

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

**Entfernung von Schwermetallen aus
kontaminierten Böden und anschließende Aufarbeitung
der anfallenden Extraktionslösungen**

Stefanie Püttmer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. P. Planck
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster
2. Univ.-Prof. (Komm.) Dr. W. Nitsch

Die Dissertation wurde am 17.12.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 02.02.2003 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1998 bis Dezember 2002 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Schuster am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. M. Schuster** für die äußerst interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung sowie optimalen Arbeitsbedingungen und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Mein Dank gilt

meinen Kollegen Frau Dipl.-Chem. Kerstin Boch, Herrn Dr. Florian Geistmann, Frau Dipl.-Chem. Lina Lässig, Herrn Dipl.-Chem. Alexander Leopold, Herrn Wolfgang Marquardt, Herrn Dr. Alexander Rether, Herrn Dipl.-Chem. Stefan Ringmann, Herrn Dipl.-Chem. G. Risse, Frau Dr. Kerstin Šandor, Herrn Dr. Mario Šandor, Herrn Dipl.-Chem. Stefan Schlumberger, Herrn Dr. Michael Schwarzer, Herrn Dr. Frank Vilsmeier, Frau Dipl.-Chem. Silke Weber für die freundschaftliche Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Karsch für die großzügige Bereitstellung der Forschungslaboratorien.

Herrn M. Barth und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die fachkundige Hilfestellung bei der Aufnahme einiger Flammen-AAS-Messungen sowie die freundliche Überlassung der AAS-spektroskopischen Einrichtungen.

Herrn Dr. A. Hamel, Herrn Dr. A. Leithe, Herrn Dipl.-Chem. U. Monkowius und Herrn Dr. N. West für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Frau H. Froh für die Hilfe und Unterstützung bei der Bewältigung administrativer Probleme.

Herrn Dipl.-Chem. F. Wiesbrock für jedwede redigierende und anderweitige universitäre Hilfestellung.

allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Instituts, deren Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben mögen.

Frau Barbara Klose, Herrn Josef Meier sowie Herrn Alexander Schriewer für deren Beitrag zu dieser Arbeit im Rahmen des anorganisch-chemischen Praktikums für Fortgeschrittene.

meinen Eltern und meiner Familie für jegliche Unterstützung.

Abkürzungen

a	Jahr
a_0, a_1	strukturabhängige Konstante
abs.	absolut
AEO	Alkylethoxylat
AF	Anreicherungsfaktor
APG	Alkylpolyglucosid
APEO	Alkylphenoethoxylat
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BDET	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> ', <i>N</i> '-diethylthioharnstoff
BE	Bodenextraktion
BSB	biologischer Sauerstoffbedarf
c	Konzentration
C	Gleichgewichtskonzentration
CKW	chlorierte Kohlenwasserstoffe
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
CP	Cloud Point-Extraktion
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
CSD	UN-Commission on Sustainable Development
d	maximaler Korndurchmesser bzw. Tag
D	Desorption
DIN	Deutsche Industrie-Norm
E	prozentual extrahierter Extraktivanteil
[S,S]-EDDS	Ethylendiamindisuccinat
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EL	Extraktionslösung
EU	Europäische Union
Fa.	Firma

FAO	Food & Agriculture Organisation of the United Nations
Gew.-%	Gewichtsprozent
ha	Hektar
H ₂ O 5:1	destilliertes Wasser, s/l-Verhältnis entsprechend einem L/M-Verhältnis von 5:1
H ₂ O 10:1	destilliertes Wasser, s/l-Verhältnis entsprechend einem L/M-Verhältnis von 10:1
IR	Infrarot
ISO	International Organization for Standardization
K	Absorptionsgleichgewichtskonstante
k ₁ , k ₂	Konstanten der LANGMUIR-Gleichung
K _F	FREUNDLICH-Konstante
KAK	Kationenaustauschkapazität
KW	Kohlenwasserstoff
L	Lehm bzw. Ligand
LC	letale Konzentration
lat.	lateinisch
LD	letale Dosis
L/M	Ligand/Metall
m	Masse, Adsorbensmenge
M	Molmasse, molar bzw. Metall
max.	maximal
min.	mindestens
MP	mizellare Phase
n	Materialkonstante der FREUNDLICH-Gleichung
N	Anzahl der Messungen, Normal
N _C	Zahl der C-Atome
NTA	Nitrilotriacetat
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
p	Partialdruck
P	pflanzenverfügbare Schwermetallanteil

PAH	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PE	Polyethylen
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration (potentia hydrogenii)
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
q _e	Belegungsgrad
R	prozentualer Restgehalt an Extraktiv
R ²	Bestimmtheitsmaß
U/min	Umdrehungen pro Minute
s	absolute Standardabweichung
S	Sand
s/l	fest/flüssig
t	Tonne
T	Ton
T _{CP}	Cloud Point-Temperatur
TL	wässrige Lösung von 2 % (w/v) Triton X-100 sowie 2 mmol/L BDET
TL 5:1	Tensid/Ligand-Lösung, L/M-Verhältnis 5:1
TL 10:1	Tensid/Ligand-Lösung, L/M-Verhältnis 10:1
2 TL 5:1	Tensid/Ligand-Lösung, L/M-Verhältnis 5:1, zweifache Extraktion
2 TL 10:1	Tensid/Ligand-Lösung, L/M-Verhältnis 10:1, zweifache Extraktion
TL20	Tensid/Ligand-Lösung, unter Zusatz von 20 mmol/L CaCl ₂ , L/M-Verhältnis 5:1
TL500	Tensid/Ligand-Lösung unter Zusatz von 500 mmol/L CaCl ₂ , L/M-Verhältnis 5:1
4 TL500	Tensid/Ligand-Lösung unter Zusatz von 500 mmol/L Ca, L/M-Verhältnis 5:1, vierfache Extraktion
TNT	Trinitrotoluol
TM	Trockenmasse
U	Schluff

UNEP	United Nations Environment Programme
v	relative Standardabweichung
V	Volumen
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
W_{gw}	Wassergehalt in % (w/v)
WP	Wasserphase
x	Adsorptivmenge
Y	austauschbar gebundener Elementanteil

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Der Boden	3
	2.1 Bodenentstehung und -entwicklung	3
	2.2 Mineralische Bodenbestandteile	4
	2.2.1 Gesteine	5
	2.2.2 Minerale	6
	2.3 Organische Bodenbestandteile	9
	2.4 Korngrößenverteilung	12
	2.5 Wassergehalt	14
3	Schwermetallbelastete Böden	15
	3.1 Toxizität und Eintrag in Böden	15
	3.1.1 Cadmium	16
	3.1.2 Nickel	18
	3.1.3 Kupfer	19
	3.1.4 Blei	20
	3.2 Gesamtgehalt, Mobilität und Bioverfügbarkeit von Schwermetallen in Böden	21
	3.3 Bindungsformen der Schwermetalle in Böden	23
	3.4 Grundlagen der Adsorption	26
	3.4.1 Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR	27
	3.4.2 Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH	30
	3.5 Gesetzliche Bestimmungen	32
	3.5.1 Die Einführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes	32
	3.5.2 Der Aufbau des Bundes-Bodenschutzgesetzes	32
	3.5.3 Die Schwerpunkte	33
	3.5.4 Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung	35

3.5.5 Internationale Zusammenarbeit	38
3.6 Gegenwärtiger Kenntnisstand der Bodensanierungstechnik	39
3.6.1 Sicherungsmaßnahmen	39
3.6.2 Dekontaminationsverfahren	40
4 Tenside	46
4.1 Einteilung der Tenside	46
4.2 Struktur nichtionischer Tenside	47
4.3 Physikochemische Eigenschaften	48
4.3.1 Assoziatbildung der Tenside	49
4.3.2 Die kritische Mizellbildungskonzentration	50
4.3.3 Mizellengröße	52
4.3.4 Mizellare Solubilisierung	52
4.3.5 Einfluss mizellarer Systeme auf chemische Reaktionen	53
4.3.6 Temperaturinduzierte Phasentrennung	54
4.4 Anwendungsmöglichkeiten in der Bodensanierung	55
4.4.1 Beschleunigung der Umsatzraten bei einer biologischen Sanierung	55
4.4.2 Mobilisierung der Kontamination	56
5 N-Acylthioharnstoffe	59
5.1 Darstellung	59
5.2 Strukturelle und komplexchemische Eigenschaften	60
5.3 Anwendungsbereiche	64
6 Aufgabenstellung	66
7 Charakterisierung der untersuchten Bodenmatrices	68
7.1 Probenahmen und -vorbereitung	68
7.2 Kenngrößen der untersuchten Böden	69
7.2.1 Korngrößenverteilung	69
7.2.2 Organischer Kohlenstoffgehalt, Boden-pH-Wert und	71

8	Kontamination der Standardböden mit Schwermetallen	73
	8.1 Erstellung der Adsorptionsisothermen	73
	8.1.1 Adsorption von Cadmium	74
	8.1.2 Adsorption von Nickel	77
	8.2 Durchführung der Bodenkontaminationen	79
9	Untersuchung der kontaminierten Böden	81
	9.1 Ermittlung der Wassergehalte	81
	9.2 Bestimmung der pH-Werte der Standardböden nach der Kontamination	82
	9.3 Bestimmung der Schwermetallgehalte	82
	9.4 Ermittlung der pflanzenverfügbaren Schwermetallanteile	84
	9.5 Beurteilung der kontaminierten Böden nach der BBodSchV	85
	9.6 Bestimmung der Schwermetallbindungsformen	87
10	Entwicklung eines Extraktionsverfahrens	91
	10.1 Auswahl der Additive	91
	10.2 Durchführung und Auswertung	93
	10.3 Entwicklung eines Extraktionskonzepts anhand der Modellböden	96
	10.3.1 Vorversuche	97
	10.3.2 Extraktion mit wässrigen Triton X-100/BDET-Lösungen	100
	10.3.3 Extraktion mit wässrigen Triton X-100/BDET-Lösungen unter Elektrolytzugabe	109
	10.4 Übertragung des Extraktionsverfahrens auf die Altlast	114
	10.4.1 Vorversuche	114
	10.4.2 Extraktion mit wässrigen Triton X-100/BDET-Lösungen	116
	10.4.3 Extraktion mit wässrigen Triton X-100/BDET-Lösungen unter Elektrolytzugabe	121
	10.4.4 Mehrfache Extraktion unter Zusatz eines Elektrolyten	124

10.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bodenextraktion	127
10.6 Sekundärkontamination der Modellböden	131
10.6.1 Calcium	131
10.6.2 Triton X-100	132
11 Aufarbeitung der Bodenextrakte	134
11.1 Prinzip des Cloud Point-Prozesses	134
11.2 Schwermetallanreicherung und -abtrennung in Modelllösungen	139
11.2.1 Elektrolytfreie Lösungen	139
11.2.2 Elektrolythaltige Lösungen	153
11.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Parameteroptimierungen	162
11.3 Cloud Point-Extraktionen der anfallenden Bodenextrakte	165
11.3.1 Elektrolytfreie Bodenextrakte	166
11.3.2 Elektrolythaltige Bodenextrakte	171
11.4 Zusammenfassung der Versuchsreihen zur Aufarbeitung der Bodenextrakte	175
12 Kreislaufführung der Extraktionsadditive	176
13 Zusammenfassung	181
14 Anhang	183
14.1 Allgemeine Arbeitstechniken	183
14.2 Berechnung von Mittelwerten und Standardabweichungen	183
14.3 Eingesetzte Chemikalien	184
14.4 Verwendete Geräte	185
14.5 Bestimmung des Boden-pH-Werts	185
14.6 Erstellung der Adsorptionsisothermen	185
14.7 Kontamination der Standardböden mit Cd und Ni	186
14.8 Bestimmung des Wassergehalts	187
14.9 Durchführung der Königwasseraufschlüsse	187
14.10 Durchführung der Druckaufschlüsse mit Fluss- und Salpetersäure	187

14.11 Durchführung der Ammoniumnitratelutionen	188
14.12 Durchführung der sequentiellen Extraktionen	188
14.13 Durchführung der Extraktionsversuche	189
14.13.1 Einfache Extraktion	190
14.13.2 Zweifache Extraktion	190
14.13.3 Vierfache Extraktion	191
14.14 Bestimmung der adsorbierten Triton X-100-Menge	191
14.15 Durchführung der Cloud Point-Extraktionen	192
14.15.1 Herstellung der Modelllösungen sowie der Bodenextrakte	192
14.15.2 Anreicherung der Schwermetallkomplexe	192
14.15.3 Abtrennung der freien Schwermetalle	192
15 Literaturverzeichnis	195

1 Einleitung

Die Konsum- und Lebensgewohnheiten sowie die industriellen und landwirtschaftlichen Produktions- bzw. Anbaumethoden in modernen Industriestaaten beeinflussen den Stoffhaushalt der Ökosphäre durch Einträge von anorganischen und organischen Schadstoffen in erheblichem Maße. Diese Belastungen sind eine Folge industrieller Emissionen, resultieren aber auch aus dem sorglosen Umgang mit riskanten Substanzen. Aus der Reihe potentieller Emissionsquellen seien hier nur die Verbrennung von verbleitem Ottokraftstoff oder die Düngung mit schwermetallkontaminiertem Klärschlamm genannt. Bis in die 70er Jahre wurde ein Großteil der anfallenden, schwermetallhaltigen Klärschlämme auf Feldern ausgebracht, obwohl die damit verbundenen Risiken den zuständigen Ämtern und Behörden seit langem bekannt waren.^[1] Während bereits in den 50er Jahren der Schutz aquatischer Systeme mit dem Erlass des Wasserhaushaltsgesetzes realisiert wurde, kann erst seit 1997 auf eine bundeseinheitliche Gesetzgebung zum Schutz des Bodens zurückgegriffen werden.

Die Bedrohung der Umwelt durch Altlasten bzw. altlastenverdächtige Flächen in Deutschland nimmt immer besorgniserregendere Züge an. Ging man vor rund zehn Jahren noch von ungefähr 50 000 Verdachtsstandorten in den alten Bundesländern aus, waren es 1993 dort bereits ca. 50 000 bis 80 000 Flächen.^[2] Neueste Zahlen für die gesamte Bundesrepublik sprechen eine deutliche Sprache: Nach Angaben des Umweltbundesamtes sind derzeit 362 689 altlastenverdächtige Flächen erfasst (Stand Dezember 2000).^[3] Es ist zu befürchten, dass diese Zahlen längst nicht endgültig sind.

Die Beseitigung der Bodenkontaminationen ist daher eine der großen Herausforderungen, denen sich die Umwelttechnik in den kommenden Jahrzehnten stellen muss. Im Vergleich zu den hochentwickelten und erprobten Techniken zur Abluft- und Abwasserreinigung sowie zur Abfallbehandlung steht die Sanierung von kontaminierten Böden noch weit zurück. Da es in vielen Fällen bislang keine ausgereiften Sanierungstechniken gibt, sind umfassende Forschungsarbeiten nötig, wobei das Hauptanliegen der Entwicklung schonender und kostengünstiger Verfahren gelten muss.

Bisher entwickelte Verfahren umfassen biologische, physikalische, chemische und thermische Methoden, welche besonders hinsichtlich organischer Kontaminationen effektiv sind und in die physikalische und chemische Natur des Bodens nur wenig eingreifen. Ein gravierendes Problem stellt die Verunreinigung von Böden mit Schwermetallen dar. Diese wirken häufig bereits in geringen Mengen auf Organismen toxisch und besitzen hohe Verweilzeiten in Böden, da sie nicht biologisch abgebaut werden. Bei den bisher angewendeten Maßnahmen zur Dekontaminierung schwermetallbelasteter Böden kann jedoch nur selten von einer tatsächlichen „Sanierung“ gesprochen werden. Als besonders erschwerend erweist sich die teilweise äußerst feste Bindung von Schwermetallen an den Boden. Eine Mobilisierung erfolgt deshalb bisher überwiegend mit aggressiven Chemikalien wie Mineralsäuren, die zugleich einen Großteil der Bodenmatrix zerstören.

Für die Entwicklung neuer Verfahren ist es im Hinblick auf deren Umweltverträglichkeit wichtig, Problemverlagerungen, etwa durch Befrachten anderer Umweltmedien oder Sekundärkontaminationen, zu vermeiden. Umfassende Sanierungskonzepte sollten folglich neben der Entfernung der Kontamination aus dem Boden die Aufarbeitung der anfallenden, befrachteten Medien und Wiedergewinnung der Schwermetalle beinhalten.

2 Der Boden

Der Boden, eine nur wenige Meter hohe Schicht der Lithosphäre, ist Lebensraum der Mehrzahl der Pflanzen und Tiere sowie des Menschen. Es waren die Archebakterien, die im Erdaltertum dem Boden ‚Leben einhauchten‘, die ersten pedogenen Prozesse in der Gesteinshülle in Gang brachten und so einen langen Prozess geologischer und biochemischer Kettenreaktionen auslösten.^[4]

2.1 Bodenentstehung und -entwicklung

Als Magma werden die Gesteinsschmelzen im oberen Erdmantel und in der Erdkruste bezeichnet. Es wird durch Vulkanismus an die Erdoberfläche transportiert. Physikalische Verwitterungsprozesse sowie Temperatur-, Salz- und Eissprengungen brechen die durchgängige Oberfläche des abgekühlten Magmas auf. Durch mechanische Beanspruchung aufgrund von Luft- und Wasserbewegung werden die Gesteine weiter zerkleinert. Diese Oberflächenvergrößerungen und Gesteinslockerungen sind Wegbereiter für die chemischen Verwitterungsprozesse. Der Kontakt von Luftsauerstoff und Wasser mit den Gesteinsoberflächen führt zur partiellen Auflösung der Minerale, welche durch Hydrolyse und Oxidation weiter verändert und abgebaut werden. Aus den freigesetzten, teilweise chemisch modifizierten Bausteinen entstehen neue Minerale.

Das mineralische Gestein allein bildet noch keinen Boden. Mineraloberflächen sind häufig dicht mit Pilzhyphen oder Algen bedeckt. Diese Organismen scheiden niedermolekulare organische Säuren wie Oxal-, Wein-, Äpfel-, Zitronen- und Benzoesäure aus oder generieren durch mikrobielle Oxidation Schwefel- und Salpetersäure. Den Gesteinen werden in diesem sauren Milieu durch erhöhte Hydrolyse oder durch Bildung stabiler organomineralischer Verbindungen, wie Magnesium- oder Calciumoxalaten, Metalle entzogen. Die vorherrschende organische Bodenmasse wird jedoch aus abgestorbenen tierischen und pflanzlichen Organismen gebildet, die mit dem Fortschreiten der Evolution zunehmend den Bodenraum belebten.

Diese Bodenentwicklung schreitet im Lauf der Zeit zur Tiefe fort, wobei unterschiedliche Lagen, sogenannte Bodenhorizonte, entstehen. Diese sind in oberen Schichten streuähnlich (besonders die organischen Auflagehorizonte) und werden in der Tiefe als Mineralhorizonte zunehmend gesteinsähnlicher. Dieses komplexe Bodengefüge aus einer Vielzahl von organischen und mineralischen Substanzen unterliegt aufgrund von Verwitterungsprozessen, Boden Neubildung und biologischer Aktivität in der belebten Phase des Bodens (dem Edaphon) stetiger Wandlung. Da sich die Pedogenese über lange Zeiträume erstreckt, ist Boden eine nicht erneuerbare Ressource.^[5]

2.2 Mineralische Bodenbestandteile

Die Gesteine der Erdkruste, Minerale und deren Verwitterungsprodukte bilden das anorganische Ausgangsmaterial der Böden. Die Stellung der Böden im Stoffkreislauf der Lithosphäre zeigt, dass an der Gesteinsbildung (der Lithogenese) eine große Zahl an Prozessen beteiligt ist. Beim Abkühlen glutflüssigen Magmas entstehen zu Beginn der Lithogenese Gesteine durch Kristallisation. Sie unterliegen weiteren Veränderungen wie Verwitterung, Abtragung, Transport, Ablagerung, Diagenese, Metamorphose und Anatexis, die sich, wie in **Abb. 1** ersichtlich, zu einem Kreislauf zusammenschließen.

In diesem Kreislauf nehmen Böden eine zentrale Position ein: Sie sind einerseits das Produkt der Gesteinsumwandlung in Kontakt mit Atmosphäre und Biosphäre und liefern andererseits Material für die Bildung neuer Gesteine. Daher sind Böden nicht ohne Gesteinskenntnis zu verstehen, ebenso wenig wie Steine ohne Kenntnis der Böden.

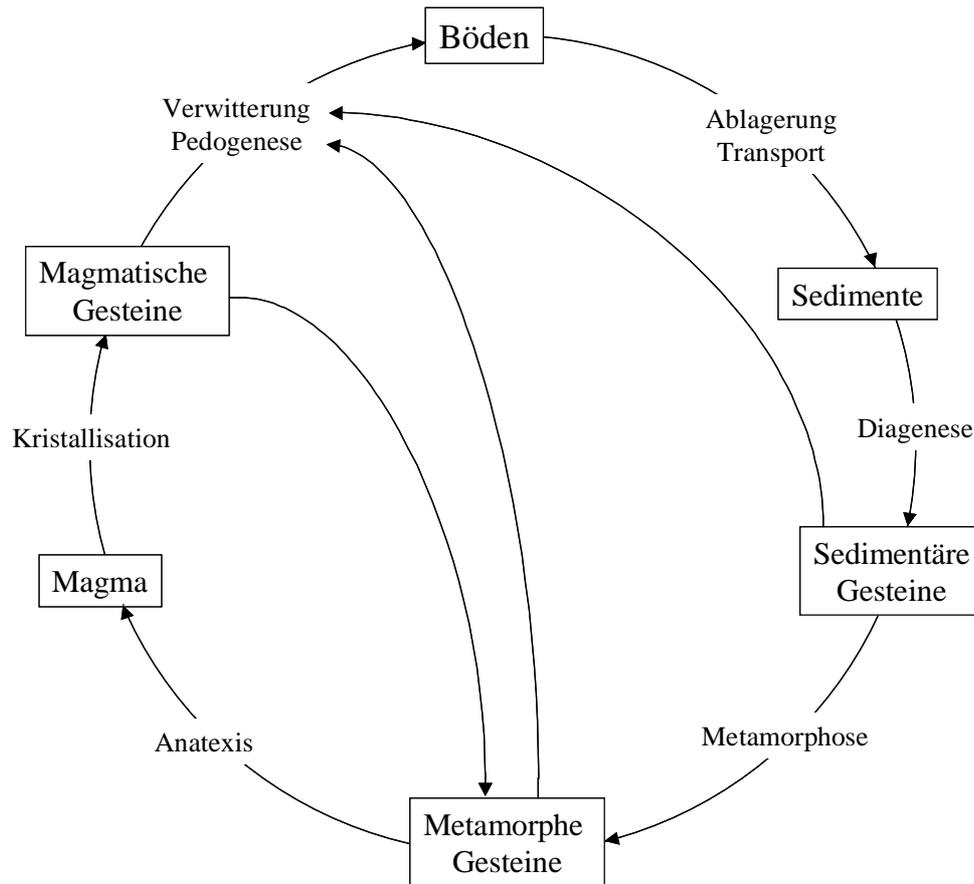


Abbildung 1: Die Stellung der Böden im Kreislauf der Lithosphäre. ^[5]

2.2.1 Gesteine

Gesteine sind heterogene Systeme glasig erstarrter, fein oder grob kristallisierter Minerale variabler Zusammensetzung. Sie werden unterschieden in Magmatite, Sedimente und Metamorphite.

Magmatite werden aus erstarrtem Magma gebildet und bestehen nahezu ausschließlich aus Oxiden der Elemente Silicium (40-80 %), Aluminium (bis 20 %), Eisen, Titan, Mangan, Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium und Phosphor.

Durch physikalische Verwitterung und mechanischen Transport (Wind, Wasser oder Eis) der chemisch weitgehend unveränderten Magmatite entstanden die klastischen *Sedimente*. Minerale, die zudem durch chemische Verwitterung oder biochemische Vorgänge modifiziert wurden, bilden die Gruppe der chemischen und biogenen Sedimente.

Die Diagenese verfestigt Sedimente zu *Sedimentiten*, wobei überlagernde Auflast zu Sedimentverdichtungen führt. Außerdem fallen aus entsprechend zusammengesetzten Porenlösungen Calcium- und Magnesiumcarbonate bzw. Silicium-, Eisen- und Aluminiumoxide aus und verkitten die Sedimente.

Charakteristische Merkmale sedimentärer Gefüge sind deren geschichteter Aufbau, ein aus Tonmineralen und Carbonaten bestehendes sedimentäres Milieu und die beherbergten Fossilien.

Sedimente und Sedimentite stellen nur ca. 8 % der Erdkruste; annähernd die Hälfte sind Tongesteine, der Rest zu etwa gleichen Teilen Sand- und Carbonatgesteine. Da sie jedoch circa 75 % der Erdoberfläche bedecken, spielen Sedimente und Sedimentite eine zentrale Rolle in der Pedogenese.^[5,6]

2.2.2 Minerale

Etwa 80 % der die Erdrinde aufbauenden Minerale sind *Silicate*, deren Grundbaustein der SiO_4^{4-} -Tetraeder ist. Man unterscheidet sie in Insel-, Gruppen- und Ring- bzw. Ketten-, Band- und Schichtsilicate (**Abb. 2**). Allen Strukturtypen liegt ein höheres Si:O-Verhältnis zugrunde als im Quarz, wodurch zusätzlich negative Ladungen in das System eingebracht werden, die durch Metallkationen kompensiert werden. Der strukturelle Aufbau und die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Silicate variiert dementsprechend stark.

Weit verbreitet sind hell bis schwach gefärbte Feldspäte. Diese Gerüstsilicate bestehen aus einem dreidimensionalen Tetraederverband; ein Viertel oder die Hälfte der Silicium-Tetraederzentren ist durch dreiwertige Aluminiumkationen ersetzt. Zum Ladungsausgleich sind in die Lücken der Silicatstruktur K^+ -, Ca^{2+} - oder Na^+ -Ionen eingelagert.

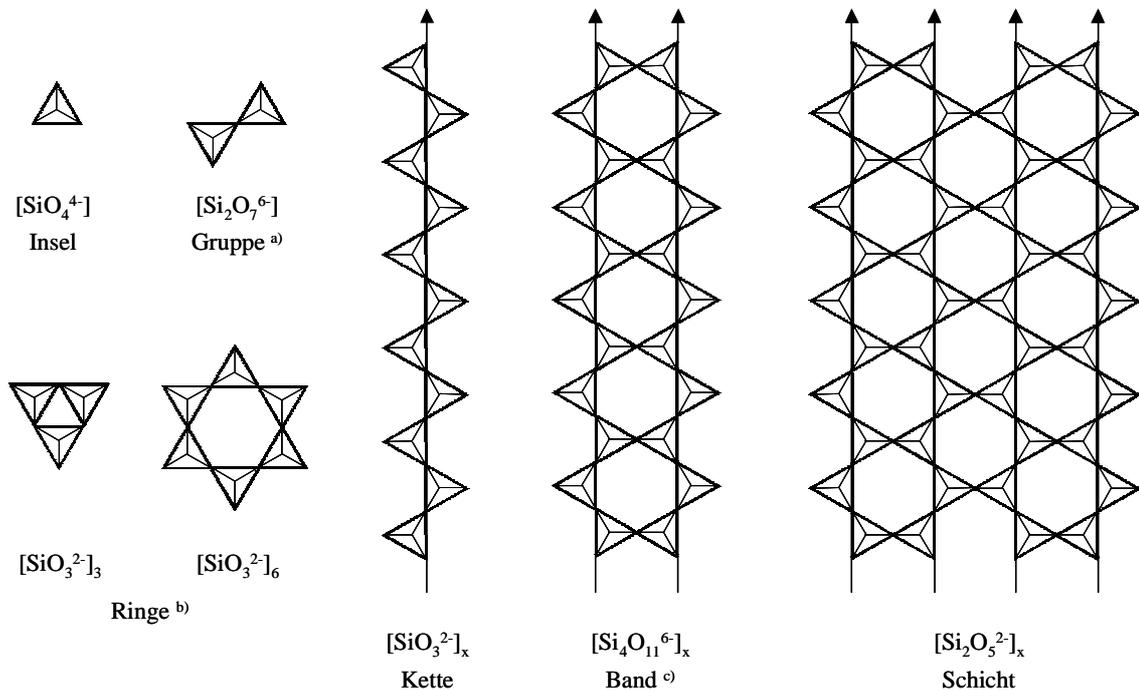


Abbildung 2: Struktur von Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band- und Schichtsilicaten;

^{a)} Trisilicate $[\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}]$ und höhere lineare Silicate sind unbekannt.

^{b)} Es sind Cyclosilicate $[\text{SiO}_3^{2-}]_x$ mit $x = 3, 4, 6$ und 8 bekannt.

^{c)} Es existieren auch Bandsilicate mit anderer Zusammensetzung. ^[7]

Blättchenförmig kristallisierte Glimmer sind sogenannte Dreischichtminerale, die aus schichtförmig vernetzten Silicateinheiten aufgebaut sind. Jeweils drei Ecken eines Tetraeders sind über Etherbindungen mit benachbarten Tetraedereinheiten unter Ausbildung einer Schichtstruktur verknüpft. Zwei dieser Silicatschichten ordnen sich relativ zueinander so an, dass die freien Sauerstoffatome der Schichten zueinander weisen. Verknüpft werden die zwei Silicatschichten im Zwischenschichtbereich durch Koordination der freien Sauerstoffatome an Al^{3+} -, Fe^{2+} - oder Mg^{2+} -Kationen. Jedes dieser Metallionen wird von je zwei Sauerstoffatomen der beiden Silicatschichten und zwei weiteren Hydroxidliganden komplexiert und komplettiert so seine oktaedrische Ligandhülle. Außerdem ist ein Viertel der Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen ersetzt. Die hierdurch entstehende negative Ladung wird durch K^+ -, Al^{3+} -, Fe^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Ionen kompensiert, die an die der Zwischenschicht abgewandten Seiten der Silicatschichten koordinieren und so das Dreischichtgefüge zusammenhalten. Daneben existieren Silicatstrukturen, deren etherverbrückte Silicatketten oder -bänder über Zwischenschichtkationen wie Ca^{2+} -, Mg^{2+} - oder Fe^{2+} -Ionen verbunden sind, oder auch Insilicate, deren Silicateinheiten nicht direkt über Etherbrücken, sondern ausschließlich über Mg^{2+} - oder Fe^{2+} -Kationen verknüpft sind.

Die wichtigsten bodenspezifischen Mineralneubildungen sind die *Tonminerale*. Es handelt sich um Verwitterungsprodukte bestimmter Silicate. Aus Dreischichtsilicaten werden beispielsweise nach mechanischer Zerkleinerung K^+ -Ionen herausgelöst und durch Kationen wie Ca^{2+} oder Mg^{2+} ersetzt, welche als hydratisierte Zwischenschichtkationen austauschbar bleiben. Mit sinkendem Kaliumgehalt wird der Zwischenschichtbereich immer stärker aufgeweitet, bis am Ende dieses Prozesses ein völlig aufgeweitetes Dreischichttonmineral vorliegt. Silicate können bei der Verwitterung aber auch in ihre vorwiegend ionischen Bestandteile zerfallen, aus denen sich zunächst Elementarschichten bilden, die sich dann in verschiedener Abfolge zu Tonmineralen entwickeln.

Neben den strukturellen Gemeinsamkeiten mit Glimmern treten bei den Tonmineralen folgende Unterschiede auf:

- Neben dem Dreischichttyp der Glimmer beobachtet man bei Tonmineralen einen weiteren Typ, bei dem jede Oktaederschicht mit nur jeweils einer Tetraederschicht verbunden ist.
- Der isomorphe Ersatz, der eine negative Schichtladung erzeugt, tritt nicht nur in der Tetraederschicht, sondern auch in der Oktaederschicht auf und variiert stärker als in Glimmern.
- Geladene Silicatschichten der Tonminerale werden neben K^+ -Ionen auch durch hydratisierte sowie austauschbare Kationen und durch infolge isomorphen Ersatzes positiv geladene Hydroxidschichten ($Mg(II)$ -, $Fe(II)$ -, $Fe(III)$ - und $Al(III)$ -Hydroxide; Austausch von Mg^{2+} und Fe^{2+} gegen Al^{3+} und Fe^{3+}) zusammengehalten, ungeladene Silicatschichten durch Wasserstoffbrücken-Bindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie van-der-Waals-Kräfte.
- Ein nur bei Tonmineralen auftretender Dreischichttyp besteht aus kurzen Schichtstücken, die gegeneinander versetzt und über O-Si-O-Brücken verknüpft sind.
- Schließlich können in Tonmineralen Oktaeder- und Tetraederschichten in variablen Anteilen auch zu Hohlkugeln oder Röhren verknüpft sein.^[8-17]

Die so gebildeten kristallinen OH-haltigen Al-Mg-Fe-Silicate mit meist blättchenförmigem Habitus haben einem Durchmesser von weniger als 2 μm . Die Ursache für ihre geringere Kristallinität liegt im Bildungsmilieu der Atmosphäre begründet, das durch niedrige Temperaturen und Drücke und heterogene Verwitterungslösungen gekennzeichnet ist. Neben der Schichtladung ist eben diese geringe Kristallinität der Grund für die hohe Reaktivität der Tonminerale in Böden und verleiht Tongesteinen und tonigen Böden ihre Quellfähigkeit und die Möglichkeit, Ionen und Moleküle zu sorbieren.

Ferner sind in Böden Oxide und Hydroxide vorwiegend des Siliciums, Aluminiums, Eisens und Mangans sowie Carbonate des Calciums und Magnesiums enthalten. Das mengenmäßig wichtigste primäre Oxid ist der Quarz. Daneben finden sich Sulfate des Calciums, Eisens und Bariums, sowie Calciumphosphate und Eisensulfide. ^[5,6]

2.3 Organische Bodenbestandteile

Die organischen Bodenbestandteile bestehen aus abgestorbenen tierischen und pflanzlichen Stoffen und deren Umwandlungsprodukten. Die Gesamtheit der festen organischen Substanz wird als Humus bezeichnet. Die Humusgehalte in Böden variieren in weiten Grenzen. Beispielsweise enthalten Wald- und Ackerböden 1,5 bis 4 %, obere Horizonte von Böden unter Dauergrünland bis 15 %, Niedermoore über 30 % und Hochmoore bis nahezu 100 % Humus. Nach dem Grad der mikrobiellen Umwandlung wird Humus in Streustoffe und Huminstoffe unterschieden.

Streustoffe sind nieder- und höhermolekulare Verbindungen, die sich aus nicht oder nur schwach umgewandelten abgestorbenen Pflanzenresten und Bodenorganismen zusammensetzen, wie Proteinen, Lipiden, Terpenen, Polysacchariden, Lignin und Stärke, aber auch Alkoholen, Carbonsäuren, Phenolen, Steroiden und Ketonen.

Aufgrund ihrer in aller Regel leichten Löslichkeit, hohen Reaktivität und der mikrobiellen Abbaumöglichkeiten ist die Verweildauer der Streustoffe in Böden gering. Durch Stabilisierungsprozesse, der sog. Humifizierung, werden aus ihnen Huminstoffe gebildet.

Als *Huminstoffe* werden schwach bis stark braun gefärbte postmortale Substanzen ohne reproduzierbare chemische Struktur mit einer Molekülmasse bis etwa 10 000 g/mol bezeichnet. Aufgrund der Stabilität der Huminstoffe gegen Mineralisierung ist die Umsatzrate niedrig und die Verweilzeit im Boden entsprechend hoch. Die Teilchen von geringer Größe (unter 2 µm) haben eine große spezifische Oberfläche und beeinflussen aufgrund ihrer besonderen Reaktivität das chemische Potential eines Bodens wesentlich. Im Boden liegen sie als Einzelteilchen oder mit Streustoffen und Mineralen aggregiert vor; teilweise sind sie auch an Tonminerale und Oxide sorbiert. Die geochemische Bedeutung der Huminstoffe liegt in ihrem Komplexbildungsvermögen, das auf die Vielzahl an funktionellen Gruppen im Huminstoffgerüst zurückzuführen ist. Zu den wichtigsten funktionellen Gruppen der Huminstoffe gehören Hydroxyl- und Phenolgruppen sowie Carbonyl-, Carboxyl- und Aminofunktionen (**Abb. 3**). Wasser und andere Moleküle sowie Ionen werden reversibel, Schwermetallionen durch Komplexbildung auch irreversibel gebunden.

Eine Klassifizierung der Huminstoffe nach strukturchemischen Gesichtspunkten ist wegen ihrer heterogenen Zusammensetzung nicht möglich. Daher ist eine Einteilung nach recht vordergründigen Kriterien, wie etwa der elementaren Zusammensetzung, der Löslichkeit und anderer davon abhängiger Merkmale üblich. Bezüglich ihrer Löslichkeit werden Huminstoffe in drei Fraktionen unterschieden:

Fulvosäuren sind die im sauren und alkalischen pH-Bereich löslichen Anteile der organischen Substanz. Sie zeichnen sich durch ein relativ niedriges Molekulargewicht und einen hohen Gehalt an funktionellen Gruppen aus. Der Anteil an Polysaccharidbausteinen ist hoch, aromatische Komponenten sind kaum vorhanden.

Huminsäuren, die Hauptfraktion der Huminstoffe, sind löslich in verdünnten Basen und unlöslich in Mineralsäuren. Sie besitzen ein höheres Molekulargewicht und enthalten mehr aromatische Anteile, aber weniger Polysaccharidfragmente als die Fulvosäuren.

Als *Humine* werden die in kalter Natronlauge unlöslichen Anteile der Huminstoffe bezeichnet. Ein großer Teil der Huminfraktion besteht im Vergleich zu den Fulvo- und Huminsäuren aus weniger zersetzten Tier- und Pflanzenresten, die streng genommen nicht zu den Huminen zu rechnen sind, methodisch von ihnen aber nur schwer oder gar nicht zu trennen sind.^[18]

Aufgrund dieser strukturellen Inhomogenität gelingt die Angabe einer repräsentativen Strukturformel für Huminsäuren nur schwer. Neue Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von SCHULTEN und SCHNITZER.^[19-21] Ihr Modell für Huminsäuren zeigt ein verzweigtes Netzwerk aus Aromaten, die über langkettige Alkylstrukturen verbunden sind und eine Vielzahl funktioneller Gruppen tragen (Abb. 3). Das Modell begründet sich auf Pyrolyse-GC/MS, Pyrolyse-FIMS, ¹³C-NMR, oxidativem und reduktivem Abbau und elektronenmikroskopischen Analysen. Basierend auf diesen Ergebnissen entwickelte SCHULTEN ein dreidimensionales Strukturkonzept für Huminstoffe.^[20]

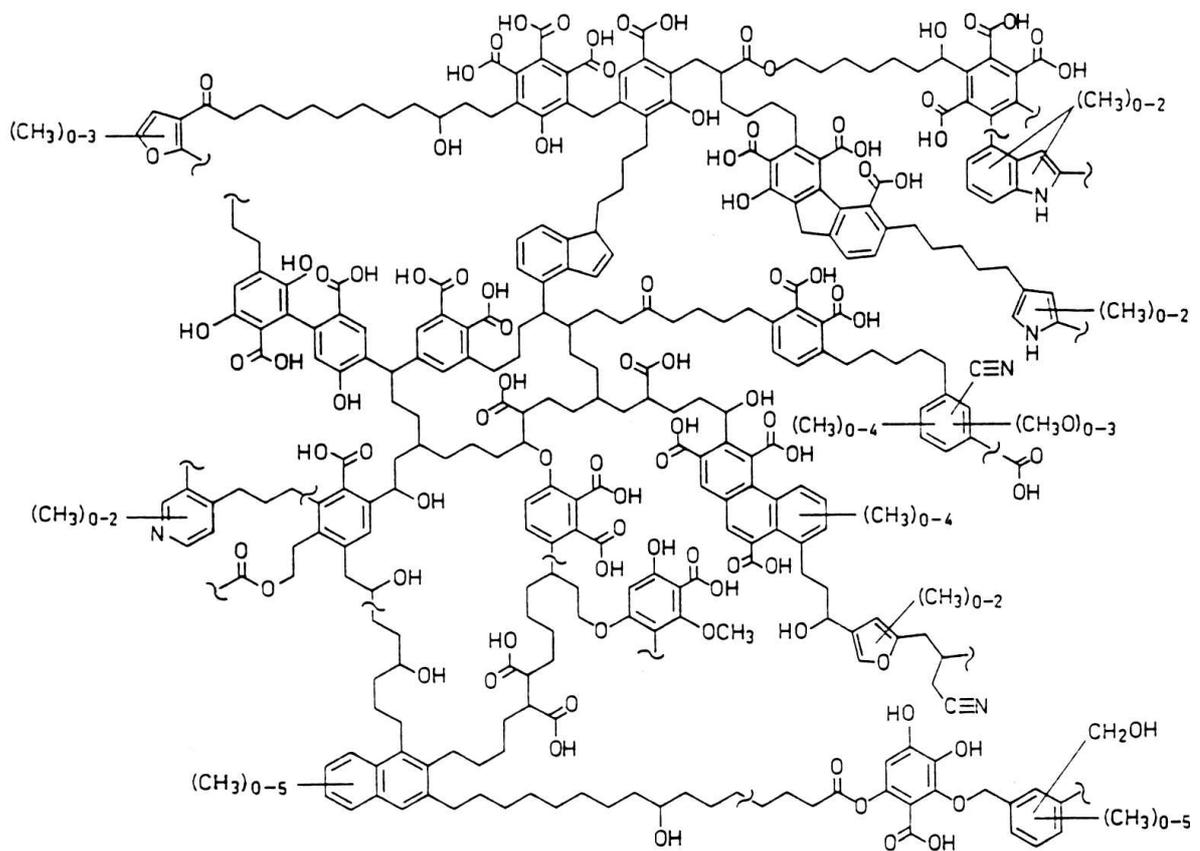


Abbildung 3: Strukturvorschlag für Huminsäuren nach SCHULTEN und SCHNITZER.^[20]

Eine Erfassung des organischen Kohlenstoffgehalts in Böden nach Entfernung der Carbonate, etwa durch Verbrennung im Induktionsofen und anschließender IR-spektroskopischer oder gaschromatographischer Messung des gebildeten CO₂, erlaubt Rückschlüsse auf den Humusgehalt einer Probe. Unter Annahme eines durchschnittlichen Kohlenstoffgehalts der organischen Bodensubstanzen von 50 bis 58 % (bei einem Schwankungsbereich von 40 bis 60 %) resultiert ein Multiplikationsfaktor von 1,7 bis 2 für die Berechnung des Huminstoffgehalts.^[22]

Tab. 1 gibt die Klassifizierung von Böden aufgrund ihres Humusgehalts nach DIN ISO 11 259 wieder.^[5,6,18A]

Tabelle 1: Klassifizierung des Humusgehalts nach DIN ISO 11 259.^[23]

Humusgehalt	Klassifizierung
0 %	nicht vorhanden
> 0 % ≤ 1 %	niedrig
> 1 % ≤ 4 %	mäßig
> 4 % ≤ 10 %	ziemlich hoch
> 10 % ≤ 20 %	hoch
> 20 %	extrem hoch

2.4 Korngrößenverteilung

Verwitterung, Verlagerung und Boden Neubildung strukturieren Böden in ein Gemisch verschieden großer, meist unregelmäßig geformter Teilchen. Die Art der Körnigkeit beeinflusst die physikalischen Eigenschaften eines Bodens wie Wasseraufnahmekapazität, Lösemitteldurchlässigkeit, Belüftung und Wärmeeigenschaften wesentlich. Die Mengenanteile definierter Korngrößenfraktionen werden als Korngrößenverteilung eines Bodens bezeichnet. Hauptkorngrößen sind der Feinboden mit einem Korndurchmesser kleiner als 2 mm und das Bodenskelett mit einem Korndurchmesser größer als 2 mm.

Während die Primärpartikel des Grobbodens in der Regel Gesteinsbruchstücke sind, überwiegen im Feinboden die Mineralpartikel. Dabei ist der Anteil an Neubildungen aus der Gruppe der Tonminerale und der Oxide in der Tonfraktion am größten. Die Abrundung der Partikel und die Variationsbreite der Formen sinkt mit abnehmender Korngröße.

Während im Kies- und Steinbereich neben hohen Abrundungsgraden auch häufig so stark kantige Formen auftreten, dass eigene Bezeichnungen zur Klassifizierung eingeführt wurden (Geröll bzw. Grus), sind schon in der Sandfraktion ganz kantige ebenso wie voll abgerundete Formen selten. Im Schluffbereich überwiegen kantige, oft scherbenartige Formen, da die Partikel in Suspension ohne Kollisionen oder Rutschbewegungen transportiert werden, welche die größeren Körner abrunden. Die Tonfraktion schließlich ist durch unregelmäßige Formen gekennzeichnet.

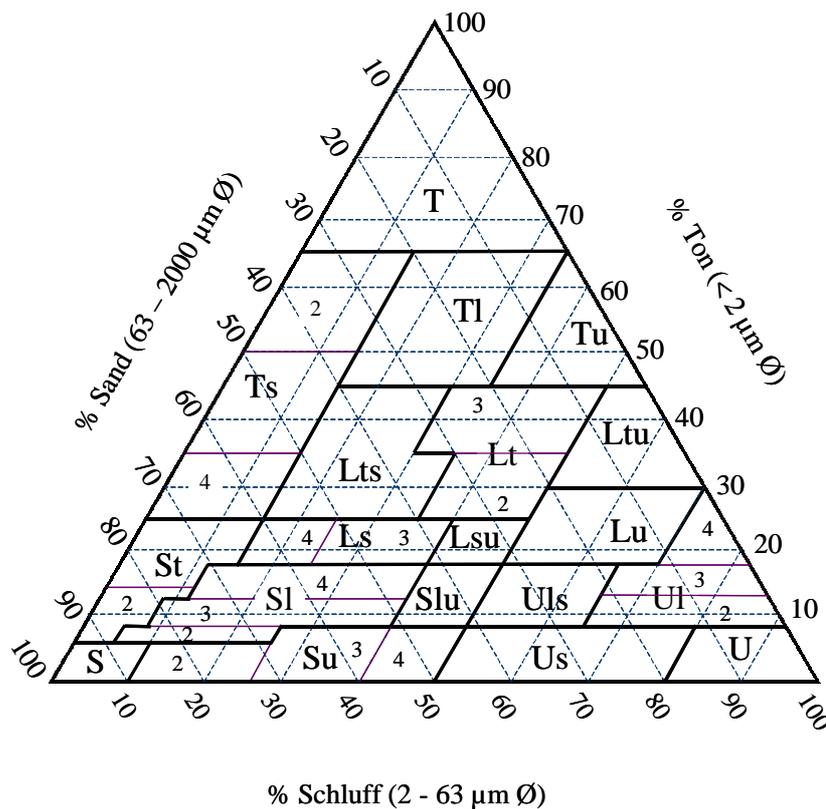


Abbildung 4: Bodenarten des Feinbodens nach DIN 4 220 in Dreieckskoordinaten (L = Lehm, l = lehmig, S = Sand, s = sandig, U = Schluff, u = schluffig, T = Ton, t = tonig, 2 = schwach, 3 = mittel, 4 = stark).^[5]

In Deutschland wird der Feinboden weiter unterteilt in Sand (2 mm bis 63 μm), Schluff (63 μm bis 2 μm) und Ton (kleiner 2 μm). Zur Klassifizierung der Bodenart werden Buchstabensymbole verwendet: S für Sand, U für Schluff und T für Ton. Selten dominiert eine einzige Bodenart in natürlichen Böden; oft herrschen Zweikornmengen vor, die durch Kombination des Hauptbestandteils mit der zweitgrößten Fraktion als Adjektiv benannt werden (z. B. schluffiger Ton, Tu). Sind alle drei Fraktionen in relevanten Anteilen vorhanden, spricht man von Dreikornmengen und bezeichnet die Bodenart als Lehm (L). **Abb. 4** zeigt die in Deutschland gängige Einteilung in Bodenarten im Dreieckskoordinatensystem, deren Bestimmung in DIN ISO 11 277^[23] festgelegt und deren Auftragung in Bodenartendiagrammen beispielhaft in DIN ISO 11 259^[24] beschrieben ist.

2.5 Wassergehalt

Im Zuge einer analytischen Betrachtung erfolgt stets eine Bestimmung des Wassergehalts des zu untersuchenden Bodens, da der Gehalt an Bodeneinhaltsstoffen, aber auch anthropogener Bodenbelastungen auf die Trockenmasse (TM) bezogen wird. Die übliche Methode zur Wassergehaltsbestimmung ist die Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz.^[25] Aus der Massendifferenz lässt sich gemäß **Gl. 1** der Wassergehalt berechnen.

Gleichung 1: Wassergehalt.

$$W_{gw} = \frac{(m_n - m_{tr})}{m_{tr}} \cdot 100$$

W_{gw} : Wassergehalt in Gew.-%

$m_{n/tr}$: Masse des feuchten/trockenen Bodens

3 Schwermetallbelastete Böden

Ein sorgloser Umgang mit verschiedenen Umweltschadstoffen führt zu deren Verteilung und Akkumulation in Luft, Wasser und Boden. Anorganische und organische Schadstoffe aus unterschiedlichen anthropogenen Quellen werden als gasförmige, flüssige und feste Substanzen in die Umwelt eingetragen und beeinflussen Pflanzen, Tiere und Menschen. Im Gegensatz zur Gruppe der organischen Schadstoffe, deren Entstehung ausschließlich auf menschliche Aktivitäten zurückzuführen ist, sind Schwermetalle nicht naturfremd, sondern Teil des natürlichen Erdhaushalts.

3.1 Toxizität und Eintrag in Böden

Einige Schwermetalle, wie Eisen, Mangan, Kupfer, Zink und Nickel, sind für die Ernährung der Pflanzen unentbehrlich und zählen deshalb zu den essentiellen Spurenelementen. Andere Elemente wie Cadmium, Quecksilber und Blei besitzen keine ernährungsphysiologische Funktion, schädigen jedoch in geringen Konzentrationen das Wachstum der Pflanzen nicht. Sie zählen zu den nichtessentiellen Spurenelementen. Ein Technologieindex, der die jährliche Erzförderung den natürlichen Schwermetallgehalten im Gestein gegenüberstellt, verdeutlicht, dass die Dissipation und die resultierende Anreicherung von nichtessentiellen relativ zu essentiellen Elementen zunimmt.^[5,9]

Der Eintrag anthropogener Schwermetalle in Böden erfolgt über punktuelle und diffuse Quellen, die je nach Metall einen unterschiedlichen Anteil am Gesamtaufkommen haben. So ist neben dem Belastungspfad über das Abwasser auch der Eintrag über die atmosphärische Deposition oder das Aufbringen von industriellen Abfallprodukten zu berücksichtigen. Einen zusätzlichen Belastungspfad, der erst am Anfang der Siebziger Jahre erkannt wurde, stellt das Aufbringen von Müll- und Klärschlammkomposten auf landwirtschaftlich genutzte Flächen dar. Die so eingebrachten Schwermetalle können durch Mobilisierungseffekte, die von den Milieubedingungen abhängen, erneut in den Stoffkreislauf gelangen.^[5]

Böden und Sedimente stellen die Hauptsinken im Ökosystem dar, da sie aufgrund ihrer Adsorptionsfähigkeit Schwermetalle anreichern. Aufgrund der langen Aufenthaltszeiten, die beispielsweise für Cadmium 280 Jahre und für Blei 2000 Jahre betragen, ist das Gefährdungspotential für Mensch und Organismen als hoch einzustufen.

Die Schadstoffwirkung der Schwermetalle ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, wie etwa von der verfügbaren Schwermetallmenge und der physikalischen und chemischen Erscheinungsform. Außerdem hängt die toxische Wirkung von der betrachteten Spezies und der Art der Aufnahme - respirativ, oral oder dermal - ab.

Im folgenden wird speziell auf die in dieser Arbeit untersuchten Schwermetalle Cadmium, Kupfer, Nickel und Blei eingegangen. ^[5,26-28]

3.1.1 Cadmium

Der Name des Elements leitet sich von der griechischen Sage um König Kadmos ab, der die Technik des Erzsammelns erfunden haben soll. Das weiche, silberweiße Metall kommt in der Natur fast immer als Begleiter der Zinkblende ZnS und des Galmei $ZnCO_3$ in Form von Cadmiumblende CdS und Cadmiumcarbonat $CdCO_3$ vor. Dementsprechend wird es auch technisch als Nebenprodukt der Zinkgewinnung erhalten. ^[7]

Verwendung findet Cadmium als korrosionshemmender Überzug auf metallischen Werkteilen, zur Herstellung leicht schmelzbarer Legierungen, als Bestandteil von Lagermetalllegierungen, in der Kernreaktortechnik (Brems- und Kontrollstäbe) und als Elektrodenmaterial in galvanischen Elementen. Von den ausnahmslos zweiwertigen Verbindungen dienen das gelbe CdS und das feuerrote $CdSe$ als Kunstmalersfarben. CdS wird außerdem zur Herstellung von Photoelementen, Transistoren und Bildverstärkern verwendet. ^[7]

Die Cadmiumproduktion betrug 1980 weltweit 18 700 t, der jährliche Cadmiumverbrauch der Industrie in der BRD ca. 1 800 t. Eine Frachtberechnung, die vor etwa 15 Jahren für Cadmiumemissionen in Deutschland aufgestellt wurde, gibt den Cadmiumanfall über den Belastungspfad ‚Abfall‘ mit 160 t/a an, etwa 35 % der Gesamt-Cadmiumemission.

Die Cadmiumkonzentrationen in der Luft sind in den letzten Jahrzehnten von 0,1 ng Cd/m³ in zivilisationsfernen Gebieten auf 500 ng Cd/m³ in Ballungszentren gestiegen. Cadmiumeinträge aus der Luft durch Abgase und Staubpartikel liegen in Mitteleuropa zwischen 1,5 und 35 g Cd/ha im Jahr. In Gebieten mit metallverarbeitenden Betrieben werden sogar Einträge bis zu 100 g/ha im Jahr gemessen. Des Weiteren gelangt Cadmium über phosphathaltige Dünger in den Boden, da der Cadmiumgehalt von Rohphosphaten bis zu 90 mg/kg beträgt.^[5]

Der mittlere Cadmiumgehalt der kontinentalen Kruste beträgt 0,10 mg/kg TM. In der gleichen Größenordnung liegen auch die Cadmiumgehalte unbelasteter Böden. Je nach geologischem Ausgangsmaterial können jedoch auch höhere natürliche Konzentrationen bis über 3 mg/kg TM auftreten.^[5]

Cadmium wird als eines der toxischsten Metalle angesehen. Die akute Toxizität durch Inhalation und orale Einnahme ist seit langem bekannt; chronische Effekte konnten bereits 1948 an Arbeitern, die Stäuben exponiert waren, belegt werden. Aus Industriestudien ist bekannt, dass erhöhte Cadmiumgehalte in der Luft zu Nieren- und Leberschädigungen, Lungenemphysemen und schließlich zum Tod führen können. Die akute letale Dosis über die Nahrungsaufnahme wird mit 30 bis 40 mg/kg angegeben. Nach der Resorption von etwa 3 bis 8 % der oral aufgenommenen Menge wird das Schwermetall vor allem in Leber, Niere und den Erythrozyten angereichert und verursacht Funktionsstörungen der Niere (Proteinurie) sowie Bluthochdruck. Weiterhin bindet Cadmium an Metallthioneine, die den Zinkstoffwechsel regulieren.^[29] Einige Befunde deuten auch auf eine karzinogene und mutagene Wirkung des Cadmiums hin.^[30,31] Die biologische Halbwertszeit von Cadmium beträgt 19 bis 38 Jahre, dementsprechend steigt der Cadmiumgehalt im Körper und somit auch die Gefahr resultierender Erkrankungen mit der Dauer der Exposition.^[5]

Der erste Fall einer Cadmiumverseuchung wurde in Japan zwischen 1947 und 1965 beobachtet, als der Zusammenhang zwischen der Itai-Itai-Krankheit und einer besonders hohen Cadmiumbelastung am Jintsu-Fluss hergestellt werden konnte. Das Flussgebiet war durch ein Zinkbergwerk verseucht. Die ersten Anzeichen der Krankheit äußerten sich nach zehn Jahren und führten zu schmerzhaften Knochendeformationen, Skelettschrumpfungen und schließlich zum Tod von 66 Menschen.^[32]

3.1.2 Nickel

Etwa 70 % der Weltproduktion an Nickel werden aus dem insbesondere in Kanada vorkommenden Magnetkies gewonnen, welcher Nickel als eisenhaltiges Pentlandit NiS enthält. Weiterhin ist für die Nickelgewinnung der Garnierit $(\text{Mg},\text{Ni}^{\text{II}})_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ wichtig, der sich vor allem in Neukaledonien findet.^[7]

Die Hauptmenge an Nickel wird von der Stahlindustrie verbraucht, da durch Zusatz einiger Prozente Nickel zu Stahl dessen Härte, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit stark erhöht werden. Ein weiterer Teil dient zur galvanischen Vernickelung sowie als Reinnickel zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen und Münzen. Unter den Nickellegierungen sind vor allem die Nickel-Kupfer-Legierungen zu nennen, die sich durch große Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Feinverteiltes Nickel dient als technischer Hydrierungskatalysator, z. B. bei der Fetthärtung.^[7]

Aus diesen Quellen gelangt Nickel im wesentlichen mit Abwässern in aquatische Ökosysteme und wird auch in Klärschlämmen auf eine Konzentration bis über 5 g Ni/kg TM angereichert.

Der Nickelgehalt der kontinentalen Erdkruste beträgt im Mittel 45 mg/kg TM. In einigen Gesteinen können Gehalte von mehr als 8000 mg/kg TM auftreten. Unbelastete Böden enthalten in Deutschland in der Regel 5 bis 50 mg Ni/kg TM.

Nickel hat als essentielles Spurenelement in geringen Konzentrationen positive Auswirkungen auf einige Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen. Beim Menschen beträgt die Nickelaufnahme mit Lebensmitteln etwa 0,3 bis 0,5 mg/Person. Eine negative physiologische Beeinflussung durch nickelreiche Ernährung ist aufgrund der geringen Resorption des Schwermetalls nicht bekannt.^[5] Dagegen besitzt es ein hohes Allergiepotential.^[33] Die Inhalation von Nickelstäuben kann zudem zu Lungenkrebs führen. Seine kanzerogene Wirkung ist am Beispiel beruflich exponierter Arbeitskräfte seit etwa 50 Jahren bekannt und gut dokumentiert.^[34,35]

3.1.3 Kupfer

Kupfer (lat. Cyprum: von Zypern stammend), ein rötlich glänzendes, sehr weiches und dehnbares Schwermetall, ist nach Silber der beste Strom- und Wärmeleiter. Obwohl es in der Natur auch gediegen vorkommt, überwiegen seine mineralischen Vorkommen in Form von Kupferkies, Kupferglanz und Rotkupfererz. Verwendung findet Kupfer und eine Reihe seiner Legierungen in der Technik als Elektrizitäts- und Wärmeleiter sowie in der Bauindustrie als Rohrsysteme und Dachverkleidungen. Ferner dienen Kupferverbindungen als Katalysatoren zur Verkupferung und finden in der Pyrotechnik Anwendung.^[7]

Kupfer ist ein essentielles Element, das bei der enzymatischen Stoffwechselaktivität einen wichtigen Platz einnimmt und nach Eisen und Zink das dritthäufigste Spurenmetall im menschlichen Organismus ist. Dagegen wird Kupfer in anderen Organismen (z. B. Muscheln) in Konzentrationen angereichert, die für den Menschen toxisch sein können.

Im Jahr 1987 wurde von einem wohl einmaligen Fall einer letalen Kupferintoxikation einer 58jährigen Frau in New Jersey berichtet. Sie entwickelte typische Symptome einer Kupfervergiftung wie Übelkeit, Erbrechen, Lethargie und Ikterus und verstarb bald nach der Einlieferung in die Klinik. Die anschließende Autopsie ergab, dass sie 275 Münzen verschluckt hatte, von denen die meisten Kupfermünzen waren. Die Kupferkonzentration der Leber war auf 1,16 mg/g (Normalwert: 0,007 mg/g) angestiegen.^[33]

Während chronische Erkrankungen beim Menschen nur in sehr seltenen Fällen auftreten, ruft Kupfersulfat aufgrund seiner Ätzwirkung akute Vergiftungserscheinungen hervor. Kupfer findet Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, da es toxisch gegen Algen, Pilze und Bakterien wirkt. In den Gewässern und in Kläranlagen führen erhöhte Kupferkonzentrationen dementsprechend zu Störungen in der biologischen Stufe.

