglich Untersuchungen an organisch kontaminierten Modellböden durchgeführt [79, 80, 81]. Nach erfolgter Bodenwäsche kann die eingesetzte bikontinuierliche Mikroemulsion, die aufgrund ihrer hohen Solubilisierungskapazität zum Einsatz gelangt, durch Temperaturänderung in zwei Phasen aufgetrennt werden. Die mit organischen Schadstoffen beladene Mikroemulsion mit einer Zusammensetzung P (siehe Abbildung 7, Seite 44) wird durch Temperaturerniedrigung in eine schadstoffbeladene Ölphase und eine tensidreiche, wäßrige Phase aufgetrennt.

Der Einsatz, der bis zu diesem Zeitpunkt untersuchten, bikontinuierlichen Mikroemulsionen war zunächst auf die Ex-situ-Bodenwäsche beschränkt und zur In-situ-Sanierung wurden O/W-Mikroemulsionen verwendet, die aber aufgrund ihrer geringen Solubilisierungskapazität keine befriedigenden Ergebnisse erwarten ließen [82]. Sich anschließende Untersuchungen beschäftigten sich mit der Entwicklung bikontinuierlicher Mikroemulsionen, die einen in-situ-Einsatz ermöglichen [83].
Die auf diesem Gebiet bisher durchgeführten Untersuchungen beschränken sich ausschließlich auf organische Schadstoffe, insbesondere einige ausgewählte Vertreter der PAK.

ZIEL DER VORLIEGENDEN ARBEIT ist es, unter Ausnutzung der bisher erzielten Ergebnisse das Verfahren dahingehend zu erweitern, daß unter Verwendung einer entwickelten Formulierung anorganische und organische Schadstoffe simultan aus dem Boden entfernt werden können. Die Anwendbarkeit des Verfahrens für derart kontaminierte Böden soll zunächst an synthetisch kontaminierten Feinkornfraktionen aufgezeigt und im Anschluß durch Untersuchungen an real kontaminierten Bodenproben bestätigt werden.

Werden die oben aufgeführten charakteristischen Eigenschaften und die bereits in zahlreichen Untersuchungen erzielten Ergebnisse zusammengefaßt, so sind für den Einsatz von Mikroemulsionen für die Bodensanierung im Vergleich zu konventionellen Sanierungsverfahren wesentliche Vorteile zu erwarten.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Verfahrenskonzept zur Bodensanierung

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer abfallarmen Sanierungsmethode, die eine simultane Entfernung von Schwermetallen und organischen Schadstoffen aus kontaminiertem Material gewährleistet, wobei die Schwermetalle vollständig aus dem Boden entfernt und in einer wiederverwertbaren Form abgetrennt werden sollen. Da die im theoretischen Teil dargestellten Ausführungen deutlich zeigen, daß insbesondere für feinkörnige Materialien Entwicklungsbedarf besteht, liegt das Hauptaugenmerk der durchgeführten Untersuchungen in der Betrachtung derartiger Fraktionen, wie z.B. Tonfraktionen oder Gewässersedimente.

Das dem Projekt zu Grunde liegende Verfahrenskonzept wird schematisch in Abbildung 9 dargestellt.

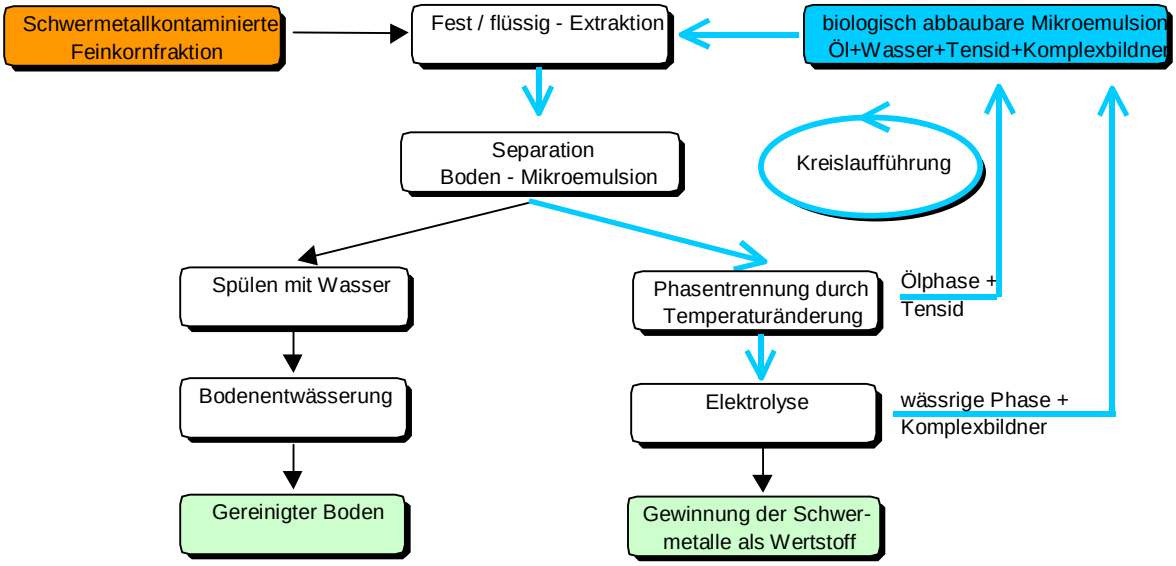

Abbildung 9 Verfahrenskonzept zur Sanierung kontaminierter Böden unter Verwendung von Mikroemulsionen

Die kontaminierte Feinkornfraktion wird in einem Reaktionsgefäß einer Fest/Flüssig -Extraktion unterzogen. Dabei kommen Mikroemulsionen mit einer definierten Zusammensetzung bestehend aus biologisch abbaubaren Komponenten zum Einsatz. Die eingesetzten Mikroemulsionen zeichnen sich weiterhin

dadurch aus, daß sie in einem moderaten Temperaturbereich stabil und nach ihrem Einsatz durch Temperaturänderung problemlos spaltbar sind. Während der Verweilzeit innerhalb des Reaktors kommt es zur Ablösung der Schadstoffe vom Feinkorn. Im Gegensatz zu konventionellen Bodenwaschverfahren werden die Schwermetalle in den wäßrigen Domänen der Mikroemulsion solubilisiert. Im Fall von organischen Kontaminanten kommt es zur Solubilisierung in den ölreichen Domänen. Die nachfolgende Abtrennung des gereinigten Bodens von der schadstoffbeladenen Mikroemulsion erfolgt durch bekannte Verfahren. Im Anschluß daran kann der gereinigte Boden durch Spülen mit Wasser und gegebenenfalls durch Animpfen mit geeigneten Mikroorganismen einer Wiederverwertung zugeführt werden. Die schadstoffhaltige Mikroemulsion wird durch Temperaturänderung in die entsprechenden Phasen getrennt, die nach geeigneter Aufbereitung weitestgehend im Kreislauf geführt werden. Die charakteristischen Eigenschaften der Mikroemulsionen lassen im Hinblick auf den Einsatz bei der Behandlung kontaminierter Böden weitere Vorteile erwarten:

- eine kurze Sanierungsdauer, z.B. im Vergleich zu mikrobiologischen Verfahren;
- gleichzeitige Solubilisierung polarer und unpolarer Schadstoffe;
- Begünstigung der Kinetik des Stoffüberganges aufgrund der großen spezifischen Phasengrenzfläche;
- Verbesserung der Benetzbarkeit des Bodens infolge der niedrigen Grenzflächenspannung, wodurch auch die Extraktion in den kapillaren Poren und den Zwischenschichten der Tonminerale ermöglicht wird;
- sowie die Rückgewinnung eines austragfähigen Bodens.

Um das Verfahrenskonzept realisieren zu können, wurden folgende Schwerpunkte gesetzt:

1. Zunächst gilt es, eine geeignete Auswahl an Komponenten und deren Konzentrationen zu treffen, um eine, den gewünschten Anforderungen entsprechende, Formulierung herzustellen. Es muß sichergestellt sein, daß die Mikroemulsion in einem bestimmten Temperaturbereich stabil und bei einer moderaten Temperatur nach dem Extraktionsprozeß leicht spaltbar ist. Die

verwendeten Mikroemulsionssysteme werden hinsichtlich signifikanter Merkmale charakterisiert, bezüglich ihres Stabilitätsverhaltens untersucht und im Hinblick auf ihre Reinigungsleistung verglichen.

2. Die Untersuchungen erfolgen sowohl an synthetisch beladenen Tonfraktionen als auch an real kontaminiertem Bodenproben bei Variation diverser Parameter.
3. Den Extraktionsversuchen schließen sich Untersuchungen an, die Aussagen hinsichtlich auftretender Wechselwirkungen zwischen Mikroemulsion und der belasteten Bodenmatrix und stattfindender chemischer Reaktionen an der Fest/flüssig- Grenzfläche ermöglichen.
4. Da grundsätzlich der Eintrag von Tensiden und Ölen in den Boden nicht unbedenklich ist, erbringen biologische Abbaubarkeitstests den Nachweis der Umweltverträglichkeit.
5. Ein weiterer Schwerpunkt gilt der Aufbereitung der schadstoffbelasteten Mikroemulsion, um die eingesetzten Komponenten weitestgehend im Kreislauf zu führen und somit den Chemikalienbedarf und den zu entsorgenden Anteil möglichst gering zu halten.
6. Die im Labormaßstab durchgeführten Ergebnisse werden in einen kleintechnischen Maßstab überführt, um die Übertragbarkeit der erzielten Ergebnisse überprüfen zu können.

3.2 Charakterisierung der eingesetzten Materialien

3.2.1 Bodenmaterial

Der Entwicklung einer geeigneten Mikroemulsion folgte deren Einsatz bei der Extraktion von Organika und Schwermetallen aus zunächst synthetisch kontaminiertem Material und daran anschließend aus real belasteten Bodenproben. Die zur Herstellung der entsprechenden Formulierungen relevanten Bestandteile und die für die Extraktionsversuche eingesetzten Bodenmaterialien werden im folgenden charakterisiert.

Das Extraktionsverfahren unter Verwendung von Mikroemulsionen soll insbesondere für schwermetallbelastete und organisch kontaminierte Feinkornfrak-

tionen zur Anwendung gelangen, so daß hinsichtlich der verwendeten Bodenmaterialien folgende Auswahl getroffen wurde:

- synthetisch kontaminierte Feinkornfraktionen
- Bodenprobe eines Schwelereialtstandortes (Böhlen, südlich von Leipzig)
- Gewässersediment der „Weißen Elster“.

Zu den untersuchten Schadstoffen zählen neben Schwermetallen PAK´s, Phenole, Aliphaten und Aromaten. Einigen Vertretern dieser Substanzgruppen gilt aufgrund ihres kanzerogenen, mutagenen oder toxischen Potentials besondere Aufmerksamkeit.

Um das organische Schadstoffspektrum möglichst komplex zu erfassen, wird das Verfahren der Kaltextraktion mit Ultraschall eingesetzt. Durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische wird dabei gewährleistet, daß verschiedene Polaritätsbereiche abgedeckt werden.

Die Ermittlung der wasserlöslichen bzw. königswasserlöslichen Schwermetallgehalte erfolgt mit den DIN-Verfahren DIN 38414-S4 und DIN 38414-S7. Die spezifischen Bindungsformen der Schwermetalle werden mittels sequentieller Extraktion bestimmt.

Zur weiteren Charakterisierung der Proben wird ihr Aussehen und Geruch beschrieben, der pH-Wert (DIN 38414 Teil 5), die Trockenmasse (DIN 38414 Teil 2), der Glühverlust (DIN 38414 Teil 3), der TOC- Gehalt mittels Kohlenstoff-Analysator, sowie der Ton- und Schluffanteil (Korngröße < 63µm; DIN 18123) ermittelt.

Ein wesentlicher Aspekt bei der Beurteilung der Kontaminationen ist die Heterogenität der zu untersuchenden Proben. Bezüglich der Art der Probenahme und dem anschließenden Probenhandling (Probenaufbewahrung; -weiterbehandlung) sind in der Literatur ausführliche Darstellungen zu finden [84]. Die Aufbereitung der real kontaminierten Bodenproben erfolgt gemäß der entsprechenden Vorschriften.

Synthetisch kontaminiertes Material

Für erste Extraktionsversuche mit entwickelten Mikroemulsionen kommen als bodentypische Festphasen die Tonminerale Kaolinit (Zweischichtsilikat), Illit und Bentonit (Dreischichtsilikate) als Vertreter der Feinkornfraktion zum Einsatz, die mit verschiedenen Schwermetallen (Cr, Cd, Pb) bzw. Organika (Pyren, Phenanthren) kontaminiert werden. Die Herstellung der synthetisch kontaminierten Versuchsmaterialien wird in **Anlage F** beschrieben.

Anhand der ausgewählten Schwermetalle sollen die Einflüsse von Wertigkeit und Größe der Ionenradien auf den erzielten Extraktionsgrad untersucht werden. Um die Tone mit Schwermetallen zu kontaminieren, wird zunächst eine Lösung mit einer definierten Schwermetallkonzentration hergestellt und diese dann mit dem entsprechenden Tonmineral intensiv vermischt. Die Bestimmung des an den Tonen adsorbierten Schwermetallgehaltes erfolgt durch die Ermittlung der Restkonzentration des jeweiligen Schwermetalls in der abgetrennten Lösung.

Für die Kontamination der Tone mit Organika werden Pyren bzw. Phenanthren in Aceton und Isopropanol gelöst und anschließend ebenfalls mit dem jeweiligen Tonmineral vermischt. Aceton und Isopropanol als organische Lösungsmittel bewirken eine Erhöhung des Adsorptionsvermögens, so daß die PAK auch in die Zwischenschichten der Tone eingebracht werden und nicht nur an der Oberfläche adsorbieren. Mit Hilfe der Soxhlet-Extraktion wird die exakte Menge des Pyrens bzw. Phenanthrens bestimmt, mit der die Tone kontaminiert sind.

Die spezifische Oberfläche der Tonminerale, die für die Adsorption von Schadstoffen eine relevante Bedeutung besitzt, wird mit dem FlowSorb II 2300 der Fa. Micromeritics bestimmt. Die spezifische Oberfläche S_m *[m²/g]* berechnet sich aus der gemessenen Oberfläche S_A *[m²]* und der eingesetzten Menge m_S *[g]*:

$$S_m = S_A / m_s \qquad (3)$$

Für die verwendeten Tonminerale wurden die in Tabelle 9 dargestellten Werte ermittelt.

Tabelle 9 Spezifische Oberfläche der Tonminerale

	Kaolinit	Bentonit	Illit
gemessene Oberfläche S_A [m^2]	20,91	14,92	13,13
Einwaage m_S [g]	0,317	0,479	0,740
nach Gleichung (3) berechnete spezifische Oberfläche S_m [m^2/g]	65,96	31,15	17,74

Charakterisierung der Bodenprobe eines Schwelereialtstandortes

Für die Untersuchungen hinsichtlich der Extraktion von Organika aus real kontaminiertem Bodenmaterial stand eine hochbelastete Bodenprobe des Schwelereialtstandortes Böhlen zur Verfügung. Dieses hochkontaminierte Material wird bisher einer thermischen Behandlung (Verbrennung) unterzogen.

Der Boden ist klebrig, verfügt über große Agglomerate und weist einen unangenehmen Geruch auf. Weitere Parameter, die entsprechend der genannten Verfahren ermittelt wurden, sind in Tabelle 10 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 10 Charakteristische Parameter der Probe „Schwelereialtstandort“

Parameter	Einheit
Feinkornanteil (<63µm)	0,4 Masse-%
Feuchte	2,5%
pH-Wert	7,3
spezifische Oberfläche S_m	0,15 m²/g
Kohlenstoffgehalt	112,7 g/kg

Die geringe spezifische Oberfläche und der geringe Feinkornanteil der Bodenprobe ist darauf zurückzuführen, daß aufgrund der eingetragenen Schadstoffe die Bodenmatrix große Agglomerate bildet.

Abbildung 10 verdeutlicht, daß die Bodenprobe durch ein sehr breites Schadstoffspektrum charakterisiert ist, welches von PAK’s (150mg/kg), Phenolen (150mg/kg) und Aliphaten (50mg/kg) bis hin zu Aromaten (50mg/kg) reicht. Mittels Gaschromatographie können ca. 200 organische Kontaminanten nachgewiesen werden.

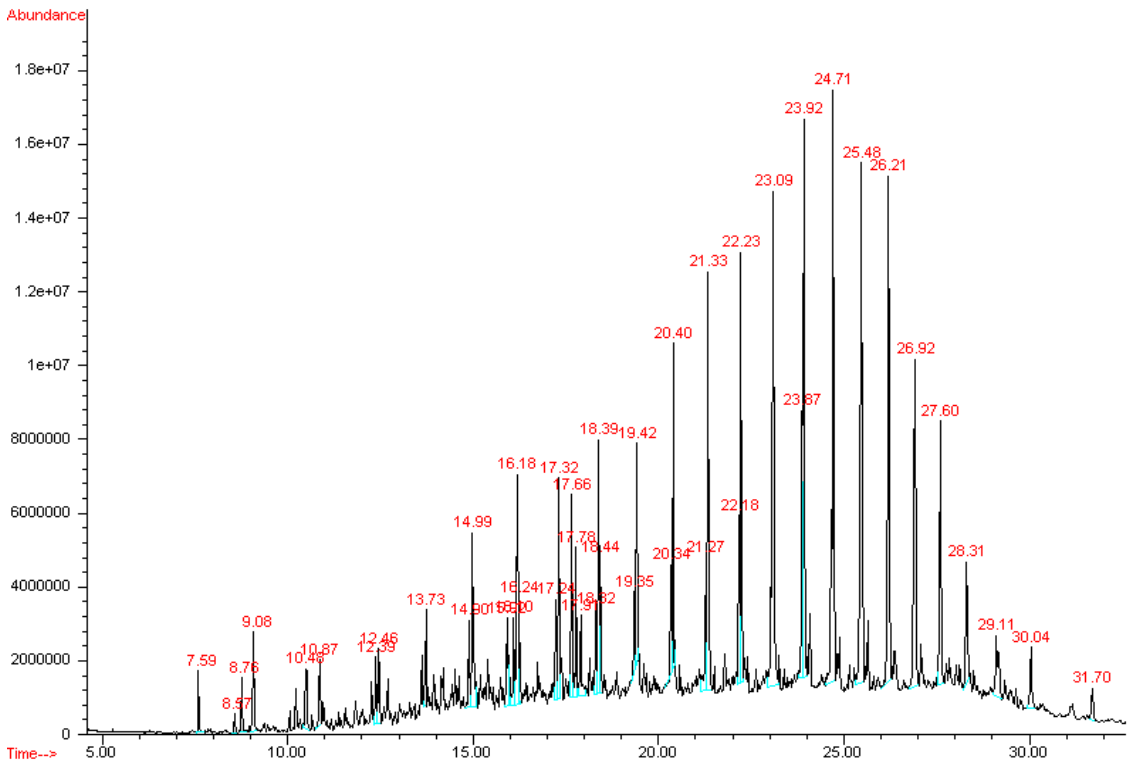

Abbildung 10 Übersichtschromatogramm

Aus dieser Vielzahl an organischen Kontaminanten (ca. 200 Verbindungen) wurden drei Leitsubstanzen ausgewählt, die als repräsentative Verbindungen der einzelnen Stoffgruppen in den extrahierten Proben analysiert werden. Es handelt sich dabei um Phenanthren / Naphthalin, 4-Methylphenol und Heptacosan.

Charakterisierung des Fluß-Sedimentes

Infolge der Stoffeinträge über verschiedene Kontaminationspfade werden Oberflächengewässer durch eine Vielzahl organischer und anorganischer Umweltchemikalien belastet [85]. Die eingetragenen Chemikalien sowie deren Reaktions- und Abbauprodukte unterliegen verschiedenen Prozessen, durch die ihr weiterer Verbleib bestimmt wird. Eine Vielzahl der Schadstoffe werden an der großen Oberfläche von Gewässerschwebstoffen adsorbiert, und infolge des Absinkens, insbesondere in Stillwasserzonen, werden die Gewässersedimente zu Schadstoffsenken. Kontaminierte Sedimente können als Langzeit-Schadstoffdepots fungieren. Im Sediment reversibel gebundene Schad-

stoffe können infolge veränderter Gewässerparameter (z.B. pH-Wert, Redoxpotential, Eintrag von Komplexbildnern / Tensiden oder biotische Wechselwirkungen) remobilisiert und somit in aquatische Nahrungsketten eingebracht werden. Daraus resultierende Umweltgefährdungen gilt es kritisch zu betrachten.

Im Fall einer möglichen Remobilisierung der Schadstoffe wird für einige Gewässer das Ausbaggern der kontaminierten Sedimentschichten empfohlen. Weiterhin fallen sehr große Mengen Baggergut an, wenn Sedimente aus Fahrwasserrinnen und Hafenbecken zur Aufrechterhaltung ausreichender Wassertiefen für die Schiffahrt regelmäßig entfernt werden. Etwa die Hälfte des ausgebaggerten Hafenschlicks ist in dem Maße verunreinigt, daß eine Verklappung auf See – die derzeit technisch und wirtschaftlich bevorzugte Lösung – verboten und eine Deponierung des kontaminierten Materials erforderlich wurde, wobei aufgrund des immer knapper werdenden Deponieraumes diese Lösung langfristig nicht geduldet werden kann. Ursachen und Herkunft der Schadstoffe, hervorgerufene Schadwirkungen sowie neue Technologien der Behandlung, Verwertung und Unterbringung des Baggergutes wurden in zahlreichen Untersuchungen im Rahmen des „Baggergutuntersuchungsprogrammes“ in Hamburg ausführlich erforscht. Analytische Sedimentuntersuchungen wurden insbesondere im Hinblick auf die Schwermetalle durchgeführt. Zur Analyse organischer Schadstoffe wurden in der Regel nur spezielle organische Substanzgruppen ausgewählt und die Methoden für die jeweiligen Substanzen optimiert. Einige Arbeiten [85, 86] beschäftigten sich mit der analytischen Erfassung eines breiten Spektrums an Substanzen deutlich unterschiedlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften, was aufgrund der Vielzahl an potentiellen Schadstoffen erforderlich ist.

Gewässersedimente stellen bezüglich Korngrößenverteilung und chemischer Zusammensetzung eine sehr heterogene Matrix dar. Die chemische Zusammensetzung der Gewässersedimente unterliegt allgemein großen Schwankungsbreiten. Wasser und anorganische Bestandteile bilden den Hauptanteil, wobei die Tonminerale den überwiegenden Teil der anorganischen Matrix darstellen. An der adsorptiven Anreicherung von Schadstoffen sind neben den organischen Matrixbestandteilen die Tonminerale beteiligt und haben somit einen wesentlichen Einfluß auf die Extraktionsausbeute [87].

Das Flußgebiet der Weißen Elster verfügt über zahlreiche Staueinrichtungen, die als Schadstoffsenken eine bedeutende Rolle spielen. Es muß davon ausgegangen werden, daß je nach Art des Anschlusses an die Fließgewässer auch diese Gewässer kontaminiertes Sediment enthalten. Die Industrialisierung wurde insbesondere ab 1940 zum bedeutendsten Umweltfaktor dieses Gebietes. Als Quellen der Metallkontaminationen in den Gewässern der Weißen Elster können u.a. folgende Bereiche benannt werden [88]:

- Abfälle der metallverarbeitenden Industrie einschließlich Fahrzeugbau und Galvanik, Musikinstrumenten- und Spielzeugherstellung;
- Abfälle der Zellstoffindustrie und der chemischen Industrie;
- Abfälle der Farb- und Pigmentherstellung und -verarbeitung, besonders der Altpapierverarbeitung;
- natürliche Vererzungen, Bergbau und Aufbereitung von Erzen und Spaten;
- Abfälle der Leder- und Kunstlederverarbeitung;
- Abfälle der Landwirtschaft und des Straßenverkehrs (Reifen- und Metallabrieb; Benzinblei)
- Anreicherung von Nutzungsabfällen in den Kommunalabwässern.

Die Umweltbelastung und der Gewässerzustand wird insbesondere durch die Industrialisierung der einzelnen Gebiete geprägt. Bis 1990 war die Abfallrückhaltung zum Teil sehr ungenügend, so daß die Einleitungen in die Gewässer teilweise als extrem hoch zu bezeichnen sind.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde vom Umweltforschungszentrum Leipzig ein Flußsediment der Weißen Elster bereitgestellt. Das Sediment stammt aus der Geschiebefalle Kleindalzig südlich von Leipzig. Das Sediment wurde 1991 aus der Geschiebefalle gebaggert und in Betonbecken abgelagert. Unter dem Einfluß des sich spontan entwickelnden Pflanzenaufwuchses erfolgte während der Lagerung eine Vererdung, wobei sich die Eigenschaften des Materials deutlich veränderten. Hier wären z.B. der Wasserverlust, der Über-

gang vom anoxischen in den oxischen Zustand, ein Farbwechsel von grau-schwarz zu braun, die Änderung der Textur von schlammig zu erdig und die Veränderung des Schwefelstatus zu nennen. Um die Homogenität der zu untersuchenden Proben über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten, wurde aus dem Ausgangsmaterial durch verschiedene Verfahrensschritte ein Standard-Sediment hergestellt, das durch die in den folgenden Abbildungen und Tabellen dargestellten Parameter charakterisiert werden kann.

Tabelle 11 Charakteristische Merkmale des Originalsediments <2mm

Parameter	Nachweismethode	Wert
Feinkornanteil (<63µm)	Fotosedimentometer	81 Masse -%
Feuchte	=100% - TR	38,27%
pH-Wert	DIN 38414-S4; 24h	5,62
Redoxpotential	DIN 38414-S4; 24h	402 mV
Leitfähigkeit	DIN 38414-S4; 24h	2,72 mS/cm
Metallgehalt (gemahlenes Sediment)	DIN 38414-S7-Aufschluß ICP-OES-Analyse	siehe Tabelle 12
Spez. Oberfläche S_m		15,56 m²/g
Kohlenstoffgehalt		86,25 g/kg

Tabelle 12 Gehalte verschiedener Elemente im Standardsediment

Element	Gehalt im Standard-Sediment [mg/kg]	Element	Gehalt im Standard-Sediment [mg/kg]
Aluminium	61900	Zink	3280
Blei	314	Mangan	931
Cadmium	38	Calcium	14510
Chrom	508	Magnesium	8190
Eisen	48900	Natrium	4575
Kupfer	321	Kalium	18120

Mit Unterstützung der Fachhochschule Niederrhein in Krefeld, Fachbereich Chemie / Instrumentelle Analytik, wurde das Standardsediment hinsichtlich organischer Bestandteile analysiert. Der Nachweis erfolgte mit Hilfe eines GC-MS. Das Sediment wurde dazu 10 min mikrowellengetrocknet und anschließend thermisch extrahiert. Abbildung 11 zeigt das Übersichtschromatogramm.

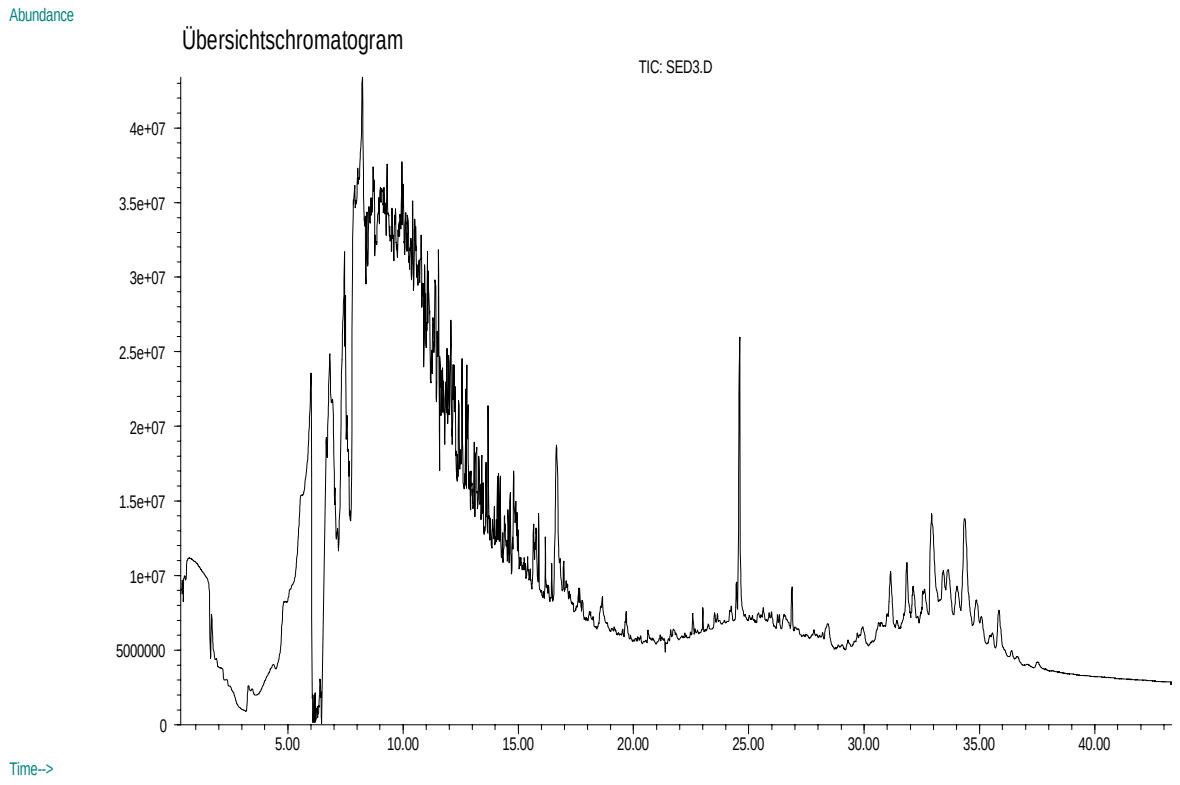

Abbildung 11 Übersichtschromatogramm - Gewässersediment

Durch Bearbeitung des Chromatogramms und unter Zuhilfenahme der den PAK´s zugehörigen Massen konnten folgende Substanzen identifiziert werden:

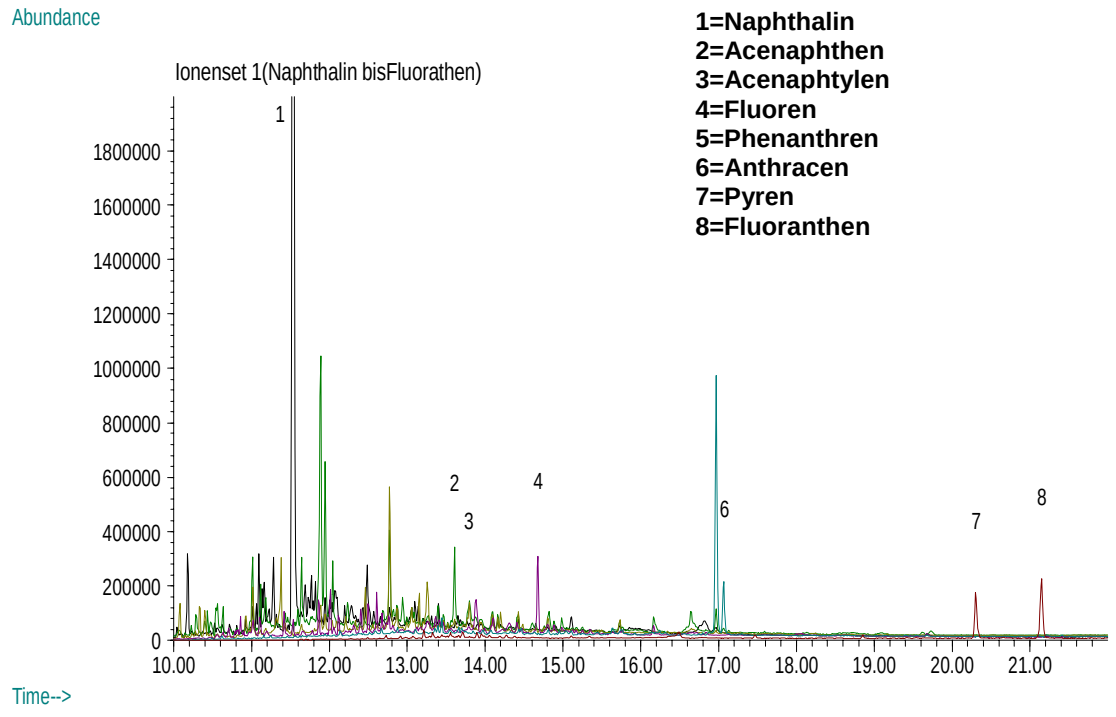

Abbildung 12 Chromatogramm im Retentionsbereich t=10-21min zur Identifizierung einzelner Substanzen

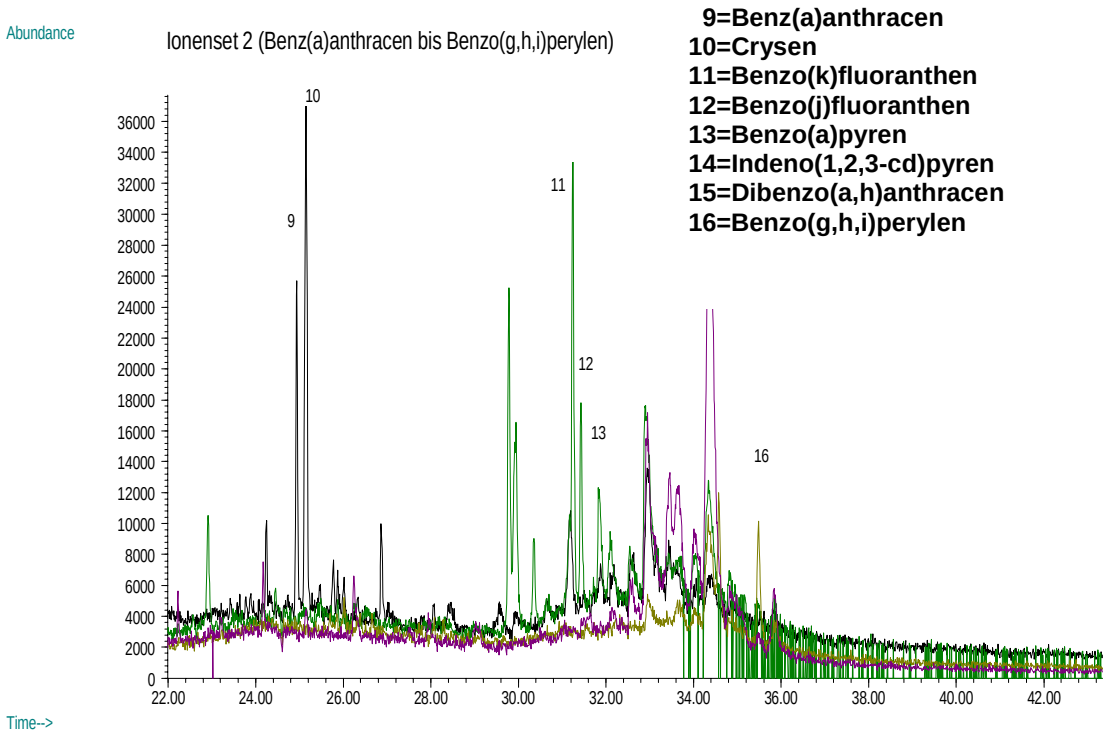

Abbildung 13 Chromatogramm im Retentionszeitbereich t=22–42 min zur Identifizierung einzelner Substanzen

Bei Betrachtung des Chromatogramms im Bereich der Retentionszeiten t=4-18min werden weitere organische Verunreinigungen des Gewässer-sediments deutlich, die in Abbildung 14 dargestellt werden.