Der mittlere Kupfergehalt der kontinentalen Erdkruste beträgt 35 mg/kg TM. In Gesteinen liegt er in Bereichen von 4 bis 90 mg/kg. In belasteten Böden wurden Kupfergehalte über 1 g/kg TM festgestellt.^[5]

3.1.4 Blei

Das wichtigste und meistverbreitete Bleierz ist der Bleiglanz PbS. Seltener sind carbonatische, chromatische und oxidische Vorkommen. Das Metall wird in großen Mengen für Kabelmäntel, Wasserrohre, Akkumulatoren, als Strahlenschutz gegen Röntgen- und Gammastrahlen, als Gefäßmaterial für aggressive Flüssigkeiten in der chemischen Industrie, in der Kunststoffindustrie als Stabilisator sowie für Schrotkugeln verwendet. Rückläufig ist die Verwendung im Bereich der Anstrichtechnik in Form von Bleipigmenten, als Antiklopfmittel sowie von Bleioxiden, die u. a. in der Glasindustrie den Schmelzen bestimmter Gläser zugesetzt werden.^[7]

Blei weist eine deutlich geringere Toxizität als Cadmium auf, stellt jedoch das traditionsreichste Metallgift dar. Seit der griechischen und römischen Kultur ist es zur Herstellung von Gefäßen und Rohrleitungen bekannt. Die hohen Bleikonzentrationen in Knochenresten geben Anlass zu der Vermutung, dass chronische Bleivergiftungen von führenden Staatsmännern zum Niedergang des römischen Imperiums beigetragen haben. Schwere chronische Vergiftungen traten früher häufig bei Arbeitern in bleiverarbeitenden Betrieben auf und drückten sich unter anderem in Krämpfen und Schädigungen des Nervensystems aus. Heute findet der Bleieintrag über die Nahrung oder die Inhalation von Aerosolpartikeln statt und wird über das Blut in die verschiedenen Organe und Gewebe des Körpers transportiert, bis es schließlich in Leber und Niere sowie insbesondere in Knochen und Zähnen angereichert wird, wo es anstelle des Calciums in das Apatitgitter eingebaut wird.^[29] Die Akkumulation im gastrointestinalen Trakt führt zu Störungen im Mitochondrien-Metabolismus in Form von Koliken und zusätzlich zu strukturellen und funktionellen Störungen des Nervensystems. In Laborexperimenten mit Ratten konnte eine Tumorentwicklung beobachtet werden, die aber in Studien an Metallarbeitern nicht bestätigt werden konnte. Nachgewiesen werden konnte allerdings die Hemmung bestimmter Enzyme bei der Hämatopoese (Blutbildung), so dass Anämien beobachtet werden.^[29]

Die akute toxische Dosis für den Menschen liegt bei 60 bis 250 mg/kg. Die biologische Halbwertszeit beträgt beim Menschen 5 bis 20 Jahre, so dass vor allem in hochindustrialisierten Ländern ein Anstieg des Bleigehalts im menschlichen Körper zu beobachten ist.

Der mittlere Bleigehalt in der kontinentalen Kruste beträgt 15 mg/kg TM. Unbelastete Böden enthalten in der BRD in der Regel 2 bis 60 mg Pb/kg TM. Der weltweite Verbrauch von Blei wird auf etwa $5,3 \cdot 10^6$ t/a geschätzt. In der BRD wurden beispielsweise 1982 ca. 330 000 t Blei verbraucht, wovon etwa drei Viertel wiederverwendet und ein Viertel in die Umwelt emittiert wurden. Blei wird vor allem über die Luft in Böden eingetragen. Neben natürlichen Emissionen durch Staubverwehungen und vulkanische Aktivität stammten 60 % der anthropogenen Emissionen aus der Verbrennung von bleihaltigem Benzin. Diese Emissionsquelle hat in den letzten Jahren aufgrund der Einführung von bleifreiem Benzin erheblich an Bedeutung verloren. Andere Emissionsquellen stellen erzverhüttende und bleiverarbeitende Industriebetriebe dar.^[5]

3.2 Gesamtgehalt, Mobilität und Bioverfügbarkeit von Schwermetallen in Böden

Der Gesamtgehalt an Schwermetallen einer Bodenprobe lässt sich nach Aufschluss der Probe mittels elementaranalytischer Verfahren bestimmen. Eine gängige Aufschlussmethode ist die Elution mit Königswasser nach DIN ISO 11 466.^[36] Dem Verfahren sind allerdings aufgrund des unvollständigen Aufschlusses der Silicate und hochgeglühten Oxide einiger Elemente, wie etwa des Aluminiums, Chroms und Eisens, Grenzen gesetzt. Da diese Substanzen jedoch nur sehr geringe Mengen an anthropogenen Schwermetallen binden,^[5] genügen im allgemeinen Königswasseraufschlüsse, um anthropogene Schwermetallbelastungen quantitativ zu erfassen. Um die schwerlöslichen Verbindungen dennoch aufzuschließen, bedient man sich beispielsweise eines Druckaufschlusses mit Fluss- und Salpetersäure.^[37-39]

Die Bestimmung der Gesamtgehalte an Schwermetallen in Böden gestattet zwar Aussagen zur Schadstoffanreicherung, erlaubt jedoch nur sehr eingeschränkte Aussagen bezüglich des potentiellen ökologischen Risikos. Für jedes Schwermetall bestehen zwischen gesamter und ökologisch wirksamer Menge beträchtliche Unterschiede hinsichtlich seiner Toxizität, Mobilität und Neigung, in lebenden Organismen angereichert zu werden.

Gefahren für den Menschen bestehen neben dem direkten Kontakt mit kontaminierten Böden über die indirekten Wirkungspfade Boden/Pflanze, Boden/Tier und Boden/Grundwasser (**Abb. 5**).^[40] Pflanzen können auf Böden mit ähnlichen Eigenschaften und vergleichbaren Gesamtgehalten an Schwermetallen je nach deren Bindungsform ganz unterschiedliche Schwermetallgehalte in der Pflanzensubstanz aufweisen. Analog können auch die ins Grundwasser ausgewaschenen Schwermetallmengen stark variieren.

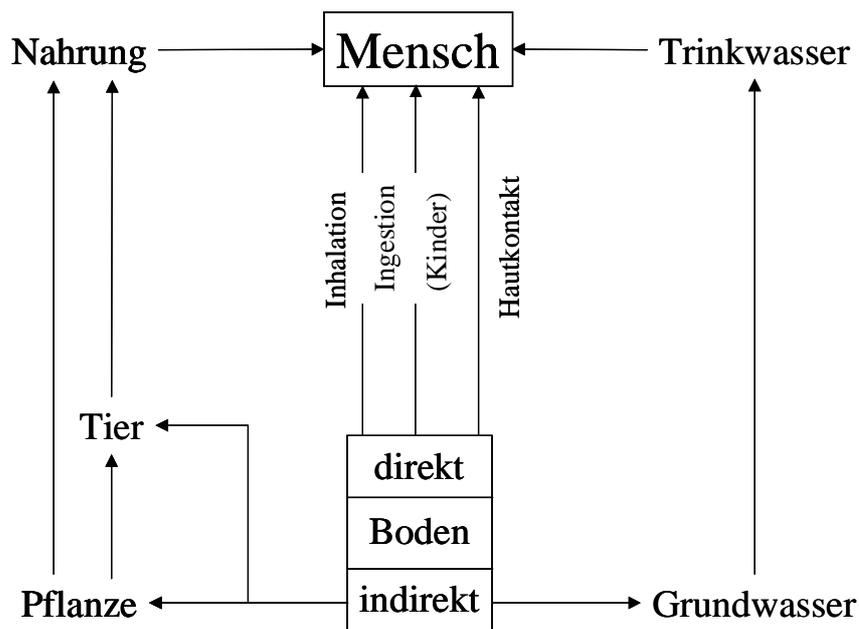


Abbildung 5: Direkte und indirekte Wirkungspfade von Bodenkontaminationen auf den Menschen.^[41]

Zur Quantifizierung der verschiedenen Wirkungspfade werden unterschiedliche, in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung^[53] verankerte Elutionsverfahren herangezogen, insofern keine *in-situ*-Untersuchungsergebnisse vorliegen. Für die Bewertung anorganischer Schadstoffe im Wirkungspfad Boden/Nutzpflanze dienen neben Königswasseraufschlüssen Ammoniumnitratextraktionen.^[42] Zur Bestimmung der bioverfügbaren Fraktion ist in der Literatur eine Vielzahl an Extraktionsverfahren beschrieben.^[43-52] Speziell für den Wirkungspfad Boden/Grundwasser können die Schwermetallkonzentrationen im Sickerwasser am Ort der Probenahme mit den Ergebnissen des Bodensättigungsextraktes näherungsweise gleichgesetzt werden (**Tab. 3**).^[53]

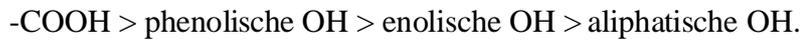
3.3 Bindungsformen der Schwermetalle in Böden

Detaillierte Informationen über die Speziation einer Schwermetallkontamination und deren potentiell Risiko werden aus einer Analyse der Schwermetallbindungsform im Boden gewonnen. Die Speziation von Schwermetallen in Böden umfasst sowohl deren chemische Zustandsform als auch deren Feststoffbindung. Schwermetalle können im Boden elementar (häufig bei Quecksilberkontaminationen), als metallorganische Verbindungen, als Salze oder komplexgebunden und zudem in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Schwermetallkationen können an Oberflächen sorbiert, in amorphen Oxiden okkludiert, von organischer Matrix komplexiert, in Kristallgitter eingebunden oder in Tonminerale hineindiffundiert sein. Teilweise liegen sie aber auch – insbesondere bei hohen Konzentrationen – undissoziiert als Präzipitate oder Minerale vor. Durch Sickerwasser eingetragene Bleikationen können beispielsweise als Bleicarbonat auskristallisieren und eine Cerussit-Mineralphase bilden.

Schwermetalle anthropogener Herkunft sind meist an Partikeloberflächen adsorbiert. Diese Adsorption kann durch elektrostatische oder kovalente Kräfte sowohl an geladenen als auch ungeladenen Oberflächen erfolgen, mit oder ohne resultierender Desorption eines adsorbierten Moleküls oder Ions. Sehr häufig beobachtet man die Adsorption von Kationen an negativ geladene Bodenbestandteile unter gleichzeitiger Desorption einer äquivalenten Menge anderer Kationen, den sogenannten Kationenaustausch.

Tonminerale zeigen ein ausgeprägtes Kationenaustauschvermögen. Im Zwischenschichtbereich liegen permanente negative Oberflächenladungen vor (**Kap. 2.2.2**), welche die Anzahl der Zwischenschichtkationen festlegen und pH-unabhängig sind. Zusätzlich treten an den Seitenflächen variable pH-abhängige Ladungen auf. Im sauren Milieu entstehen durch den Überschuss an Protonen positive Randladungen. Mit steigendem pH-Wert nimmt der Überschuss an Protonen und damit die Dichte der positiven Ladungen ab. Aufgrund der Dissoziation von Silanolgruppen bei höheren pH-Werten und, im stärker alkalischen Bereich, von Aluminolgruppen entstehen zunehmend negative Randladungen, bis die Seitenflächen schließlich umgeladen werden. Schwermetalle binden an diese Tonminerale in aller Regel fester als Alkali- und Erdalkalimetalle.

Auch Huminstoffe sind durch eine Vielzahl an funktionellen Gruppen wirksame Kationenaustauscher (**Kap. 2.3**). Die Säurestärke der einzelnen Gruppen und damit ihre Fähigkeit, Komplexe zu bilden, sinkt in der Reihenfolge:



Die organische Substanz im Boden reguliert so wesentliche Funktionen, Metalle sowohl anzureichern, als auch ihre Zirkulation im Boden zu verzögern. In Böden, die durch einen Mangel an carbonatischen Gesteinen eine geringe Pufferkapazität für Säureinträge etwa durch sauren Regen besitzen, werden Nährstoffe leichter ausgelaugt, toxische Metalle entsprechend mobiler und leichter verfügbar.

Oxide und Hydroxide verfügen ausschließlich über pH-abhängige variable Ladungen, die durch Dissoziation von M-OH- und M-OH₂-Gruppen entstehen (M = Si, Al, Fe, Mn).

Neben diesen relativ leicht bis schwer mobilisierbaren Schadstofffraktionen finden sich in Böden auch immobile Schadstofffraktionen. Diese umfassen lithogene Schwermetalle, die bereits bei der Entstehung der Minerale in deren Gitter eingebaut wurden, oder Schwermetalle, die im Verlauf längerer Zeit durch Diffusion an oberflächenferne Bindungsstellen, durch Okklusion im Innern von Bodenpartikeln oder durch Einbau in die Molekülstruktur von Huminstoffen immobilisiert wurden. Bei der Sorption von Metallen wirken also vorwiegend die kolloidalen Bodenbestandteile, die aus Tonmineralen, organischen Feststoffen und amorphen Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden bestehen, als saure Ionenaustauscher.

Aufklärung über die Schwermetallbindungsformen geben phasenspezifische Analyseverfahren. Hierzu zählen zum einen instrumentelle Verfahren, die eine direkte Bestimmung der Bindungsformen ermöglichen, aber auch sehr aufwändig und noch wenig erforscht sind. Besser untersucht und in der Praxis bewährt sind chemische Extraktionsverfahren, welche auf der sukzessiven Behandlung von Bodenproben mit verschiedenen Extraktionslösungen beruhen. Sie lassen allerdings nur eine operationelle Bestimmung der Bindungsformen zu, da Schwermetalle nicht den Bodenfraktionen direkt zugeordnet werden, sondern definierten Extraktionsbedingungen, von denen aber bekannt ist, welche Bodenfraktion sie mehr oder weniger spezifisch angreifen.

In der Literatur ist eine Vielzahl dieser sequentiellen Extraktionsverfahren beschrieben. Häufig verwendete Extraktionsmittel und die damit extrahierbaren Schwermetallfraktionen sind in **Tab. 2** zusammengefasst.^[54-73] Die austauschbare Fraktion umfasst an Partikeloberflächen adsorbierte Schwermetalle und wird vorwiegend durch Extraktion mit verdünnten Alkali- oder Erdalkalisalzlösungen im neutralen pH-Bereich mobilisiert. Carbonatische Bodenbestandteile werden meist in verdünnter Essigsäure gelöst und die daran gebundenen Schwermetalle freigesetzt. Eisen- und Manganoxide sind unter reduzierenden Bedingungen thermodynamisch instabil. Oxidierende Bedingungen zerstören organische und sulfidische Bodenbestandteile. Die Restfraktion schließlich besteht aus Metallen, die innerhalb der Kristallstruktur primärer und sekundärer Minerale gebunden vorliegen.

Tabelle 2: Sequentielle Extraktionsverfahren: Erfassbare Schwermetallfraktionen in Abhängigkeit von den Extraktionslösungen bei fünfstufiger Extraktion.^[54-55]

Fraktion	Reagenz
Austauschbare Fraktion	KNO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
Carbonatfraktion	CH_3COOH , CH_3COONa , EDTA
Reduzierbare Fraktion	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, Citrate, Oxalate
Oxidierbare Fraktion	H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Restfraktion	Mischungen starker Säuren

Die große Vielfalt der vorgeschlagenen Verfahren und das Fehlen von Referenzmaterialien haben bislang deren Validierung im Zuge eines internationalen Vergleichs unterbunden. Im Rahmen eines Seminars über sequentielle Extraktionen in Sedimenten und Böden 1992 in Spanien wurde die Vergleichbarkeit dieser Verfahren diskutiert, um ein allgemeines Verfahrensschema zu erstellen.^[74] Es zeigte sich, dass die besten Ergebnisse in einem dreistufigen Verfahren erzielt werden, in dem die austauschbare und die Carbonatfraktion durch Extraktion mit verdünnter Essigsäure bestimmt, Eisen- und Manganoxide durch Behandlung mit wässriger Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung und organische und sulfidische Bodenbestandteile unter oxidierenden Bedingungen mit Wasserstoffperoxid in Salpetersäure zerstört werden.

3.4 Grundlagen der Adsorption

Für die Adsorption von Schwermetallen an Böden werden zwei gängige Modelle angewendet. Ursprünglich wurden diese Modelle für Adsorptionsvorgänge am System Festkörper/ Gas entwickelt. In modifizierter Form sind sie jedoch auf das System Lösung/Bodenmatrix übertragbar.

Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen erfolgt sowohl durch physikalische Oberflächenkräfte des Adsorbens als auch durch molekulare Anziehungskräfte der Adsorptive. Neben dieser rein physikalischen Adsorption besteht die Möglichkeit der Chemisorption, die zu teilweise irreversibler Bindung des Adsorptivs an die Oberfläche des Adsorbens führt. Die chemischen Elementarprozesse sowie die Stöchiometrie sind jedoch selten bekannt (*black box*-Verhalten). Beide Adsorptionsvorgänge ergeben bei Sättigungsbeladung eine monomolekulare Bedeckung der festen Phase mit Adsorptiv. Die monomolekulare Bedeckung kann bei Physisorption in eine Mehrschichtadsorption übergehen.^[75]

Zwischen der Adsorptivkonzentration in der Gasphase und den an der festen Oberfläche des Adsorbens adsorbierten Teilchen stellt sich bei stationärem Zustand ein Gleichgewicht ein. Die Oberflächenkonzentration gibt die je Flächeneinheit des Adsorbens adsorbierte Gasmenge an. Im Gleichgewicht besteht zwischen dem Teildruck p der Gaskomponente in der Gasphase und der Oberflächenkonzentration a bei konstanter Temperatur eine eindeutige Beziehung, die durch theoretisch oder empirisch begründete Gleichungen wiedergegeben werden kann. Den allgemeinen Verlauf der Adsorptionsisotherme zeigt **Abb. 6**. Danach ist die Oberflächenkonzentration für kleine Teildrücke p eines Gases linear abhängig von p und nähert sich für hohe Teildrücke p einem oberen Grenzwert, der sogenannten Sättigungskonzentration a_{∞} an.^[75]

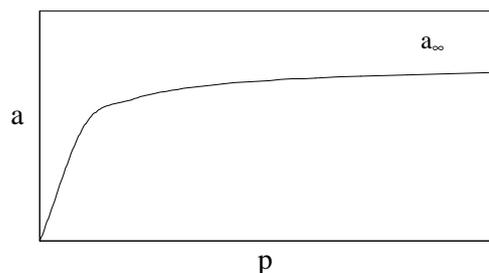


Abbildung 6: Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme; a : Oberflächenkonzentration, a_{∞} : Sättigungskonzentration, p : Adsorptivteildruck.^[75]

3.4.1 Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR

Ein aus kinetischen Überlegungen abgeleitetes Modell wurde von LANGMUIR entwickelt.^[76,77] In der ursprünglichen Form (Gl. 2) beschreibt die LANGMUIR-Gleichung die Adsorption von Gasen an Festkörpern mit der in der Praxis verwendeten Adsorbensbeladung q_e als Masse Adsorptiv je Masseinheit Adsorbens.

Gleichung 2: LANGMUIR-Gleichung.^[78]

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

q_e : *Belegungsgrad*

K : *Adsorptionsgleichgewichtskonstante*

p : *Partialdruck*

Folgende Annahmen wurden bei der Erstellung der LANGMUIR-Gleichung vorausgesetzt:^[6]

- Die adsorbierten Partikel verbleiben unbeweglich an ihrer Adsorptionsstelle.
- Maximal wird eine monomolekulare Bedeckung der Adsorptionsoberfläche erreicht.
- Zwischen adsorbierten und freien Partikeln in der Gasphase herrscht ein Gleichgewicht.
- Zwischen den einzelnen adsorbierten Partikeln wirken keine Kräfte; die Adsorptionszentren besitzen alle die gleiche Aktivität und sind homogen auf der Oberfläche verteilt.
- Die Adsorptionswärme ist konstant.

In realen Systemen werden die letzten zwei Annahmen nicht erfüllt. Zur besseren Beschreibung des untersuchten Systems Lösung/Bodenmatrix kann die LANGMUIR-Gleichung umformuliert werden:

Gleichung 3: Umformulierte LANGMUIR-Gleichung. ^[6]

$$q_e = \frac{k_1 \cdot C}{C + k_2}$$

x : Adsorptmenge

m : Adsorbensmenge

C : Gleichgewichtskonzentration in überstehender Lösung

k_1, k_2 : Konstanten

Im Fall sehr niedriger Konzentrationen kann C gegenüber k_2 vernachlässigt werden

Gleichung 4: LANGMUIR-Gleichung für sehr kleine Gleichgewichtskonzentrationen C . ^[6]

$$q_e = \frac{k_1}{k_2} \cdot C$$

und es resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen dem Belegungsgrad und der Konzentration, wie es experimentelle Daten bestätigen.

Für sehr große Gleichgewichtskonzentrationen hingegen besteht keine Abhängigkeit zwischen der gebundenen Adsorptmenge und der Gleichgewichtskonzentrationen.

Gleichung 5: LANGMUIR-Gleichung für sehr große Gleichgewichtskonzentrationen C . ^[6]

$$q_e = k_1$$

Dadurch ergibt sich für die LANGMUIR-Isotherme der typische Kurvenverlauf einer Sättigungskurve mit linearem Anstieg bei niedrigen Konzentrationen, exponentiellem Verlauf bei mittleren Konzentrationen und parallelem Verlauf zur Abszisse bei Erreichen der Sättigungskonzentration.

Den Konstanten k_1 und k_2 lassen sich reale Bedeutungen zuweisen. Konstante k_1 gibt die Menge x an Adsorpt an, die bei unendlich hoher Gleichgewichtskonzentration C pro Einheit Adsorbens m gebunden wird, und erteilt damit Auskunft über die maximale Anzahl an zur Verfügung stehenden Bindungsplätzen.

Gleichung 6: Bedeutung der Konstanten k_1 : maximale Anzahl der Bindungsplätze. ^[6]

$$k_1 = \left(\frac{x}{m} \right)_{\max}$$

Die Konstante k_2 ist ein Maß für die Affinität des Adsorpts zum Adsorbens. Sie gibt die Gleichgewichtskonzentration C an, die erforderlich ist, um die Hälfte der Adsorbensplätze zu belegen. Dies wird ersichtlich, wenn in **Gl. 3** (x/m) durch $(x/m)_{\max}/2$ ersetzt wird.

Gleichung 7: Bedeutung der Konstanten k_2 : Gleichgewichtskonzentration bei halbmaximaler Belegung des Adsorbens. ^[6]

$$\frac{\left(\frac{x}{m} \right)_{\max}}{2} = \frac{\left(\frac{x}{m} \right)_{\max}}{k_2 + C} \cdot C$$

$$k_2 = C$$

Dabei sind k_1 und k_2 charakteristische, von Adsorbens A , Adsorptiv und Temperatur abhängige Konstanten.

Graphisch oder rechnerisch können die beiden Konstanten ermittelt werden, indem **Gl. 3** durch die Bildung der jeweiligen Reziprokwerte in eine Geradengleichung umgeformt werden.

Gleichung 8: Linearisierte Form der LANGMUIR-Gleichung. ^[6]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{C}$$

Aus der Auftragung von $(x/m)^{-1}$ gegen C^{-1} wird eine Gerade erhalten, deren reziproker Ordinatenabschnitt die maximale Bindungskapazität k_1 ergibt und aus deren Steigung k_2 errechnet werden kann.

3.4.2 Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH

Theoretisch weniger begründet ist die aus experimentellen Daten gewonnene Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH. In der ursprünglichen Form wird das Modell durch das empirische Potenzgesetz wiedergegeben: ^[6]

Gleichung 9: Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH. ^[6]

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

q_e : Belegungsgrad

x : Adsorptmenge

m : Adsorbensmenge

K_F : Freundlich-Konstante

C : Gleichgewichtskonzentration in überstehender Lösung

n : Materialkonstante

K_F ist ebenfalls eine von Adsorbens A, Adsorptiv und Temperatur abhängige Konstante. Die linearisierte FREUNDLICH-Gleichung wird durch Logarithmieren von **Gl. 9** erhalten:

Gleichung 10: Linearisierte Form der FREUNDLICH-Gleichung. ^[6]

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C$$

Durch doppeltlogarithmische Auftragung des Belegungsgrads q_e gegen die Gleichgewichtskonzentration C lassen sich aus der erhaltenen Geradengleichung die FREUNDLICH-Konstanten K_F und n ermitteln. Die Konstante n entspricht dem Reziproken der Geradensteigung und die logarithmierte Gleichgewichtskonstante K_F dem Ordinatenabschnitt. Für die Form der FREUNDLICH-Isotherme haben die Konstanten folgende Bedeutung: Je kleiner der Wert für K_F , desto flacher ist der Kurvenverlauf der Isotherme und je näher n gegen 1 geht, desto stärker nähert sich die Exponentialfunktion einer Geraden an. Die Konstante K_F gibt die Menge Adsorpt an, die bei einer Gleichgewichtskonzentration von $C = 1$ von einer Gewichtseinheit Adsorbens gebunden wird.

Bei der Verwendung der FREUNDLICH-Gleichung ergeben sich zwei entscheidende Abweichungen von realen Isothermenverläufen, die aus der rein exponentiellen Natur der Gleichung resultieren. Zum einen geht die FREUNDLICH-Gleichung von unendlich vielen Adsorptionsplätzen an der Adsorbensoberfläche aus. Dadurch wird die Adsorption für hohe Konzentrationen überbewertet, da in realen Systemen nur eine begrenzte Anzahl an Bindungsplätzen zur Verfügung steht. Zudem wird auch bei niedrigen Gleichgewichtskonzentration ein exponentieller Zusammenhang angenommen. Tatsächlich besteht hier aber ein linearer Zusammenhang zwischen Belegungsgrad und Gleichgewichtskonzentration. Die FREUNDLICH-Isotherme wird trotz ihrer Abweichungen bei sehr niedrigen und sehr hohen Gleichgewichtskonzentrationen vielfach verwendet, da für Untersuchungen im mittleren Konzentrationsbereich sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten erzielt werden.^[6]

3.5 Gesetzliche Bestimmungen

3.5.1 Die Einführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes

Der Boden und die mit ihm verbundenen Altlastenprobleme finden im Vergleich zu Themen aus dem Bereich Gewässerschutz, Luftreinhaltung und Abfallwirtschaft weit weniger Beachtung in der breiten Öffentlichkeit.^[79,80] Bis vor wenigen Jahren existierten keine gesetzlichen Regelungen zur Anerkennung des Bodens als Schutzgut. Zudem fehlten bundeseinheitliche Bewertungsschemata für Altlasten, der von ihnen ausgehenden Gefahren und ihrer Sanierungsbedürftigkeit, weshalb bis zu 30 verschiedene Listen koexistierten,^[81-83] von denen die ‚Niederländische Liste‘^[84] die wohl bekannteste sein dürfte. Zwischen verschiedenen Regelwerken differieren die Grenzwerte für dieselben Stoffe mitunter beträchtlich, da die den Listen zugrundeliegenden Kriterien und Zahlenwerte oft aus Gesetzen, Verordnungen, Regelwerken und Richtlinien stammten, die unter Bedingungen und mit Zielsetzungen formuliert wurden, die nicht das Altlastenproblem betrafen.^[85]

Im Jahr 1998 wurde das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) verabschiedet.^[86] Im folgenden Jahr trat als untergesetzliches Regelwerk die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) in Kraft,^[53] welche als Konkretisierung der Kernvorschriften des BBodSchG angelegt ist. Sie führen den vorbeugenden Bodenschutz und die Altlastensanierung in einem Gesetz zusammen.^[87] Neben Wasser und Luft wird nun auch der Boden als drittes Umweltmedium und praktisch nicht erneuerbare Ressource unmittelbar durch ein Bundesgesetz geschützt.

3.5.2 Der Aufbau des Bundes-Bodenschutzgesetzes

Das BBodSchG besteht aus vier Artikeln. Artikel 1 enthält das eigentliche Bundes-Bodenschutzgesetz, die Artikel 2 und 3 ändern spezielle Fachgesetze (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz sowie Bundes-Immissionsschutzgesetz), so dass sie in die Belange des Bodenschutzes integriert werden, und Artikel 4 reguliert das Inkrafttreten.

Artikel 1 des BBodSchG besteht wiederum aus fünf Teilen. Der erste Teil enthält im wesentlichen Begriffsdefinitionen und legt den Anwendungsbereich des Gesetzes fest. Der zweite Teil erklärt die Anforderungen zur Boden- und Altlastensanierung sowie zur Vorsorge vor weiteren Beeinträchtigungen. Darüber hinaus wird die Ermittlung und Bewertung von Gefahren präzisiert. Im dritten Teil des Gesetzes sind im wesentlichen verfahrensbezogene Vorschriften zum Altlasten-Management formuliert. Unter anderem wird die Informationspflicht, die Aufstellung von Sanierungsplänen sowie behördliche Überwachungs- und Eigenkontrollmaßnahmen reguliert. Der vierte Teil des Gesetzes erklärt die bei der Landwirtschaft zu beachtende ‚gute fachliche Praxis‘ bei der Bodenbearbeitung. Der fünfte Teil schließlich enthält u. a. Vorschriften zur Datenübermittlung der Länder an den Bund, zu landesrechtlichen Regelungen sowie zu Kosten und Bußgeldern.^[86,88]

3.5.3 Die Schwerpunkte

Grundpflichten

Vorsorgepflichten stellen sicher, dass der Boden langfristig durch stoffliche oder physikalische Einwirkungen in seiner ökologischen Leistungsfähigkeit nicht gemindert wird. Grundstückseigentümer müssen dafür sorgen, dass durch den Zustand ihres Grundstücks keine Gefahren für den Boden ausgehen. Jeder, der auf den Boden einwirkt, hat sich so zu verhalten, dass dadurch keine Gefahren hervorgerufen werden. Böden, von denen Gefahren für Mensch und Umwelt ausgehen, sind zu sanieren. Die Sanierungspflicht erstreckt sich auch auf die vom Boden ausgehenden Gewässerverunreinigungen. Zur Sanierung sind u. a. auch frühere Eigentümer und Gesamtrechtsnachfolger von Verhaltensstörern verpflichtet.

Anwendungsbereich

Eine optimale Integration des neuen Gesetzes in die bereits bestehenden, unmittelbar den Boden schützenden, aber spezielleren Vorschriften ermöglicht eine besondere Verzahnungsregelung. Danach findet das neue Gesetz gegen schädliche Bodenveränderungen und Altlasten nur dann Anwendung, wenn nicht bereits spezielle Vorschriften die betrachteten Einwirkungen auf den Boden regeln.

Als Beispiel seien Vorschriften des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes über das Aufbringen von Abfällen zur Verwertung als Sekundärrohstoff- oder Wirtschaftsdünger im Sinne von § 1 des Düngemittelgesetzes und der hierzu auf Grund des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes erlassenen Rechtsverordnungen sowie der Klärschlammverordnung genannt, die eben solche spezielle Regelungen enthalten.

Landesrecht

Mit dem Inkrafttreten des BBodSchG werden widersprüchliche landesrechtliche Regelungen aufgrund der Priorität des Bundesrechts unwirksam. Länder sind zur konformen Anpassung ihrer Vorschriften verpflichtet.

Altlastensanierung

Altlasten und altlastverdächtige Flächen sind durch die zuständigen Landesbehörden zu erfassen, zu untersuchen und zu bewerten. Neben den Überwachungspflichten der Behörden bestehen Eigenkontroll- und Meldepflichten der Verantwortlichen. Im Rahmen des Verfahrensmanagements kann der Sanierungspflichtige veranlasst werden, einen Sanierungsplan vorzulegen. Dieser wird im Regelfall von einem Sachverständigen erstellt und muss u. a. eine Zusammenfassung der Gefährdungsabschätzung und der durchgeführten Voruntersuchungen enthalten. Zur Verfahrensbeschleunigung wurde eine Konzentrationswirkung behördlicher Entscheidungen eingefügt. Ein genehmigter Sanierungsplan bzw. eine behördliche Sanierungsverfügung schließen weitere, für die Sanierung erforderliche, behördliche Genehmigungen ein. Weitere behördliche Verfahren, etwa für die immissionsschutzrechtliche Zulassung einer Bodenreinigungsanlage oder für eine wasserrechtliche Bewilligung sind somit entbehrlich.

Gewässersanierung

In der Regel sind bei Bodenkontaminationen auch Maßnahmen zur Sanierung von Gewässern, insbesondere des Grundwassers, erforderlich, deren Sanierung neben Böden und Altlasten nunmehr auch bundeseinheitlich geregelt wird. Die bei der Sanierung von Gewässern zu erfüllenden Anforderungen werden durch das Wasserrecht definiert.

Auf- und Einbringen von Materialien auf und in den Boden

Das BBodSchG reguliert das Auf- und Einbringen von Materialien auf und in den Boden. Zur Verhinderung künftiger Bodenbelastungen können Verbote und Beschränkungen für das Aufbringen von möglicherweise belastenden Materialien auf Böden verhängen werden. Die Konkretisierung erfolgt über die Bodenschutz- und Altlastenverordnung.

Untergesetzliches Regelwerk

Als untergesetzliches Regelwerk zum BBodSchG trat am 17. Juli 1999 die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) in Kraft. Deren fachliche Inhalte wurden in einer Projektgruppe unter Beteiligung von Länderexperten erstellt.^[86,88]

3.5.4 Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

Die Regelungen der BBodSchV konkretisieren die Vorschriften des BBodSchG. Die Verordnung formuliert Anforderungen an das Auf- und Einbringen von Materialien auf oder in den Boden, reguliert Sicherungs-, Dekontaminations- und Beschränkungsmaßnahmen sowie die Sanierungsplanung und bestimmt die Anforderungen an die Vorsorge gegen schädliche Bodenbelastungen. Vier Anhänge zur Verordnung verweisen auf zahlreiche DIN-Vorschriften, VDI-Richtlinien und weitere einschlägige, analytische und methodische Verfahrensweisen. Zudem definiert die BBodSchV die Untersuchung und Bewertung von Flächen unter dem Verdacht einer Bodenkontamination oder Altlast, insbesondere durch Festlegung von wirkungspfad- und nutzungsdifferenzierten Prüf- und Maßnahmenwerten und regelt so die Maßstäbe, nach denen die Untersuchungsergebnisse zu bewerten sind.

Die BBodSchV setzt für die Bewertung altlastenverdächtiger Flächen Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte fest, die nach unterschiedlichen Randbedingungen wie Bodenart, Wirkungspfad der Metalle und Art der Grundstücksnutzung weiter aufgegliedert werden (**Tab. 3**).

Vorsorgewerte sind Bodenwerte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten in der Regel davon auszugehen ist, dass die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht.

Der *Prüfwert* (Mittel zur Gefahrenverdachtsbeurteilung) kennzeichnet die Schwelle, ab der ein Schadenseintritt hinreichend wahrscheinlich wird. Er stellt den Wert dar, bei dessen Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallsbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt. Ob sich der altlastenspezifische Gefahrenverdacht bestätigt, muss dabei weiterhin unter Berücksichtigung von Bodenart, Mobilität, Bioverfügbarkeit und Abbauverhalten des Schadstoffs am Standort, im Hinblick auf den Wirkungspfad und die Exposition sowie die Schutzwürdigkeit und Nutzung des Schutzgutes im konkreten Fall festgestellt werden.

Maßnahmenwerte (Mittel zur Gefahrenbeurteilung) sind Werte für Einwirkungen oder Belastungen, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der jeweiligen Bodennutzung in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen getroffen werden müssen. Auch hier sind die unter ‚Prüfwerte‘ genannten Randbedingungen wie Mobilität, Schadstofftransfer, der mögliche Wirkungspfad, die Exposition sowie die Nutzung des Schutzgutes zu berücksichtigen.^[85]

Anhaltspunkte für eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast liegen vor, wenn auf einem Grundstück über einen längeren Zeitraum oder in erheblicher Menge mit Schadstoffen umgegangen wurde und darüber hinaus die Betriebs-, Bewirtschaftungs- bzw. Verfahrensweise oder Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebs den Eintrag solcher Stoffe in den Boden vermuten lassen. In diesem Fall sieht die BBodSchV ein gestuftes Verfahren vor:

Zu Beginn werden orientierende Untersuchungen durchgeführt und anhand von Prüfwerten beurteilt, deren Überschreitung den Verdacht der Altlast bestätigt, andernfalls ist der Verdacht ausgeräumt. Ist der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast begründet, folgt eine Detailuntersuchung, die Aufschluss über das Ausmaß der Kontamination, die räumliche Verteilung der Schadstoffe und deren Ausbreitung im Boden über Sickerwasser, Luft oder durch Verlagerung von Bodenmaterial und die Möglichkeiten einer Aufnahme durch Mensch, Tier, Pflanze oder Gewässer gibt. Die Ergebnisse der Detailuntersuchung sind nach der BBodSchV unter Beachtung der Gegebenheiten des Einzelfalls, insbesondere auch anhand von Maßnahmenwerten, daraufhin zu bewerten, inwieweit Sanierungs-, Schutz- oder Beschränkungsmaßnahmen nach § 2 Abs. 7 oder 8 des BBodSchG erforderlich sind.^[53]

Tabelle 3: Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte für Metalle in [mg/kg TM] nach der BBodSchV. ^[53]

Metall	Vorsorgewert	Prüfwert	Maßnahmenwert
As		25 ^{d)} /50 ^{e)} /125 ^{f)} /140 ^{g)} / <u>0,4</u> ⁱ⁾ /200 ⁿ⁾ / <u>10</u> ^{l)}	50 ^{h)}
Cd	1,5 ^{a)} /1,0 ^{b)} /0,4 ^{c)}	10 ^{d)} /20 ^{e)} /50 ^{f)} /60 ^{g)} / <u>5</u> ^{l)}	<u>0,1</u> ^{n,k)} /20 ^{h)}
Co		<u>50</u> ^{l)}	
Cr	100 ^{a)} /60 ^{b)} /30 ^{c)}	200 ^{d)} /400 ^{e)} /1000 ^{f)} /1000 ^{g)} / <u>50</u> ^{l)}	
Cu	60 ^{a)} /40 ^{b)} /20 ^{c)}	<u>1,0</u> ⁱ⁾ / <u>50</u> ^{l)}	1300 ^{h,m)}
Hg	1,0 ^{a)} /0,5 ^{b)} /0,1 ^{c)}	10 ^{d)} /20 ^{e)} /50 ^{f)} /80 ^{g)} /5 ⁿ⁾ / <u>1</u> ^{l)}	2 ^{h)}
Mo		<u>50</u> ^{l)}	
Ni	70 ^{a)} /50 ^{b)} /15 ^{c)}	70 ^{d)} /140 ^{e)} /350 ^{f)} /900 ^{g)} / <u>1,5</u> ⁱ⁾ / <u>50</u> ^{l)}	1900 ^{h)}
Pb	100 ^{a)} /70 ^{b)} /40 ^{c)}	200 ^{d)} /400 ^{e)} /1000 ^{f)} /2000 ^{g)} / <u>0,1</u> ⁿ⁾ / <u>25</u> ^{l)}	1200 ^{h)}
Sb		<u>10</u> ^{l)}	
Se		<u>10</u> ^{l)}	
Sn		<u>40</u> ^{l)}	
Tl		<u>0,1</u> ⁿ⁾	15 ^{h)}
Zn	200 ^{a)} /150 ^{b)} /60 ^{c)}	<u>2,0</u> ⁱ⁾ / <u>500</u> ^{l)}	

a) Bodenart Ton; b) Bodenart Lehm/Schluff; c) Bodenart Sand [a) bis c): Feinboden]; d) Kinderspielflächen; e) Wohngebiet; f) Park- und Freizeitanlagen; g) Industrie- und Gewerbegrundstücke [d) bis g) Wirkungspfad Boden/Mensch (direkter Kontakt)]; h) Schadstoffübergang Boden/Nutzpflanze auf Grünflächen im Hinblick auf die Pflanzenqualität; i) Schadstoffübergang Boden/Nutzpflanze auf Ackerbauflächen im Hinblick auf Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen; k) Auf Flächen mit Brotweizenanbau oder Anbau stark Cadmium-anreichernder Gemüsearten gilt als Maßnahmenwert 0,04 mg Cd/kg TM; l) Beurteilung des Wirkungspfads Boden/Grundwasser in [µg/L]; m) Bei Grünlandnutzung durch Schafe gilt als Maßnahmenwert 200 mg/kg TM; n) Schadstoffübergang Boden/Nutzpflanze auf Ackerbauflächen und in Nutzgärten im Hinblick auf die Pflanzenqualität; nicht unterstrichene Werte: Königswasserextrakt ^[36]; einfach unterstrichene Werte: Ammoniumnitrat-Eluat; ^[42] doppelt unterstrichene Werte: Elution mit Wasser ^[53].

3.5.5 Internationale Zusammenarbeit

Im Entwurf eines umweltpolitischen Schwerpunktprogramms des Bundesumweltministeriums ist unter den Zielen der internationalen Umweltzusammenarbeit auch der Schutz der Böden weltweit aufgeführt. Bis Ende 2002 soll eine Strategie für ein internationales Bodenschutzprogramm erarbeitet werden. Als Akteure kooperieren das United Nations Environment Programme (UNEP), die UN-Commission on Sustainable Development (CSD), die Food & Agriculture Organisation of the United Nations (FAO), die Europäische Union (EU) und die Bundesregierung.^[89] Zudem will die EU-Kommission nach der Einführung der europäischen Wasser- und Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie das verbleibende Medium Boden umfangreich schützen. Das Strategiepapier "Hin zu einer spezifischen Bodenschutzstrategie" beschreibt den Status quo der Böden in Europa (den aktuellen Zustand, seine Gefährdungen und geplante Schutzkampagnen). Als nächste Schritte sollen einige europäische Umweltvorschriften novelliert werden und ein Boden-Monitoring-System eingeführt werden. Die damit gewonnenen Daten dienen zur Anpassung bestehender oder Formulierung neuer Regelungen.^[90]

3.6 Gegenwärtiger Kenntnisstand der Bodensanierungstechnik

Eine bundeseinheitlich verbindliche Definition des Begriffs ‚Sanierung‘ in Bezug auf Belastungen durch Schadstoffe formuliert erstmals das BBodSchG (§ 2 Abs. 7).^[86] Demnach versteht man unter ‚Sanierung‘ sowohl Maßnahmen zur Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe (Dekontaminationsverfahren), als auch Maßnahmen, die eine Ausbreitung der Schadstoffe langfristig verhindern oder vermindern, ohne die Schadstoffe zu beseitigen (Sicherungsmaßnahmen).^[91] Dekontaminationsverfahren sind nach der Verordnung dann zur Sanierung geeignet, wenn sie auf technisch durchführbaren Verfahren beruhen, deren praktische Eignung zur umweltverträglichen Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe sicher scheint. Als Sicherungsmaßnahmen sind alle Maßnahmen geeignet, die gewährleisten, dass durch die im Boden oder in Altlasten verbleibenden Schadstoffe dauerhaft keine Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit entstehen.^[92] Oberstes Ziel der Sanierung ist das Unterbinden von Gefahren in erster Linie für Leben und Gesundheit des Menschen.

3.6.1 Sicherungsmaßnahmen

Sicherungsverfahren beruhen im wesentlichen auf bautechnischen Vorkehrungen. Man unterscheidet zwischen horizontalen und vertikalen Abdichtungssystemen, wobei sich letztere auf die untere Basis oder die Oberfläche der Altlast beziehen können. Diese Einkapselungssysteme unterbinden durch Unterbrechung der Kontaminationswege Schadstoffemissionen bzw. -infiltrationen und verhindern so gasförmige Emissionen und den Austritt von Sickerwasser. Ergänzt werden die genannten Sicherungssysteme durch hydraulische Maßnahmen, welche die Grundwasserströmungsverhältnisse ändern und gegebenenfalls eine Behandlung des kontaminierten Grundwassers einschließen. Sie finden insbesondere bei hydrologisch komplizierten Randbedingungen Anwendung. Der Nachteil aller Sicherungsmaßnahmen ist, dass der Boden vielfach weiterer Nutzung entzogen wird und eine Langzeitgefährdung nicht auszuschließen ist. Eine dauerhafte Überwachung und Instandhaltung ist daher unbedingt erforderlich.^[93-96]

3.6.2 Dekontaminationsverfahren

Abhängig von der Schadstoffkontamination und den geogenen Gegebenheiten stehen eine Reihe unterschiedlicher Dekontaminationsverfahren zur Verfügung. Diese Sanierungsverfahren lassen sich wie folgt unterteilen:

- *in-situ-Maßnahmen*: Das Bodenmaterial verbleibt im Untergrund und wird ohne Aushub behandelt. Diese Techniken finden vorwiegend bei großflächigen, wenig kontaminierten Altlasten Einsatz.
- *on-site-Maßnahmen*: Die Behandlung des Bodens findet außerhalb des Untergrundes, jedoch am Ort der Altlast in einer mobilen Anlage statt.
- *off-site-Maßnahmen*: Bei diesen Verfahren erfolgt die Sanierung des abgetragenen Bodens in einer zentralen verfahrenstechnischen Einrichtung.

Organische Kontaminationen

Für Böden, die mit organischen Schadstoffen kontaminiert sind, existieren viele gängige Verfahren zur Bodensanierung. *Pneumatische Verfahren* umfassen Bodenluftabsaugungen und Lufteinblasverfahren. Leichtflüchtige organische Verbindungen, insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe mit hohen Dampfdrücken können aus nicht wassergesättigten Bodenzone durch Absaugen der Bodenluft entfernt werden. Dagegen werden durch Lufteinblasung (Stripping) leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe aus der wassergesättigten Bodenzone (Grundwasser) verdrängt. Die lösungsmittelhaltige Strippluft sammelt sich dabei in der wasserungesättigten Zone und wird abgesaugt.

Bei *hydraulischen Verfahren* werden Entnahmebrunnen abgesenkt, um kontaminiertes Grundwasser, wie Deponiesickerwässer und Mineralölschäden, abzuführen. Im Spülverfahren wird mit Hilfe des abgepumpten und gereinigten Grundwasserstroms ein Spülkreislauf erzeugt. Das gereinigte Wasser dringt in die ungesättigte Bodenzone ein und spült Kontaminationen mit dem Sickerwasser ins Grundwasser.¹⁹⁷¹

Mikrobielle Verfahren^[98,99] greifen auf das biologische Abbaupotential von im Boden vorhandenen oder vereinzelt auch bodenfremden Mikroorganismen zurück. Dabei wird der natürliche Abbau organischer Verbindungen wie aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen,^[100] halogenierten Kohlenwasserstoffen,^[101,102] polyaromatischen Kohlenwasserstoffen,^[101,103-105] Mineralöl,^[106,107] Polymeren^[108] und TNT^[109] durch die Aktivierung von Pilzen oder aeroben Bakterien beschleunigt. Die mikrobielle Degradation kann durch Zugabe erhöhter Sauerstoffmengen in Form von Oxidationsmitteln wie Ozon oder Wasserstoffperoxid unterstützt werden. Anwendbar ist dieses Verfahren allerdings nur, wenn keine zu hohen Schadstoffkonzentrationen oder Schwermetalle vorliegen, welche die mikrobielle Tätigkeit reprimieren.^[110]

Im Zuge *thermischer Bodenreinigungsverfahren* werden flüchtige organische Kontaminationen bei Temperaturen bis 1 150 °C verdampft und zu gasförmigem Brennstoff umgesetzt oder in einer Nachverbrennung unter Zufeuerung zu Kohlendioxid, Schwefel- und Stickoxiden sowie Wasser oxidiert. Schwerflüchtige Schadstoffe werden bei bis zu 1 500 °C zusammen mit der Bodenmatrix verbrannt. Nachteil dieser Verfahren ist die teilweise bis vollständige Zerstörung der Bodenstruktur.^[97,111]

Physikalische Bodenwäschen klassieren den Boden im Wasserstrom in eine grobkörnige, schwach kontaminierte Sandfraktion und eine feinkörnige, stark kontaminierte Schluff- und Tonfraktion, welche thermisch behandelt oder deponiert werden muss. Eine Anwendung dieses Verfahrens ist daher nur bei Böden mit geringem Feinkornanteil sinnvoll.^[112]

Bei der *extraktiven Bodenreinigung* wird der ausgekofferte Boden zur Entfernung der Schadstoffe mit Waschlösungen behandelt. Durch intensive Durchmischung von Boden und Extraktionslösung in einer Extraktionsanlage werden die Schadstoffe mobilisiert.

Nassextraktionen werden vornehmlich für Cyanide, polychlorierte Biphenyle (PCB), polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), halogenierte und halogenfreie Kohlenwasserstoffe angewandt. Mögliche Extraktionsmedien sind organische Lösungsmittel,^[102,113] Säuren und Basen^[114,115] sowie Wasser. Sie werden teilweise durch einen gezielten Einsatz von Additiven (z. B. Tenside)^[115] auf die jeweilige Schadstoffkontamination und bodenkundlichen Gegebenheiten konditioniert.

Seit einigen Jahren wird als Alternative zu den konventionellen Techniken auch ein biologisches Verfahren zur Entfernung von Schadstoffen aus Böden diskutiert. Die *Phytoremediation* nutzt die Fähigkeit einiger Pflanzen, Schadstoffe aus dem Boden in großen Mengen anzureichern. So können beispielsweise kampfstoffverseuchte Altlasten (chemische Kampfstoffe wie Senfgas oder β,β' -Dichlordiethylsulfid) saniert werden.^[116,117] Nach der Ernte der schadstoffreichen Pflanzen werden diese verascht.^[93-96]

Schwermetallkontaminationen

Die meisten Verfahren zur Sanierung organisch kontaminierter Böden lassen sich *nicht* auf Schwermetallkontaminationen übertragen, da sie weder flüchtig (mit Ausnahme von Quecksilber und Cadmium) noch biologisch abbaubar sind und meist äußerst fest an den Boden binden (**Kap. 3.3**).

Anwendung finden daher häufig *Verfahren zur Immobilisierung*. Sie zielen auf eine Verringerung der Mobilität und Bioverfügbarkeit der Schwermetalle ab. Bei den Verfestigungsverfahren werden hydraulische Bindemittel wie Zement, Wasserglas, Kalk, Gips, Asphalt oder polymerisierende bzw. gelierende Stoffe in den Boden injiziert, um nach Versiegelung des Porenraums hydrophobe, gut verdichtete Massen oder Blöcke zu erhalten. Eine direkte Fixierung löslicher Schadstoffe in Form schwerlöslicher Salze kann durch Injektion geeigneter Fällungsreagenzien in die Sickerzone erreicht werden.^[118-122] Solche Immobilisierungen sind streng genommen den Sicherungsverfahren zuzurechnen. Durch den Verbleib der Schwermetalle im Boden ist eine spätere Gefährdung nicht auszuschliessen, so dass dauerhafte Überwachungs- und Instandhaltungsmaßnahmen unerlässlich werden. Zudem ist durch viele Bindemittel die Bodensubstanz unweigerlich verloren und das Grundstück nur noch eingeschränkt nutzbar.

Thermische Verfahren verringern das Deponierungsvolumen durch die Verbrennung der kontaminierten Bodensubstanz zu einer schwermetallreichen Schlacke und senken damit nur die Deponiekosten.^[111] Eine Abtrennung der Schwermetalle ist nur teilweise für Quecksilber und Cadmium möglich.

Beide vorgestellten Maßnahmen ermöglichen weder die Rückgewinnung der Schwermetalle, noch stellen sie die ökologische Funktion des Bodens wieder her. Nach heutigem Kenntnisstand erfüllen lediglich drei Techniken diese Sanierungsziele: die Phytoremediation und elektrochemische sowie extraktive Verfahren. Sie wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht.^[123]

Elektrochemischen Bodendekontaminationen liegen elektrokinetische Phänomene zugrunde. Durch Anlegen einer Spannung über eine oder mehrere Elektrodenreihe(n) wird der Schadstofftransport im Boden ermöglicht; man unterscheidet dabei zwischen Elektroosmose (Bewegung des Grundwassers oder der Bodenlösung), Elektrophorese (Bewegung von Bodenteilchen im Grundwassers oder in der Bodenlösung) und Elektrolyse (Bewegung der Schadstoffionen selbst).^[124-127] Neben einer Vielzahl an Laborexperimenten zu diesem Forschungsgebiet existiert bereits eine Reihe von Feldversuchen und Sanierungsprojekten. Allerdings wirken sich der besonders bei bindigen Böden mit mehr als 17 Gew.-% Ton hohe Energieaufwand und die damit verbundenen Kosten nachteilig aus. Zudem kann es zu unerwünschten, unkontrollierbaren Nebenreaktionen kommen, in denen aus organischen Bodensubstanzen in Verbindung mit Schwermetallen toxische Nebenprodukte entstehen.

Um *extraktive Bodenreinigungsverfahren* auf Schwermetallkontaminationen zu übertragen, müssen Waschlösungen eingesetzt werden, die sehr fest an die Bodenmatrix gebundene Schwermetallfraktionen mobilisieren. Als Transportmedien werden vorzugsweise wässrige Lösungen verwendet, die durch gezielten Zusatz von Additiven auf die kontaminierte Bodenmatrix abgestimmt sind. Die Schwermetalle werden je nach Bindungsform und Extraktionslösung desorbiert, komplexiert oder durch Auflösen der kontaminierten Bodenphase mobilisiert. In technischem Maßstab werden bislang verdünnte Mineralsäuren und Natronlauge eingesetzt, die die Bodensubstanz verändern und teilweise zerstören.^[128]

In Laborexperimenten werden daher mildere, komplexbildnerhaltige Lösungen auf ihre Effektivität untersucht, insbesondere organische Säuren wie Wein-, Essig-, Ascorbin-, Oxal- und Citronensäure oder Aminosäuren^[129-138] aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit, und synthetische Chelatbildner wie EDTA,^[139-146] Ethylendiamindisuccinat [S,S]-EDDS,^[147] Nitrilotriacetat (NTA)^[140,141,148] oder Pyridin-2,6-dicarbonensäure.^[149]

Das anfallende Lösungsvolumen ist im allgemeinen um ein Vielfaches größer als das des behandelten Bodens. Eine sinnvolle Aufarbeitung dieser Extraktionslösungen ist daher unumgänglich. Hierzu werden bislang die Schwermetalle als Hydroxide oder Carbonate gefällt^[111] oder elektrolytisch abgeschieden.^[136,141,150]

Die *Phytoremediation* zur Schwermetallentfernung aus Böden rief erstes Interesse in den 1980er Jahren hervor. THALIUS machte bereits 1538 auf die Zusammenhänge zwischen Schwermetallgehalt eines Bodens und dem Vorkommen bestimmter Pflanzen aufmerksam.^[151] BAUMANN berichtete 1885 von Pflanzenarten, die die außerordentliche Fähigkeit besaßen, Zink in ihren Blättern anzureichern.^[152] Von diesen sogenannten Hyperakkumulatoren sind heute etwa 400 Arten bekannt.^[153]

Extreme Standortbedingungen führen durch eine verschärfte Selektion zu Besonderheiten in der Vegetation aufgrund physiologisch-ökologischer Anpassung. Die natürliche Exposition bestimmter Pflanzenarten mit hohen Schwermetallkonzentrationen, beispielsweise auf zutage tretenden Erzlagerstätten, führte weltweit zur Entwicklung metallresistenter Pflanzen. Sie haben die Fähigkeit erworben, auch giftige Metalle in ihr Gewebe einzubauen und zu speichern. Die Entwicklung dieser Metallresistenz ist auf wenige Pflanzenarten beschränkt. Sie reichern Schwermetalle auf über 1000 mg/kg TM an.

Damit die Phytoremediation eine erfolgversprechende Alternative zu existierenden Bodenreinigungsverfahren wird, sind Pflanzen mit hoher Biomasse, schnellem Wuchs und hoher Metallanreicherungsrate (höhere Konzentration als im Boden) nötig. Bis heute sind noch keine Spezies bekannt, welche diese Voraussetzungen erfüllen. Genetische Forschungsarbeiten zielen darauf ab, resistente Gene langsam wachsender, metalltoleranter Pflanzen auf hochproduktive Nutzpflanzen zu übertragen. Bis heute ist jedoch die Kenntnis über die Genetik und die Physiologie der vielfältigen Metallresistenzen zu unvollständig, um diese Ideen innerhalb der nächsten Jahrzehnte zu realisieren.^[154,155]

Die Auswahl der für einen konkreten Sanierungsfall am besten geeignete Sanierungsmaßnahme hängt von der Art und dem Ausmaß der Kontamination sowie geographischen und bodenkundlichen Gegebenheiten ab. Zudem muss für das angestrebte Sanierungsziel die spätere Wiedernutzung des Grundstücks in der Planung berücksichtigt werden. Die Intensität des Eingriffs nimmt von biologischen Verfahren über chemische Bodenwäschen und elektrochemische Verfahren zu thermischen Bodenbehandlungen zu.

Der Einsatz von Extraktionsverfahren führt je nach zugesetzten Additiven zu unterschiedlich starken Bodenveränderungen. Aggressive Chemikalien wie beispielsweise Mineralsäuren zerstören neben den Carbonaten auch Tonminerale und bodenspezifische Huminstoffe in unterschiedlichem Ausmaß. Komplexbildner zerstören die Bodenmatrix nicht, können aber den Boden auslaugen, indem sie neben der Schwermetallkontamination auch bodeneigene Metalle wie Nähr- und Spurenelemente mobilisieren. Eine gravierende Veränderung des Bodenmaterials erfolgt durch die thermische Behandlung. Organische Bestandteile und Tonminerale werden zerstört, Hydroxide in Oxide umgewandelt und primäre Minerale durch Vergrusung zerkleinert. Meist ist in diesem Fall nur noch eine Verwendung als Baustoffbeimengung oder Füllboden möglich. ^[93-96]

4 Tenside

Tenside sind vorwiegend synthetische Substanzen, welche die Grenzflächenspannung herabsetzen. Der Begriff Tensid wurde erst 1964 von GÖTTE eingeführt und leitet sich vom lateinischen Wort *tensio* (Spannung) ab;^[156] er fasst alle grenzflächenaktiven Stoffe zusammen. Charakteristisch für Tenside ist ihr amphiphiles Verhalten, das in ihrem charakteristischen Aufbau begründet liegt. Sie sind generell aus zwei in ihren polaren Eigenschaften unterschiedlichen Molekülteilen aufgebaut: Der hydrophobe Teil besteht aus einem unpolaren Kohlenwasserstoffrest und ist für die fettlösenden Eigenschaften der Tenside verantwortlich. Die Wasserlöslichkeit vermittelt der hydrophile Molekülteil. Er besteht aus einer polaren Gruppe, anhand derer die Tenside in Tensidklassen eingeteilt werden.

4.1 Einteilung der Tenside

Tenside werden anhand des chemischen Aufbaus der hydrophilen Kopfgruppe in vier Gruppen klassifiziert. Anionische Tenside enthalten als funktionelle Gruppe meist eine Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppe, kationische Tenside vorwiegend einen quartären Ammoniumrest. Tenside mit Betainstruktur werden als zwitterionisch bezeichnet und besitzen sowohl eine kationisch als auch eine anionisch geladene Gruppe. Daneben existiert eine Tensidklasse mit ungeladener, polarer Kopfgruppe, die aus einem sauerstoffreichen Molekülteil aufgebaut ist. Diese Verbindungen werden daher als nichtionische Tenside bezeichnet. Alternativ können Tenside als polymere, perfluorierte, funktionalisierte und natürliche Tenside unterschieden werden.

Tensidlösungen verfügen über eine Reihe faszinierender Eigenschaften, wie die Bildung von Mizellstrukturen, die veränderte Benetzungsspannung einer Lösung und die temperaturinduzierte Phasentrennung. Diese außergewöhnlichen Eigenschaften der Tenside eröffnen eine Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten und werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert. Da in der vorliegenden Arbeit ein nichtionisches Tensid verwendet wurde, soll diese Klasse im folgenden besondere Berücksichtigung finden.^[157]

4.2 Struktur nichtionischer Tenside

Die hydrophile Molekülregion nichtionischer Tenside (Niotenside) enthält in der Regel Ether- oder Hydroxyl-, vereinzelt auch Thioether- Sulfoxid-, Phosphinoxid- oder Sulfongruppen. Als Kohlenwasserstoffreste finden sich lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkylphenolgruppen, selten auch gesättigte cyclische und polycyclische Kohlenwasserstoffreste. Der Polymerisationsgrad der hydrophilen Reste der Niotenside ist einer Größenverteilung unterworfen, so dass lediglich eine mittlere Kettenlänge angegeben wird. Entsprechend der Einteilung der Tenside in vier Hauptklassen lassen sich nichtionische Tenside anhand der Struktur ihrer Kopfgruppe weiter unterscheiden (**Tab. 4**).

Tabelle 4: Einteilung gängiger nichtionischer Tenside nach ihrer hydrophilen Kopfgruppe; R: hydrophober Rest; x: Polymerisationsgrad. ^[158]

Tensidklasse	Hydrophile Gruppe (Auswahl)
Alkylethoxylate	$R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-OH$
Alkylphenoethoxylate	$R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-OH$
Alkylpolyglucoside	$H-(OC_6H_{10}O_5)_x-OR$
Alkylacylethoxylate	$R-COO-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-OH$
Oxethylierte Sulfonsäureamide	$R-SO_2NH-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-OH$
Oxethylierte Carbonsäureamide	$R-CONH-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-OH$

Eine intensiv untersuchte Klasse nichtionischer Tenside stellen die Alkylphenoethoxylate, kurz APEO, dar. Sie besitzen eine in para-Stellung alkylierte Phenoleinheit, die über die Hydroxylgruppe mit der Polyethylenoxidkette verbunden ist. Als Substituenten werden bevorzugt *tert*-Octyl- bzw. *n*-Nonyl-Reste eingesetzt. APEOs sind unter dem Namen Triton bekannt. Das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Triton X-100 trägt als unpolare Gruppe einen *tert*-Octylphenoxyrest. Seine Polyethylenoxidkette ist aus 9 bis 10 Ethylenglykoleinheiten aufgebaut (**Abb. 7**).

4.3.1 Assoziatbildung der Tenside

Tenside zeigen in Lösung aufgrund ihres amphoteren Charakters die Fähigkeit zur Selbstorganisation. Abhängig von der Tensidstruktur und -konzentration, der Temperatur und eventueller Additive aggregieren sie unter Bildung strukturell unterschiedlicher Assoziate. Triebkraft dieser Vorgänge ist stets das Bestreben, den Kontakt der hydrophoben Molekülteile mit dem Lösungsmittel zu minimieren.

In sehr verdünnten Lösungen kommt es kaum zu polaren und hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen. Es liegt eine molekularisperse Lösung vor, die je nach Tensidtyp bereits dimere, trimere oder oligomere Tensidassoziate enthält. In diesem Konzentrationsgebiet wird das Benetzungsgleichgewicht durch den Aufbau von Adsorptionsschichten an Grenzflächen zwischen flüssigen und festen Phasen beeinflusst. Zudem werden Schaumlamellen gebildet, die im wesentlichen eine Bichichtstruktur aufweisen.

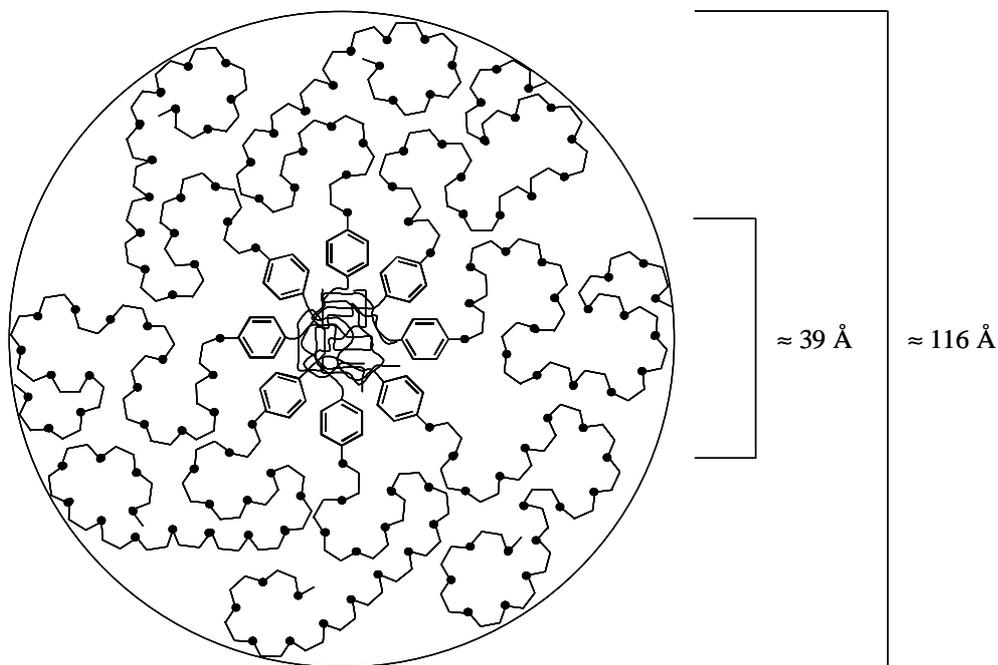


Abbildung 8: Aufbau einer kugelförmigen Mizelle aus Alkylphenoethoxylaten. ^[157]

Nach Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration (critical micelle concentration, cmc) assoziieren etwa 40 – 400 Tensidmoleküle unter Bildung von Mizellstrukturen. Diese optisch transparenten Tensidassoziate besitzen Kugel-, (**Abb. 8**) Diskus- oder Zylinderform. Die hydrophilen Kopfgruppen stehen mit dem wässrigen Medium in Kontakt, die Alkylketten sind in das Mizelleninnere gerichtet und bilden einen hydrophoben Mizellkern. Mizellen sind dynamische Systeme, die mit den Tensidmonomeren im Gleichgewicht stehen, so dass die Lebensdauer einer solchen Mizelle im Millisekundenbereich liegt.

Im Gebiet hoher Tensidkonzentrationen werden schließlich lyotrope Mesophasen und Gele gebildet. Dabei handelt es sich um die Zusammenlagerung kugel- und zylinderförmiger Mizellen zu spezifischen Überstrukturen, die als kubische, hexagonale oder lamellare Phasen bezeichnet werden.

4.3.2 Die kritische Mizellbildungskonzentration

Die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) ist die Tensidkonzentration, bei der der Übergang von molekulardispers vorliegenden Tensidmonomeren zu Molekülassoziaten erfolgt. In Lösungen mit einer Tensidkonzentration oberhalb der cmc aggregieren genau so viele Tensidmoleküle zu Mizellen, dass die Monomerkonzentration der cmc entspricht. Ein additiver Tensidzusatz erhöht somit nur die Anzahl der Mizellen, nicht jedoch die Monomerkonzentration.

Ebenso wie die Zusammenlagerung der Tensidmonomere von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist, wird auch die cmc von polaritäts-bestimmenden Parametern beeinflusst. Zunächst jedoch ist die cmc vom Molekül selbst, und speziell für ein gegebenes hydrophiles Ende von der Anzahl der C-Atome im hydrophoben Bereich abhängig:

Gleichung 11: Abhängigkeit der cmc von der Anzahl der C-Atome im hydrophoben Bereich.^[160]

$$\log cmc = a_0 \cdot a_1 \cdot N_C$$

a_0, a_1 : strukturabhängige Konstanten

N_C : Zahl der C-Atome

Temperatur und Druck haben nur einen geringen Einfluss auf die cmc ^[161] im Gegensatz zu additiven Elektrolytzusätzen, die zu Polaritätsänderungen in der Pseudophase führen:

Gleichung 12: Einfluss von Elektrolytzusätzen auf die cmc ionischer Tenside nach DOSCHER ET AL.^[162]

$$\log cmc = const. - K \cdot c_{Salz}$$

$K, const.$: salzabhängige Konstante

c_{Salz} : Elektrolytkonzentration

Der Zusatz eines Elektrolyten senkt somit die cmc des Tensids. Dabei werden ionische amphiphile Verbindungen stärker beeinflusst als nicht- und zwitterionische Tenside:

Gleichung 13: Einfluss von Elektrolytzusätzen auf die cmc nicht- und zwitterionischer Tenside.

$$\log cmc = -K \cdot C_S - const.$$

K : Konstante bei gegebenem Tensid, Elektrolyt und
gegebener Temperatur

C_S : Elektrolytkonzentration

Durch die Assoziation molekulardispers vorliegender Tensidmoleküle zu Mizellen ändern sich ab einer bestimmten Konzentration die kolligativen Eigenschaften einer amphiphilen Verbindung drastisch. Daher lässt sich die cmc nach einer Vielzahl von Methoden, wie etwa der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, der Oberflächenspannung, der Lichtstreuung und -brechung, der Viskosität und der Lichtabsorption von Tensidlösungen bestimmen.

4.3.3 Mizellengröße

Die Aggregationszahl gibt an, wieviele Tensidmoleküle zu einer Mizelle zusammenlagern. Da es sich bei Mizellen um dynamische Systeme handelt, die mit Tensidmonomeren im Gleichgewicht stehen, unterliegt die Aggregationszahl einer symmetrischen Normalverteilung.^[163] Konzentration und Raumbedarf der Moleküle determinieren die thermodynamisch günstigste Aggregatform.^[164] Die räumliche Ausdehnung des Tensids wird durch dessen Länge und Verzweigung der polaren und unpolaren Ketten bestimmt,^[165] von der Polarität relativ zu dem umgebenden Medium und dessen Ionenstärke,^[166] sowie der Beweglichkeit der Ketten und der Temperatur.^[167] Eine Vergrößerung der Aggregationszahl führt im Grenzfall zum Aufbrechen der mizellaren Struktur und zum Übergang zu Verbänden, wie zylindrischen Strukturen, Vesikeln, planaren Bischen oder inversen Mizellen. Besonders eingehend sind in diesem Zusammenhang nichtionische Tenside untersucht worden.

4.3.4 Mizellare Solubilisierung

Analytisch bedeutsam ist die Fähigkeit von mizellaren Systemen, in Wasser schlecht lösliche oder unlösliche Verbindungen zu solubilisieren. Molekulardisperse Tensidlösungen besitzen praktisch keine solubilisierende Wirkung; erst oberhalb der cmc nimmt die Löslichkeit von Verbindungen stark zu. Mizellen bieten für die Aufnahme verschiedener Stoffe aus wässrigen Lösungen drei Hauptregionen: die polare Sternschicht über der Mizelloberfläche, die Oberfläche selbst und eine bis in das Innere reichende, zunehmend unpolare Region.^[168] Polare Verbindungen werden an die Oberfläche angelagert, semipolare in die Palisadenschicht der unpolaren Region und unpolare in das Innere dieser Region eingelagert. Die Moleküle werden dabei jedoch nicht stöchiometrisch an- bzw. eingelagert, sondern verteilen sich auf alle Mizellen einer Lösung gemäß einer Poissonverteilung.^[169] Die durchschnittliche Verweilzeit einer solubilisierten Verbindung innerhalb einer Mizelle beträgt zwischen 10^{-3} und 10^{-5} Sekunden und wächst mit dem hydrophoben Charakter eines Moleküls.^[170,171]

Länge und Anzahl der hydrophoben Tensidregionen bestimmen die Aufnahmefähigkeit der Mizellen für wenig polare Verbindungen wesentlich. Gleichzeitig sinkt mit der Länge der Kohlenwasserstoffkette die cmc und die Mizellgröße nimmt entsprechend zu. Während bei ionischen Tensiden zudem Art und Größe der Kopfgruppe und ihr Gegenion dessen Solubilisierungsvermögen beeinflussen, steigt dieses bei nichtionischen Tensiden mit dem Ethoxylierungsgrad und dem Anwachsen der hydrophilen Hülle.

Sinngemäß ist der Solubilisierungsgrad zudem von der Temperatur abhängig. Bei steigender Temperatur wird der Solubilisierungsgrad größer, durchläuft ein Maximum und sinkt dann sehr rasch auf niedrige Werte, da Mizellen oberhalb von 80 °C unter Normaldruck kaum noch stabil sind. Im Fall nichtionischer Tenside muss die Löslichkeit eines Solubisates in Abhängigkeit von der Temperatur in zwei Phasen getrennt betrachtet werden, da am Trübungspunkt (**Kap. 4.3.6**) Phasenseparation eintritt.

4.3.5 Einfluss mizellarer Systeme auf chemische Reaktionen

Neben der Solubilisierung ist der Einfluss eines mizellaren Systems auf Reaktionsraten eine weitere wichtige Eigenschaft. Untersuchungen des Mizellinnenraums ergaben, dass die Kohlenwasserstoffketten eine geordnete, unpolare Matrix bilden, deren Viskosität gegenüber der Wasserphase deutlich erhöht ist. Diese sogenannte Mikroviskosität im Mizellinneren beeinflusst die Beweglichkeit einer solubilierten Verbindung und damit auch ihre Reaktivität. Aufgrund hydrophober oder elektrostatischer Wechselwirkungen des Solubisats mit der Mizelle verschieben sich Säure/Base- oder Redoxgleichgewichte. Zusätzlich erhöht sich durch die Konzentrierung von Reaktanden in einer Mizelle deren effektive Konzentration, wodurch Reaktionen beschleunigt oder gehemmt werden.^[170]

4.3.6 Temperaturinduzierte Phasentrennung

Speziell die wässrigen Lösungen nichtionischer Tenside zeigen bei Erwärmung ein interessantes Phänomen. Oberhalb einer charakteristischen Temperatur, dem sogenannten Cloud Point (T_{CP}), trübt sich die Tensidlösung unter reversiblen Übergang von einer pseudohomogenen Phase in ein echtes Zweiphasensystem.^[172] Die Trübung entsteht durch Koagulation einzelner Mizellen zu größeren Verbänden, die schließlich kleine, sich separierende Tröpfchen bilden. Makroskopisch bedeutet dies den Übergang von der kolloidalen Lösung zur Emulsion. Die mizellenreiche und die an Tensid verarmte Phase trennen sich schließlich.

Der Begriff der mizellaren Phase ist irreführend, da es sich hierbei um eine tensidreiche, eigenständige Phase handelt, in der Tensidmoleküle in größeren Strukturen und nicht in Mizellen assoziiert sind.^[172] Auf molekularer Ebene ist dieser Übergang durch einen zunehmenden Verlust der Hydratation der polaren Kopfgruppen charakterisiert. Historisch wurde die temperaturinduzierte Phasentrennung durch eine Dehydratisierung der Ethylenoxidketten bei höheren Temperaturen erklärt, die zu Mizellenwachstum und am Trübungspunkt schließlich zur Wasserunlöslichkeit der Mizellen führt.^[173]

Basierend auf den Arbeiten von KARLSTRÖM^[174] entwickelte LINDMAN in einer neueren Arbeit ein Modell, das auf einer Konformationsänderung der Ethylenoxidketten beruht. Demnach existiert ein Gleichgewicht zwischen zwei Rotationskonformeren, einer Hochtemperaturform und einer Niedertemperaturform. Durch eine Temperaturerhöhung falten sich die Ethylenoxidketten auf, die Polarität des Tensids sinkt und die Phasen separieren.^[175]

4.4 Anwendungsmöglichkeiten in der Bodensanierung

Seifen werden schon seit Jahrtausenden aufgrund ihrer fett- und schmutzlösenden Eigenschaften zu Reinigungszwecken verwendet. In der Textilindustrie werden Tenside zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens von Naturfasern eingesetzt.^[176] Das dritte klassische Feld ist die Hydrophobierung von Oberflächen, beispielsweise in der Flotation.^[177] Heute finden oberflächenaktive Substanzen im Bereich neuer Technologien zunehmend Anwendung. Im Bereich der Abwasserreinigung und der Deponieabdichtung wurde beispielsweise untersucht, inwieweit schwer abbaubare Tenside durch Absorption an Tone oder Aktivkohle aus Abwasser entfernt werden können bzw. inwiefern sie die Dichtigkeit der Basisabdichtungen von Deponien beeinflussen.^[178-181] Forschungsaktivitäten zur Verwendung von Tensiden in der Altlastensanierung entwickelten sich erst vor etwa zehn Jahren. Grundsätzlich lassen sich zwei Motivationen unterscheiden: die Beschleunigung der Umsatzraten bei einer biologischen Sanierung und die Mobilisierung der Schadstoffe durch Solubilisierung.^[182]

4.4.1 Beschleunigung der Umsatzraten bei einer biologischen Sanierung

In der biologischen Bodensanierung kann der mikrobielle Abbau von Schadstoffen durch eine Tensidapplikation erhöht oder beschleunigt werden. Als Cosubstrate werden die applizierten Tenside durch die Biozönose metabolisiert, wodurch ein vermehrtes Bakterienwachstum und ein Anstieg des Biomasseertrags resultieren. Eine Verminderung der Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen und der hydrophoben Phase reduziert zudem die Energie, die zur Lösung der Kohlenwasserstoffe in der wässrigen Phase aufgewendet werden muss. Dadurch wird die bakterielle Metabolisierung organischer Schadstoffe angeregt.^[182] Daneben wird der Effekt diskutiert, dass durch die Anlagerung der Tenside an die Zellmembran von Mikroorganismen der Transportwiderstand schwer abbaubarer Schadstoffe in die Zelle reduziert wird.^[183]

4.4.2 Mobilisierung der Kontamination

Im Zuge chemischer Bodenwäschen wird die kontaminierte Bodenmatrix zur Mobilisierung der Schadstoffe mit Extraktionslösungen behandelt. Von aktuellem Interesse sind wässrige Tensidlösungen zur Entfernung hydrophober Verbindungen, die den ökologisch bedenklichen organischen Lösungsmitteln vorzuziehen sind. In **Tab. 5** sind dazu einige Beispiele aufgeführt.

In dem System Wasser/hydrophobe Verbindung/Mineralpartikel verbessert der Zusatz von Tensiden die hydrodynamische Entfernung von an Feststoffen adsorbierten Verbindungen durch vier Wirkmechanismen:

- Lipophile Substanzen werden durch mizellare Solubilisierung in der wässrigen Phase gelöst.
- An die Bodenmatrix adsorbierte hydrophobe Schadstoffe werden durch Umnetzung von den Partikeloberflächen desorbiert, durch Solubilisierung oder Emulgation (als Folge der Adsorption von Tensiden an der lipophilen Oberfläche) in der wässrigen Phase stabilisiert und so an der Readsorption gehindert (**Kap. 4.3.4**).
- Die Adsorption von Tensiden an festen Oberflächen verhindert im allgemeinen die Entstehung von Haftflächen, an denen hydrophobe Schadstoffe anlagern können.
- Zudem erhöhen amphiphile Verbindungen die Benetzbarkeit der suspendierten Bodenpartikel.

Des Weiteren können Bodenbelastungen mit Polyaromaten,^[179] Hexachlorbenzol,^[184] polychlorierten Biphenylen und Diphenylmethanen^[185,186] vermindert werden. Wie bei allen Bodenwaschverfahren fallen auch bei der Verwendung wässriger Tensidlösungen große Volumina kontaminierter Lösungen an. Im speziellen Fall der Niotenside ergibt sich eine elegante Möglichkeit zur Aufarbeitung dieser Extraktionslösungen. Durch die Cloud Point-Extraktion wird das Solubilisierungsvermögen in Kombination mit der temperaturinduzierten Phasentrennung genutzt, um schlecht wasserlösliche Verbindungen in die hydrophoben Senken der Mizellen zu extrahieren und in der tensidischen Phase anzureichern.

Tabelle 5: Ausgewählte Beispiele für den Einsatz tensidischer Systeme zur Entfernung hydrophober Verbindungen aus Böden.

Tensid	Kontamination	Entfernter Schadstoffanteil
Alfonic 810-60	Phenanthren ^[187]	20 %
	Biphenyl ^[187]	18 %
Brij 30	Phenanthren ^[188]	82 %
Genapol X-80	Napropamin ^[189]	bis zu 93 %
Monorhamnoalipid	Cd(II) ^[190]	min. 50 %
	Pb(II) ^[190]	min. 40 %
	Zn(II) ^[190]	min. 40 %
Natriumdodecylsulfat	PCB ^[191]	99,7 %
	Phenanthren ^[192]	90 %
	Naphthalin ^[192]	90 %
	Biphenyl ^[192-194]	90-99 %
Triton X-100	Trichlorethan ^[195]	keine Angabe
	Phenanthren ^[188]	88 %
	Atrazin ^[189]	bis zu 91 %
	Trichlorethan ^[196]	keine Angabe
Triton X-114	Öl ^[197]	85-98 %
Witconol SN 70	PCB ^[198,199]	56-86 %
	Öl ^[199,200]	73-82 %
Versch. Tenside	KW ^[100]	50-94 %
	TNT ^[201]	etwa 27 % (SDS), 23 % (Tween 80)
Komplexes Gemisch ionischer und nichtionischer Tenside	Kohleer, PCB, Kohlenwasserstoffe, CKW, Nitrotoluol ^[202]	bis zu 99,9 %

Aus Bodensuspensionen können auf diese Weise ohne organische Lösungsmittel, wie in den traditionellen Verfahren der Soxhletextraktion und Ultraschallbehandlung,^[113] an die Bodenmatrix adsorbierte hydrophobe Verbindungen gelöst und anschließend in der mizellaren Phase angereichert werden. Dieses Verfahren wurde im Jahre 1978 von WATANABE ET AL. zur Extraktion von Zinkchelaten aus Wasser entwickelt^[203] und auf eine Vielzahl von organischen Verbindungen, biologischen Proben und Metallchelaten übertragen.

Obwohl in vielen Publikationen zur Bodensanierung niotensidische Lösungen zum Einsatz kamen, wurde eine Kombination von Dekontamination und Cloud Point-Extraktion bislang kaum in Betracht gezogen. KOMÁROMY-HILLER und WANDRUSZKA schlossen einer Bodenwäsche ölkontaminierter Böden mit 3-5 %igen wässrigen Triton X-114-Lösungen eine Cloud Point-Extraktion an und konnten schließlich 85-98 % der Ölkontamination in der tensidischen Phase anreichern.^[197] Auch STANGL extrahierte pestizidhaltige Bodenextrakte mittels temperaturinduzierter Phasenseparation unter analytischen Gesichtspunkten.^[189] Der von GOTLIEB ET AL. vorgestellte GHEA-Prozess zur Sanierung von mit Schwermetallen und organischen Verbindungen belasteten Böden schließt ebenfalls einen temperatur- und pH-kontrollierten Phasenseparationsschritt bei der Aufarbeitung der anfallenden tensidischen Extraktionslösungen ein.^[202] Detaillierte Angaben über die eingesetzten Tensidmischungen, Versuchsbedingungen und Anreicherungs-faktoren sind der Literatur allerdings nicht zu entnehmen.

5 *N*-Acylthioharnstoffe

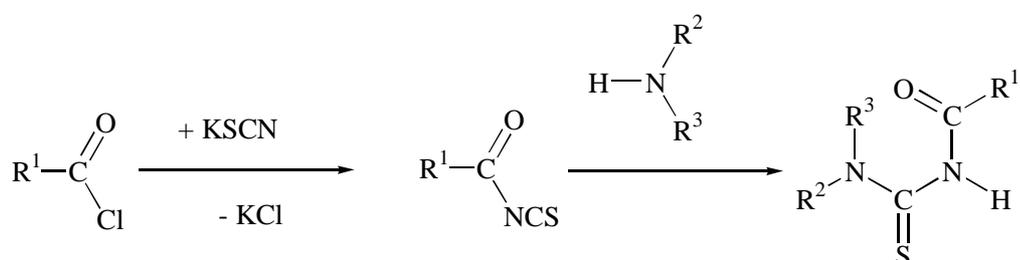
Zur Extraktion von Schwermetallen aus Böden werden starke Komplexbildner eingesetzt, welche die zum Teil äußerst fest an die Bodenmatrix gebundenen Metalle aus ihren bodenspezifischen Bindungen (**Kap. 3.3**) freisetzen. Ein Auswaschen von Spurenelementen und metallhaltigen Bodenbestandteilen kann durch die Verwendung selektiver Komplexbildner unterbunden werden. Gleichzeitig müssen die organischen Moleküle einer Reihe weiterer Anforderungen wie geringer Toxizität, hoher Oxidations- und Hydrolysebeständigkeit und kostengünstiger Synthese genügen.

5.1 Darstellung

Die Substanzklasse der *N*-Acylthioharnstoffe ist seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt.^[204] Ihre Anwendung als chelatisierendes Reagenz wurde erstmals 1962 erwähnt;^[205] eine intensive Untersuchung ihrer komplexchemischen Eigenschaften fand jedoch erst in den letzten 30 Jahren statt.^[206-210]

Die zweistufige Darstellung der *N*-Acylthioharnstoffe erfolgt durch Umsetzung eines Acylsäurechlorids mit Kaliumthiocyanat zum entsprechenden Acylisothiocyanat und anschließender Addition eines primären oder sekundären Amins. **Abb. 9** zeigt das allgemeine Syntheschema.

Abbildung 9: Synthese der *N*-Acylthioharnstoffe.^[211]



Die Synthese gelingt mit Gesamtausbeuten von bis zu 95 %. Als Nebenprodukt entsteht lediglich Ammoniumchlorid. Durch gezielte Wahl der Edukte ergeben sich vielfältige Derivatisierungsmöglichkeiten am Ligandgerüst, so dass Ligandsysteme definierter Löslichkeit, Komplexbildungs- und Extraktionseigenschaften synthetisiert werden können, die eine optimale Anpassung an die gegebene Problemstellung ermöglichen.

5.2 Strukturelle und komplexchemische Eigenschaften

N-Acylthioharnstoffe haben sich als Liganden in der analytischen Chemie bereits vielfach bewährt.^[212,213] Sie lassen sich aufgrund der zur Thioharnstoffgruppe β -ständigen Thiooxoketogruppe komplexchemisch der Klasse der 1,3-Dichalkogenliganden zuordnen. Die Aminofunktion der β -Thiooxoketogruppe, die weniger sauer als die isostere Methylengruppe in β -Diketonen ist, wird bei der Chelatisierung eines Metallions deprotoniert. Da zunehmende saure Liganden weniger stabile Komplexe bilden, koordinieren *N*-Acylthioharnstoffe stärker an Metallionen als vergleichbare β -Diketone. Die NH-Acidität kann durch Variation der Substituenten an der Keto- und der Thioketogruppe beeinflusst werden. Elektronenschiebende Substituenten verringern die Acidität und erhöhen folglich die Komplexstabilität, während elektronenziehende Substituenten zu instabileren Komplexen führen.^[214]

Im Unterschied zu β -Diketonen, die in neutraler oder schwach saurer Lösung bevorzugt in der Enolform vorliegen,^[215] treten *N*-Acylthioharnstoffe unter analogen Bedingungen ausschließlich in der NH-tautomeren Form auf.^[206] Durch Rotation um die CO-NH- und die NH-CS-Bindung sind prinzipiell vier Konformere möglich (**Abb. 10**). Sterische Wechselwirkungen zwischen Rest R^1 und der R^2R^3N -Gruppe erhöhen die Energieinhalte der E, E'-Konformation. Die Z, Z'-Konformation ist aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen den freien Orbitalen der Chalkogenatome ebenfalls ungünstig. Umfangreiche spektroskopische Untersuchungen belegten schließlich, dass die E, Z'-Konformation in Lösung bevorzugt ist.^[216]

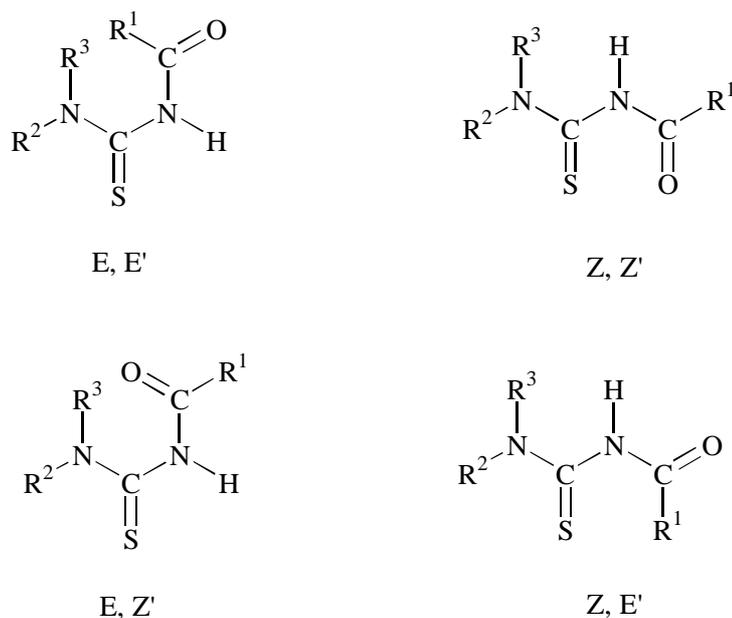


Abbildung 10: Mögliche Konformationsisomere der *N*-Acylthioharnstoffe.

Die Komplexierung von Metallionen durch *N*-Acylthioharnstoffe erfolgt rasch und quantitativ unter Bildung stabiler Neutralkomplexe definierter Zusammensetzung mit überwiegend bidentaler Koordination, wie etwa bei Kupfer, Blei, Cadmium und Nickel.^[217-227] Die Koordination an das Metallzentrum erfolgt bei den *N*', *N*'-disubstituierten *N*-Acylthioharnstoffen nur über die Donoratome Sauerstoff und Schwefel. Obwohl die hohen pK_S -Werte und die nicht chelatophile Anordnung der Ligandatome vermeintlich ungünstige Voraussetzungen für eine Chelatisierung von Metallionen darstellen, werden dennoch ohne Zusatz von Hilfsbasen in wässrigen und organischen Medien spontan stabile, neutrale Metallkomplexe gebildet. Die Komplexbildungseigenschaften lassen sich anhand der in **Abb. 11** gezeigten mesomeren Grenzstrukturen erklären.

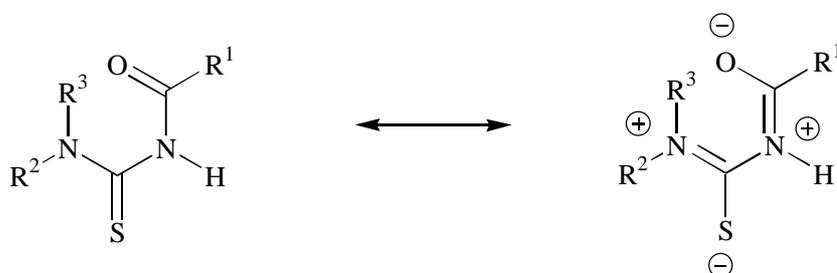


Abbildung 11: Mesomere Grenzstrukturen von *N*-Acylthioharnstoffen.

In der polaren Grenzstruktur sind die höchsten Elektronendichten am Sauerstoff und am Schwefel lokalisiert. Durch die polarisierende Wirkung komplexierbarer Metallionen wird dieser Effekt wahrscheinlich noch verstärkt. Unter Ausbildung einer Metall-Donor-Bindung wird der Ligand schließlich deprotoniert. Gleichzeitig rotiert der Ligand aus der für die Komplexierung ungünstigen E, Z'-Konformation in die Z, Z'-Konformation (**Abb. 13**).

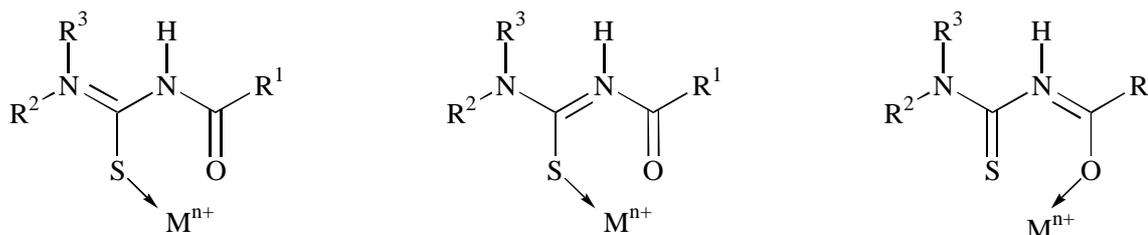


Abbildung 12: Wechselwirkung von *N*-Acylthioharnstoffen mit Metallen. ^[228]

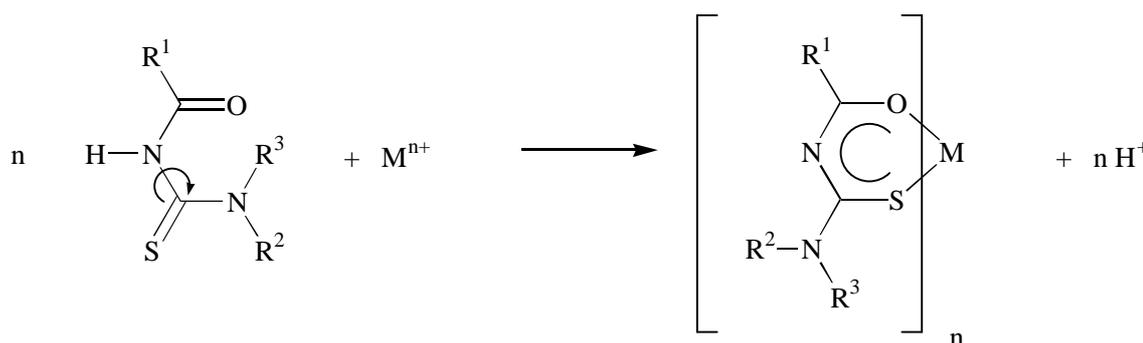


Abbildung 13: Bildung von Neutralkomplexen mit *N*-Acylthioharnstoffen. ^[228]

Der Einfluss unterschiedlicher Substituenten am Acylthioharnstoffgerüst auf die Selektivität bei der Komplexbildung wurde von SCHUSTER ausführlich untersucht. ^[214,229]

Substituenten mit einem +I-Effekt erhöhen die Elektronendichte im Ligandensystem und damit auch die Stabilität der Komplexe, Substituenten mit einem –I-Effekt hingegen destabilisieren die Komplexe. Eine Ausnahme stellen aromatische Substituenten dar, die zwar die pK_S -Werte erniedrigen, jedoch durch Mesomerieeffekte die Komplexstabilität erhöhen.

Die vergleichsweise geringe NH-Acidität der Liganden und die Erhöhung der Elektronendichte am Schwefel-Donoratom über Mesomerieeffekte verhelfen den *N*-Acylthioharnstoffen zu einem ausgeprägten selektiven Komplexbildungsverhalten. Durch Variation des pH-Wertes lässt sich die Komplexierung einzelner Metalle oder Metallgruppen selektiv steuern. Bei Komplexen mit niedrigen Bruttostabilitätskonstanten wird die Chelatisierung aufgrund der hohen pK_s -Werte zu höheren pH-Werten verschoben. Sehr stabile Komplexe werden im Gegensatz dazu bereits in stark sauren Lösungen gebildet. In **Abb. 14** sind exemplarisch die Komplexbildungsbereiche von *N*-Benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioharnstoff (BDET) mit ausgewählten Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert wiedergegeben.

Allgemein werden nur Metallionen vom class(b)- bzw. border region-Typ (Klassifizierung nach AHRLAND, CHATT und DAVIES) komplexiert.^[230] Ubiquitäre Metallionen wie Alkali- und Erdalkalimetallionen oder Fe(III) und Al(III) werden in wässrigen Systemen nicht chelatisiert. In stark sauren Lösungen ($\text{pH} < 2$) findet nur die Komplexierung der Platingruppenmetalle sowie Gold und Silber statt.

Mit Ausnahme des Palladiums erfolgt die Komplexierung jedoch erst bei höheren Temperaturen, da diese Übergangsmetalle in salzsauren Lösungen als kinetisch inerte Aquachlorokomplexe vorliegen. Bei pH-Werten zwischen 2 und 4 werden auch Cu(II) und Hg(II) chelatisiert, die übrigen Metallionen erst bei höheren pH-Werten. Durch spezifische Komplexierungsbedingungen werden sogar chemisch sehr ähnliche Metalle voneinander getrennt, etwa die Schwermetallionen Hg(II)/ Cd(II)/Zn(II) oder die Buntmetalle Cu(II)/Ni(II)/Co(II).

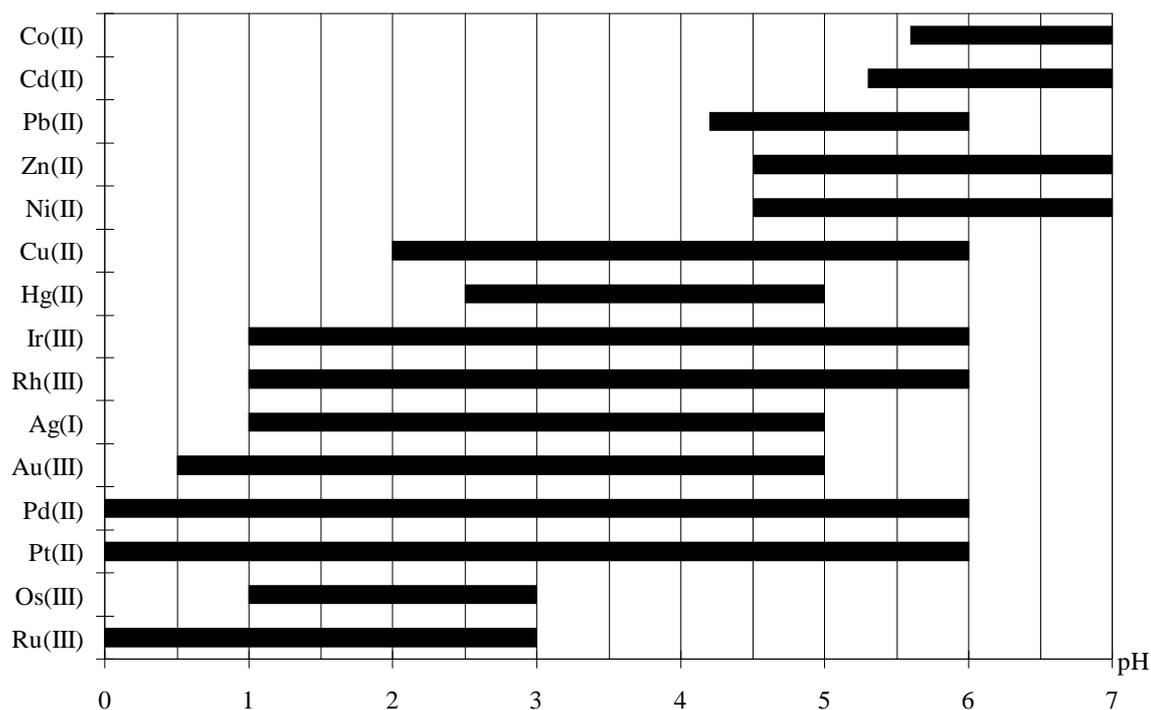


Abbildung 14: Komplexierungsbereiche von *N*-Benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioharnstoff. ^[228]

5.3 Anwendungsbereiche

N-Acylthioharnstoffe haben sich als Komplexbildner in der analytischen Chemie sowie in umweltchemischen Fragestellungen aufgrund ihrer Selektivität bei der Komplexbildung und ihrer äußerst günstigen toxikologischen Daten (Tab. 6) bewährt. Daneben ist diese Ligandklasse über einen einfachen, kostengünstigen Syntheseweg in hohen Ausbeuten und großer Variabilität durch Modifikation der Substituenten zugänglich.

Tabelle 6: Toxikologische Daten von BDET. ^[228]

LD ₅₀	5250 mg/kg (Ratte, oral)
LC ₅₀	88 mg/L (Zebraquarienfisch)
OECD	60 % (43 d)
CSB	1,9 mg
BSB	0,28 mg (5 d)

Des weiteren zeichnen sie sich im Vergleich zu anderen schwefelhaltigen Komplexbildnern durch eine außergewöhnliche Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und nichtoxidierenden Säuren aus. Erst bei längerem Kochen in konzentrierter Salzsäure wird der Acylrest unter Bildung der entsprechenden Thioharnstoffe hydrolysiert. In Gegenwart hochkonzentrierter oxidierender Säuren allerdings erfolgt rasche Zersetzung. Im stark basischem Milieu ($\text{pH} > 10$) werden *N*-Acylthioharnstoffe unter Abspaltung des Acylrests hydrolysiert.^[231]

Die genannten Eigenschaften stellen äußerst günstige Voraussetzungen für eine Vielfalt an analytischen und industriellen Anwendungen dar. So werden *N*-Acylthioharnstoffe als Extraktions- und Fällungsreagenzien,^[207,228,231-236] zur selektiven Schwermetallabtrennung aus Abwässern und Prozesslösungen in Form von *N*-Acylthioharnstoff-modifizierten, wasserlöslichen Polymeren mittels Ultrafiltration^[237,238] bzw. in Form von wasserunlöslichen, *N*-Acylthioharnstoff-modifizierten Adsorberpolymeren,^[237,238-240] zur selektiven Edelmetallbestimmung im Ultraspurenbereich,^[212,241-247] als Liganden für die fluorimetrische Detektion von Schwermetallen^[248-252] und zur chromatographischen Trennung von Schwermetallen^[248,249, 253-259] eingesetzt.

6 Aufgabenstellung

Bereits in zwei früheren Arbeiten wurde ein Prozessweg beschrieben, der die extraktive Bodenbehandlung zur Entfernung der Schwermetallkontaminationen mit der anschließenden Aufreinigung der Bodenextrakte unter Kreislaufführung der eingesetzten Chemikalien kombiniert (**Abb. 15**).^[250,260]

Die wässrigen Extraktionslösungen enthalten einen Chelatbildner aus der Klasse der *N*-Acyl-*N'*, *N'*-dialkylthioharnstoffe. Neben einem selektiven Komplexbildungsverhalten erfüllen diese Liganden weitere, für den Einsatz zur Bodenwäsche unerlässliche Anforderungen wie geringe Toxizität, hohe Oxidations- und Hydrolysebeständigkeit sowie Zugänglichkeit über eine kostengünstige Synthese. Das zugesetzte nichtionische Tensid unterstützt die Solubilisierung der hydrophoben Schwermetallkomplexe und spielt zudem bei der Aufarbeitung dieser Bodenextrakte eine wichtige Rolle.^[250,260]

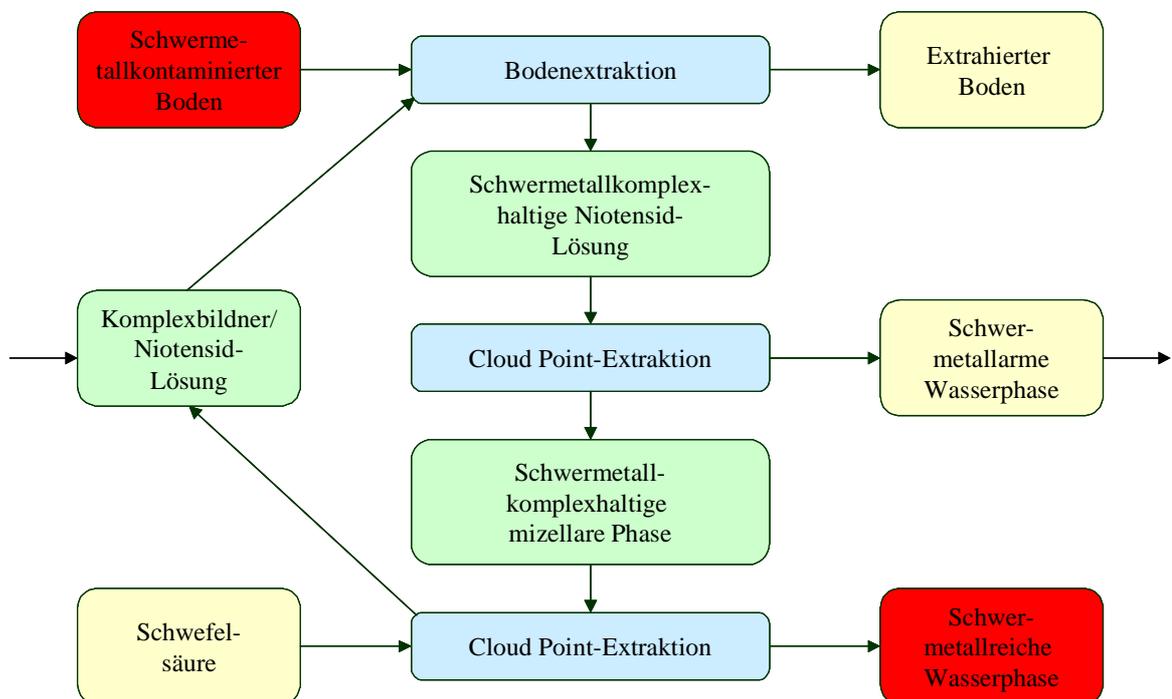


Abbildung 15: Vorgeschlagene Prozesswege zur Entfernung der Schwermetalle aus Böden sowie zur anschließenden Aufreinigung der Extraktionslösungen.^[250]

In diesen Kreisprozess ist ein von WATANABE ET AL. entwickeltes Verfahren zur Anreicherung schlecht wasserlöslicher Verbindungen integriert.^[203] Durch eine temperaturinduzierte Phasenseparation werden die Metallkomplexe in der Tensidphase angereichert. Die mizellare Phase wird separiert und angesäuert, so dass die Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-dialkylthioureato)-metall(II)-Verbindungen unter Freisetzung der Metalle reversibel protoniert werden. Eine zweite Cloud Point-Extraktion überführt den hydrophoben Liganden in die Tensidphase. Die Metallionen hingegen befinden sich in der Wasserphase und können von den eingesetzten Chemikalien abgetrennt werden, die anschließend für weitere Bodenextraktionen eingesetzt werden können. Die schwermetallarme Wasserphase der ersten Cloud Point-Extraktion kann zur Verdünnung dieser konzentrierten Extraktionslösung verwendet werden.

Bisherige Untersuchungen dieses Kreisprozesses umfassten Versuche zur Bodenextraktion sowie fragmentarische Cloud Point-Extraktionen der Extraktionslösungen zur Anreicherung der Schwermetallkomplexe.^[250,260] Auf dieser Grundlage sollten die Schwermetallentfernung aus Böden und die Aufarbeitung der anfallenden Bodenextrakte detailliert untersucht und für den Kreisprozess optimiert werden.

Für die Entwicklung des Extraktionsverfahrens zur Schwermetallentfernung aus Böden werden sogenannte Standardböden verwendet. Diese kommerziell erhältlichen Böden werden definierten Flurstücken entnommen. Die wichtigsten Kenngrößen wie Bodenart, Humusgehalt und pH-Wert sind bekannt und über Jahre konstant, so dass vergleichende Untersuchungen anhand unterschiedlicher Chargen gewährleistet sind. Die Standardböden werden mit jeweils zwei umweltrelevanten Schwermetallen kontaminiert und ausführlich charakterisiert. Die so hergestellten Modellböden dienen der Entwicklung eines extraktiven Bodenwaschverfahrens, das anschließend auf den Boden einer realen Altlast übertragen und optimiert werden soll.

Die Aufarbeitung von schwermetallbelasteten Extraktionslösungen wird zunächst anhand von Modelllösungen untersucht, welche die Bodenextrakte simulieren, jedoch nicht durch lösliche Bodenbestandteile verunreinigt sind. Die erhaltenen Parameter sollen danach auf die anfallenden Extraktionslösungen übertragen werden. Zuletzt soll überprüft werden, ob eine Kreislauf-führung der eingesetzten Additive möglich ist.

7 Charakterisierung der untersuchten Bodenmatrices

Die Untersuchungen zur Schwermetallentfernung aus kontaminierten Böden und Aufarbeitung der anfallenden Extraktionslösungen wurden an vier unterschiedlichen Bodenmatrices durchgeführt. Von der Landwirtschaftlichen Forschungs- und Untersuchungsanstalt Speyer wurden drei nicht kontaminierte Standardböden (Böden A bis C) als gelagerte Bodensubstanz bezogen (Tab. 7). Zudem stand eine Bodenprobe einer Altlast aus Bayern zur Verfügung (Boden D). Dieser Boden wurde über Jahrzehnte durch Oberflächenversickerung von Galvanikabwässern und Rückstände einer Bleiglasschleiferei kontaminiert.

7.1 Probenahmen und -vorbereitung

Zur Bewertung des altlastenverdächtigen Grundstücks sind mehrere Gutachten erstellt worden, die Boden- sowie Sicker- und Grundwasseruntersuchungen berücksichtigten. Dabei wurden auf einer Fläche von etwa 1 120 m² bis in eine Tiefe von ca. 50 cm so hohe Kontaminationen durch Nickel, Blei und Kupfer festgestellt, dass eine Sanierung des Bodens nach den zum Zeitpunkt der Bodenentnahme im Jahr 1994 geltenden gesetzlichen Bestimmungen^[261] erforderlich ist.^[250] Die Entnahme der Bodenprobe D erfolgte an einer auf Grundlage dieser Gutachten als repräsentativ für den Gesamtboden ausgewählten Stelle. In einer Tiefe von 30 bis 40 cm wurden bei leichtem Nieselregen etwa 15 kg Boden entnommen und in einem Kunststoffbehälter transportiert. Das Grundstück lag im Jahr der Probenahme als Grünbrache vor und unterlag keiner Düngung.

Die Probenahmen der Standardböden erfolgten gemäß ISO 10381-6^[262] in einer Tiefe von etwa 20 cm und umfassten zwischen 50 und 600 kg. Genaue Angaben bezüglich der Grundstücke und Probenahmen sind Tab. 7 zu entnehmen.

Alle Bodenproben wurden mehrere Tage bis zur Siebfähigkeit bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Isolierung der für Untersuchungen belasteter Böden relevanten Feinböden wurden die Bodensubstanzen nach einer groben Vorsiebung (10 mm (Standardböden) bzw. 4 mm Korngröße (Boden D)) auf 2 mm Korngröße gesiebt. Die Feinböden wurden in verschließbaren Kunststofftonnen gelagert.

Tabelle 7: Daten zur Entnahme der Standardböden;^[263] a) im Entnahmehjahr; b) Dünger: Nitrophoska Spezial (12 % N, 12 % P₂O₅, 17 % K₂O).

Boden	A	B	C
Chargen-Nr.	SP 21 0501	SP 22 1701	SP 6S 2001
Gemeinde	Rheinzabern	Hanhofen	Siebeldingen
Flurname	Teufelskanzel	Großer Striet	Untere Hohnert
Flurstück Nr.	---	585	3 412
Entnahmetiefe [cm]	20	20	20
Menge [kg]	50	600	60
Witterung	bewölkt	sonnig	bewölkt
Lufttemperatur	5 °C	20 °C	16 °C
Kulturen ^{a)}	Phacelia	Mähwiese	Grünbrache
Düngung ^{a,b)}	400 kg/ha	---	---

7.2 Kenngrößen der untersuchten Böden

Die grundlegenden Charakterisierungsmerkmale wie Korngrößenverteilung, Boden-pH-Wert und organischer Kohlenstoffgehalt sind für die von der Landwirtschaftlichen Forschungs- und Untersuchungsanstalt Speyer bezogenen Standardböden bereits bekannt und können einem mitgelieferten Datenblatt entnommen werden.^[263] Boden D wurde einer umfassenden Charakterisierung unterzogen.^[250]

7.2.1 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung bestimmt die physikalischen Eigenschaften eines Bodens und ist somit verantwortlich für Bodenfunktionen wie Wasseraufnahmekapazität, Lösemitteldurchlässigkeit, Belüftung und Wärmeeigenschaften. Die Bestimmung der Bodentextur erfolgte durch Sieb- und Schlämmanalysen.^[264] In **Abb. 6** sind die Bodenarten der untersuchten Böden im Dreieckskoordinatensystem für Feinböden eingezeichnet.

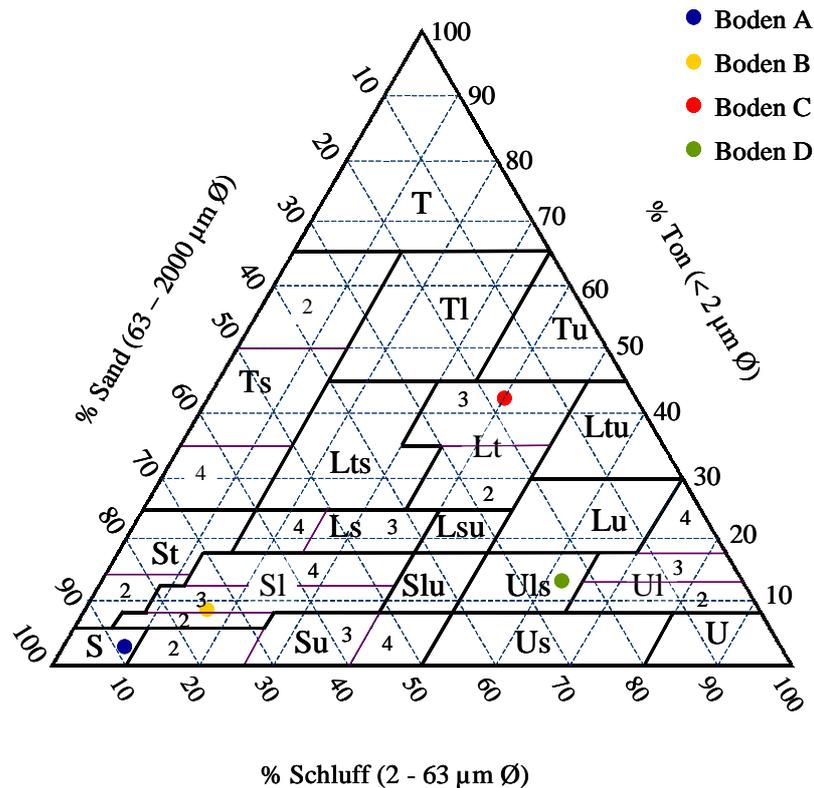


Abbildung 16: Bodenarten der verwendeten Bodenmatrices.

Die Auswertung der Korngrößenverteilungen ergab für Boden A eine Zusammensetzung von 89,1 % Sand, 9,4 % Schluff und 2,0 % Ton. Aufgrund des stark dominierenden Sandanteils wird dieser Boden als Sand (S) bezeichnet. Boden B ist ein mittel-lehmiger Sand (Sl₃) mit 75,9 % Sand als Hauptbestandteil und Schluff (16,8 %) sowie Ton (7,5 %) als Nebenbestandteile. Boden C besteht aus 17,7 % Sand, 40,0 % Schluff sowie 42,3 % Ton und wird als mittel-toniger Lehm (Lt₃) bezeichnet. Boden D ist mit 62,8 % Schluff, 23,6 % Sand und 13,6 % Ton als lehmiger, sandiger Schluff (Uls) zu klassifizieren.

Die tonigen bzw. lehmigen Böden C und D enthalten entsprechend ihrer hohen Feinkorngehalte vermehrt Anteile an bodenspezifischen Neubildungen aus der Gruppe der Tonminerale und Huminstoffe, die aufgrund ihres ausgeprägten Kationenaustausch- bzw. Komplexbildungsvermögens maßgeblich für die Schwermetallakkumulation in Böden verantwortlich sind (**Kap. 3.2**).

Die Partikel eines Bodens können bezüglich der Größe gemischt bzw. mehr oder weniger gut sortiert sein. Körnungssummenkurven verdeutlichen den Grad der Bodenklassierung und sind für die untersuchten Böden in **Abb. 17** in halblogarithmischer Auftragung wiedergegeben.

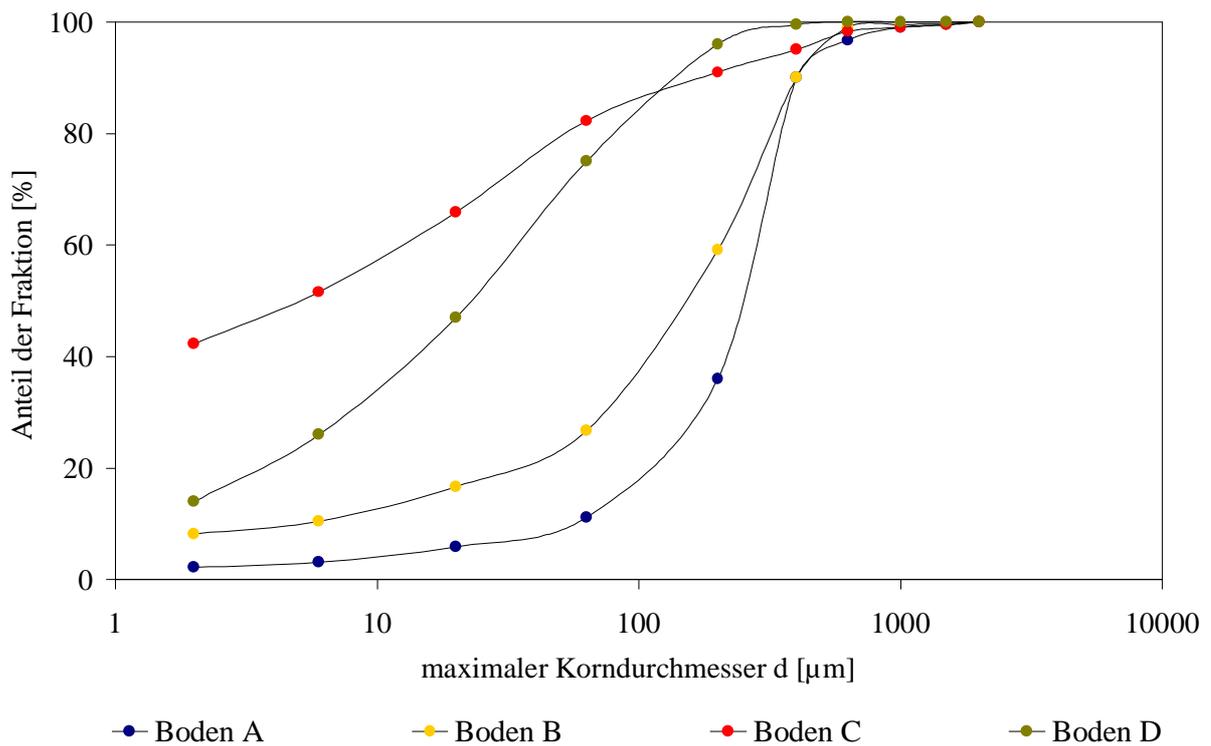


Abbildung 17: Körnungssummenkurven der vier untersuchten Bodenmatrices.

Je geringer die Partikelgrößen eines Feinbodens sind, desto unregelmäßiger sind diese Bodenbestandteile geformt. Steigende Anteile kantig und scherbenartig geformter Feinkornanteile haben eine Zunahme der massebezogenen Bodenoberfläche zufolge. Dadurch steht eine größere Anzahl Schwermetallbindungsstellen zur Verfügung. Boden A und in geringerem Ausmaß auch Boden B zeichnen sich durch gut sortierte Bodenpartikel vorwiegend in der Sandfraktion aus, wohingegen Boden C und D sehr homogene Korngrößenverteilungen vornehmlich in der Ton- und Schlufffraktion erkennen lassen.

7.2.2 Organischer Kohlenstoffgehalt, Boden-pH-Wert und Kationenaustauschkapazität

Huminstoffe sind durch eine Vielzahl funktioneller Gruppen wirksame Kationenaustauscher. Die Kenntnis des organischen Kohlenstoffgehalts eines Bodens erlaubt eine Abschätzung des Humusgehalts und eine entsprechende Klassifizierung des Bodens. Der Humusgehalt entspricht dem mit dem Faktor 2 multiplizierten Kohlenstoffgehalt (**Kap. 2.3**).

Tabelle 8: Kenngrößen der verwendeten Böden; KAK: Kationenaustauschkapazität.

Bodenbezeichnung	A	B	C	D
Org. C-Gehalt [%] ^[22]	0,50 ± 0,03	2,17 ± 0,05	2,30	2,80
pH-Wert (0,01 M CaCl ₂) ^[265]	5,7 ± 0,4	5,7 ± 0,2	6,7	6,9
KAK [cmol+/kg] ^[266]	5 ± 2	11 ± 2	18	---

Aus dem organischen Kohlenstoffgehalt von Boden A lässt sich ein niedriger Humusgehalt von etwa 1,0 % abschätzen, weshalb Boden A als niedrig humos bezeichnet wird. Die Humusgehalte der Böden B, C und D sind mit etwa 4,3 %, 4,6 % und 5,6 % deutlich höher. Die Böden werden als stark humos klassifiziert.^[23] Die pH-Werte der mäßig sauren Böden A und B liegen bei jeweils 5,7. Schwach sauer reagieren dagegen die Böden C und D mit Boden-pH-Werten von 6,7 und 6,9, so dass für alle vier Böden lediglich eine geringe bis mäßige Schwermetallmobilität zu erwarten ist (**Tab. 8**).

8 Kontamination der Standardböden mit Schwermetallen

Die drei Standardböden wurden mit den umweltrelevanten Schwermetallen Cadmium oder Nickel versetzt. Cadmiumkontaminationen sind aufgrund der hohen akuten Toxizität, der karzinogenen sowie mutagenen Wirkung des Metalls besonders schwerwiegend. Nickel besitzt ein hohes kanzerogenes und allergenes Potential und wird als vielfach verwendeter Industrirohstoff in großem Ausmaß anthropogen in die Umwelt eingetragen. Beide Schwermetalle gelangen nach der Akkumulation im Boden leicht in die Nahrungskette, da deren Mobilisierung bereits bei neutraler bis schwach saurer Bodenreaktion einsetzt^[267] und die Transferkoeffizienten für die Aufnahme durch Pflanzen vergleichsweise hoch sind.^[268]

8.1 Erstellung der Adsorptionsisothermen

Das Adsorptionsverhalten von Cadmium und Nickel gegenüber den Standardböden wurde anhand der entsprechenden Adsorptionsisothermen untersucht. Deren Interpretation erfolgte anhand des aus kinetischen Überlegungen abgeleiteten Modells nach LANGMUIR und des auf empirischen Daten beruhenden FREUNDLICH-Modells (**Kap. 3.4**).