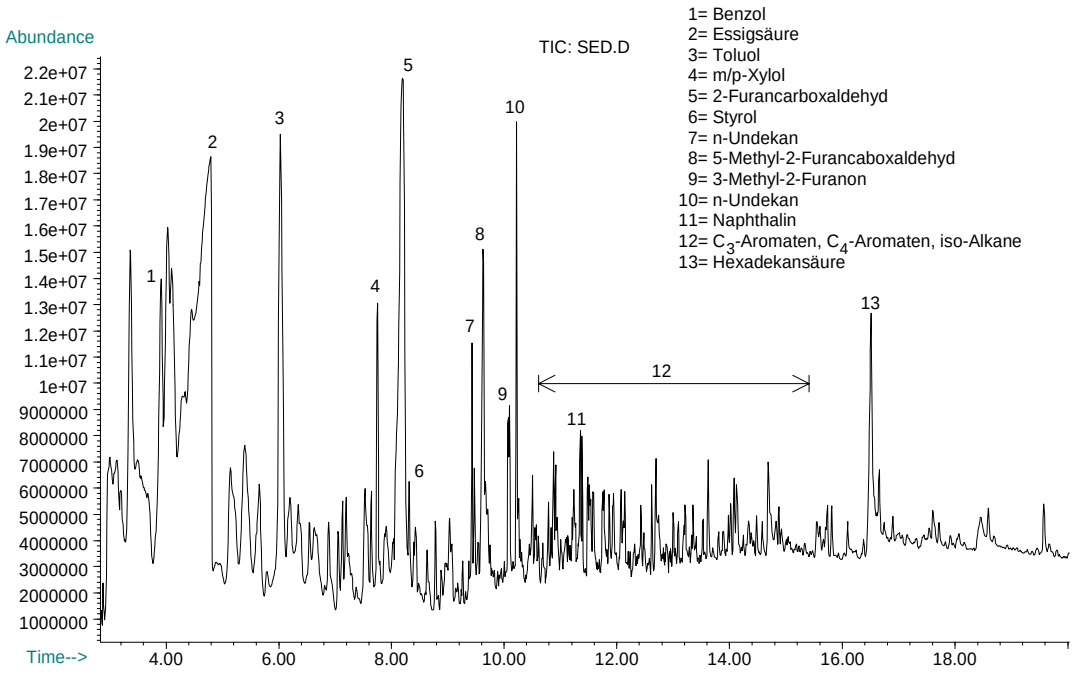

Abbildung 14 Ausschnitt der Sedimentanalyse (Retentionszeitbereich t=4 -18 min)

Eine Quantifizierung erfolgte für die Substanzen Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Benzo(a)pyren, wobei die in Tabelle 13 dargestellten Werte ermittelt wurden:

Tabelle 13 Quantifizierung ausgewählter organischer Substanzen

Organische Substanz	Konzentration
Naphthalin	1,38 mg/kg
Phenanthren	0,44 mg/kg
Pyren	0,25 mg/kg
Benzo(a)pyren	5,45 µg/kg

Die Bindungsformen der Schwermetalle wurden mit Hilfe des Verfahrens der sequentiellen Extraktion ermittelt. Die in der 1. und 2. Extraktionsstufe nachgewiesenen Schwermetalle werden als mobil bzw. leicht mobilisierbar bezeichnet. Die extrahierten Schwermetalle der 3. - 5. Stufe sind als mobilisierbar und die der letzten Schritte als schlecht mobilisierbar bzw. fixiert anzusehen.

In Abbildung 15 wird die prozentuale Verteilung der Schwermetallbindungsformen der Ausgangsprobe des Gewässersedimentes dargestellt. Die Grafik verdeutlicht die unterschiedliche Fixierung der Schwermetalle. Das hohe Adsorptionspotential des Gewässersedimentes, das aus dem erheblichen Anteil der Schluff- und Tonfraktion und der damit verbundenen großen spezifischen Oberfläche resultiert und der neutrale pH-Wert bedingen hohe Anforderungen an die einzelnen Extraktionsschritte, um die Schwermetalle aus der Feinkornfraktion zu entfernen. Der relativ hohe Kohlenstoffgehalt, der auf einen hohen Huminstoffanteil schließen läßt, erfordert ebenfalls erhöhte Anforderungen an die Reinigungsschritte.

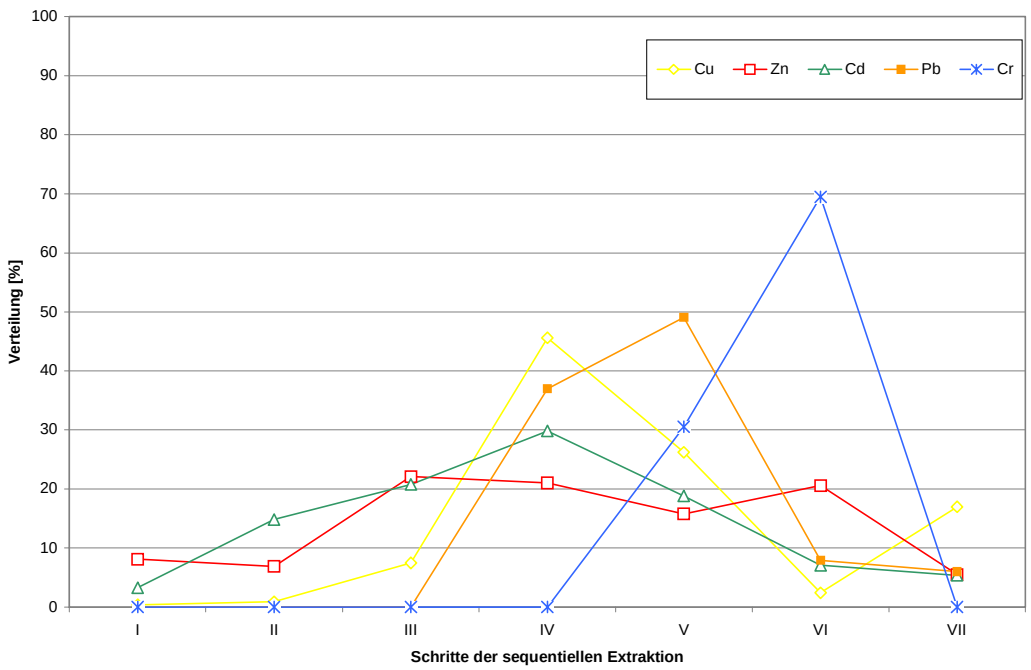

Abbildung 15 Prozentuale Verteilung der Schwermetallbindungsformen im Gewässersediment

Kupfer liegt überwiegend in organisch gebundener Form, an schlecht kristalline Oxide gebunden bzw. im königswasserlöslichen Anteil der Residualfraktion vor. Während Zink und Cadmium in allen Bindungsformen nachgewiesen werden konnten, liegt Chrom fast ausschließlich an schlecht kristallinen und kristallinen Oxiden gebunden vor. Blei wird überwiegend organisch bzw. an schlecht kristalline Oxide und in geringerem Maße an kristalline Oxide bzw. im königswasserlöslichen Anteil der Residualfraktion gebunden.

3.2.2 Komponenten der Mikroemulsion

Aufgrund ihrer hohen Solubilisierungskapazität werden für die Extraktionsversuche geeignete Formulierungen bikontinuierlicher Mikroemulsionen, bestehend aus einer amphiphilen Komponente, einer wäßrigen Phase und einer Ölkomponente, entwickelt und charakterisiert.

Bei der Sanierung belasteter Böden gilt es zu berücksichtigen, daß grundsätzlich der Eintrag von Ölen und Tensiden in den Boden nicht unbedenklich ist. Infolgedessen spielen die Aspekte gute biologische Abbaubarkeit sowie geringe Ökotoxizität bei der Auswahl, der für die Bildung der Mikroemulsionen erforderlichen Komponenten, eine wesentliche Rolle.

Bei der Auswahl sowohl der Ölkomponente als auch der amphiphilen Komponente ist neben der biologischen Abbaubarkeit eine ausreichende Verfügbarkeit von entscheidender Bedeutung. Von besonderem Interesse sind dabei nachwachsende Rohstoffe, die in vielen Bereichen der Forschung, Entwicklung und Industrie wachsende Beachtung finden [89, 90, 91, 92, 93, 94].

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte kommen als **Ölkomponente** nur natürliche Öle bzw. deren Ester zum Einsatz, da diese zum einen ein sehr gutes biologisches Abbauverhalten aufweisen und zum anderen in ausreichender Menge auf dem Markt verfügbar sind. Fettsäureester auf pflanzlicher Basis werden durch Reaktion eines Pflanzenöls mit einem industriell oder biologisch erzeugten Alkohol hergestellt. Als Rohstoffbasis dienen Ölpflanzen wie z.B. Raps, Kokos oder Sonnenblumen.

Da die Mikroemulsionen sowohl unpolare als auch polare Schadstoffe aus kontaminierten Böden entfernen sollen, spielt bei der Auswahl der Ölkomponente die Solubilisierungskapazität für organische Schadstoffe ebenfalls eine wichtige Rolle. Voruntersuchungen zeigten, daß natürliche Öle bzw. Ester auf pflanzlicher Basis im Vergleich zu technischen Ölen ein deutlich besseres Solubilisierungsvermögen hinsichtlich der verwendeten organischen Komponenten Phenanthren und Pyren aufweisen.

In Anbetracht der genannten Gesichtspunkte wurden für die Herstellung der Mikroemulsionen Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsmethylester (RME) und Edenor (kokosnußölbasierter Fettsäureester) der Fa. Henkel verwendet.

Die Auswahl der **amphiphilen Komponente** erfordert die Berücksichtigung auftretender physikalisch-chemischer Wechselwirkungen mit den Bodenbestandteilen, da aufgrund der grenzflächenaktiven Eigenschaften der Tenside mit synergistischen und antagonistischen Effekten zu rechnen ist, die eine Veränderung der Bodenstruktur und somit eine Änderung des Stofftransportes hervorrufen können [95] [96]. Dieser Vorgang wird zwar während der Bodenwäsche ausgenutzt, es muß jedoch sichergestellt werden, daß eine langfristige und unkontrollierte Kontamination vermieden wird.

Aus nativen Rohstoffen (auf Kohlenhydraten basierend) hergestellte Tenside sind z.B. Sorbitanester, Zuckerester und Alkylpolyglycoside. Letztgenannte werden aufgrund ihrer ökologischen und toxikologischen Vorteile immer mehr

verwendet. Weiterhin zeichnen sich diese Tenside durch ein günstiges Preis-Leistungsverhältnis aus.

Hinsichtlich ihres Einsatzes als amphiphile Komponente bei der Herstellung der Mikroemulsionen wurden Tenside der Klasse Alkylpolyglycoside (APG; allgemeine Form C_iG_j) der Fa. Henkel sowie der Klasse der Alkylpolyglykolether (allgemeine Form C_iE_j) der Fa. Fluka untersucht. Beide Klassen werden den Niotensiden zugeordnet und wurden unter dem Aspekt der Umweltverträglichkeit ausgewählt, da beim Einsatz nichtionischer Tenside im Gegensatz zu den kationischen und anionischen Tensiden aufgrund ihrer Struktur nur geringe Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix zu erwarten sind. Folgende Tenside wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf das Phasenverhalten der Mikroemulsionen untersucht:

<u>Alkylpolyglycoside</u>

Glucopon 215 CSUP (APG auf Basis eines nativen Fettalkohols C_8-C_{10})

Glucopon 225 DK (APG auf Basis eines nativen Fettalkohols C_8-C_{10})

Glucopon 600 CSUP (APG auf Basis eines nativen Fettalkohols C_{12}-C_{14})

Glucopon KE 3302 (APG auf Basis eines nativen Fettalkohols C_{16}-C_{18})

<u>Alkylpolyglykolether</u>

Ethylenglykol -monobutylether (C4E1; 2-Butyloxy-ethanol)

Polyethylenglykol -dodecylether (C12E4; Brij 30).

Durch den Zusatz von **Komplexbildnern** zur wäßrigen Phase der Mikroemulsion sollen die Schwermetalle extrahiert werden. Aus einer Vielzahl biogener und pedogener organischer Komplexbildner, die in vielfältiger Weise die Löslichkeit, Verteilung, Bioverfügbarkeit und Ökotoxizität von Schwermetallen in Böden beeinflussen [97], wurden folgende, wasserlösliche Verbindungen ausgewählt:

- Glycin
- Zitronensäure, Weinsäure
- Gluconsäure
- Ortho -Phosphorsäure.

Natürliche organische Komplexbildner sind im allgemeinen leicht biologisch abbaubar, so daß Akkumulationseffekte nicht zu erwarten sind. Ihre Toxizität ist als gering zu bewerten.

3.3 Methoden

3.3.1 Ermittlung der Solubilisierungskapazität der Ölphasen

Die Löslichkeit von Pyren bzw. Phenanthren in der entsprechenden Ölkomponente der Mikroemulsion wird für die Berechnung der maximalen Aufnahme von Schadstoffen in der Mikroemulsion benötigt. Die somit ermittelte Solubilisierungskapazität spielt bei der Auswahl der Ölkomponente eine entscheidende Rolle und ist neben der Solubilisierungskinetik ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Reinigungseffizienz der als Waschlösung eingesetzten Mikroemulsionen.

Die Bestimmung der Solubilisierungskapazität erfolgte für die Lösungsmittel Wasser, Ölsäure, Decan, Rapsmethylester, Edenor und Sonnenblumenöl. Es wurde ein Überschuß an Pyren bzw. Phenanthren mit dem entsprechenden Lösungsmittel 24 Stunden bei 20°C im Überkopfschüttler geschüttelt. Nach der Sedimentation des Feststoffes wurde die überstehende Lösungsmittelphase mittels GC/MS hinsichtlich der Pyren- bzw. Phenanthrenkonzentration analysiert.

3.3.2 Bestimmung der Solubilisierungskinetik

Die Ermittlung der zeitlichen Veränderung der Pyren- bzw. Phenanthrenkonzentration ermöglicht es, Aussagen treffen zu können, wie schnell die Entfernung des Schadstoffes von dem kontaminierten Bodenmaterial und die nachfolgende Aufnahme in die Mikroemulsion stattfindet. Dazu wurden Proben des synthetisch kontaminierten Materials mit einer entsprechenden Menge Mikroemulsion versetzt und im Überkopfschüttler extrahiert.

3.3.3 Ermittlung geeigneter Komplexbildner

Die aus einer Vielzahl biogener und pedogener organischer Komplexbildner ausgewählten wasserlöslichen Verbindungen – Weinsäure, Citronensäure,

Gluconsäure, Glycin und Phosphorsäure - wurden dahingehend überprüft, ob und wie effektiv Schwermetalle aus zuvor gezielt synthetisch kontaminierten bodentypischen Feststoffphasen extrahiert werden können. Für die durchzuführenden Versuche wurden zunächst Komplexbildnerlösungen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt. Jeweils 1g der Tonminerale Kaolinit und Illit, die als bodentypischen Festphasen fungieren, wurden mit 10ml der entsprechenden Schwermetallösung (Pb, Cr, Cd, Zn) kontaminiert und 20 Stunden in einem Überkopfschüttler bei 75 U/min geschüttelt. Das Filtrat wurde mittels ICP auf den Schwermetallgehalt analysiert. Der verbleibende Rückstand wurde bei 80°C getrocknet und im Anschluß daran mit 10 ml der entsprechenden Komplexbildnerlösung gewaschen. Nach einer Reaktionsdauer von 6, 12, 24 und 120 Stunden wurde das Filtrat erneut auf den Schwermetallgehalt untersucht. Im Rahmen dieser Versuchsreihen wurde gleichzeitig der Einfluß der Struktur der eingesetzten Tonminerale auf die Extraktionsergebnisse untersucht.

3.3.4 Herstellung und Charakterisierung der Mikroemulsionen

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, Systeme zu erarbeiten, die in einem moderaten Temperaturbereich stabil und durch Temperaturänderung leicht in ihre entsprechenden Phasen zu trennen sind. Weiterhin sollen die Formulierungen zur Entfernung sowohl polarer als auch unpolarer Schadstoffe aus kontaminierten Böden, insbesondere aus den hochbelasteten Feinkornfraktionen, geeignet sein.

Die Ermittlung der Phasendiagramme erfolgte visuell. Für die Aufnahme der Phasendiagramme wurden die einzelnen Komponenten entsprechend der Zusammensetzung der jeweiligen Probe in Reagenzröhrchen mit Schraubverschluß eingewogen. Für die Herstellung bikontinuierlicher Mikroemulsionen, die aufgrund ihrer hohen Solubilisierungskapazität in den Extraktionsversuchen zum Einsatz gelangen, wurde das Verhältnis Öl zu Wasser bei $\alpha = 0.5$ konstant gehalten.

$$\alpha = \frac{m_{Öl}}{m_{Öl} + m_{Wasser}} \tag{4}$$

Der Tensidgehalt γ variiert zwischen 0.1-0.6, und beim Einsatz einer Tensid mischung wird δ verändert, wobei gilt

$$\gamma = \frac{m_{Tensid}}{m_{Tensid} + m_{Öl} + m_{Wass}} \tag{5}$$

$$\delta = \frac{m_{Tensid\,1}}{m_{Tensid\,1} + m_{Tensid\,2}} \tag{6}$$

Nach gründlichem Homogenisieren der Proben wurden diese bei den entsprechenden Temperaturen ins Gleichgewicht gebracht und anschließend die Art und Anzahl der einzelnen Phasen detektiert. Bei der Herstellung der Mikroemulsionen wurde die Zusammensetzung systematisch durch den Austausch der entsprechenden Öle bzw. Tenside und durch Zugabe von Komplexbildnern zur wäßrigen Phase variiert. In Tabelle 14 sind die zur Erstellung der Phasendiagramme verwendeten Mikroemulsionssysteme aufgelistet.

Tabelle 14 Versuchsreihen zur Aufnahme von Phasendiagrammen

System	wäßrige Phase	Ölkomponente	Tensid-komponente	Bemerkungen
I-A	dest. Wasser	Decan	C_4E_1	Variation der Ölkomponente
I-B		Sonnenblumenöl		
I-C		Olivenöl		Variation γ; α=const.=0.5
I-D		Sojaöl		
I-E		RME		
II-A	dest. Wasser	Decan	$C_{12}E_4$	Variation der Ölkomponente
II-B		Sonnenblumenöl		
II-C		Olivenöl		Variation γ; α=const.=0.5
II-D		Sojaöl		
II-E		RME		
III-A	dest. Wasser	Decan	215 CSUP	Variation der Ölkomponente
III-B		Sonnenblumenöl		
III-C		Olivenöl		Variation γ; α=const.=0.5
III-D		Sojaöl		
III-E		RME		
IV-A	dest. Wasser	Decan	225 DK	Variation der Ölkomponente
IV-B		Sonnenblumenöl		
IV-C		Olivenöl		Variation γ; α=const.=0.5
IV-D		Sojaöl		
IV-E		RME		
V-A	dest. Wasser	Decan	600 CSUP	Variation der Ölkomponente
V-B		Sonnenblumenöl		
V-C		Olivenöl		Variation γ; α=const.=0.5

System	wäßrige Phase	Ölkomponente	Tensid-komponente	Bemerkungen
V-D V-E		Sojaöl RME		
VI-A VI-B VI-C VI-D VI-E	dest. Wasser	Decan Sonnenblumenöl Olivenöl Sojaöl RME	KE 3302	Variation der Ölkomponente Variation γ; α=const.=0.5
VII	dest. Wasser	RME	C_4E_1 + 215 CSUP	Variation γ; α=const.=0.5 Variation δ
VIII	dest. Wasser	RME	C_4E_1 + 225 DK	Variation γ; α=const.=0.5 Variation α; γ=0.3 bzw.0.5 Variation δ
IX	dest. Wasser	RME	C_4E_1 + 600 CSUP	Variation γ; α=const.=0.5 Variation δ
X	dest. Wasser	RME	C_4E_1 + KE 3302	Variation γ; α=const.=0.5 Variation δ
XI-A XI-B	dest. Wasser	RME Edenor	C_4E_1 + $C_{12}E_4$	Variation γ; α=const.=0.5 Variation δ
XII-A XII-B	dest. Wasser + Komplexbildner	RME Edenor	C_4E_1 + $C_{12}E_4$	Variation γ; α=const.=0.5 δ=0.5

3.3.5 Extraktionsversuche

Die Extraktionsversuche wurden nach folgender Vorgehensweise durchgeführt:

1. Extraktion
2. Fest/Flüssig Trennung
3. Separation der Phasen
4. Analyse der Extrakte
5. Aufbereitung der Phasen

Im Folgenden wird die Durchführung der einzelnen Versuche detailliert beschrieben.

Extraktion

Für die Überprüfung der Eignung der Mikroemulsionen als Waschmedium für die Extraktion von sowohl Organika als auch Schwermetallen aus den in Kapitel

3.2 beschriebenen Bodenproben kamen die in Tabelle 15 aufgeführten Systeme zum Einsatz.

Tabelle 15 Zusammensetzung der Mikroemulsionen für die Extraktion von Organika und Schwermetallen

System	Ölphase	Wäßrige Phase	Tensid
I	Decan	Wasser	C_4E_1 + Brij 30
II	Edenor	10% H_3PO_4	C_4E_1 + Brij 30
III	RME	diverse Komplexbildner in unterschiedlichen Konzentrationen	C_4E_1 + Brij 30

Die genannten Systeme liegen bei 20°C als einphasige, gelblich klare Mischungen vor. Oberhalb 25°C kommt es zur Auftrennung der Mischung in eine tensidreiche Ölphase und eine schwermetallbeladene wäßrige Phase. Wird die Mikroemulsion nach der Extraktion jedoch unter 16°C abgekühlt, so erhält man eine tensidreiche wäßrige Phase und eine mit organischen Schadstoffen beladene Ölphase. Zur Versuchsdurchführung wurde eine vorgegebene Menge Feststoff eingewogen und das Volumen der Waschlösung hinzugefügt. Die Extraktionsversuche erfolgten in Abhängigkeit der jeweiligen Versuchsparameter auf einer beheizbaren Rührplatte.

In den Versuchsreihen zur Extraktion wurden verschiedene Parameter, wie z.B. die Extraktionsdauer, die eingesetzten Komplexbildner und deren Konzentration, das Feststoff- / Mikroemulsionsverhältnis, die Bodenfeuchtigkeit sowie die Anzahl der nacheinandergeschalteten Wasch- und Spülzyklen variiert und hinsichtlich ihres Einflusses auf das Reinigungsergebnis betrachtet und verglichen.

Fest / Flüssig Trennung

Der Extraktion schloß sich die fest/flüssig- Trennung an, die durch Sedimentation im Fliehkraftfeld erfolgte. Zur Verfügung stand eine Zentrifuge „Universal 30F“ der Fa. Hettich. Die Suspension, bestehend aus Bodenmaterial und Mikroemulsion, wurde 15 min bei 5000 U/min zentrifugiert.

Separation der Phasen

Die vom Feststoff abgetrennte flüssige Phase liegt auch nach der Extraktion als einphasige Mikroemulsion vor. Durch Temperaturänderung wird diese je nach entfernter Schadstoffart durch Abkühlung unter 16°C in eine tensidreiche

Wasserphase und eine schadstoffbelastete Ölphase bzw. durch Erwärmung über 25°C in eine schwermetallbelastete wäßrige Phase und eine tensidreiche Ölphase aufgetrennt.
Am Beispiel der Modellsubstanzen Phenanthren und Pyren wurde untersucht, wieviel Schadstoff mit der unpolaren Phase aus dem System entfernt werden kann. Dazu wurden die Konzentrationen der Substanzen Phenanthren und Pyren nach erfolgter Extraktion aus synthetisch kontaminiertem Material sowohl in der Ölphase als auch in der wäßrigen Phase ermittelt.
Weiterhin wurde die erforderliche Dauer für die Spaltung der Mikroemulsion in die jeweiligen Phasen in Abhängigkeit der Spalttemperatur ermittelt und der Tensidverlust beim Abtrennen der schadstoffhaltigen Phase bestimmt. Nach erfolgter Entmischung wurde das Volumen der beiden koexistierenden Phasen und deren Zusammensetzung hinsichtlich der Komponenten Rapsmethylester, dem eingesetzten Tensidgemisch und der wäßrigen Phase analysiert.

Analytik der Extrakte

Die Analytik erfolgt hinsichtlich der Schwermetalle mittels ICP (Optima 3000 der Firma Perkin Elmer). Dieses Verfahren stellt eine wichtige Analysenmethode in der Elementanalytik dar. Das Prinzip der ICP-OES [98] beruht auf der Ionisierung eines Gases (Argon) im Feld eines Hochfrequenzgenerators. Durch die lange Verweilzeit der Probe im Inneren der Plasmafackel und durch die dort herrschenden hohen Temperaturen wird mit dem ICP ein sehr hoher Anregungszustand erzielt. Die im Plasma gebildeten angeregten Atome senden ein Licht mit charakteristischen Wellenlängen aus, das als Emissionsspektrum registriert wird. Die ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektrometrie) bietet sich nach dem heutigen Stand der Analysentechnik insbesondere bei der Multielement-Bestimmung als Methode der Wahl an. Weiterhin zeichnet sich diese Methode durch folgende Vorteile aus [99]:

- Eignung auch für schwer atomisierbare Elemente
- hohe Präzision
- kaum Ionisations- und chemische Störungen
- großer linearer dynamischer Arbeitbereich.

Die Analytik bezüglich der Organika erfolgte mittels Gas-Chromatographie (GC), vgl. Anhang E.

Aufbereitung der Phasen

Bei der Extraktion von organischen Schadstoffen aus belasteten Böden werden diese in der Ölphase aufkonzentriert und liegen dort in biologisch gut verfügbarer Form vor. Die Entsorgung dieser Phase durch biologischen Abbau wurde im Rahmen zahlreicher Untersuchungen des Forschungsinstitutes Jülich ausführlich untersucht und beschrieben und soll daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

Für die Aufbereitung der schwermetallbelasteten wäßrigen Phase wurden zwei verschiedene Methoden hinsichtlich ihrer Eignung getestet.

Die abgetrennte schwermetallbelastete wäßrige Phase wurde zum einen der Elektrolyse unterzogen. Hierbei wurde die komplexbildnerhaltige wäßrige Phase regeneriert und nach ihrer Aufbereitung erneut für die Bildung einer Mikroemulsion verwendet.

Eine weitere Möglichkeit ist die Abtrennung der Schwermetalle durch den Einsatz nachwachsender Rohstoffe. Für die Abtrennung der Schwermetalle wurde ein Produkt aus Zellulosephosphat eingesetzt, mit dem in Vorversuchen beste Ergebnisse erzielt wurden. Um die an den Naturstoffen adsorbierten Schwermetalle zu ermitteln, wurden in einem Adsorber, in dem die Naturstoffschüttung gleichmäßig mit den Schwermetallösungen durchströmt wurde, die entsprechenden Durchbruchskurven bestimmt.

Das Recycling der wäßrigen Phase mit den Komplexbildnern wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht behandelt. Die genannten Methoden wurden ausschließlich hinsichtlich einer möglichen Realisierbarkeit untersucht und sollen Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen aufzeigen.

3.3.6 Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit

Bei der Sanierung belasteter Böden gilt es zu berücksichtigen, daß grundsätzlich der Eintrag von Ölen und Tensiden in den Boden nicht unbedenklich ist. Infolgedessen spielen die Aspekte gute biologische Abbaubarkeit sowie geringe Ökotoxizität bei der Auswahl, der für die Bildung der Mikroemulsion notwendigen Komponenten, eine wesentliche Rolle. Sowohl die verwendete Ölkomponente, besonders aber die eingesetzten Tenside müssen gut biologisch abbaubar sein, da diese eine Veränderung der Bodenstruktur und somit eine Änderung des Stofftransportes im Boden hervorrufen können. Dieser Vorgang

wird zwar während der Bodenwäsche ausgenutzt, es muß jedoch gewährleistet sein, daß eine langfristige und damit unkontrollierte Kontamination mit Tensiden vermieden wird.

Der Nachweis der biologischen Abbaubarkeit unterschiedlicher Kohlenstoffquellen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Energetik und Umwelt in Leipzig.

Die Versuche zur biologischen Abbaubarkeit wurden in einem Sapromaten E (Voith Sulzer) unter Verwendung einer autochthonen Bodenmikroflora, die aus real kontaminiertem Boden isoliert und angereichert wurde, durchgeführt. Die Bakteriensuspension enthielt $2.4*10^7$ lebende Zellen/ml. Der Sapromat setzt sich aus einer Steuereinheit, einem Reaktionsgefäß, einem Sauerstofferzeuger und einem Präzisionsmanometer zusammen. Für einen aeroben, mikrobiellen Abbau der organischen Substanzen ist Sauerstoff unbedingt erforderlich. Das entstehende Kohlendioxid wird absorbiert und die elektrolytische Sauerstofferzeugung aktiviert. Dabei wird nur soviel Sauerstoff produziert und in das Reaktionsgefäß geleitet wie vorher verbraucht wurde. Der Sauerstoffverbrauch wird während des gesamten Meßzeitraumes registriert, so daß ein Aufschluß über das Abbauverhalten der Substanzen möglich ist.

3.3.7 Wechselwirkungen zwischen Bodenmatrix und Mikroemulsion

Die Bestandteile der Mikroemulsion, insbesondere die Tensidkomponenten, können mit den Molekülen an der Feststoffoberfläche in Wechselwirkung treten und an dessen Oberfläche angelagert werden.

In Abhängigkeit der Art der Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Stoff und Adsorbens unterscheidet man zwischen der Chemisorption und der Physisorption. Bei der Chemisorption bilden sich zwischen Adsorbens und Adsorbat stabile chemische Bindungen aus. Als Bindungsarten kommen anionische, kationische und koordinative Bindungen sowie Ionen- Dipol-Wechselwirkungen in Betracht. Bei der Physisorption werden zwischen der Oberfläche des Adsorbens und dem Adsorbat nur Dispersions- und Dipolkräfte wirksam. Der adsorbierte Stoff kann dabei in mehreren Schichten auf der Adsorbensoberfläche angelagert werden.

Mittels FT-IR-Messungen sollte der Nachweis geführt werden, ob an der fest/flüssig- Grenzfläche chemische Reaktionen stattfinden. Dazu wurden mit dem FT-IR- Spektrometer 16 PC der Firma Perkin Elmer im Wellenzahlbereich von 400-4000 cm^{-1} IR-Spektren der reinen Substanzen und der unbehandelten Bodenproben und der mit Mikroemulsionen behandelten Proben aufgenommen und miteinander verglichen. Von den zu betrachtenden Flüssigkeiten wird dabei jeweils ein Tropfen zwischen zwei flache NaCl- Platten gepreßt. Wassergehalte >2% und Trübungen der Flüssigkeiten wirken sich bei dieser Technik störend aus. Die zu untersuchenden Festsubstanzen werden mit Kaliumbromid (KBr) vermischt und anschließend zu einer durchsichtigen Tablette gepreßt. Diese Methode wird sehr häufig bei Feststoffen angewendet, da KBr keine zusätzlichen IR-Banden erzeugt. Die Auswertung der IR-Spektren ermöglicht qualitative und halbquantitative Aussagen hinsichtlich einer erfolgten Physisorption bzw. Chemisorption.

Zur Beurteilung auftretender Wechselwirkungen zwischen der Bodenmatrix und den verwendeten Tensiden wurden weiterhin die Adsorptionsisothermen der eingesetzten Tenside an den entsprechenden Feststoffen ermittelt und im Anschluß daran das Adsorptionsgleichgewicht berechnet. Für die Bestimmung der Gleichgewichtsdaten wurden Tensidlösungen der eingesetzten Tenside mit 1 g Tensid/l hergestellt, die in verschraubbaren Reagenzgläsern mit je 1 g Feststoff in einem Überkopfschüttler in intensiven Kontakt gebracht wurden. Nach der entsprechenden Verweilzeit (1min – 24h) wurde der Feststoff von der Tensidlösung durch eine Unterdruckfiltration abgetrennt und das Filtrat mittels HPLC der Firma Merck analysiert. Die zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme erforderlichen Untersuchungen wurden analog durchgeführt. Die Masse des Feststoffes blieb dabei konstant und die Konzentration der Tensidlösungen wurde variiert. Die Verweilzeit in dem Überkopfschüttler betrug 30min.

Das Benetzungsverhalten, beschrieben durch die Benetzungsspannung bzw. den Benetzungsgrad, ist eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung der Wechselwirkung an der Phasengrenze fest / flüssig / gasförmig. Der Benetzungsgrad ist das Produkt aus Oberflächenspannung und Randwinkel. Die Benetzbarkeit der zu untersuchenden Feststoffe ist abhängig von der Hydro-

philie bzw. Hydrophobie der Oberfläche bzw. der eingesetzten Benetzungsflüssigkeit.

Bringt man einen Tropfen auf eine Feststoffoberfläche so unterliegt er dem Einfluß drei verschiedener Grenzflächenspannungen (Abbildung 16). Zwischen der Feststoff- und der Flüssigkeitsoberfläche kommt es zur Ausbildung des Randwinkels Θ, wobei man zwischen 4 Fällen unterscheidet:

$\Theta < 90°$: Benetzung des Feststoffes durch die Flüssigkeit

$\Theta > 90°$: teilweise oder keine Benetzung durch die Flüssigkeit

$\Theta = 180°$: hypothetischer Fall der absoluten Unbenetzbarkeit

$\Theta = 0°$: vollständige Benetzung durch die Flüssigkeit.

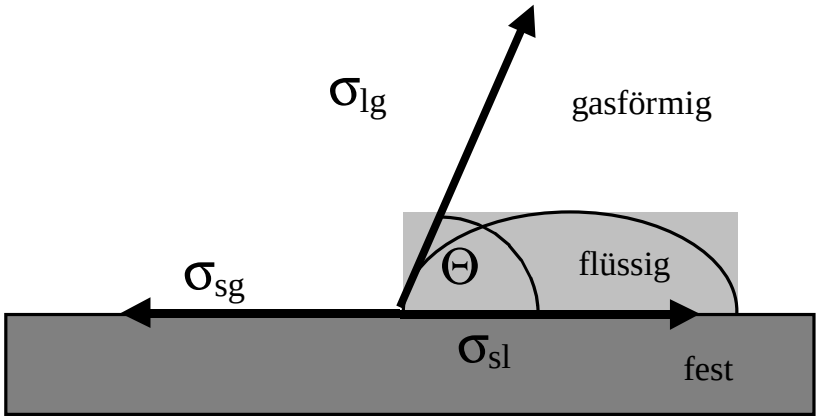

Abbildung 16 Grenzflächenspannung im Dreiphasensystem

Für die Bestimmung des Randwinkels stehen z.B. die Tropfenaufsetzmethode (Sessile-Drop-Methode) und die Steighöhenmethode zur Verfügung. Die Sessile-Drop-Methode erwies sich für die Untersuchung der vorliegenden Materialien als nicht geeignet, da diese aufgrund des hohen Feinkornanteils die Herstellung eines geeigneten Preßlings nicht zuließen. Für die Untersuchungen wurde daher die Methode von Washburn angewendet, die ebenfalls die Bestimmung des Randwinkels ermöglicht. Bei diesem Verfahren wird ein Glasröhrchen mit einer 10%-igen Dichlordimethylsilan- Lösung in Cyclohexan methyliert, wodurch eine Hydrophobierung der Glasoberfläche erreicht wird. Über die am unteren Ende des Röhrchens eingebrachte silanisierte Glaswolle wird die pulverförmige Probe gegeben. Um den Randwinkel zu ermitteln, wurde

mittels der in Abbildung 17 dargestellten Versuchsanordnung die Steighöhe der Benetzungsflüssigkeit in Abhängigkeit der Zeit gemessen.

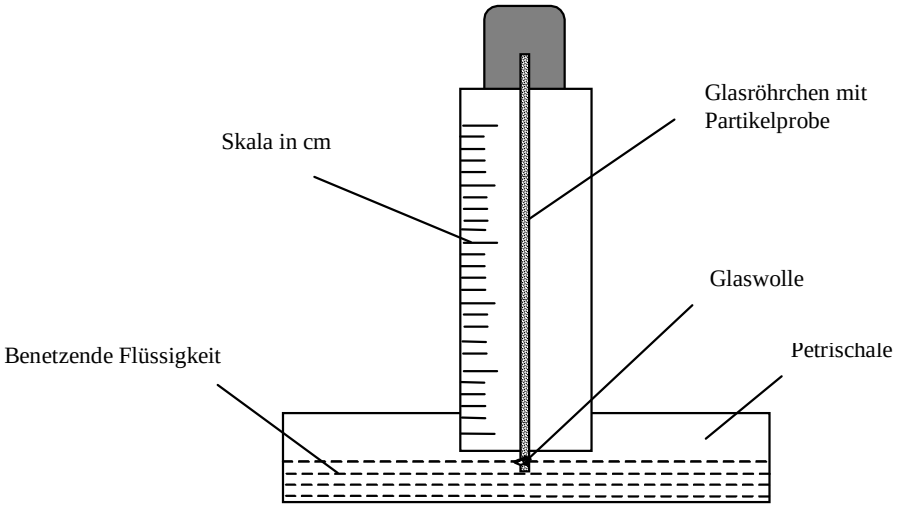

Abbildung 17 Versuchsaufbau zur Bestimmung des Randwinkels

Der Anstieg der Benetzungsflüssigkeit stellt eine Kenngröße für die Benetzbarkeit der untersuchten Feststoffe dar, wobei die Steiggeschwindigkeit proportional $\sigma_{lg} \cdot \cos\Theta$ ist, d.h. je größer der Anstieg m desto größer ist die Benetzbarkeit bzw. Hydrophilie

$$\cos\Theta = \frac{(h_p{}^2 / t) \cdot 2\eta}{r_k \cdot \sigma_{lg}} \qquad (7).$$

Weiterhin wurde unter Verwendung der direkten Kapillardruckmethode die Benetzbarkeit der bodentypischen Festphasen (Tonminerale) und der realen Bodenproben in Gegenwart einer Mikroemulsion ermittelt.

Für die Berechnung des Randwinkels Θ entsprechend Gleichung 7 ist die Bestimmung weiterer charakteristischer Größen erforderlich. Die dynamische Viskosität wurde mittels Höppler- Viskosimeter und die Dichte mit Hilfe von Spindeln ermittelt.

3.3.8 Aufbau einer Technikumsanlage

Mit der aufgebauten Versuchsanordnung, Abbildung 18, wurde die Übertragbarkeit der im Labormaßstab erzielten Ergebnisse auf den halbtechnischen Maßstab überprüft.