Für die Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurden je 10 g Standardboden in 100 mL einer auf pH 4 gepufferten Cadmium- bzw. Nickellösung suspendiert und drei Tage bis zur Gleichgewichtseinstellung durchmischt. Die Anfangskonzentrationen der Schwermetalllösungen lagen zwischen 0,5 und 8,2 mmol Cd/L bzw. zwischen 1,0 und 34,0 mmol Ni/L. Alle Einzeladsorptionsbestimmungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Messwertschwankungen lagen im Bereich von 3 – 8 % relativer Standardabweichung (**Gl. 23**). Nach der Auswertung der experimentellen Daten wurde der Belegungsgrad q_e gegen die Gleichgewichtskonzentration C aufgetragen.

8.1.1 Adsorption von Cadmium

Die Adsorptionsisothermen für Cadmium zeigen für die Böden A und B den typischen Verlauf einer Sättigungskurve (Abb. 18). Die Sättigung der Bodenmatrices wird jeweils bei einer Gleichgewichtskonzentration von etwa 3,5 mmol/L erreicht; es resultiert eine Bodenbeladung von 8 (Boden A), 29 (Boden B) bzw. 49 mmol Cd/kg TM (Boden C).

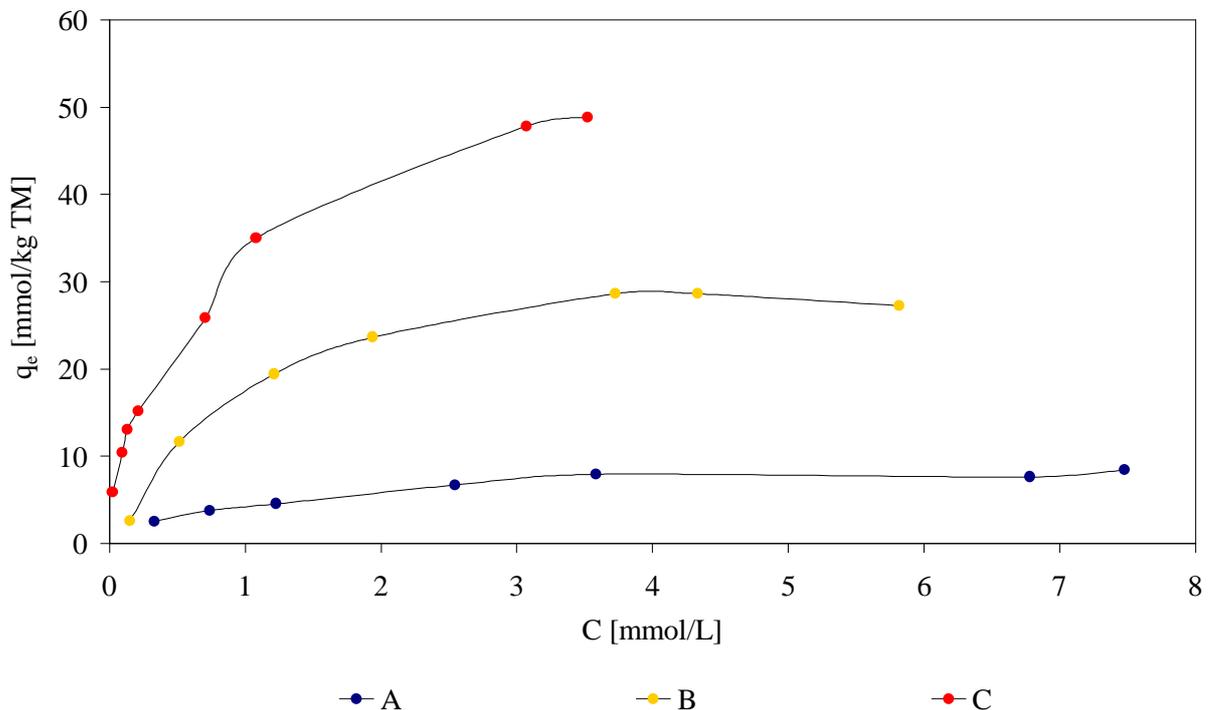


Abbildung 18: Adsorption von Cadmium an die Standardböden.

In Tab. 9 und 10 sind die für die Auswertung gemäß des FREUNDLICH- bzw. LANGMUIR-Modells erhaltenen Konstanten K_F und n bzw. k_1 und k_2 angegeben. Die Güte der Modellannäherung an die Adsorptionsisotherme wird durch das bei linearer Regression erhaltene Bestimmtheitsmaß R^2 ausgedrückt. Für die Beschreibung der Cadmiumadsorption an Böden weist vielfach das FREUNDLICH-Modell gute Konvergenzen auf.^[269,270] Dieses auf empirischen Daten basierende Modell zeigt allerdings nur bei der Adsorption an Boden C eine gegenüber dem LANGMUIR-Modell größere Kompatibilität. Dagegen erweisen sich beide Modelle als gleich gut geeignet, die Cadmiumadsorption an Boden A zu beschreiben. Boden B wiederum wird besser durch das LANGMUIR-Modell beschrieben.

Tabelle 9: Ermittelte Konstanten für die Auftragung nach FREUNDLICH.

Boden	Konzentrations-bereich [mmol/L]	K_F [mmol/kg]	n	R^2
A	0,33 - 7,48	4,22	2,38	0,97
B	0,15 - 5,82	12,70	1,61	0,88
C	0,02 - 3,52	30,11	2,31	0,99

Die FREUNDLICH-Konstante K_F gibt die Menge Adsorpt an, die bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 an eine Gewichtseinheit Adsorbens gebunden wird. Alle untersuchten Faktoren, die das Vermögen eines Bodens beeinflussen, Schwermetalle zu binden, wie Feinkorn- und organischer Kohlenstoffanteil oder massebezogene Oberfläche, weisen auf eine Zunahme dieses Potentials von Boden A über B nach C hin. Ein Vergleich der FREUNDLICH-Konstanten zeigt eine zunehmende Affinität von Cadmium gegenüber den Standardböden in derselben Richtung. Bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 mmol Cd/L steigt die Menge an gebundenem Cadmium von 4 über 13 zu 30 mmol/kg. Näherungsweise evident sind auch die errechneten K_F -Werte mit den Bodenbeladungen bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 mmol/L gemäß **Abb. 18**. Mit dem niedrigsten Bestimmtheitsmaß der FREUNDLICH-Näherung ist dabei für Boden B auch die größte Abweichung zu verzeichnen.

Die Konstante k_1 des LANGMUIRSchen Modells gibt die Menge Adsorptiv an, die bei unendlich hoher Gleichgewichtskonzentration pro Einheit Adsorbens gebunden wird und erteilt damit Auskunft über die maximale Anzahl an schwermetallspezifischen Bindungsplätzen. Danach besitzt Boden C mit 48 mmol/kg TM die größte, Boden A mit 9 mmol/kg TM die niedrigste Kapazität cadmiumspezifischer Bindungsplätze. Die Adsorptionsisotherme von Boden C erreicht bei einer Gleichgewichtskonzentration von 3,5 mmol/L ebenfalls den Sättigungsbereich.

Tabelle 10: Ermittelte Konstanten für die Auftragung nach LANGMUIR.

Boden	Konzentrationsbereich [mmol/L]	k_1 [mmol/kg]	k_2 [mmol/L]	R^2
A	0,33 - 7,48	8,62	0,83	0,97
B	0,15 - 5,82	32,68	0,87	0,98
C	0,02 - 3,52	48,31	0,38	0,91

Unter Berücksichtigung der Kationenaustauschkapazität (**Tab. 8**) beträgt die theoretische Belegung aller Austauscherplätze mit zweiwertigen Metallionen für die Böden A bis C 25, 55 bzw. 90 mmol/kg. Somit sind in den Böden A und C etwa ein Drittel, in Boden B sogar zwei Drittel aller Bindungsplätze zur Cadmiumbindung fähig. Die Gleichgewichtskonzentration, die erforderlich ist, die Hälfte der Adsorbensplätze zu belegen, wird durch die Konstante k_2 wiedergespiegelt. Die Böden A und B erlangen eine halbmaximale Beladung bei einer Gleichgewichtskonzentration von 0,83 bzw. 0,87 mmol/L; für Boden C genügen hierfür bereits 0,38 mmol/L.

8.1.2 Adsorption von Nickel

Auch die Adsorptionsisothermen von Nickel (**Abb. 19**) weisen den typischen Verlauf einer Sättigungskurve auf. Nickel zeigt ein dem Cadmium sehr ähnliches Adsorptionsverhalten im niedrigen Konzentrationsbereich bis etwa 3,5 mmol/L. Die Bodenbelastungen steigen jedoch bei höheren Konzentrationen weiter an, so dass der Sättigungsbereich erst bei Werten von ungefähr 13 mmol/L (Böden A und B) bzw. 8 mmol/L (Boden C) erreicht wird.

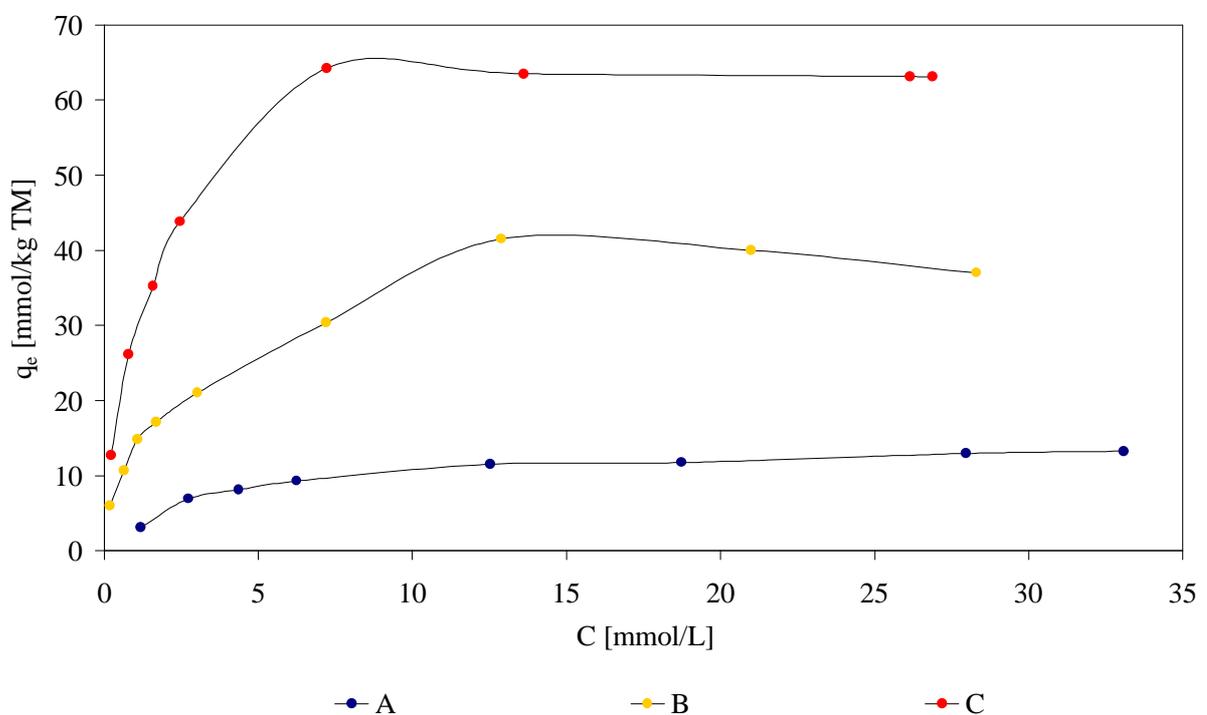


Abbildung 19: Adsorptionisothermen für Nickel an die Standardböden.

Die **Tab. 11** und **12** fassen die ermittelten Konstanten nach den Modellen von FREUNDLICH und LANGMUIR zusammen. Die Nickeladsorption an die Böden A und B wird durch beide Modelle mit hohen Bestimmtheitsmaßen R^2 beschrieben, wohingegen die experimentellen Daten für Boden C besser mit dem aus kinetischen Überlegungen abgeleiteten Modell nach LANGMUIR zu interpretieren sind. Ein deutlicher Bezug zu den Bodenkenngrößen, welche die Schwermetalladsorption erhöhen, ist auch für die Immobilisierung von Nickel festzustellen. So steigen zum einen die Nickelbelastungen der Böden bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 mmol/L und die maximale Anzahl nickelspezifischer Bindungsplätze in den Böden von A nach C.

Zum anderen sinken dabei die Gleichgewichtskonzentrationen, die sich bei jeweils halbmaximaler Bodenbelegung einstellen. Die Bindungskapazität für Nickel ist in allen Standardböden höher, als entsprechende Cadmiumwerte. In den Böden A und C sind zwei Drittel, in Boden B ist die Hälfte aller Bindungsplätze in der Lage, Nickel zu fixieren.

Tabelle 11: Ermittelte Konstanten für die Auftragung nach FREUNDLICH.

Boden	Konzentrationsbereich [mmol/L]	K_F [mmol/kg]	n	R^2
A	1,20 - 33,09	5,57	3,88	0,97
B	0,18 - 28,31	13,16	2,59	0,96
C	0,22 - 26,87	26,92	3,16	0,89

Die k_1 -Werte der Böden A und C entsprechen den Sättigungsbeladungen, die sich aus der graphischen Auftragung der Adsorptionsisothermen ergeben; dagegen ist die maximale Adsorption von Nickel an Boden B von etwa 28 mmol/kg TM mit einer beobachteten Sättigungskonzentration von 41 mmol/kg TM nicht in Einklang zu bringen. Allerdings wurden bei der Erstellung des LANGMUIR-Modells Bedingungen vorausgesetzt, die für Realsysteme nicht gelten, wie eine monomolekulare Bedeckung der Adsorptionsflächen, konstante Adsorptionswärmen oder, dass zwischen den einzelnen adsorbierten Partikeln keine Kräfte wirken, da alle Adsorptionszentren die gleiche Aktivität besitzen und homogen auf der Oberfläche verteilt sind (**Kap. 3.4.1**).

Tabelle 12: Ermittelte Konstanten für die Auftragung nach LANGMUIR.

Boden	Konzentrationsbereich [mmol/L]	k_1 [mmol/kg]	k_2 [mmol/L]	R^2
A	1,20 - 33,09	16,26	4,80	0,98
B	0,18 - 28,31	27,86	0,70	0,95
C	0,22 - 26,87	61,35	0,88	0,99

8.2 Durchführung der Bodenkontaminationen

Für die Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurde ein niedriges fest/flüssig-Verhältnis von 10 mL Schwermetalllösung je Gramm Boden verwendet und die Bodensuspension kontinuierlich durchmischt, da diese gängigen Adsorptionsbedingungen eine Vergleichbarkeit mit Ergebnissen anderweitiger Publikationen ermöglichen.^[271] Für die Bodenkontaminationen wurden hingegen Bedingungen gewählt, die einer Realkontamination entsprechen. Zur Simulation realer Kontaminationsbedingungen durch Sicker- und Industrieabwasser wurden näherungsweise die in der BBodSchV für die Bestimmung der Wasserreluierbarkeit von Schadstoffen vorgegebenen fest/flüssig-Verhältnisse verwendet (Anhang 1, Nummer 3.1.2 der BBodSchV)^[53] und die Bodensuspensionen nicht intensiv durchmischt. Die Sande A und B wurden bis zur Fließgrenze und Lehm C wenig über die Feldkapazität mit Kontaminationslösung angeteigt. Standardisierte Verfahren zur Kontamination von Böden stehen bislang nicht zur Verfügung. Daher wurden die Standardböden wie folgt kontaminiert:

Die gewählte Menge Schwermetallacetat (**Tab. 13**) wurde in 900 mL Wasser und 100 mL Acetatpuffer (pH = 4) gelöst. Jeweils 2,00 kg Standardboden wurden in einem verschließbaren 10 L-Kunststoffgefäß mit der Kontaminationslösung angeteigt und fünf Tage stehen gelassen, wobei die Masse täglich für fünf Minuten gerührt wurde. Die Bodensuspension wurde anschließend filtriert, der kontaminierte Boden einmal mit 500 mL destilliertem Wasser nachgewaschen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Bodenagglomerate wurden vorsichtig zerkleinert und die trockene Bodensubstanz durch halbstündiges Rühren homogenisiert.

Die ersten Bodenkontaminationen wurden an der Bodensubstanz B mit Nickel und Cadmium vorgenommen. Die Schwermetallanfangsgehalte der Kontaminationslösungen wurden für eine angestrebte Schwermetallbeladung der Böden von etwa 1000 mg/kg TM auf der Basis der Adsorptionsversuche berechnet. Die resultierenden Schwermetallbeladungen sind jedoch mit 1765 mg Cd/kg TM und 1307 mg Ni/kg TM unerwartet hoch (**Tab. 16**). Die Verschiebung der Adsorptionsgleichgewichte liegt im veränderten fest/flüssig-Verhältnis der Kontaminationsbedingungen begründet, welches zur Annäherung an Realbedingungen erheblich erhöht wurde.

Zur Vermeidung von Überbelastungen der Böden A und C wurden die Metallgehalte dieser Kontaminationslösungen nicht mit Hilfe der Adsorptionsisothermen errechnet, sondern für Sand A wurde ein Schwermetallüberschuss von 10 % und für Lehm C von 25 % eingesetzt. Die angestrebten Schwermetallbeladungen der Böden A und C entsprechen mit jeweils 250 mg Cd/kg TM bzw. 1200 mg Ni/kg TM für Lehm C etwa dem Zwei- bis Fünffachen der Prüfwerte für Industrie- und Gewerbeflächen gemäß BBodSchV (**Tab. 13.**). Für Sand A ist der Prüfwert für Nickel mit 900 mg/kg TM sehr hoch, weshalb der ‚Niederländische Leitfaden zur Bodenbewertung und Bodensanierung‘ (**Kap. 9.5**) mit einem Prüfwert C von 600 mg Ni/kg TM herangezogen wurde.

Tabelle 13: Menge Schwermetallacetat ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) in 1000 mL Lösung für die Kontamination von jeweils 2,00 kg Boden.

Bodenbezeichnung	A(Cd)	B(Cd)	C(Cd)
Einwaage $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [g]	1,15	9,49	0,99
Bodenbezeichnung	A(Ni)	B(Ni)	C(Ni)
Einwaage $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [g]	3,18	8,48	11,08

9 Untersuchung der kontaminierten Böden

Die sechs künstlich kontaminierten Standardböden sowie der mit Kupfer, Nickel und Blei kontaminierte Boden D der Altlast wurden einer Charakterisierung unterzogen, welche die Bestimmung der Wassergehalte und Boden-pH-Werte, der Schwermetallgehalte und der Schwermetallbindungsformen umfasste.

9.1 Ermittlung der Wassergehalte

Die Bestimmung der Wassergehalte erfolgte nach DIN 38 414 S 2 durch Trocknung der Böden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz (**Tab. 14**).^[25] Die Wassergehalte äquivalenter Bodenmatrices differieren nach der Kontamination mit Cadmium bzw. Nickel nur wenig und steigen mit zunehmendem Feinkornanteil von 0,6 und 1,6 auf über 3,6 % an. Boden D schließlich besitzt mit 5,4 % den höchsten Wassergehalt.

Tabelle 14: Wassergehalte der kontaminierten Böden
(Mittelwerte \pm abs. Standardabweichung bei je N Wiederholungen).

Boden	A(Cd)	A(Ni)	B(Cd)	B(Ni)
Wassergehalt [%]	0,58 \pm 0,133 (N = 4)	0,58 \pm 0,079 (N = 4)	1,55 \pm 0,185 (N = 3)	1,58 \pm 0,111 (N = 3)
Boden	C(Cd)	C(Ni)	D(Cu, Ni, Pb)	
Wassergehalt [%]	3,62 \pm 0,180 (N = 5)	3,73 \pm 0,203 (N = 5)	5,40 \pm 0,370 (N = 8)	

9.2 Bestimmung der pH-Werte der Standardböden nach der Kontamination

Die Standardböden kamen während der Bodenkontaminationen fünf Tage mit auf einen pH-Wert von 4 gepufferten Lösungen in Kontakt. Die Boden-pH-Werte sanken dabei um 0,4 bis 0,6 Einheiten (**Tab. 15**).

Tabelle 15: pH-Werte der kontaminierten Modellböden^[265]
(Mittelwerte \pm abs. Standardabweichung bei je 3 Wiederholungen).

Boden	A(Cd)	A(Ni)	B(Cd)
pH-Wert (0,01 M CaCl ₂)	5,3 \pm 0,3	5,3 \pm 0,4	5,4 \pm 0,2
Boden	B(Ni)	C(Cd)	C(Ni)
pH-Wert (0,01 M CaCl ₂)	5,3 \pm 0,1	6,2 \pm 0,4	6,1 \pm 0,2

9.3 Bestimmung der Schwermetallgehalte

Die Mehrzahl aller Vorsorge, Prüf- und Maßnahmenwerte der BBodSchV für durch Schwermetalle kontaminierte Böden wird durch einen Königswasserextrakt nach DIN ISO 11 466 bestimmt.^[36] Hierzu wurden jeweils etwa 3,0 g Bodenprobe bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit 26 mL 30 %iger Salzsäure sowie 7 mL 65 %iger Salpetersäure versetzt und drei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Ergebnisse der Schwermetallgehaltsbestimmungen sind in **Tab. 16** zusammengefasst.

Zusätzlich wurden Druckaufschlüsse mit Salpetersäure/Flusssäure-Mischungen durchgeführt, die sämtliche Bodenbestandteile lösen. Dadurch werden auch königswasserunlösliche Silicate oder hochgeglühte Oxide und die darin okkludierten Schwermetalle einer quantitativen Analyse zugänglich gemacht. Die ermittelten Gehalte an Cadmium, Nickel und Kupfer stimmen unter Berücksichtigung der Standardabweichungen mit den entsprechenden königswasserlöslichen Schwermetallanteilen überein.

Tabelle 16: Ermittelte Schwermetallgehalte der kontaminierten Böden nach Königswasser-aufschluss^[36] (Mittelwert \pm abs. Standardabweichung bei je N Wiederholungen);
*) nach Druckaufschluss mit HF/HNO₃.

Boden	A(Cd)	A(Ni)
Schwermetallgehalt [mg/kg TM]	264 \pm 4,8 N = 3	592 \pm 20,1 N = 3
Boden	B(Cd)	B(Ni)
Schwermetallgehalt [mg/kg TM]	1765 \pm 34,2 N = 5	1307 \pm 8,2 N = 3
Boden	C(Cd)	C(Ni)
Schwermetallgehalt [mg/kg TM]	238 \pm 4,1 N = 3	1324 \pm 201,2 N = 3
Boden	D(Cu)	D(Ni)
Schwermetallgehalt [mg/kg TM]	114 \pm 3,6 N = 4	1151 \pm 43,7 N = 4
Boden	D(Pb)	D(Pb) *)
Schwermetallgehalt [mg/kg TM]	366 \pm 37,0 N = 4	622 \pm 20,6 N = 3

Indessen bestehen die Bleikontaminationen in Boden D zu über 41 % aus königswasserunlöslichen Anteilen. Der Eintrag von Kupfer und Nickel in diesen Boden ist auf das Versickern von Galvanikabwässern zurückzuführen, während die Bleikontamination aus Abfällen einer Bleiglasschleiferei stammt. Dies legt den Schluss nahe, dass das Blei größtenteils in Form von Bleiglasstäuben in den Boden eingebracht wurde. Die königswasserunlöslichen Anteile der Bleikontamination sind nicht umweltrelevant, da ihre Remobilisierung in der Natur ausgeschlossen werden kann. Daher wurde für weitere Analysenauswertungen der durch Königswasser-aufschluss ermittelte Bleigehalt als Bezugswert verwendet.

9.4 Ermittlung der pflanzenverfügbaren Schwermetallanteile

Die durch eine in der BBodSchV definierte Ammoniumnitratelution^[53] bestimmten Gehalte an anorganischen Schadstoffen wurden für deren Bewertung im Wirkungspfad Boden/Nutzpflanze herangezogen. Zudem sind diese Eluate zur Abschätzung der Überführung anorganischer Schadstoffe in Sickerwasser zulässig.^[53] Zur Bestimmung der pflanzenverfügbaren Schwermetallanteile wurden nach DIN 19 730 je 20 g des jeweiligen Bodens in 50 mL einer 1 M Ammoniumnitratlösung suspendiert und 2,5 h intensiv durchmischt. Die pflanzenverfügbaren Schwermetallanteile der einzelnen Böden sind in **Tab. 17** zusammengefasst.

Tabelle 17: Pflanzenverfügbare Schwermetallanteile der Böden gemäß DIN 19 730;^[42] $c_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$: Schwermetallgehalt der 1 M Ammoniumnitratlösung; D: extrahierte Schwermetallanteile bezüglich der Gesamtmetallgehalte der Böden; P: extrahierte Schwermetallanteile.

Boden	$c_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ [mg/L]	D [%]	P [mg/kg TM]
A(Cd)	44,7	42,47	112,3
B(Cd)	220,6	31,61	557,9
C(Cd)	4,0	4,39	10,4
A(Ni)	124,3	52,67	311,7
B(Ni)	169,2	32,79	428,6
C(Ni)	68,4	13,37	177,1
D(Cu)	0,5	1,07	1,2
D(Ni)	16,8	3,29	37,9
D(Pb)	0,3	0,18	0,7

Die Sande A und B verfügen über hohe prozentuale Schwermetallanteile von 43 und 53 % in pflanzenverfügbarer Form. Diese nehmen in den Modellböden mit sinkendem Humus- und Feinkornanteil ab. Die Lehm Böden C(Cd) und C(Ni) weisen daher nur sehr geringe Anteile von 4 und 13 % auf. Die Schwermetalle in Boden D werden kaum von Pflanzen aufgenommen; aufgrund von Festlegungsprozessen beobachtet man häufig eine Abnahme der verfügbaren Anteile im Lauf der Zeit.

9.5 Beurteilung der kontaminierten Böden nach der BBodSchV

Die Bestimmung der königswasserlöslichen und pflanzenverfügbaren Schwermetallanteile ermöglicht die Beurteilung der Böden auf der Grundlage der in der BBodSchV verankerten Grenzwerte. Sämtliche Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte für Cadmium, Kupfer, Nickel und Blei sind in **Tab. 18** aufgelistet. Nicht unterstrichene Werte beziehen sich auf königswasserlösliche Metallanteile (**Tab. 16**), einfach unterstrichene Werte auf Ammoniumnitrate (**Tab. 17**), die zudem für die Abschätzung der Schwermetalle im Sickerwasser (doppelt unterstrichene Werte) herangezogen werden. Rot markierte Grenzwerte werden von allen Böden, grüne Werte werden mit Ausnahme von Boden A(Ni) überschritten. Blau markierte Grenzwerte indizieren, dass dieser Schwellenwert ausnahmslos nicht überschritten wird.

Lediglich die mit Cadmium kontaminierten Modellböden überschreiten die Maßnahmenwerte und gelten als sanierungspflichtig. Die königswasserlöslichen Metallgehalte sowohl der mit Nickel kontaminierten Standardböden als auch des Bodens der Altlast überschreiten die jeweiligen Maßnahmenwerte nicht. Es ist anzumerken, dass die Maßnahmenwerte im Gegensatz zu den Vorsorge- und Prüfwerten unzureichend differenziert sind, da diese nur zur Beurteilung des Schadstoffübergangs Boden/Nutzpflanze auf Grünflächen im Hinblick auf die Pflanzenqualität dienen. Detaillierte Maßnahmenwerte für eine exakte Festlegung der Sanierungspflicht hinsichtlich unterschiedlicher Bodennutzung und -textur sowie Wirkungspfade werden bislang nicht gesetzlich determiniert.

Daher wird zur Beurteilung der ‚Niederländische Leitfaden zur Bodenbewertung und Bodensanierung‘ herangezogen. Die sogenannte Hollandliste wurde vor Inkrafttreten der BBodSchV als Grundlage für länderinterne Listen herangezogen und gilt zudem als das international am häufigsten verwendete Regelwerk zur Festlegung von Sanierungszielen. Die Prüfwerte C der Hollandliste, bei deren Überschreiten eine Sanierungspflicht besteht, sind auf 210 mg Ni/kg TM, 190 mg Cu/kg TM sowie 600 mg Pb/kg TM festgelegt, so dass eine diesbezügliche Bewertung die Sanierung der Böden erfordert.

Tabelle 18: Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte in [mg/kg TM] für Cadmium, Kupfer, Nickel und Blei nach der BBodSchV. ^[53]

Metall	Vorsorgewert	Prüfwert	Maßnahmenwert
Cd	1,0 ^{b)} /0,4 ^{c)}	10 ^{d)} /20 ^{e)} /50 ^{f)} /60 ^{g)} / <u>5</u> ^{l)}	<u>0,1</u> ^{n,k)} /20 ^{h)}
Cu	40 ^{b)}	<u>1,0</u> ⁱ⁾ / <u>50</u> ^{l)}	1300 ^{h,m)}
Ni	50 ^{b)} /15 ^{e)}	70 ^{d)} /140 ^{e)} /350 ^{f)} /900 ^{g)} / <u>1,5</u> ⁱ⁾ / <u>50</u> ^{l)}	1900 ^{h)}
Pb	70 ^{b)}	200 ^{d)} /400 ^{e)} /1000 ^{f)} /2000 ^{g)} / <u>0,1</u> ⁿ⁾ / <u>25</u> ^{l)}	1200 ^{h)}

- wird in allen Böden mit dieser Schwermetallkontamination überschritten
- wird mit Ausnahme von Boden A(Ni) überschritten
- wird nicht überschritten

a) Bodenart Ton; b) Bodenart Lehm/Schluff; c) Bodenart Sand [a) bis c): Feinboden]; d) Kinderspielflächen; e) Wohngebiete; f) Park- und Freizeitanlagen; g) Industrie- und Gewerbegrundstücke [d) bis g): Wirkungspfad Boden/Mensch (direkter Kontakt)]; h) Schadstoffübergang Boden/Nutzpflanze auf Grünflächen im Hinblick auf die Pflanzenqualität; i) Schadstoffübergang Boden/Nutzpflanze auf Ackerbauflächen im Hinblick auf Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen; k) Auf Flächen mit Brotweizenanbau oder Anbau stark Cd-anreichernder Gemüsearten gilt als Maßnahmenwert 0,04 mg Cd/kg TM; l) Beurteilung des Wirkungspfads Boden/ Grundwasser in [µg/L]; m) bei Grünlandnutzung durch Schafe gilt als Maßnahmenwert 200 mg/kg TM; n) Schadstoffübergang Boden/Nutzpflanze auf Ackerbauflächen und in Nutzgärten im Hinblick auf die Pflanzenqualität. Die Werte beziehen sich auf Königswasserextrakte ^[36] bis auf: einfach unterstrichene Werte: NH₄NO₃-Extrakt ^[42] sowie doppelt unterstrichene Werte: Elution mit Wasser. ^[53]

9.6 Bestimmung der Schwermetallbindungsformen

Eine exakte Analyse der Schwermetallbindungsformen in belasteten Böden ist aufgrund der Komplexität von Bodenmatrices kaum möglich. Zur genaueren Untersuchung der Schwermetallbindungsformen in kontaminierten Böden wurden daher chemische Extraktionsverfahren verwendet. Die von TESSIER ET AL. entwickelte sequentielle Extraktion^[54] ist das meistverwendete Verfahren und klassifiziert die Schwermetallkontamination in fünf Fraktionen. Das Verfahren basiert auf der sukzessiven Behandlung von Bodenproben mit verschiedenen Extraktionslösungen, wobei Schwermetalle derselben Bindungsform selektiv in Lösung gehen.

Nach TESSIER ET AL. ergeben sich fünf Fraktionen:

1. Ein Großteil der Bodenbestandteile adsorbiert Schwermetalle an Partikeloberflächen in *austauschbarer Form*. Diese Schwermetallkontaminationen sind besonders umweltrelevant, da sie durch Austauschreaktionen leicht in das Grundwasser gelangen und nach der Aufnahme durch Pflanzen in die Nahrungskette eingeschleust werden. Im ersten Extraktionsschritt wird diese Schwermetallfraktion durch Kationenaustausch mit Mg(II)-Ionen in Lösung gebracht.
2. Durch selektives Lösen der *Carbonate* mit Natriumacetat in saurem Milieu können die in fester Form an Carbonate gebundenen Schwermetalle quantitativ bestimmt werden.
3. *Eisen- und Manganoxide* sind unter reduzierenden Bedingungen thermodynamisch instabil und werden im sauren pH-Bereich in Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösungen aufgelöst. An diese Bodenbestandteile gebundene Schwermetalle können so selektiv freigesetzt werden.
4. *Organische Bodenbestandteile* besitzen gegenüber Schwermetallionen gute Komplexeigenschaften. Unter oxidierenden Bedingungen werden diese jedoch zerstört und die daran gebundenen Schwermetalle freigesetzt. Hierfür wird die Bodenprobe mit Wasserstoffperoxid und Salpetersäure behandelt.

5. Nach der Extraktion der ersten vier Fraktionen enthält der verbleibende Bodenrest hauptsächlich primäre und sekundäre Minerale, die Schwermetalle innerhalb ihrer Kristallstruktur festhalten können. Unter normalen Bedingungen werden diese besonders fest gebundenen Metalle in der Natur nicht freigesetzt. Die *Residualfraktion* wird durch Aufschluss des Bodenrests mit Flusssäure und Perchlorsäure der Bestimmung zugänglich gemacht.

Abweichend von der Literatur wurde die Residualfraktion durch zweistündigen Aufschluss des Bodenrests mit Königswasser einer quantitativen Analyse zugeführt. Sofern die Originalliteratur^[54] die Extraktionsdauer einzelner Sequenzen vorgibt, wurden diese Zeitangaben eingehalten. Ferner wurden die von CALVET ET AL. für das Extraktionsverfahren nach TESSIER ET AL. vorgeschlagenen Zeiträume gewählt.^[58] Die Schwermetallverteilungen bezüglich der fünf untersuchten Bindungsformen sind für die sieben kontaminierten Böden in **Abb. 20** wiedergegeben.

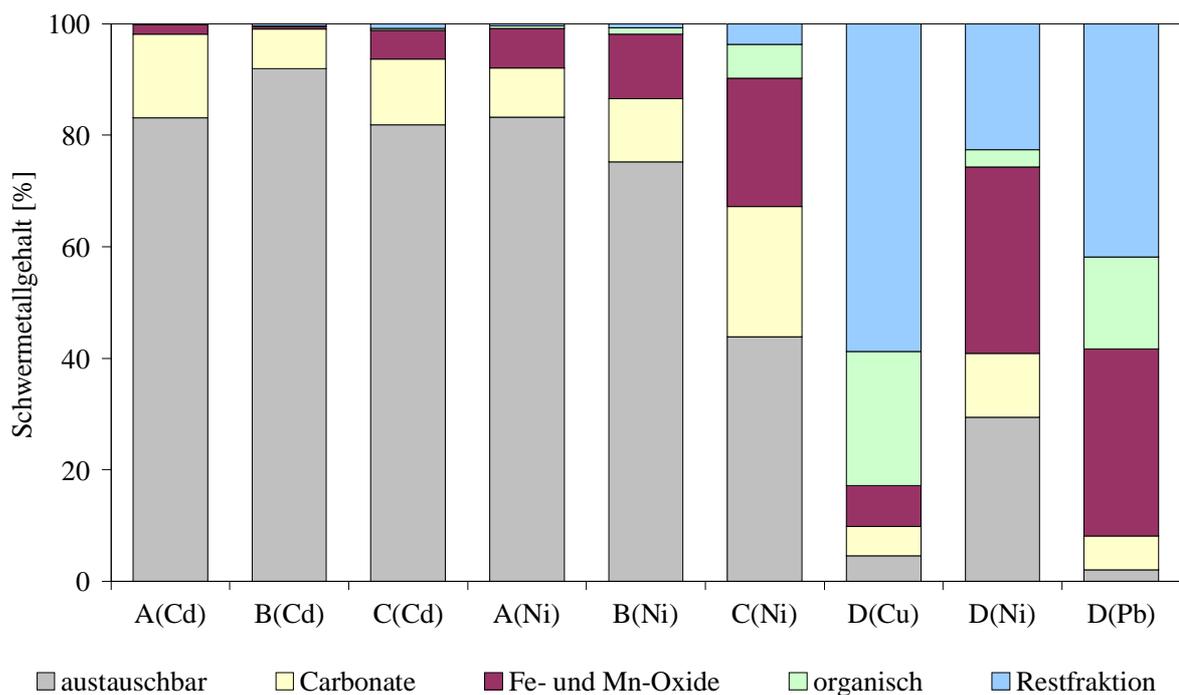


Abbildung 20: Bindungsformen der Schwermetalle in den Böden.

Unter aeroben Bedingungen wird das Verhalten von Cadmium in Böden vor allem durch spezifische und unspezifische Ad- und Desorptionsprozesse bestimmt. Bei neutraler bis schwach alkalischer Bodenreaktion überwiegt der spezifisch adsorbierte Anteil des Cadmiums. Bei pH-Werten unter 6,5 dagegen nimmt die unspezifische Adsorption zu und der größte Cadmiumanteil liegt in austauschbarer Form vor.^[267] Die Standardböden weisen aufgrund ihrer schwach sauren Bodenreaktionen lediglich 8 bis 18 % spezifisch gebundene Cadmiumanteile auf, die in den Böden A und B nahezu ausschließlich an Carbonate festgelegt sind. Eine sehr langsam ablaufende Diffusion von Cadmium in das Gitter von Eisen- und Manganoxiden und zum Teil auch von Tonmineralen kann zudem dessen weitgehend irreversible Immobilisierung in Böden bewirken. Im Gegensatz zu den sandigen Böden enthält der Feinkornreiche Boden C vermehrt Anteile an spezifischen Bodenneubildungen aus der Gruppe Eisen- und Manganoxide. Daher weist lediglich Boden C signifikante oxidisch gebundene Cadmiumanteile auf. In Form organometallischer Koordinationsverbindungen wird Cadmium in Böden nur wenig fixiert, so dass keine signifikanten huminstoffgebundenen Cadmiumkontaminationen erfasst werden.

Nickel gehört ebenfalls zu den mobilen, relativ leicht verlager- und verfügbaren Schwermetallen. Die Löslichkeit von Nickel zeigt ähnlich dem Cadmium eine deutliche Beziehung zur Bodenreaktion. Bei pH-Werten unter 5,5 nehmen die Gehalte an wasserlöslichem und austauschbarem Nickel deutlich zu. Verlager- und Verfügbarkeit steigen deshalb mit abnehmendem pH. Neben einer Bindung an Austauscheroberflächen adsorbiert Nickel hauptsächlich an Mangan-, Eisen- und Aluminiumoxide.^[272,273] In den Böden A und B ist Nickel wegen der schwach sauren Bodenreaktion überwiegend in austauschbarer Form festgelegt; die spezifisch gebundenen Anteile von 17 bzw. 24 % sind zu etwa gleichen Teilen an Carbonate und Oxide fixiert. Boden C(Ni) jedoch zeigt auffallende Divergenzen, da nicht nur ein deutlich geringerer Nickelanteil durch Kationenaustauschprozesse mobilisierbar ist, sondern auch weil signifikante Anteile in allen fünf Schwermetallfraktionen nachweisbar sind. Noch geringere unspezifisch gebundene Nickelanteile liegen aufgrund des nahezu neutralen pH-Werts in Boden D vor. Zudem finden in realen Systemen langsame Diffusionsprozesse zu oberflächenfernen Bindungsstellen statt. Das in Böden eingetragene Nickel wird dabei vor allem in pedogene Oxide wie auch in silicatische Tonminerale eingelagert und damit in immobile Bindungsformen überführt.^[5]

Daher ist ein Drittel des Nickels oxidisch gebunden und nahezu ein Viertel der Residualfraktion zuzurechnen. Die organische Bodensubstanz spielt bei der Festlegung von Nickel nur eine untergeordnete Rolle und ist in Boden D mit nur 3 % an dessen Immobilisierung beteiligt.

Im Gegensatz zu Cadmium und Nickel ist Blei in Böden im allgemeinen sehr immobil. Es wird stärker als alle anderen Schwermetalle durch spezifische, stark pH-abhängige Adsorptionsprozesse fixiert. Der maximale Anteil an austauschbar gebundenem Blei wird in der Literatur mit 10 % angegeben^[5] und beträgt in Boden D lediglich 2 %. Bei pH-Werten über 4,5 lagert Blei vor allem an oxidische Bodenbestandteile an.^[274] Sinkt der pH-Wert unter 4, wird Blei teilweise aus mineralischen Bindungen freigesetzt und von Huminstoffen komplexiert.^[5] Aufgrund des annähernd neutralen Boden-pH-Werts von 6,9 wird ein Drittel der Bleibelastung oxidisch gebunden, wohingegen 17 % in Form organometallischer Komplexe vorliegen. Der hohe Bleianteil in der königswasserlöslichen Residualfraktion von 42 % erklärt sich durch den Eintrag in Form äußerst schwer löslicher Bleiglasstäube.

Im Allgemeinen ist Kupfer bevorzugt an die organische Substanz und an Mangan- und Eisenoxide gebunden. Zudem liegt es silicatisch gebunden und zu geringen Anteilen in austauschbarer Form vor.^[5] Untersuchungen zu den Bindungsformen von Kupfer in A-Horizonten von Böden des gemäßigt-humiden Bereichs mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften und Kupfergesamtgehalten zeigen, dass 25 bis 75 % des Kupfers organisch gebunden, 15 bis 70 % an Eisen- und Manganoxide fixiert und 1 bis 10 % silicatisch gebunden vorliegen.^[275,276] Bei pH-Werten unter 6 bildet die organisch gebundene Fraktion in der Regel den größten Anteil. Bei neutraler Bodenreaktion überwiegen zum Teil die oxidisch gebundenen Anteile. Von dem durch Eisen- und Manganoxide sowie durch organische Substanz gebundenen Kupfer liegt der Hauptteil in sehr fest gebundener Form und daher schwer desorbierbar vor.^[277] Deshalb ist der Anteil des austauschbar gebundenen Kupfers bei pH-Werten über 5 in der Regel gering und beträgt weniger als 1 %. Boden D verhält sich hinsichtlich der Kupferkontamination eher untypisch. Neben einer dominierenden Residualfraktion von nahezu 60 % liegt nur ein Viertel des Kupfers organisch koordiniert vor. Trotz der annähernd neutralen Bodenreaktion sind die pedogenen Oxide mit 7 % nur gering an der Kupferimmobilisierung beteiligt, wohingegen ein überraschend großer Anteil in austauschbarer Form vorliegt.

10 Entwicklung eines Extraktionsverfahrens

Für die Entwicklung eines Konzepts zur extraktiven Entfernung von Schwermetallen aus Böden dienten die künstlich mit Cadmium bzw. Nickel kontaminierten Modellböden A, B und C. Die so entwickelten Parameter und Rahmenbedingungen wurden anschließend auf die Bodensubstanz D der Altlast übertragen.

10.1 Auswahl der Additive

Aufgrund ökologischer Gesichtspunkte wurde Wasser nach gezielter Applikation funktionaler Additive als Extraktionsmedium verwendet. Der Begriff ‚Extraktion‘ bezeichnet in diesem Zusammenhang den Phasenübergang der Schwermetalle von der festen Bodenmatrix in die flüssige Extraktionsphase. Zur Freisetzung der Schwermetalle aus ihren bodenspezifischen Bindungen wurde ein Komplexbildner aus der Klasse der *N*-Benzoyl-*N'*, *N'*-dialkylthioharnstoffe zugesetzt. Das selektive Komplexbildungsverhalten dieser Liganden ermöglicht eine Mobilisierung der Schwermetallkontamination ohne dabei die ubiquitären Bodenmetalle wie Eisen, Aluminium, Alkali- oder Erdalkalimetalle in die Extraktionslösung zu überführen. Aufgrund der günstigen toxikologischen Daten verursachen im Boden verbleibende Rückstände keine Sekundärbelastung. Der Zusatz eines nichtionischen Tensids unterstützt die Solubilisierung der hydrophoben Schwermetallkomplexe. Zudem senken Amphiphile die Oberflächenspannung und erhöhen damit die Feststoffbenetzung durch die fluide Phase, wodurch deren Extraktionspotential zunimmt.

In früheren Arbeiten wurden bereits die Wirksamkeit der nichtionischen Tenside Triton X-100 (APEO), Genapol X-80 (AEO) und Glucocon 600 CS UP (APG) sowie der Liganden *N*-Benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioharnstoff (BDET) und *N*-Benzoyl-*N'*, *N'*-di-2-hydroxyethylthioharnstoff (BDE_{OH}T) zur Schwermetallentfernung aus Böden untersucht.^[250,260] Die Additivkombination Triton X-100/BDET weist die größte Effizienz auf und wurde daher als Basissystem für die Bodenextraktionen verwendet. Die Additivkonzentrationen der Extraktionslösungen wurden anhand unterschiedlicher Kriterien festgelegt:

- Die Löslichkeit von BDET in Wasser ist mit 1,7 mmol/L relativ gering.^[232] Wie Lösungsversuche ergaben, lässt sich diese auf 2,0 mmol/L durch Zusatz von 2 % (w/v) Triton X-100 erhöhen. Höhere Tensidgehalte bewirken keine weitere Zunahme der Löslichkeit.
- In wässrigen Systemen werden für die Ausführung von Cloud Point-Extraktionen niedrige Tensidkonzentrationen zwischen 0,2 und 2,0 % (w/v) empfohlen, da dann geringe Volumina an Tensidphase von 2 bis 10 % des Gesamtvolumens während der Phasentrennung entstehen, in der die Schwermetalle durch eine Cloud Point-Extraktion angereichert werden.^[278]
- Wässrige Triton X-100-Lösungen trüben sich ab einem Gehalt von 0,05 % (w/v) bei einer Temperatur von 68,5 °C; eine klare Phasenseparation erfolgt jedoch erst ab einer Konzentration von etwa 0,5 % (w/v). Die Cloud Point-Temperaturen sinken mit zunehmendem Tensidgehalt, erreichen bei etwa 2 % (w/v) ein Minimum von 64,0 °C und steigen im weiteren Verlauf wieder an.^[279]

Aufgrund dieser Faktoren wurden den wässrigen Extraktionslösungen 2 mmol/L BDET und 2 % (w/v) Triton X-100 zugesetzt. Der Tensidgehalt begünstigt hohe Anreicherungsfaktoren (Gl. 20); zudem ist für die Aufarbeitung der Bodenextrakte ein vergleichsweise geringer Energieaufwand aufgrund der minimalen Cloud Point-Temperatur erforderlich. Die Komplexstabilitätskonstanten der Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-metall(II)-Verbindungen sind für die in dieser Arbeit untersuchten Schwermetallionen in Tab. 19 angegeben. Mit Cu(II) werden so stabile Chelate gebildet, dass eine Bestimmung der Komplexbildungskonstante $\log \beta$ über das übliche Verfahren der potentiometrischen Titration nicht möglich ist. Die Kupferkoordination ist bereits zu Beginn der Titration quantitativ, weshalb der Wert für $\log \beta$ abgeschätzt ist.

Tabelle 19: Bruttostabilitätskonstanten ($\log \beta$) von Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-metall(II)-Verbindungen.^[280]

Bruttostabilitätskonstanten ($\log \beta$)			
Cd(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cu(II)
15,0	15,9	16,0	> 19

10.2 Durchführung und Auswertung

Sämtliche Extraktionslösungen wurden auf einen pH-Wert von $7,0 \pm 0,1$ eingestellt. Jeweils 5 g der luftgetrockneten Bodenprobe wurden in der Extraktionslösung suspendiert. Dabei wurden unterschiedliche absolute Ligand/Metall-Verhältnisse von 5:1 bzw. 10:1 durch die Verwendung entsprechender Volumina an Extraktionslösung eingestellt, die damit vom Schwermetallgehalt des jeweiligen Bodens abhängen (**Tab. 20**). Von einer Verdünnung der Extraktionslösungen wurde hingegen abgesehen, um große Volumina schwermetallhaltiger Lösungen, die anschließend aufzuarbeiten oder zu entsorgen sind, zu vermeiden. Die Bodensuspension wurde 24 Stunden auf einem Kreisschüttler intensiv durchmischt, wobei nach definierten Zeiten jeweils ein Probenvolumen von 2 mL entnommen und zur Entfernung der Feststoffanteile zentrifugiert wurde. Eventuell enthaltene Schwebstoffe wurden durch Filtration über eine Celluloseacetat-Membran ($0,45 \mu\text{m}$) entfernt. Die Schwermetallgehalte der Probelösungen wurden durch Flammen-AAS unter Verwendung des Standardadditionsverfahrens bestimmt.

Probenahmen verursachen eine Veränderung der Bodenzusammensetzung durch eine gleichzeitige Entfernung von Schwebstoffen und geringen Mengen an Bodensubstanzen vorwiegend geringer Partikelgröße, die maßgeblich an der Schwermetallbindung beteiligt sind. Für Zweifachextraktionen wurde daher die erste Bodenwäsche ohne Beprobung durchgeführt, so dass eine Systembeeinflussung aufgrund der Probenahmen umgangen wurde. Jeweils 5 g luftgetrocknete Bodenprobe wurden in ein Zentrifugenglas eingewogen, das entsprechende Volumen Extraktionslösung zugegeben und 24 Stunden intensiv durchmischt. Für die Extraktion 2 TL 10:1 (**Tab. 21**) von Boden C(Ni) wurde die Ansatzgröße halbiert. Die Bodensuspension wurde zentrifugiert; die isolierte Bodensubstanz wurde mit 100 mL destilliertem Wasser nachgewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde für die zweite Extraktion dem einfach extrahierten Boden frische Extraktionslösung zugegeben und gemäß der einfachen Extraktion durchmischt, beprobt und analysiert.

Tabelle 20: Verwendete Volumina an Extraktionslösung für je 5 g Bodenprobe und die entsprechenden Ligand/Metall-Verhältnisse.

Boden	A(Cd)		A(Ni)		B(Cd)	
Ligand/Metall -Verhältnis	5:1	10:1	5:1	10:1	5:1	10:1
Extraktionsvolumen in [mL]	29,5	59,0	126,0	252,0	196,0	392,0

Boden	B(Ni)		C(Cd)		C(Ni)		D
Ligand/Metall-Verhältnis	5:1	10:1	5:1	10:1	5:1	10:1	5:1
Extraktionsvolumen in [mL]	278,0	456,0	26,5	53,0	282,0	564,0	289,5

Die der luftgetrockneten Bodenmasse entsprechende Trockenmasse wurde nach **Gl. 1** unter Berücksichtigung des jeweiligen Wassergehalts in **Tab. 14** ermittelt. Die bis zum Zeitpunkt der Probenahme insgesamt desorbierte Schwermetallmasse kann gemäß **Gl. 14** unter Berücksichtigung der bei vorherigen Probenahmen bereits entfernten Massen errechnet werden.

Gleichung 14: Berechnung der bis zum Zeitpunkt der i-ten Beprobung desorbierten Schwermetallmasse.

$$m_{des} = c_i \cdot V_i + \sum_{k=1}^{i-1} c_k \cdot V_k$$

m_{des} : bis zum Zeitpunkt der i-ten Probenahme desorbierte Schwermetallmasse

c_i : Metallkonzentration in der Lösung zum Zeitpunkt der i-ten Probenahme

V_i : Extraktionsvolumen vor der i-ten Probenahme

c_k : Metallkonzentration der bei früheren Beprobungen entnommenen Probelösungen

V_k : Einzelvolumen der zu früheren Zeitpunkten entnommenen Proben

Die bis zum Zeitpunkt der i-ten Messung desorbierte Metallmenge bezogen auf den Gesamtmetallgehalt des Bodens (**Tab. 16**) wurde nach **Gl. 15** berechnet.

Gleichung 15: Berechnung der bis zum Zeitpunkt der i-ten Beprobung desorbierten prozentualen Schwermetallmenge.

$$D = \frac{m_{des}}{m_{ges}} \cdot 100\%$$

D : *Desorption*

m_{des} : *bis zum Zeitpunkt der i-ten Probenahme desorbierte Metallmasse*

m_{ges} : *ursprünglich enthaltene Metallmasse*

Alle Extraktionsversuche wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt und deren Mittelwerte nach **Gl. 21** angegeben. Die Messwertschwankungen lagen im Bereich von 1 bis 8 % relativer Standardabweichung (**Gl. 23**).

Zur detaillierten Untersuchung der Schwermetall-desorptionen wurden die behandelten Böden nach TESSIER ET AL. sequentiell extrahiert.^[54] Somit können zusätzlich die Bodenbindungen der im Boden verbliebenen Schwermetalle bestimmt werden. Anhand der gelösten Bodenbindungen sind Rückschlüsse auf die Desorptionsprozesse und damit auf das Potential der jeweiligen Extraktionslösung möglich. Da während der Bodenextraktionen mehrere Probenahmen erfolgten, wurden die extrahierten Bodensubstanzen mit möglichst unveränderter Korngrößenverteilung gezielt hergestellt. Hierfür wurde die jeweilige Bodenextraktion in einem 500 mL Zentrifugenglas über einen Zeitraum von 24 Stunden ohne Beprobung durchgeführt. Die Bodensuspensionen wurden zentrifugiert, die isolierten Bodensubstanzen zweimal mit je 100 mL bidestilliertem Wasser nachgewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet und vorsichtig in einer Reibschale homogenisiert. Anschließend wurden sequentielle Extraktionen nach TESSIER ET AL. (**Kap. 9.6**) in einer Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Schwermetallgehalte wurden durch Flammen-AAS unter Verwendung der Standardadditionsmethode bestimmt.

10.3 Entwicklung eines Extraktionskonzepts anhand der Modellböden

Die Modellböden wurden zunächst mit der Basislösung, einer wässrigen Lösung von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET, extrahiert. Die Desorptionen wurden über einen Zeitraum von 24 Stunden verfolgt. Durch die detaillierte Analyse der Desorptionsvorgänge anhand sequentieller Extraktionen wurden die Additivzusätze und Extraktionsbedingungen variiert, bis eine möglichst quantitative Dekontamination der schwermetallbelasteten Böden erreicht ist. Insgesamt wurden jeweils 10 Bodenextraktionen durchgeführt, welche sich in den Zusammensetzungen der Extraktionslösungen und Randbedingungen unterschieden. Eine Übersicht gibt **Tab. 21**.

In einer Reihe von Vorversuchen wurde das Extraktionspotential von bidestilliertem Wasser sowie wässriger 2 %iger (w/v) Triton X-100-Lösung ohne Ligand untersucht. Ein direkter Vergleich der mit ligandfreien und -haltigen Extraktionslösungen desorbierten Schwermetallmengen wurde durch die Verwendung analoger Extraktionsvolumina gemäß **Tab. 20** gewährleistet.

Tabelle 21: Zusammensetzung der unterschiedlichen Extraktionslösungen, Extraktionsbedingungen sowie die verwendeten Abkürzungen; T: Tensid; L: Ligand; L/M: Ligand/Metall; ^{a)} im Fall ligandfreier Lösungen wird ein dem L/M-Verhältnis entsprechendes fest/flüssig-Verhältnis gemäß **Tab. 20** verwendet; ^{b)} zweifache Extraktion.

Abkürzung	H ₂ O 5:1	H ₂ O 10:1	T 5:1	T 10:1	TL 5:1	TL 10:1	TL20	TL500	2 TL 5:1 ^{b)}	2 TL 10:1 ^{b)}
c(Triton X-100) [% (w/v)]	---	---	2	2	2	2	2	2	2	2
c(BDET) [mmol/L]	---	---	---	---	2	2	2	2	2	2
c(CaCl ₂) [mmol/L]	---	---	---	---	---	---	20	500	---	---
L/M-Verhältnis ^{a)}	5:1	10:1	5:1	10:1	5:1	10:1	5:1	5:1	5:1	10:1

10.3.1 Vorversuche

Extraktion mit Wasser

Kenntnisse über das Desorptionsverhalten eines Extraktivs gegenüber reinem Wasser sind nötig, um die Effizienz von Additiven in wässrigen Extraktionslösungen zu beurteilen. Hierzu wurden Bodenwäschen mit bidestilliertem Wasser in neutralem pH-Bereich durchgeführt (Abb. 21). Die Schwermetalle der Modellböden werden zu 2 bis 12 % in die Wasserphase überführt. Die wassereludierbaren Metallanteile nehmen mit sinkenden Humus- und Tongehalten zu, wobei Nickel im Vergleich zu Cadmium eine tendenziell höhere Eluierbarkeit aufweist. Die Versuchsreihe liefert jedoch keine Absolutwerte für die mit Wasser eluierbaren Schwermetallanteile. Einerseits differieren unter realen Bedingungen diese Schwermetallanteile aufgrund einer Vielzahl an Parametern wie Temperatur, pH-Wert oder gelöste Elektrolyte im Sickerwasser, welche die Desorptionsgleichgewichte verändern. Andererseits findet in einem natürlichen Bodengefüge ein ständiger Austausch der Bodenlösung statt, so dass eine Annäherung an reale Bedingungen nur durch geeignete Fließsysteme erreicht wird.

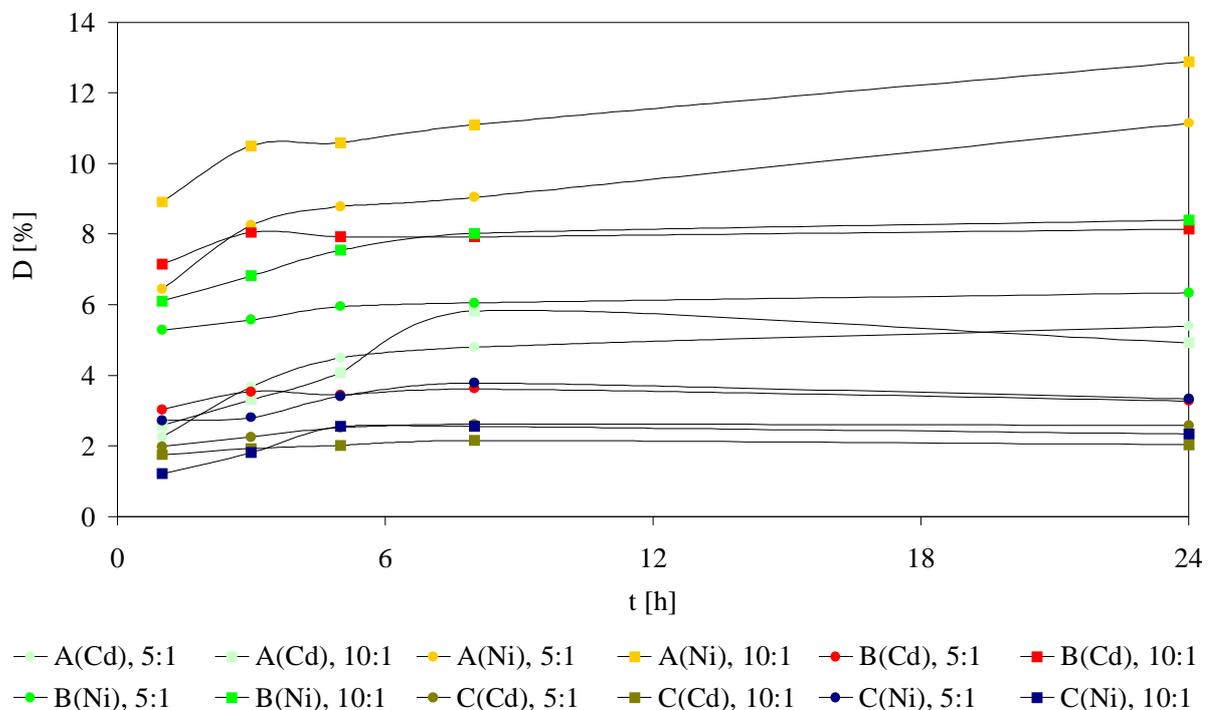


Abbildung 21: Extraktion der Modellböden mit bidestilliertem Wasser (H_2O 5:1 und H_2O 10:1).

Es ist nicht möglich, bestimmten Extraktions- oder Elutionsverfahren definierte Schwermetallbindungsformen zuzuordnen, da Referenzmaterialien und –werte zur Untersuchung der Validität fehlen. Daher werden in sequentiellen Extraktionen und Elutionsverfahren unterschiedliche Lösungen zur Bestimmung derselben Bindungsfractionen verwendet. Vielfach werden durch die Extraktion mit destilliertem Wasser oder pH-neutraler Magnesiumchlorid-lösung die mobilen und bioverfügbaren Schwermetallanteile bestimmt.^[281] Andererseits dienen Ammoniumnitratelutionen in einigen sequentiellen Extraktionen der Untersuchung der austauschbaren Metallanteile,^[56] die nach der BBodSchV neben der Bestimmung der Pflanzenverfügbarkeit für die Abschätzung des Wirkungspfad Boden/Grundwasser zulässig sind (Kap. 9.4). Abb. 22 stellt die nach 24-stündiger Extraktion mit destilliertem Wasser eluierten den pflanzenverfügbaren (1 M NH_4NO_3) sowie austauschbar gebundenen (1 M MgCl_2) Schwermetallanteilen gegenüber.

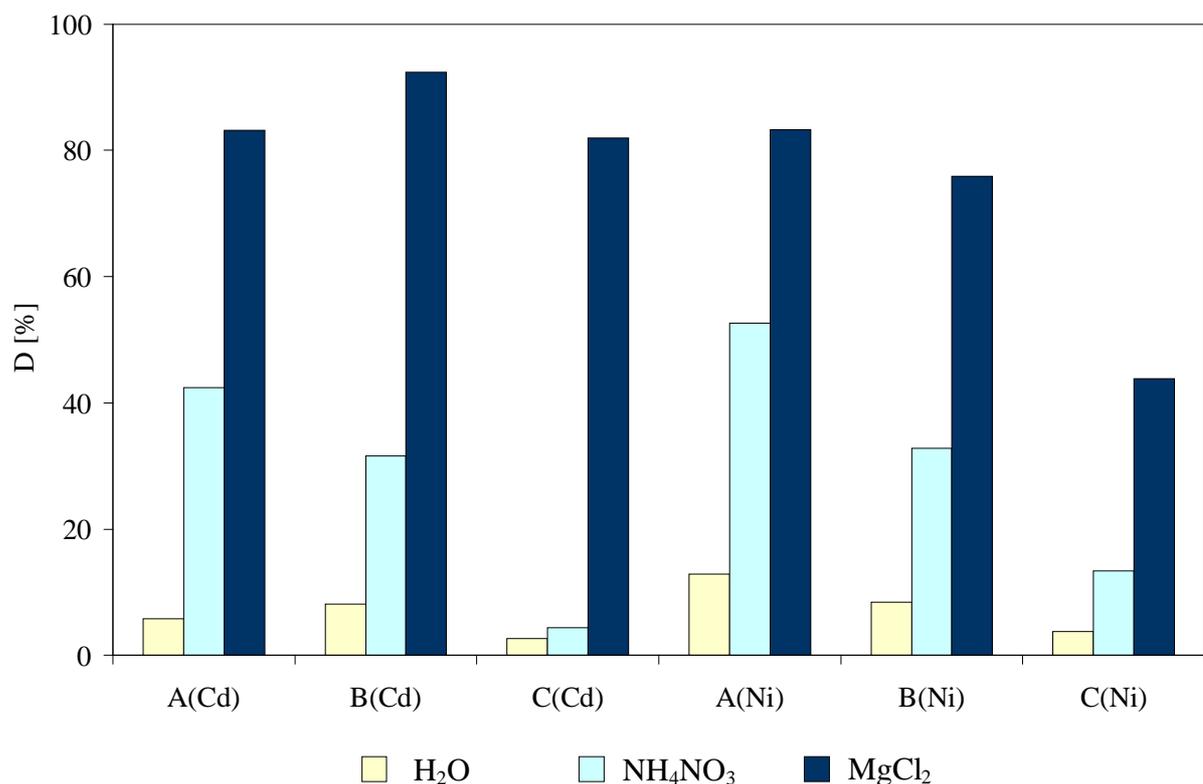


Abbildung 22: Vergleich der mit bidestilliertem Wasser, 1 M NH_4NO_3 - und 1 M MgCl_2 -Lösung eluierbaren Schwermetallanteile.

Elektrolytfreies Wasser setzt unspezifisch gebundene Schwermetalle frei, die vorwiegend durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen an Partikeloberflächen festgelegt sind. Die wassereluierbaren Anteile sind daher mit 3 bis 13 % vergleichsweise gering und umfassen etwa 5 bis 10 % der austauschbar gebundenen Schwermetalle. 1 M Ammoniumnitratlösung mobilisiert zwischen einem Drittel und der Hälfte der unspezifisch gebundenen Anteile, da neben einem eingeschränkten Kationenaustausch der pH-Wert der Lösung von etwa 4,6 die Mobilität der Metalle erhöht. 1 M Magnesiumchloridlösungen desorbieren aufgrund ausgeprägten Kationenaustauschs einen Großteil der Schwermetallkontamination. Lediglich Boden C(Cd) weist deutlich geringere wassereluierbare sowie pflanzenverfügbare Schwermetallanteile auf. Aufgrund der großen Differenzen in den Extraktionspotentialen dieser oftmals wechselseitig verwendeten Lösungen ist es unerlässlich, die genauen Elutionsbedingungen für die Untersuchung einer bestimmten Metallfraktion anzugeben.

Extraktion mit wässrigen Triton X-100-Lösungen

Die Extraktionen mit 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösungen zeigen, dass ein Tensidzusatz die Desorption der Schwermetalle im Vergleich mit reinem Wasser um 30 bis 100 % erhöht (**Abb. 23**). Für diese Zunahme sind drei Ursachen möglich:

- Solubilisierung von schwermetallhaltigen Bodenpartikeln geringer Größe.
- Solubilisierung der Schwermetalle in Form freier Metallionen.
- Mobilisierung der Schwermetalle aufgrund einer Komplexbildung durch die hydrophobe Molekülregion des Amphiphils.^[282]

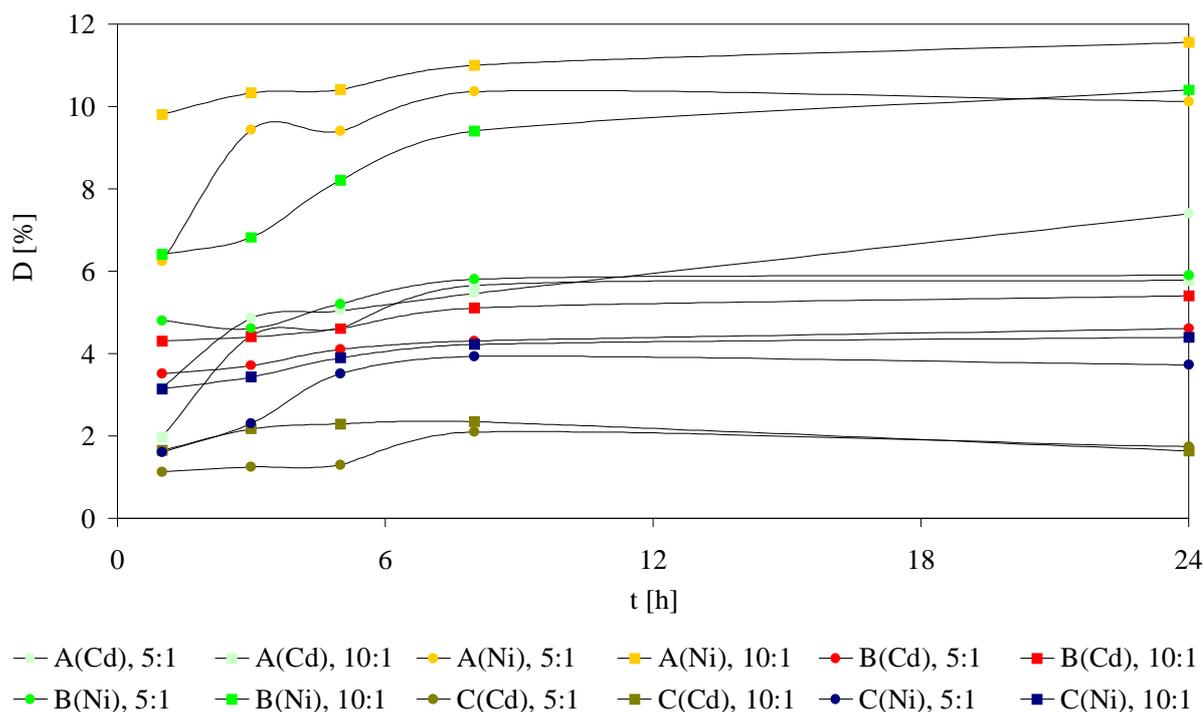


Abbildung 23: Extraktion der Modellböden mit 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösungen (T 5:1 und T 10:1).

10.3.2 Extraktion mit wässrigen Triton X-100/BDET-Lösungen

Die Modellböden wurden mit wässrigen Lösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET über einen Zeitraum von 24 Stunden extrahiert, wobei nach 1, 3, 5, 8 und 24 Stunden Proben entnommen wurden. Absolute Ligand/Metall-Verhältnisse von 5:1 (TL 5:1) und 10:1 (TL 10:1) wurden durch die Verwendung der entsprechenden fest/flüssig-Verhältnisse nach **Tab. 20** eingestellt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 24** bis **26** zusammengefasst. Die Desorptionen steigen innerhalb der ersten Stunde sprunghaft an. Im weiteren Verlauf sind bis zum Ende der Beprobung vorwiegend marginale Desorptionsänderungen zu beobachten. Die Schwermetalle werden rasch aus ihren bodenspezifischen Bindungen gelöst, so dass sich bereits nach einer Stunde Desorptionsgleichgewichte einstellen. Die mobilisierten Nickelanteile sind für analoge Bodenmatrices unter gleichen Extraktionsbedingungen generell höher als die des Cadmiums, obwohl in allen Modellböden gemäß der sequentiellen Extraktionen eine festere Bindung von Nickel an die Bodenmatrices besteht. Dieser Trend ist auf die höhere Stabilität des Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-nickel(II)-Komplexes im Vergleich zur analogen Cadmiumverbindung zurückzuführen (**Tab. 19**).

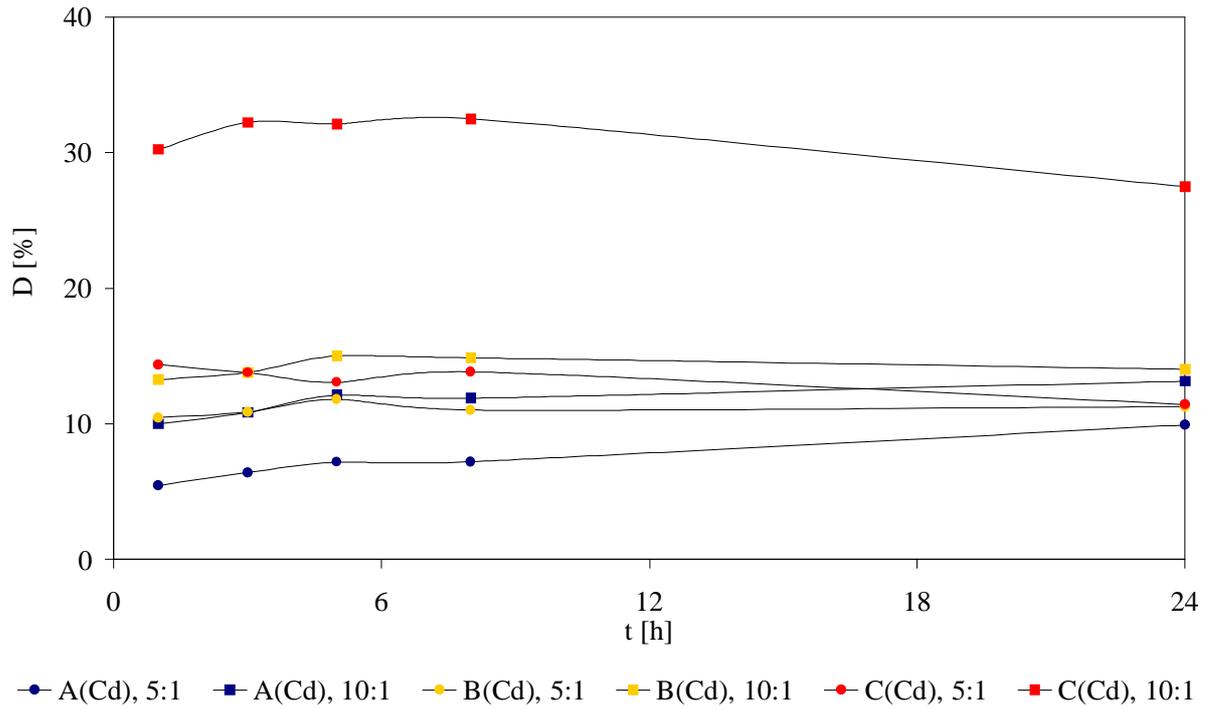


Abbildung 24: Extraktion von Cadmium aus den Modellböden (TL 5:1 und TL 10:1).

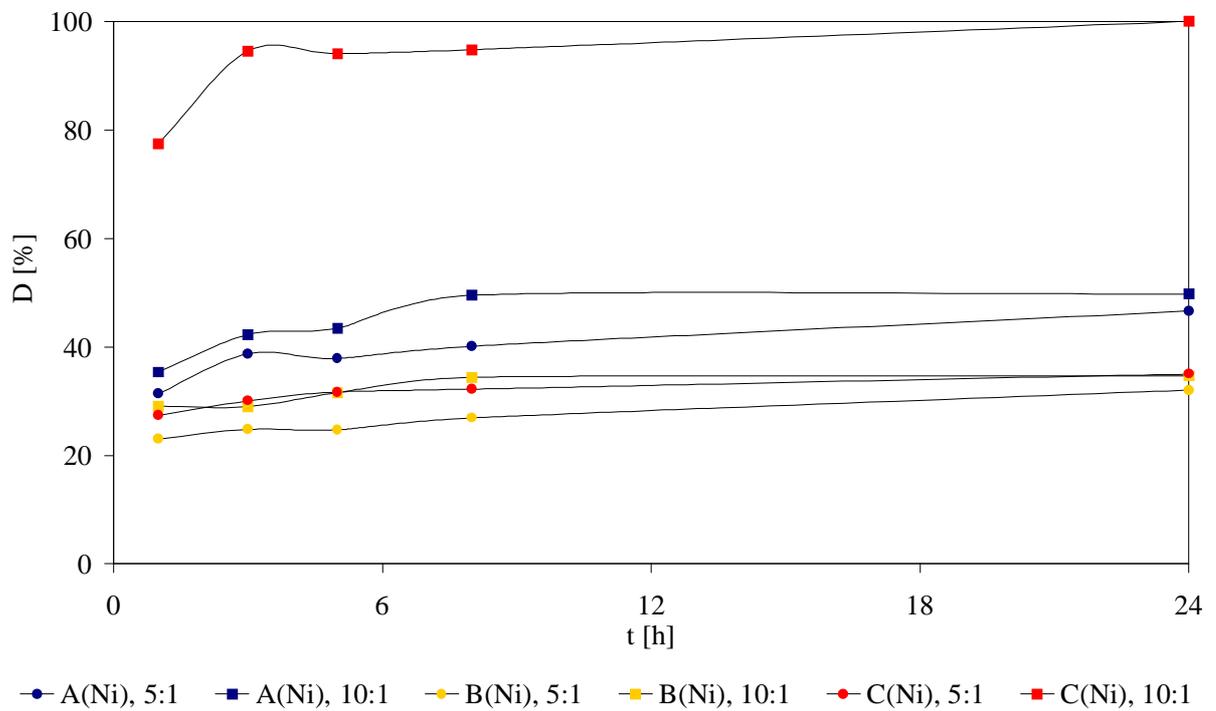


Abbildung 25: Extraktion von Nickel aus den Modellböden (TL 5:1 und TL 10:1).

Die Cadmiumdesorptionen stehen in enger Beziehung zu den Bodenkenngrößen. Allerdings nehmen die mobilisierten Schwermetallanteile mit steigendem Feinkorn- und Humusgehalt zu, obwohl diese Bestandteile für vorwiegend feste Bodenbindungen der Schwermetalle verantwortlich sind und deren Mobilität im Allgemeinen erniedrigen. Die mobilisierten Schwermetallanteile nehmen in allen Böden mit steigendem Ligand/Metall-Verhältnis zu. Diese Relation ist für die Sande A und B wenig ausgeprägt und es werden zwischen 10 und 15 % Cadmium sowie zwischen 32 und 50 % Nickel extrahiert, während für die Böden C(Cd) und C(Ni) unter Verwendung eines Ligand/Metall-Verhältnisses von 10:1 ungewöhnlich hohe Desorptionen erzielt werden. In Kontrast zu den übrigen Extraktionsreihen sind nach drei Stunden bereits über 32 % Cadmium mobilisiert. Aufgrund von Readsorptionsprozessen nehmen die Cadmiumgehalte nach acht Stunden geringfügig ab. In Boden C(Ni) gelingt unter Verwendung eines Ligand/Metall-Verhältnisses von 10:1 eine quantitative Entfernung der Nickelkontamination. Diese ungleich hohen Desorptionen stehen den Bodenkenngrößen entgegen, denn Boden C ist aufgrund der Bodentextur und -zusammensetzung mit einem hohen Feinkorn- und Humusanteil als eher problematisch bezüglich einer Schwermetallmobilisierung einzustufen.

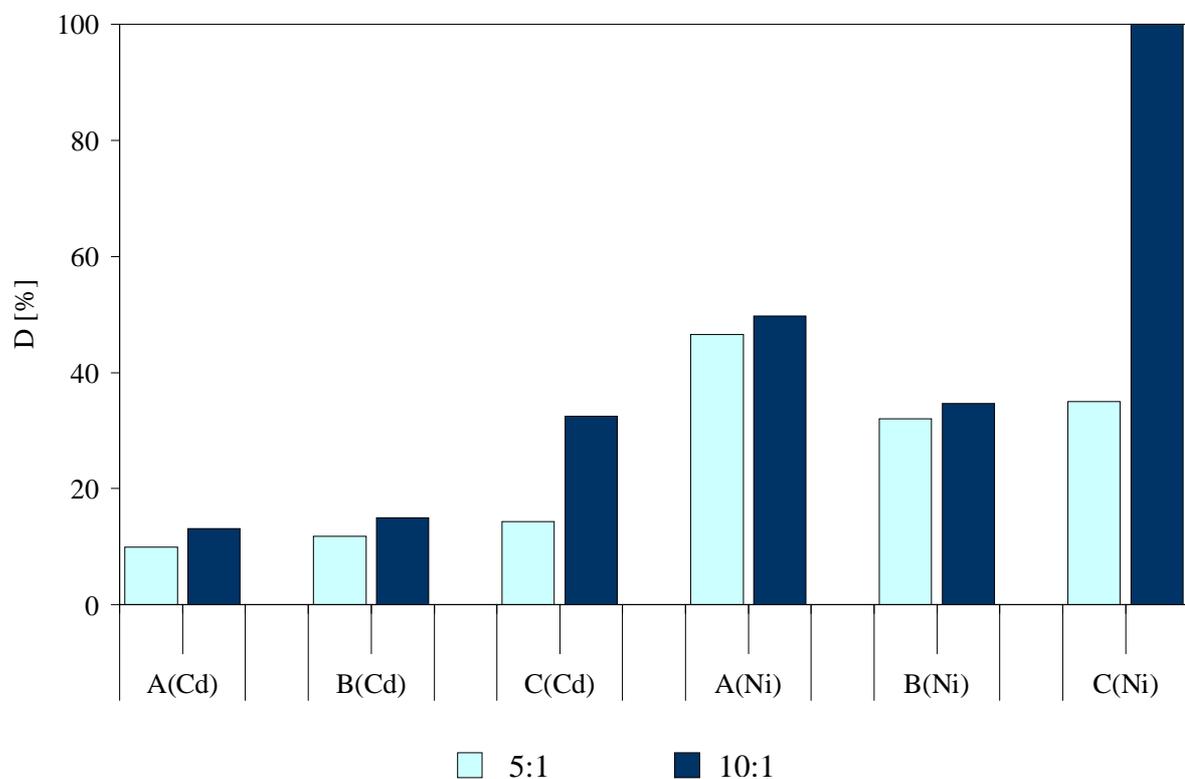


Abbildung 26: Maximale Desorptionenwerte bei der Extraktion mit TL 5:1 und TL 10:1.

Für eine detaillierte Beurteilung der Bodenextraktionen wurden die Bindungsformen der in den Böden verbliebenen Schwermetalle untersucht, da anhand der gelösten Bodenbindungen Rückschlüsse auf die Desorptionsprozesse und damit auf das Potential des Systems Triton X-100/BDET möglich sind. Da das fest/flüssig-Verhältnis vorwiegend einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die desorbierten Metallanteile ausübt, wurden die mit einem Ligand/Metall-Verhältnis von 5:1 extrahierten Böden einer sequentiellen Extraktion nach TESSIER ET AL. unterzogen. In **Abb. 27** sind die Ergebnisse den Bindungsformen der Schwermetalle vor den Bodenbehandlungen gegenübergestellt.

In den Sanden A und B liegen sowohl Cadmium als auch Nickel überwiegend in austauschbarer Form vor. Spezifisch fixierte Cadmiumanteile beschränken sich vornehmlich auf carbonatische Bodenbindungen; Nickel ist zudem an oxidische Bodenbestandteile adsorbiert. Die Bodenwäschen der Modellböden B vermindern lediglich austauschbar immobilisierte Schwermetallanteile. Gleichzeitig nehmen die carbonatisch sowie oxidisch gebundenen Bindungsfractionen zu. Die pedogenen Carbonate der Bodenmatrix A zeichnen sich durch vergleichsweise schwächere Schwermetallbindungen aus, so dass die an diese Bodenbestandteile adsorbierten Anteile ebenfalls freigesetzt werden.

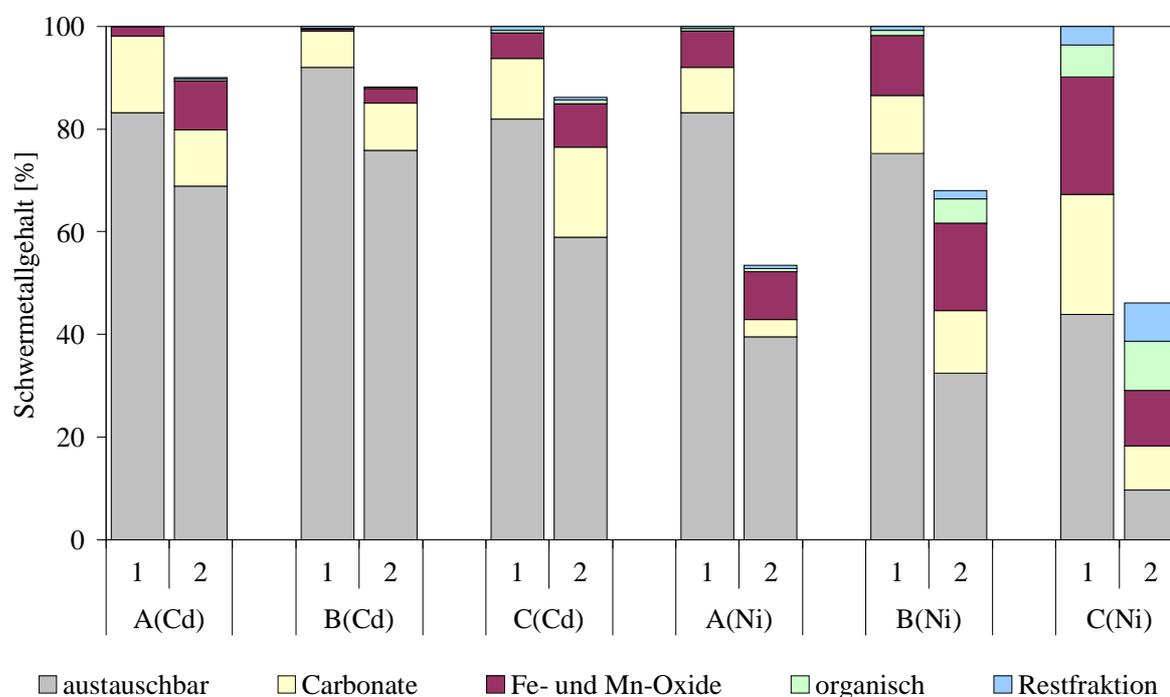


Abbildung 27: Bindungsform der bodengebundenen Schwermetalle;
 1: in den kontaminierten Böden (**Kap. 9.6**);
 2: nach Extraktion mit TL 5:1.

In Boden A wird eine synchrone Zunahme der oxidischen Cadmium- und Nickelbindungen sowie der durch Huminstoffe komplexierten Nickelanteile beobachtet. Aufgrund der höheren Desorption wird die unspezifisch adsorbierte Nickelkontamination um jeweils mehr als die Hälfte vermindert, wohingegen die entsprechenden Cadmiumanteile um etwa ein Fünftel herabgesetzt werden.

In Boden C ist Cadmium zudem an pedogene Oxide fixiert. Durch die Bodenbehandlung mit TL 5:1 werden nur die austauschbaren Anteile reduziert, wohingegen die durch carbonatische sowie oxidische Bindungsformen fixierten Anteile steigen.

Boden C(Ni) ist der einzige Modellboden, dessen Schwermetallkontamination signifikant in allen fünf Bindungsformen vorliegt. Durch die Bodenwäsche werden die mobilisierbar gebundenen Nickelanteile um 80 %, die an Carbonate adsorbierten Anteile um zwei Drittel und die oxidisch fixierten Anteile um mehr als die Hälfte reduziert. Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung der Bindungsformen zu organisch komplexierten sowie äußerst fest an primäre und sekundäre Minerale gebundenen Nickelanteilen.

Die Modifikationen der Schwermetallbindungen während der Bodenwäschen lassen sich durch drei Phänomene erklären:

- Die Verlagerung der Kontaminationen bei Kontakt mit wässrigen Medien ähnlich einer festeren spezifischen Immobilisierung mit der Zeit in realen Systemen. Bereits mobilisierte wassereludierbare Schwermetallanteile werden dabei durch stärkere Bodenbindungen readsorbiert.
- Eine Lösung bodenspezifischer Bindungen durch die Bildung der Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-metall(II)-Verbindung. Die Schwermetalle werden anschließend unter teilweiser oder vollständiger Verdrängung von BDET an den Boden gebunden, wobei diese Bodenbindungsstellen vergleichsweise stabile Schwermetallbindungen ausbilden.
- Die Schwermetalle werden ebenfalls aus bodenspezifischen Bindungen durch die Bildung der Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-metall(II)-Verbindung gelöst, wonach allerdings der Schwermetallkomplex selbst an den Boden adsorbiert.

In einer früheren Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-cadmium(II) sowie -nickel(II) an die Bodenmatrix B untersucht.^[260] Dazu wurde die Bodensubstanz B in Lösungen suspendiert, die neben 2 Gew.-% Triton X-100 den Cadmium- oder Nickelkomplex enthielten. Nach 24 Stunden Durchmischung wurden die Analytverluste durch Adsorption der Chelate an die Bodenmatrix bestimmt. Weitere Analytverluste wurden durch entsprechende Blindversuche ohne Bodenzugabe ausgeschlossen. In dieser Versuchsreihe zeigt sich, dass Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-nickel(II) zu 15 %, Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-cadmium(II) sogar zu 55 % an die Bodenmatrix adsorbiert.

Die Untersuchung der Schwermetallbindungsformen verdeutlicht, dass nicht nur austauschbar gebundene Anteile remobilisiert werden, sondern dass BDET hinreichend stabile Schwermetallbindungen ausbildet, um auch stärkere, spezifische Bodenbindungen zu lösen. Zudem lassen die Desorptionskurven erkennen, dass sich ein Desorptionsgleichgewicht überwiegend nach bereits einer Stunde einstellt. Daher wurden den einfachen Extraktionen zweite Extraktionsstufen mit frischer Extraktionslösung angeschlossen.

Die Ergebnisse der zweifachen Extraktion von Cadmium bzw. Nickel aus den Modellböden sind in **Abb. 28** und **29** dargestellt, wobei die Desorptionen der zweiten Extraktionen auf den jeweils ursprünglichen Schwermetallgehalt der kontaminierten Böden gemäß **Tab. 16** bezogen und zu den jeweiligen Werten der ersten Extraktionen addiert wurden.

Die zeitlichen Desorptionsverläufe sind den Verläufen bei einfacher Extraktion sehr ähnlich. Dem sprunghaften Anstieg zu Beginn der Extraktionen folgen marginale Desorptionszunahmen. Dabei erzielt die zweite Stufe der Cadmiumextraktionen in allen Modellböden eine der ersten Extraktion vergleichbare Effizienz. Aufgrund der geringen Cadmiummobilisierung während der ersten Bodenextraktionen sind die additiven Desorptionen gering und liegen für die Böden A(Cd) und B(Cd) zwischen 19 und 26 % sowie für Boden C(Cd) bei 35 (2 TL 5:1) bzw. 64 % (2 TL 10:1).

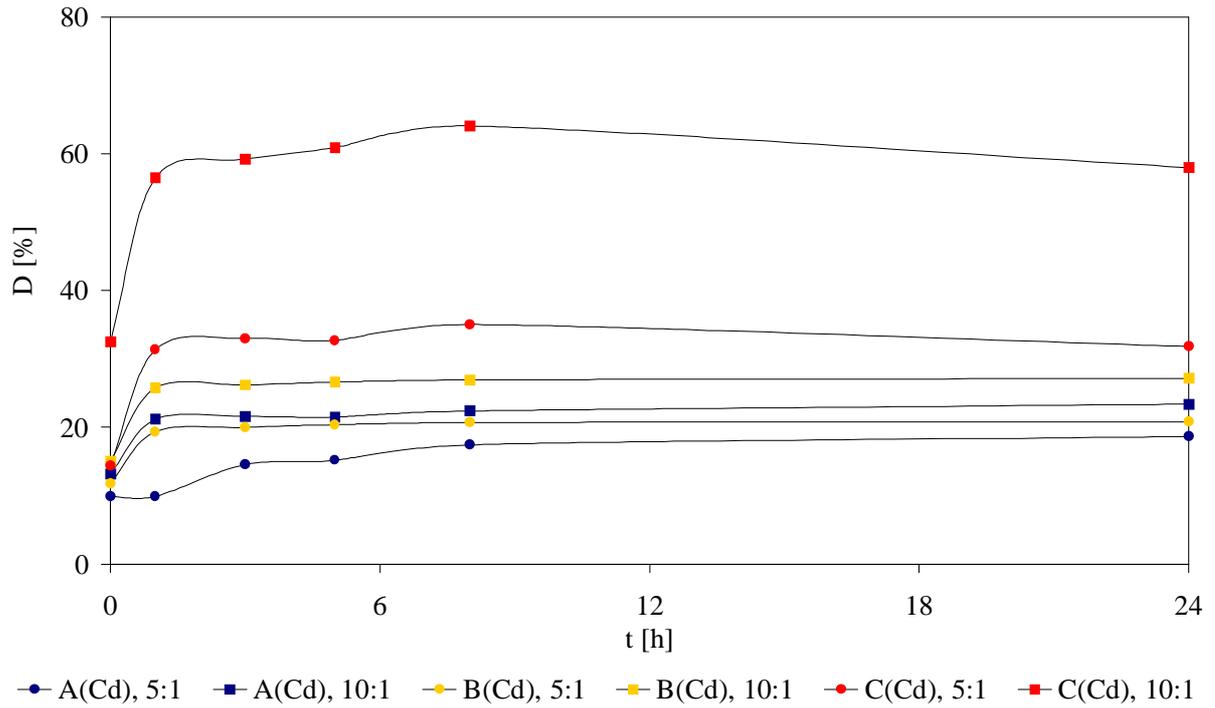


Abbildung 28: Zweifache Extraktion von Cadmium aus den Modellböden (2 TL 5:1 und 2 TL 10:1).

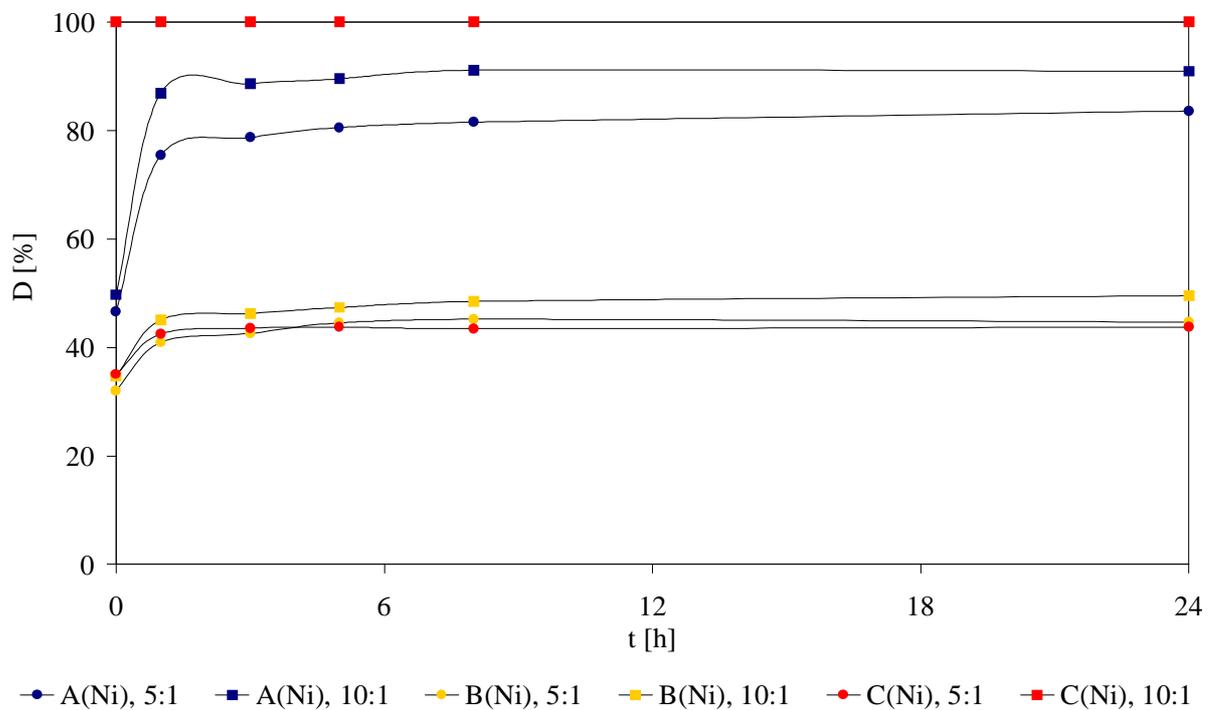


Abbildung 29: Zweifache Extraktion von Nickel aus den Modellböden (2 TL 5:1 und 2 TL 10:1).

Den ersten Extraktionen vergleichbar hohe Desorptionen für die Nickelmobilisierung werden in der zweiten Extraktionsstufe hingegen nur bei Boden A erreicht. Dabei werden bei einem Ligand/Metall-Verhältnis von 10:1 aufgrund der entsprechend höheren Werte bei einfacher Extraktion über 90 % Nickel aus der Bodensubstanz entfernt. Die Nickelmobilisierung aus Boden B büßt hingegen im zweiten Extraktionsschritt an Effizienz ein. Es werden mit Desorptionen zwischen 13 und 15 % lediglich 40 % der in der ersten Stufe erzielten Werte erreicht. Ungewöhnlich ist das Desorptionsverhalten von Nickel in Boden C. Während unter Verwendung des höheren Ligand/Metall-Verhältnisses von 10:1 schon bei einfacher Extraktion eine vollständige Mobilisierung der Nickelbelastung erfolgt, werden mit einem Ligand/Metall-Verhältnis von 5:1 nach der Extraktion von 35 % im ersten Schritt sehr geringe Nickelanteile von 9 % in der zweiten Stufe remobilisiert.

Die Bestimmung der Schwermetallbindungsformen nach zweifacher Extraktion wurde auf die Bodenextraktionen 2 TL 5:1 beschränkt. In **Abb. 30** sind die Bindungsformen der in den Böden verbliebenen Schwermetalle nach ein- sowie zweifacher Extraktion über einen Zeitraum von jeweils 24 Stunden den ursprünglichen Schwermetallbindungsformen gegenübergestellt. Die Mobilisierung austauschbar gebundener Anteile dominiert sowohl bei ein- als auch bei zweifacher Bodenextraktion. Die Schwermetallmobilisierung in der zweiten Stufe ist nicht auf die Lösung unspezifischer und carbonatischer Bodenbindungen beschränkt, sondern beeinflusst sämtliche Bindungsfractionen.

Readsorptionsprozesse sind nur in Boden C(Ni) evident. Während der zweiten Bodenextraktion steigt der Einfluss der oxidisch und huminstoffgebundenen Anteile in geringem Maß, obwohl eine Nickelfixierung in Form von Huminstoffkomplexen eher untypisch ist.

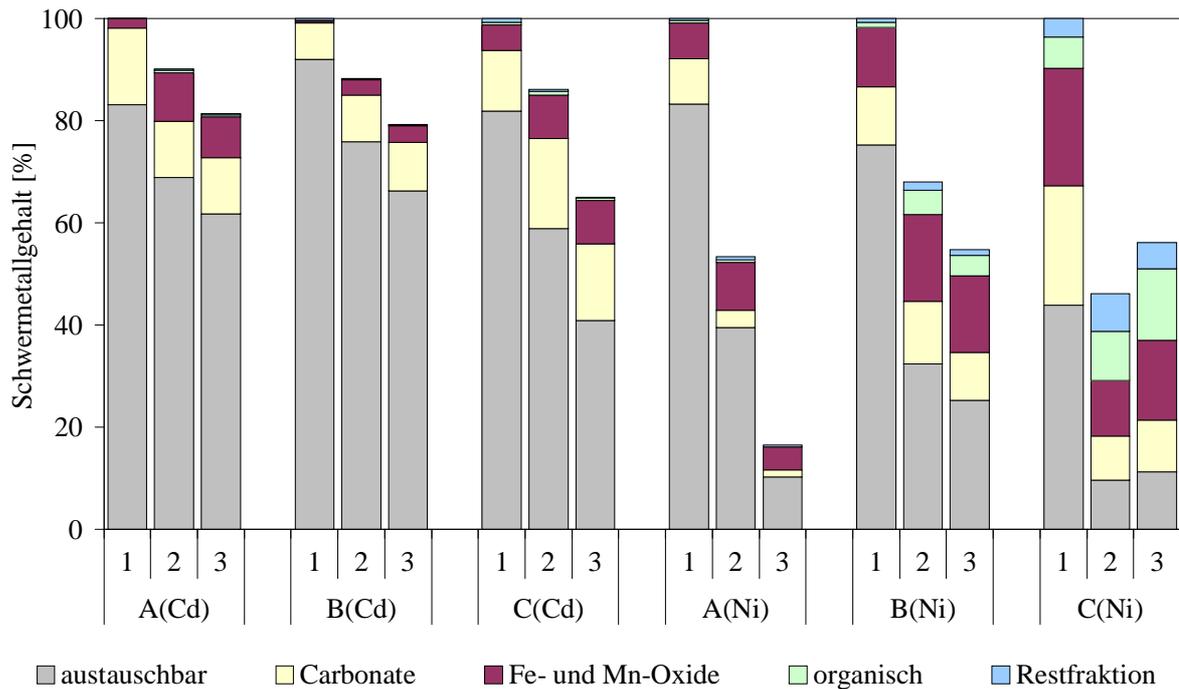


Abbildung 30: Bindungsformen der Schwermetalle in den Modellböden;
 1: ursprüngliche Schwermetallbindungsformen;
 2: nach einfacher Extraktion mit TL 5:1;
 3: nach zweifacher Extraktion mit TL 5:1.

Die maximalen Desorptionswerte der ein- sowie zweifachen Bodenextraktionen sind in **Abb. 31** zusammengefasst. Nach der einfachen Extraktion der Böden werden nicht die durch das System TL absolut extrahierbaren Schwermetallanteile mobilisiert. Das Potential des Systems ist weitaus höher, so dass die Desorptionen in einer erneuten Bodenbehandlung für einige Böden nahezu verdoppelt werden. Dies ist einerseits auf eine weitere Freisetzung von Schwermetallionen aus bodenspezifischen Bindungen zurückzuführen, andererseits werden möglicherweise die nach der ersten Extraktion in adsorbierter Form vorliegenden Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-komplexe der Schwermetalle nach erneuter Zugabe von tensidischer Extraktionslösung remobilisiert. Die Kombination Triton X-100/BDET ist lediglich für die ‚Sanierung‘ der Böden A(Ni) und C(Ni) geeignet. Durch Mehrfachextraktion ist die vollständige Schwermetallentfernung aus sämtlichen Böden eventuell möglich. Dem entgegen stehen der hohe Zeitaufwand und die großen Volumina an schwermetallbelasteten Lösungen. Eine verheißungsvollere Alternative ist die Modifizierung der Extraktionslösung durch ein weiteres Additiv.

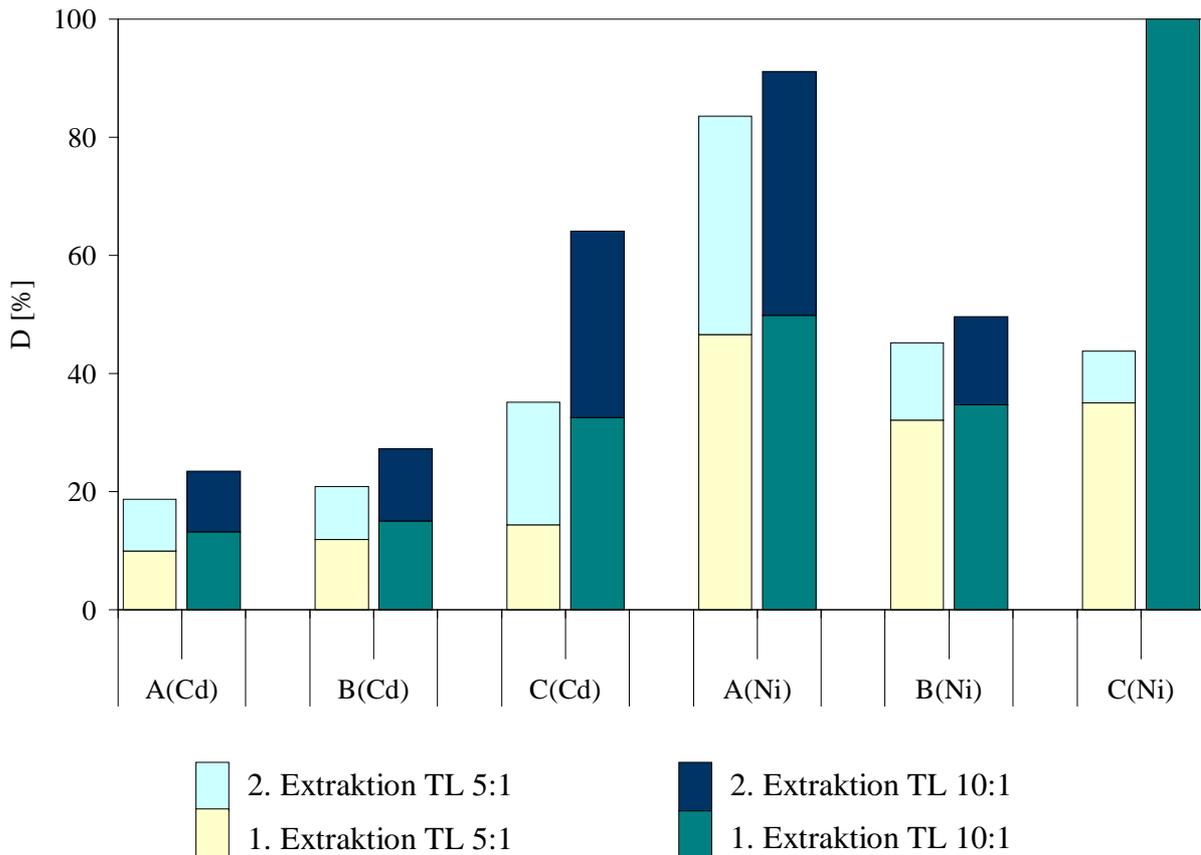


Abbildung 31: Maximale Desorptionen nach ein- sowie zweifacher Extraktion mit TL 5:1 sowie TL 10:1.

10.3.3 Extraktion mit wässrigen Triton X-100/BDET-Lösungen unter Elektrolytzugabe

Zur Erfassung der gesamten austauschbar sorbierten Schwermetallkontaminationen und deren raschen Desorption wurde den Extraktionslösungen Calciumchlorid zugesetzt. Calcium ist ein für Pflanzen, Tier und Menschen essentielles Spurenelement und zudem das am weitesten verbreitete Erdalkalimetall. Aus dem Boden gelangt es in bioverfügbarer Form in die Nahrungskette. Calcium findet daher häufig Verwendung als Düngemittel.^[5] Neben der Funktion als austauschfähiges Kation bietet der Einsatz von Calcium in Form des Chlorids einen weiteren Vorteil. Viele Schwermetalle, darunter Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel bilden stabile wasserlösliche Chlorokomplexe, wodurch die Überführung der Schwermetalle in die Fluidphase gefördert wird.

Erste Extraktionsreihen wurden an Boden B(Cd) durchgeführt. Wässrige Extraktionslösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET wurden zusätzlich mit CaCl_2 versetzt, dessen Konzentration über den Bereich von 1 mmol/L bis 500 mmol/L variiert wurde.

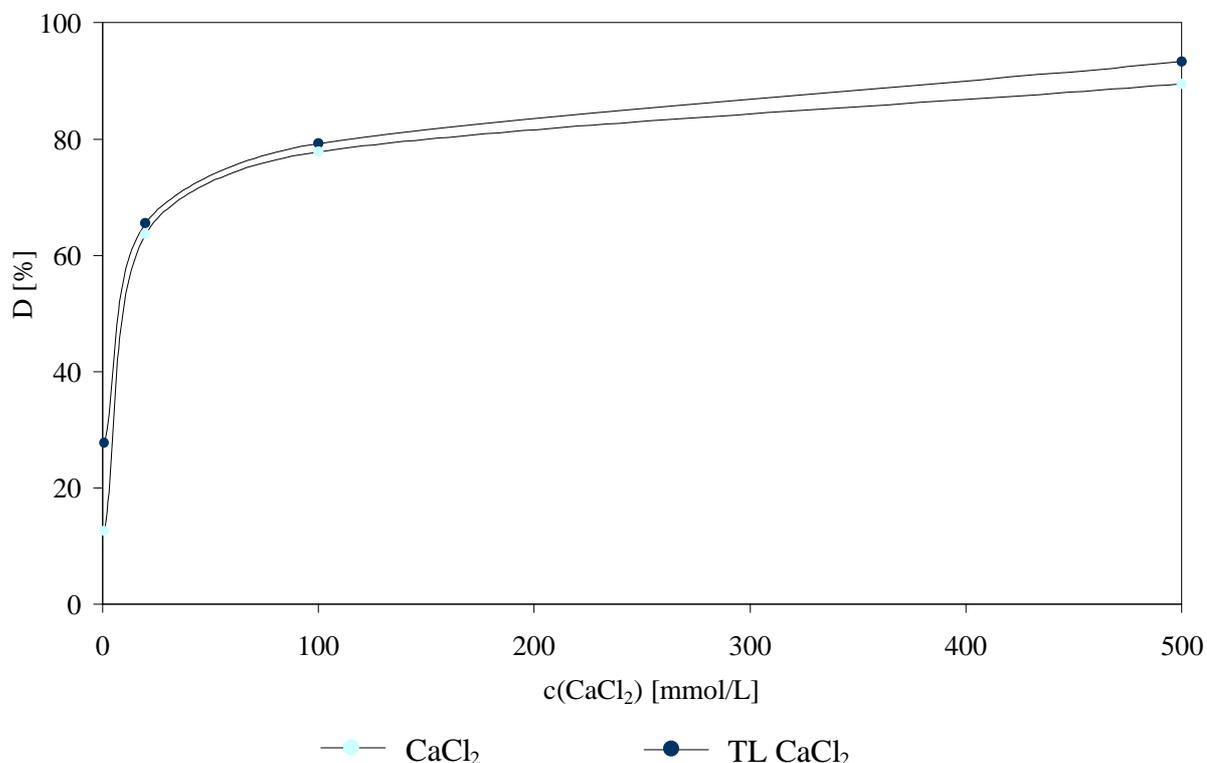


Abbildung 32: Extraktion von Boden B(Cd) mit wässrigen CaCl_2 -Lösungen.

Über das fest/flüssig-Verhältnis wurde jeweils ein Ligand/Metall-Verhältnis von 5:1 eingestellt. Parallel wurden Bodenextraktionen mit reinen Calciumchloridlösungen derselben Konzentrationen untersucht (**Abb. 32**). Die Cadmiumdesorptionen steigen in reinen Calciumchloridlösungen innerhalb von 24 Stunden stetig an. Dagegen werden in tensid- und ligandhaltigen Lösungen die Maximaldesorptionen nach acht Stunden erreicht. Danach nehmen die Werte geringfügig ab. Diese Beobachtung stützt die Vermutung, dass die in einigen Böden während der Extraktionen bei Anwesenheit von BDET auftretenden Readsorptionsprozesse auf einer Immobilisierung der bereits gebildeten Metallchelate durch die Bodensubstanz beruhen. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass eine Readsorption von freiem Cd(II) aufgrund einer Belegung der Bindungsplätze durch Ca(II) verhindert wird. Dennoch sind die mobilisierten Cadmiumanteile in tensid- und ligandhaltigen Lösungen geringfügig höher.

Diese Diskrepanz ist bei niedrigen Konzentrationen ($c = 1 \text{ mM}$) besonders ausgeprägt, da bei konstanten Ligandkonzentrationen die auf der Cadmiumkoordination durch BDET beruhenden Desorptionsprozesse einen prozentual größeren Anteil an der Gesamtdesorption einnehmen. Aufgrund der parabolischen Desorptionsverläufe ist der Einfluss der Calciumchloridkonzentration bei hohen Konzentrationen geringer. Ein Zusatz von $0,5 \text{ mmol/L}$ Calciumchlorid mobilisiert die gesamte austauschbar gebundene Cadmiumfraktion, die im Zuge der sequentiellen Extraktionen durch die Behandlung mit einer 1 M Magnesiumchloridlösung zu 92% bestimmt wurde. Die Zugabe von Tensid sowie Ligand erhöhen die Desorptionen nur unwesentlich, sind jedoch für eine spätere Aufarbeitung der anfallenden Bodenextrakte unerlässlich (**Kap. 11.1**).

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden die Modellböden mit wässrigen Lösungen von 2% (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET unter Zusatz von 20 mmol/L (TL20) sowie 500 mmol/L CaCl_2 (TL500) extrahiert. Die Desorption der Schwermetalle erfolgt rasch, so dass bereits nach einer Stunde etwa 95% der extrahierbaren Anteile mobilisiert sind und die Desorptionen bis zum Ende der Bodenextraktionen langsam ansteigen. Readsorptionsprozesse sind anhand der Desorptionskurven in geringem Ausmaß lediglich bei den Modellböden B(Cd) und C(Ni) erkennbar. In **Abb. 33** sind die maximal desorbierten Anteile den entsprechenden Werten der Extraktionen TL 5:1 gegenübergestellt.

Die Desorptionen nehmen aufgrund der Elektrolytzugabe deutlich zu. Ein Zusatz von 20 mmol/L CaCl_2 mobilisiert zwischen 63 und 73% der Schwermetallkontaminationen. Lediglich für Boden C(Cd) ist die Effizienz mit 18% deutlich geringer. Eine weitere Erhöhung der Elektrolytkonzentration auf 500 mmol/L entfernt schließlich die Cadmiumkontaminationen aus den Modellböden A und C sowie die Nickelbelastung aus Boden B quantitativ. Die Sande B(Cd) und A(Ni) werden zu jeweils 93% dekontaminiert.

Aus Boden C(Ni) wird durch die elektrolytfreie Basislösung TL 5:1 bereits ein Großteil der unspezifisch gebundenen Nickelanteile entfernt. Ein CaCl_2 -Zusatz von 20 mmol/L steigert die aus Boden C(Ni) mobilisierbaren Nickelanteile von 35 auf 63% . Eine weitere Erhöhung der Elektrolytkonzentration auf 500 mmol/L vergrößert das Extraktionspotential jedoch nur geringfügig, da das System Triton X-100/BDET die austauschbare Nickelfraktion bereits auf weniger als 9% reduziert.

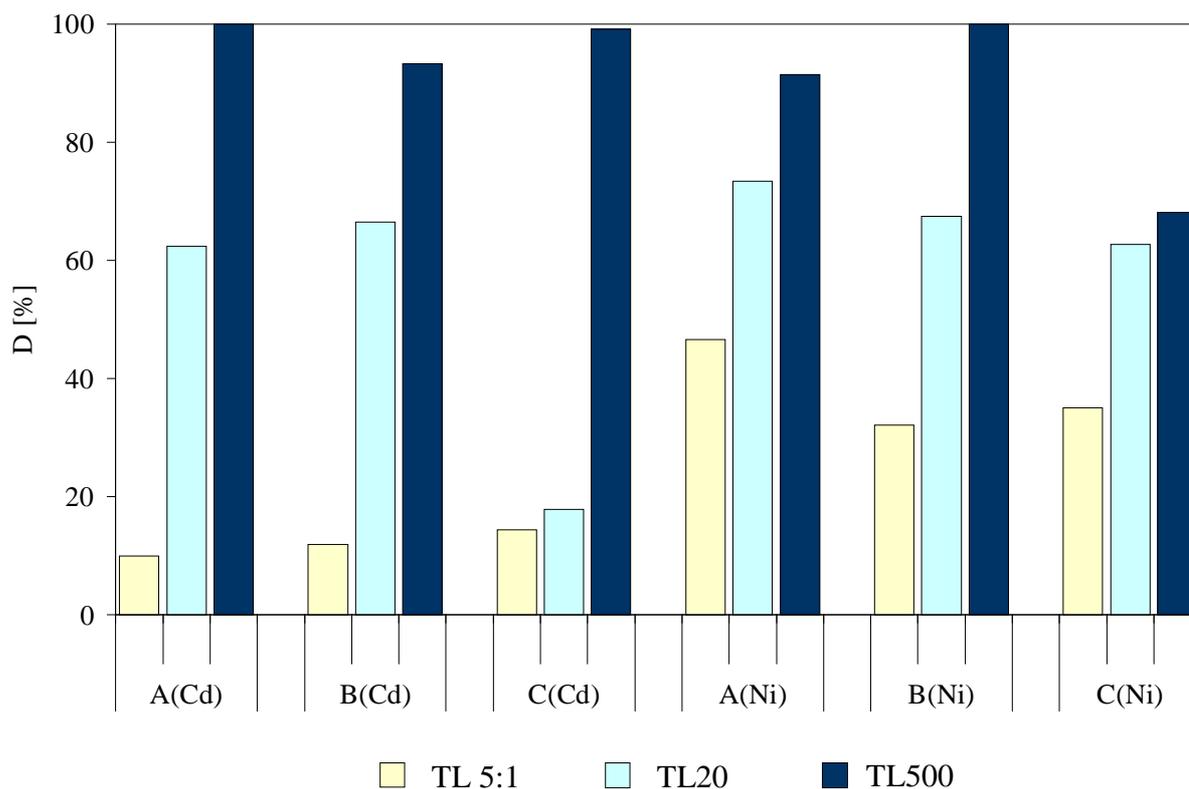


Abbildung 33: Maximale Desorptionen bei der Schwermetallextraktion aus den Modellböden mit TL 5:1, TL20 und TL500.

Für die systematische Herstellung der behandelten Bodenmatrices zur Analyse der Schwermetallbindungsformen wurden die Bodenwäschen TL500 der Böden A(Cd), C(Cd) und B(Ni) nach einer Stunde abgebrochen, da eine Extraktion über einen Zeitraum von 24 Stunden diese Bodensubstanzen quantitativ dekontaminiert. Alle weiteren Böden wurden 24 Stunden extrahiert. Die ermittelten Schwermetallanteile wurden prozentual auf den ursprünglichen Schwermetallgehalt bezogen ermittelt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 34** den bereits untersuchten Bindungsformen der Schwermetalle vor den Bodenbehandlungen und nach ein- sowie zweifacher Extraktion mit TL 5:1 gegenübergestellt.

Während der Bodenwäschen stellt sich ein dynamisches System von De- und Adsorptions- sowie Komplexierungs- und Dekomplexierungsgleichgewichten ein. Der Zusatz des starken Elektrolyten verändert die Desorptionsprozesse, die anhand der gelösten Bodenbindungen evident sind, nicht wesentlich. Dementsprechend resultiert ein den elektrolytfreien Extraktionen sehr ähnliches Desorptionsverhalten.

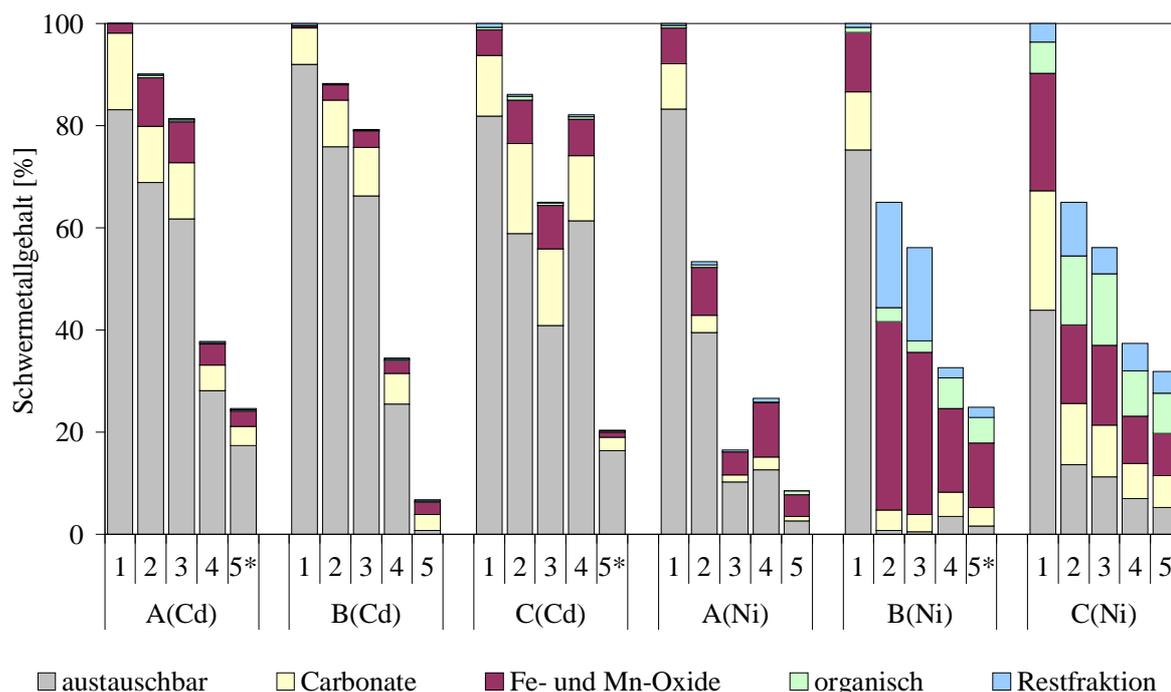


Abbildung 34: Schwermetallbindungsformen der Standardböden;

1: ursprüngliche Schwermetallbindungsformen;

2: nach einfacher Extraktion TL 5:1;

3: nach zweifacher Extraktion 2 TL 5:1;

4: nach Extraktion TL20;

5: nach Extraktion TL500;

*) einstündige Bodenextraktion.

Die austauschbar fixierten Schwermetalle werden bei einem Calciumchloridzusatz von 20 mmol/L nicht vollständig desorbiert. Demgegenüber findet vorwiegend eine Verringerung der carbonatisch gebundenen und eine gleichzeitige Zunahme der oxidisch fixierten Cadmiumanteile statt. Nickel dagegen wird aus carbonatischen und oxidischen Bodenbindungen gelöst und vermehrt organisch und mineralisch gebunden. Mit einer Elektrolytkonzentration von 500 mmol/L werden die Modellböden mit Ausnahme von C(Ni) nahezu quantitativ dekontaminiert. Die Bodenbindungen nach einstündiger Bodenextraktion verdeutlichen, dass zunächst die Bindungsformen teilweise verlagert und bereits freigesetzte Schwermetalle an stärkeren Bodenbindungsstellen immobilisiert werden. Selbst diese stärkeren Schwermetallbindungen werden im weiteren Verlauf der Extraktion durch das System TL500 wieder gelöst.

10.4 Übertragung des Extraktionsverfahrens auf die Altlast

Boden D stammt von einer mit Blei, Kupfer und Nickel kontaminierten Altlast. Dieser Boden zeichnet sich mit 63 % Schluff und 14 % Ton durch einen hohen Feinkornanteil aus, der auf eine große spezifische Oberfläche und einen hohen Anteil an schwermetallbindenden Bestandteilen aus der Klasse der Tonminerale und pedogenen Oxide hinweist. Mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von 2,8 % ist die Bodenmatrix stark humos und reagiert mit einem pH-Wert von 6,9 schwach sauer. Aufgrund dieser problematischen Bodeneigenschaften lehnten mehrere Bodensanierungsfirmen dessen Sanierung ab. Das in **Kap. 10.3** anhand der Modellböden entwickelte Extraktionskonzept wurde nun auf den mischkontaminierten Boden der Altlast übertragen.