Abbildung 18 Schema der Versuchsanordnung zur Extraktion mit Mikroemulsionen

Aus einem temperierbaren Vorlagebehälter, in dem die entsprechenden Komponenten durch Rühren in den Zustand einer Mikroemulsion überführt werden, gelangt die Mikroemulsion in ein temperierbares Reaktionsgefäß. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, erfolgen die Extraktionsversuche analog den Versuchsreihen im Labormaßstab. Der Extraktion schloß sich die fest/flüssig- Trennung an. Die dabei abgetrennte flüssige Phase wird in ein temperierbares Reaktionsgefäß gepumpt, in dem entsprechend des vorliegenden Schadstoffes die Mikroemulsion entweder in eine schwermetallbelastete wäßrige Phase und eine tensidreiche Ölphase oder in eine mit organischen Schadstoffen belastete Ölphase und eine tensidreiche wäßrige Phase aufgetrennt werden kann. Die Aufbereitung der einzelnen Phasen erfolgte gemäß der in Kapitel 3.3.5 beschriebenen Vorgehensweise.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Solubilisierungskapazität und Solubilisierungskinetik

Die Komponenten der Mikroemulsionen, die für Bodensanierungen zum Einsatz gelangen sollen, müssen bestimmten Anforderungen genügen. Ein wesentliches Kriterium für die Auswahl der Ölkomponente ist die Solubilisierungskapazität.

Tabelle 16 Solubilisierungskapazität ausgewählter Lösungsmittel

Lösungsmittel	Pyren			Phenanthren		
Wasser	0.9	[mg/l]	(20°C)	1.3	[mg/l]	(25°C)
Decan	27.0	[g/l]		42.0	[g/l]	
Ölsäure	36.6	[g/l]		89.8	[g/l]	
Sonnenblumenöl	55.9	[g/l]		94.1	[g/l]	
Edenor	79.4	[g/l]		160.2	[g/l]	
Rapsmethylester	129.4	[g/l]		186.4	[g/l]	

Die in Tabelle 16 dargestellten Werte zeigen deutlich, daß technische Öle im Vergleich zu den natürlichen Ölen und ihren Estern ein deutlich schlechteres Solubilisierungsvermögen aufweisen. Die Unterschiede der Solubilisierungskapazität zwischen den untersuchten Lösungsmitteln sind auf die Eigenschaften der verwendeten Öle und der extrahierten organischen Schadstoffe zurückzuführen.

Die Solubilisierungskapazität, der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Mikroemulsionen III (35% RME als Ölkomponente), liegt bei 45,3 g/l für Pyren und bei 65,2 g/l für Phenanthren. Diese Ergebnisse weisen außerdem darauf hin, daß die Mikroemulsion III für die Entfernung von organischen, hydrophoben Schadstoffen aus Böden wesentlich besser geeignet ist als Wasser, was z.B. bei herkömmlichen Pump-and-Treat-Verfahren eingesetzt wird.

Aufgrund ihrer hohen Solubilisierungskapazität wurden Edenor und Rapsmethylester als Ölkomponente für die Herstellung der Mikroemulsionen ausgewählt. Um Aussagen treffen zu können, wie schnell die Entfernung der organischen Schadstoffe vom kontaminierten Bodenmaterial und die anschließende Aufnahme in die Mikroemulsion erfolgt, wurde die zeitliche Veränderung der Pyren- und Phenanthrenkonzentration in der Mikroemulsion bei der Extraktion

aus dem kontaminierten Bodenmaterial ermittelt. Je Versuch wurden 5g synthetisch kontaminierter Boden mit 50ml Mikroemulsion versetzt und bei unterschiedlicher Versuchsdauer extrahiert. Die theoretische Ausgangskonzentration der Schadstoffbelastung des kontaminierten Bodenmaterials betrug 1g Phenanthren bzw. Pyren / kg Boden, d.h. bei vollständiger Extraktion in der Mikroemulsion konnten max. 5 mg Phenanthren und Pyren extrahiert werden, was einer Pyren- bzw. Phenanthrenkonzentration von 100 mg/l in der Mikroemulsion entspricht.

Die hinsichtlich der Solubilisierungskinetik erzielten Ergebnisse mit den Lösemitteln Edenor und Rapsmethylester sind in Abbildung 19 graphisch dargestellt. Es wird deutlich, daß beim Einsatz einer Mikroemulsion, in der Rapsmethylester als Ölkomponente fungiert, bereits nach wenigen Minuten das Phenanthren fast vollständig entfernt ist und das Gleichgewicht wesentlich schneller erreicht wird.

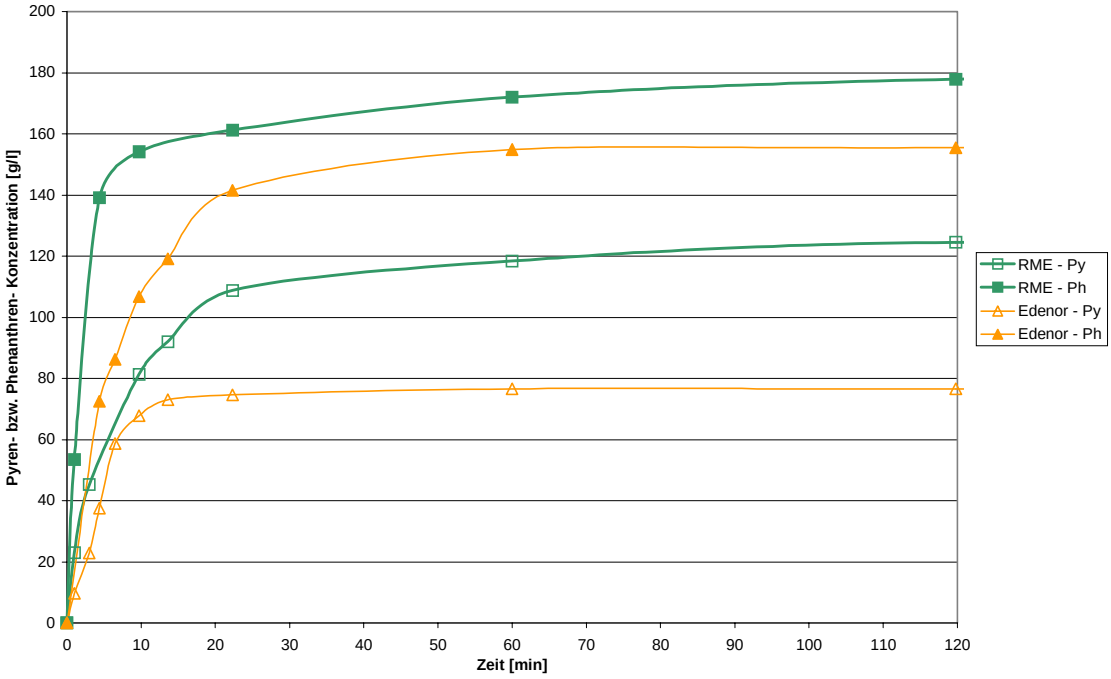

Abbildung 19 Zeitlicher Verlauf der Extraktion der Schadstoffe Phenanthren / Pyren mit den Lösemitteln Rapsmethylester und Edenor

Die Ergebnisse zeigen, daß aufgrund der ermittelten hohen Solubilisierungskapazität und der hohen Solubilisierungskinetik gute Waschergebnisse zu erwarten sind.

In Vorversuchen wurde das Extraktionsvermögen reiner Tensidlösungen im Hinblick auf organische Schadstoffe untersucht. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Kinetik auch hier eine wesentliche Rolle spielt. Die erreichten Konzentrationen unterscheiden sich zwar nicht signifikant im Gleichgewicht, aber die Mikroemulsion extrahiert in wesentlich kürzerer Zeit doppelt so viel wie die Tensidlösungen. Zurückzuführen ist dieses Ergebnis auf die Eigenschaften der Mikroemulsion, insbesondere auf die große spezifische Phasengrenzfläche und die niedrige Grenzflächenspannung. Dieser Aspekt ist insbesondere beim Einsatz einer Mikroemulsion im Bereich der in-situ-Sanierung von entscheidender Bedeutung.

4.2 Ermittlung geeigneter Komplexbildner

Ein Schwerpunkt der Arbeit ist die Entwicklung einer Formulierung, die dadurch charakterisiert ist, im wesentlichen polare Schadstoffe respektive Schwermetalle aus kontaminierten Bodenmaterialien zu extrahieren.

Schwermetalle können mittels Kationenaustauscher über eine Erhöhung konkurrierender Ionen, z.B. durch Absenken des pH-Wertes, in Lösung gebracht werden. Eine weitere Möglichkeit, die auch den vorliegenden Untersuchungen zugrunde liegt, ist das Verschieben des chemischen Gleichgewichtes durch ein chemisches Binden der zu entfernenden Ionen in der Lösung. In den durchgeführten Untersuchungen wurde diese Bindung durch ausgewählte Komplexbildner, die zur wäßrigen Phase der ausgewählten Mikroemulsion zugegeben wurden, realisiert.

Zunächst wurde überprüft, welche Komplexbildner am besten geeignet sind, Schwermetalle aus zuvor gezielt kontaminierten bodentypischen Festphasen zu remobilisieren. Am Beispiel ***Chrom*** wird das Extraktionsvermögen der ausgewählten Komplexbildner, die jeweils als 5%-ige Lösungen eingesetzt wurden, an dem Tonmineral Kaolinit dargestellt (Abbildung 20).

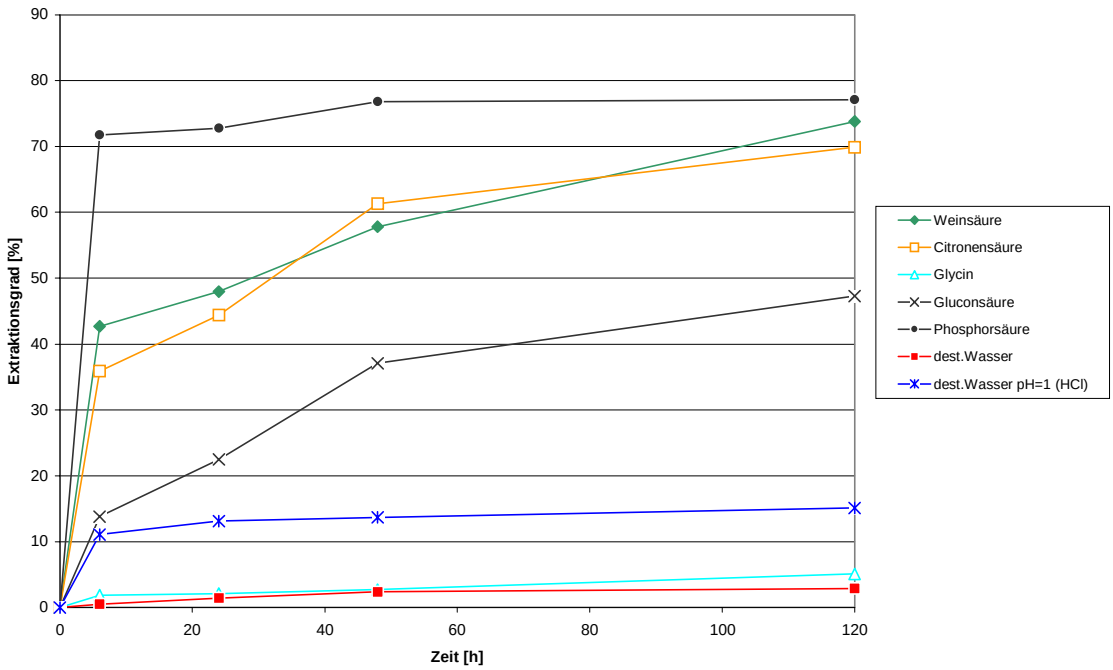

Abbildung 20 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cr - Extraktion aus Kaolinit

Die Ergebnisse zeigen folgende Rangfolge hinsichtlich des Extraktionsvermögens der Komplexbildner

Phosphorsäure > Weinsäure > Citronensäure > Gluconsäure > Glycin.

Da für die Schwermetalle Zink, Kupfer, Cadmium und Blei analoge Ergebnisse erzielt wurden, ist die Phosphorsäure für die Schwermetallextraktion am besten geeignet (vgl. auch Abbildungen A1-A11, Anlage). Bei der Gegenüberstellung der Extraktionsergebnisse aus den Tonmineralen Kaolinit und Illit wird der Einfluß der Struktur des Bodenmaterials sehr deutlich.

4.3 Ermittlung der Phasendiagramme

Ausgehend vom System Decan / Wasser / Butoxyethanol, welches in der Literatur ausführlich untersucht und beschrieben wird, wurden die einzelnen Komponenten systematisch durch die in Kapitel 3.2.2 genannten Substanzen ausgetauscht. In der nachfolgenden Abbildung wird das Phasenverhalten einiger ausgewählter Systeme dargestellt.

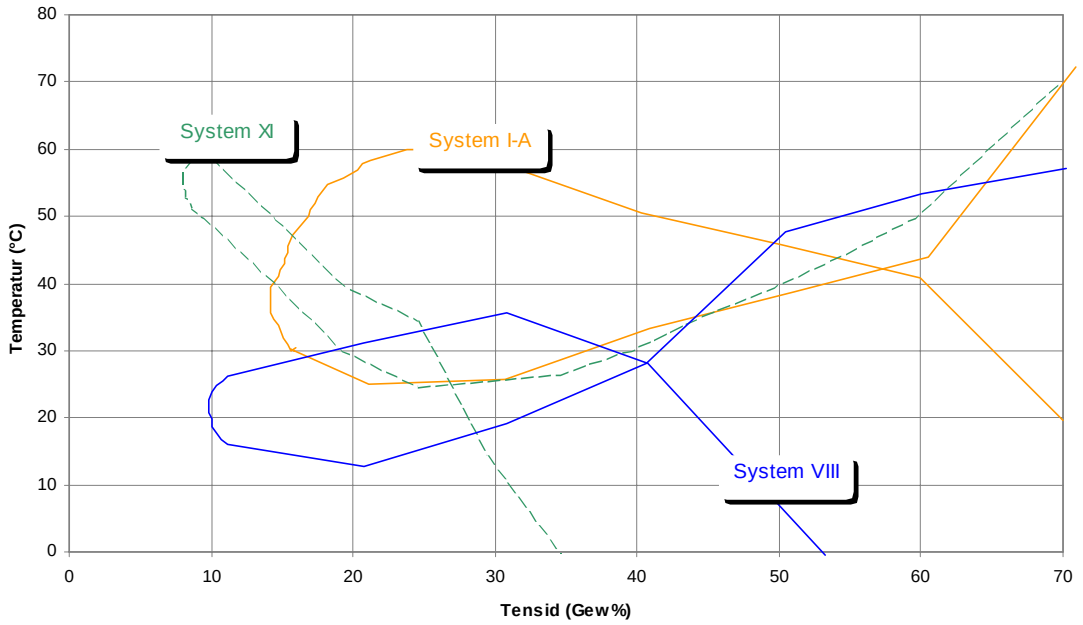

Abbildung 21 Phasenverhalten verschiedener Systeme

System I-A: Decan / Wasser / Butoxyethanol
System VIII: RME / Wasser / Butoxyethanol + Glucopon 225 DK
System XI: RME / Wasser / Butoxyethanol + Brij 30

Aus den einzelnen Ergebnissen der Versuchsreihen wird deutlich, daß die Auswahl der Ölkomponente und der Tenside einen bedeutenden Einfluß auf das Phasenverhalten hat. Wird z.B. in dem genannten System die Decanphase durch Rapsmethylester ersetzt, bilden sich im Temperaturintervall 0°C-60°C ausschließlich zweiphasige Mischungen aus, wobei das Volumen der oberen Phase dominiert. Lediglich ab einem Tensidgehalt von 60 Gew% liegt bei diesem System im betrachteten Temperaturbereich eine Mikroemulsion vor. Ein solches System ist für die vorgesehenen Untersuchungen nicht geeignet. Ebenfalls ungeeignet sind Systeme mit den untersuchten, natürlichen Ölen und diversen Tensidvariationen.

Im Hinblick auf die Variation der Tenside wurde auf allgemeingültige Trends für nichtionische Tenside zurückgegriffen, die durch Kahlweit et al. [100] ausführlich beschrieben werden. Die relevante Temperatur für die Bildung bikontinuierlicher Mikroemulsionen sind danach abhängig von der Alkylkette bzw. vom Ethoxylierungsgrad des Tensids.

Erfolge hinsichtlich eines geeigneten Phasenverhaltens wurden bei Systemen, in denen Rapsmethylester als Ölphase fungiert und als amphiphile Komponente Tensidkombinationen (Tensidmischungen) eingesetzt werden, erzielt. Durch die Kombination der Tenside wurde zum einen der erforderliche Tensidanteil, der notwendig ist, um eine stabile Mikroemulsion zu bilden, gesenkt und zum anderen erreicht man eine angemessene Arbeitstemperatur von 20°C.

Aus der Darstellung in Abbildung 21 wird deutlich, daß sich die Lage des Phasenkörpers in Abhängigkeit der eingesetzten Tenside und Öle verändert. Wird das reine Tensid Butoxyethanol durch eine Tensidmischung ersetzt, so ist zu beobachten, daß der „Fisch“ nach oben ansteigt. (Das „pseudobinäre“ Phasendiagramm wird aufgrund seiner Form als „Fisch“ bezeichnet, vgl. Kapitel 2.2.2).

Für die angestrebten Untersuchungen zur Entfernung von Schwermetallen und Organika aus kontaminierten Böden wurde das System

RAPSMETHYLESTER / WASSER / TENSIDGEMISCH AUS BRIJ 30 UND BUTOXYETHANOL

(Abbildung 22) ausgewählt. Diese Komponenten gewährleisten die Bildung einer bikontinuierlichen Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von 30%. Die Arbeitstemperatur für dieses System liegt bei 20°C. Durch Temperaturerhöhung bzw. -senkung um ca. 10°C wird eine Spaltung der Mikroemulsion in die entsprechenden Phasen ermöglicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf den Aspekt der flüssigkristallinen Phasen, die insbesondere im Bereich höherer Tensidkonzentrationen auftreten können, nicht eingegangen. Die zur Extraktion verwendeten Mikroemulsionen wurden bezüglich auftretender flüssigkristalliner Phasen untersucht. Dabei konnte ein Vorliegen von flüssigkristallinen Phasen mittels Polarisationsmikroskopie ausgeschlossen werden.

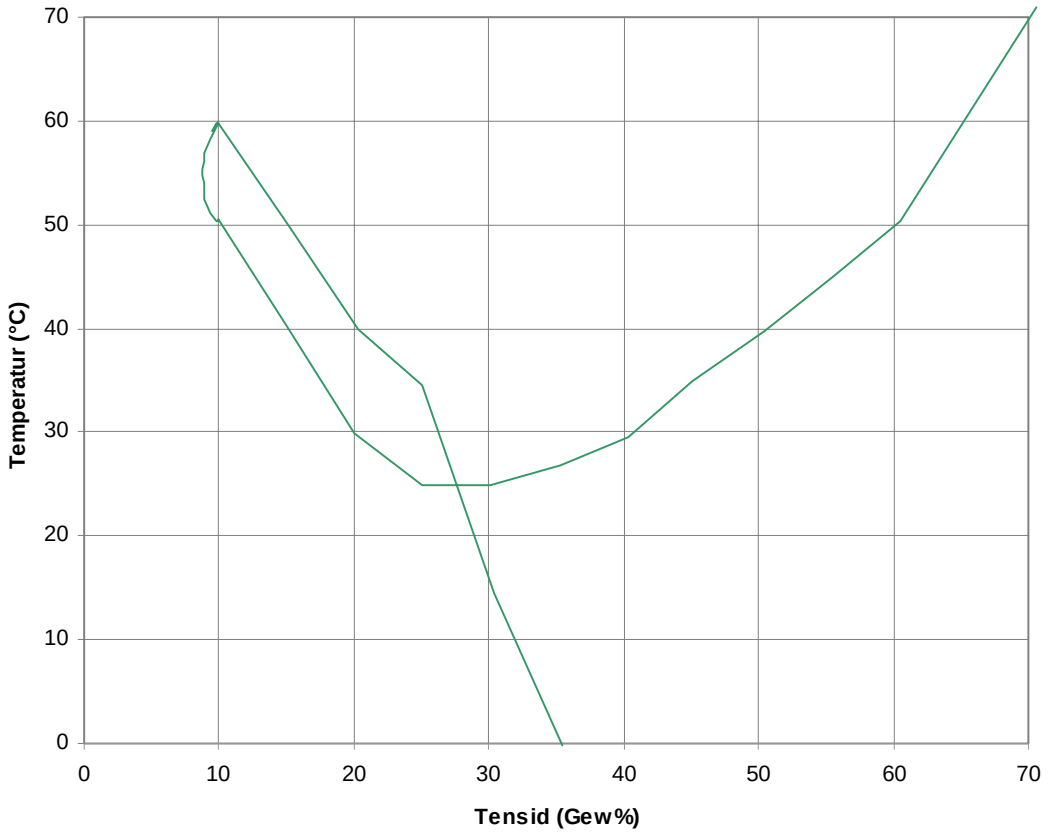

Abbildung 22 Phasenverhalten des Systems RME / Wasser / Brij30+Butoxyethanol

Die ausgewählte Mikroemulsion III diente als Grundlage für die Untersuchung weiterer Parameter, die das Phasenverhalten beeinflussen können. Folgende Einflußgrößen wurden dabei in den einzelnen Versuchsreihen variiert:

- Zusatz verschiedener Komplexbildner zur wäßrigen bzw. zur Ölphase
- Änderung des pH-Wertes der wäßrigen Phase
- Änderung des Elektrolytgehaltes der wäßrigen Phase
- Zusatz von Schwermetall-Ionen zur wäßrigen Phase.

In Abbildung 23 wird am Beispiel des Komplexbildners Glycin der Einfluß auf das Phasenverhalten verdeutlicht. Zur Schwermetallextraktion ist Glycin zwar nicht der ideale Komplexbildner, aber der Einfluß der unterschiedlichen Konzentrationen wird hier sehr deutlich.

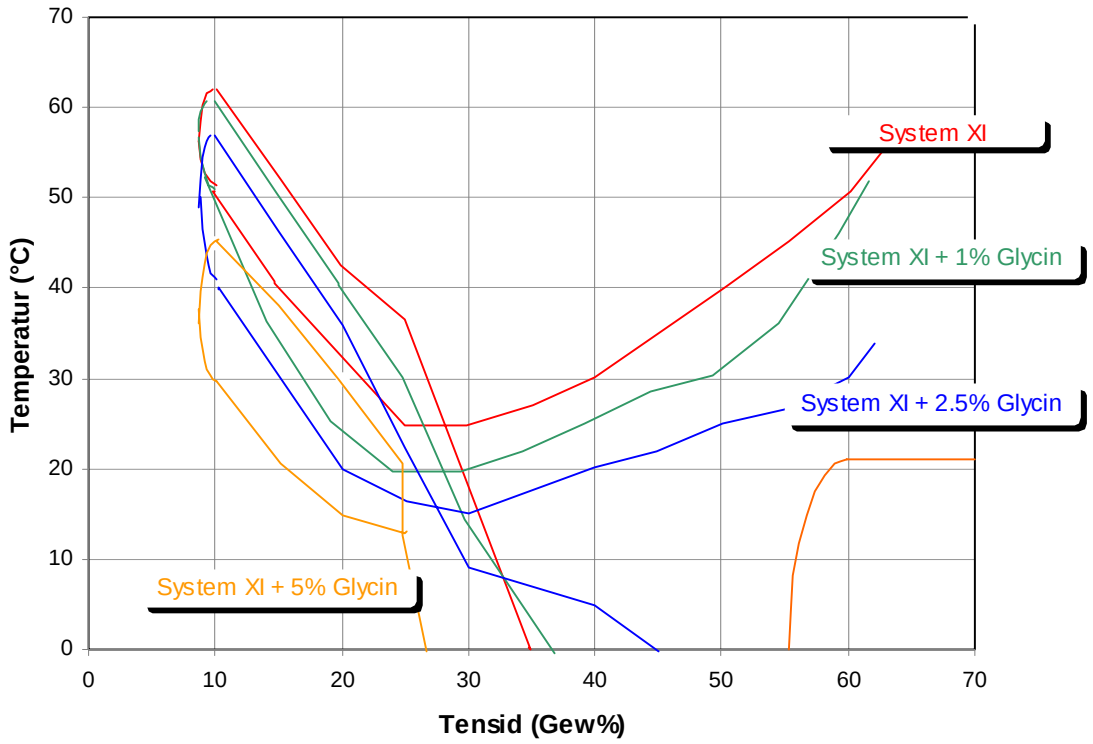

Abbildung 23 Phasenverhalten des Systems RME / Wasser / Brij30 + Butoxyethanol (System XI) bei Zugabe des Komplexbildners Glycin

Es wird ersichtlich, daß sich mit steigender Komplexbildnerkonzentration die Lage des „Fischkörpers“ verändert. Bei Verwendung einer 5%-igen Glycinlösung liegt im gesamten untersuchten Temperaturbereich keine Mikroemulsion vor. Ähnlich verhalten sich die Systeme bei Zugabe der Komplexbildner Gluconsäure, Weinsäure und Zitronensäure.

Für die durchzuführenden Extraktionsversuche zur Schwermetallentfernung aus den kontaminierten Tonfraktionen und im Anschluß daran aus real kontaminiertem Material wurden die entsprechenden Komplexbildnerlösungen in der jeweils höchsten Konzentration, die eine Stabilität der Mikroemulsion gerade noch gewährleistet, als wäßrige Phase eingesetzt.

In bezug auf das Phasenverhalten konnte ein wesentlicher Einfluß der weiteren Faktoren, die in den einzelnen Versuchsreihen untersucht wurden, nicht festgestellt werden (vgl. auch Abbildungen B1-B3, Anhang).

4.4 Extraktion

4.4.1 Extraktion organischer Schadstoffe aus synthetisch kontaminiertem Material

Nach der Auswahl eines geeigneten Extraktionssystems, Kapitel 4.3 wurden zunächst Versuche mit organisch belastetem Feinkornmaterial durchgeführt, um den Einfluß verschiedener Parameter auf das Reinigungsergebnis zu überprüfen.

Das Solubilisierungsvermögen für organische Schadstoffkomponenten stellt, wie in Kapitel 4.1 bereits erwähnt, ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der entsprechenden Ölkomponente dar. Die dargestellten Ergebnisse bzw. Vorhersagen wurden anhand synthetisch kontaminierter Bodenmaterialien (Tone) bestätigt.

Die einzelnen Bodenfraktionen wurden mit Phenanthren und Pyren kontaminiert und anschließend mit verschiedenen Ölkomponenten 24 Stunden über Kopf geschüttelt. Nach weiteren 24 Stunden, in denen die Bodenfraktionen sedimentieren konnten, wurden Ölproben entnommen und mittels GC auf den Phenanthren- bzw. Pyrengehalt untersucht. In Abbildung 24 sind die Extraktionsergebnisse für die Lösungsmittel Wasser, Decan Ölsäure, Sonnenblumenöl, Edenor und Rapsmethylester dargestellt. Es wird deutlich, daß die natürliche Ölkomponente ein wesentlich besseres Solubilisierungsvermögen zeigt als die mineralische Ölkomponente. Während Decan nur 13% des im Boden befindlichen Pyrens löst, erreicht man mit RME eine Reinigungsleistung von 93%.

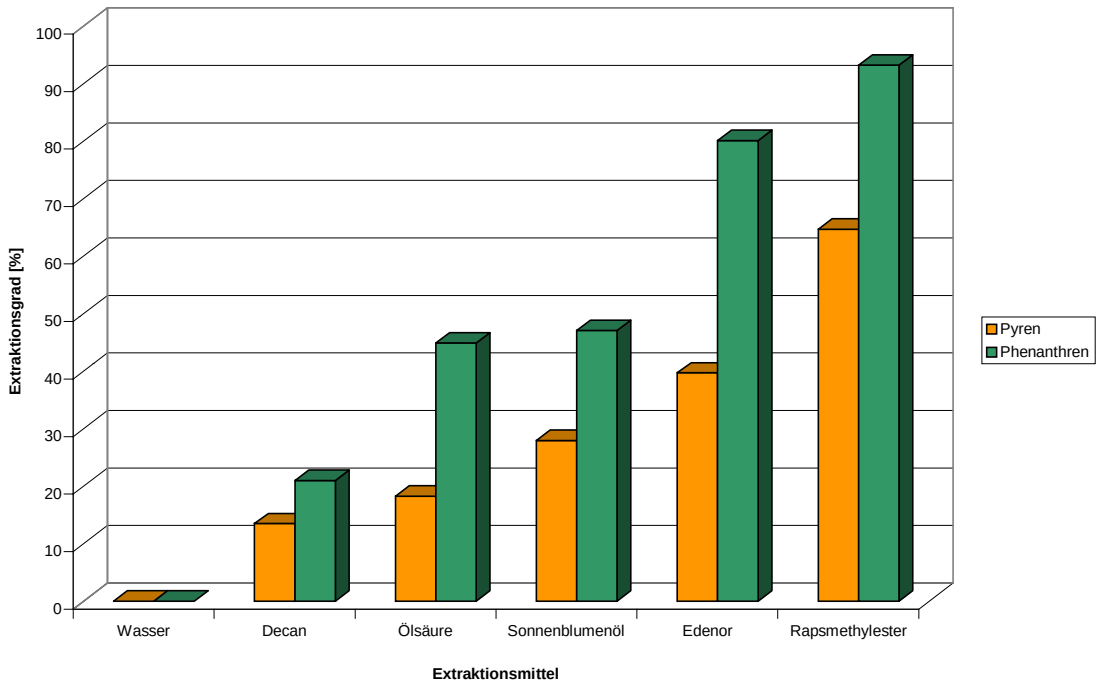

Abbildung 24 Solubilisierungskapazität verschiedener Lösungen für Pyren / Phenanthren

In weiteren Versuchen wurde untersucht, welchen Einfluß das Verhältnis Feststoff/ Mikroemulsion und die Struktur der Tonminerale auf das Reinigungsergebnis haben (Abbildung 25).

Dazu wurden die Tonminerale Illit bzw. Bentonit und die Mikroemulsion in den Verhältnissen 1:1 ; 1:2 und 1:6 eingewogen und anschließend bei den entsprechenden Temperaturen 2 Stunden gerührt. Nach der Sedimentation des Feststoffes wurde die Mikroemulsion abgezogen und durch Temperaturabsenkung in eine schadstoffbelastete Ölphase und eine tensidreiche wäßrige Phase aufgetrennt. Die gaschromatographische Analyse bezüglich des Pyrens / Phenanthrens wurde in der bikontinuierlich vorliegenden Mikroemulsion bei der jeweiligen Temperatur vorgenommen. Bei den erzielten Ergebnissen zeigte sich deutlich, daß mit steigendem Volumen an Mikroemulsion und somit mit steigendem Extraktionsmittel die Reinigungsleistung wesentlich verbessert wird. Das beste Reinigungsergebnis wird bei einem Boden-/ Mikroemulsionsverhältnis von 1:6 erzielt (siehe Abbildung 25).

Bei der Betrachtung der Reinigungsleistung der Feinkornfraktion Illit und Bentonit wird ein weiterer Unterschied deutlich. Illit zeigt gegenüber Bentonit bessere Waschergebnisse. Eine Erklärung hierfür ist, daß im Fall von Illit das Pyren be-

vorzugt an der Oberfläche adsorbiert, wohingegen bei Bentonit das Pyren ebenfalls in den Zwischenschichten eingelagert wird. Das Entfernen des Schadstoffes aus den Zwischenschichten des Bentonits ist wesentlich schwieriger, als die Entfernung von der Oberfläche.

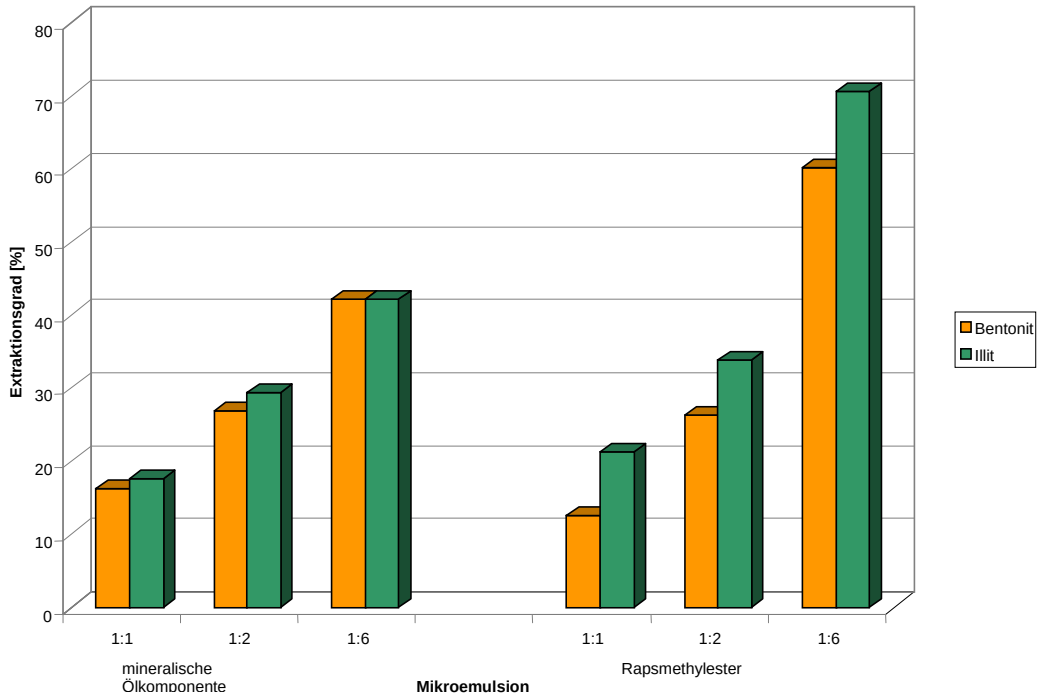

Abbildung 25 Vergleich verschiedener Feststoff/Waschlösungsverhältnisse hinsichtlich ihres Wascherfolges

Aufgrund der unterschiedlichen Solubilisierungskapazität der einzelnen Öle spielt die Zusammensetzung der Mikroemulsion bei der Reinigungsleistung der entsprechenden Feinkornfraktion eine wesentliche Rolle. Mikroemulsionen, bei denen natürliche Öle bzw. deren Ester als Ölkomponente fungieren, sind in der Lage wesentlich mehr Pyren bzw. Phenanthren zu extrahieren als Mikroemulsionen mit einer mineralischen Ölkomponente.

Die Reinigungsleistung kann durch mehrere nachgeschaltete Waschgänge und Spülzyklen weiter gesteigert werden. Die Feinkornfraktionen wurden dazu mit der entsprechenden Mikroemulsion jeweils 2 Waschgängen mit einer Dauer von je 30 min unterzogen und anschließend 30 min mit Wasser gespült. Am Beispiel des Illits und Bentonits sind die Ergebnisse in Abbildung 26 dargestellt. Während die verschiedenen Waschgänge und der Spülzyklus bei Anwendung

der Mikroemulsion mit einer mineralischen Ölkomponente keinen Einfluß auf den Reinigungserfolg haben, ist zu erkennen, daß beim Einsatz der Mikroemulsion, in der Rapsmethylester als Ölkomponente fungiert, deutliche Verbesserungen auftreten. Im Fall des Illits werden 92% des Pyrens extrahiert und bei Bentonit 85%.

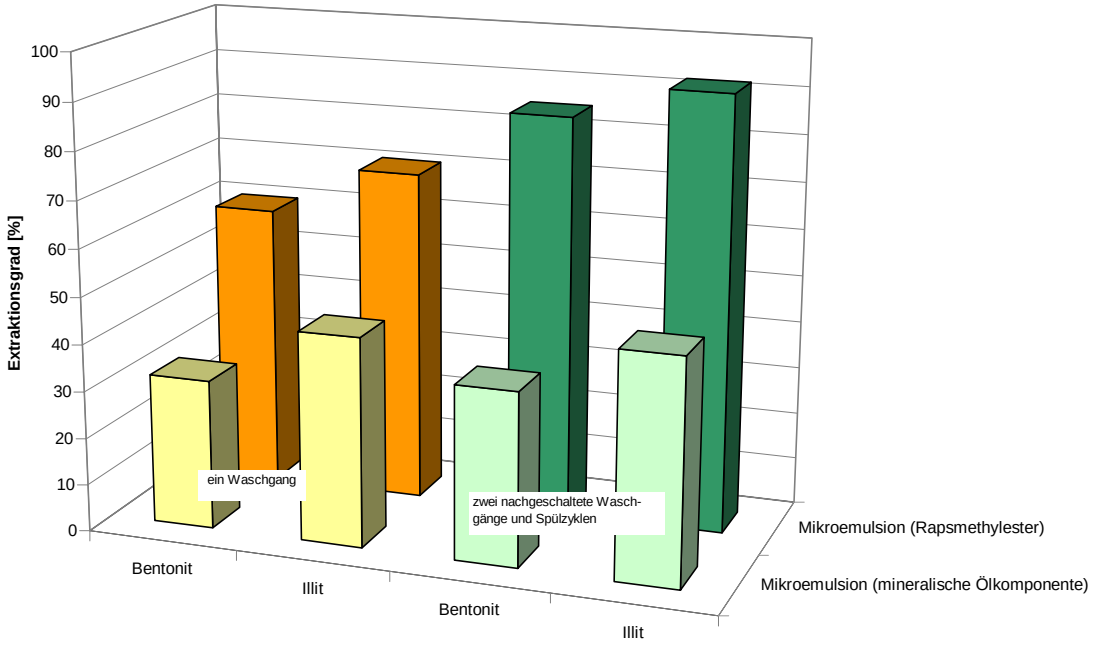

Abbildung 26 Vergleich der Reinigungserfolge bei Einsatz verschiedener Mikroemulsionen bei einem Waschgang bzw. bei Kombination mehrerer Waschgänge und Spülzyklen

4.4.2 Extraktion organischer Schadstoffe aus real kontaminiertem Material

Im Anschluß an die Untersuchungen zur Extraktion von Organika aus gezielt kontaminiertem Feinkornmaterial wurden Versuche mit real kontaminiertem Boden durchgeführt. Durch den Vergleich der erzielten Reinigungsleistungen wurde der Einfluß ausgewählter Parameter in der eingesetzten Mikroemulsion überprüft.