10.4.1 Vorversuche

Extraktion mit Wasser

Die wassereludierbaren Schwermetallanteile in Boden D sind aufgrund von über Jahrzehnte anhaltenden Festlegungsprozessen mit weniger als 1 % sehr gering und steigen mit zunehmendem Anteil an unspezifisch gebundenen Schwermetallanteilen in der Reihe $Pb < Cu < Ni$ (**Abb. 35**). Die durch einen Eintrag in Form von Bleiglasstäuben hervorgerufene Bleikontamination weist mit 0,1 % die niedrigsten Desorptionswerte auf.

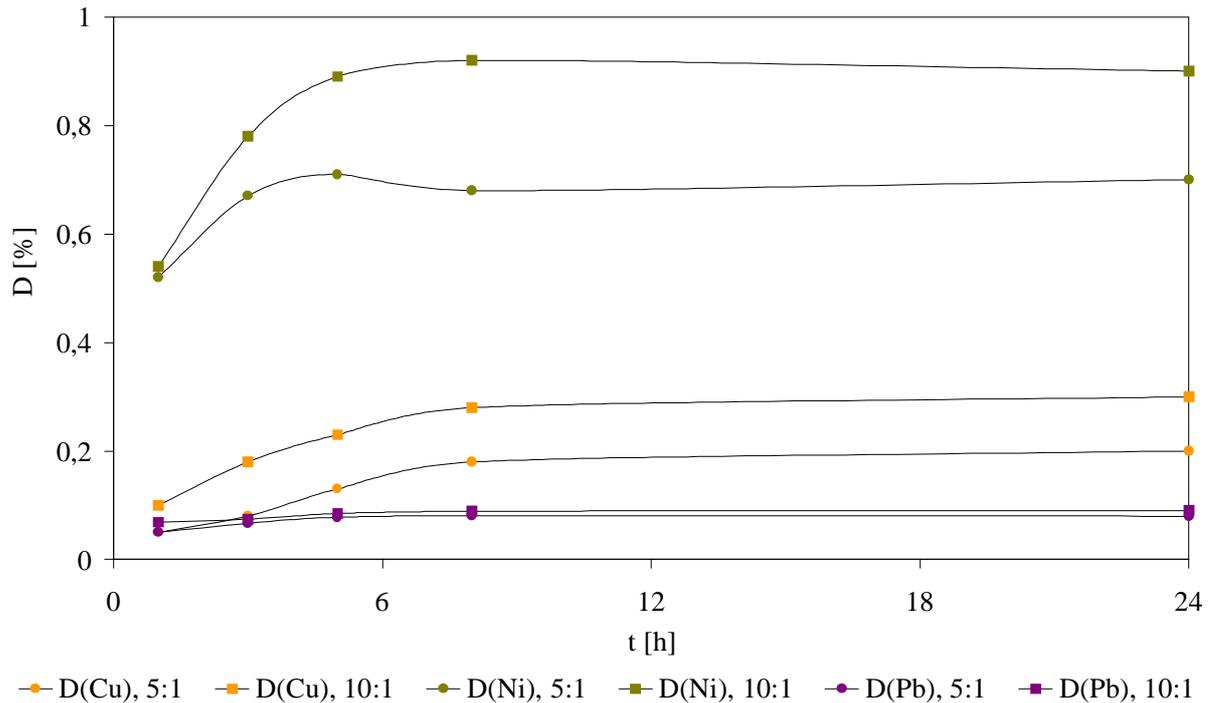


Abbildung 35: Extraktion von Boden D mit destilliertem Wasser (H_2O 5:1 und H_2O 10:1).

Extraktion mit wässrigen Triton X-100-Lösungen

Ein Zusatz von 2 % (w/v) Triton X-100 zeigt im Gegensatz zu entsprechenden Untersuchungen an den Modellböden eine erhebliche Zunahme der Schwermetallmobilisierung (**Abb. 36**). Etwa die doppelte Menge an Nickel, die zehnfache Menge Blei und die zwanzigfache Menge an Kupfer werden desorbiert. Neben einer tensidischen Solubilisierung schwermetallbindender Bodenbestandteile ist eine Schwermetallkomplexierung durch die hydrophobe Molekülregion des Amphiphils möglich (**Kap 10.3.1**). Die Relation zwischen dem fest/flüssig-Verhältnis und der Desorption ist dagegen nur wenig ausgeprägt.

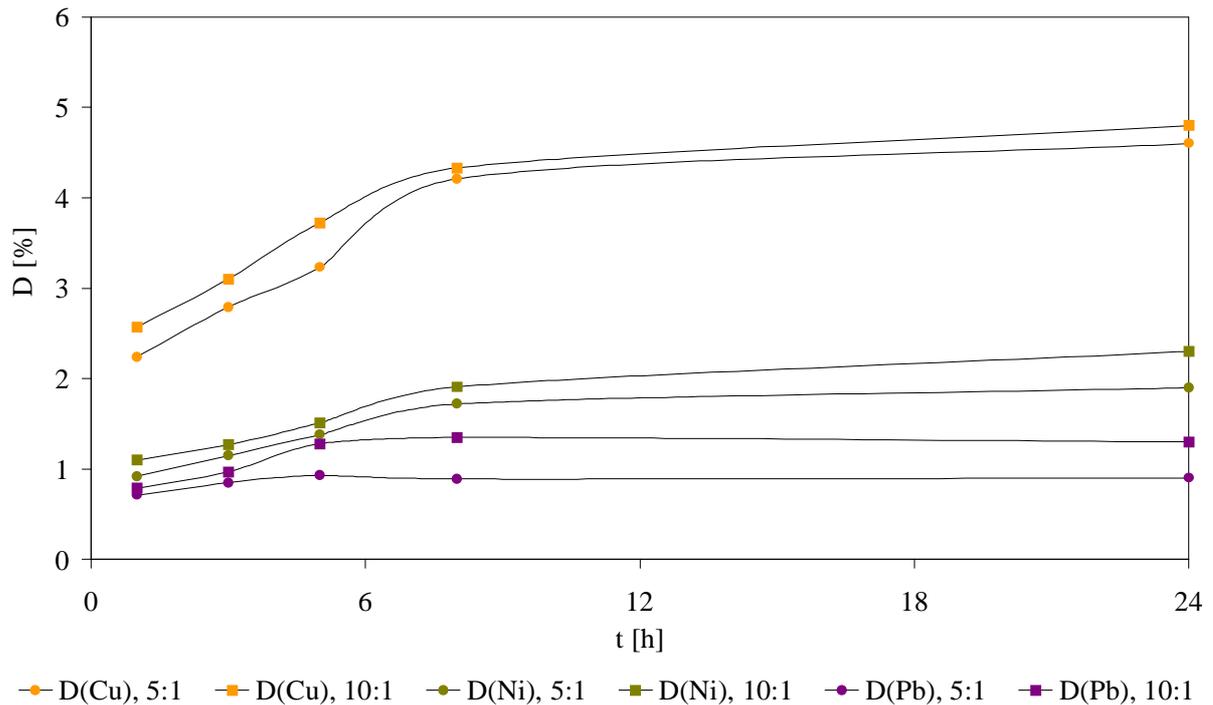


Abbildung 36: Extraktion von Boden D mit wässrigen 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösungen (T 5:1 und T 10:1).

10.4.2 Extraktion mit wässrigen Triton X-100/BDET-Lösungen

Extraktionsversuche mit wässrigen Lösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET an den Modellböden zeigen, dass durch Erhöhung des Ligand/Metall-Verhältnisses von 5:1 auf 10:1 lediglich eine geringe Zunahme der desorbierten Metallanteile erzielt wird. Dagegen weisen Zweifachextraktionen mit TL 5:1 erheblich höhere Gesamtdesorptionen auf, wobei dieselben Gesamtvolumina schwermetallbelasteter Extraktionslösung anfallen. Aus diesem Grund wurden sämtliche Extraktionsuntersuchungen an der Bodensubstanz D auf ein Ligand/Metall-Verhältnis von 5:1 eingeschränkt.

Boden D wurde mit wässrigen Lösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET einfach sowie zweifach über einen Zeitraum von 24 Stunden extrahiert. Die Desorptionskurven sind in **Abb. 37** und **38** dargestellt.

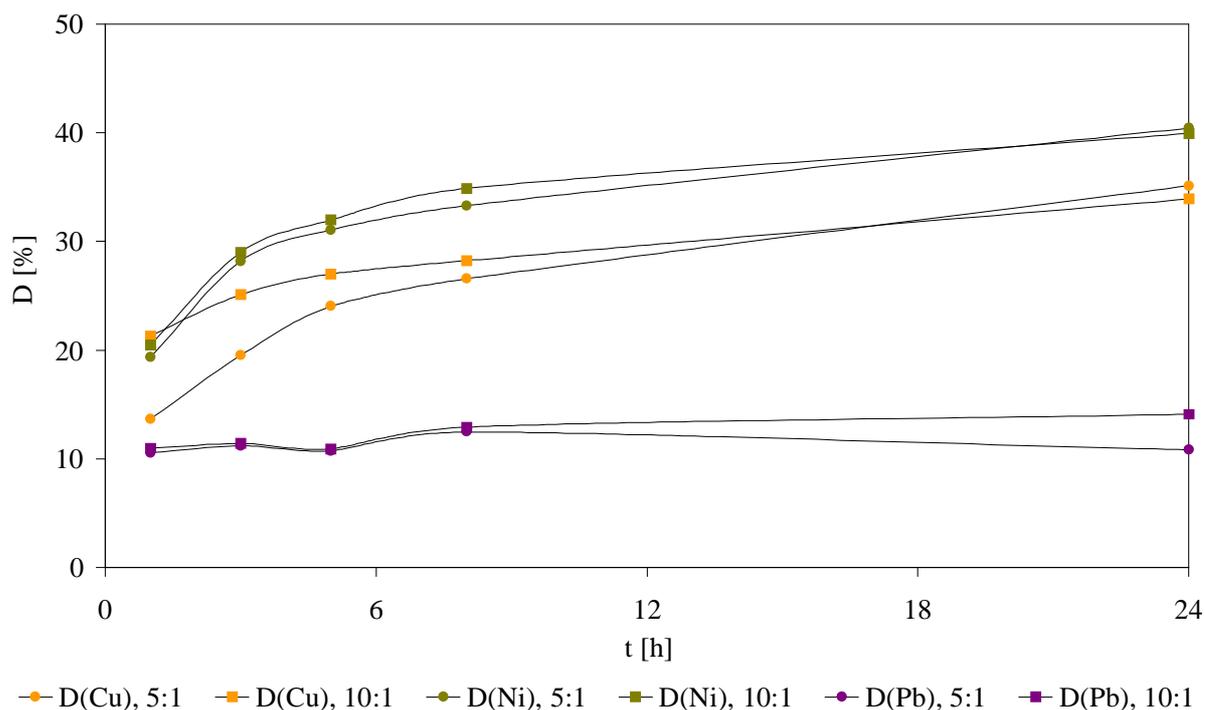


Abbildung 37: Extraktion von Kupfer, Nickel und Blei aus Boden D (TL 5:1).

Während sich im Fall des Bleis in einfacher Extraktion bereits nach einer Stunde ein Desorptionsgleichgewicht einstellt, wie es typischerweise auch bei den Extraktionen der Modellböden beobachtet wird, werden Kupfer und Nickel wesentlich langsamer aus den bodenspezifischen Bindungen freigesetzt. Die entsprechenden Desorptionskurven verlaufen parabolisch; eine Einstellung eines Gleichgewichts ist nicht zu erkennen (**Abb. 37**). Während durch das System Triton X-100/BDET weitestgehend unspezifisch gebundene Metalle der Modellböden remobilisiert werden, sind bei Boden D die maximalen Desorptionsraten weitaus höher als die austauschbar adsorbierten Metallanteile. Die geringen Bleidesorptionen beruhen auf dessen hoher Fixierung in äußerst immobilen Bindungsformen (98 %) und liegen bei 12 %. Kupfer und Nickel hingegen weisen mit 35 und 40 % unerwartet hohe Desorptionen auf.

Die parabolischen Desorptionskurven von Kupfer und Nickel weisen auf langsam verlaufende Mobilisierungsprozesse hin, die eine Gleichgewichtseinstellung innerhalb von 24 Stunden unterbinden. Somit sollten bei einer erneuten Extraktion mit frischer Extraktionslösung entsprechend hohe Desorptionsraten möglich sein. In einem zweiten Extraktionsschritt werden aber nur geringe Schwermetallanteile von 11 % Kupfer, 7 % Nickel und 6 % Blei desorbiert (**Abb. 38**).

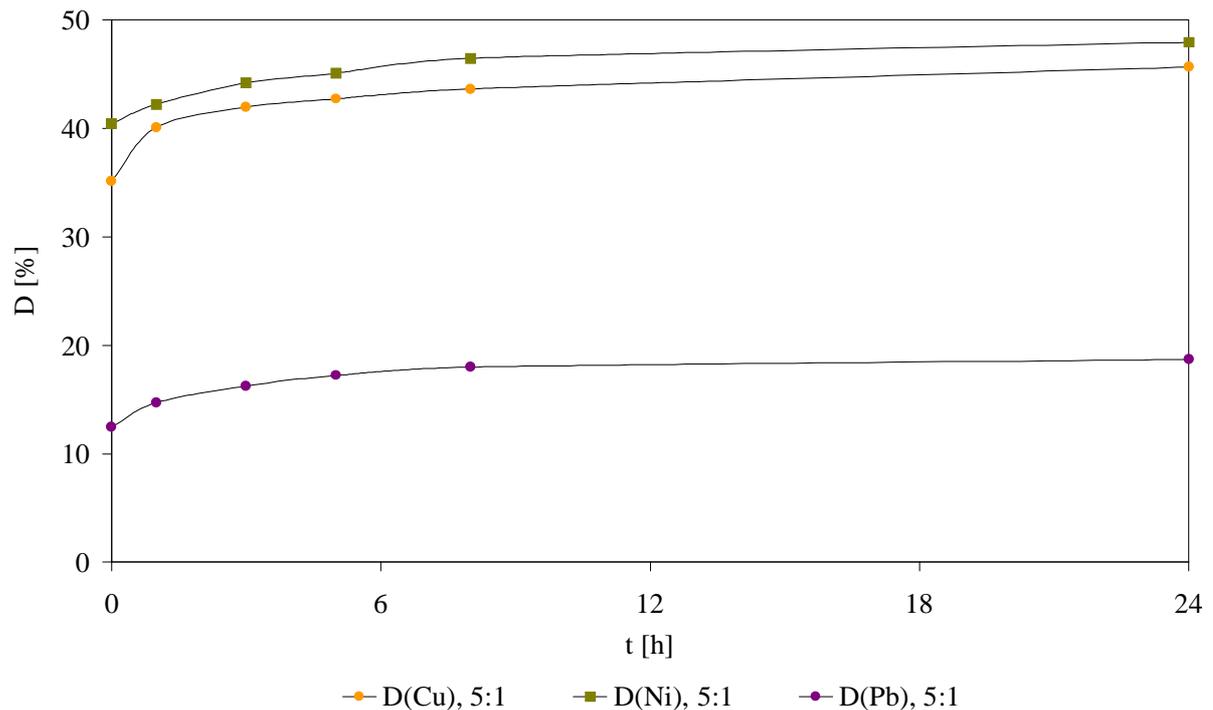


Abbildung 38: Zweifache Extraktion der Schwermetalle aus Boden D (2 TL 5:1).

Die prozentualen Anteile der Bindungsformen der in den Böden nach ein- sowie zweifacher Extraktion verbliebenen Schwermetalle sind den ursprünglichen Bindungsformen in **Abb. 39** gegenübergestellt.

Die austauschbar, carbonatisch und oxidisch gebundenen Kupferanteile, die im kontaminierten Boden lediglich 11 % der Kupferkontamination umfassen, werden quantitativ desorbiert. Organisch koordiniertes Kupfer (etwa ein Viertel des Gesamt-Kupfergehalts) wird zu mehr als 70 % mobilisiert, obwohl durch Eisen- und Manganoxide sowie organische Substanz gebundenes Kupfer im allgemeinen in sehr fest gebundener Form und daher schwer desorbierbar vorliegt.^[277] Die Residualfraktion wird um etwa 20 % vermindert, so dass nach einfacher Extraktion TL 5:1 der Restgehalt an Kupfer im Boden von 74 mg Cu/kg TM zu 15 % durch Huminstoffe komplexiert und zu 85 % äußerst fest an primäre und sekundäre Minerale fixiert vorliegt, der im natürlichen Bodengefüge unter Umwelteinflüssen im Allgemeinen nicht freigesetzt wird.

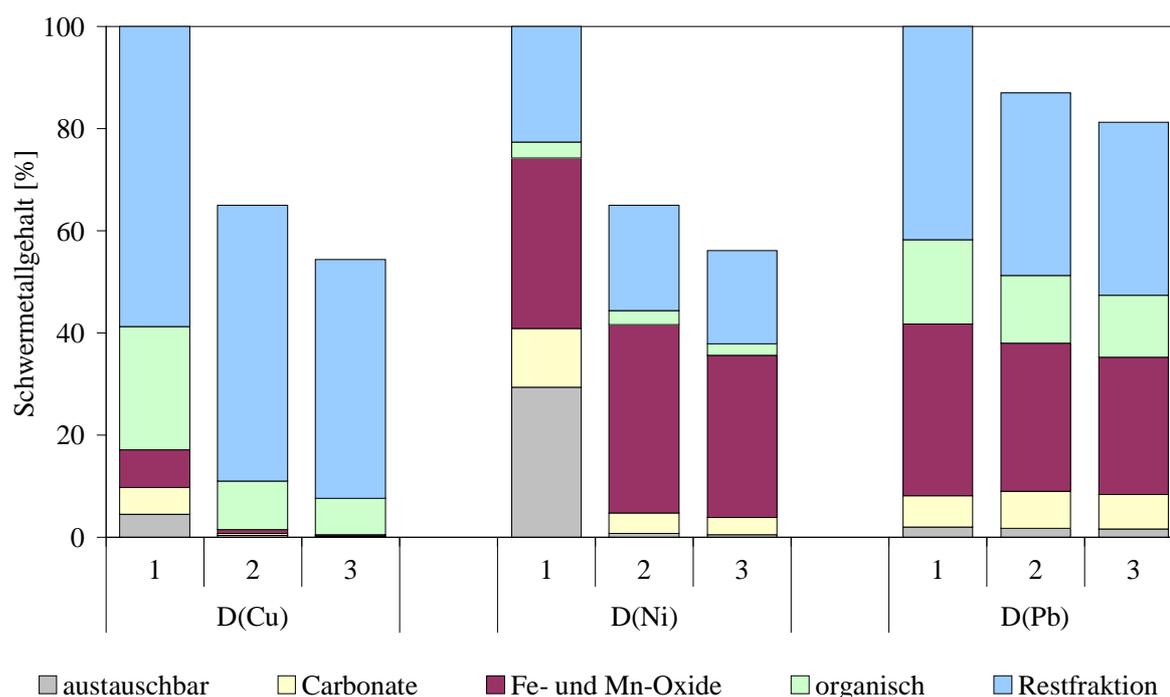


Abbildung 39: Bindungsformen der Schwermetalle in Boden D;
 1: ursprüngliche Bindungsformen;
 2: nach einfacher Extraktion TL 5:1;
 3: nach zweifacher Extraktion 2 TL 5:1.

Die Nickelkontamination in Form unspezifischer Bindungen wird vollständig mobilisiert und aus carbonatisch fixierten Anteilen signifikant reduziert. Alle weiteren Fraktionen werden kaum vermindert, da in Böden eingetragenes Nickel vor allem in pedogene Oxide und in silicatische Tonminerale eingelagert und damit in immobile Bindungsformen überführt wird (**Kap. 9.6**). Von ursprünglich 1151 mg Ni/kg TM werden durch eine Einfachextraktion mehr als 564 mg Ni/kg TM entfernt, die zu 62 % an pedogene Oxide und zu 35 % an primäre und sekundäre Minerale fixiert waren. Eine synchrone Zunahme spezifischer Bindungsanteile durch Readsorptionsprozesse sind weder hinsichtlich der Kupfer- noch der Nickelimmobilisierung zu erkennen.

Die Bleidesorptionen bei ein- sowie zweifacher Extraktion sind mit 12 und 17 % relativ gering. Ein Vergleich der prozentualen Abnahme A der einzelnen Bindungsformen (**Gl. 16**) zeigt eine sehr gleichmäßige Abnahme aller Bindungsformen um jeweils 0,8 %. Lediglich carbonatische Bindungen werden durch das System Triton X-100/BDET nicht gelöst.

Der Bleigehalt von Boden D beträgt nach zweifacher Bodenwäsche 273 mg Pb/kg TM, dessen prozentuale Verteilung auf die fünf untersuchten Bindungsformen näherungsweise der Klassifikation vor den Bodenwäschen entspricht. Während der Wäschen der Bodensubstanz der Altlast sind keine Readsorptionen bereits mobilisierter Schwermetalle zu erkennen. Die Modellböden standen lediglich über einen Zeitraum von fünf Tagen mit den Kontaminationslösungen in Kontakt. In Boden D, der aufgrund von Umwelteinflüssen wie Sickerwasser, saurer Regen oder Temperaturerhöhungen, denen das Bodengefüge der Altlast über Jahrzehnte ausgesetzt war, sind die Festlegungsprozesse, die in den Modellböden nur initiiert wurden, bereits abgeschlossen. Eine Adsorption von Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthiourea-to)-metall(II) an Partikeloberflächen kann ausgeschlossen werden.

Gleichung 16: Berechnung der prozentualen Abnahme *A* der Schwermetallbindungsformen.

$$A_n = \frac{B_n'}{B_n} \cdot 100 \%$$

A_n : prozentuale Abnahme der *n*-ten Bindungsfraction

B_n : prozentualer Anteil der *n*-ten Bindungsfraction im kontaminierten Boden

B_n' : prozentualer Anteil der *n*-ten Bindungsfraction im behandelten Boden

10.4.3 Extraktion mit wässrigen Triton X-100/BDET-Lösungen unter Elektrolytzugabe

Die Bodenextraktion mit wässrigen Lösungen von 2 mmol/L BDET und 2 % (w/v) Triton X-100 unter Zusatz von 20 bzw. 500 mmol/L Calciumchlorid entfernen die Cadmium- und Nickelkontamination aus fünf von sechs Modellböden zu 93 bis 100 % und bildeten den Abschluss des in **Kap. 10.3** entwickelten Extraktionsverfahrens. Die Ergebnisse analoger Extraktionen an der Bodensubstanz D sind in **Abb. 40** und **41** wiedergegeben.

Die Desorptionskurven ähneln den Verläufen entsprechender Bodenextraktionen mit elektrolytfreien Lösungen TL 5:1. Blei wird rasch aus den bodenspezifischen Bindungen gelöst. Ein Desorptionsgleichgewicht stellt sich bereits nach einer Stunde ein. Im Fall des Kupfers und Nickels ist eine langsame Freisetzung aus bodenspezifischen Bindungen anhand der parabolische Kurvenverläufe evident.

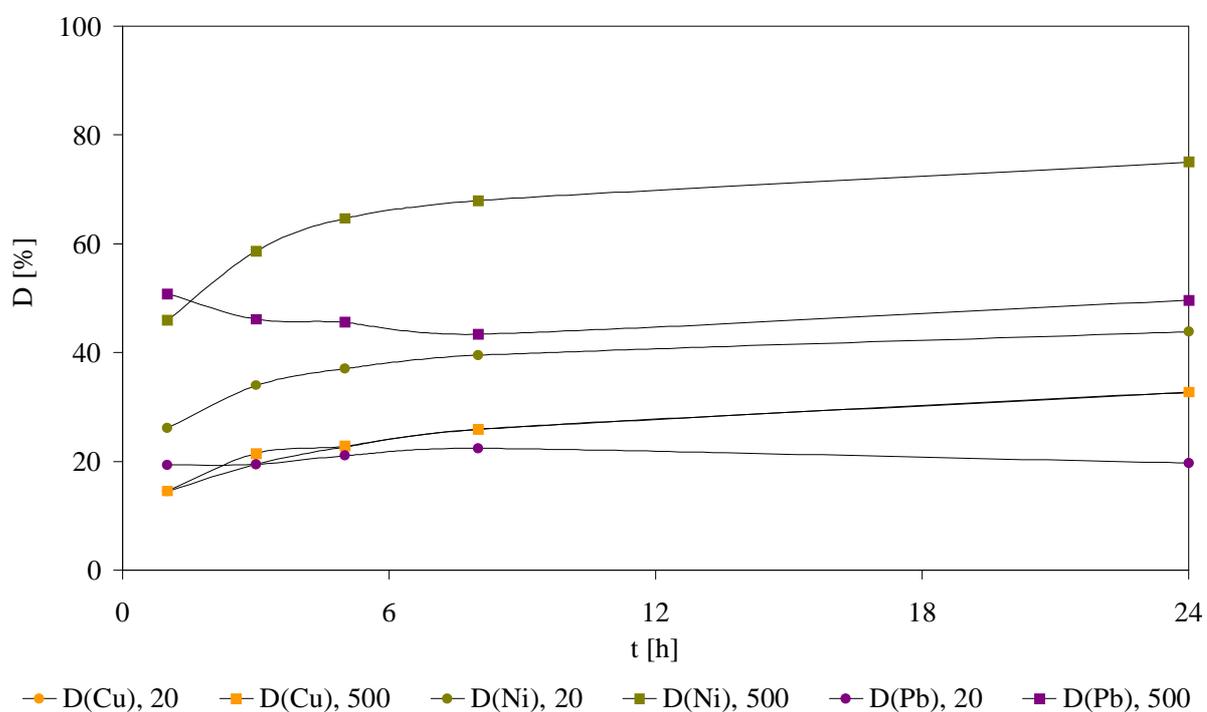


Abbildung 40: Extraktion der Schwermetalle aus Boden D mit calciumchloridhaltigen Extraktionslösungen TL20 und TL500.

Die Kupferdesorption wird durch Elektrolytzugabe nicht erhöht. Obwohl die Bodensubstanz nach elektrolytfreien Extraktionen keine unspezifisch gebundenen Schwermetallanteile aufweist, nehmen die Nickel- und Bleidesorptionen erheblich zu. Während eine Calciumchloridzugabe von 20 mmol/L eine nur geringe Zunahme der mobilisierten Nickel- und Bleianteile hervorruft, werden bei Calciumchloridkonzentrationen von 500 mmol/L die Nickeldesorptionen von 40 auf 75 % und die freigesetzten Bleianteile von 13 auf 51 % erhöht.

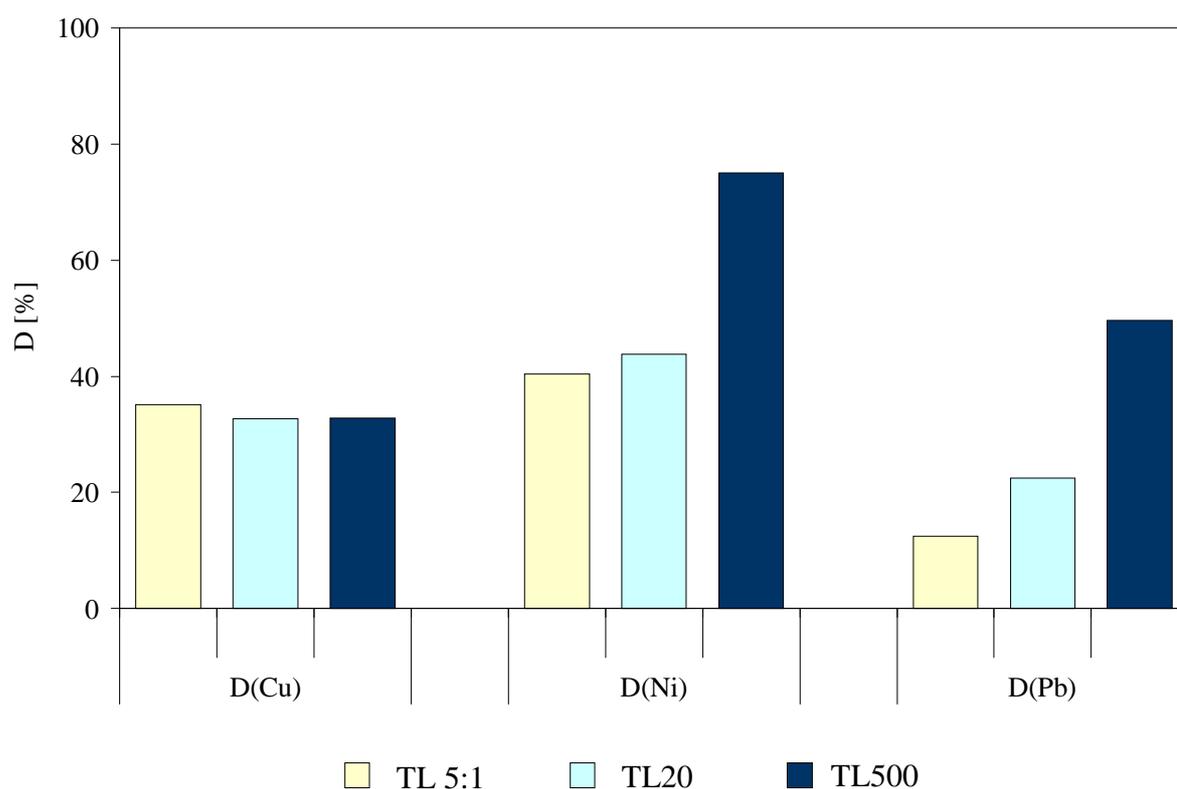


Abbildung 41: Extraktion der Schwermetalle aus Boden D mit wässrigen BDET/Triton X-100-Lösungen unter Zusatz von 20 und 500 mmol/L Calciumchlorid.

Die Analyse der Bodenbindungsformen der mit TL20 und TL500 extrahierten Böden zeigt, dass in elektrolythaltigen und -freien Bodenwäschen etwa gleiche Kupfermengen desorbiert werden. Allerdings unterscheiden sich die Bodenbindungen der nach den Extraktionen im Boden verbleibenden Kupferanteile. Während die austauschbar, oxidisch und carbonatisch gebundenen Kupferkontaminationen jeweils quantitativ mobilisiert werden, werden durch die Elektrolytzugabe vermehrt äußerst fest gebundene Kupferanteile desorbiert, so dass größere Kupferanteile als Huminstoffkomplexe im Boden verbleiben.

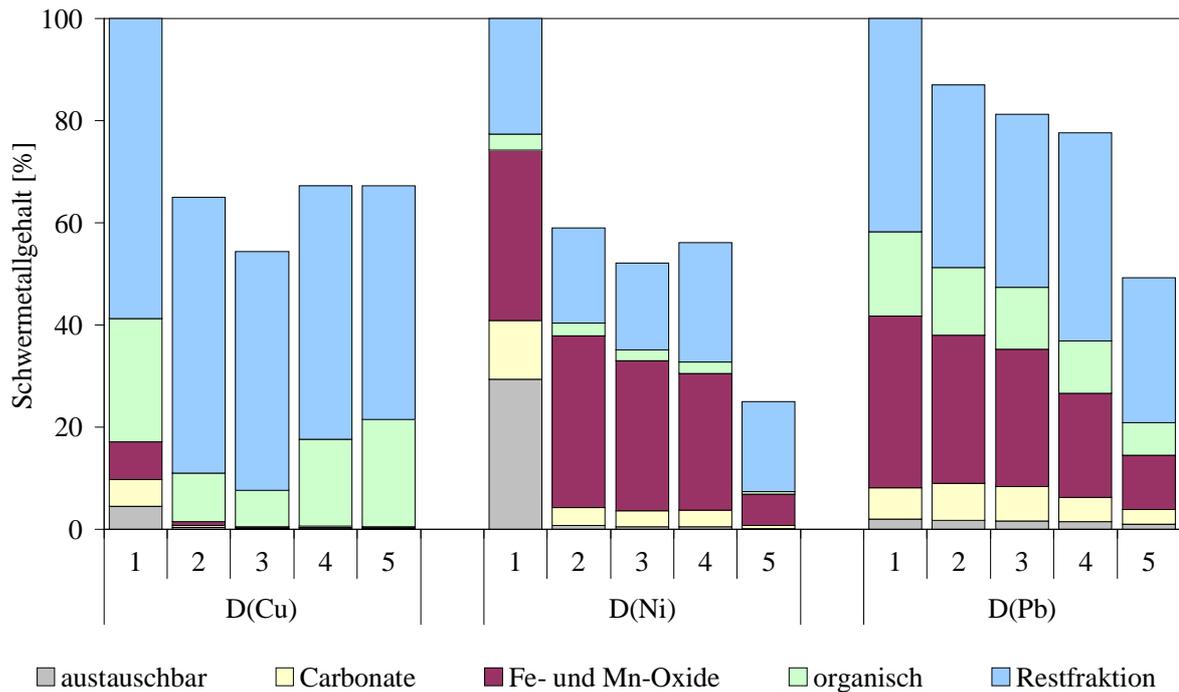


Abbildung 42: Schwermetallbindungsformen in Boden D;
 1: ursprüngliche Schwermetallbindungsformen;
 2: nach einfacher Extraktion TL 5:1;
 3: nach zweifacher Extraktion 2 TL 5:1;
 4: nach Extraktion TL20;
 5: nach Extraktion TL500.

Elektrolytfreie Extraktionen TL 5:1 sowie 2 TL 5:1 reduzieren vornehmlich unspezifisch und carbonatisch gebundene Nickelanteile. Ein Zusatz von 20 mmol/L Calciumchlorid erhöht die Nickeldesorption von 40 auf 44 %. Diese Zunahme ist auf die Mobilisierung oxidisch gebundener Nickelanteile zurückzuführen, unter simultaner Zunahme der an primäre und sekundäre Minerale fixierten Anteile. Insgesamt verbleiben 646 mg Ni/kg TM im Boden. Ein Zusatz von 500 mmol/L Calciumchlorid erhöht die desorbierten Nickelanteile auf 75 %, so dass nur 288 mg Ni/kg TM im Boden verbleiben, die zu 25 % oxidisch gebunden und zu 71 % an primäre sowie sekundäre Minerale fixiert sind. Austauschbar, carbonatisch sowie oxidisch immobilisierte Anteile werden hingegen quantitativ aus der Bodenmatrix entfernt. Die Restgehalte an Blei betragen nach den Extraktionen TL20 und TL500 284 mg Pb/kg TM bzw. 188 mg Pb/kg TM. Da jedoch keine Bindungsfraktion quantitativ entfernt wird, sondern alle Bindungsformen gleichmäßig reduziert werden, sind die Restkontaminationen zu etwa einem Viertel oxidisch, zu mehr als 10 % an organische Bodenbestandteile sowie zu mehr als die Hälfte mineralisch fixiert. Außerdem verbleiben geringe Bleimengen im Boden, die austauschbar sowie an Carbonate gebunden vorliegen.

10.4.4 Mehrfache Extraktion unter Zusatz eines Elektrolyten

Einfache Bodenextraktionen mit wässrigen Lösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET unter Zusatz von 500 mmol/L Calciumchlorid dekontaminieren die Bodensubstanz der Altlast nur unzureichend. Daher wurde Boden D zur weiteren Optimierung des Sanierungsverfahrens vierstufig mit wässrigen Lösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET unter Zusatz von 500 mmol/L Calciumchlorid behandelt (4 TL500). Die Einzelextraktionen wurden jeweils auf eine Stunde beschränkt, um den Zeitaufwand des Prozesses zu minimieren.

Nach jeder Sequenz wurde die Bodensubstanz isoliert, mit 100 mL destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Die isolierten Extraktionslösungen wurden über einen Celluloseacetat-Membranfilter (0,45 μm) von Schwebstoffen befreit und deren Kupfer, Nickel und Bleikonzentrationen bestimmt. Die jeweiligen Desorptionen werden auf den ursprünglichen Bodengehalt bezogen und sind in **Abb. 43** wiedergegeben.

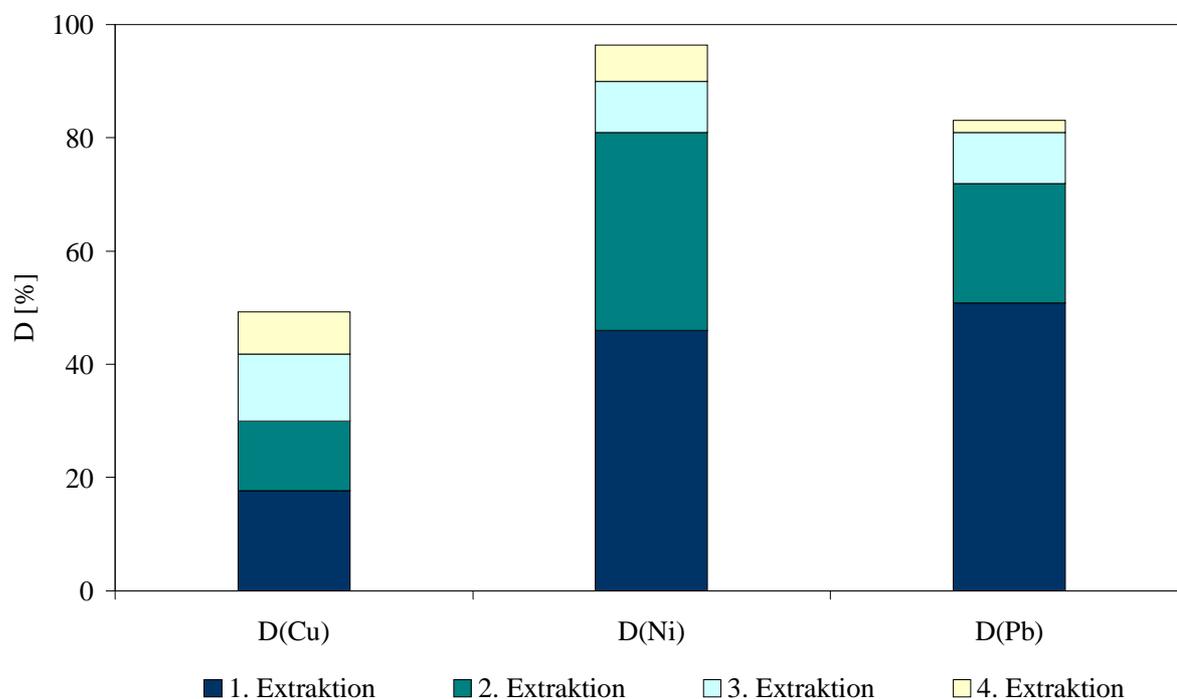


Abbildung 43: Vierfache Extraktion von Boden D (4 TL500); Extraktionsdauer jeweils eine Stunde.

Die Mehrfachextraktion ist sehr effektiv für die Entfernung der Schwermetalle aus dem Boden der Altlast. Insgesamt werden durch diese sukzessiven Bodenbehandlungen 50 % des Kupfers, 96 % des Nickels sowie 83 % des Bleis entfernt. Die ersten Extraktionsschritte sind für die Schwermetalle Nickel und Blei besonders wirksam, so dass nach zwei Stufen bereits 81 % Nickel und 71 % Blei mobilisiert sind. Danach liegen vorwiegend sehr stabil fixierte Schwermetalle im Boden vor, so dass die weiteren Stufen weniger effektiv sind. Für Kupfer hingegen nimmt die Effizienz der Serie nur langsam ab, da einzelne Extraktionen weit geringere Schwermetallanteile desorbieren.

Die Kupferkontamination von Boden D wird durch die vierfache Extraktion auf einen Restgehalt von 26 mg Cu/kg TM reduziert, die zu 14 % aus Huminstoffkomplexen besteht und zu 84 % an primäre und sekundäre Minerale fixiert ist (Abb. 44). Im Allgemeinen überwiegen im schwach sauren pH-Bereich die organischen Kupferbindungen, die aufgrund der hohen Stabilität dieser Koordinationsverbindungen schwer desorbierbar sind.^[5] Während der Bodenwäschen sinken die pH-Werte der Extraktionslösung aufgrund der Deprotonierung des BDET (Kap. 11.2.2), so dass die durch Huminstoffe immobilisierten Kupferanteile nicht quantitativ dekomplexiert werden.

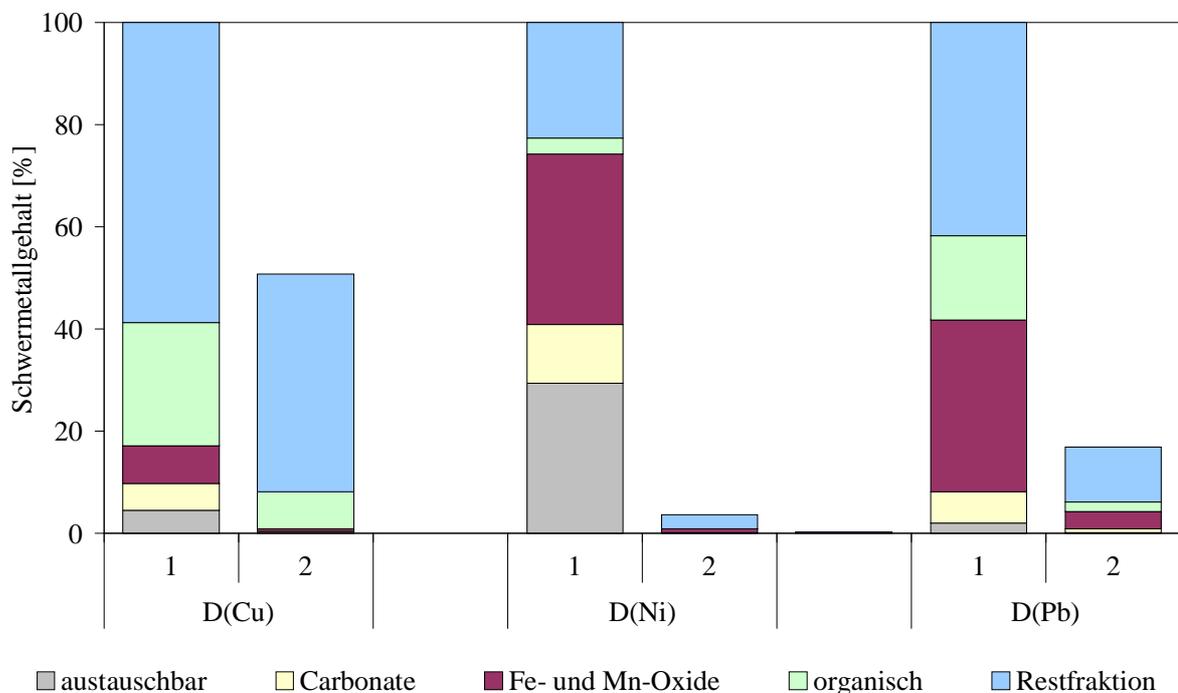


Abbildung 44: Schwermetallbindungsformen in Boden D;
1: ursprüngliche Schwermetallbindungsformen;
2: nach vierfacher Extraktion 4 TL500.

Nickel wird in Böden neben unspezifischen Bindungen vorwiegend oxidisch immobilisiert. Der Nickelgehalt des Bodens D wird von ursprünglich 1151 mg Ni/kg TM auf lediglich 41 mg Ni/kg TM vermindert, die zu 22 % (9 mg/kg) oxidisch sorbiert wird und zu 76 % (31 mg/kg) lediglich in Königswasser löslich ist.

Blei ist das immobilste der Schwermetalle. Das in Boden D eingetragene Blei stammt zudem aus Abfällen einer Bleiglasschleiferei, deren Stäube schwerlöslich sind. Dennoch ist eine Dezimierung des Bleigehalts von 366 mg Pb/kg TM auf weniger als 62 mg Pb/kg TM durch eine vierfache Extraktion 4 TL500 möglich. Der Restgehalt verteilt sich zu 5 % auf carbonatische, zu 20 % auf oxidische, zu 11 % auf huminstoffgebundene und zu 64 % auf residuale Anteile.

Das entwickelte Extraktionsverfahren ermöglicht eine sehr effektive Sanierung des mischkontaminierten Altlastbodens. Die im Boden verbleibenden Metalle sind überwiegend an primäre und sekundäre Minerale fixiert, deren Freisetzung durch Umwelteinflüsse wie saurer Regen, biologische Tätigkeit des Edaphons oder Pflanzenaktivität ausgeschlossen werden kann.

10.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bodenextraktion

Zur extraktiven Entfernung von Schwermetallen aus kontaminierten Böden wurde anhand der künstlich kontaminierten Modellböden A, B und C ein Extraktionsverfahren entwickelt. Insgesamt wurden zehn unterschiedliche Lösungen untersucht (Tab. 21), deren maximal erreichte Desorptionen innerhalb einer Extraktionszeit von 24 Stunden in Abb. 45 und 46 zusammengefasst sind. Die mobilisierten Schwermetallanteile nehmen sukzessiv mit der systematischen Zugabe der einzelnen, funktionalen Additive zum Extraktionsmedium Wasser zu. Ein Zusatz von 2 % (w/v) Triton X-100 erhöht die Schwermetalldesorptionen nur wenig. Die Kombination Triton X-100/BDET mobilisiert weit größere Metallanteile aus den Böden, mit Ausnahme von Boden C(Ni) ist dessen Dekontaminationspotential jedoch unbefriedigend. Eine Zugabe von 0,5 mol/L Calciumchlorid erzielt schließlich die nahezu vollständige bis quantitative Sanierung der restlichen fünf Modellböden.

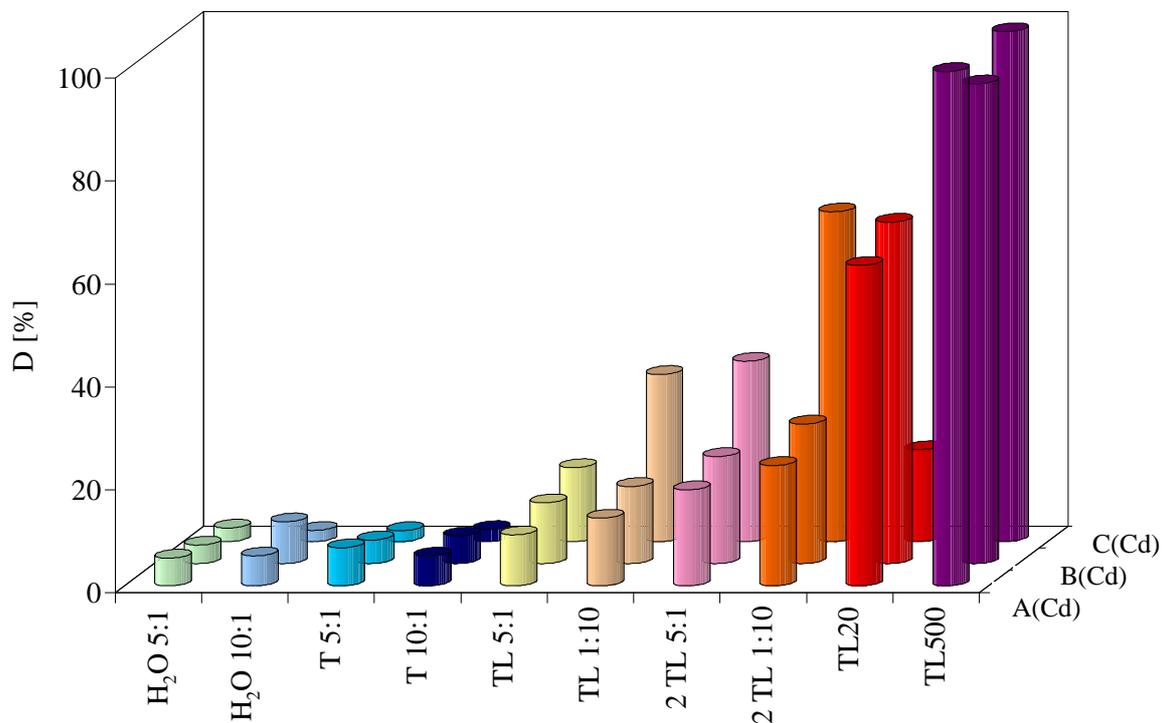


Abbildung 45: Zusammenfassung der Extraktionsversuche zur Cadmiumentfernung aus den Modellböden.

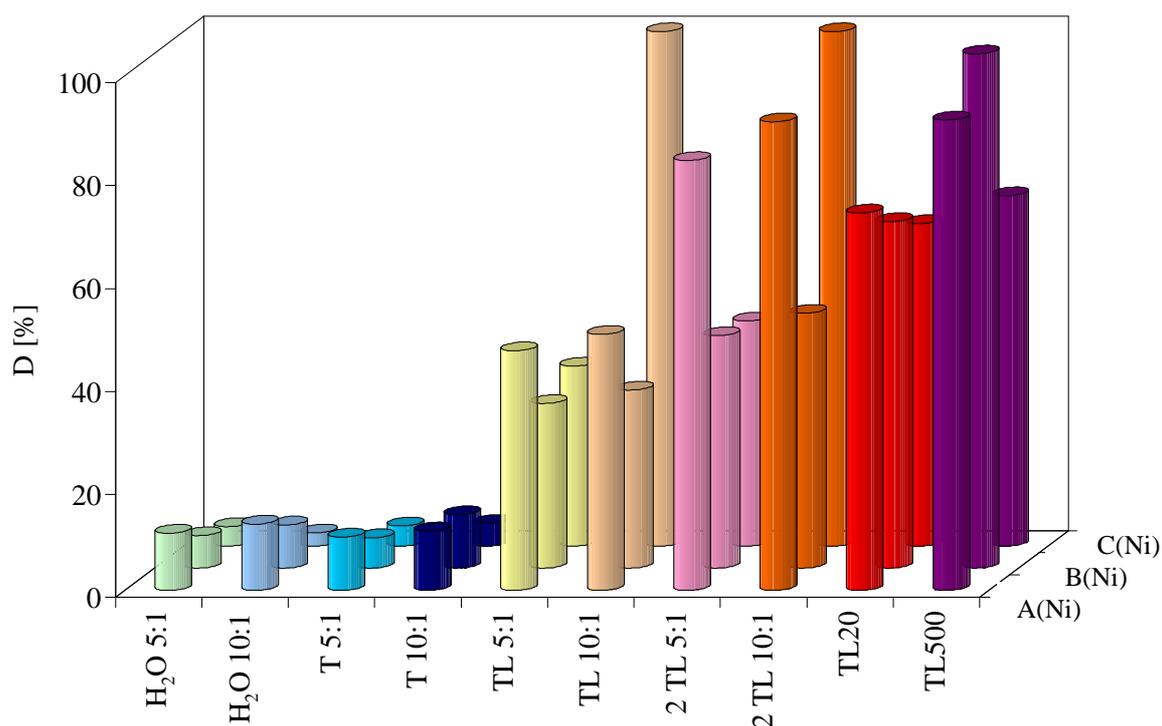


Abbildung 46: Zusammenfassung der Extraktionsversuche zur Nickelentfernung aus den Modellböden.

Die Übertragung des Extraktionskonzepts auf den Boden der Altlast zeigte, dass eine quantitative Schwermetallentfernung nicht möglich ist, da die Mischkontamination aus Kupfer, Nickel und Blei aufgrund von über Jahrzehnte währenden Festlegungsprozessen weit fester an die Bodensubstanz gebunden ist. Durch eine sukzessive Bodenbehandlung mit wässrigen Lösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET unter Zusatz von 500 mmol/L Calciumchlorid wurde schließlich die Nickelbelastung nahezu quantitativ entfernt, der Bleigehalt, der aufgrund des Eintrags in Form von Abfällen einer Bleiglasschleiferei als sehr problematisch gilt, um mehr als 80 % und die Kupferkontamination um drei Viertel reduziert.

Boden D wurde mit den am häufigsten in der Bodenreinigung eingesetzten Lösungen extrahiert. Diese enthalten Mineralsäuren, synthetische oder organische Komplexbildner.^[250] In Abhängigkeit vom eingesetzten Extraktionsmittel und der Bindungsform des Metalls im Boden wirken unterschiedliche Mechanismen wie Desorption, Umkomplexierung oder Auflösen von schwermetallbindenden Bodenbestandteilen. Die effektivsten Waschlösungen der einzelnen Additivgruppen und die damit freigesetzten Schwermetallanteile sind in **Tab. 22** zusammengefasst.

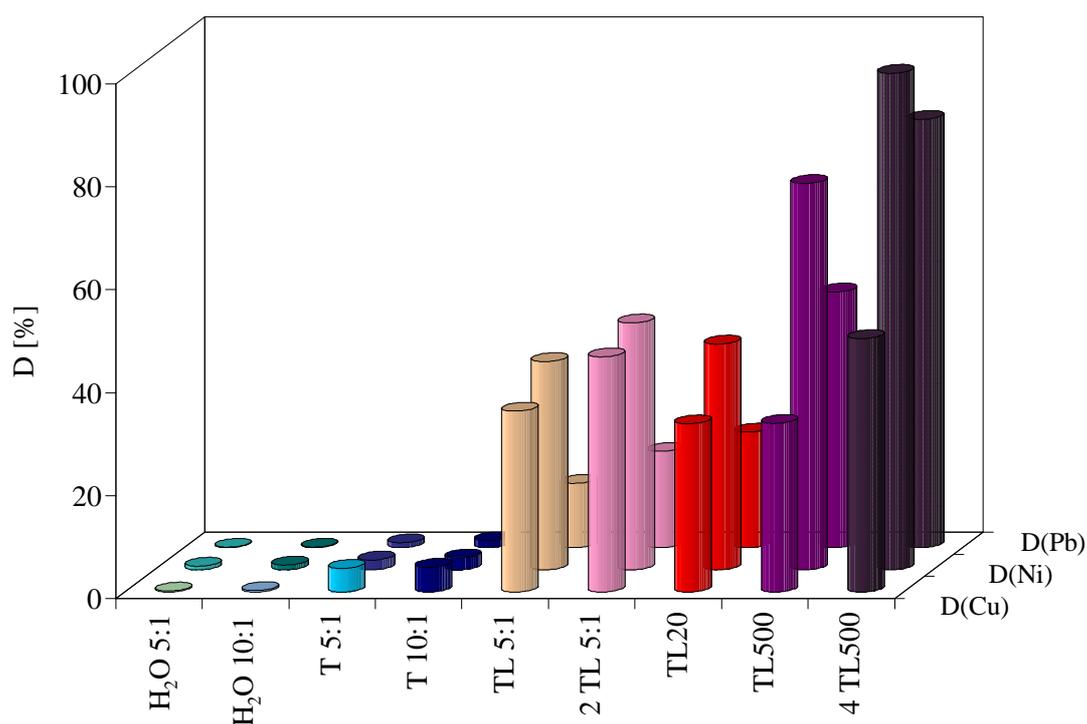


Abbildung 47: Zusammenfassung der Extraktionsversuche zur Entfernung von Kupfer, Nickel und Blei aus Boden D.

Natürliche organische Komplexbildner zeigen eine verhältnismäßig geringe Effizienz. Dem in dieser Arbeit entwickelten Extraktionsverfahren vergleichbare Desorptionen werden nur mit dem synthetischen Komplexbildner EDTA und verdünnten Mineralsäuren erreicht. Der Einsatz von EDTA ist jedoch im Bereich der Bodensanierung aufgrund der geringen Umweltverträglichkeit (Wassergefährdungsklasse 1, schwach wassergefährdend) sowie der akuten Toxizität (LD50 (Ratte, oral): 200 mg/kg) problematisch. Mineralsäuren zerstören zudem einen Großteil der Bodensubstanz (**Kap. 3.6.2**).

Eine Aufarbeitung der anfallenden Schwermetalllösungen ist durch die physikochemischen Eigenschaften der Additive schwierig. Gängige Verfahren wie Solventextraktion, Elektrolyse oder Fällung sind möglich. Erstgenanntes Verfahren ist aus ökologischer Sicht prekär, da große Mengen organischer Lösungsmittel benötigt werden; durch eine elektrochemische oder gravimetrische Aufarbeitung gehen die eingesetzten Chemikalien verloren.

Tabelle 22: Freisetzung der Schwermetalle aus Boden D durch häufig in der Bodenreinigung eingesetzte Extraktionslösungen. ^[250]

Extraktionslösung	Versuchsdauer	Desorption [%]		
		Kupfer	Nickel	Blei
0,1 M Weinsäure	1 h	2,1	5,7	0,1
0,1 M Citronensäure	1 h	18	48	10
0,1 M Glycin	24 h	26	23	< 0,01
0,1 M EDTA	24 h	75	62	39
2 M Salpetersäure	24 h	67	84	87
2 M Salzsäure	24 h	62	74	58
6 M Salzsäure	1 h	75	77	78
TL 5:1	24 h	35	40	12
TL500	24 h	33	80	50
4 TL500	4 h	50	96	83

10.6 Sekundärkontamination der Modellböden

10.6.1 Calcium

Calcium ist ein für Pflanzen, Tiere und Menschen essentielles Spurenelement. Der natürliche Calciumgehalt von Böden liegt meist zwischen 1 und 12 g Ca/kg TM; in kalk- und gipssteinreichen Böden ist er oft beträchtlich höher. Zu den calciumhaltigen Mineralen in Böden gehören neben der Gruppe der Silicate vorwiegend die carbonatischen Minerale Calcit (CaCO_3), Ankerit ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) sowie Gips (CaSO_4). Da diese pedogenen Calciumquellen leicht verwitterbar oder mäßig wasserlöslich sind und Ca(II) von den Austauschern der Böden stark gebunden wird, liegt ein wesentlicher Teil des Gesamtcalciumgehalts in austauschbarer Form vor. In nicht extrem versauerten Oberböden Mitteleuropas beträgt dieser Calciumanteil meist über 80 %.^[5]

Zur Beurteilung der Desorptionswirkung der Bodenwäschen wurden die mit TL 5:1, 2 TL 5:1, TL20, TL500 und 4 TL500 behandelten Böden nach TESSIER ET AL. sequentiell extrahiert (**Kap. 10.3** und **10.4**).^[54] Die Calciumgehalte dieser Lösungen wurden durch Flammen-AAS unter Verwendung des Standardadditionsverfahrens bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 48** zusammengefasst.

Da Calcium durch BDET nicht komplexiert wird, mobilisieren sämtliche Bodenextraktionslösungen lediglich wasserlösliche Calciumanteile der Bodenmatrix, die unspezifisch gebundene, vorwiegend durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen an Partikeloberflächen festgelegt Anteile umfassen. Die Gesamtmengen als additive Werte der Calciumgehalte der fünf Bindungsfractionen betragen selbst bei einer Extraktion mit 0,5 M Calciumchloridlösungen TL500 lediglich das 1- bis 1,8-fache der mit elektrolytfreien Lösungen TL 5:1 behandelten Böden und liegen im Bereich natürlicher Böden. Die Sekundärkontamination der Böden mit Calcium ist demnach als vollkommen unbedenklich einzustufen.

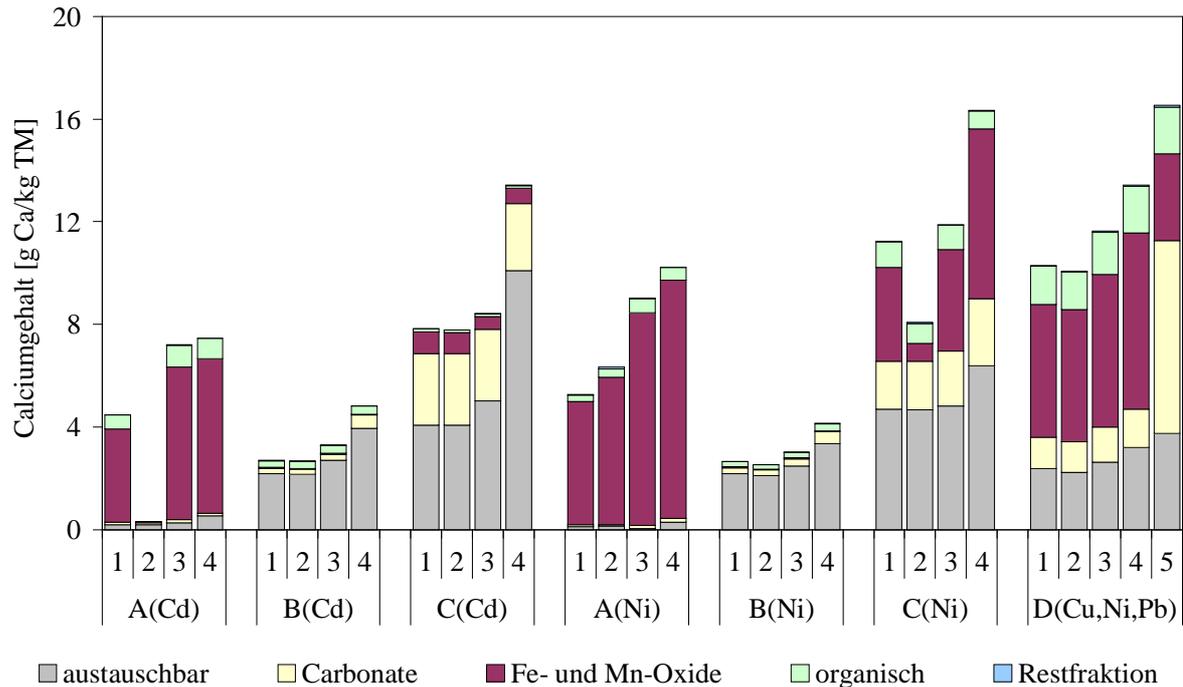


Abbildung 48: Calciumgehalt sowie -bindungsformen der extrahierten Böden;

- 1: nach einfacher Extraktion TL 5:1;
- 2: nach zweifacher Extraktion 2 TL 5:1;
- 3: nach Extraktion TL20;
- 4: nach Extraktion TL500;
- 5: nach vierfacher Extraktion 4 TL500. ^[54]

10.6.2 Triton X-100

Nichtionogene Tenside vom Alkylphenoethoxylat-Typ werden primär sehr gut abgebaut. ^[283] Allerdings sind die dabei entstehenden Zwischenprodukte relativ beständig und fischtoxischer als die oberflächenaktiven Ausgangstenside selbst. ^[284] Daher wurde untersucht, inwieweit Triton X-100 während der Bodendekontaminationen mit den Extraktionslösungen TL500 an die Bodenmatrix adsorbiert und eine Sekundärkontamination der sanierten Böden verursacht.