Für die einzelnen Untersuchungen stand eine mit organischen Schadstoffen hochkontaminierte Bodenprobe, die in Abschnitt 3.2.1 charakterisiert wird, zur Verfügung. Das Schadstoffspektrum reichte von PAK´s (150mg/kg), Phenolen (150mg/kg) und Aliphaten (50mg/kg) bis hin zu Aromaten (50mg/kg).

Aus der Vielzahl der organischen Kontaminanten (ca. 200 Verbindungen, vgl. Kapitel 3.2.1) wurden vier Leitsubstanzen ausgewählt, die als repräsentative Verbindungen der einzelnen Stoffgruppen in den extrahierten Proben untersucht wurden. Es handelt sich dabei um Phenanthren / Naphthalin, 4-Methylphenol und Heptacosan.

Die Durchführung der folgenden Versuchsreihen

A Variation der Extraktionsdauer

B Variation des Feststoff / Mikroemulsionsverhältnisses

C Variation der Spül- und Waschzyklen

D Untersuchungen zum Einfluß der Bodenfeuchtigkeit

ergab die im folgenden erläuterten Ergebnisse.

In der Versuchsreihe „Variation der Extraktionsdauer“ wurden jeweils 5g Boden mit 50g Mikroemulsion (Massenverhältnis=1/10) gewaschen. Die Extraktionsdauer variierte dabei von 5 Minuten bis 24 Stunden. Die Auswertung der Ergebnisse läßt deutlich werden, daß ab 30 min keine nennenswerten Verbesserungen des Extraktionsgrades zu beobachten sind. Bei der Variation weiterer Parameter wurde daher in den Versuchsreihen eine Extraktionsdauer von 30 min als ausreichend angesehen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt.

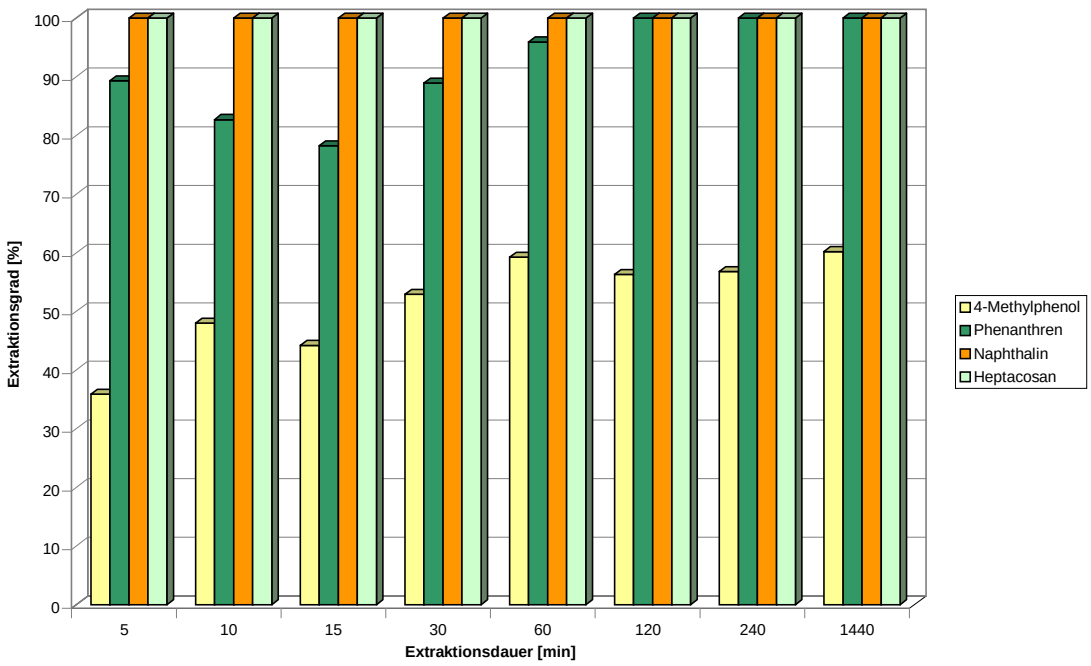

Abbildung 27 Variation der Extraktionsdauer

In weiteren Versuchen wurde untersucht, welchen Einfluß das Verhältnis Feststoff / Mikroemulsion auf das Reinigungsergebnis hat. Die Bodenproben und die Mikroemulsion wurden dazu in den Verhältnissen 1:10; 1:8; 1:6; 1:4 und 1:2 eingewogen und im Anschluß 30 min bei einer Temperatur von 20°C gerührt. Nach der Sedimentation des Feststoffs wurde die Mikroemulsion durch Temperaturerhöhung in die einzelnen Phasen aufgetrennt. Die gaschromatographische Analyse der ausgewählten organischen Leitsubstanzen erfolgte jeweils in der entsprechenden Ölphase. Abbildung 28 verdeutlicht, daß mit abnehmendem Volumen an Mikroemulsion die Reinigungsleistung erheblich verschlechtert wird.

Die Reinigungsleistung kann durch mehrere Waschgänge und nachgeschaltete Spülzyklen verbessert werden. Dieser Sachverhalt wird besonders bei kleinen Verhältnissen Feststoff / Mikroemulsion deutlich.

Auch der Einfluß des Wassergehaltes auf die Effizienz der Extraktion ist bei kleinen Verhältnissen ausgeprägter. Je höher der Wassergehalt der Bodenprobe ist, der durch Zugabe von Wasser zur getrockneten Probe eingestellt wird, desto höhere Ausbeuten können erzielt werden.

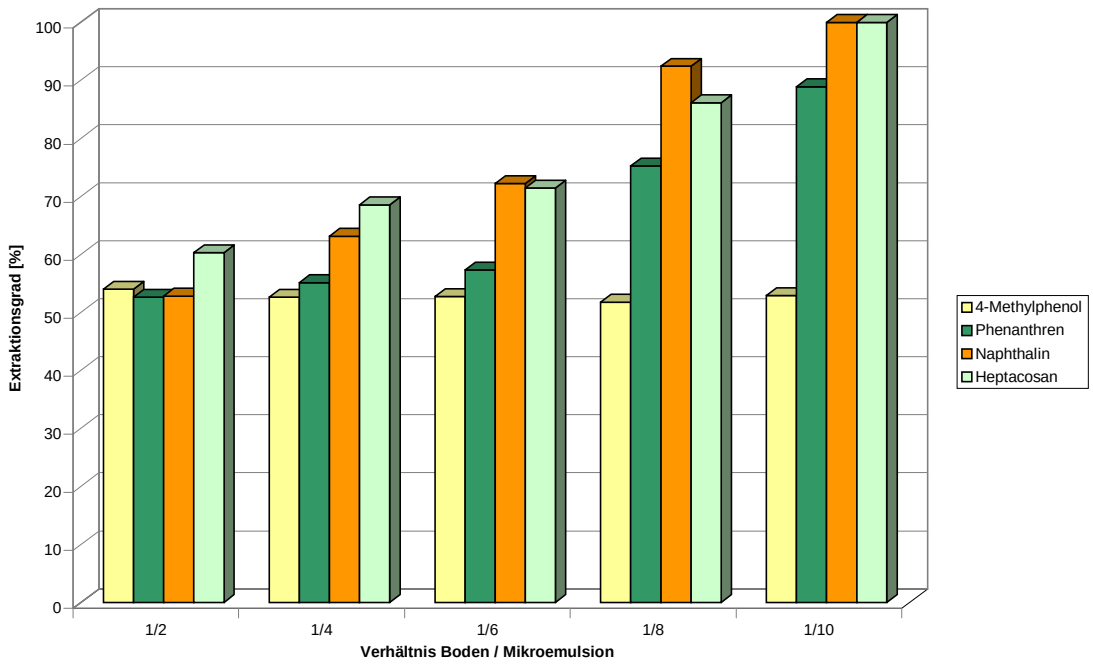

Abbildung 28 Variation des Verhältnisses Feststoff / Mikroemulsion

Betrachtet man die ausgewählten Leitsubstanzen hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Extraktion mit der Mikroemulsion, ist folgendes festzustellen:

4-Methylphenol weist einen hydrophilen Charakter auf. Phenanthren, Naphthalin und Heptacosan sind sehr hydrophob. Aufgrund dessen wird erwartet, daß 4-Methylphenol wesentlich schlechter extrahiert wird, was durch die in Abbildung 27 und Abbildung 28 dargestellten Ergebnisse bestätigt wird.

Die Extraktion der unpolaren Verbindungen findet in folgender Reihenfolge statt: Heptacosan und Naphthalin werden besser als Phenanthren aus dem Boden extrahiert.

Es können sowohl polare als auch unpolare organische Verbindungen mittels Mikroemulsion entfernt werden.

Die Reinigungserfolge wurden mit einer gaschromatischen Analyse der Ausgangsprobe und der mit Mikroemulsionen behandelten Probe nachgewiesen (Abbildung 29, Abbildung 30).

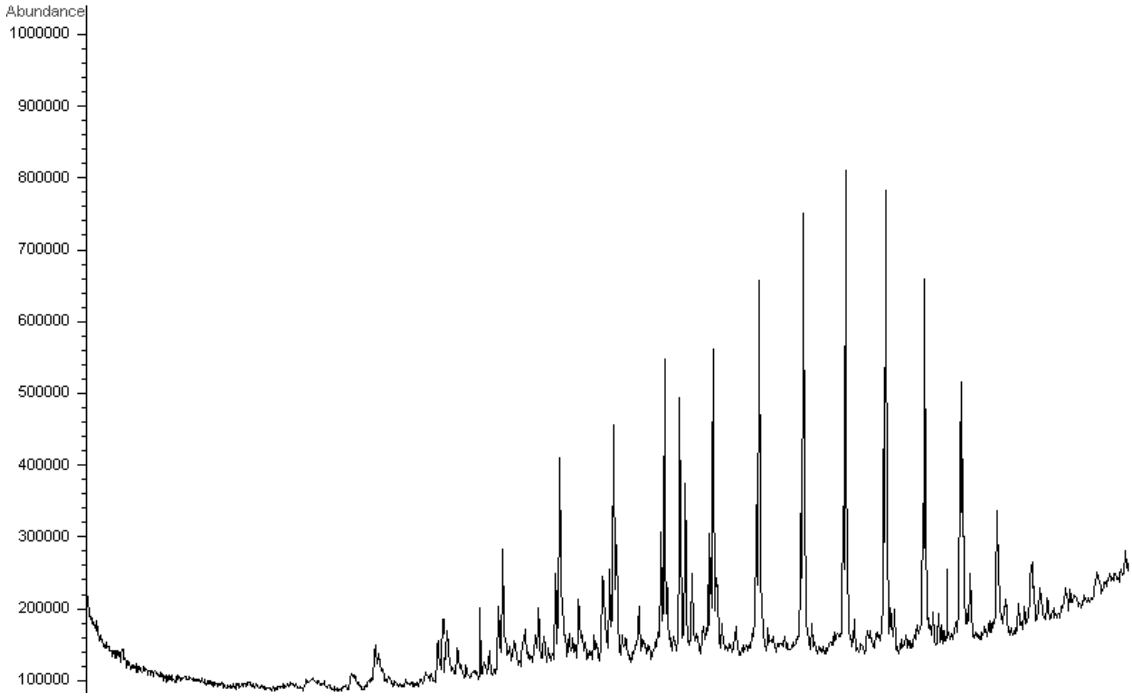

Abbildung 29 Ausgangsprobe (Probe Schwelereistandort Böhlen)

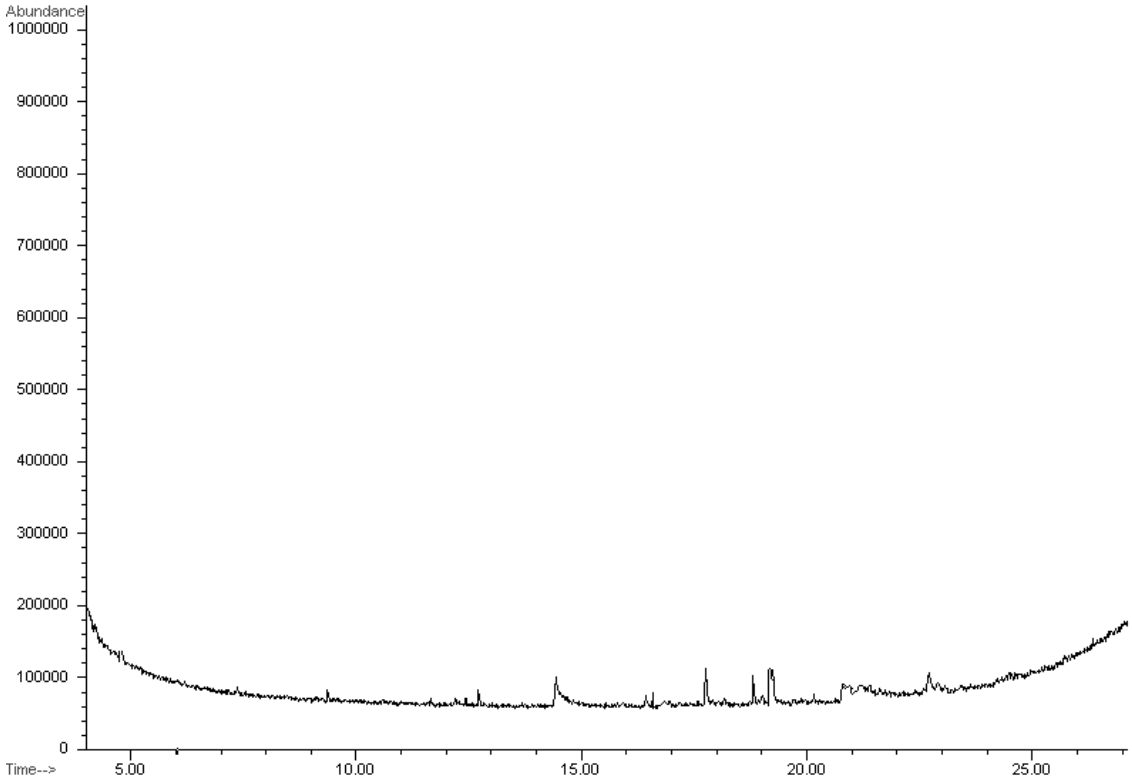

Abbildung 30 Mit Mikroemulsionen behandelte Probe (2 Wasch- und 2-Spülzyklen)

Die wesentlichen Merkmale der Ausgangsprobe des Schwelereialtstandortes Böhlen und der gereinigten Probe sind im folgenden vergleichend gegenübergestellt. Das erzielte Reinigungsergebnis wird damit anschaulich dargestellt.

Probe eines Schwelereialtstandortes

- hochkontaminiertes Material (ca. 200 Verbindungen nachweisbar)
- bisheriges Sanierungskonzept: thermische Verwertung (Verbrennung)
- Charakteristika:
  - unangenehm stechender Geruch
  - schwarze Farbe
  - klebrig, große Agglomerate

Behandelte Probe (2 Wasch- und Spülzyklen)

- gute Extraktionsergebnisse bzgl. ausgewählter Leitsubstanzen
- Verfahrenskonzept: Einsatz einer Mikroemulsion
- Charakteristika:
  - Geruch kaum noch wahrnehmbar
  - helle Farbe
  - feinkörnig, keine Agglomerate

Abbildung 31 Gegenüberstellung der charakteristischen Merkmale der unbehandelten und der behandelten Probe

4.4.3 Extraktion von Schwermetallen

Wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit lag in der Entwicklung eines Mikroemulsionssystems, mit dessen Hilfe sowohl organische Schadstoffe, vor allem aber anorganische Schadstoffe respektive Schwermetalle aus dem belasteten Boden extrahiert werden können. Für die Anwendbarkeit von Mikroemulsionen im Bereich der Organika wurden in der Literatur gute Ergebnisse mitgeteilt, die auch mit real kontaminiertem Boden bestätigt werden konnten.

Wie im Kapitel 4.2 dargestellt, wurden diverse natürliche Komplexbildner hinsichtlich ihres Einflusses auf das Stabilitätsverhalten einer ausgewählten Mikroemulsion und im Hinblick auf ihren möglichen Einsatz zur Entfernung der Schwermetalle getestet. Zum Einsatz gelangten dabei die Komplexbildner Phosphorsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Gluconsäure und Glycin jeweils in unterschiedlichen Konzentrationen. Es wurde festgestellt, daß eine steigende Komplexbildnerkonzentration einen erheblichen Einfluß auf das entsprechende Phasengebiet hat und daß es sogar dazu kommen kann, daß ab einer bestimmten Konzentration über den gesamten Temperaturbereich keine Mikroemulsion mehr vorliegt. Weiterhin wird deutlich, daß Glycin für die Schwermetallextraktion nicht geeignet ist.

Nach der Auswahl des Extraktionssystems und geeigneter Komplexbildner, sowie unter Berücksichtigung der bereits gewonnenen Ergebnisse bzgl. organischer Schadstoffe erfolgten Extraktionsversuche mit dem in Kapitel 3.2.1 vorgestellten schwermetallkontaminiertem Gewässersediment.

Analog der Versuchsdurchführung zur Extraktion der Organika wurden auch in diesen Versuchsreihen verschiedene Parameter variiert und hinsichtlich ihres Einflusses auf das Reinigungsergebnis betrachtet und verglichen.

Für die Extraktionsversuche wurde auch hier die Mikroemulsion III, bestehend aus Rapsmethylester, Wasser und einem Tensidgemisch (Brij30 + Butoxyethanol), eingesetzt.

In ersten Untersuchungen erfolgte die Variation der Komplexbildner und ihrer Konzentrationen in der wäßrigen Phase der Mikroemulsion. In den nachfolgenden Abbildungen sind die erzielten Reinigungsergebnisse in Abhängigkeit vom eingesetzten Komplexbildner und der Zeit dargestellt.

Abbildung 32 stellt die Schwermetallextraktion mit der Mikroemulsion III ohne Zusatz eines Komplexbildners dar. Es ist zu erkennen, daß der Extraktionsgrad sehr gering ist.

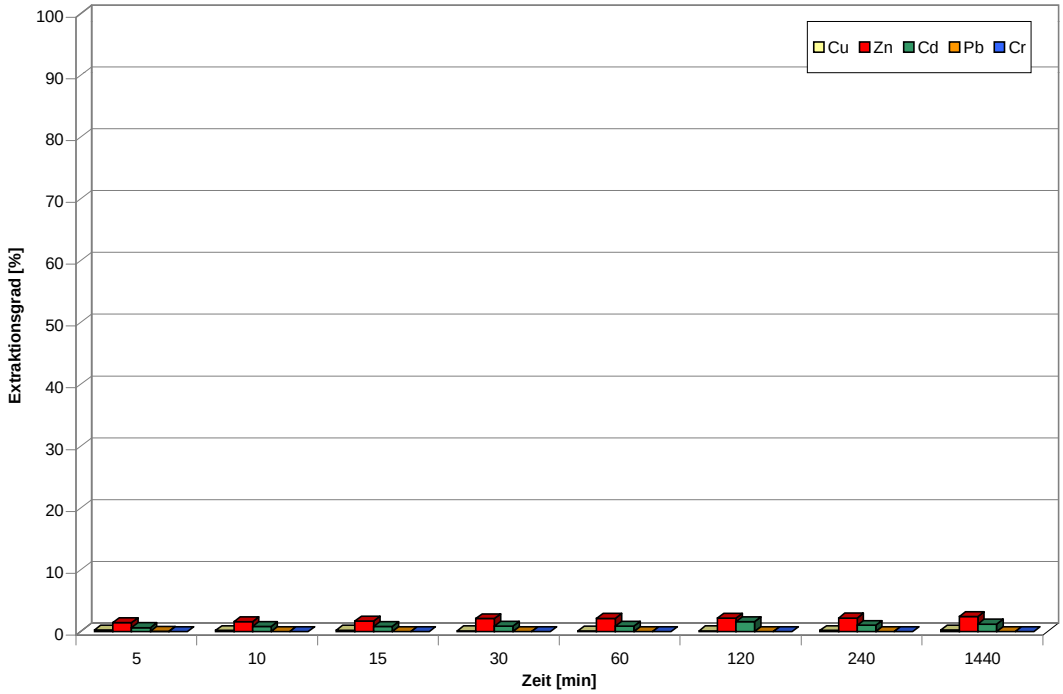

Abbildung 32 Schwermetallextraktion mittels ME III ohne Zusatz von Komplexbildnern

Am Beispiel der Phosphorsäure soll der Einfluß eines Komplexbildners auf die Extraktion der Schwermetalle verdeutlicht werden. Der wäßrigen Phase werden 2.5%, 5% und 10% Phosphorsäure zugesetzt. Die Ergebnisse sind in den Abbildung 33 -Abbildung 35) dargestellt.

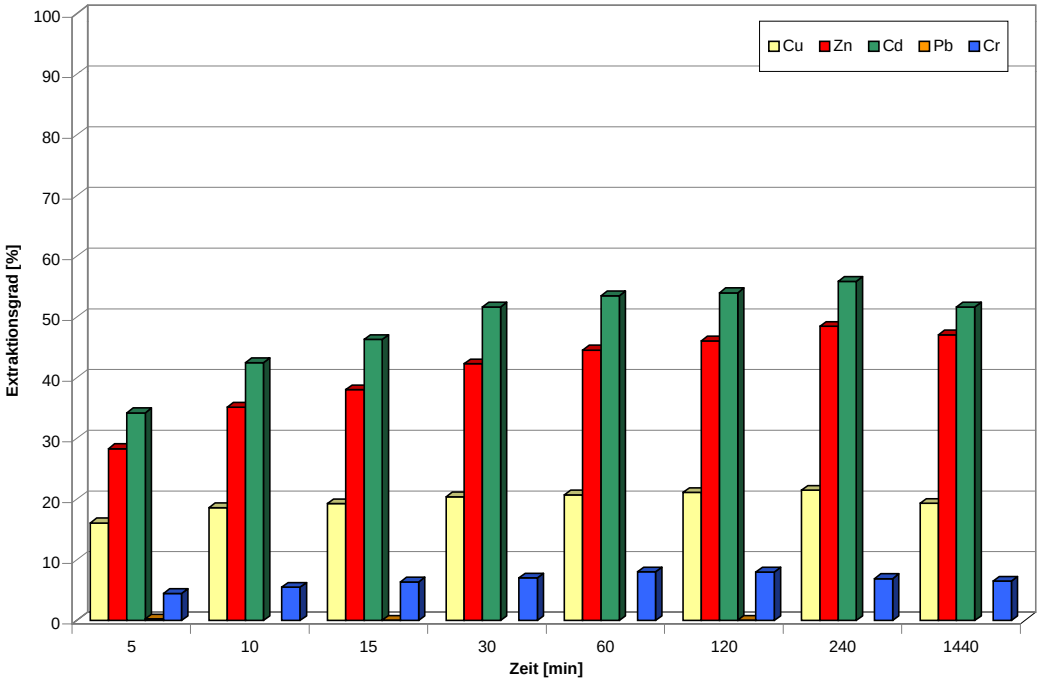

Abbildung 33 Extraktion mit ME III (wäßrige Phase = 2.5%-ige Phosphorsäure)

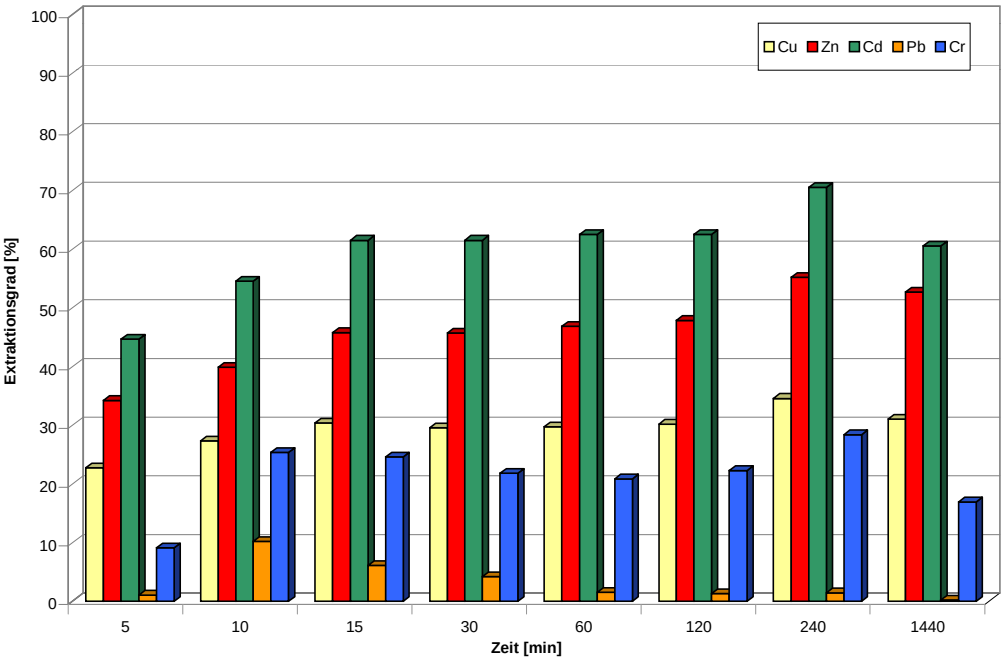

Abbildung 34 Extraktion mit ME III (wäßrige Phase = 5%-ige Phosphorsäure)

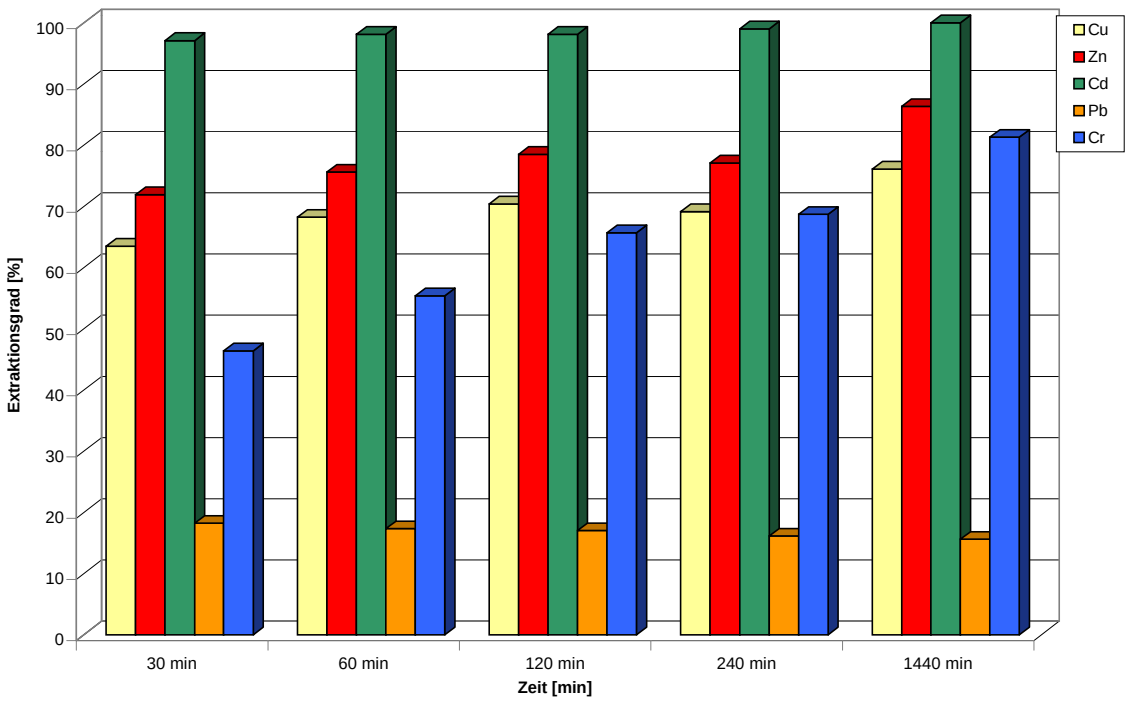

Abbildung 35 Extraktion mit ME III (wäßrige Phase = 10%-ige Phosphorsäure)

In Abbildung 36 sind die ermittelten Extraktionsgrade bei Variation der einzelnen Komplexbildner dargestellt, wobei jeweils die höchst mögliche Konzentration gewählt wurde, die eingesetzt werden kann, ohne daß es zu einer Beeinflussung des Stabilitätsverhaltens der Mikroemulsion kommt. Die Extraktionsdauer betrug 30min, da sich diese Zeit in den ersten Untersuchungen als ausreichend erwiesen hatte.

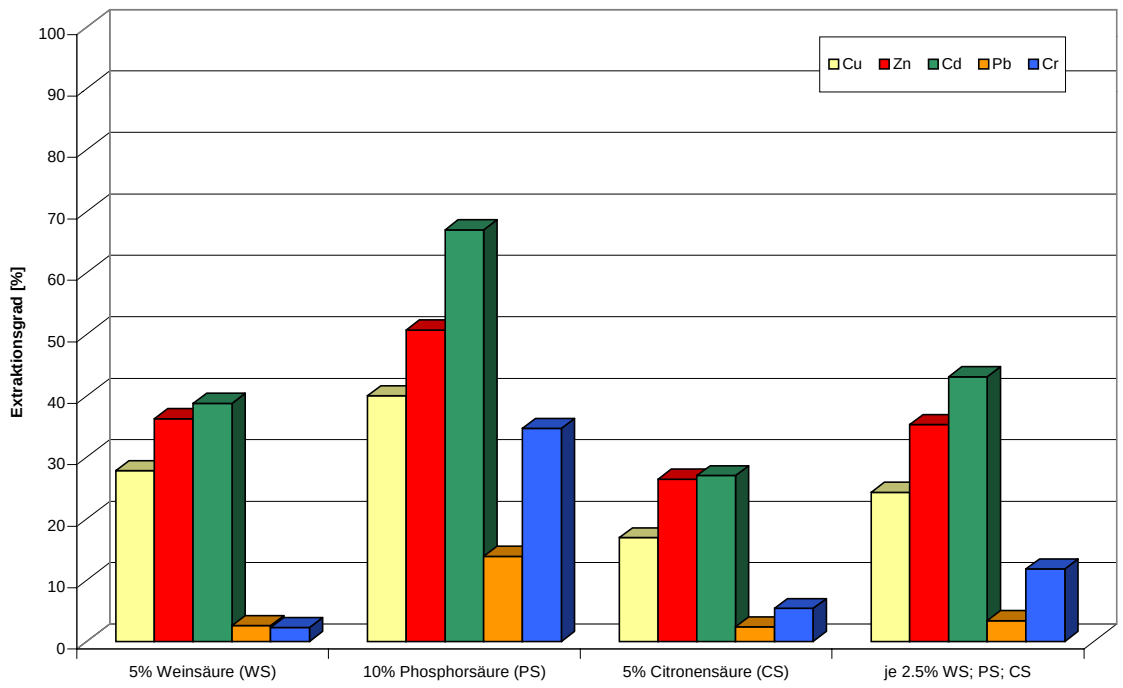

Abbildung 36 Gegenüberstellung des erreichten Extraktionsgrades bei Zugabe verschiedener Komplexbildner zur wäßrigen Phase der Mikroemulsion (Extraktionsdauer = 30 min; Verhältnis Mikroemulsion / Feststoff = 10/1)

Die Auswertung der in den Abbildung 32 -Abbildung 36 dargestellten Ergebnisse verdeutlicht folgende Fakten:

- Bei der Extraktion unter Verwendung der Mikroemulsion III ohne Zusatz eines Komplexbildners werden keine Schwermetalle extrahiert.
- Der Zusatz von Phosphorsäure als Komplexbildner zur wäßrigen Phase erweist sich im Vergleich zu den anderen untersuchten Komplexbildnern für die Entfernung der Schwermetalle am geeignetsten.
- Der Extraktionsgrad steigt mit wachsender Konzentration der Phosphorsäure in der wäßrigen Phase.
- Phosphorsäure extrahiert die Schwermetalle in folgender Rangfolge: Cd, Zn, Cu, Cr, Pb.
- Nach 30min ist keine weitere nennenswerte Erhöhung des Extraktionsgrades zu verzeichnen. Für die weiteren Versuche ist somit eine Extraktionsdauer von 30min ausreichend.

- Die besten Extraktionsergebnisse werden bei Verwendung einer Mikroemulsion erzielt, in der eine 10%-ige Phosphorsäure als wäßrige Phase fungiert.

Ein weiterer zu variierender Parameter ist das Verhältnis Mikroemulsion zu Feststoff. Es wurden die Verhältnisse Mikroemulsion / Feststoff = 10/1; 8/1; 6/1; 4/1 und 2/1 untersucht. Es kann festgestellt werden, daß das beste Reinigungsergebnis mit einem großen Verhältnis von Mikroemulsion zu Feststoff erzielt wird, was am Beispiel bei Zugabe von Phosphorsäure in Abbildung 37 dargestellt wird.

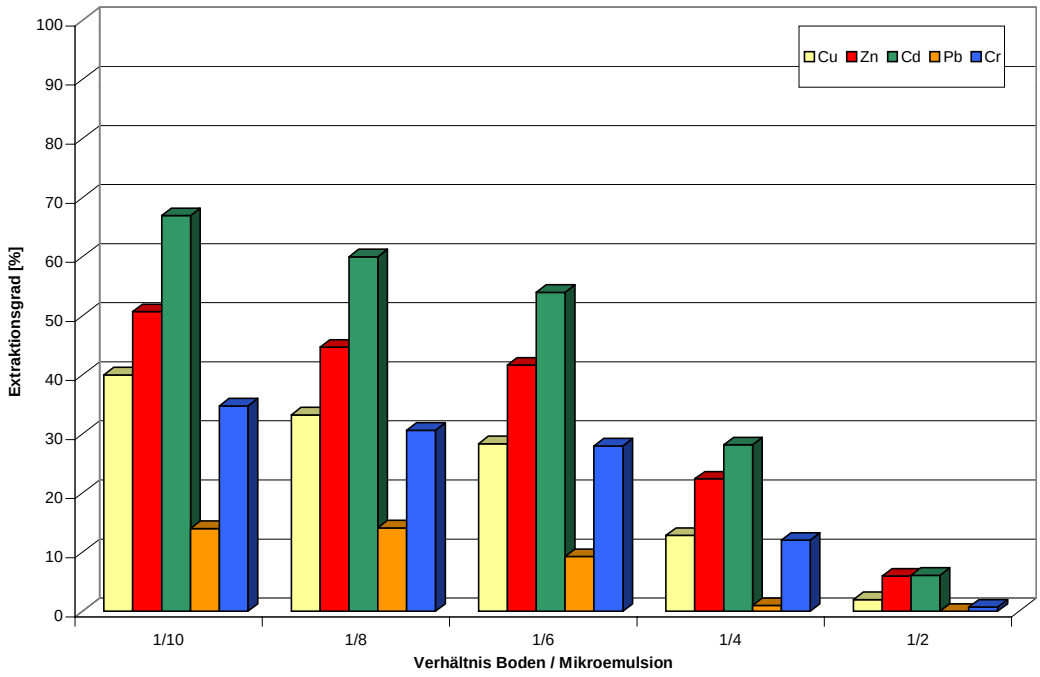

Abbildung 37 Variation des Boden / Mikroemulsion - Verhältnis (Extraktionsdauer: 30min; 10%-ige Phosphorsäure als wäßrige Phase der ME)

Als weiterer Parameter auf das Reinigungsergebnis wurde der Wassergehalt der Bodenprobe untersucht. Brinkmann et al. [101] weisen u.a. auf die unterschiedlich erzielten Extraktausbeuten für einzelne Organika (insbesondere für PAK) in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Bodenproben hin. Danach sind die erzielten Ausbeuten für naturfeuchte Bodenproben wesentlich höher als bei trockenen Proben.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst zwei Versuchsreihen im Hinblick auf den Einfluß des Wassergehaltes auf das Reinigungsergebnis durchgeführt.

Dabei gelangten für die Untersuchungen zum einen trockene Proben und zum anderen feuchte Bodenproben zum Einsatz. Nach der Probenvorbereitung wurde jeweils ein definierter Wassergehalt eingestellt. Im Anschluß daran wurden die Proben unter Verwendung der entsprechenden Mikroemulsion extrahiert und die Extrakte analysiert.

Sowohl im Bereich der Schwermetallextraktion als auch bei der Extraktion organischer Schadstoffe mit Mikroemulsionen sind bei feuchten Proben deutlich höhere Ausbeuten zu verzeichnen. Je geringer das Verhältnis Feststoff / Mikroemulsion, desto deutlicher wird der Einfluß des Wassergehaltes der extrahierten Bodenproben, siehe Abbildung 38.