Die Extraktion von Triton X-100 aus den behandelten Böden erfolgte nach einem gängigen Verfahren zur Extraktion von Tensiden aus festen Matrices wie Klärschlämmen, Sedimenten oder Böden durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol. ^[285] Die anschließende Reinigung der Lösung erfolgte nach KLOSTER ET AL. durch ein säulenchromatographisches Verfahren zur Isolierung nichtionischer, anionischer sowie kationischer Tenside von löslichen Boden-, Klärschlamm- und Sedimentbestandteilen. ^[286,287]

Die so erhaltenen Eluate wurden im Membranpumpenvakuum bei Raumtemperatur eingengt, im Stickstoffstrom getrocknet und die Eluatrückstände jeweils in 2 mL deuteriertem Chloroform aufgenommen. Die quantitative Analyse erfolgte durch die Aufnahme von Kernresonanzspektren. Die Soxhlet-Extraktion von APEOs aus Böden unterschiedlicher Bodenart und Zusammensetzung und anschließende Isolierung erzielt Wiederfindungen von etwa 90 %.^[287] Dennoch konnte in keinem der Eluate Triton X-100 nachgewiesen werden.

11 Aufarbeitung der Bodenextrakte

Die Phasenseparation bei Überschreiten der Cloud Point-Temperatur in wässrigen Lösungen nichtionischer Tenside wird zur Anreicherung hydrophober Verbindungen in der mizellaren Phase eingesetzt. Zu den extrahierbaren Verbindungen zählen unter anderem hydrophobe Metallkomplexe. Dieses Verfahren ist bereits für eine Reihe von Metall/Ligand/Tensid-Kombinationen in reinen Modelllösungen erfolgreich angewendet, für die Aufreinigung schwermetallbelasteter Bodenextrakte jedoch bislang nicht untersucht worden.^[288] Für die Aufarbeitung der Bodenextrakte wurden zwei Cloud Point-Extraktionen kombiniert und deren Versuchsparameter so variiert, dass nach der Anreicherung der Metallkomplexe eine Isolierung der freien Metalle von Tensid und Ligand möglich ist.

11.1 Prinzip des Cloud Point-Prozesses

Die Schwermetallionen liegen als hydrophobe Koordinationsverbindung in wässriger Lösung eines nichtionischen Tensids vor. Dabei stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht dieser Komplexe zwischen den Mizellen und der umgebenden Wasserphase ein. Wird die Lösung über den Cloud Point erwärmt, koagulieren die Mizellen zu größeren Verbänden und es findet ein reversibler Übergang von einer pseudo-homogenen Phase in ein echtes Zweiphasensystem statt. Es entsteht eine an Tensid verarmte Wasserphase und eine tensidreiche Phase. Die in den Mizellen solubilisierten Metallkomplexe werden dabei mit in die Tensidphase überführt.

Für die Isolierung der freien Metalle wird die erhaltene Tensidphase abgetrennt und angesäuert. Durch das Senken des pH-Werts unterhalb des Komplexierungsbereichs werden die Schwermetallionen reversibel freigesetzt (**Kap. 5.2**). Eine erneute Cloud Point-Extraktion dieser sauren Lösung führt nun zu der Anreicherung der hydrophoben, mizellar solubilisierten *N*-Acylthioharnstoffe in der Tensidphase sowie der freien Metallionen in der Wasserphase (**Abb. 49**). Dadurch werden die Schwermetalle von den eingesetzten Chemikalien isoliert, die einem erneuten Einsatz für chemische Bodenwäschen zur Verfügung stehen.

Die für eine Beurteilung von Cloud Point-Extraktionen erforderlichen statistischen Größen werden für die Anreicherung eines Extraktivs in der Tensidphase beschrieben. Analoge Gleichungen gelten für die angeschlossenen sauren Reextraktionen der freien Schwermetalle, wobei als Anreicherungsphase nicht die tensidische, sondern die wässrige Phase betrachtet wird. Die Güte einer Cloud Point-Extraktion lässt sich anhand des prozentualen Anteils E an in die mizellare Phase überführtem Extraktiv beurteilen und errechnet sich aus dessen Stoffmengenverhältnis in der Ausgangslösung n_0 und in der Tensidphase n_M :

Gleichung 17: Berechnung des prozentualen Anteils an Extraktiv in der Tensidphase.

$$E = \frac{c_M \cdot V_M}{c_0 \cdot V_0} \cdot 100 \%$$

E : prozentualer Anteil an in die Tensidphase überführtem Extraktiv

c_M : Konzentration des Extraktivs in der Tensidphase

V_M : Volumen der Tensidphase

c_0 : Konzentration des Extraktivs in der Ausgangslösung

V_0 : Volumen der Ausgangslösung

Äquivalent dazu ist die Angabe des in der Wasserphase verbliebenen Restgehalts R in Prozent:

Gleichung 18: Berechnung des prozentualen Restgehalts an Extraktiv in der Wasserphase.

$$R = \frac{c_W \cdot V_W}{c_0 \cdot V_0} \cdot 100 \% = 100 \% - E$$

R : prozentualer Restgehalt an Extraktiv in der Wasserphase

c_W : Extraktivkonzentration in der Wasserphase

V_W : Volumen der Wasserphase

Eine wichtige Größe ist in diesem Zusammenhang der Anreicherungsfaktor. Der bei einer mizellaren Extraktion maximal erreichbare Anreicherungsfaktor AF_{max} entspricht dem Quotienten aus den Volumina der Ausgangslösung und der mizellaren Phase und wird durch das eingesetzte Tensid und dessen Konzentration sowie eventuelle Additive und Verunreinigungen bestimmt:

Gleichung 19: Berechnung des maximalen Anreicherungsfaktors AF_{max} .

$$AF_{max} = \frac{V_0}{V_M}$$

AF_{max} : maximaler Anreicherungsfaktor

Für die Extraktivanreicherung in der mizellaren Phase geht dessen Verteilung in den beiden Phasen in die Berechnung des Anreicherungsfaktors ein und ist damit in der Praxis kleiner als der maximale Anreicherungsfaktor:

Gleichung 20: Berechnung des Anreicherungsfaktors.

$$AF = \frac{m_M}{m_0} \cdot \frac{V_0}{V_M} = \frac{m_M}{m_0} \cdot AF_{max} = \frac{c_M}{c_0}$$

AF : Anreicherungsfaktor

m_M : Masse an Extraktiv in der Anreicherungsphase

m_0 : Masse an Extraktiv in der Ausgangslösung

Eine effektive Cloud Point-Extraktion der Metallchelate erfordert hohe Extraktivkonzentrationen in den Mizellen. Neben stabilen Schwermetallkomplexen ist hierfür deren Verteilungsgleichgewicht zwischen den Mizellen und der umgebenden Wasserphase verantwortlich. Die mizellare Solubilisierung wird maßgeblich durch die chemische Struktur sowohl der Metallchelate als auch der Tenside beeinflusst. Verbindungen mit gemischt polar-unpolarem Charakter werden besser solubilisiert als reine Kohlenwasserstoffe. Zudem existiert eine inverse Beziehung zwischen dem Molvolumen des Extraktivs und dessen solubilisiertem Anteil. Für APEOs steigert eine Verlängerung der Alkylkette sowie eine Erhöhung des Ethoxylierungsgrads deren Solubilisierungsvermögen.^[157] Diese Faktoren können nicht isoliert betrachtet werden, da sie Teil eines komplexen Systems verschiedener Reaktions- und Verteilungsgleichgewichte und einer Vielzahl wechselseitiger Einflüsse unterworfen sind (**Abb. 50**).

Die Effizienz der sauren Reextraktion der freien Metalle in die Wasserphase hingegen ist primär von deren Dekomplexierung abhängig. Die in tensidfreien, wässrigen Lösungen bestimmten pH-Bereiche der Schwermetallkomplexierung durch BDET können jedoch nicht direkt auf tensidische Lösungen übertragen werden. In mizellaren Systemen werden aufgrund der Solubilisierung einzelner Reaktanden deren effektive Konzentrationen verändert und somit Reaktionsgleichgewichte verschoben.^[170]

Hohe Anreicherungsfaktoren sind hingegen nur möglich, wenn die Anreicherungsphase einen möglichst geringen Anteil am Gesamtvolumen einnimmt. Ausschlaggebend sind die Struktur und der Gehalt des Tensids sowie etwaige Elektrolytzusätze oder Cotenside, welche die Mizellengröße und somit das Tensidphasenvolumen verändern.

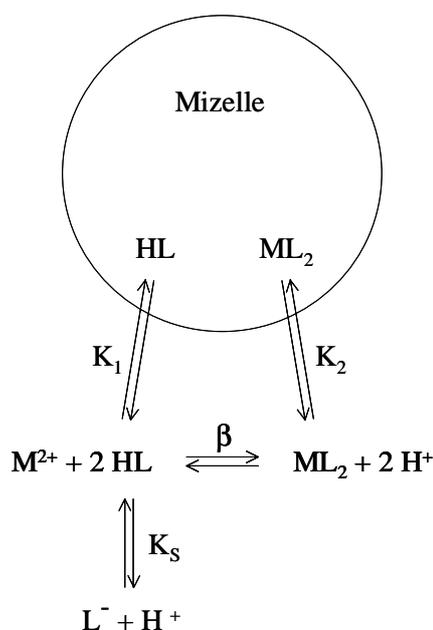


Abbildung 50: Die in tensidischen Lösungen von Metallchelaten vorliegenden Reaktions- und Verteilungsgleichgewichte.

N-Benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioharnstoff und dessen Koordinationsverbindungen mit Kupfer, Nickel, Cadmium und Blei verfügen über Eigenschaften, die den Anforderungen an eine Verwendung in dieser Cloud Point-Sequenz genügen. Neben der ausgeprägten Hydrophobie und den hohen Komplexbildungskonstanten (**Tab. 19**) gelten diese Chelate als außergewöhnlich stabil gegenüber Luftsauerstoff, konzentrierten nichtoxidierenden sowie verdünnten oxidierenden Säuren selbst bei hohen Temperaturen (**Kap. 5.3**).^[231]

11.2 Schwermetallanreicherung und -abtrennung in Modelllösungen

In den folgenden Kapiteln ist die Aufarbeitung der bei den chemischen Bodenwäschen anfallenden, schwermetallhaltigen Bodenextrakte beschrieben. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang die Bodenextrakte TL 5:1 und TL500 (**Tab. 21**). Die Parameter der hierzu erforderlichen Cloud Point-Extraktionen wurden zunächst anhand von Modelllösungen optimiert und anschließend auf die verunreinigten Bodenextrakte übertragen. Sämtliche Cloud Point-Versuche wurden dreifach durchgeführt. Die Bestimmung der Metallgehalte erfolgte durch Flammen-AAS unter Verwendung der Standardadditionsmethode.

11.2.1 Elektrolytfreie Lösungen

Anreicherung der Schwermetalle

Die mizellaren Anreicherungen der Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-Komplexe sind stark pH-abhängig. Eine direkte Übertragung der Komplexbereiche auf die Cloud Point-Extraktionen ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da die komplexen Zusammenhänge der unterschiedlichen Verteilungs- und Reaktionsgleichgewichte in mizellaren Systemen keinen direkten Vergleich zulassen (**Abb. 50**). Durch die Konzentrierung einzelner Reaktanden in einer Mizelle, etwa des freien Liganden oder der Metallchelate, können Reaktionen beschleunigt oder gehemmt werden. Darüber hinaus bewirken hydrophobe oder elektrostatische Wechselwirkungen des Solubilisats mit der Mizelle die Verschiebung von Säure/ Basegleichgewichten (**Kap. 4.3.5**).

In ungepufferten 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösungen genügt für die Cloud Point-Extraktion der Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Blei(II)-Chelate des BDET bei einem Schwermetallausgangsgesamtgehalt von 10 mg/L ein fünffacher Ligandüberschuss, um Restgehalte in der Wasserphase von etwa 2 bis 8 % zu erzielen. Die optimalen pH-Bereiche liegen für Nickel zwischen 6 und 11, für Blei zwischen 6,5 und 10 sowie für Kupfer zwischen 6 und 10. Werden diese pH-Bereiche unter- oder überschritten, steigen die Schwermetallgehalte in der Wasserphase sprunghaft an (**Tab. 23**).

Tabelle 23: Optimale pH-Bereiche für die Anreicherung der Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-Verbindungen von Cd(II), Cu(II), Ni(II) und Pb(II) in wässrigen 2 %-igen (w/v) Triton X-100 Lösungen;

^{a)} L/M: Ligand/Metall-Verhältnis; ^{b)} gepufferte Lösungen. ^[250,260]

Verbindung	V ₀ [mg/L]	L/M ^{a)}	pH-Bereich	AF	R [%]
Ni(BDET) ₂	10	5:1	6 – 11	9,2 – 9,4	7,0
Pb(BDET) ₂	10	5:1	6,5 – 10	9,7 – 9,8	2-4
Cu(BDET) ₂	10	5:1	6 – 10	9,2 – 9,3	7,3
Cd(BDET) ₂	10	5:1	um 7,0	7,5	30
Cd(BDET) ₂	20	10:1	5,5 – 8,5	9,5 – 9,8	2
Cu(BDET) ₂ ^{b)}	10	5:1	6,0 – 7,0	9,2 – 9,3	4,5

Die Cadmiumanreicherung hingegen ist in entsprechenden Lösungen über den gesamten pH-Bereich unbefriedigend. Hier ist ein höheres Ligand/Metall-Verhältnis von 10:1 erforderlich, um bei pH-Werten zwischen 5,5 und 8,5 etwa 98 % Cadmium in die Tensidphase zu überführen.

In einer zusätzlichen pH-Reihe gepufferter, 2 %iger (w/v) Triton X-100-Lösungen bei einem Ligand/Metall-Verhältnis von 5:1 und einem Kupfergehalt von 10 mg/L sind die Restgehalte an Kupfer in der Wasserphase etwas geringer als in vergleichbaren, ungepufferten Lösungen. ^[250] Während der temperaturinduzierten Phasentrennung führt die Koagulation der Kugelmizellen zu größeren Verbänden sowohl zu einer Veränderung der hydrophoben und elektrostatischen Wechselwirkungen als auch zu einer Erhöhung des Solubilisierungsvermögens (**Abb. 50**). So hervorgerufene pH-Änderungen werden in gepufferten Lösungen abgefangen.

Die elektrolytfreien Modelllösungen entsprachen in ihrer Zusammensetzung den in **Kap. 10** erhaltenen Bodenextrakten TL 5:1. Neben 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET enthielten diese Lösungen die Mengen an Cadmium, Kupfer, Nickel bzw. Blei, die ein Ligand/Metall-Verhältnis von 5:1 ergeben und somit den Bodenextrakten nach einer quantitativen Schwermetallmobilisierung entsprachen, ohne dabei Bodenbestandteile wie lösliche Salze oder Huminstoffe zu enthalten (**Tab. 24**). Im Hinblick auf eine spätere Übertragung der Versuchsparameter auf reale Bodenextrakte wurden vergleichende Untersuchungen an ungepufferten Lösungen durchgeführt.

Die cadmium- und kupferhaltigen Modelllösungen wurden daher mit Salpetersäure bzw. Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,0, nickel- sowie bleihaltige Lösungen auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt. Die Schwermetallgehalte sowie pH-Werte der Modelllösungen für die Cloud Point-Anreicherungen der Metallchelate sind **Tab. 24** zu entnehmen. Der Cloud Point T_{CP} einer wässrigen 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösung liegt bei 65 ± 1 °C. Dabei haben BDET sowie die Metallchelate nur marginalen Einfluss auf das Trübungsverhalten. Da die Tensidemulsion jedoch unter 67 °C und über 70 °C stabil ist, wurde die eigentliche Phasentrennung bei einer Temperatur von 68,5 °C durchgeführt. In einem Thermostaten wurden hierzu 500 mL der jeweiligen Modelllösung auf die Separationstemperatur erwärmt. Nach 2½ Stunden war die Phasentrennung beendet und es wurden zwei klare Fraktionen erhalten. Aufgrund der höheren Dichte befindet sich die mizellare unterhalb der wässrigen Phase und nimmt ein Volumen von 45 ± 2 mL ein. Der maximale Anreicherungsfaktor AF_{max} beträgt somit 11,1. Alle Cloud Point-Untersuchungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt und jeweils deren Mittelwerte nach **Gl. 21** angegeben. Die Messwertschwankungen lagen im Bereich von 5 bis 10 % relativer Standardabweichung (**Gl. 23**).

Tabelle 24: Metallanfangsgehalte c_0 und pH-Werte der Modelllösungen.

Metall	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
c_0 [mg/L]	45	25	25	80
pH	6,0	6,0	6,5	6,5

Einige Koordinationsverbindungen des BDET weisen eine für das jeweilige Zentralatom charakteristische Farbe auf. Die Lösungen von Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-kupfer(II) sind olivgrün gefärbt. Während der Phasenseparation entfärbt sich die obere wässrige Phase, während sich die Färbung der mizellaren Phase intensiviert. Die entsprechende Nickelverbindung ist typischerweise tiefrot. ŠANDOR beobachtete in 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösungen bei Nickelgehalten von 10 mg/L (Ligand/Metall = 5:1) eine pH-abhängige Farbänderung.^[250] Bei pH-Werten unter 8,1 trat eine gelbbraune Färbung der Lösung auf. Erst bei pH-Werten über 8,4 wiesen die Lösungen die für die Verbindungen charakteristische rote Farbe auf. Die untypische Gelbfärbung wurde auf die Bildung von Mischkomplexen unter Anlagerung von Tensidmolekülen zurückgeführt.

Die Modelllösungen mit Nickelgehalten von 25 mg/L wiesen jedoch bei einem pH-Wert von 6,5 eine ausgeprägte rote Färbung auf, die sich während der temperaturinduzierten Phasentrennung bei gleichzeitiger Entfärbung der wässrigen Phase in der Tensidphase intensiviert. Die entsprechenden Cadmium- und Bleiverbindungen hingegen sind farblos, so dass die Anreicherungen dieser Metallchelate während der Phasentrennung visuell nicht verfolgt werden können.

Die klaren Phasen wurden isoliert. In **Abb. 51** sind die prozentualen Anreicherungen E der Schwermetalle in der Tensidphase, in **Tab. 25** die Restgehalte der Wasserphase c_0 und die resultierenden Anreicherungsfaktoren gegeben.

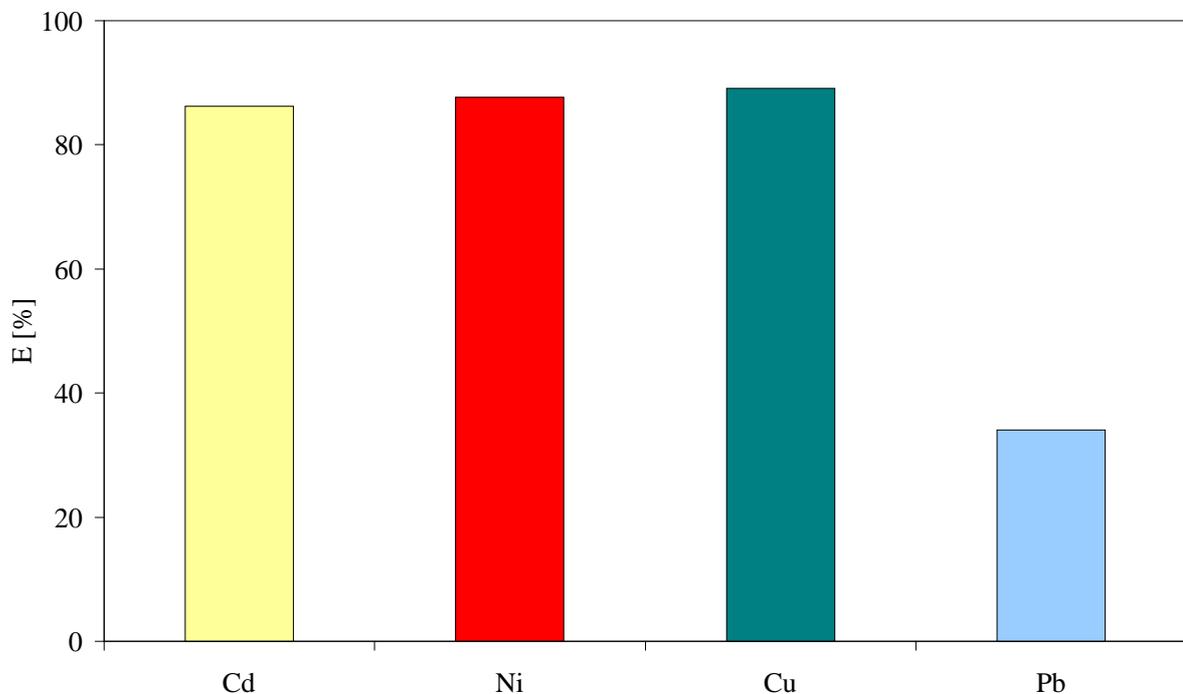


Abbildung 51: Extrahierte Schwermetallanteile E in der Tensidphase nach der temperaturinduzierten Phasentrennung der Modelllösungen TL 5:1.

Die Metalle Cadmium, Nickel und Kupfer werden zu 87 bis 90 % in die Tensidphase überführt. Unter Berücksichtigung der Phasenvolumina ergeben sich Anreicherungsfaktoren zwischen 9,6 und 9,9. Mit Ausgangskonzentrationen von jeweils 25 mg/L Kupfer und Nickel liegen die Restgehalte in der Wasserphase jeweils unter 3 mg/L. Aufgrund der weit höheren Cadmiumkonzentration in der Ausgangslösung wird hier eine Abreicherung auf etwa 6 mg/L erreicht.

Die Cloud Point-Extraktionen von Nickel und Kupfer zeigen damit eine geringfügig niedrigere Effizienz als die Versuchsreihen zur Bestimmung der jeweils optimalen pH-Bereiche (**Tab. 23**). Eine Sättigung der mizellaren Verbände aufgrund der wesentlich höheren Metall- und Ligandgehalte kann aufgrund der in Reallösungen erzielten Anreicherungen ausgeschlossen werden (**Kap. 11.3.2**). Daher liegen die geringeren Metallanreicherungen in der Verwendung größerer Ausgangsvolumina bei einem *scale up* um den Faktor 50 begründet.^[250,260] In den in **Tab. 23** zusammengefassten Versuchsreihen war für Cadmium ein Ligand/Metall-Verhältnis von 10:1 erforderlich, um Anreicherungsfaktoren zwischen 9,5 und 9,8 zu erzielen. In den Modelllösungen genügt bereits ein Ligand/Metall-Verhältnis von 5:1.

Während der Cloud Point-Extraktion bleihaltiger Modelllösungen wurde teilweise die Bildung eines graubraunen Feststoffs an der Phasengrenze und in der mizellaren Phase beobachtet.^[250] Dies legte die Vermutung nahe, dass sich Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-blei(II) in tensidischer Lösung bei Temperaturerhöhung teilweise unter der Bildung von Bleisulfid zersetzt. Während der Cloud Point-Extraktionen der bleihaltigen Modelllösungen wies jedoch weder die Bildung eines Niederschlags noch eine etwaige Farbänderung der Lösung auf eine strukturelle Veränderung oder gar Zersetzung der Bleikomplexe hin. Die Bleianreicherung ist jedoch erheblich geringer. Es verbleiben nahezu 66 % Blei in der Wasserphase (AF = 3,8), die aufgrund der hohen Ausgangskonzentrationen von 80 mg Pb/L nahezu 53 mg/L enthält.

Tabelle 25: Anreicherung der Schwermetalle in der Tensidphase.

Metall	c_0 [mg/L]	E [%]	c_w [mg/L]	AF [%]
Cd	45,0	86,2	6,2	9,6
Ni	25,0	87,6	3,0	9,7
Cu	25,0	89,1	2,7	9,9
Pb	80,0	34,0	52,7	3,8

Saure Reextraktion der Metalle aus der Tensidphase

Die Tensidphase enthält nach der temperaturinduzierten Phasentrennung einer 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösungen 21,5 % (w/v) Tensid.^[260] Somit umfasst die Mizellare Phase etwa 97 % des Tensids und 3 % verbleiben in der Wasserphase. Cloud Point-Untersuchungen zur Phasentrennung zeigten, dass dieser Mizellaren Phase mindestens ein äquivalentes Volumen an Wasser zugesetzt werden muss, um bei erneuter Temperaturerhöhung über den Cloud Point eine vollständige Phasentrennung zu erreichen. Daher wurden für die Reextraktion der Metalle jeweils 5 mL der isolierten Tensidphase mit 5 mL verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure versetzt.

Anhand des Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-kupfer(II), der mit einer Komplexstabilitätskonstante von über 19 der relativ stabilste der untersuchten Chelate ist (**Tab. 19**), wurde zunächst die minimal erforderliche Säurekonzentration abgeschätzt. Eine Dekomplexierung von Cu(II) in wässrigen Lösungen erfordert eine Senkung des pH-Werts unter 2 (**Abb. 14**). Eine resultierende Säurekonzentration von 0,025 mol/L unter Verwendung eines äquivalenten Volumens eines 0,05 molaren starken Protolyten ergibt einen pH-Wert von etwa 1,6. In diesem Bereich liegen alle untersuchten Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-metall(II)-Verbindungen dekomplexiert vor. Die Konzentrationen der zugegebenen verdünnten Säuren wurden über einen Bereich von 0,05 bis 5 mol/L variiert, so dass absolute Säurekonzentrationen zwischen 0,025 und 2,5 mol/L resultierten.

Zunächst wurden die angesäuerten Tensidphasen auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt und die Cloud Point-Temperaturen T_{CP} durch sukzessive Temperaturerhöhung um 0,5 °C bestimmt (**Abb. 52 bis 55**). Es ist üblich, die Verschiebung der Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als Differenz Δ zwischen den Cloud Point-Temperaturen T_{CP} der Additive enthaltenden und der reinen Tensidlösung anzugeben. Für weitere Versuchsreihen ist jedoch die absolute Cloud Point-Temperatur relevant und wurde der Angabe in Δ vorgezogen. Die Cloud Point-Temperaturen sind stark von der Elektrolytkonzentration abhängig, da diese die Selbstorganisation der Hydrathülle um die einzelnen Tensidmoleküle über Wasserstoffbrücken entweder fördern oder stören. Schwermetallionen beeinflussen die Cloud Point-Temperaturen von AEOs und APEOs zudem, da diese durch Polyethylenoxide komplexiert werden und damit deren Faltung verändern.

Der Einfluss einer Mischung zweier Verbindungen auf den Cloud Point ist meist die algebraische Summe der Cloud Point-Verschiebungen, die durch jede einzelne Verbindung hervorgerufen wird.^[282] Mit sehr wenigen Ausnahmen ändert sich der Anstieg oder Abfall des Cloud Points monoton mit der Konzentration, so dass eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der Cloud Point-Temperatur von der Elektrolytkonzentration besteht. In den Modelllösungen ruft jedoch eine Säurezugabe eine zusätzliche Veränderung der einzelnen Elektrolytkonzentrationen hervor, da aufgrund der Protonierung von BDET die Metalle freigesetzt werden. Zudem verursacht eine elektrolytbedingte Veränderung der Mizellengröße eine Modifikation der Verteilungs- und Reaktionsgleichgewichte. Die Cloud Point-Temperaturen sind daher nicht linear abhängig von der zugegebenen Säuremenge.

Die Lösungen enthielten nach der Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure 11,25 % (w/v) Triton X-100. Die Cloud Point-Temperatur einer reinen 11,25 %igen (w/v) Triton X-100-Lösung wird durch die Anwesenheit von BDET oder dessen Schwermetallkomplexe nicht beeinflusst und liegt bei $T_{CP} = 68 \pm 1$ °C. Bei einer sukzessiven Erhöhung der Säurekonzentration werden zunächst in erster Linie die Metalle aus deren Koordinationsverbindung freigesetzt und es bildet sich das entsprechende Metallsalz. Schwermetallionen zeigen eine strukturfördernde Wirkung und erniedrigen den Trübungspunkt, wohingegen Salpeter- und Salzsäure strukturzerstörend sind. Der Einfluss der freigesetzten Metallionen ist jedoch ungleich höher, so dass die Cloud Point-Temperaturen zunächst sinken. Eine weitere Zunahme der Säurekonzentration erhöht in erster Linie deren effektive Konzentration, weshalb im weiteren Verlauf die Trübungspunkte steigen.

Eine Zugabe von 1 mol/L Salpetersäure zu einer 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösung hebt die Cloud Point-Temperatur um 15,0 °C, eine entsprechende Salzsäurezugabe erhöht diese um 5,7 °C.^[170,289] Daher steigen die Trübungspunkte salpetersaurer Modelllösungen mit zunehmender Säurekonzentration stärker an, als die der salzsauren Lösungen. Eine Schwefelsäurekonzentration von 0,5 mol/L in 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösung erniedrigt dagegen den Trübungspunkt um 12,0 °C.^[289] Dennoch ist der Trübungspunkt in cadmiumhaltigen Modelllösungen über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. Das Trübungsverhalten der nickelhaltigen Lösungen ähnelt jedoch den salz- und salpetersauren Lösungen, da die Cloud Point-Temperatur bei einer Zugabe von 0,025 mol/L Schwefelsäure sinkt und bei weiterer Erhöhung der Protolytkonzentration langsam zunimmt.

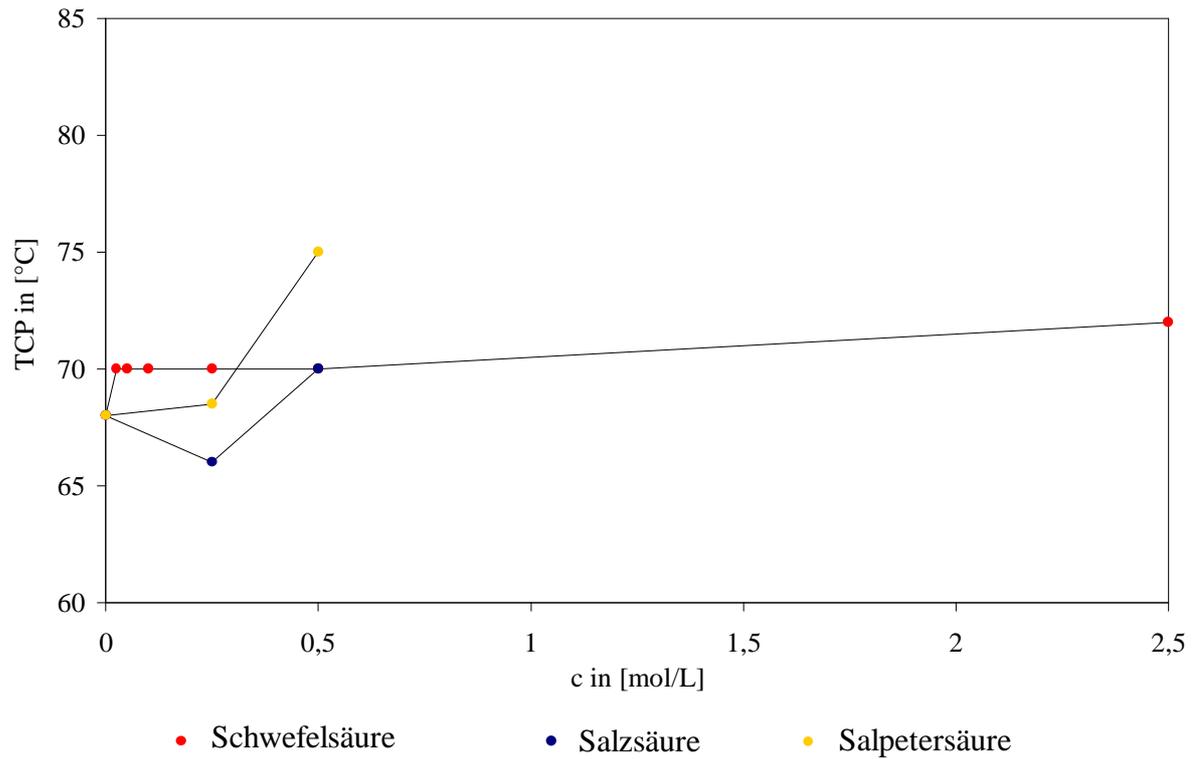


Abbildung 52: Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als eine Funktion der Säurekonzentration nach Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure zu der cadmiumhaltigen Tensidphase.

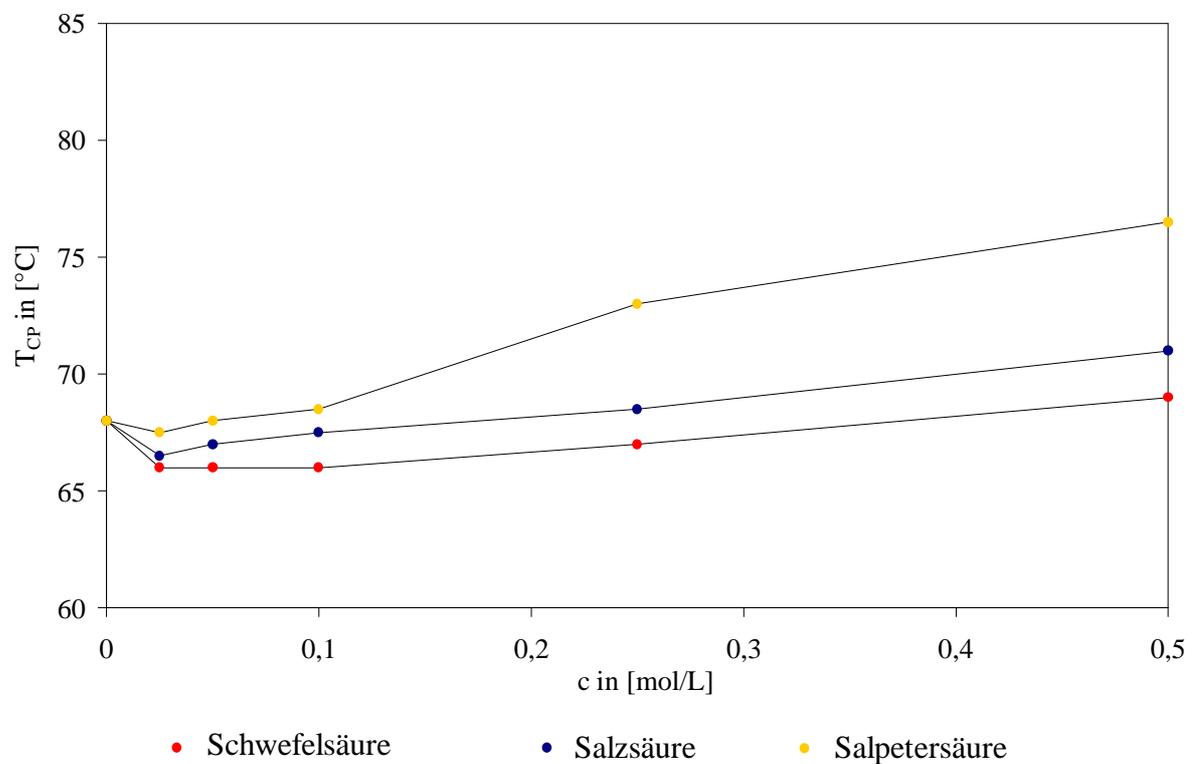


Abbildung 53: Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als eine Funktion der Säurekonzentration nach Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure zu der nickelhaltigen Tensidphase.

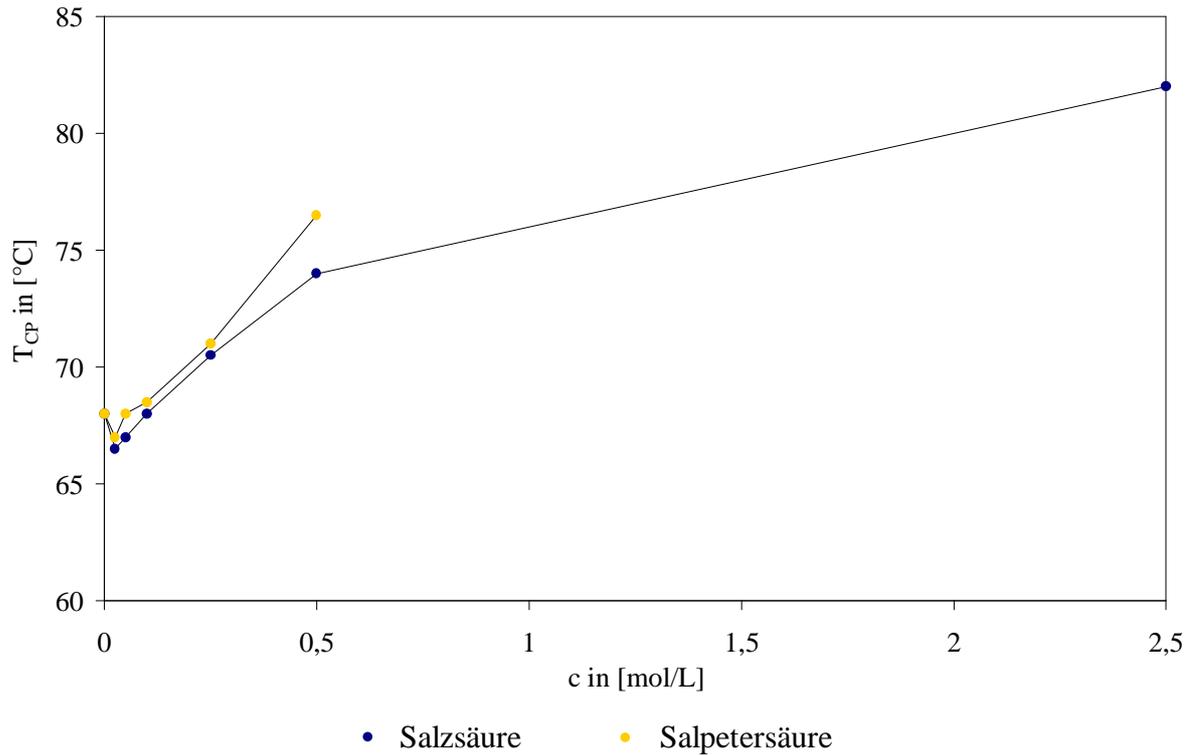


Abbildung 54: Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als eine Funktion der Säurekonzentration nach Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure zu der kupferhaltigen Tensidphase.

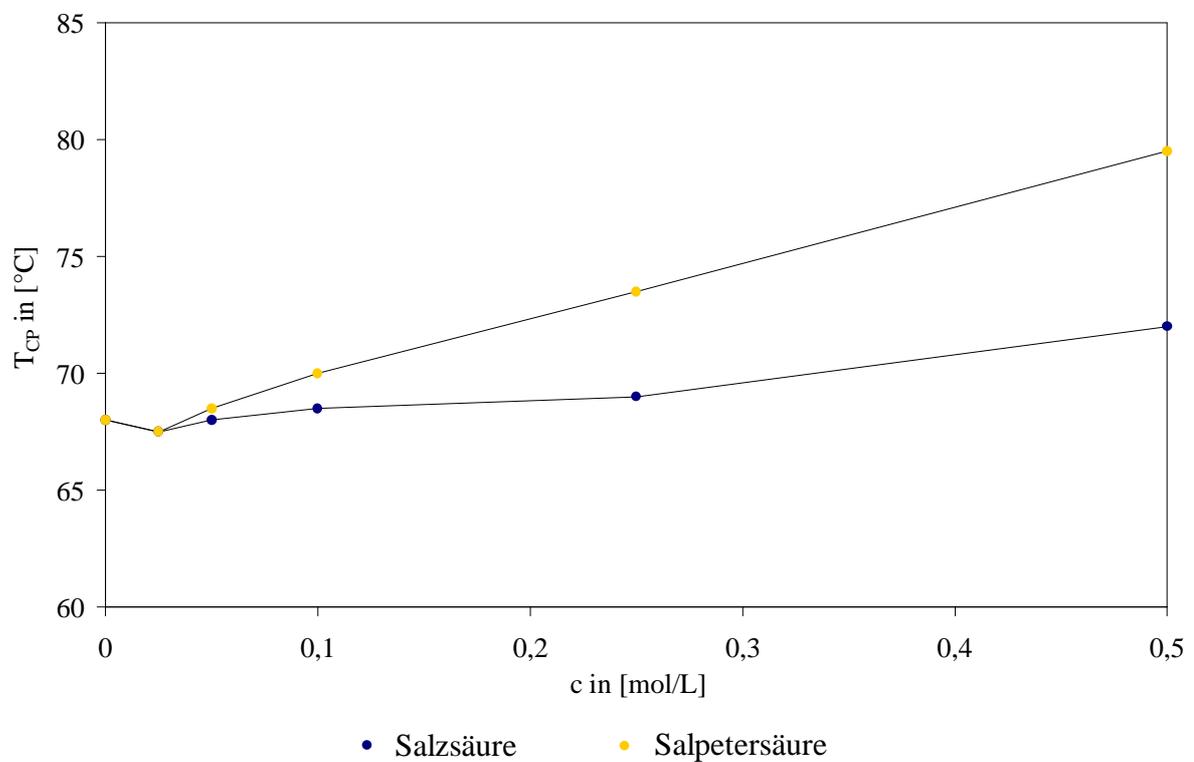


Abbildung 55: Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als eine Funktion der Säurekonzentration nach Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure zu der bleihaltigen Tensidphase.

Eine Phasentrübung ist bei einer absoluten Säurekonzentration von 2,5 mol/L nur für die salzsauren Kupfer- sowie für die schwefelsauren Cadmiumlösungen existent. In allen weiteren Ansätzen tritt bei einer Erwärmung bis wenig unter den Siedepunkt auf 97 bis 98 °C keine Trübung auf.

Die nickelhaltige Tensidphase zeichnet sich durch eine intensiv dunkelrote Farbe aus. Bei einer Säurezugabe selbst sehr niedriger Konzentrationen von 0,025 mol/L entfärbt sich die Lösung spontan und lässt eine quantitative Dekomplexierung des Nickels erkennen. Die grüne Farbe des Kupferkomplexes verleiht der Tensidphase eine dunkelgrüne Färbung. Bei Säurezugaben von 0,05 bis 0,1 mol/L werden die Lösungen heller, weisen jedoch weiterhin eine gelbgrüne bis hellgrüne Färbung auf. Höhere Protolytkonzentrationen erzwingen schließlich die vollständige Entfärbung der Tensidphase.

Der Cadmium- und der Bleikomplex des BDET ist, wie auch BDET selbst, ein farbloser, kristalliner Feststoff. Während der Temperaturerhöhung der salz- und salpetersauren Cadmiumlösungen niedriger Konzentrationen trat während der Erwärmung bereits nach wenigen Minuten eine intensive Gelbfärbung der Lösung auf. Zudem war die Entwicklung von Schwefelwasserstoff anhand des charakteristischen Geruchs evident. Eine Phasentrübung erfolgte hingegen nicht. Während des Abkühlens entfärbte sich die Lösung und es fiel ein gelber Feststoff aus. Dies deutet auf die Zersetzung von Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-cadmium(II) unter der Bildung von Cadmiumsulfid hin. Bei Säurekonzentrationen von 0,25 und 0,5 mol/L ist der Cadmiumkomplex hingegen stabil.

Während der sukzessiven Temperaturerhöhung fiel aus den salz- und salpetersauren Bleilösungen der Säurekonzentrationen 0,025 und 0,05 mmol/L hingegen ein schwarzer Feststoff aus. Zudem war ein Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar. Neben Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-cadmium(II) ist auch die entsprechende Bleiverbindung unter diesen Bedingungen nicht stabil und es erfolgt die teilweise Zersetzung des Komplexes unter der Bildung von Bleisulfid. Cadmiumsulfid fiel erst beim Erkalten der tensidischen Lösung aus und inhibierte die Phasentrübung, wohingegen Bleisulfid selbst bei hohen Temperaturen nicht solubilisiert und die Phasentrübung folglich nicht unterbunden wurde.

Die eigentlichen Phasenseparationen wurden schließlich bei Temperaturen durchgeführt, die jeweils um 2 °C über dem Cloud Point liegen (Tab. 38 bis 41). Bereits nach wenigen Minuten ist eine deutliche Phasengrenze erkennbar und man erhält nach etwa 30 Minuten zwei klare Phasen. Die Tensidphasen besitzen eine höhere Dichte und befinden sich unterhalb der wässrigen Phasen.

Eine eindeutige Beziehung zwischen der Säureart sowie deren Konzentration, die zugleich die Phasenseparationstemperatur bestimmt, und dem Volumen der Tensidphase besteht nicht. Tendenziell tritt jedoch häufiger eine Abnahme der maximalen Anreicherungsfaktoren AF_{\max} mit steigender Säurekonzentration bzw. Cloud Point-Temperatur auf. Diese liegen bei absoluten Säurekonzentrationen bis 0,5 mol/L zwischen 1,5 und 2,2. Bei einer Säurezugabe von 2,5 mol/L werden die geringsten Volumina an mizellarer Phase erhalten, so dass maximale Anreicherungsfaktoren von 1,2 resultieren. Die prozentualen Schwermetallgehalte in der wässrigen Phase sind in Abb. 56 bis 59 wiedergegeben.

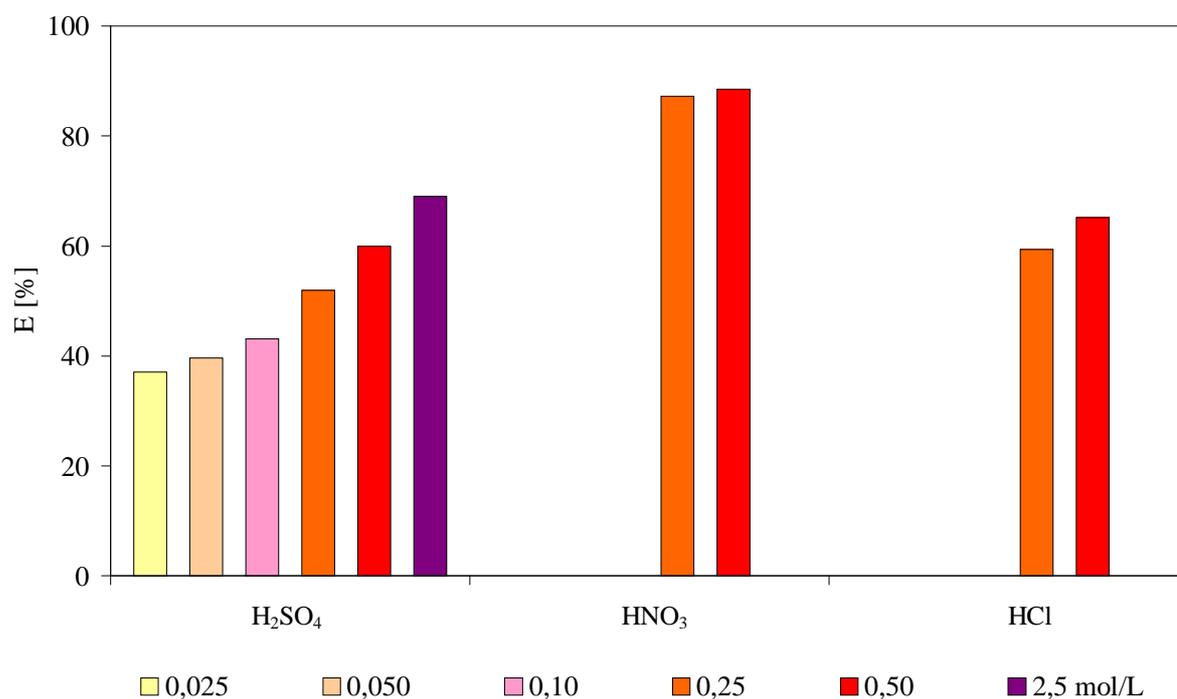


Abbildung 56: Prozentuale Anreicherungen E von freiem Cadmium in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der mizellaren Phase.

Die Effektivität der Reextraktion von Cadmium nimmt mit steigenden Säurekonzentrationen zu. Zudem hat die Art des Protolyten einen großen Einfluss. Mit Schwefelsäure werden die geringsten Cadmiummengen in die Wasserphase überführt. Aufgrund der stagnierenden Cloud Point-Temperaturen findet eine Phasentrennung bei Schwefelsäurekonzentrationen von 2,5 mol/L statt. Doch selbst der weitaus höhere Protolytgehalt steigert die prozentuale Cadmiumabtrennung lediglich von 37 auf 60 %, während ein Zusatz von 0,5 mol/L Salzsäure bereits 65 % Cadmium in die Wasserphase überführt. Als deutlich wirkungsvollste Säure erweist sich jedoch Salpetersäure, die in einer Konzentration von 0,5 mol/L mit 89 % den größten Cadmiumanteil in die wässrige Phase überführt.

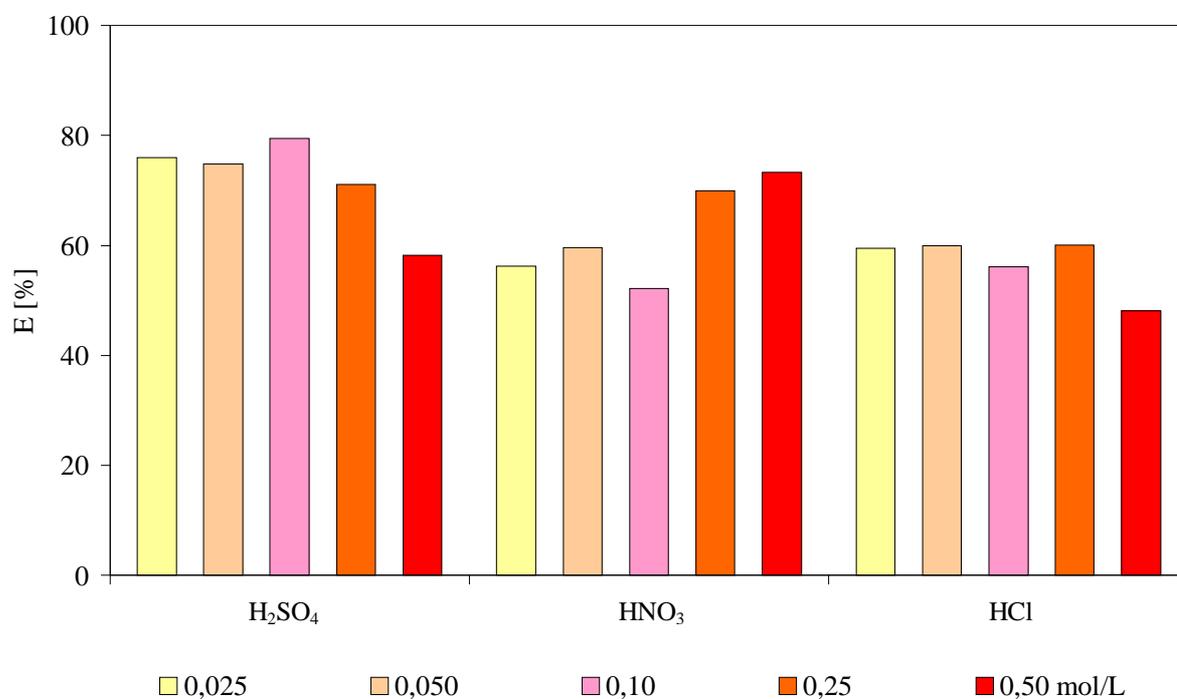


Abbildung 57: Prozentuale Anreicherungen E von freiem Nickel in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der mizellaren Phase.

In nickelhaltigen Modelllösungen besteht keine eindeutige Relation zwischen der Säurekonzentration und der reextrahierten Schwermetallmenge. Tendenziell führen steigende Schwefelsäurekonzentrationen zu einer Abnahme und steigende Salpetersäurekonzentrationen zu einer Zunahme der isolierten Metallanteile. Mit Salzsäure werden zwischen 50 und 60 % Nickel entfernt. Eine 0,5 M Salpetersäurekonzentration hingegen überführt über 73 % Nickel in die wässrige Phase. Die größte Effizienz zeigt jedoch Schwefelsäure mit einem Maximum von 80 % bei einer Konzentration von 0,1 mol/L.

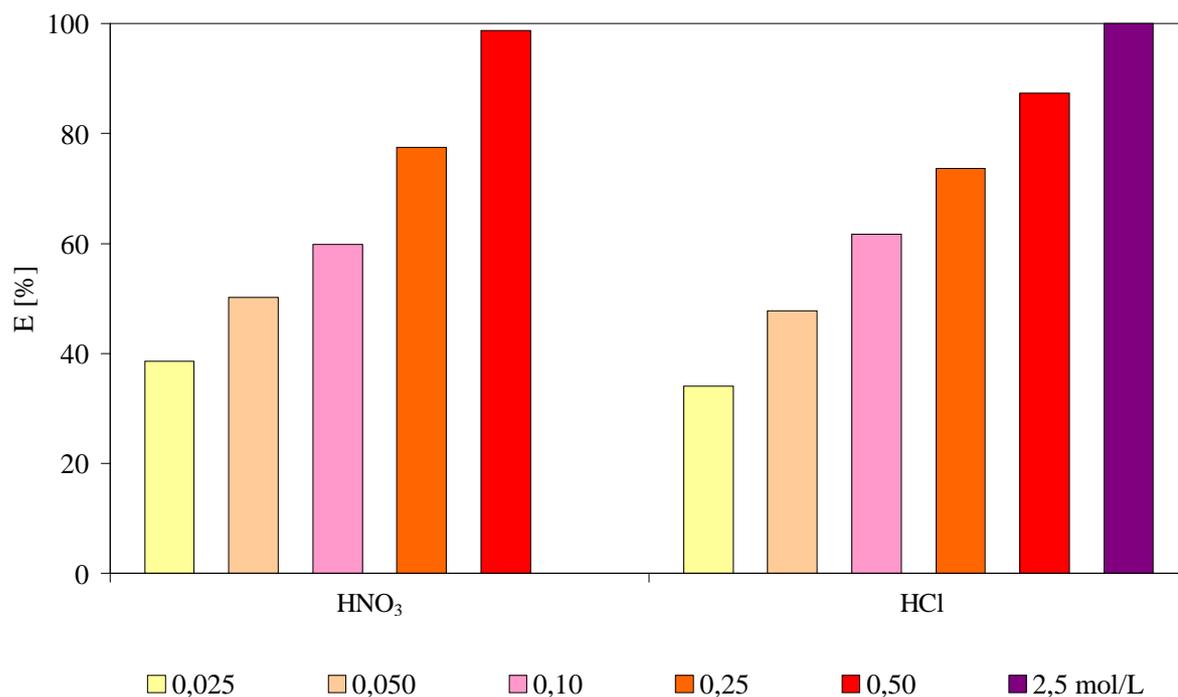


Abbildung 58: Prozentuale Anreicherungen E von freiem Kupfer in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der mizellaren Phase.

Die gelbgrüne Farbe der sauren Kupferlösungen bei geringen Protolytkonzentrationen bis 0,1 mmol/L, deren Intensität mit steigender Säurekonzentration abnimmt, indizieren eine unvollständige Dekomplexierung des Kupfers. Die Kupferchelate reichern sich während der Phasentrennung in den mizellaren Phasen an, so dass farblose Wasser- und grün gefärbte Tensidphasen resultieren. Die Kupferextraktionen zeigen daher eine eindeutige Beziehung zwischen der Säurekonzentration und der in die Wasserphase überführten Schwermetallanteile, die bereits in entsprechenden Cadmium-Modelllösungen beobachtet wurde. Dabei steigt E nahezu linear mit zunehmender Säurekonzentration an. Infolgedessen werden im Bereich niedriger Konzentrationen nur geringe Kupfermengen separiert. Hohe Konzentrationen an Salz sowie an Salpetersäure ermöglichen hingegen eine quantitative Abtrennung des Kupfers.

Der Blei(II)-Komplex ist bei niedrigen Säurekonzentrationen bis 0,05 mol/L sowohl in salzsaurer als auch salpetersaurer tensidischer Lösung bei Temperaturen im Bereich der Phasentrennung nicht stabil und es fällt Bleisulfid aus der Lösung aus. Dadurch wird ein nicht unerheblicher Bleianteil der Reextraktion entzogen. Dies schlägt sich in den geringen Bleigehalten in der Wasserphase nieder. Bei höheren Säurekonzentrationen ist der Bleikomplex stabil und es wird in 0,5 M Lösungen eine quantitative Bleiisolierung erzielt.

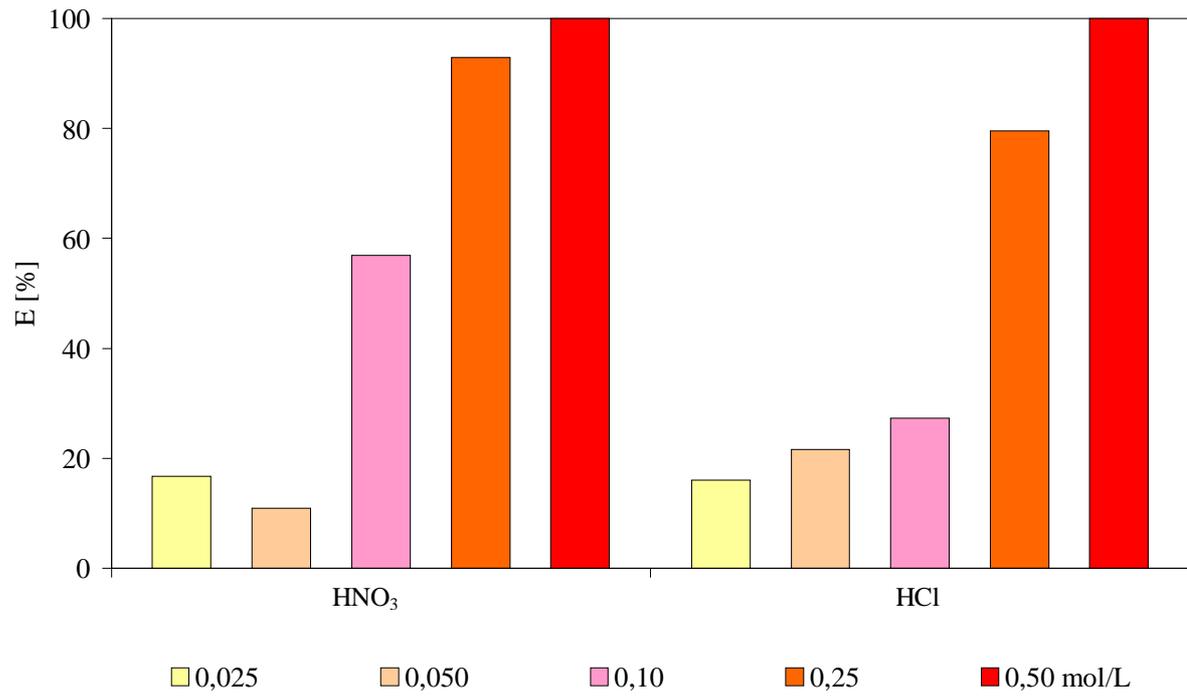


Abbildung 59: Prozentuale Anreicherungen E von freiem Blei in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der mizellaren Phase.

11.2.2 Elektrolythaltige Lösungen

Zur Simulation der Cloud Point-Extraktionen elektrolythaltiger Bodenextrakte TL500 wurden entsprechende Modelllösungen hergestellt, die neben 2 % (w/v) Triton X-100, 2 mmol/L BDET und der jeweiligen Schwermetallmenge zudem 500 mmol/L Calciumchlorid enthielten. Für eine Annäherung an reale Bedingungen wurden die Lösungen nicht gepuffert, sondern deren pH-Werte mit Salpetersäure bzw. Natronlauge eingestellt (**Tab. 24**). Alle Cloud Point-Untersuchungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt und jeweils deren Mittelwerte nach **Gl. 21** angegeben. Die Messwertschwankungen lagen im Bereich von 5 bis 11 % relativer Standardabweichung (**Gl. 23**).