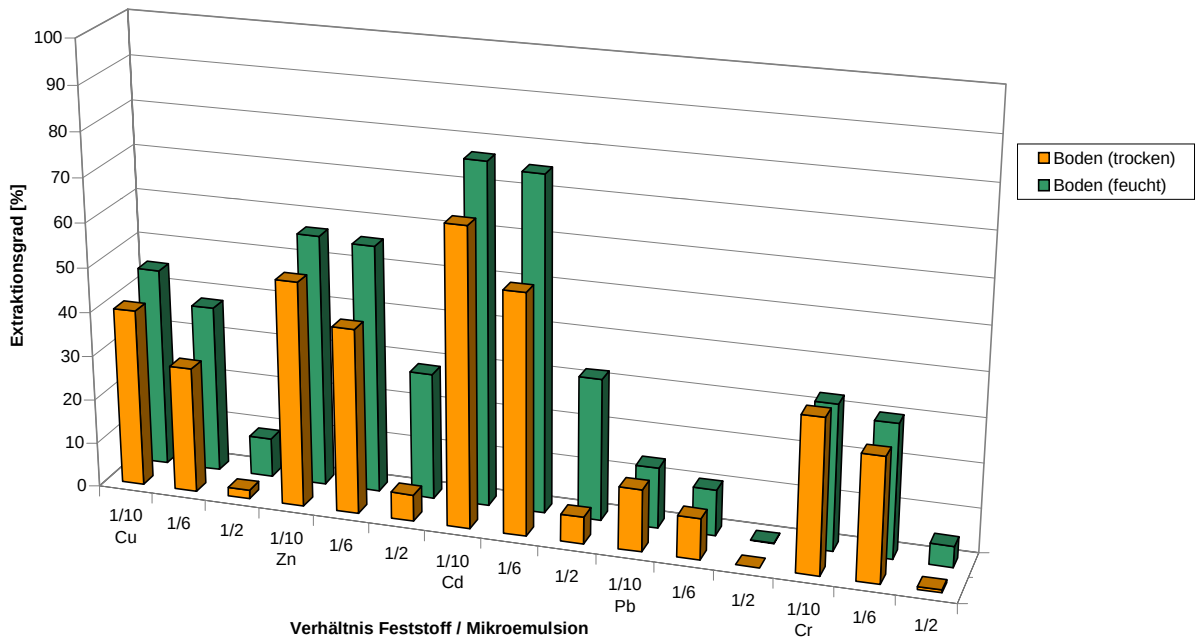

Abbildung 38 Extraktionsausbeute in Abhängigkeit des Wassergehaltes der Bodenproben (Extraktionsdauer: 30min; 10%-ige Phosphorsäure als wäßrige Phase der ME)

Die betrachteten Schwermetalle werden in folgender Reihenfolge extrahiert:

Cd > Zn > Cu > Cr >Pb.

Für eine Bewertung der Umweltrelevanz der betrachtenden Elemente sind die Gesamtgehalte, die lediglich die Summe der Belastungen repräsentieren, nicht ausreichend. Für die real zu erwartenden Gefahrenpotentiale ist es daher erfor-

derlich, die Form der Schwermetallbindung zu ermitteln. Die Abschätzung der Bindungsanteile von Schwermetallen ist insbesondere durch chemische Auslaugungsverfahren möglich, so daß im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Verfahren der sequentiellen Extraktion eingesetzt wurde, um hinsichtlich der Mobilität der einzelnen Schwermetalle Aussagen treffen zu können.

In Abbildung 39 wird die prozentuale Verteilung der Schwermetallbindungsformen der Ausgangsprobe dargestellt. In der Ausgangsprobe liegt Kupfer überwiegend in organisch gebundener Form, an schlecht kristalline Oxide gebunden bzw. im königswasserlöslichen Anteil der Residualfraktion vor. Zink und Cadmium können in allen Bindungsfraktionen nachgewiesen werden, wohingegen Chrom fast ausschließlich an schlecht kristallinen und kristallinen Oxiden gebunden vorliegt. Blei hingegen wird überwiegend organisch bzw. an schlecht kristalline Oxide und in geringerem Maße an kristalline Oxide bzw. im königswasserlöslichen Anteil der Residualfraktion gebunden.

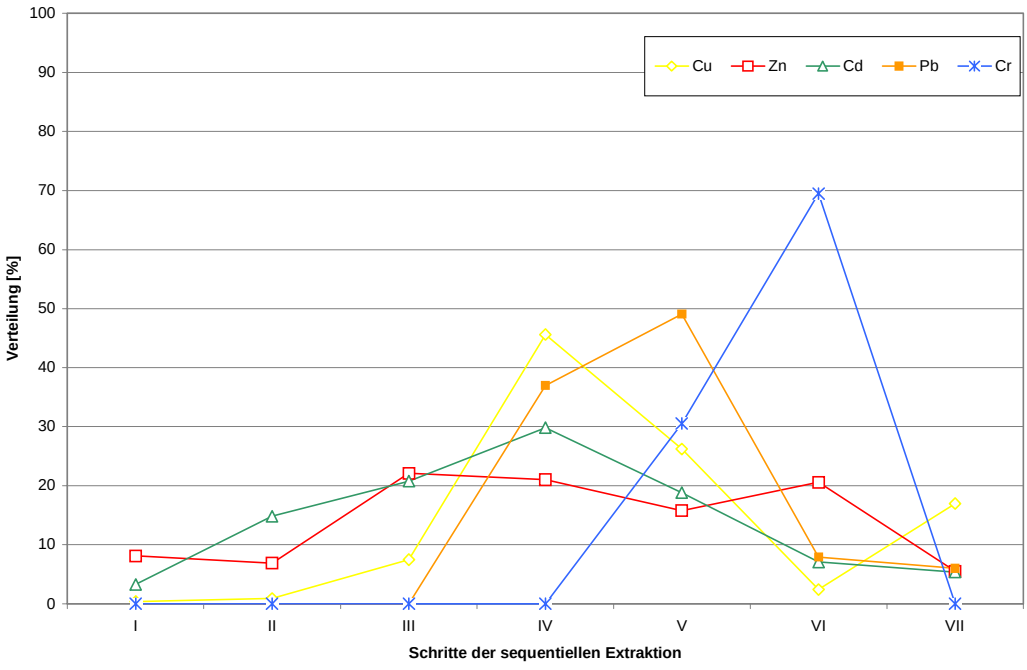

Abbildung 39 Sequentielle Extraktion der Ausgangsprobe „Gewässersediment“

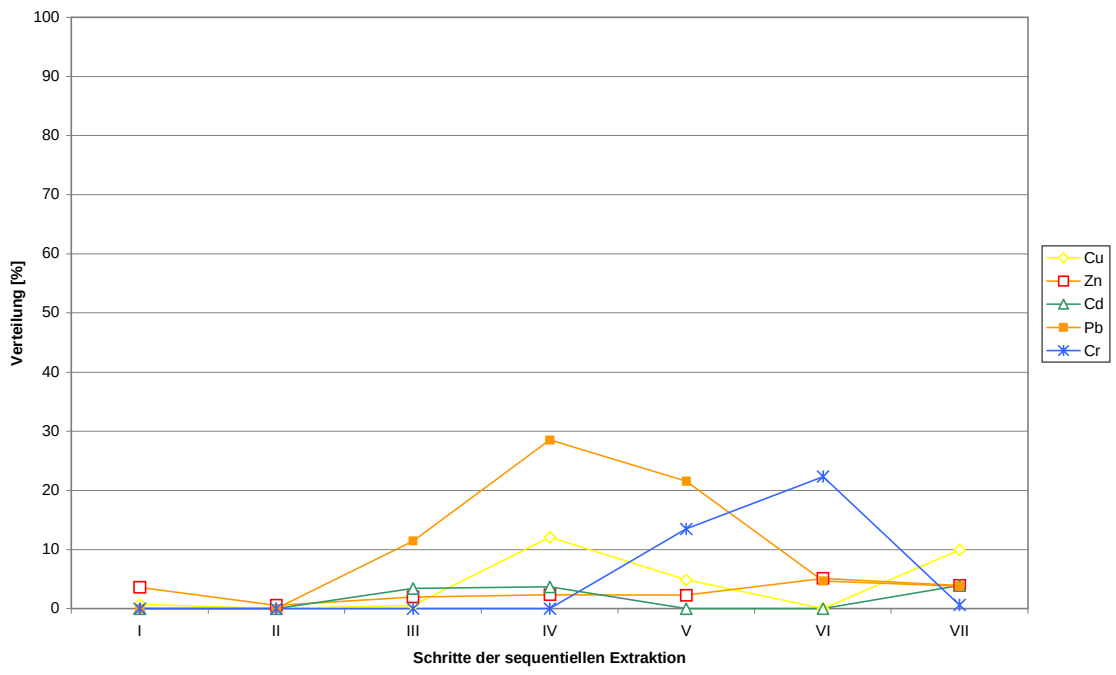

Abbildung 40 Schwermetallbindungsform im gereinigten Gewässersediment

4.5 Spaltung der Mikroemulsion

Nach der Extraktion des Bodens mit der Mikroemulsion bei einer Extraktionstemperatur von 20°C wird die schadstoffbelastete Mikroemulsion durch Sedimentieren und Zentrifugieren vom gereinigten Boden abgetrennt. Der gereinigte Boden wurde im Anschluß mit Wasser gespült. Der Nachweis der nach den Waschzyklen noch anhaftenden Tensidanteile erfolgte mittels FT-IR-Spektroskopie (vgl. Kapitel 4.7).

Durch Temperaturänderung wird die separierte Mikroemulsion in die einzelnen Phasen aufgetrennt. Für das vorliegende Verfahren zur Sanierung schwermetallkontaminierter Böden ist für die eingesetzten Mikroemulsionen unter Verwendung nichtionischer Tenside das Spaltungsgebiet oberhalb des Einphasengebietes interessant.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Mikroemulsion sowie die Ermittlung des Tensidgehaltes in der wäßrigen Phase erfolgt in Abhängigkeit der Temperatur. Die Auftrennung der Phasen wird mit steigenden Temperaturen immer effektiver, d.h. die Ölphase wird immer tensidreicher und die wäßrige Phase immer tensidärmer. Um aus der tensidreichen Ölphase erneut eine Mikroemulsion zu bilden, muß die Zusammensetzung der Phasen bekannt sein,

d.h. es muß der Anteil an Tensid, der mit der wäßrigen Phase ausgespült wird in Abhängigkeit von der Temperatur sowie von der Entmischungszeit bestimmt werden.

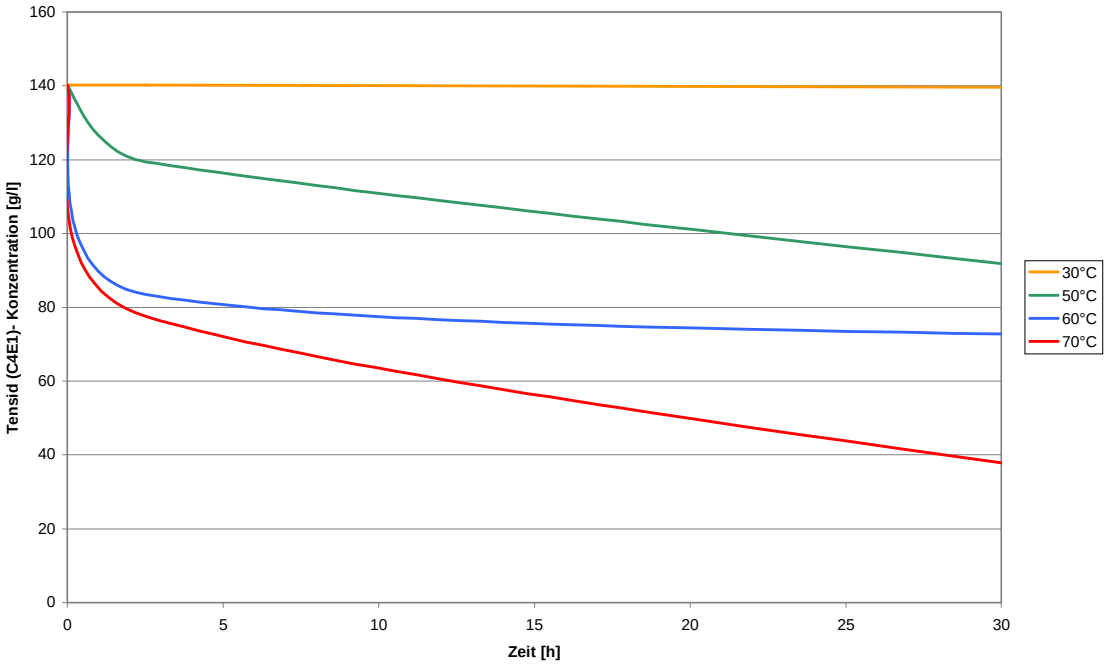

Abbildung 41 Tensid (C_4E_1) - Anteil in der abgetrennten wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur und der Entmischungszeit (Ausgangskonzentration = 140g C_4E_1 / l ME)

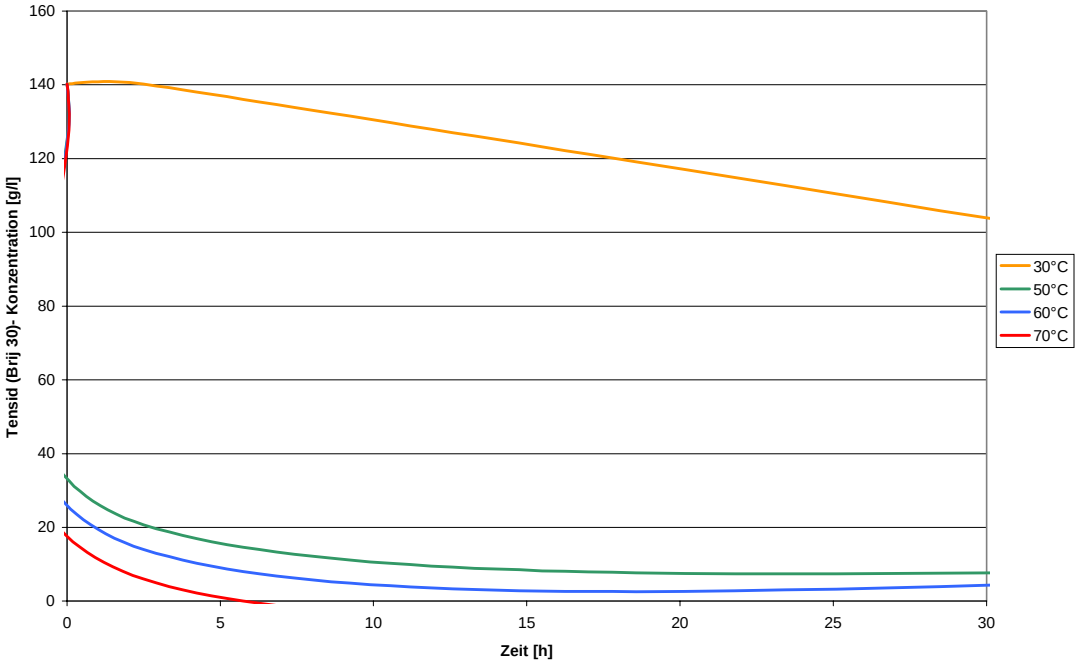

Abbildung 42 Tensid (Brij 30) - Anteil in der abgetrennten wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur und der Entmischungszeit (Ausgangskonzentration = 140g Brij 30/ l ME)

Des weiteren wurde im Hinblick auf die Schadstoffabtrennung die Spaltung der Mikroemulsion bei unterschiedlichen Temperaturen betrachtet. Die Menge der sich abscheidenden wäßrigen Phase, die die Schwermetalle enthält, nimmt zu, wohingegen sich die Tenside in der sich abtrennenden Ölphase immer weiter anreichern. Die Auftrennung wird mit steigender Temperatur immer vollständiger.

Nach einer ausreichenden Entmischungszeit, nach der keine nennenswerten Änderungen im Hinblick auf die sich abtrennende wäßrige Phase zu verzeichnen sind, wurde das Verhältnis der koexistierenden Phasen bestimmt.

Bei der Temperaturerhöhung spaltet sich zunächst eine milchige wäßrige Phase aus der Emulsion ab. Infolge der Tropfenkoaleszenz wandelt sich die aufgerahmte Emulsion in eine klare Phase um. Die „Aufrahm"- Geschwindigkeit wird im wesentlichen durch den Dichteunterschied zwischen der Ölphase und der wäßrigen Phase sowie der Viskosität der Mikroemulsion bestimmt. Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität, wodurch sich die Entmischungszeiten erheblich verkürzen, was dazu führt, daß der Austausch zwischen den Phasen und damit eine vollständigere Entmischung schneller erfolgt.

Die für die temperaturinduzierte Spaltung benötigte Zeit ist ein wesentlicher Parameter für das Abtrennen der anorganischen Schadstoffe mit der wäßrigen Phase.

In der Tabelle 17 sind die benötigten Zeiten für eine vollständige Entmischung (t_{sp}) - d.h. beide Phasen liegen klar vor und es erfolgt keine Volumenänderung mehr - bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

Tabelle 17 Erforderliche Zeiten für eine temperaturinduzierte Spaltung für das System RME/ 10%-ige H_3PO_4/ C_4E_1+Brij 30

Temperatur [°C]	t_{sp} [h]
20	keine Entmischung, es liegt eine stabile Mikroemulsion vor
30	mehrere Tage
50	120
60	72
70	30

In der Abbildung 43 wird die Kinetik und der Volumenanteil der sich abspaltenden wäßrigen Phase bei der temperaturinduzierten Spaltung dargestellt.

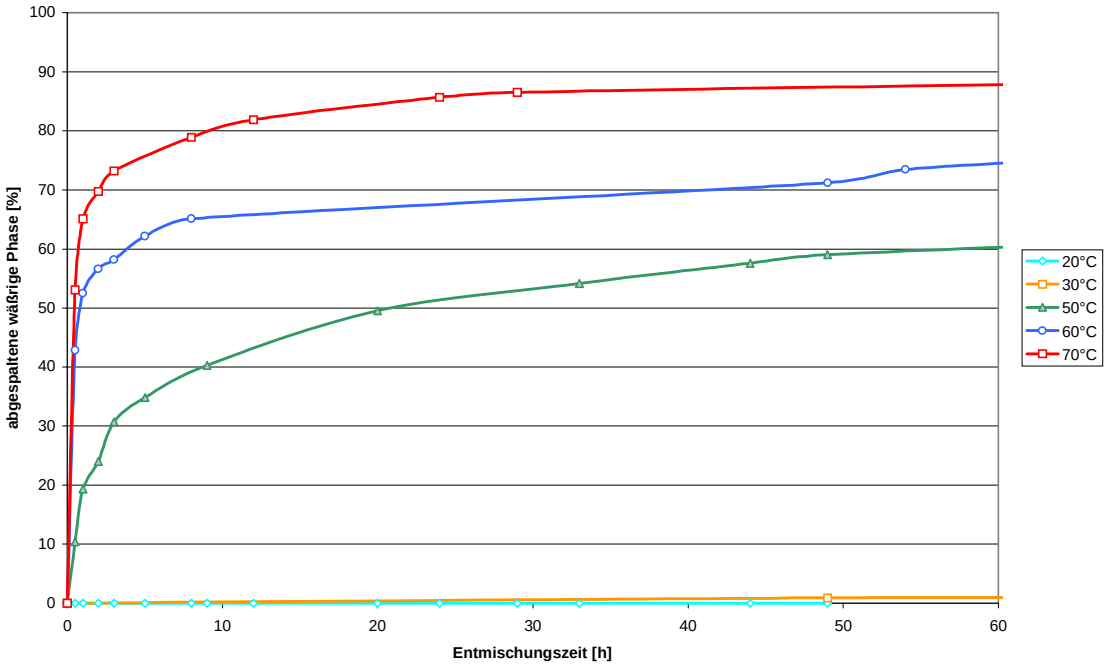

Abbildung 43 Abspaltung der wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Abbildung 43 läßt weiterhin deutlich erkennen, daß bei hohen Temperaturen die Abspaltung der wäßrigen Phase deutlich schneller und vollständiger erfolgt.

Betrachtet man die erzielten Ergebnisse unter dem Aspekt einer weitestgehenden Kreislaufführung der einzelnen Komponenten so wird deutlich, daß der Mikroemulsion III, mit einer Ausgangszusammensetzung von 35% RME, 35% wäßrige Phase und 30% Tensidgemisch, nach der temperaturinduzierten Spaltung mit einer Entmischungszeit von 5 Stunden für einen erneuten Einsatz die mit der wäßrigen Phase abgetrennten Bestandteile wie folgt wieder zugeführt müssen: 8.75% wäßrige Phase, 0.15% Brij 30 und 15% C_4E_1 (jeweils bezogen auf die Ausgangskonzentration).

4.6 Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit eingesetzter Mikroemulsionen

Die für die Sanierung eingesetzten Komponenten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit untersucht, wobei nachfolgende Ergebnisse erzielt wurden.

Rapsmethylester, der als Ölphase der Mikroemulsion fungiert, wird während des gesamten Versuchszeitraumes (18 Tage) von den Bakterien verwertet.

Der Abbau verschiedener Konzentrationen der eingesetzten Tenside zeigt, daß eine 1%-ige Tensidlösung vor einer 2%-igen Tensidlösung verwertet wird. Bei höheren Konzentrationen erfolgt keine Umsetzung mehr. Hier kommt es unter Umständen zur Bildung toxischer Substanzen, die einen weiteren Abbau verhindern.

Nach der Behandlung der kontaminierten Böden mit der Mikroemulsion muß durch entsprechendes Spülen mit Wasser sichergestellt werden, daß der an den Bodenbestandteilen verbleibende Tensidanteil eine Konzentration <2% aufweist, um einen vollständigen biologischen Abbau gewährleisten zu können.

Der Nachweis der eingesetzten Tenside Brij 30 und Butoxyethanol erfolgte mittels GC-MS. In Abbildung 44 ist verdeutlicht, daß nach dreimaligem Spülen des behandelten Bodens mit Wasser der Schwellwert von 2% deutlich unterschritten wird.

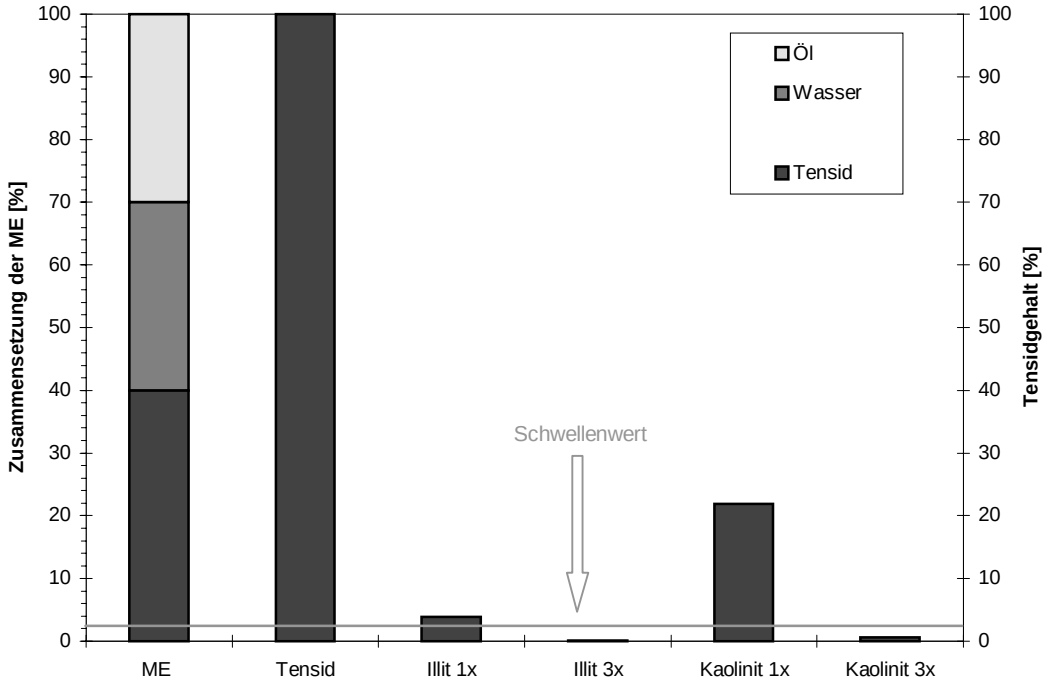

Abbildung 44 Ermittlung des Tensidgehaltes

Für die Komponente Phenanthren (PAK, 3 kondensierte Benzolringe) ist der vollständige bakterielle Abbau in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Nach der primären Oxidation erfolgt eine Umsetzung zur Hydroxynaphtoesäure, die anschließend durch *Pseudomonas* über Catechol oder durch *Aeromonas*

über Protokatechinsäure abgebaut werden. Beide Bakteriengattungen gehören der allgemeinen Bodenflora an. In diesem Zusammenhang werden die erzielten Ergebnisse der Extraktion des Phenanthrens unter Verwendung von Mikroemulsionen den Ergebnissen eines biologischen Abbaus vergleichend gegenübergestellt, siehe Abbildung 45.

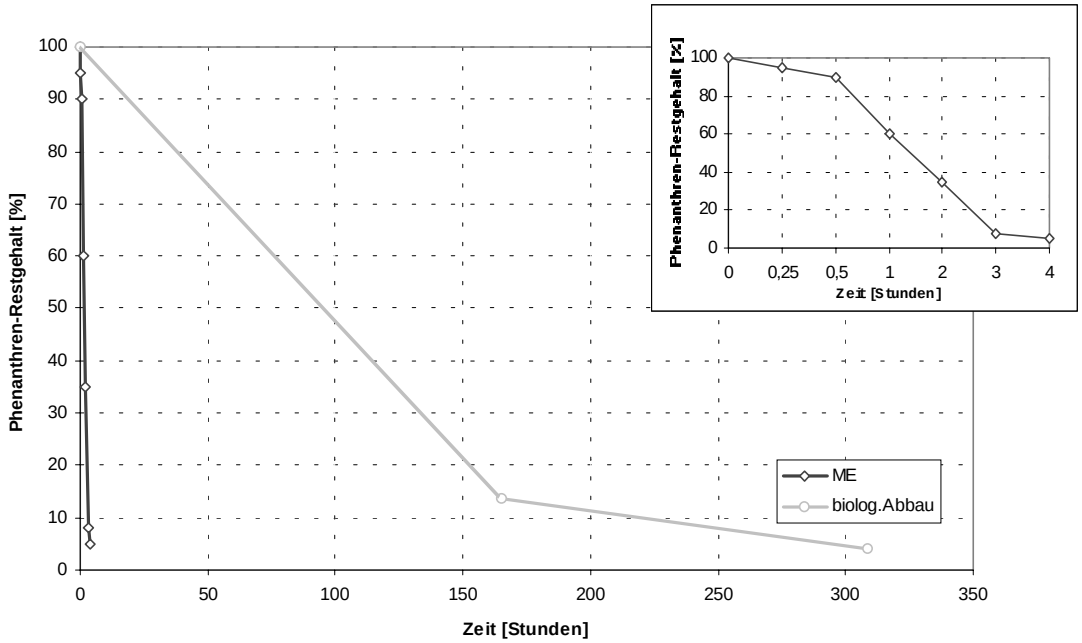

Abbildung 45 Extraktion mittels Mikroemulsionen und biologischer Abbau des Phenanthrens in Abhängigkeit von der Zeit

Beim Einsatz der Mikroemulsion kann bereits nach 4 Stunden ein Extraktionsgrad bezüglich des Phenanthrens von 95% erzielt werden. Biologische Abbauversuche erfordern wesentlich mehr Zeit, um eine so hohe Effizienz zu erzielen. Aus diesem Ergebnis ist ein wesentlicher Vorteil des Einsatzes von Mikroemulsionen bei der Sanierung kontaminierter Böden ersichtlich. Bei einem praktischen Einsatz von Mikroemulsionen zur Sanierung (ex- situ Verfahren) würde dies bedeuten, daß der gereinigte Boden wesentlich schneller wieder verfüllt werden kann, als es bei einem Einsatz entsprechender Mikroorganismen möglich ist. Dadurch ist ein wesentlich höherer Umsatz des zu reinigenden Materials möglich.

Auch eine Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse bezüglich der Extraktion von Schwermetallen aus kontaminierten Böden, zeigt deutlich, daß unter Verwendung von Mikroemulsionen im Vergleich zum Bioleaching [102] die Schwer-

metalle effektiver und in wesentlich kürzerer Zeit aus dem Boden entfernt werden können. Beim Bioleaching werden nach 42 Tagen Perkolationslaugung in Laborsäulen 60-65% der Schwermetalle herausgelöst, wobei die Laugungstemperatur einen sehr großen Einfluß auf die Kinetik des Bioleachings hat. Beim Einsatz von Mikroemulisonen werden in Abhängigkeit vom eingesetzten Komplexbildner bereits nach 30 min bis zu 70% der Schwermetalle aus dem Boden extrahiert.

4.7 Wechselwirkungen zwischen Bodenmatrix und Mikroemulsion

Die Bestandteile der Mikroemulsion, insbesondere die Tensidkomponenten, können mit den Molekülen an der Feststoffoberfläche in Wechselwirkung treten und an dessen Oberfläche angelagert werden.

Mittels FT-IR-Messungen wurde der Nachweis geführt, ob an der fest/flüssig-Grenzfläche chemische Reaktionen stattfinden. Die Auswertung der IR-Spektren ermöglicht qualitative und halbquantitative Aussagen hinsichtlich einer erfolgten Physisorption bzw. Chemisorption.

Es wurde festgestellt, daß keine chemischen Reaktionen stattfinden und es sich lediglich um eine Physisorption der Tenside an den einzelnen Festphasen handelt. Weiterhin wurde der Nachweis erbracht, daß nach dem Spülen der behandelten Proben mit Wasser, der an den Bodenbestandteilen verbleibende Tensidanteil vernachlässigbar klein ist und somit die in Kapitel 4.6 dargestellten Ergebnisse bestätigt wurden.

Am Beispiel des Tonminerals Illit wird dieser Sachverhalt exemplarisch in der folgenden Abbildung dargestellt. Für die untersuchten Feststoffe „Bentonit“, „Gewässersediment“ und „Probe des Schwelereialtstandortes“ wurden analoge Ergebnisse erzielt (vgl. auch Abbildungen C1-C10, Anhang).

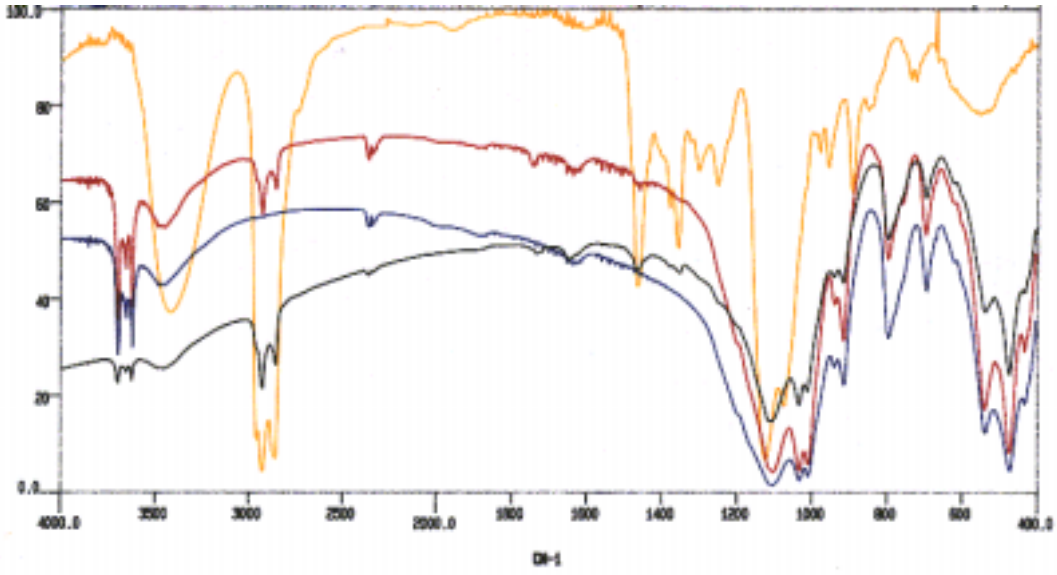

Abbildung 46 FT-IR Spektrum des Tonminerals Illit
(blau: Illit; gelb: Tensidgemisch C_4E_1+Brij30; schwarz: Illit + Tensidgemisch; rot: Illit 3x mit Wasser gespült)

Leicht polare und unpolare Substanzen werden aus der wäßrigen Phase infolge hydrophober Wechselwirkungen an die hydrophoben Bereiche des Adsorbens angelagert. Die aliphatischen Seitenketten der Humin- und Fulvosäuren dienen den hydrophoben Molekülen dabei als Adsorbens. Die hydrophobe Sorption ist pH- unabhängig und steigt mit abnehmender Wasserlöslichkeit, dem Molekulargewicht, der Molekülgröße und dem Alkylierungsgrad der organischen Substanz an.

Hauptsächlich erfolgen die Adsorptionsprozesse im Boden an den Tonmineralien, Oxiden und Hydroxiden des Eisens, Aluminiums und Siliciums sowie der organischen Substanz.

Das Verhalten der Tonminerale wird insbesondere durch ihr Quellvermögen, die spezifische Oberfläche, die Art der Zwischenschichten und die Austauscherkapazität bestimmt. Daraus resultiert, daß starke Wechselwirkungen mit ionischen und stark polaren Stoffen zu erwarten sind.

Huminstoffe, die im wesentlichen die organische Substanz der Bodenbestandteile darstellen, bestehen aus hochmolekularen organischen Verbindungen, die u.a. an Tonmineralen und Oxiden sorbiert vorliegen. Huminstoffe weisen keine einheitliche chemische Struktur auf.

Die Geschwindigkeit der Sorption am Boden wird durch folgende Prozesse bestimmt:

- Transport der Substanzen aus der Bodenlösung zu den sorbierenden Bodenflächen;
- eigentlicher Sorptionsprozess.

Man unterscheidet bei den Transportprozessen zwischen der Wanderung zu den äußeren Sorptionsplätzen (Makrotransport) und der Diffusion in Mikroporen und Feinkapillaren (Mikrotransport).

Das Sorptionsgleichgewicht hydrophober Verbindungen stellt sich relativ schnell ein. Die Reversibilität einer Sorption ist abhängig von der Stärke der Bindung zum Sorbenten.

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung der Wechselwirkung an der Phasengrenzfläche fest / flüssig / gasförmig stellt das Benetzungsverhalten, beschrieben durch die Benetzungsspannung bzw. den Benetzungsgrad, dar. Der Benetzungsgrad ist das Produkt aus Oberflächenspannung und Randwinkel. Die Benetzbarkeit der zu untersuchenden Feststoffe ist abhängig von der Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Oberfläche bzw. der eingesetzten Benetzungsflüssigkeit.

Unter Verwendung der direkten Kapillardruckmethode wurde die Benetzbarkeit der bodentypischen Festphasen (Tonminerale) und der realen Bodenproben in Gegenwart einer Mikroemulsion ermittelt.
Für die Berechnung des Randwinkels Θ entsprechend Gleichung 8 wurden weitere charakteristische Größen – dynamische Viskosität und Dichte - bestimmt und folgende Ergebnisse erzielt:

dynamische Viskosität	= 0.01258 Pas
Dichte	= 0.935 g/cm³.

Der Anstieg der Benetzungsflüssigkeit stellt eine Kenngröße für die Benetzbarkeit der untersuchten Feststoffe dar, wobei die Steiggeschwindigkeit proportional $\sigma_{lg} \cdot \cos\Theta$ ist, d.h. je größer der Anstieg m desto größer ist die Benetzbarkeit

bzw. Hydrophilie. Bei unbekanntem Benetzungsverhalten der einzelnen Flüssigkeiten in Bezug auf verschiedene Feststoffe, kann der Randwinkel wie folgt berechnet werden:

$$m = \frac{h_p^{\,2}}{t} = \frac{r_{eff} \cdot \gamma_{\lg} \cdot \cos\Theta}{2\eta} \tag{8}$$

Daraus folgt:

$$\cos\Theta = \frac{\left(\frac{h_p^{\,2}}{t}\right) \cdot 2\eta}{r_{eff} \cdot \gamma_{\lg}} \tag{9}$$

mit: $\left(\frac{h_p^{\,2}}{t}\right)$ ... Steighöhe der Flüssigkeit in cm^2 in Abhängigkeit von der Zeit

r_{eff} ... effektiver Kapillarradius

$\gamma_{\lg}$ ... Oberflächenspannung

η ... kinematische Viskosität.

Für die untersuchten Feststoffe und Flüssigkeiten wurden die in Tabelle 19 dargestellten Werte ermittelt:

Tabelle 18 Bestimmung des Benetzungsverhaltens

Feststoff	Flüssigkeit	tan Θ	Θ
Gewässersediment	Wasser	0,89	41,6
Gewässersediment	Tensidgemisch	0,98	44,42
Gewässersediment	Mikroemulsion III	3,57	74,35
Probe Schwelereialtstandort	Wasser	0,00	0
Probe Schwelereialtstandort	Tensidgemisch	0,20	11,6
Probe Schwelereialtstandort	Mikroemulsion III	0,31	17,3

Die in Tabelle 18 Werte zeigen, daß beim Einsatz der Mikroemulsion die Feststoffe ein deutlich besseres Benetzungsverhalten aufweisen und somit bessere Ergebnisse bezüglich der Extraktion erzielt werden können. Vergleicht man die beiden untersuchten realen Bodenproben, so wird deutlich, daß die Probe des Schwelereialtstandortes einen stark hydrophoben Charakter gegenüber den eingesetzten Flüssigkeiten aufweist.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Ökosystem BODEN wird infolge des Fremdstoffeintrages sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs zu einer bedeutenden Senke für Schadstoffe. Die heutigen Probleme resultieren im wesentlichen aus dem sorglosen Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen, alten Abfallablagerungen, unsachgemäß angelegten Deponien und aus verunreinigten industriellen Altstandorten. Diese Altlasten haben im Verlauf der Jahre einen häufigen Nutzungswechsel erfahren, so daß eine Trennung in nur „schwermetallkontaminierte“ und nur „organisch belastete“ Böden häufig nicht möglich ist. Infolgedessen sind derartige Altlasten in wechselnden Kombinationen sowohl durch hohe Kontaminationen an Schwermetallen als auch an Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen charakterisiert. Die Notwendigkeit einer Sanierung wird durch die Aspekte Umweltgefährdung und Wiedernutzung der Areale gefordert.

Für die Sanierung organisch belasteter Böden wurden bereits zahlreiche Verfahren entwickelt, wohingegen die Sanierung der schwermetallkontaminierten Böden noch in den Anfängen steckt. Schwierigkeiten bei der Sanierung bereiten u.a. auch insbesondere ausgebaggerte Gewässersedimente und die bei Bodenwaschverfahren anfallenden, hochkontaminierten Feinkornfraktionen, die derzeit entsorgt werden müssen.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahrenskonzept wendet sich der Entwicklung einer abfallarmen Sanierungsmethode zur simultanen Behandlung schwermetallkontaminierter und organisch belasteter Böden zu, wobei die Schwermetalle, unter Verwendung von Mikroemulsionen mit einer definierten Zusammensetzung aus biologisch abbaubaren Komponenten, nahezu vollständig aus dem Boden entfernt werden. Bei diesem Verfahren werden sowohl anorganische Schadstoffe respektive Schwermetalle als auch organische Schadstoffe vom Boden abgetrennt und in den entsprechenden Phasen der Mikroemulsion solubilisiert.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit werden ausgewählte Schadstoffe und deren Verhalten im Boden beschrieben und derzeit eingesetzte Sanierungsmethoden

einschließlich ihrer Vor- und Nachteile dargestellt. Des weiteren werden die Grundlagen und Anwendungsgebiete der Mikroemulsionen aufgezeigt.

Der Einsatz von Mikroemulsionen zur Sanierung kontaminierter Böden hat sowohl für die Entfernung polarer als auch unpolarer Schadstoffe aus Böden wesentliche Vorteile.

Die entwickelten Mikroemulsionen weisen ein hohes Solubilisierungsvermögen, eine schnelle Extraktionskinetik und sehr gute Benetzungseigenschaften auf. Durch Temperaturvariationen können die Mikroemulsionen in ihre entsprechenden Phasen aufgespaltet werden, so daß eine anschließende Aufbereitung und Wiederverwendung der einzelnen Phasen ermöglicht wird. Bei Temperaturabsenkung erhält man eine tensidreiche wäßrige Phase und eine mit organischen Schadstoffen belastete Ölphase und bei Temperaturerhöhung spaltet sich die Mikroemulsion in eine schwermetallreiche wäßrige Phase und eine tensidreiche Ölphase.

Aufgrund der großen spezifischen Phasengrenzfläche wird die Kinetik des Stoffüberganges erheblich begünstigt. Ein Vergleich des Extraktionsvermögens reiner Tensidlösungen mit dem Extraktionsvermögen von Mikroemulsionen zeigt, daß in beiden Fällen die Kinetik eine wesentliche Rolle spielt. Die erreichten Konzentrationen unterscheiden sich zwar nicht signifikant im Gleichgewicht, aber die Mikroemulsion extrahiert in wesentlich kürzerer Zeit doppelt so viel Schadstoff wie die Tensidlösungen.

Da grundsätzlich dafür Sorge zu tragen ist, daß keine unerwünschten Reaktionen und dauerhafte Belastungen durch die am Boden adsorbierten Tenside und Öle langfristig eintreten können, müssen für die Herstellung der zum Einsatz kommenden Mikroemulsionen Komponenten ausgewählt und eingesetzt werden, die über eine gute biologische Abbaubarkeit sowie eine geringe Ökotoxizität verfügen. Ein weiteres Auswahlkriterium stellte die ausreichende Verfügbarkeit auf dem Markt dar. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Herstellung der Mikroemulsionen folgende Komponenten ausgewählt und verwendet:

- Als Ölkomponente gelangten in Anbetracht der genannten Gesichtspunkte ausschließlich natürliche Öle bzw. deren Ester (Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsmethylester und Edenor) zum Einsatz.

- Aufgrund grenzflächenaktiver Eigenschaften der Tenside, die eine Veränderung der Bodenstruktur und somit eine Änderung des Stofftransportes hervorrufen können, galt es bei der Auswahl auftretende physikalisch-chemische Wechselwirkungen mit den Bodenbestandteilen zu berücksichtigen. Unter dem Aspekt der Umweltverträglichkeit wurden hinsichtlich des Einsatzes als amphiphile Komponente bei der Herstellung der Mikroemulsion Tenside der Klasse Alkylpolyglycolether und der Klasse Alkylpolyglucoside untersucht.
- Durch den Zusatz von Komplexbildnern zur wäßrigen Phase der Mikroemulsion sollen die Schwermetalle extrahiert werden. Aus einer Vielzahl biogener und pedogener organischer Komplexbildner wurden Glycin, Zitronensäure, Weinsäure, Gluconsäure und Ortho-Phosphorsäure ausgewählt.

Es wurden Untersuchungen zum Phasenverhalten der Mikroemulsionen in Abhängigkeit der Zusammensetzung durch Variation der einzelnen Komponenten durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Lage des „Fischkörpers“ im wesentlichen durch das eingesetzte Tensid aber auch von der verwendeten Ölphase abhängig ist. Nach Ermittlung eines geeigneten Systems wurden weitere Parameter variiert und somit u.a. eine geeignete Komplexbildnerkonzentration für die Entfernung der Schwermetalle ermittelt.

Mit einer bikontinuierlichen Mikroemulsion der Zusammensetzung

Rapsmethylester / Wasser / Butoxyethanol + Brij 30

wurden organische Kontaminanten erfolgreich aus Böden entfernt. Die Zugabe von Phosphorsäure zur wäßrigen Phase lieferte sehr gute Ergebnisse bei der Extraktion von Schwermetallen.

Der Einsatz der bikontinuierlichen Mikroemulsionen ermöglicht bereits in einem einzigen Extraktionsschritt die nahezu vollständige Entfernung sowohl der Schwermetalle als auch der organischen Schadstoffe. Durch eine mehrstufige Extraktion und die sich anschließenden Spülzyklen ist es möglich, auch hochkontaminierte Materialien einschließlich der Feinkornfraktionen zu reinigen und somit die Menge des zu deponierenden Bodenmaterials deutlich zu reduzieren. Die Spülzyklen gewährleisten in Verbindung mit der guten biologische Abbaubarkeit zudem, daß der geringe, noch am Bodenmaterial anhaftende Öl- und

Tensidanteil keine dauerhafte Belastung für den Boden darstellt. Eine weitere Behandlung (ggf. nur Animpfen mit Mikroorganismen) des Bodens scheint nicht erforderlich.

Infolge der niedrigen Grenzflächenspannung wird die Benetzbarkeit des Bodens verbessert, wodurch eine Extraktion auch aus kapillaren Poren ermöglicht wird. Besonders deutlich wird das beim Vergleich der Reinigungsleistungen der Feinkornfraktionen Illit und Bentonit. Illit zeigt gegenüber Bentonit bessere Waschergebnisse. Zurückzuführen ist dies darauf, daß Illit Schadstoffe (exemplarisch am Modellschadstoff Pyren dargestellt) bevorzugt an der Oberfläche adsorbiert, wohingegen bei Bentonit das Pyren ebenfalls in die Zwischenschichten eingelagert wird. Das Entfernen des Schadstoffes aus den Zwischenschichten des Bentonits ist wesentlich schwieriger als die Entfernung von der Oberfläche.

Nach der Extraktion des Bodens mit einer Mikroemulsion bei einer Extraktionstemperatur von 20°C wird die separierte Mikroemulsion durch Temperaturänderung in die einzelnen Phasen aufgetrennt. Im erarbeiteten Verfahren zur Sanierung schwermetallkontaminierter Böden ist für die eingesetzten Mikroemulsionen unter Verwendung nichtionischer Tenside das Spaltungsgebiet oberhalb des Einphasengebietes interessant. Um Aussagen dahingehend treffen zu können, inwieweit die Mikroemulsionen im Kreislauf geführt werden können bzw. welche Komponenten zu welchem Anteil erneut zugeführt werden müssen, wurde die Zusammensetzung der Mikroemulsion bestimmt sowie der Tensidgehalt der wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Betrachtet man die erzielten Ergebnisse unter dem Aspekt einer weitestgehenden Kreislaufführung der einzelnen Komponenten so wird deutlich, daß der Mikroemulsion III, mit einer Ausgangszusammensetzung von 35% RME, 35% wäßrige Phase und 30% Tensidgemisch, nach der temperaturinduzierten Spaltung mit einer Entmischungszeit von 5 Stunden für einen erneuten Einsatz die mit der wäßrigen Phase abgetrennten Bestandteile wie folgt wieder zugeführt müssen: 8.75% wäßrige Phase, 0.15% Brij 30 und 15% C_4E_1 (jeweils bezogen auf die Ausgangskonzentration).

Die Test-Ergebnisse im Vergleich zur biologischen Abbaubarkeit zeigen, daß alle für die Herstellung der Mikroemulsion eingesetzten Komponenten biolo-

gisch gut abbaubar sind. Beim Einsatz der Mikroemulsion kann bereits nach 4 Stunden ein Extraktionsgrad bezüglich des Phenanthrens von 95% erzielt werden. Biologische Abbauversuche erfordern wesentlich mehr Zeit, um einen so hohen Abbaugrad zu erzielen. Aus diesem Ergebnis wird ein wesentlicher Vorteil des Einsatzes von Mikroemulsionen bei der Sanierung kontaminierter Böden deutlich. Bei einem praktischen Einsatz der Mikroemulsionen zur Sanierung (ex-situ Verfahren) bedeutet dies, daß der gereinigte Boden wesentlich schneller wieder verfüllt werden kann, als das bei einem Einsatz entsprechender Mikroorganismen möglich ist. Dadurch ist ein wesentlich höherer Umsatz des zu reinigenden Materials möglich, wodurch die Sanierungskosten mit einem solchen Verfahren bedeutend sinken.

Mittels FT-IR Messungen wurde der Nachweis erbracht, daß an der fest / flüssig – Grenzfläche keine chemischen Reaktionen stattfinden. Es handelt sich lediglich um eine Physisorption der Tenside an den einzelnen Festphasen. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß nach dem Spülen der behandelten Proben mit Wasser, der an den Bodenbestandteilen verbleibende Tensidanteil vernachlässigbar klein ist.

Der Einsatz von Mikroemulsionen bietet auch die Möglichkeit, belastete Gewässersedimente oder die bei herkömmlichen Verfahren anfallende hochkontaminierte Feinkornfraktion zu reinigen und somit die zu deponierende Menge erheblich zu verringern.

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse wurde durch Versuche im Labormaßstab überprüft. Bei diesen Versuchen wurden ausschließlich real kontaminierte Bodenproben verwendet.

Eine praktische Umsetzung des Konzeptes zur simultanen Behandlung von schwermetallkontaminierten und organisch belasteten Böden mittels Mikro emulsionen wird durch den relativ hohen Tensidgehalt ökonomisch begrenzt. Unter Berücksichtigung der erzielten Ergebnisse erfolgte eine grobe Abschätzung der Sanierungskosten, wonach die zu erwartenden Gesamtkosten bei einer Sanierung unter den genannten Bedingungen im Bereich zwischen 800.- - 1000.- DM liegen. Ein Vergleich mit den Gesamtkosten konventioneller Verfahren zeigt, daß das vorgestellte Verfahren im Bereich der Dekontaminierungs-

verfahren hinsichtlich der Gesamtkosten mit den thermischen Verfahren vergleichbar ist.

Weitere Untersuchungen sollten dahingehend durchgeführt werden, den noch relativ hohen Tensidanteil durch Kombinationen von Tensiden weiter zu minimieren.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeiten erwähnten und bezüglich ihrer Realisierbarkeit untersuchten Möglichkeiten der Aufbereitung der wäßrigen Phase bieten für weitere Untersuchungen Anhaltspunkte.

Für den Einsatz der Mikroemulsionen bei in-situ Sanierungen gilt es Faktoren, wie z.B. die Durchlässigkeit des Bodens und den Wassergehalt des Bodens zu berücksichtigen. Im Bereich der in-situ-Sanierung wäre eine Kombination der Sanierung mit Mikroemulsion mit elektrokinetischen Verfahren denkbar, wobei zu untersuchen ist, unter welchen Bedingungen die Mikroemulsionen in einem elektrischen Feld stabil bleiben.

6 Anhang

A Ermittlung geeigneter Komplexbildner

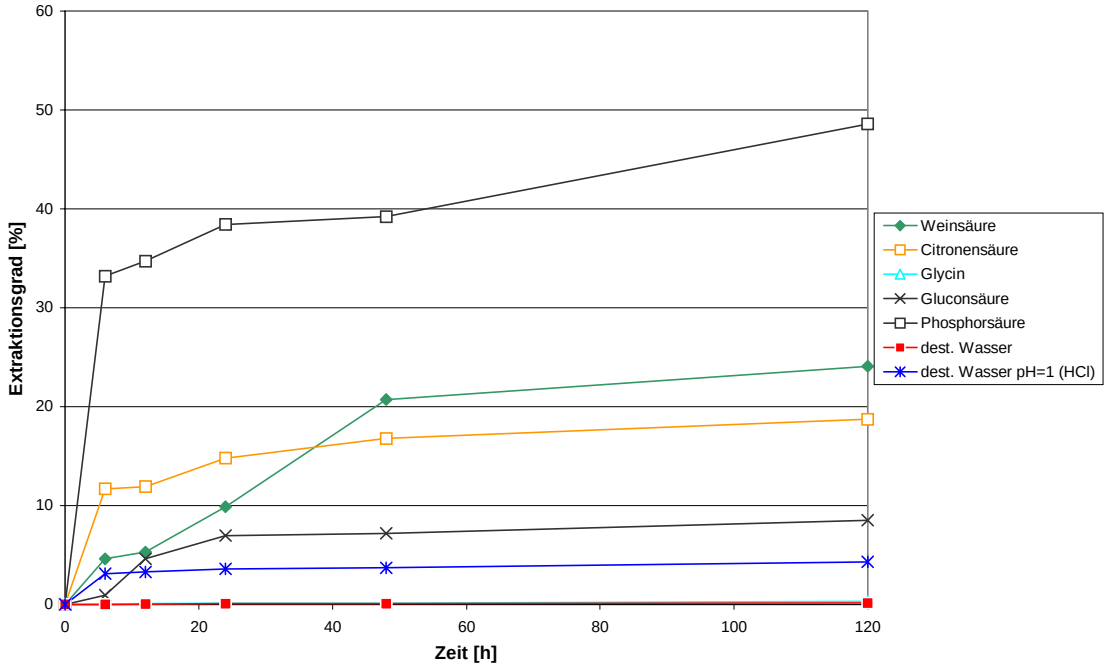

Abbildung A1 Einsatz diverser Komplexbildner zur Pb - Extraktion aus Kaolinit

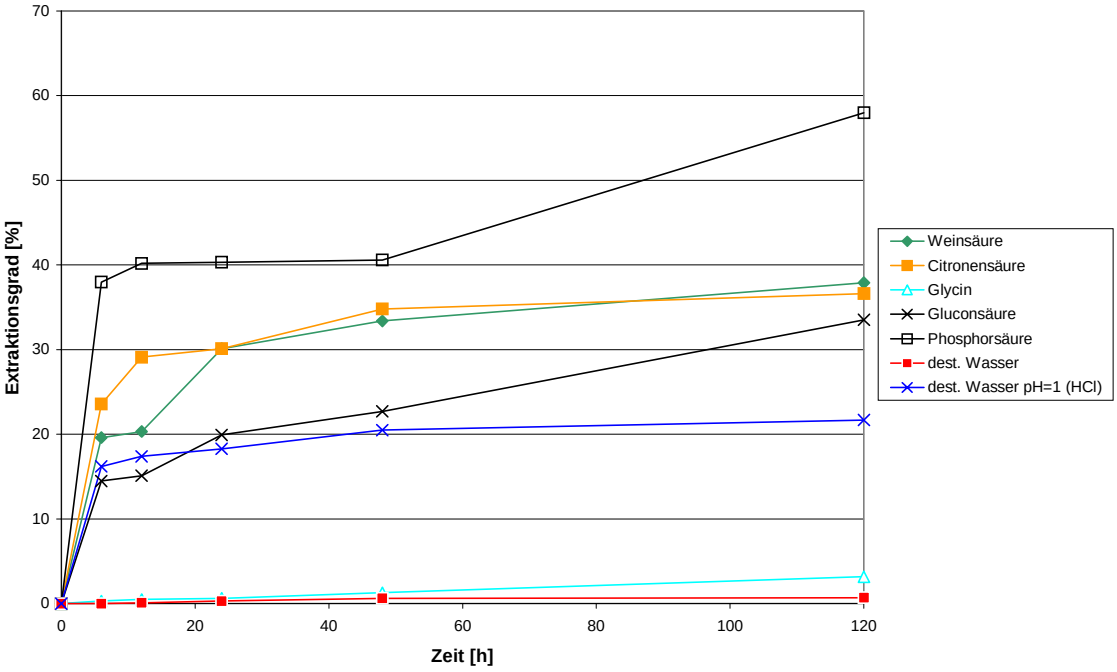

Abbildung A2 Einsatz diverser Komplexbildner zur Pb - Extraktion aus Illit

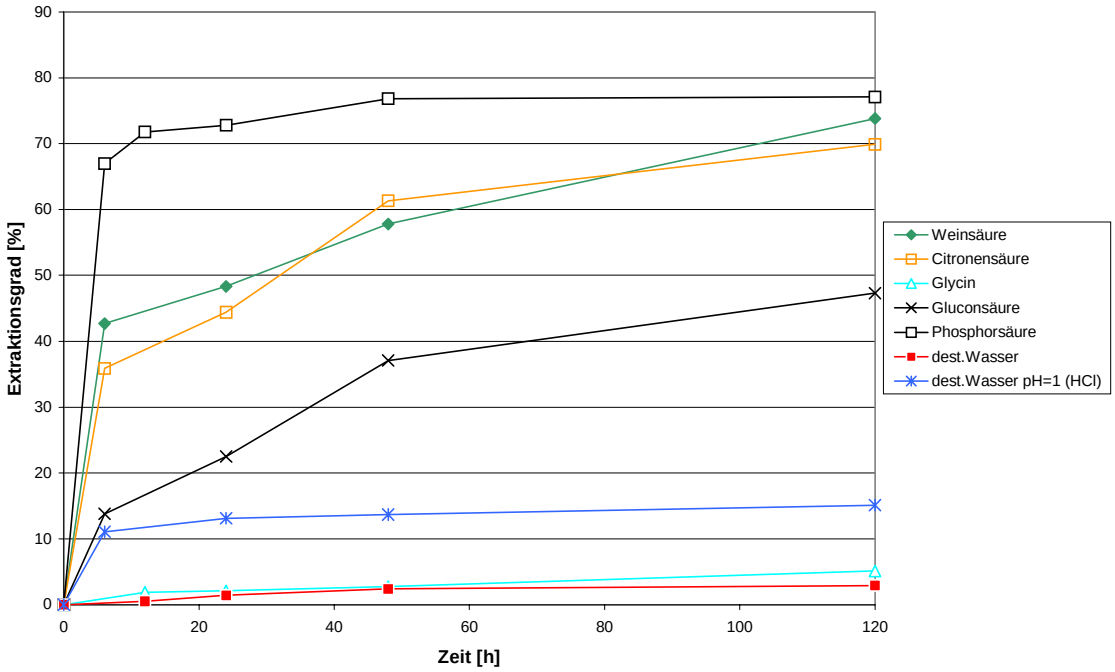

Abbildung A3 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cr - Extraktion aus Kaolinit

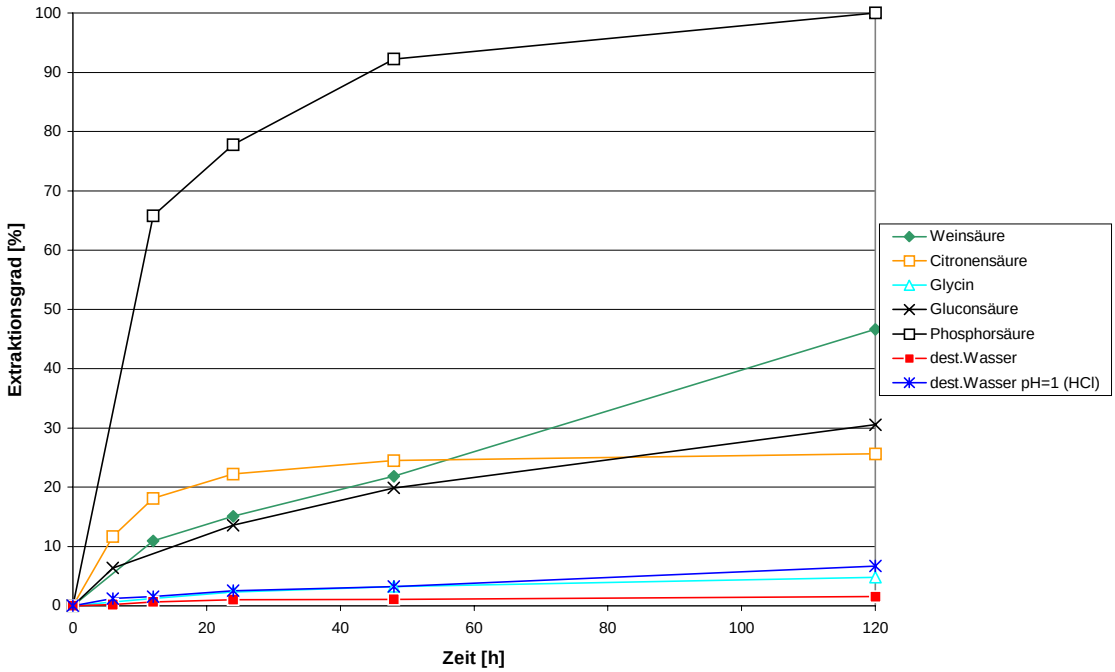

Abbildung A4 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cr - Extraktion aus Illit

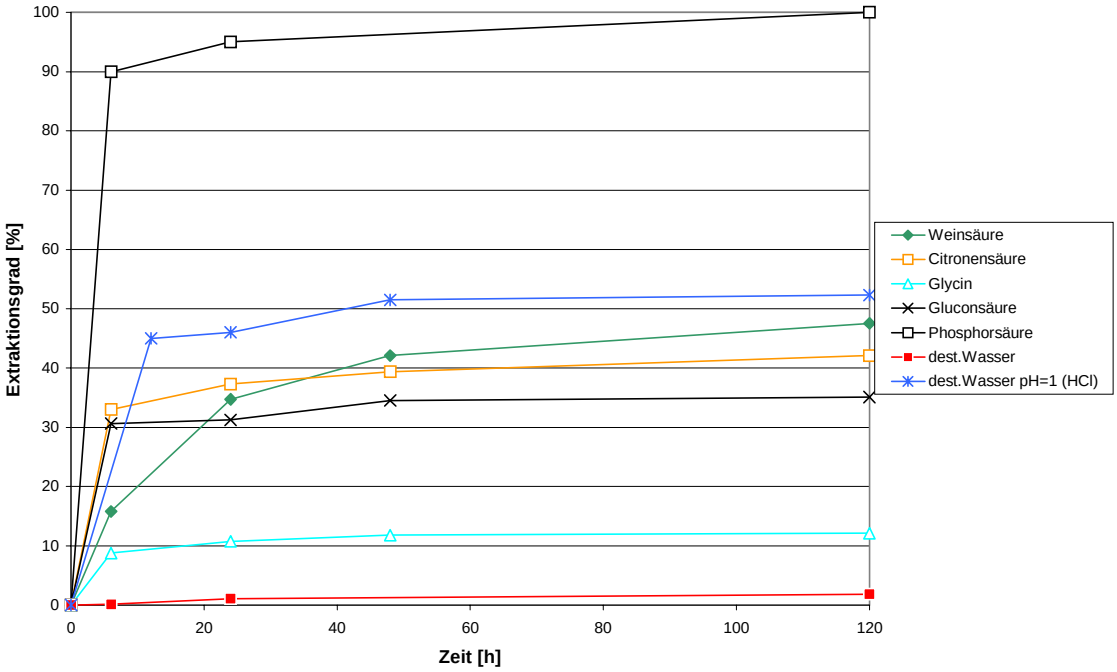

Abbildung A5 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cd - Extraktion aus Kaolinit

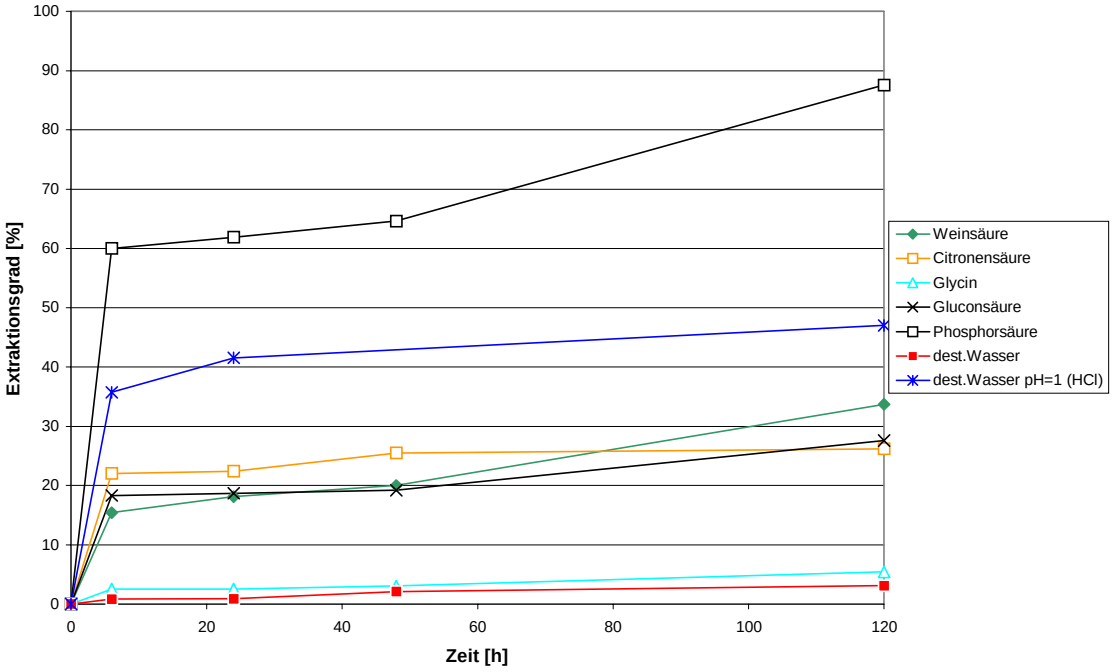

Abbildung A6 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cd - Extraktion aus Illit

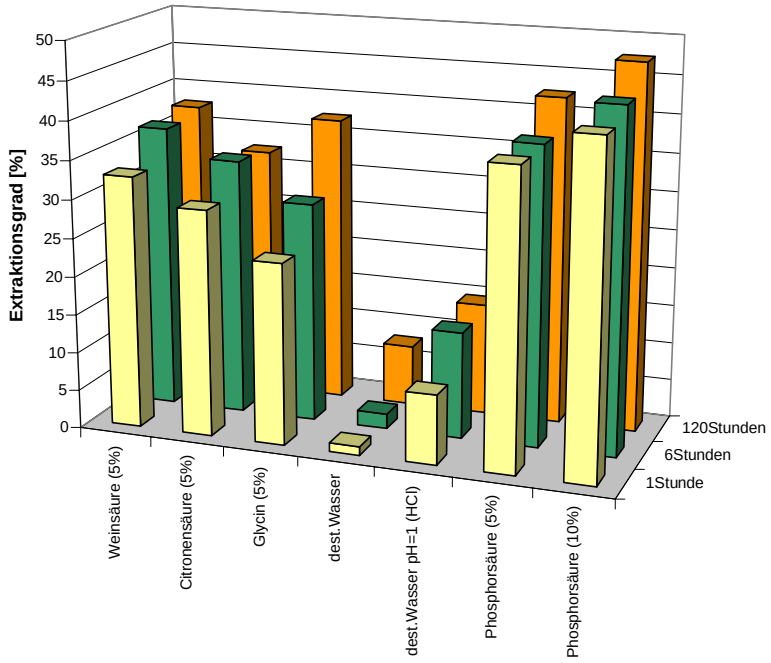

Abbildung A7 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cu - Extraktion aus dem Gewässersediment „Weiße Elster“

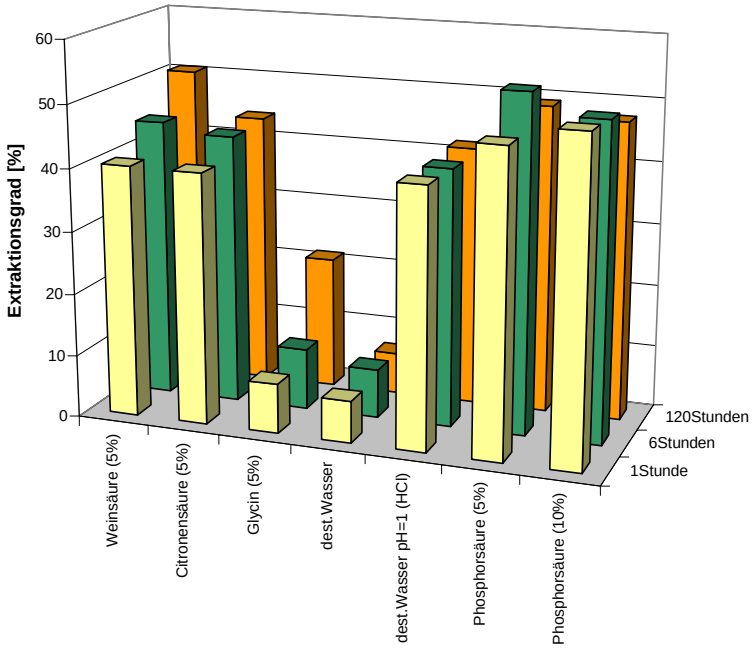

Abbildung A8 Einsatz diverser Komplexbildner zur Zn - Extraktion aus dem Gewässersediment „Weiße Elster“

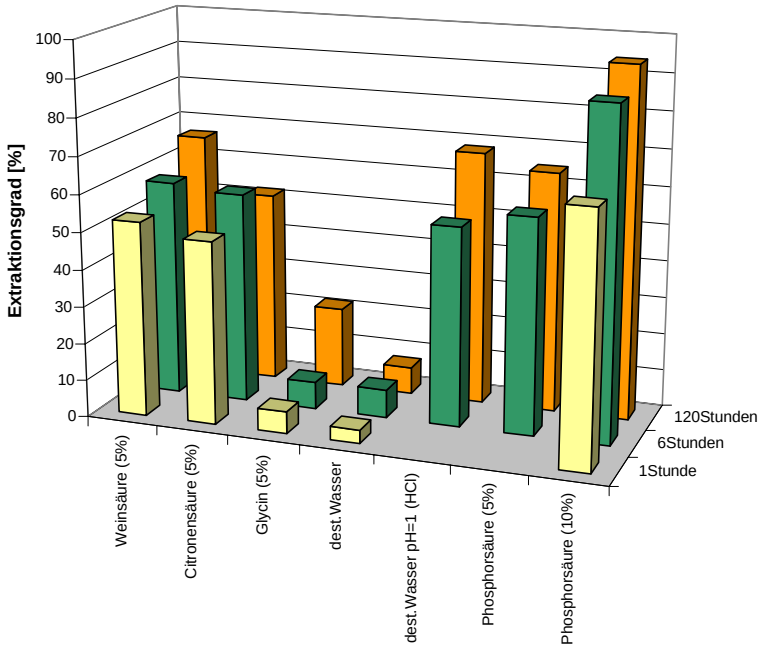

Abbildung A9 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cd - Extraktion aus dem Gewässer-sediment „Weiße Elster“

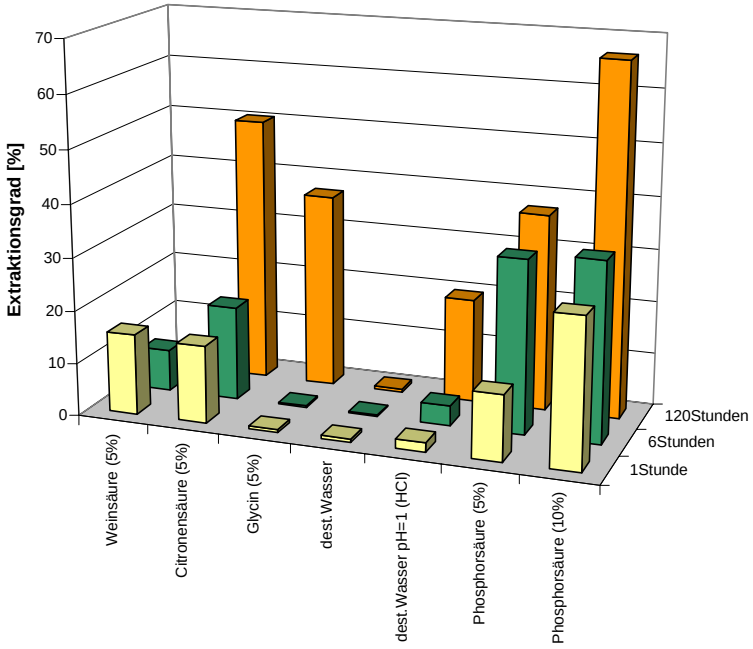

Abbildung A10 Einsatz diverser Komplexbildner zur Pb - Extraktion aus dem Gewässer-sediment „Weiße Elster“

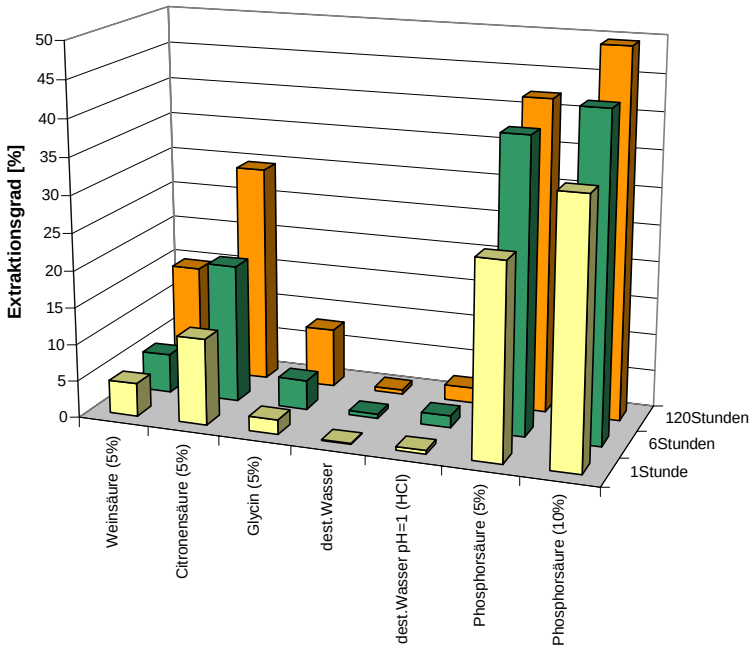

Abbildung A11 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cr - Extraktion aus dem Gewässersediment „Weiße Elster“

B Ermittlung der Phasendiagramme

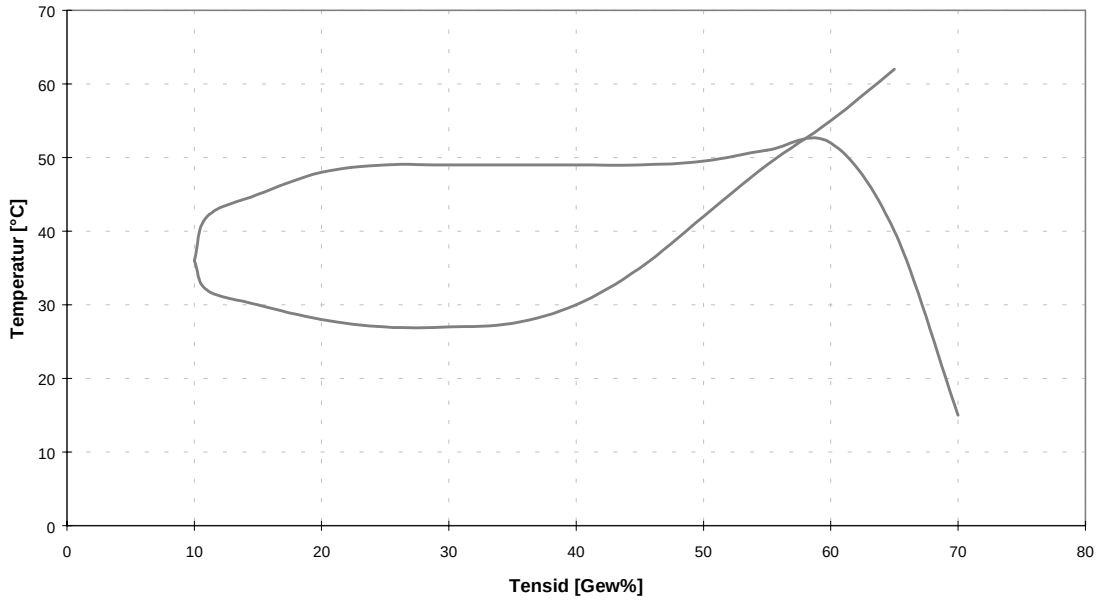

Abbildung B1 Phasenverhalten des Systems RME / Wasser / Butoxyethanol

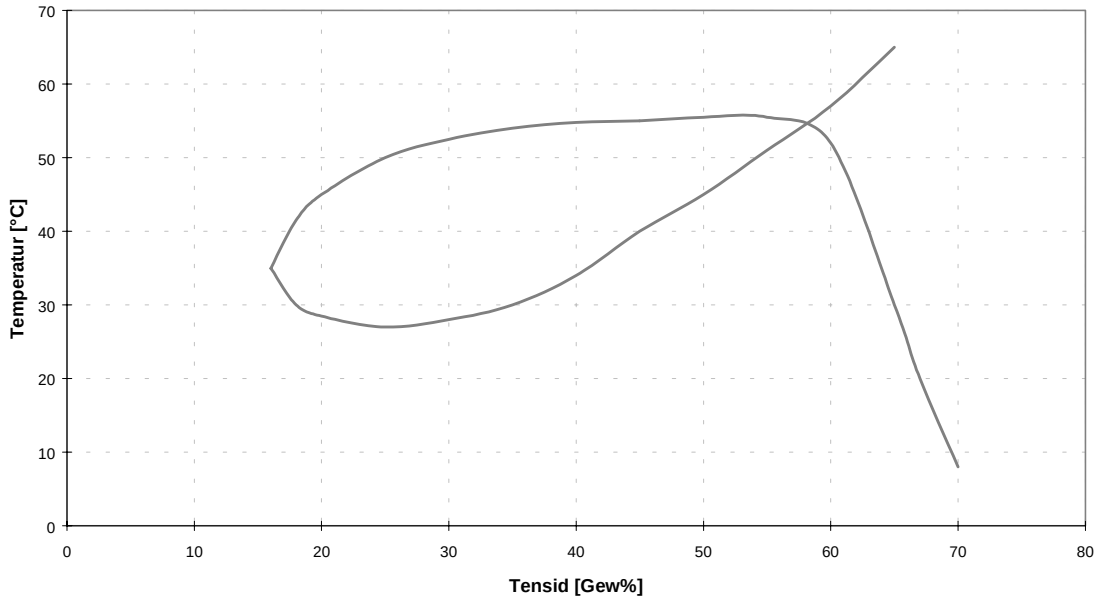

Abbildung B2 Phasenverhalten des Systems RME / Wasser + Zn- Ionen / Butoxyethanol

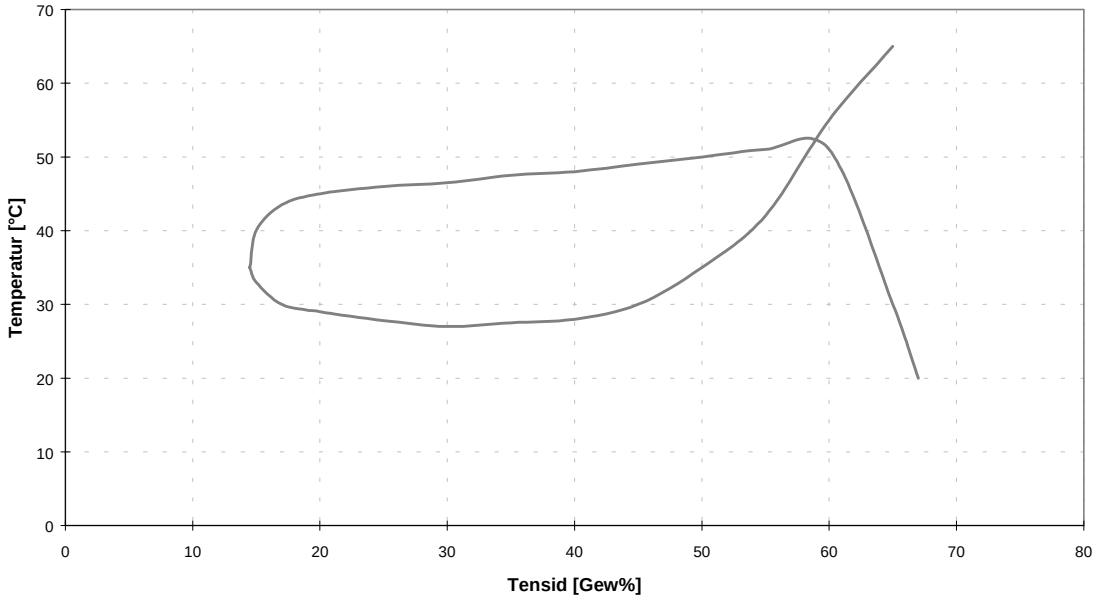

Abbildung B3 Phasenverhalten des Systems RME / Wasser + Pb- Ionen / Butoxyethanol

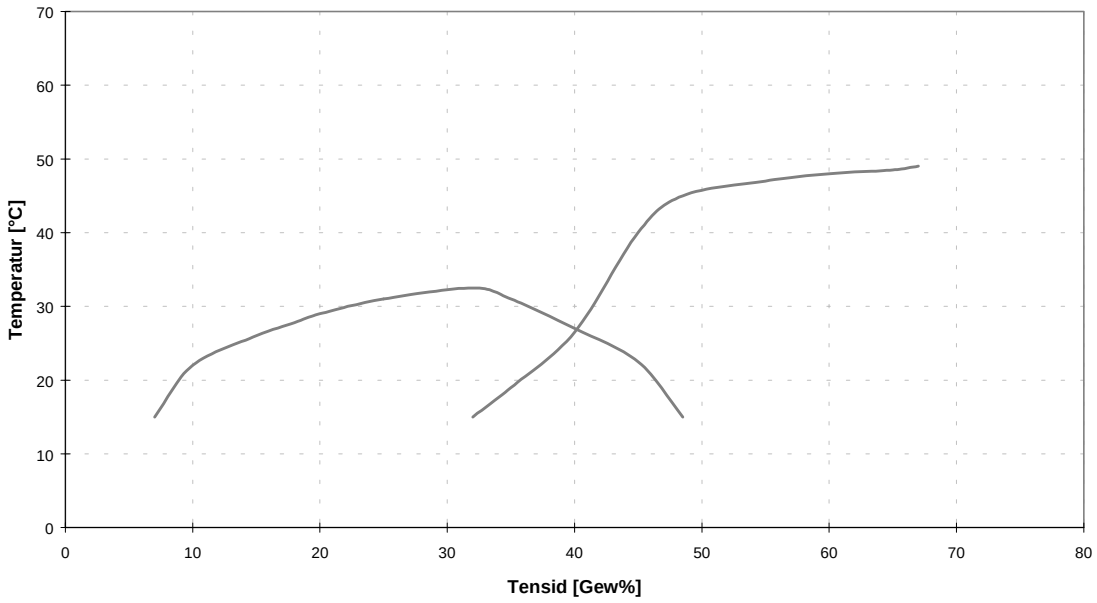

Abbildung B4 Phasenverhalten des Systems RME / Wasser / Butoxyethanol + Glucopon

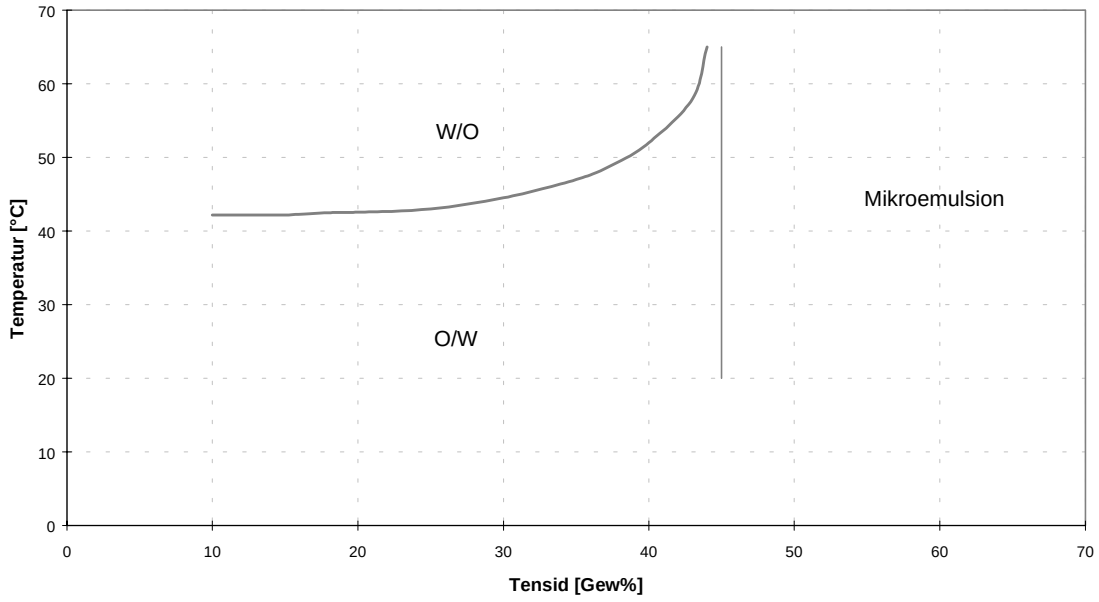

Abbildung B5 Phasenverhalten des Systems RME / 1M Citronensäure / Butoxyethanol + Glucopon

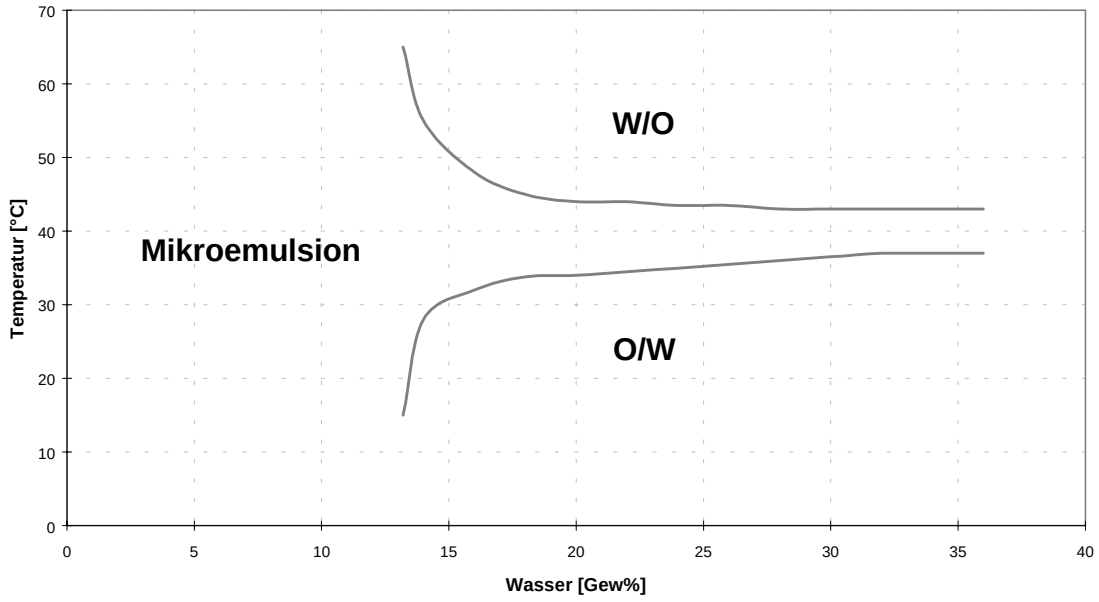

Abbildung B6 Phasenverhalten des Systems RME / Wasser / Butoxyethanol (Variation des Wasser/Öl- Verhältnisses mit einem Tensidgehalt von 60 Gew%)

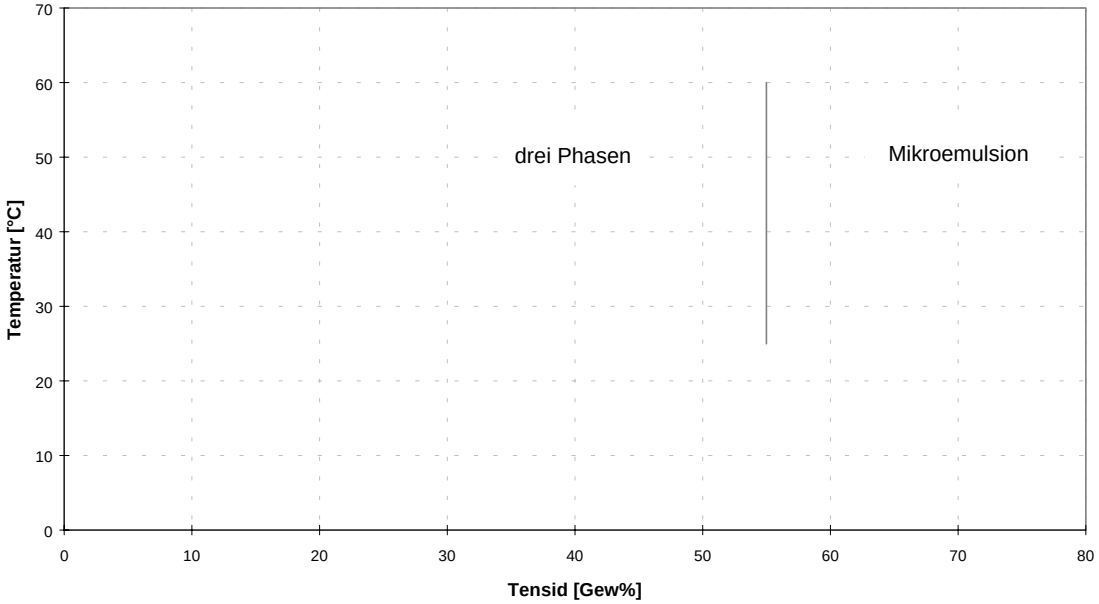

Abbildung B7 Phasenverhalten des Systems RME + HDEHP / Wasser / Butoxyethanol

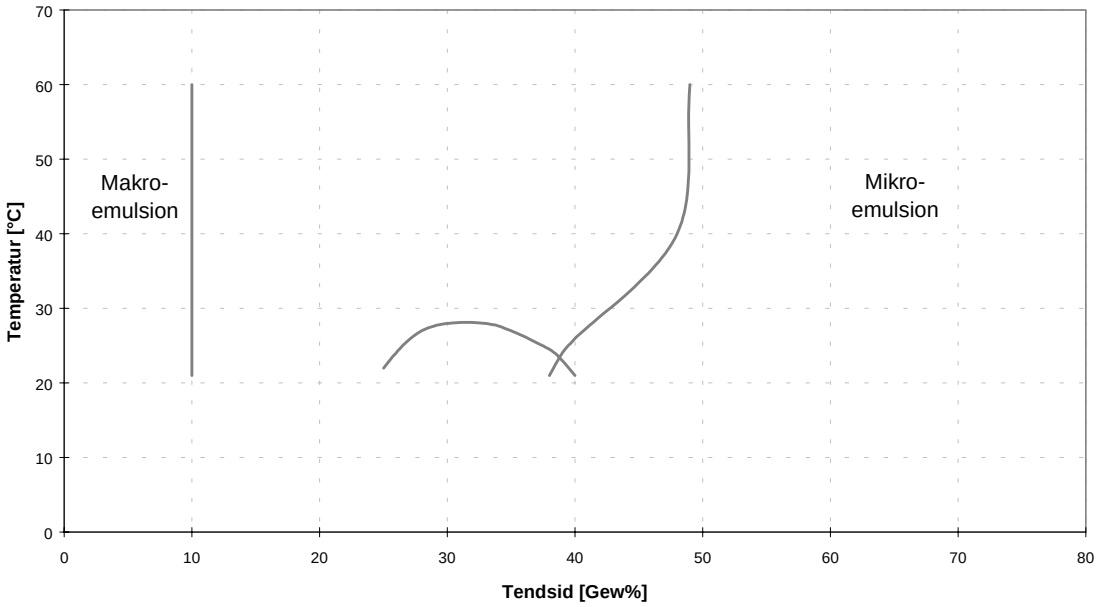

Abbildung B8 Phasenverhalten des Systems RME + HDEHP / Wasser / Butoxyethanol + Glucopon

C FT-IR Messungen

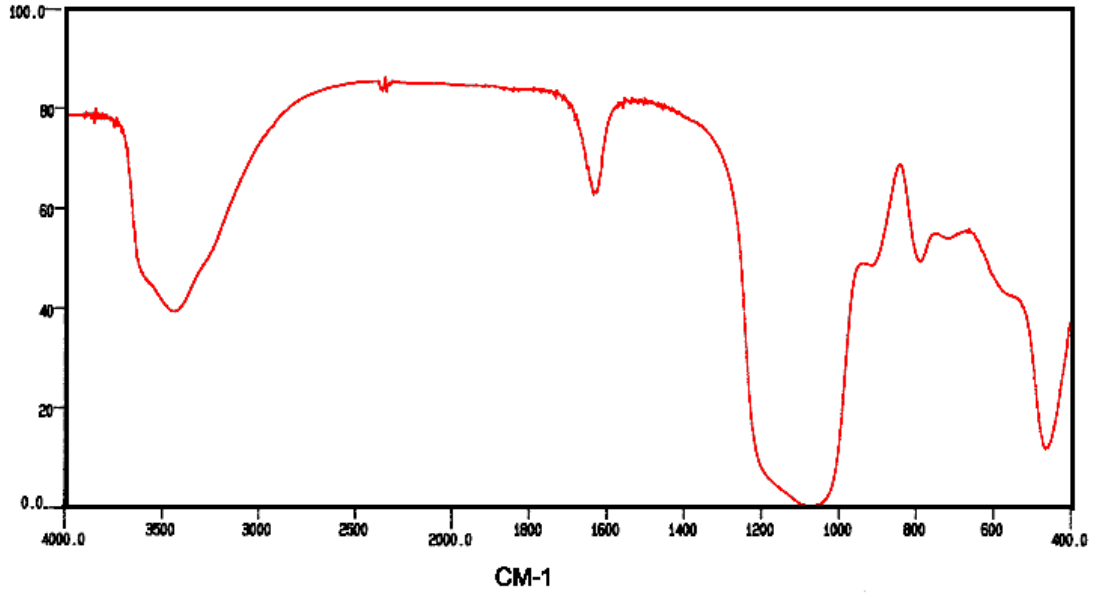

Abbildung C1 FT-IR Spektrum des Tonminerals Kaolinit

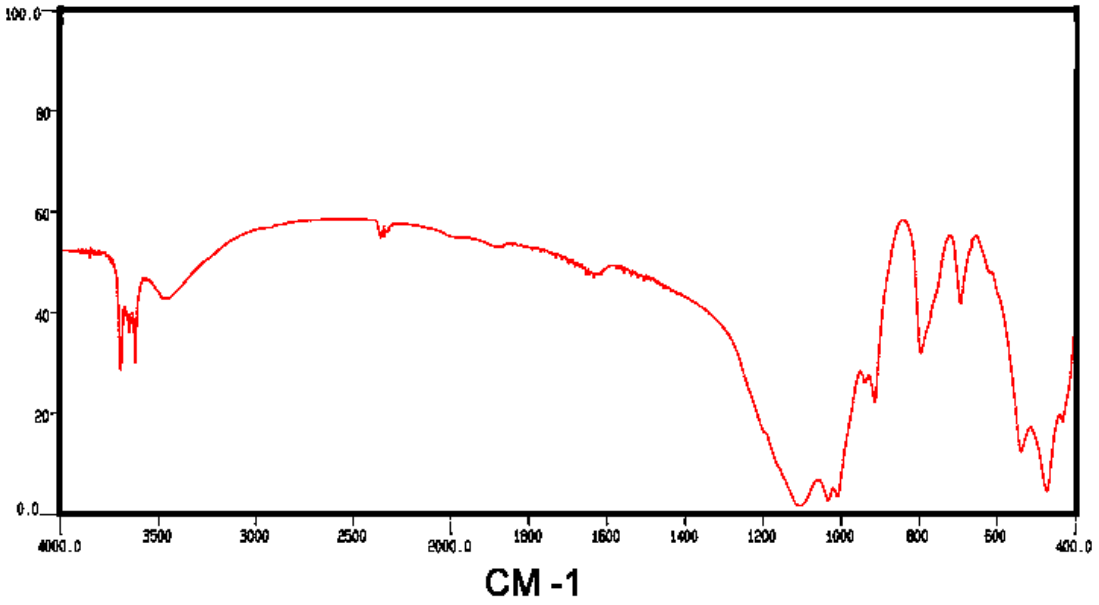

Abbildung C2 FT-IR Spektrum des Tonminerals Illit

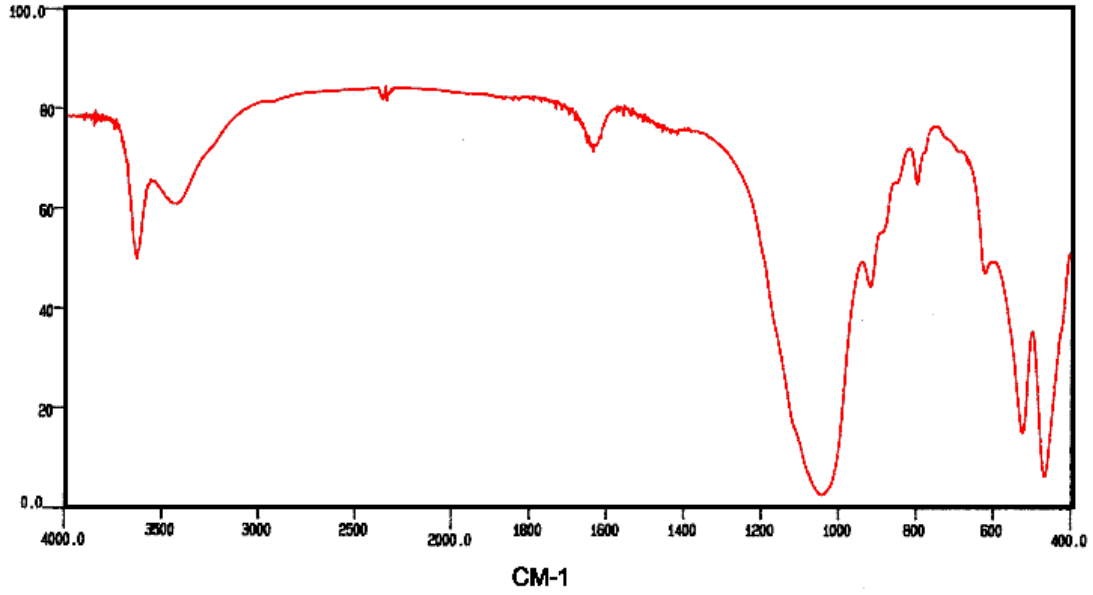

Abbildung C3 FT-IR Spektrum des Tonminerals Bentonit

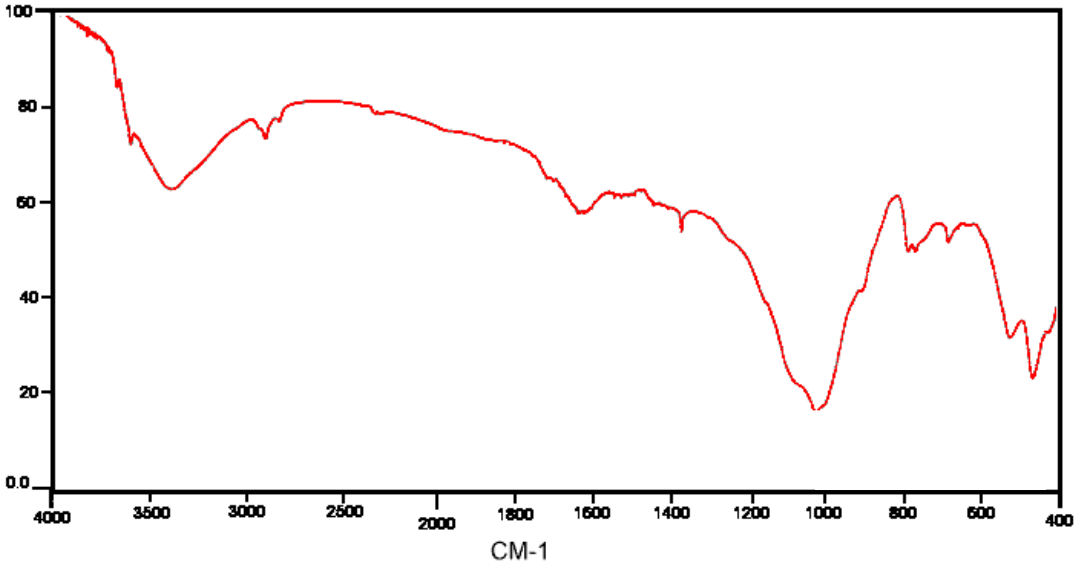

Abbildung C4 FT-IR Spektrum des unbehandelten Gewässersedimentes

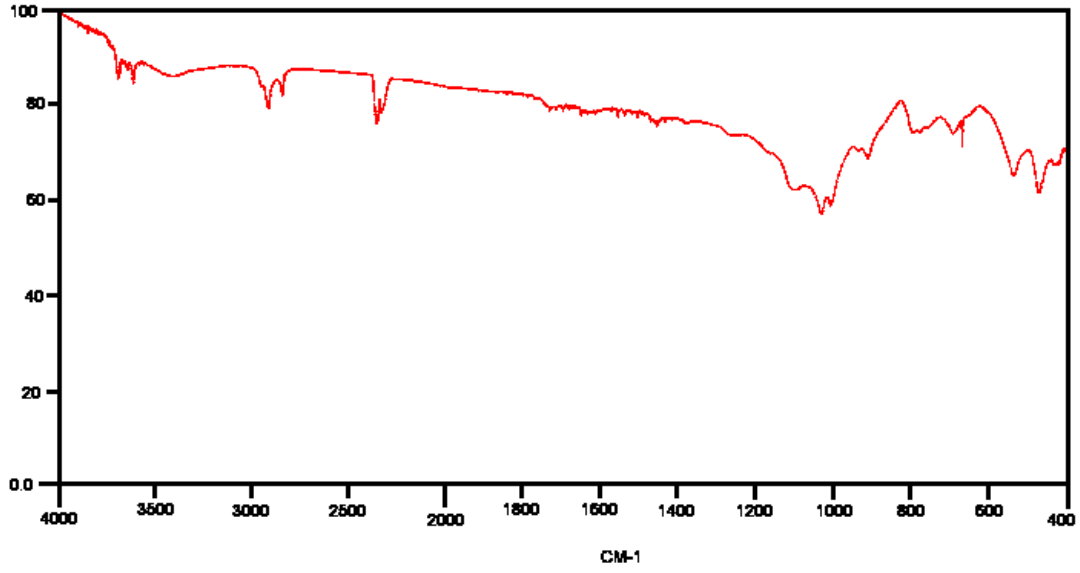

Abbildung C5 FT-IR Spektrum der unbehandelten Bodenprobe „Schwelerei“- Boden“

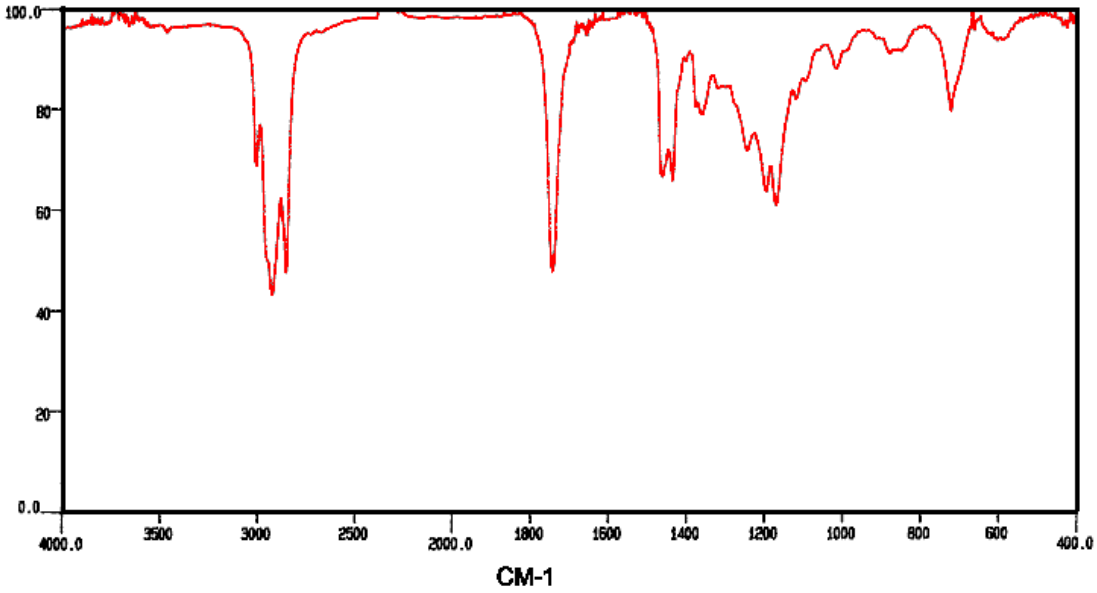

Abbildung C6 FT-IR Spektrum des Rapsmethylesters

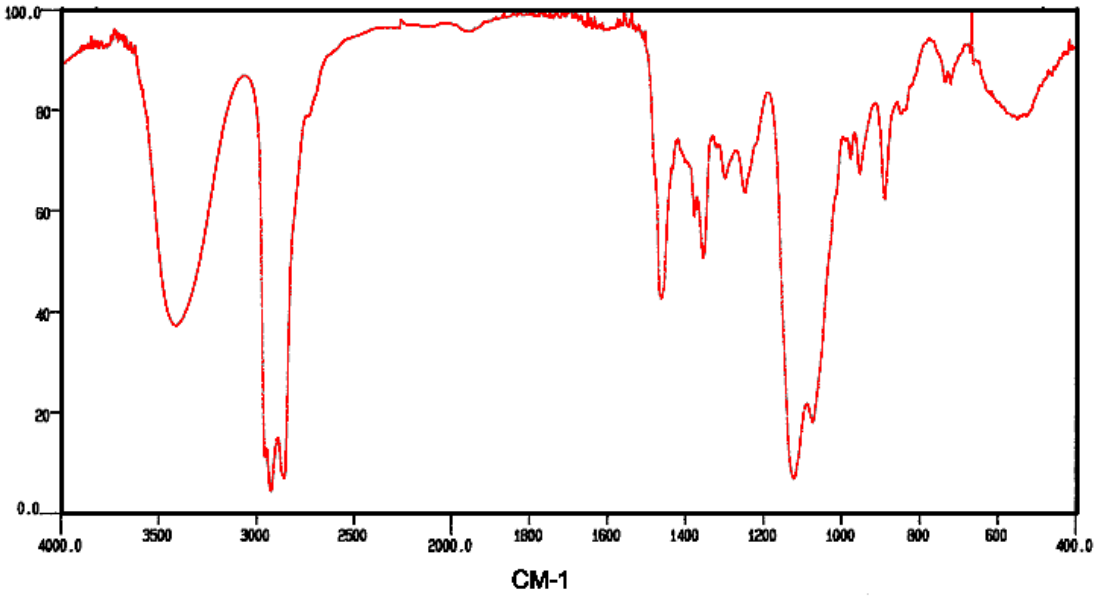

Abbildung C7 FT-IR Spektrum des Tensidgemisches (Butoxyethanol und Brij 30)

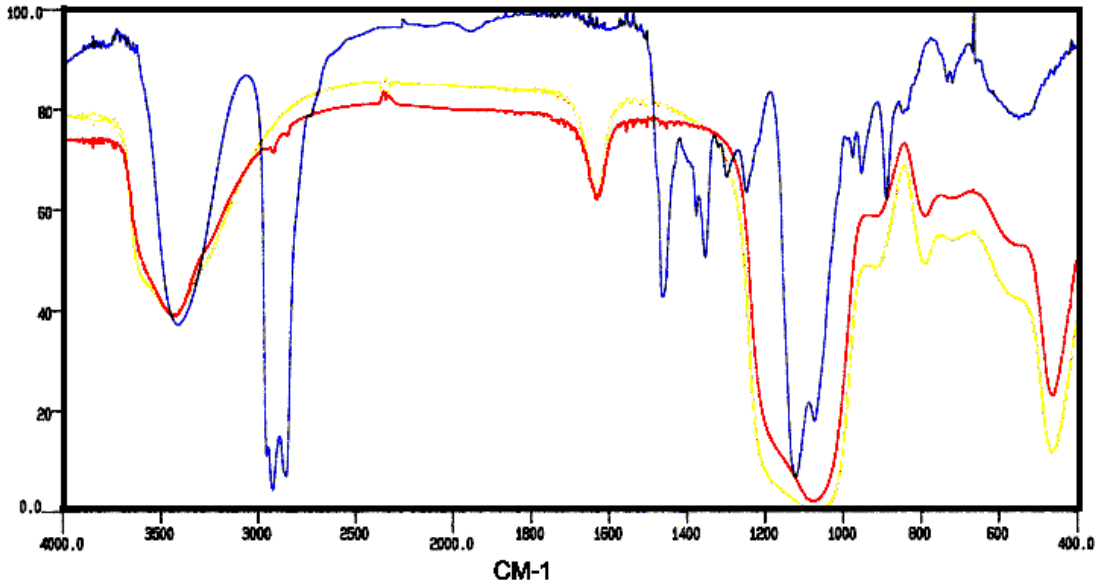

Abbildung C8 FT-IR Spektrum des Tonminerals Kaolinit
(gelb: Kaolinit; blau: Tensidgemisch Brij 30+C_4E_1; rot: Kaolinit 3x mit Wasser gespült)

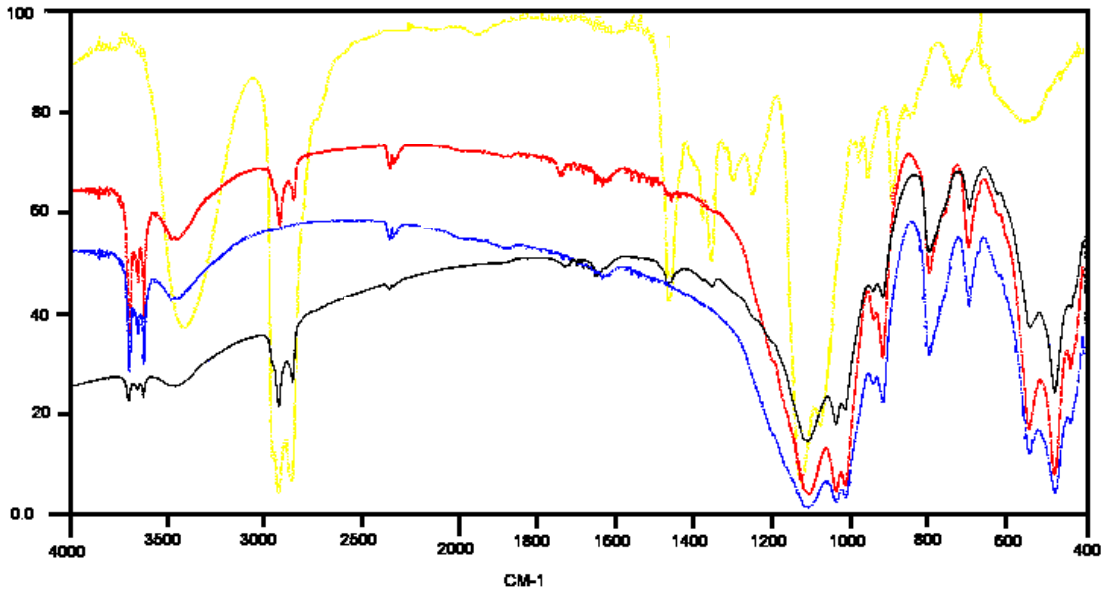

Abbildung C9 FT-IR Spektrum des Tonminerals Illit
(blau: Illit; gelb: Tensidgemisch; schwarz: Illit + Tensidgemisch; rot: Illit 3x mit Wasser gespült)

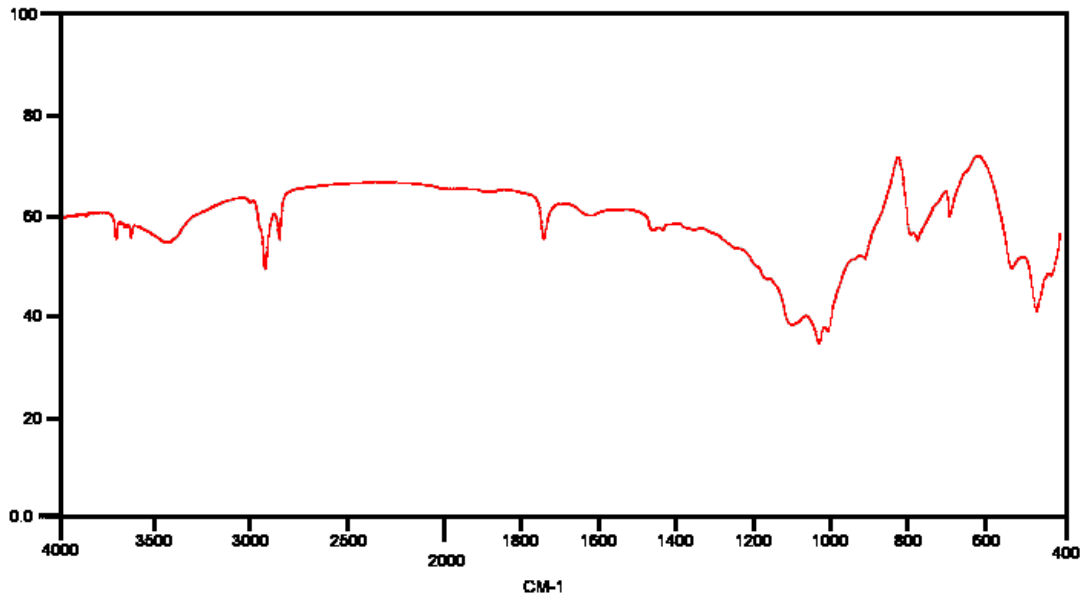

Abbildung C10 FT-IR Spektrum des „Schwelerei"-Bodens nach einer 24h- Mikroemulsions-behandlung

D Extraktionsergebnisse

Tabelle D1 Schwermetallextraktion mittels ME III ohne Zusatz von Komplexbildnern

Zeit [min]	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
5	0.22	0.71	1.47	48.22	0.66	0.25	0.04	0.12	0	0
10	0.18	0.58	1.60	52.48	0.79	0.30	0	0	0	0
15	0.21	0.67	1.73	56.74	0.79	0.30	0	0	0	0
30	0.15	0.48	2.11	69.21	0.88	0.33	0	0	0	0
60	0.13	0.42	2.12	69.54	0.88	0.33	0	0	0	0
120	0.14	0.45	2.15	70.52	1.58	0.60	0	0	0	0
240	0.16	0.51	2.18	71.50	1.01	0.38	0	0	0	0
1440	0.24	0.77	2.42	79.38	1.23	0.47	0	0	0	0

Tabelle D2 Extraktion mit ME III (wäßrige Phase = 2.5%-ige Phosphorsäure)

Zeit [min]	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
5	16.07	51.58	28.30	928.24	34.23	13.00	0.23	0.72	4.42	22.45
10	18.60	59.70	35.14	1152.59	42.49	16.15			5.47	27.79
15	19.21	61.31	38.02	1247.06	46.29	17.59	0.05	0.16	6.34	32.21
30	20.37	65.39	42.31	1387.77	51.64	19.62			6.99	35.51
60	20.70	66.45	44.55	1461.24	53.52	20.34			8.01	40.69
120	21.07	67.63	46.04	1510.11	53.99	20.52	0.05	0.16	7.98	40.54
240	21.45	68.85	48.46	1589.49	55.87	21.23			6.09	30.05
1440	19.30	61.93	47.06	1543.57	51.64	19.62			6.46	32.82

Tabelle D3 Extraktion mit ME III (wäßrige Phase = 5%-ige Phosphorsäure)

Zeit [min]	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
5	22.75	73.03	34.19	1121.43	44.65	16.97	1.03	3.23	9.09	46.18
10	27.30	87.63	39.85	1307.08	54.50	20.71	10.02	32.03	25.34	128.73
15	30.40	97.58	45.76	1500.93	61.50	23.37	6.12	19.22	24.58	124.87
30	29.55	94.85	45.66	1497.65	61.50	23.37	4.18	13.12	21.80	110.74
60	29.70	95.33	46.81	1535.37	62.50	23.75	1.52	4.77	20.85	105.92
120	30.15	96.78	47.85	1569.48	62.50	23.75	1.27	3.99	22.25	113.03
240	34.55	110.90	55.16	1809.25	70.50	26.79	1.42	4.46	28.37	144.12
1440	31.00	99.51	52.70	1728.56	60.50	22.99	0.20	0.63	16.90	85.85

Tabelle D4 Extraktion mit ME III ((wäßrige Phase = 10%-ige Phosphorsäure)

Zeit [min]	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
5	28.8	92.45	39.2	1285.76	50.2	19.07	8.9	27.95	18.1	91.95
10	34.2	19.78	44.9	1472.72	60.1	22.84	9.	31.08	26.4	134.11
15	32.3	104.00	43.2	1416.96	57.3	21.77	10.1	31.71	23.0	116.84
30	38.5	123.58	50.3	1649.84	65.7	24.97	8.8	27.63	35.0	177.80
60	40.2	129.04	52.2	1712.16	66.2	25.16	10.3	32.34	40.0	203.20
120	43.0	138.03	53.6	1758.08	72.3	27.47	10.7	33.60	39.5	200.66
240	41.2	132.25	52.7	1728.56	66.7	25.34	7.9	24.81	40.3	204.72
1440	42.4	136.10	54.1	1774.48	65.3	24.81	10.1	31.71	40.6	206.25

Tabelle D5 Gegenüberstellung des erreichten Extraktionsgrades bei Zugabe verschiedener Komplexbildner zur wäßrigen Phase der Mikroemulsion (Extraktionsdauer: 30 min; Verhältnis Mikroemulsion / Feststoff: 10/1)

Komplex-bildner[2]	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
5% WS	27.8	89.24	36.3	1190.64	38.8	14.74	2.6	8.16	2.3	11.68
10% PS	40.0	128.40	50.7	1662.96	67.0	25.46	13.9	43.65	34.7	176.28
5% CS	16.9	54.25	26.4	865,92	27.0	10.26	2.4	7.54	5.4	27.43
je 2.5% WS/PS/CS	24.3	78.00	35.3	1157.84	43.1	16.38	3.4	10.68	11.8	59.94

Tabelle D6 Variation des Boden / Mikroemulsion – Verhältnis (Extraktionsdauer: 30 min; 10%-ige Phosphorsäure als wäßrige Phase der ME

Verhältnis Boden / ME	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
1/10	40.02	128.46	50.67	1661.98	67.0	25.46	13.9	43.83	34.7	176.48
1/8	33.19	106.54	44.71	1466.49	60.0	22.80	14.1	44.24	30.6	155.45
1/6	28.32	90.91	41.67	1365.79	54.0	20.52	9.2	28.92	27.9	142.09
1/4	12.83	41.18	22.36	733.41	28.1	10.89	0.9	2.89	12.0	61.11
1/2	1.92	6.16	5.93	194.50	6.1	2.30	0	0	0.7	3.40

[2] WS = Weinsäure; PS = Phosphorsäure; CS = Citronensäure

Tabelle D7 Extraktionsausbeute in Abhängigkeit des Wassergehaltes der Bodenproben (Extraktionsdauer: 30 min; 10%-ige Phosphorsäure als wäßrige Phase der Mikroemulsion)

Verhältnis Boden / ME	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Boden (trocken)										
1/10	40.02	128.46	50.67	1661.97	76.0	25.46	13.96	43.83	34.74	176.48
1/6	28.32	90.91	41.64	1365.79	54.0	20.52	9.21	28.92	27.97	142.09
1/2	1.92	6.16	5.93	194.50	6.06	2.30	0	0	0.67	3.40
Boden (feucht)										
1/10	44.85	143.97	56.70	1859.76	76.91	29.22	13.66	42.89	32.71	166.17
1/6	37.74	121.14	55.83	1831.22	75.38	28.64	10.33	32.44	30.05	152.65
1/2	8.85	28.41	28.47	933.82	31.94	12.14	0.1	0.31	4.70	23.88

Tabelle D8 Sequentielle Extraktion der Ausgangsprobe „Gewässersediment“

Schritte der sequentiellen Extraktion	Verteilung [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
I	0.4	1.28	8.1	265.68	3.3	1.25	0	0	0	0
II	0.9	2.89	6.9	226.32	14.8	5.62	0	0	0	0
III	7.5	24.08	22.1	724.88	20.8	7.90	0	0	0	0
IV	45.6	146.38	21.0	688.80	29.8	11.32	37.0	116.18	0	0
V	26.2	84.10	15.8	518.24	18.8	7.14	49.1	154.17	30.5	154.94
VI	2.4	7.70	20.6	675.68	7.1	2.70	7.9	24.81	69.5	353.06
VII	17.0	54.57	5.5	180.4	5.4	2.05	6.0	18.84	0	0

Tabelle D9 Schwermetallbindungsform im gereinigten Gewässersediment

Schritte der sequentiellen Extraktion	Verteilung [%] bzw. [mg/kg]									
	Kupfer		Zink		Cadmium		Blei		Chrom	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
I	0.7	2.25	3.60	118.08	0	0	0	0	0	0
II	0	0	0.60	19.68	0	0	0	0	0	0
III	0.6	1.93	1.98	64.94	3.4	1.29	11.47	36.02	0	0
IV	12.1	38.84	2.34	76.75	3.7	1.41	28.50	89.49	0	0
V	4.9	15.73	2.25	73.80	0	0	21.60	67.82	13.50	68.58
VI	0	0	5.11	167.61	0	0	4.60	14.76	22.35	113.54
VII	9.9	31.78	3.90	127.92	3.9	1.48	3.77	11.84	0.63	3.20

Tabelle D10 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cd-Extraktion aus Kaolinit

Komplexbildner	6 Stunden		24 Stunden		48 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure	15.8	6.0	34.7	13.19	42.1	16.0	47.5	18.05
Citronensäure	33.0	12.54	37.3	14.17	39.4	14.97	42.1	16.00
Glycin	8.8	3.34	10.7	4.07	11.8	4.48	12.1	4.60
Gluconsäure	30.6	11.63	31.2	11.86	34.5	13.11	35.1	13.34
Phosphorsäure	90.0	34.20	95.0	36.1			100	38.00
dest. Wasser	0.1	0.04	1.1	0.42			1.8	0.68
dest. Wasser pH=1 (HCl)	0	0	46.0	17.48	51.5	19.57	52.3	19.87

Tabelle D11 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cd-Extraktion aus Illit

Komplexbildner	6 Stunden		24 Stunden		48 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure	15.4	5.85	18.1	6.88	20.0	7.60	33.7	12.81
Citronensäure	22.0	8.36	22.4	8.51	25.5	9.69	26.2	9.96
Glycin	2.5	0.95	2.5	0.95	3.0	1.14	5.4	2.05
Gluconsäure	18.3	6.95	18.7	7.11	19.2	7.30	27.6	10.49
Phosphorsäure	60.0	22.8	61.9	23.52	64.6	24.55	87.6	33.29
dest. Wasser	0.8	0.30	0.9	0.34	2.1	0.80	3.1	3.65
dest. Wasser pH=1 (HCl)	35.7	13.57	41.5	15.77			47.0	17.86

Tabelle D12 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cr-Extraktion aus Kaolinit

Komplexbildner	6 Stunden		24 Stunden		48 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure	42.7	216.91	48.3	245.36	57.8	293.62	73.8	374.90
Citronensäure	35.9	182.37	44.4	225.55	61.3	311.40	69.9	355.09
Glycin			2.1	10.67	2.7	13.72	5.1	25.91
Gluconsäure	13.8	70.10	22.5	114.30	37.1	188.47	47.3	240.28
Phosphorsäure	67.0	340.36	72.8	369.82	76.8	390.14	77.1	391.67
dest. Wasser			1.4	7.11	2.4	12.19	2.9	14.73
dest. Wasser pH=1 (HCl)	11.1	56.39	13.1	66.55	13.7	69.59	15.1	76.71

Tabelle D13 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cr-Extraktion aus Illit

Komplexbildner	6 Stunden		24 Stunden		48 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure			15.1	76.71	21.8	110.74	46.6	236.73
Citronensäure	11.7	59.44	22.2	112.78	24.5	124.46	25.6	130.05
Glycin	0.6	3.05	2.3	11.68	3.2	16.26	4.8	24.38
Gluconsäure	6.3	32.26	13.6	68.94	19.87	100.94	30.56	155.24
Phosphorsäure			77.8	395.22	92.27	468.73	100	508.00
dest. Wasser	0.2	1.02	1.0	5.08	1.1	5.69	1.5	7.62
dest. Wasser pH=1 (HCl)	1.2	6.10	2.5	12.70	3.2	16.26	6.7	34.04

Tabelle D14 Einsatz diverser Komplexbildner zur Pb-Extraktion aus Kaolinit

Komplexbildner	6 Stunden		24 Stunden		48 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure	4.6	14.44	9.86	30.96	20.7	64.99	24.1	75.67
Citronensäure	11.7	36.74	14.80	46.47	16.8	52.75	18.7	58.72
Glycin	0	0	0.1	0.31	0.1	0.31	0.3	0.94
Gluconsäure	0.96	3.01	6.96	21.85	7.8	22.54	8.5	26.66
Phosphorsäure	33.2	104.25	38.40	120.58	39.2	123.09	48.6	152.60
dest. Wasser	0	0	0.06	0.19	0.07	0.22	0.15	0.47
dest. Wasser pH=1 (HCl)	3.1	9.73	3.60	11.30	3.7	11.62	4.3	13.50

Tabelle D15 Einsatz diverser Komplexbildner zur Pb-Extraktion aus Illit

Komplexbildner	6 Stunden		24 Stunden		48 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure	19.6	61.54	30.1	94.51	33.4	104.88	37.9	119.00
Citronensäure	23.6	74.10	30.1	94.51	34.8	109.27	36.6	114.92
Glycin	0.3	0.94	0.6	1.88	1.3	4.08	3.2	10.05
Gluconsäure	14.5	45.53	19.9	62.48	22.7	71.28	33.5	105.19
Phosphorsäure	38.0	119.32	40.3	126.54	40.6	127.48	58.0	182.12
dest. Wasser	0	0	0.3	0.94	0.6	1.88	0.7	2.20
dest. Wasser pH=1 (HCl)	16.2	50.87	18.3	57.46	20.5	64.37	21.7	68.14

Tabelle D16 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cu-Extraktion aus dem Gewässersediment „Weiße Elster“

Komplexbildner	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]					
	1 Stunden		6 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure (5%)	32.8	105.29	36.9	118.45	37.8	121.34
Citronensäure (5%)	29.4	94.34	33.4	107.21	32.4	104.00
Glycin (5%)	23.6	75.76	28.6	91.81	37.4	120.05
dest. Wasser	1.12	3.59	1.93	6.19	7.9	25.33
dest. Wasser pH=1 (HCl)	9.06	29.08	13.9	44.62	14.6	46.87
Phosphorsäure (5%)	38.4	123.26	38.7	124.23	42.5	136.42
Phosphorsäure (10%)	42.6	136.74	44.2	141.88	47.6	152.80

Tabelle D17 Einsatz diverser Komplexbildner zur Zn-Extraktion aus dem Gewässersediment „Weiße Elster“

Komplexbildner	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]					
	1 Stunden		6 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure (5%)	40.3	1321.84	44.7	1466.16	50.7	1662.96
Citronensäure (5%)	40.2	1318.56	43.3	1420.24	43.8	1436.64
Glycin (5%)	8.0	262.40	9.8	321.44	21.3	698.64
dest. Wasser	6.7	219.76	7.8	255.84	6.6	216.48
dest. Wasser pH=1 (HCl)	41.4	1357.92	41.1	1384.08	41.6	1364.48
Phosphorsäure (5%)	48.2	1580.96	53.7	1761.36	49.2	1613.76
Phosphorsäure (10%)	51.1	1676.08	50.4	1653.12	47.6	1561.28

Tabelle D18 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cd-Extraktion aus dem Gewässersediment „Weiße Elster“

Komplexbildner	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]					
	1 Stunden		6 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure (5%)	52.5	19.95	58.2	22.12	66.4	25.23
Citronensäure (5%)	49.2	18.69	56.7	21.55	51.7	19.64
Glycin (5%)	6.0	2.28	7.3	2.77	21.7	8.25
dest. Wasser	3.6	1.37	7.6	2.89	7.3	2.77
dest. Wasser pH=1 (HCl)			53.5	20.33	68.2	25.92
Phosphorsäure (5%)			57.9	22.00	64.6	24.55
Phosphorsäure (10%)	67.1	25.50	88.1	33.48	94.2	35.79

Tabelle D19 Einsatz diverser Komplexbildner zur Pb-Extraktion aus dem Gewässersediment „Weiße Elster“

Komplexbildner	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]					
	1 Stunden		6 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure (5%)	15.3	48.04	7.9	24.81		
Citronensäure (5%)	14.7	46.16	17.8	55.89	50.3	157.94
Glycin (5%)	0.6	1.88	0.35	1.10	36.9	115.87
dest. Wasser	0.6	1.88	0.28	0.88	0.6	1.88
dest. Wasser pH=1 (HCl)	1.8	5.65	3.8	11.93	19.7	61.86
Phosphorsäure (5%)	12.4	38.94	32.7	102.68	37.2	116.81
Phosphorsäure (10%)	28.1	88.23	33.9	106.45	66.5	208.81

Tabelle D20 Einsatz diverser Komplexbildner zur Cr-Extraktion aus dem Gewässersediment „Weiße Elster“

Komplexbildner	Extraktionsgrad [%] bzw. [mg/kg]					
	1 Stunden		6 Stunden		120 Stunden	
	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
Weinsäure (5%)	4.5	22.96	5.3	26.92	14.7	74.68
Citronensäure (5%)	11.7	59.43	18.7	95.00	29.6	150.37
Glycin (5%)	2.0	10.16	4.0	20.32	7.9	40.59
dest. Wasser	0.1	0.51	0.6	2.95	0.6	3.05
dest. Wasser pH=1 (HCl)	0.5	2.54	1.6	8.13	2.1	10.52
Phosphorsäure (5%)	26.2	133.10	39.5	200.66	42.1	214.02
Phosphorsäure (10%)	35.3	179.32	43.5	220.98	49.5	251.46

E GC/MS-Analytik

Tabelle E1 Analysenmethoden zur Bestimmung der Organika

Analyse	Analysensystem	Meßbedingungen		
		Injektionsparameter	Ofenprogramm	Detektor-Parameter
Methylphenol, Phenanthren, Naphthalin, Hepta-cosan	**GC** HP 5890 II **Detektor** HP 5972A MSD **Trennsäule** HP5-MS 30m *x* 0.25mm *x* 0.25µm	Temperatur: 270°C Volumen: 1µl splitlos Trägergas: Helium 0.8ml/min	50°C (1 min), 10°C/min, 300°C (3 min)	Temperatur Transferleitung: 280°C Solvent Delay: 3 min SIM-Modus: 85, 108, 111, 128, 178 amu SEV 2400 eV
Brij 30, C_4E_1		Temperatur: 280°C Volumen: 1µl splitlos Trägergas: Helium 0.8ml/min	45°C, 10°C/min, 130°C, 20°C/min, 260°C (5 min)	Temperatur Transferleitung: 280°C Solvent Delay: 3 min SIM-Modus: 55, 57, 87 amu SEV 2400 eV
Phenanthren, Pyren		Temperatur: 270°C Volumen: 1µl splitlos Trägergas: Helium 0.8ml/min	60°C, 15°C/min, 300°C (2 min)	Temperatur Transferleitung: 280°C Solvent Delay: 5 min SIM-Modus: 178, 202 amu SEV 2100 eV
PAK allgemein (16 Stück nach EPA)		Temperatur: 270°C Volumen: 1µl splitlos Trägergas: Helium 0.8ml/min	40°C (1 min), 25°C/min, 140°C, 10°C/min, 320°C (2 min)	Temperatur Transferleitung: 280°C Solvent Delay: 3 min SIM-Modus: 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278 amu SEV 2400 eV

F Herstellung der Versuchsmaterialien (synthetisch kontaminiertes Material)

Synthetisch kontaminiertes Material	Als bodentypische Festphase kommen die Tonminerale Kaolinit (Zweischichtsilikat), Illit und Bentonit (Dreischichtsilikate) als Vertreter der Feinkornfraktionen zum Einsatz.	Einwaage je 1g
Schwermetalle / Schwermetall-Lösung	Pb: $Pb(NO_3)_2$ Cr: $Cr(NO_3)_3*9H_2O$ Cd: $3CdSO_4*8H_2O$	1 g/l Pb^{2+} 1 g/l Cr^{3+} 1 g/l Cd^{2+}
Organika	Phenthren Pyren	
Komplexbildnerlösungen	Weinsäure Citronensäure Gluconsäure Glycin Phosphorsäure dest. Wasser dest. Wasser (pH1; HCl) dest. Wasser (pH1; H_2SO_4)	2,5%-ige; 5%-ige bzw. 10%-ige Lösungen
Vorgehensweise	- Die Tonminerale wurden mit 10ml der Schwermetall-Lösung kontaminiert und anschließend in einem Überkopfschüttler 20 Stunden geschüttelt. - Im Anschluß daran wurde die Lösung abfiltriert und der analytischen Bestimmung der Schwermetallgehalte unterzogen. - Der Rückstand wurde bei 80°C getrocknet. - Die so vorbereitete Probe wurde in den anschließenden Versuchsreihen mit den verschiedenen Komplexbildner-lösungen versetzt und erneut geschüttelt. - Die abfiltrierte Lösung wurde mittels ICP bezüglich ihres Schwermetallgehaltes analysiert.	

7 Literaturverzeichnis

[1] Dukutschajew, W.W.: Russkij Cernozem. St. Pertersburg 1983

[2] Mückenhausen, E.; Zakosek, H.: Grundlagen und Funktionen des Bodens. In: Ullmann-Enzyklopädie. Band 6

[3] Scheffer; Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde. 14.Auflage. Enke Verlag Stuttgart 1998

[4] Richter, J.: Der Boden als Reaktor- Modelle für Prozesse im Boden. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart 1986

[5] Altlasten-Aktuell Nr.5 – Informationen zur Altlastenbehandlung in Sachsen. Materialien zur Altlastenbehandlung 1999. Freistaat Sachsen, Landesamt für Umwelt und Geologie

[6] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (BBodSchG) vom 17.März 1998, BGBl. I 1998 S. 502

[7] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.Juli 1999, BGBl. I 1999 S. 1554

[8] Kloke, A.: Richtwerte ´80 – Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden. Mitteilungen VDLUFA. Heft 1-3. 1987

[9] Testtabelle für die Beurteilung von Konzentrationen verschiedener Stoffe im Boden und Grundwasser für die Nutzungsformen Wohngebiete und Trinkwassergewinnungsgebiete („Niederländische Liste“). Sondergutachten Altlasten des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen. Drucksache 11/6191 S.46 (1990)

[10] Förstner, U.: Umweltschutztechnik. 4.Auflage. Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1993

[11] Merian, E.: Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim 1994

[12] Schultheiß, Sylvia; Goos, Wolfgang: Clausthaler Tektonische Hefte 28: Altlasten. Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Ingenieure und Planer. Verlag Sven von Loga, 1993

[13] Ullmanns Ecyclopädie der technischen Chemie. Band 6 - Umweltschutz und Arbeitssicherheit. 4.,neubearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag Chemie. Weinheim 1981

[14] Koß, V.: Umweltchemie – Eine Einführung für Studium und Praxis. Springer Verlag 1997

[15] DECHEMA – Ausschuß „Bodenschutz“: Memorandum Bodenschutz. März 1996

[16] Hornburg, V.: Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Zusammenfassung der Bonner Bodenkundlichen Abhandlungen BBA2. 1991

[17] Gräbe, G.; Frimmel, F.H.: Reaktion von Sedimenten unterschiedlicher Herkunft unter oxidierenden Bedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Acta hydrochim. hydrobiol. 24 (1996); 161-167

[18] Förstner, U.: Contaminated Sediments. Springer Verlag; Berlin Heidelberg 1989

[19] Förstner, U.; Salomons, W.: Mobilisierung von Schwermetallen bei Wechselwirkungen mit Sedimenten. In: Merian, E.: Metalle in der Umwelt – Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim 1984

[20] DIN 38414 Teil 4: Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4). Verlag Chemie. Weinheim

[21] DIN 38414 Teil S7: Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S7). Verlag Chemie. Weinheim

[22] Förstner, U.; Calmano, W.: Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. Vom Wasser 59 (1982)

[23] Tessier, A.; Cambell, P.G.C.; Bisson, M.: Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51 (1979)

[24] Peula-Lopez, F.H.: Bindungsformen von Schwermetallen in anoxischen Flußsedimenten: Ein Vergleich verschiedener Extraktionsverfahren. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg; Heidelberger Beiträge zur Umweltgeologie, Band 3, Heidelberg 1995.

[25] Blume, H.-P.: Handbuch des Bodenschutzes. Bodenökologie und –belastung. Vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen. 2.Auflage. Ecomed 1992

[26] Klärschlammverordnung vom 6.März 1997. BGBl. I 1997 S. 446 (AbfKlärV)

[27] Hütter, L.A.: Wasser und Wasseruntersuchungen. 5.Auflage. Otto Salle Verlag Frankfurt am Main. 1992

[28] Dederichs, A.: Wissensbasierte Auswahl von Bodensanierungsverfahren. Berichte aus der Umwelttechnik. Diss. (D290), Universität Dortmund, Shaker Verlag, Aachen 1998

[29] Wille, F.: Bodensanierungsverfahren: Grundlagen und Anwendungen. 1.Auflage, Vogel Buchverlag Würzburg, 1993

[30] Fleischhauer, W.; Falkenhain, G.: Angewandte Umwelttechnik. Berlin: Cornelsen Girardet, 1996

[31] Dür, M.: Auswahlkriterien für eine chemisch-physikalische, thermische oder biologische Bodensanierung. TerraTech 4/96; S.46-48

[32] Schiele-Trauth, U.: Biologisch sanieren – aber wie? VDI 25 (1996), S.26

[33] ITVA: Mikrobiologische Verfahren zur Bodendekontamination. Arbeitshilfe – H1-3. 1994

[34] Wiebe, A.: Schwermetallfixierung in thermisch behandelten Böden – Auswirkungen unterschiedlich hoher Kontaminationen und Optimierung durch Zuschläge. Dissertation. Shaker Verlag, Aachen 1997

[35] Spei, B.: Reinigung mineralölkontaminierten Erdreichs mit Tensiden. WLB 7-8/1991

[36] Gerhard, Ch.: Hydrozyklonklassierung in der Umwelttechnik. Universität Erlangen-Nürnberg – Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik. (http://www.uvt.uni-erlangen.de)

[37] Render, M.: Entwicklung eines Bodenwaschverfahrens unter besonderer Berücksichtigung des Feinkornanteils. Diss. 1994. Uni Bremen

[38] Fuisting, J.: Grundlagenuntersuchungen zur Reinigung teerkontaminierter Feststoffe nach dem Emulgierverfahren. D 82 (Diss. RWTH Aachen), Shaker Verlag Aachen 1996

[39] Raatz, S.; Härtel, G.: Anwendung von Tensidkombinationen zur Reinigung PAK-kontaminierter Tone. Aufbereitungstechik 37 (1996) 2, 57-62

[40] Sobisch, T.; Kühnemund, L.; Hübner, H.; Reinisch, G.; Heeg, K.-H.: Effektive Bodenreinigung mit maßgeschneiderten Tensid – Kombinationen. Terra Tech 6/1994, S.55-56

[41] Dr. Gartner; Institut für Energetik und Umwelt GmbH Leipzig; persönliche Mitteilungen

[42] Thöming, J.; Calmano, W.; Borgwardt, S.: Reinigung schwermetallkontaminierter Böden durch saure Extraktion und elektrolytische Metallabscheidung. Wasser & Boden, 47 (1995) 2, S. 8-11

[43] Wömmel, S.; Calmano, W.: Sorption von Schwermetallen durch Eisenphosphat-Kolloide in essigsauren Bodenextrakten. Acta hydrochim. hydrobiol. 23 (1995) 2, S.76-79

[44] Simon, J.: Bodensanierung mit Öl und Wasser. VDI 39 (1995), S.31

[45] Clemens, W.D.: Entwicklung von Mikroemulsionen aus biologisch abbaubaren Komponenten und ihre Anwendung zur Remobilisierung von polyzyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Böden. Diss.; FZ Jülich; 1995

[46] Tondorf, S.: Grundlagen der Elektrosanierung. TerraTech 4/1993

[47] Pfeiffer, P.: Untersuchungen zur Sanierung belasteter Böden mittels elektrochemischer Reinigungsverfahren. Dissertation, TU München 1999

[48] Informationsmaterial der Firma Geokinetics

[49] Hörber, G.: Aufbereitung kontaminierter Böden – Behandlung der schadstoffreichen Feinfraktion aus Bodenwaschanlagen. VDI-Jahrbuch 1996/97; S. 90-100

[50] Landesarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA); LAGA-Informationsschrift: Altablagerungen und Altlasten. Erich-Schmidt Verlag; Berlin, Wiesbaden 1991

[51] Rat von Sachverständigen für Umweltfragen: Sondergutachten Altlasten des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen. Drucksache 11/6191, 1989

[52] EDV-Version Kosal: Systematik zur Kostenabschätzung bei der Sanierung von Altlasten. Version 1.0, Anwendungshandbuch; Bundesländer Arbeitsgruppe: Integriertes EDV-System Bauwesen, Aachen 1994

[53] Schulman, J.H.; Stoeckenius, W.; Prince, L.M.: J.Phys.Chm. 63 (1959), 1677.

[54] Kahlweit, M.: Mikroemulsionen – Eine qualitative Beschreibung ihrer Eigenschaften. Tenside Surf. Det. 30 (1993) 2, S.83-89

[55] Stubenrauch, C.; et al.: Phase behavior of the quaternary system water-decane-decyl monoglucoside-decanol. Tenside Surf. Det.33 (1996) 3, 237241

[56] Kunieda, H.; Ozawa, K.; Aramaki, K; Nakano, A.; Solans, C.: Formation of microemulsions in mixed ionic-nonionic surfactant systems. Langmuir 14 (1998) 2, 260/263

[57] Kahl, H.; Kirmse, K.; Quitsch, K.: Grenzflächenspannungen in mehrphasigen Mischsystemen mit Alkylpolyglucosiden. Tenside Surf. Det. 33 (1996) 1, S.26-32

[58] Kahlweit, M.: How to prepare microemulsions at prescribed temperature, oil and brine. J.Phys.Chem. 1995, vol.99, 1281-1284

[59] Roux, D.; et al.: J.Phys.Chem. 96 (1992) 4174

[60] Andelmann, D.; et al.: J.Phys.Chem. 87 (1987) 7229

[61] Jahn, W.; Strey, R.: J.Phys.Chem. 92 (1988) 2294

[62] Zlokarnik, M.: Chem.-Ing.-Tech. 63 (10), (1991) 994

[63] König, S.; et al.: Charakterisierung eines Mikroemulsionsgebietes. Tenside Surf. Det. 29 (1992) 1 , S.43-47

[64] Dörfler, H.-D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH, Weinheim 1994

[65] Sottmann, T.; Strey, R.: Struktur und Grenzflächenspannungen in Mikroemulsionen. Tenside Surf. Det. 35 (1998) 1, 34/45

[66] Sottmann, T.: Mikroemulsionen – Eigenschaften von internen Grenzflächen. Dissertation 1997. Universität Göttingen. Cuvillier Verlag Göttingen 1998

[67] Solans, C.; Kunieda, H. (Hrsg.): Industrial applications of microemulsions. Surfactant science series vol.66. Marcel Decker, Inc., New York, Basel, Hong Kong. 1997

[68] Paul, B.K.; Moulik, S.P.: Microemulsions: An Overview. Journal Dispersion Science and Techlology, 18 (4), 301-367 (1997)

[69] Myers, D.: Surfaces, Interfaces and Colloids, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991, 333

[70] Stickdorn, K.; et al.: Einsatz von Mikroemulsionen in technischen Prozessen. Tenside Surf. Det. 31 (1994) 4, S.218-227

[71] Watarai, H.: Microemulsions in separation sciences. Journal of Chromatoraphy A, 780 (1997) 93-102

[72] Henkel KGaA: Veröffentlichungen aus der Henkel – Forschung. Henkel Referate 29-33.

[73] Dörfler, H.D.; et al.: Mikroemulsionen und deren Einsatz in Modellwaschversuchen. Tenside Surf. Det. 32 (1995) 6, S.484-491

[74] Miller, C.A.: Solubilization and intermediate phase formation in oil-water-surfactent systems

[75] Schloßer, U.; et al.: Tenside in der Textilveredlung. Tenside Surf. Det. 33 (1996) 4, S.305-309

[76] Barni, E.; Savarino, P.; Viscardi, G.; Carpignano, R.; Di Modica, D.: J.Disp.Sci.Technol.12 (1991) 257

[77] Agster, E.: Textilveredlung 25 (1990) 282

[78] Pondstabodee, S.; Scamehorn, J.F., Chavedej, S.; Harwell, J.H.: Cleanup of oily wastewater by froth flotation: effect of microemulsion formation. Sep. Sci. and Technol., New York 33 (1998) 4, 591/609

[79] Simon, J.: Bodensanierung mit Öl und Wasser. VDI 39 (1995), S.31

[80] Clemens, W.D.: Entwicklung von Mikroemulsionen aus biologisch abbaubaren Komponenten und ihre Anwendung zur Remobilisierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Böden. Dissertation, FZ Jülich, 1995

[81] Bonkhoff, K.; Haegel, F.-H.; Thiele, P.; Subklew, G.; Gerheim, J.; Muckenheim, T.; Webb, L.: Bodensanierung mit Mikroemulsionen – von der Extraktion bis zur mikrobiellen Nachsorge. Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung. Hrsg.: Sonderforschungsbereich 193: Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer. TU Berlin. Berlin 1996

[82] Bonkhoff, K.; Wittman, M.; Haegel, F.-H.; Subklew, G.: Basic investigations for in-situ soil remediation with o/w microemulsions. Contaminated soil ´95. Vol. II: 959-967. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1995

[83] Offenlegungsschrift DE 19716953 A1 (1998-10-29). Forschungszentrum Jülich GmbH

[84] Wahle, U.: Analysenschema für organische Chemikalien im Boden. Dissertation, Universität-Gesamthochschule-Duisburg. 3.Auflage, Wissenschafts-Verlag Dr. Wigbert Maraun. Frankfurt am Main 1995

[85] Marit Kolb: Entwicklung einer analytischen Trennmethode zur Bestimmung org. Schadstoffe in Sedimenten. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1994

[86] Franke, S.: Gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse organischer Substanzen in Elb-, Spülfeld- und Grundwasser. Universität Hamburg. Dissertation 1990

[87] Hellmann, H.: Untersuchung der Anreicherungstendenz von organischen Spurenstoffen gegenüber Tonmineralen. Fresenius Z. Anal. Chem. 327, 524-529

[88] Müller, A.; Hanisch, Ch.; Zerling, L.; Lohse, M.; Walther, A.: Schwermetalle im Gewässersystem der Weißen Elster. Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Band 58. Heft 6. Akademie Verlag. Berlin. 1998

[89] Neue Tenside aus Hefe und Öl – Entspannung für die Umwelt. VDI-Nachrichten 25.4.97

[90] Biologisches Kombiverfahren kann ölverseuchte Küsten umweltverträglich reinigen – Waschmittel aus Sojaöl wäscht Strände sauber. VDI-Nachrichten 9.10.98

[91] Reinigung öliger Strände mit Biodiesel. EP 10/98

[92] Höfer, R.; Feustel, D.; Fies, M.: Derivate natürlicher Öle als Rohstoffe für Lacke und Druckfarben. Henkel-Referate 34/1998

[93] Garst, R.: Alkylpolyglycoside – neue Lösungen für landwirtschaftliche Anwendungen. Henkel-Referate 43/1998

[94] Eine neue Technik für mehr Umwelt- und Gesundheitsschutz: verdunstungsfreies Reinigen mit Fettsäureestern aus pflanzlichen Ölen. Kooperationsstelle Hamburg (http://www.rrz.uni-hamburg.de/kooperationsstelle)

[95] Klumpp, E.; Struck, B.D.; Schwuger, M.J.: Wechselwirkung zwischen Tensiden und Schadstoffen in Böden. Nachr. Chem. Tech. Lab. 40 (19929 Nr.4

[96] Dörfler, H.D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH Weinheim 1994

[97] Fischer, K.: Wechselwirkung natürlicher Komplexbildner mit bodengebundenen Schwermetallen. GIT-Fachz.Lab.3/94; S.171-176

[98] Hein, H.; Kunze, W.: Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH 1994

[99] VDI-Umweltlexikon. VDI-Verlag. 1994

[100] Kahlweit, M.; Strey, R.; Busse, G.: Microemulsions: A Qualitive approach. J. Phys. Chem., 94 (1990), 3881ff.

[101] Brinkmann, D.; Schnabel, C.; Müller, T.; Schügerl, K.: Einfluß des Wassergehaltes von Böden auf die Extraktion von PAK. Chemie Ingenieur Technik (69) 1997. S. 816 – 820

[102] Seidel, H.; Löser, C.; Zehnsdorf, A.; Hoffmann, P.: Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching. Tagungsband „Innovation in der Biotechnologie – Projekte der Deutschen Bundesstiftung Umwelt stellen sich vor“. Hannover, 06.Oktober 1999