Anreicherung

Calciumchlorid fördert die Selbstorganisation der Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen.^[282,289] Dies führt zu einem Mizellenwachstum und bewirkt eine Senkung der Cloud Point-Temperatur, eine raschere Phasenseparation sowie eine Kontraktion der Tensidphase. Ein Elektrolytzusatz von 500 mmol/L Calciumchlorid erniedrigt die Cloud Point-Temperatur einer 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösung von $65,0 \pm 1,0$ °C auf $53,5 \pm 1,0$ °C, wobei unter 59 °C und über 63 °C die Tensidemulsionen stabil sind.

Zur Anreicherung der Metallchelate wurden jeweils 500 mL Modelllösung auf eine Separationstemperatur von 61,0 °C erhitzt. Bereits nach einer Stunde wurden zwei klare Phasen erhalten, wobei die Tensidphase mit etwa 40 ± 2 mL einen geringeren Anteil am Gesamtvolumen einnahm, so dass maximale Anreicherungsfaktoren von 12,5 erzielt wurden.

Anhand der Entfärbung der entstehenden Wasserphasen in den kupfer- bzw. nickelhaltigen Lösungen unter simultaner Farbtintensivierung der Tensidphase ist der Erfolg dieser mizellaren Extraktionen optisch zu erkennen. Die prozentualen Schwermetallanreicherungen E sind in **Abb. 60**, die absoluten Restgehalte c_0 in der Wasserphase und die resultierenden Anreicherungsfaktoren in **Tab. 26** wiedergegeben.

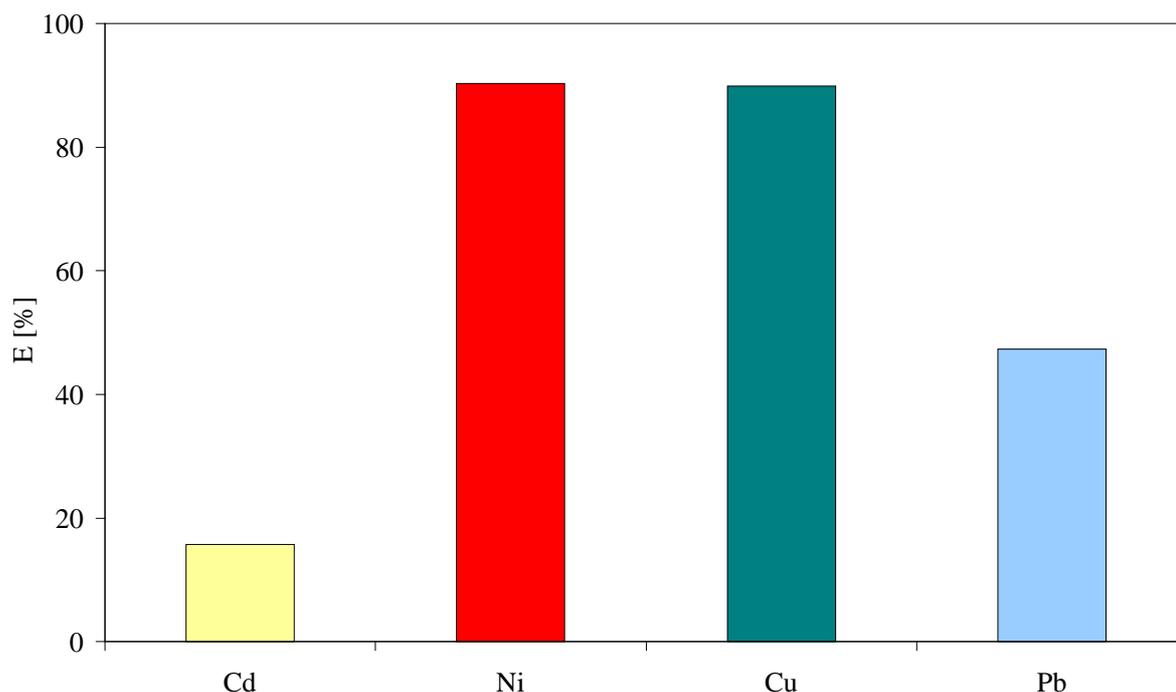


Abbildung 60: Extrahierte Schwermetallanteile E in der Tensidphase nach Cloud Point-Extraktionen der calciumchloridhaltigen Modelllösungen TL500.

Ein Calciumchloridzusatz erhöht aufgrund des hervorgerufenen Mizellenwachstums das Solubilisierungsvermögen tensidischer Lösungen. Die Anreicherung der Nickel- und Kupferkomplexe wird dadurch geringfügig auf jeweils 90 % erhöht. Aufgrund des geringeren Tensidphasenvolumens sind die Anreicherungsfaktoren mit jeweils 11,2 höher, als die der analogen calciumchloridfreien Cloud Point-Extraktionen. Die Restgehalte in der Tensidphase sind mit 2,4 und 2,5 mg/L entsprechend niedriger.

Das Verteilungsgleichgewicht der Bleichelate zwischen den Mizellen und der umgebenden Wasserphase wird erheblich zugunsten der mizellar solubilisierten Anteile verschoben, wodurch nahezu 50 % des Bleis in die Tensidphase überführt und ein Anreicherungsfaktor von 5,9 erzielt wird. Entsprechende Cadmiumextraktionen zeigen indessen einen inversen Effekt. Ein Elektrolytzusatz von 500 mmol/L Calciumchlorid erniedrigt die Cadmiumanreicherung von 86 % in elektrolytfreien Lösungen auf 16 %, so dass entsprechend hohe Restgehalte von nahezu 38 mg/L in der Wasserphase und Anreicherungsfaktoren von 2,0 resultieren. Die Abnahme ist darauf zurückzuführen, dass Cadmium - entgegen Nickel, Kupfer und Blei - mit Chloridionen stabilere Komplexe ausbildet, als mit BDET. Diese Chlorokomplexe werden aufgrund der Ladung nicht in die mizellare Phase überführt.^[290]

Tabelle 26: Anreicherung der Schwermetalle in der Tensidphase.

Metall	c_0 [mg/L]	E [%]	c_w [mg/L]	AF [%]
Cd	45,0	15,8	37,9	2,0
Ni	25,0	90,3	2,4	11,3
Cu	25,0	89,9	2,5	11,2
Pb	80,0	47,4	42,1	5,9

Saure Reextraktion der Metalle aus der Tensidphase

Die erhaltenen schwermetallbeladenen Tensidphasen wurden zur Isolierung der freien Metalle sauer reextrahiert. Jeweils 5 mL Tensidphase wurden mit 5 mL verdünnter Salz- oder Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration im Bereich von 0,1 bis 5 mol/L versetzt. Aufgrund der Protolytzugabe entfärben sich die Nickellösungen spontan unter Dekomplexierung der Schwermetalle. Farblose Tensidphasen werden für Kupfer hingegen erst ab einer Salpetersäurekonzentration von 0,25 mol/L und einer Salzsäurekonzentration von 2,5 mol/L erhalten. Bei geringeren Säurekonzentrationen bleibt eine gelbgrüne Färbung der Lösungen zurück, welche auf die unvollständige Freisetzung der Kupferionen aus der Koordinationsverbindung hindeutet. Durch sukzessive Temperaturerhöhung wurden zunächst die Cloud Point-Temperaturen ermittelt (**Abb. 61 bis 64**).

In elektrolytfreien Lösungen zersetzt sich bei geringen Säurekonzentrationen sowohl der Cadmium- als auch der Bleikomplex während der Temperaturerhöhung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu dem entsprechenden Metallsulfid. Die calciumchloridhaltigen Blei-Modelllösungen hingegen erwiesen sich als stabil und es traten während der Temperaturerhöhung weder Verfärbungen der Lösungen noch Niederschläge auf. Die entsprechenden Cadmiumlösungen sind bei Säurekonzentrationen bis 0,5 mol/L stabil. Bei Säurekonzentrationen von 2,5 mol/L zersetzt sich Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-Cadmium(II) partiell unter der Bildung von Cadmiumsulfid, das teilweise aus der Lösung ausfällt. Entgegen den calciumchloridfreien Modelllösungen, deren Mizellenkoagulation aufgrund der vollständigen Solubilisierung des Zersetzungsprodukts inhibiert wird, trüben sich diese Lösungen.

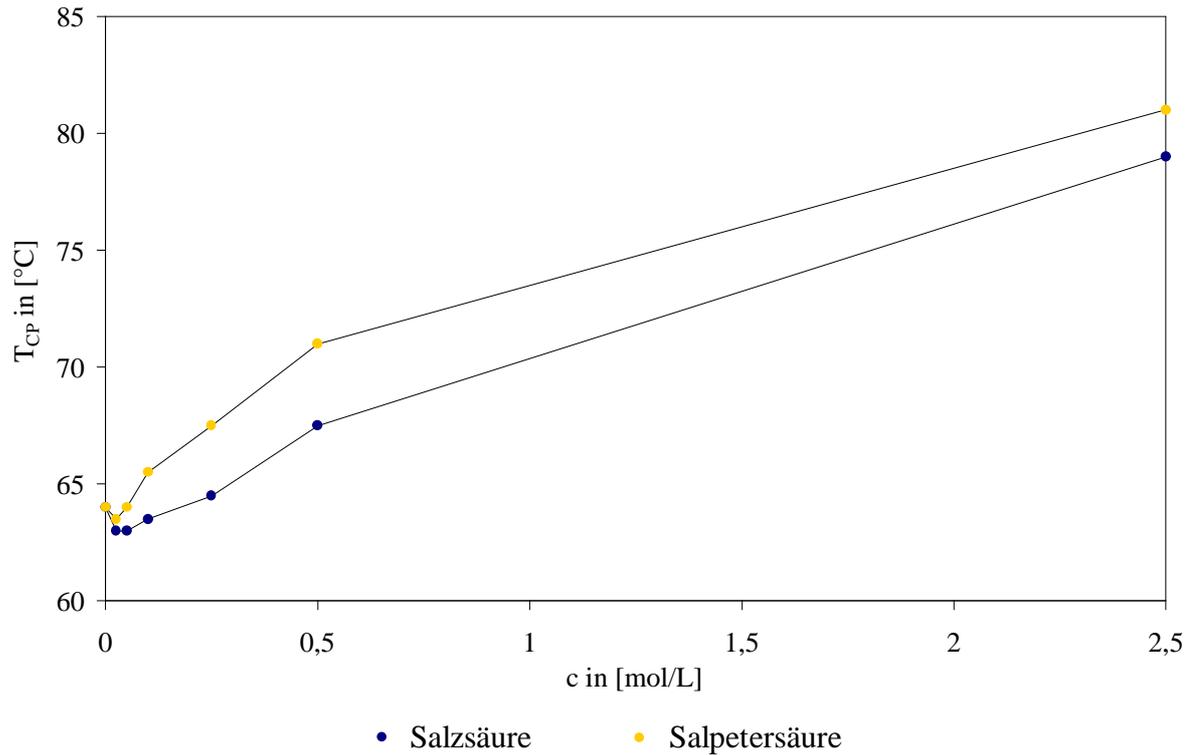


Abbildung 61: Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als eine Funktion der Säurekonzentration nach Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure zu der cadmiumhaltigen Tensidphase.

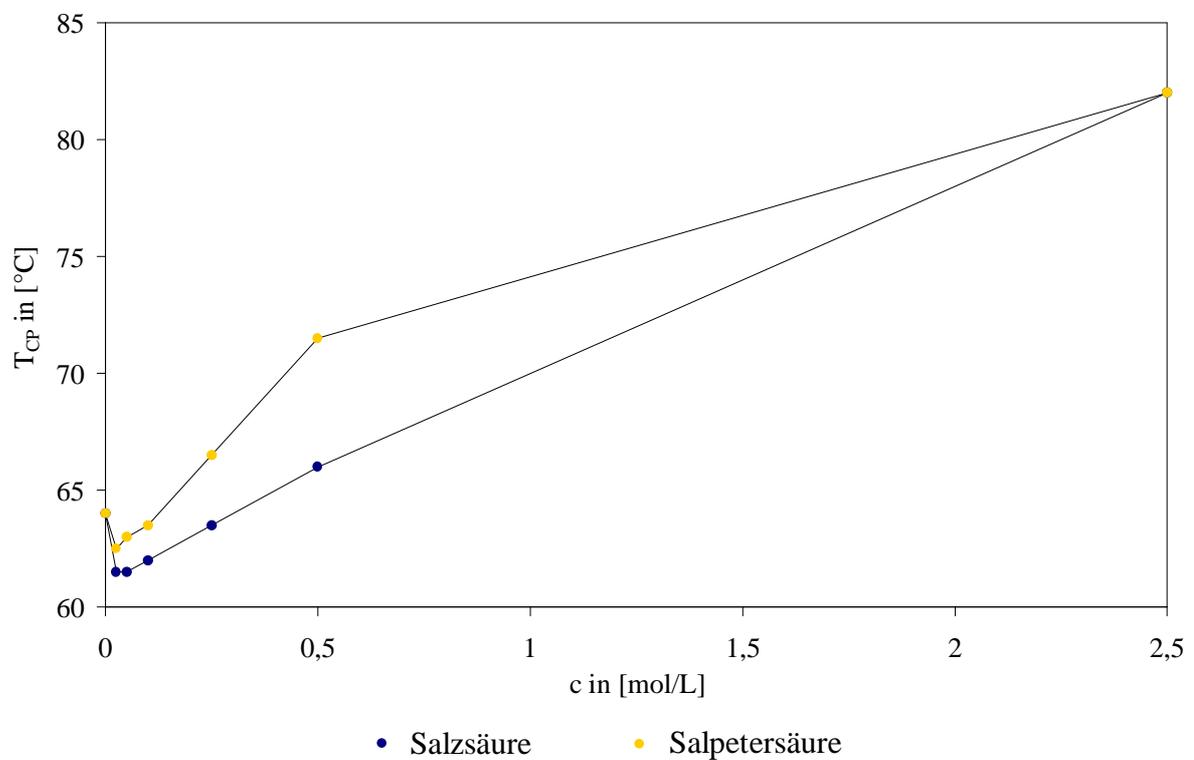


Abbildung 62: Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als eine Funktion der Säurekonzentration nach Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure zu der nickelhaltigen Tensidphase.

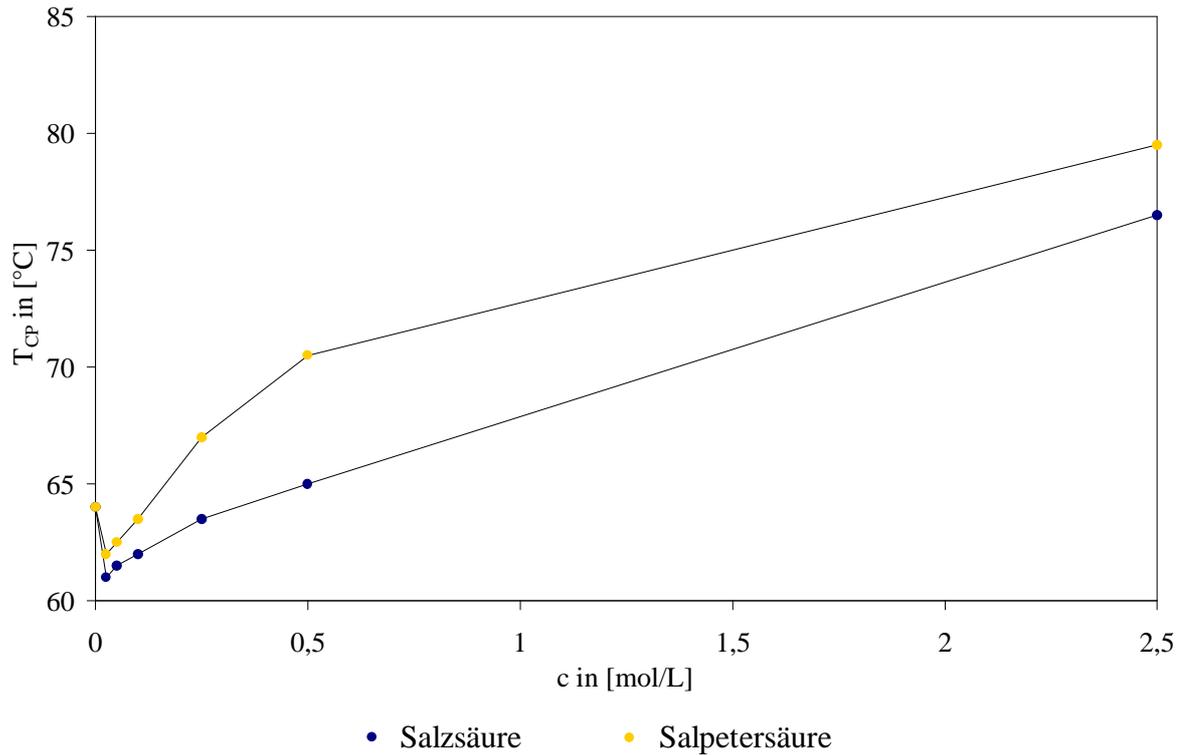


Abbildung 63: Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als eine Funktion der Säurekonzentration nach Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure zu der kupferhaltigen Tensidphase.

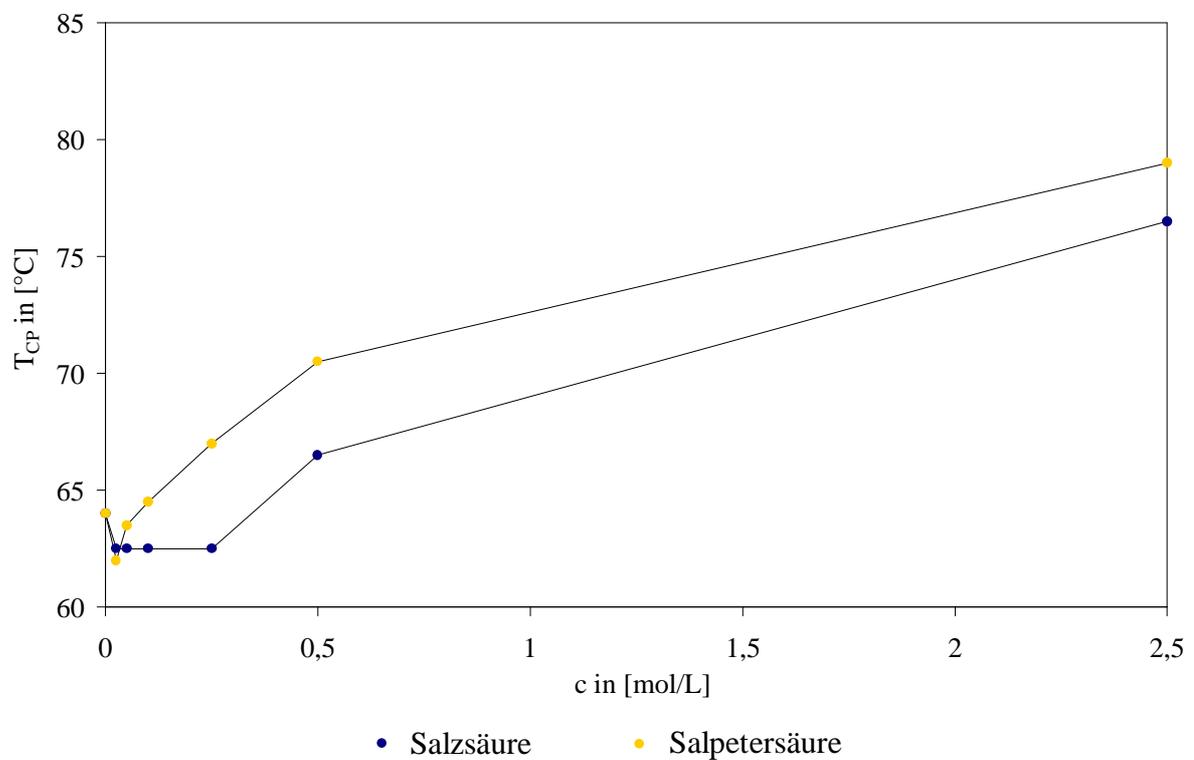


Abbildung 64: Cloud Point-Temperaturen T_{CP} als eine Funktion der Säurekonzentration nach Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure zu der bleihaltigen Tensidphase.

Ein Zusatz von 0,5 mol/L Calciumchlorid zu einer 11,25 %igen (w/v) Triton X-100-Lösung senkt den Trübungspunkt aufgrund der strukturfördernden Wirkung um 4,5 °C. Da der Einfluss zweier Substanzen auf den Cloud Point meist die algebraische Summe der Einzelverschiebungen ist, die jede Verbindung hervorruft,^[282] bewirkt ein äquivalenter Zusatz von 0,5 mol/L Calciumchlorid zu Versuchsreihen mit unterschiedlicher Konzentration einer zweiten Verbindung lediglich eine Parallelverschiebung der Temperaturkurven. Geringe Abweichungen der Kurvenverläufe sind auf eine gleichzeitige Veränderung der Reaktions- sowie Säure/Basegleichgewichte zurückzuführen, die auf einer Vergrößerung der Mizellenverbände und einer damit einhergehenden Zunahme des Solubilisierungsvermögens beruhen.

Die Temperaturkurven ähneln denen der entsprechenden calciumchloridfreien Modelllösungen, da die Cloud Point-Temperaturen bei einer Säurezugabe von 0,05 mol/L zunächst sinken und bei einer weiteren Erhöhung der Protolytkonzentration langsam ansteigen. Die Steigungen der Cloud Point-Temperaturen mit der Säurekonzentration sind für elektrolythaltige Modelllösungen wesentlich geringer und weisen daher bei absoluten Säurekonzentrationen von 2,5 mol/L sämtlich einen Trübungspunkt auf.

Die tatsächliche Phasentrennung wurde schließlich bei Temperaturen durchgeführt, die um 2 °C über der jeweiligen Cloud Point-Temperatur liegen (**Tab. 38 bis 41**). Innerhalb von 30 Minuten entwickelten sich zwei klare Phasen, wobei die Tensidphase aufgrund der höheren Dichte unterhalb der Wasserphase entstand. Eine eindeutige Beziehung zwischen Säureart sowie -konzentration und dem Phasenverhältnis ist ebenfalls nicht evident. Tendenziell nehmen die Tensidphasenvolumina mit steigender Cloud Point-Temperatur eher ab. Aufgrund der elektrolytbedingten, mizellaren Phasenkontraktion sind die Phasenverhältnisse bezüglich der Reextraktion in die Wasserphase etwas ungünstiger und die maximalen Anreicherungsfaktoren streuen mit Werten zwischen 1,3 und 2,0 um ein statistisches Mittel von 1,5. Die prozentualen Schwermetallgehalte der Wasserphase sind **Abb. 65 bis 68** zu entnehmen.

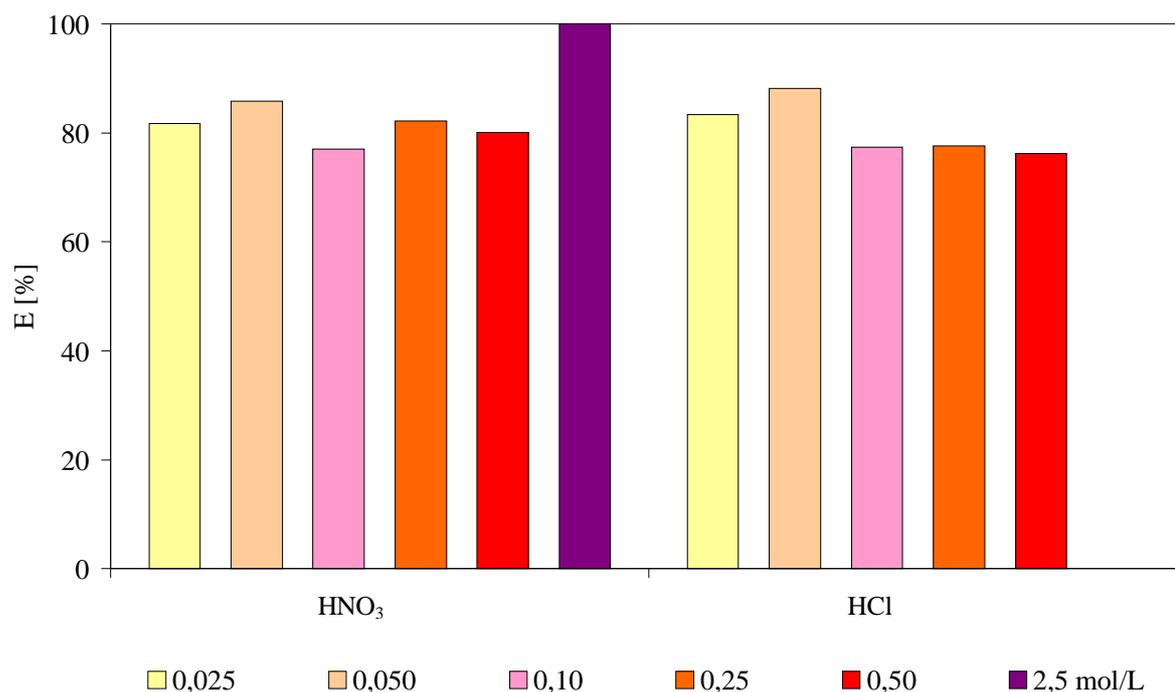


Abbildung 65: Prozentuale Cadmianreicherungen E in der Wasserphase nach sauren Re-extraktionen aus der mizellaren Phase.

Die Reextraktion von Cadmium gelingt mit Salz- sowie Salpetersäurekonzentrationen bis 0,5 mol/L zu 77 bis 88 %. Die Säurekonzentration übt jedoch keinen eindeutigen Einfluss auf die Anreicherung von Cadmium in die Wasserphase aus. Bei einer Salzsäurekonzentration von 2,5 mol/L tritt eine deutliche Phasenseparation auf, wobei die Tensidphase über der Wasserphase entsteht; zwei klare Phasen werden jedoch bis zu einer Temperatur von 98 °C nicht erhalten. Die entsprechende salpetersaure Modelllösung hingegen entwickelt zwei klare Phasen, wobei die Tensidphase typischerweise unterhalb der Wasserphase entsteht und eine quantitative Reextraktion von Cadmium in die Wasserphase gelingt.

Die Reextraktionen von Nickel weisen bei einem Zusatz von 500 mmol/L Calciumchlorid ebenfalls keine Relation zur Protolytkonzentration auf. Die isolierten Nickelanteile sind jedoch erheblich höher als entsprechende Werte calciumchloridfreier Modelllösungen. Mit Salzsäure werden zwischen 78 und 88 % Nickel in die Wasserphase überführt. Mit Salpetersäurekonzentrationen bis 0,5 mol/L sind die Messwertschwankungen deutlich höher und die isolierten Nickelanteile liegen zwischen 72 und 90 %. Allerdings wird mit einer Salpetersäurekonzentration von 2,5 mol/L eine quantitative Abtrennung des freien Nickels in der Wasserphase erreicht.

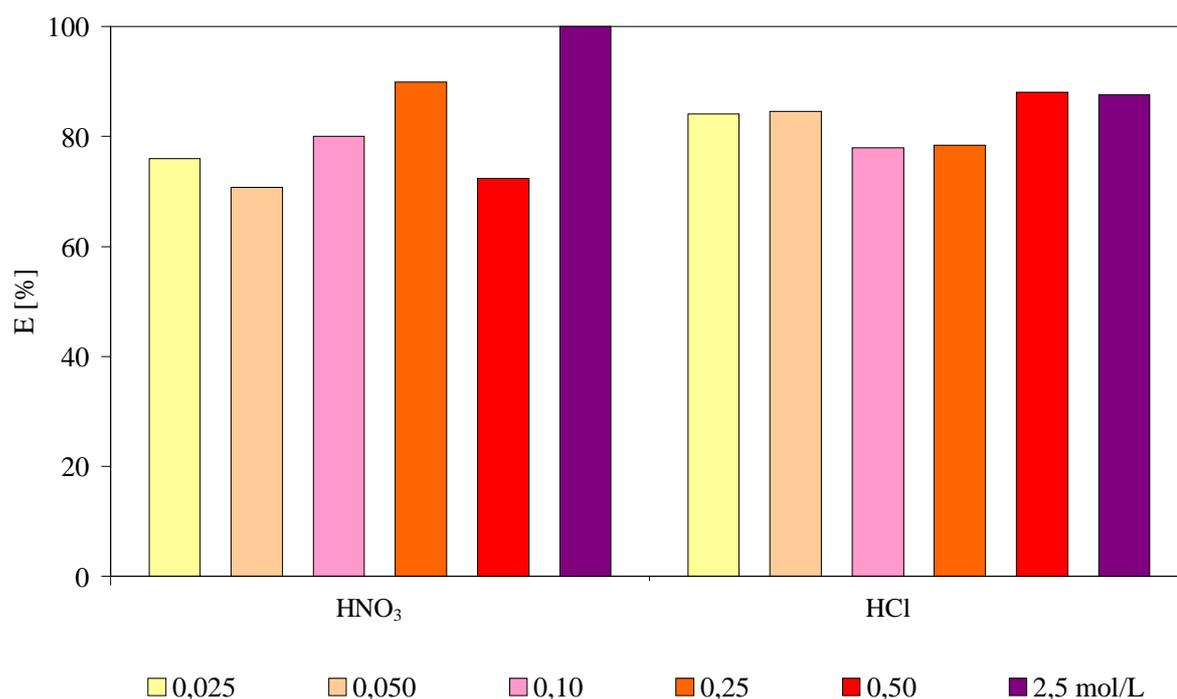


Abbildung 66: Prozentuale Nickelanreicherungen E in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der mizellaren Phase.

Aufgrund der hohen Komplexbildungskonstante für Bis-*N*-benzoyl-*N*', *N*'-diethylthioureato)-kupfer(II) von über 19 ist die unvollständige Dekomplexierung bei niedrigen Säurekonzentrationen anhand der verbleibenden Gelbfärbung der Lösungen evident. Die Kupferchelate werden bei der Phasentrennung in die Tensidphasen überführt; die Wasserphasen hingegen sind farblos. Unter Verwendung von Salzsäure ist erst bei einer Säurekonzentration von 2,5 mol/L eine vollständige Entfärbung der Lösung zu beobachten. Daher nehmen die prozentual in die Wasserphase überführten Kupferanteile mit steigender Säurekonzentration stetig zu und sind bei Säurekonzentrationen bis 0,25 mol/L mit 29 bis 50 % gering.

Obwohl Salzsäure mit einem pK_S -Wert von etwa -7 deutlich saurer als Salpetersäure ist ($pK_S = -1,4$),^[7] sind die Lösungen bereits bei Salpetersäurekonzentrationen von 0,25 mol/L vollständig entfärbt und die prozentual in die Wasserphase überführten Kupferanteile steigen sprunghaft auf 82 % an. Eine quantitative Kupferentfernung ist jedoch selbst bei hohen Säurekonzentrationen von 2,5 mol/L nicht möglich und es verbleiben in salzsauren Lösungen 13 % und in salpetersauren Lösungen 9 % Kupfer in der Tensidphase.

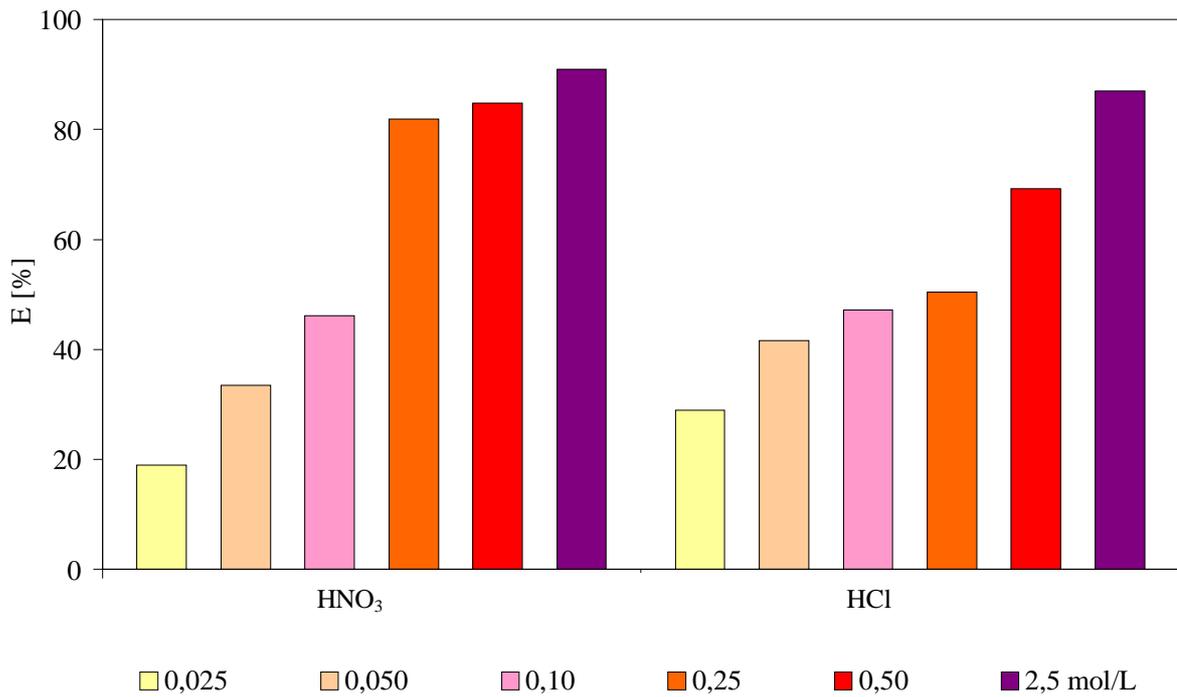


Abbildung 67: Prozentuale Kupferanreicherungen E in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der Mizellaren Phase.

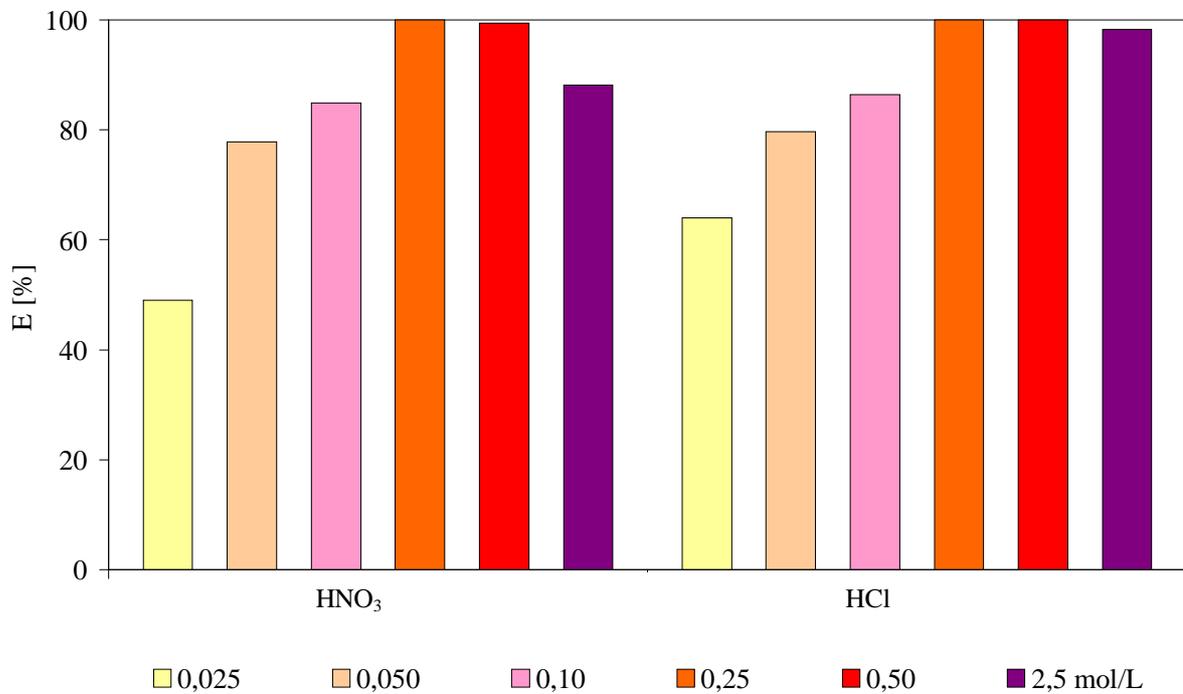


Abbildung 68: Prozentuale Bleianreicherungen E in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der Mizellaren Phase.

Entgegen den bislang diskutierten Reextraktionen von Cadmium, Nickel und Kupfer zeigt Blei eine außergewöhnliche Beziehung zwischen der Säurekonzentration und der prozentualen Bleianreicherung. Zunächst nehmen die reextrahierten Bleianteile mit steigender Säurekonzentration zu und erreichen jeweils bei 0,25 mol/L ein Maximum, wobei das Blei quantitativ isoliert wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Protolytkonzentrationen hingegen sinken die prozentual in die Wasserphase überführten Anteile.

11.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Parameteroptimierungen

In den **Tab. 27** und **28** sind jeweils die maximal isolierten Schwermetallanteile der Cloud Point-Anreicherungen sowie der sauren Reextraktionen jeder pH-Reihe zusammengefasst. Zur Schwermetallentfernung aus den Modelllösungen anhand einer ersten temperaturinduzierten Phasentrennung stellte sich für Cadmium und Kupfer ein pH-Wert von 6,0 sowie für Nickel und Blei von 6,5 als günstig heraus. Aus calciumchloridfreien Lösungen TL 5:1 werden dabei zwischen 86 und 89 % Cadmium, Nickel und Kupfer abgetrennt. Die Bleiisolierung gelingt hingegen lediglich zu 34 %.

Bei der anschließenden sauren Reextraktion werden Kupfer und Blei quantitativ isoliert, wobei für Kupfer aufgrund der höheren Komplexstabilität höhere Salpetersäurekonzentrationen von 2,5 mol/L nötig sind. Für die saure Reextraktion von Cadmium erwies sich Salpetersäure in einer Konzentration von 0,5 mol/L als effektivstes Reextraktionsadditiv und es werden 88,4 % Cadmium in die Wasserphase überführt. Salz- und Schwefelsäure erreichen hingegen maximale Anreicherungen von 65 bzw. 69 % bei absoluten Säurekonzentrationen von 0,5 bzw. 2,5 mol/L. Die Isolierung von Nickel gelingt mit 0,1 mol/L Schwefelsäure zu 79 % sowie mit 0,5 mol/L Salpetersäure zu 73 %. Für die Bleiabtrennung genügt bereits die Zugabe von 0,5 mol/L Salpeter- oder Salzsäure, um eine quantitative Isolierung zu erzielen. Kupfer wird durch eine Zugabe von 0,5 mol/L Salpetersäure mit 98,7 % ebenfalls nahezu vollständig abgetrennt. Allerdings ist für die quantitative Abtrennung eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration auf 2,5 mol/L nötig.

Tabelle 27: Maximale prozentuale Schwermetallanreicherungen E_1 in der Tensidphase nach der ersten Cloud-Point-Extraktion sowie E_2 in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der mizellaren Phase der Modelllösungen TL 5:1 und hierfür erforderliche Säurekonzentration c_s sowie resultierende Gesamtanreicherungen E_{ges} .

Metall	E_1 [%]	Säure	c_s [mol/L]	E_2 [%]	E_{ges} [%]
Cd	86,2	H ₂ SO ₄	2,5	69,0	59,5
		HNO ₃	0,5	88,4	60,3
		HCl	0,5	65,1	56,1
Ni	87,8	H ₂ SO ₄	0,1	79,4	69,6
		HNO ₃	0,5	73,3	64,2
		HCl	0,05/0,25	60,1	52,7
Cu	89,2	HNO ₃	0,5	98,7	88,0
		HCl	2,5	100,0	89,2
Pb	34,1	HNO ₃	0,5	100,0	34,1
		HCl	0,5	100,0	34,1

Ein Zusatz von 500 mmol/L Calciumchlorid beeinflusst die Anreicherung von Kupfer und Nickel nur geringfügig, wohingegen mit 47 % wesentlich höhere Bleimengen in die mizellare Phase überführt werden. Cadmium bildet mit Chloridionen sehr stabile Chlorokomplexe, wodurch dessen Isolierung in die Tensidphase mit 16 % erheblich behindert wird. Auf die saure Reextraktion von Cadmium, Nickel und Blei hingegen wirkt sich ein Calciumchloridzusatz aufgrund des strukturfördernden Einflusses positiv aus. In den calciumchloridhaltigen Modellreihen TL500 gelingt daher eine quantitative Cadmium- sowie Nickelisolierung mit 2,5 M Salpetersäure. Für Blei wird eine maximale und gleichzeitig quantitative Isolierung schon mit niedrigeren Konzentrationen von 0,25 M Salz- sowie Salpetersäure erreicht. Kupfer, welches die stabilsten Verbindungen mit BDET bildet, kann im untersuchten Konzentrationsbereich weder mit Salz- noch Salpetersäure von 0,025 bis 2,5 mol/L abgetrennt werden. Bei Verwendung von 0,5 M Salpetersäure werden 85 % Kupfer, mit 2,5 M Salzsäure 87 % Kupfer isoliert.

Tabelle 28: Maximale prozentuale Schwermetallanreicherungen E_1 in der Tensidphase nach der ersten Cloud-Point-Extraktion sowie E_2 in der Wasserphase nach sauren Reextraktionen aus der Mizellaren Phase der Modelllösungen TL500 und hierfür erforderliche Säurekonzentration c_s sowie resultierende Gesamtanreicherungen E_{ges} .

Metall	E_1 [%]	Säure	c_s [mol/L]	E_2 [%]	E_{ges} [%]
Cd	15,8	HNO ₃	2,5	100,0	15,8
		HCl	0,05	88,2	13,9
Ni	90,3	HNO ₃	2,5	100,0	90,3
		HCl	0,5/2,5	88,0/88,5	79,5/80,0
Cu	89,9	HNO ₃	2,5	91,0	81,8
		HCl	2,5	87,0	78,2
Pb	47,4	HNO ₃	0,25/0,5	100,0/99,4	47,4/47,1
		HCl	0,25/0,5	100,0/100,0	47,4

11.3 Cloud Point-Extraktionen der anfallenden Bodenextrakte

Der Cloud Point-Prozess wurde nun auf die schwermetallbeladenen Bodenextrakte ausgedehnt, die bei der Dekontaminierung der Böden anfallen und mit Bodenbestandteilen wie löslichen Salzen oder Huminstoffen verunreinigt sind. Nach der Anreicherung der Metallchelate in der mizellaren Phase wurden die zuvor bestimmten Parameter der sauren Reextraktionen (**Kap. 11.2**) auf die Isolierung der freien Metalle aus den Tensidphasen übertragen.

Alle sechs Modellböden sowie der Boden der Altlast wurden mit den Extraktionslösungen TL 5:1 und TL500 ohne Beprobung behandelt (**Kap. 10.2**). Nach 24 Stunden wurden die Bodensuspensionen abzentrifugiert und die pH-Werte der Bodenextrakte kontrolliert. Die pH-Werte der eingesetzten Extraktionslösungen lagen bei $7,0 \pm 0,1$. Aufgrund der schwach bis mäßig sauren Bodenreaktionen sowie der Protonenabspaltung von BDET bei der Metallkoordination sinken die pH-Werte der Extraktionslösungen während der Bodenbehandlungen jeweils um etwa 0,5 Einheiten auf $6,5 \pm 0,2$. Dies entspricht dem optimalen, schwach sauren Bereich für die folgenden Cloud Point-Extraktionen, weshalb auf eine pH-Regulierung verzichtet wurde. Sämtliche Cloud Point-Versuche wurden dreifach durchgeführt. Die Schwermetallgehalte der dabei entstehenden Phasen wurden durch Flammen-AAS (Standardadditionsverfahren) bestimmt. Angegeben werden jeweils die Mittelwerte der relevanten Größen (**Gl. 21**). Die Messwertschwankungen lagen zwischen 5 und 12 % relativer Standardabweichung (**Gl. 23**).

11.3.1 Elektrolytfreie Bodenextrakte

Anreicherung

Jeweils 150 mL Bodenextrakt TL 5:1 wurden über einen Zeitraum von drei Stunden auf die Phasenseparationstemperatur von 68,5 °C erwärmt, wonach zwei klare Fraktionen erhalten wurden. Im Vergleich zu reinen Modelllösungen TL 5:1, die während der Phasenseparation Tensidphasen mit einem Volumen von $13,5 \pm 1,0$ mL entwickeln, führen die gelösten Bodenbestandteile zu einer Tensidphasenkontraktion, so dass zwischen 8 und 11 mL mizellare Phase entstehen. Die genauen Tensidphasenvolumina und die daraus resultierenden maximalen Anreicherungsfaktoren sind **Tab. 29** zu entnehmen.

Tabelle 29: Tensidphasenvolumina V_M nach der Cloud Point-Extraktion von jeweils 150 mL der Bodenextrakte TL 5:1 sowie resultierende maximale Anreicherungsfaktoren AF_{\max} .

Boden	A(Cd)	B(Cd)	C(Cd)	A(Ni)	B(Ni)	C(Ni)	D
V_M [mL]	10,8	9,9	10,1	10,6	11,1	9,7	8,1
AF_{\max}	13,9	15,2	14,9	14,1	13,5	15,4	18,6

Die Bodenextrakte wiesen sämtlich eine geringe Braunfärbung auf, die mit dem Humusgehalt des Bodens an Intensität steigt. Während der Phasentrennung reichern sich die gelösten Bodenbestandteile in der Tensidphase an, so dass eine nahezu farblose wässrige Phase und eine braungefärbte Tensidphase entstehen. Die prozentualen Schwermetallanreicherungen in der Tensidphase sind in **Abb. 69** gegeben.

In den Modellversuchen werden aus calciumchloridfreien Lösungen TL 5:1 durch entsprechende Cloud Point-Extraktionen 86 % Cadmium sowie 88 % Nickel abgetrennt. Die Cloud Point-Extraktionen der calciumchloridfreien Bodenextrakte der Modellböden A bis C büßen mit Ausnahme von Boden A(Ni) nicht an Effektivität ein. Es werden zwischen 85 und 89 % der Schwermetalle in die Tensidphase überführt. Die ebenfalls in der mizellaren Phase angereicherten Bodenbestandteile stören folglich weder die Überführung der Metallchelate in die mizellaren Phasen, noch senken sie deren Beladungskapazität.

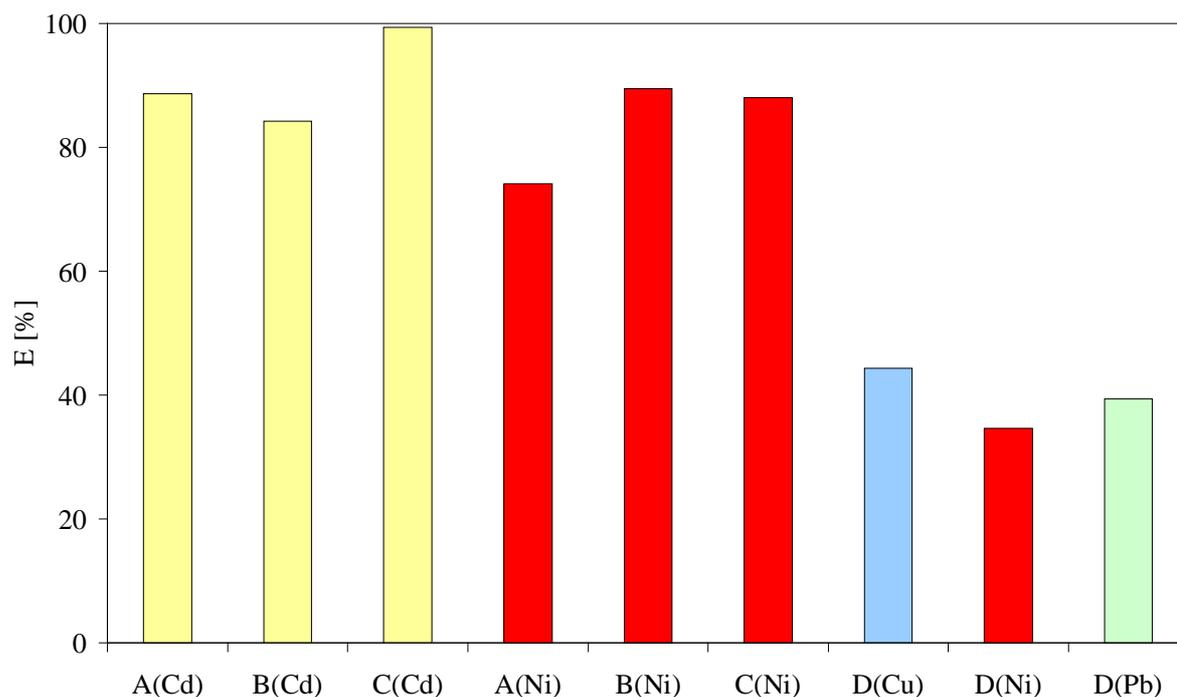


Abbildung 69: Anreicherung der Schwermetallchelate in der Tensidphase aus den Bodenextrakten TL 5:1.

Die Anreicherung von Cadmium aus Bodenextrakt C(Cd) gelingt mit über 99 % nahezu quantitativ. Eine höhere Effizienz von Cloud Point-Extraktionen verunreinigter Bodenextrakte ist möglicherweise auf eine Pufferwirkung von Huminstoffen zurückzuführen. Die aufgrund der Temperaturerhöhung hervorgerufene Vergrößerung der Mizellenverbände und damit einhergehende pH-Änderungen werden ausgeglichen (**Kap. 11.2.1**). Dagegen verbleiben 26 % Nickel der Extraktionslösung A(Ni) in der Wasserphase.

Während der Phasenseparation der mischkontaminierten Bodenextrakte D werden die Komplexe des Kupfers, Nickels und Bleis simultan in der Tensidphase konzentriert. Deren Beladungskapazität bezüglich der Nickel- und Kupferchelate, die in entsprechenden Modelllösungen jeweils zu 90 % angereichert werden, wird durch die gleichzeitige Anreicherung gelöster Verunreinigungen stark herabgesetzt. Es werden lediglich 35 bzw. 45 % dieser Metalle aus der Wasserphase entfernt. Die Anreicherung von Blei hingegen ist mit 39 % etwas höher als in den entsprechenden Modelllösungen.

Die Restgehalte in den Wasserphasen sowie die Anreicherungsfaktoren sind **Tab. 30** zu entnehmen. Mit Ausnahme von A(Ni) und D(Ni) enthalten die wässrigen Phasen weniger als 1 mg/L Schwermetall.

Tabelle 30: Schwermetallanfangs- und -restgehalt in den entstehenden Phasen sowie Anreicherungsfaktoren der Cloud Point-Extraktionen der Bodenextrakte TL 5:1.

Boden	c_0 [mg/L]	c_M [mg/L]	c_w [mg/L]	AF
A(Cd)	4,44	54,63	0,54	12,32
B(Cd)	4,95	63,23	0,84	12,81
C(Cd)	6,21	91,73	0,04	14,82
A(Ni)	10,95	114,85	3,04	10,46
B(Ni)	7,52	90,91	0,86	12,07
C(Ni)	8,21	111,84	1,05	13,56
D(Cu)	0,69	5,68	0,41	8,26
D(Ni)	8,04	51,52	5,56	6,44
D(Pb)	0,79	5,76	0,50	7,34

Reextraktion

Für die Abtrennung der freien Schwermetalle wurden jeweils 5 mL der isolierten Tensidphase mit 5 mL verdünnter Säure versetzt, gut durchmischt und auf die jeweilige Separationstemperatur erwärmt, die um 2 °C über dem in **Kap. 11.2.1** ermittelten Trübungspunkt T_{CP} liegt (siehe auch **Tab. 38** bis **41**). Zwei klare Phasen entwickeln sich innerhalb von 30 Minuten.

Für die saure Reextraktion von Cadmium in den Modellreihen erwies sich Salpetersäure in einer Konzentration von 0,5 mol/L als am besten geeignet. Es werden 88,4 % Cadmium in die Wasserphase überführt, wohingegen in den Konzentrationsreihen von Salz- und Schwefelsäure maximale Anreicherungen von 65,1 bzw. 69,0 % bei absoluten Säurekonzentrationen von 0,5 bzw. 2,5 mol/L erzielt werden. Daher wurden die cadmiumhaltigen Tensidphasen der Bodenextrakte A(Cd) bis C(Cd) zunächst mit einem äquivalenten Volumen einer 1 M Salpetersäure versetzt. Dabei ergibt sich eine quantitative Abtrennung von Cadmium für die Bodenextrakte B(Cd) und C(Cd) sowie eine Isolierung von 91 % für A(Cd). Letzterer wurde daher zusätzlich mit 1 M Salzsäure sowie 5 M Schwefelsäure versetzt.

Nach der Phasentrennung der salzsauren Tensidphase zeigte sich keine Zunahme der Cadmiumanreicherung, wohingegen Schwefelsäure eine vollständige Abtrennung zuließ. Weitere Versuche mit Schwefelsäure niedrigerer Konzentration ergaben, dass zur vollständigen Isolierung von Cadmium eine Konzentration von 0,5 mol/L ausreicht (**Abb. 70**).

Die Isolierung von Nickel gelang in den Modelluntersuchungen mit 0,1 mol/L Schwefelsäure zu 79,4 % sowie mit 0,5 mol/L Salpetersäure zu 73 %. Durch eine entsprechende Schwefelsäurezugabe werden aus den Bodenextrakten A(Ni) bis C (Ni) jeweils etwa die Hälfte des Nickels abgetrennt. Eine Erhöhung der Säurekonzentration auf 0,5 mol/L lässt eine geringe Zunahme auf 72, 67 bzw. 81 % erkennen. Die Zugabe von 0,5 mol/L Salzsäure steigert die Anreicherungen auf 90, 83 bzw. 91 %. Schließlich gelang mit 0,5 mol/L Salpetersäure die Isolierung von 91, 85 bzw. 91 % Nickel.

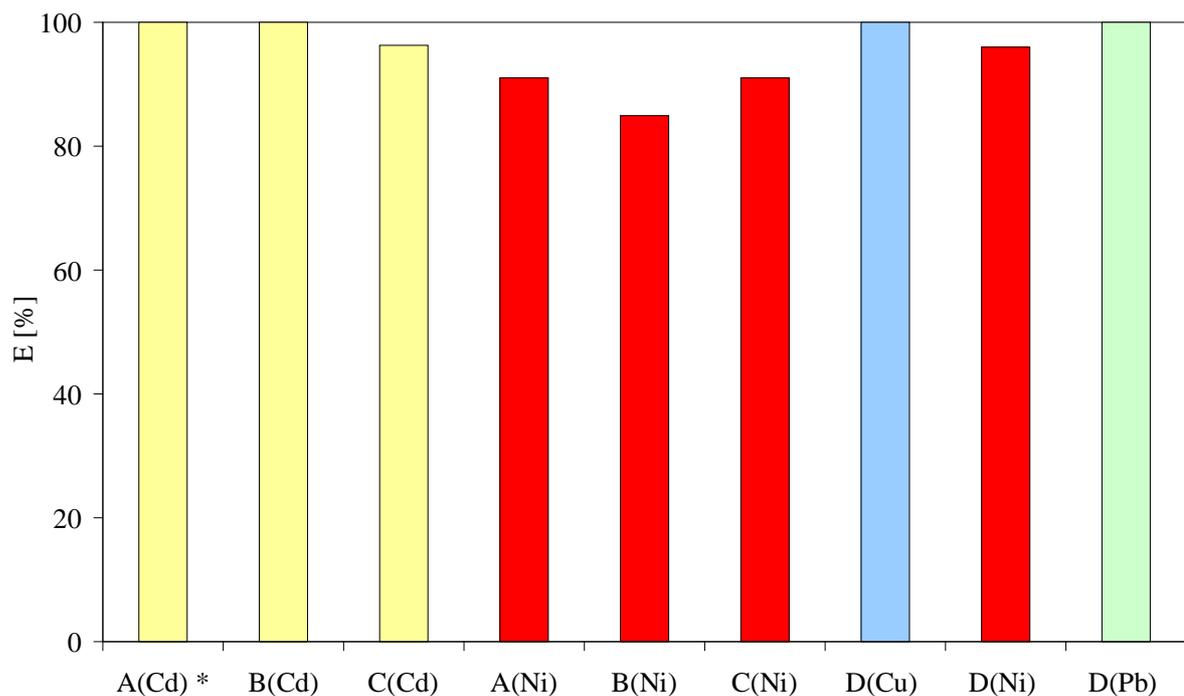


Abbildung 70: Abtrennung der Schwermetalle in die Wasserphase nach Zugabe von 0,5 mol/L HNO₃; *) 0,5 mol/L H₂SO₄.

Boden D enthält eine Mischkontamination aus Kupfer, Nickel und Blei, so dass aus den Bodenextrakten alle drei Schwermetalle simultan abgetrennt werden mussten. In den Modelluntersuchungen zeigte sich, dass für die Bleiabtrennung bereits die Zugabe von 0,5 mol/L Salpeter- oder Salzsäure ausreicht, um eine quantitative Abtrennung zu erzielen.

Für eine nahezu vollständige Kupferisolierung von 98,7 % reicht ebenfalls eine Zugabe von 0,5 mol/L Salpetersäure aus. Allerdings ist für eine quantitative Abtrennung eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration auf 2,5 mol/L nötig. Für die Tensidphase der Bodenextrakte D ist eine Salzsäurezugabe von 0,5 mol/L ausreichend, Kupfer und Blei vollständig und 80% des Nickels abzutrennen. Mit 0,5 mol/L Salpetersäure hingegen wird neben der quantitativen Isolierung von Kupfer und Blei zudem Nickel zu 96 % in die Wasserphase überführt.

Tabelle 31: Kenngrößen der effektivsten sauren Reextraktion der Schwermetalle.

Boden	Säure	V _w [mL]	c _w [mg/L]	c _M [mg/L]	E [%]	AF
A(Cd)	1 M H ₂ SO ₄	6,2	44,16	0,00	100	1,62
A(Ni)	1 M HNO ₃	4,7	109,34	9,83	91	1,91
B(Cd)	1 M HNO ₃	7,6	41,62	0,00	100	1,31
B(Ni)	1 M HNO ₃	4,3	90,06	11,92	85	1,98
C(Cd)	1 M HNO ₃	4,7	93,24	3,29	96	2,03
C(Ni)	1 M HNO ₃	6,2	82,18	13,08	91	1,48
D(Cu)	1 M HNO ₃	6,2	2,85	0,00	100	1,50
D(Ni)	1 M HNO ₃	6,2	37,26	3,10	96	1,44
D(Pb)	1 M HNO ₃	6,2	4,34	0,00	100	1,50

Die Verunreinigung der Lösungen durch Huminstoffe und wasserlösliche Bodensalze stört die Anreicherung der Schwermetallkomplexe nicht oder nur geringfügig, wohingegen die anschließende Abtrennung der freien Metallionen höhere Anreicherungen erzielt. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits in den Modellversuchen beobachtet, als bei der Abtrennung der Schwermetalle aus elektrolythaltigen Lösungen tendenziell höhere Anreicherungen erreicht wurden. Zudem wird weder die Zersetzung von Bis-(*N*-benzoyl-*N'*, *N'*-diethylthioureato)-cadmium(II) noch die des entsprechenden Bleikomplexes anhand der Bildung des entsprechenden Sulfids beobachtet.

11.3.2 Elektrolythaltige Bodenextrakte

Anreicherung

Jeweils 150 mL der Extraktionslösungen TL500 wurden auf die Phasenseparationstemperatur von 61,0 °C erwärmt. Nach etwa 1 ½ Stunden ist die Phasentrennung beendet und es werden zwei klare Fraktionen erhalten. Während in den entsprechenden Modelllösungen $12,0 \pm 1,0$ mL Tensidphase entstehen, nehmen die mizellaren Phasen der Reallösungen TL500 Volumina zwischen 7,9 und 10,6 mL ein. Die genauen Tensidphasenvolumina und daraus errechneten maximalen Anreicherungsfaktoren sind **Tab.32** zu entnehmen.

Tabelle 32: Tensidphasenvolumina V_M nach der Cloud Point-Extraktion von jeweils 150 mL der Bodenextrakte TL500 sowie resultierende maximale Anreicherungsfaktoren AF_{max} .

Boden	A(Cd)	B(Cd)	C(Cd)	A(Ni)	B(Ni)	C(Ni)	D
V_M [mL]	10,6	10,1	9,6	10,4	10,1	9,6	7,9
AF_{max}	14,1	14,9	15,6	14,4	14,8	15,7	18,9

Die Puffereigenschaften der gelösten Huminstoffe verbessern die Schwermetallanreicherungen im Vergleich mit den Modelllösungen. Während die Cadmianreicherung in den Modelllösungen aufgrund des Calciumchloridzusatzes nur zu 16 % gelingt, werden aus den Bodenextrakten TL500 der Böden A(Cd) bis C(Cd) zwischen 90 und 96 % Cadmium separiert. Die Nickelisolierungen in die Tensidphasen der Bodenextrakte A(Ni) bis C(Ni) entsprechen mit Werten zwischen 88 und 93 % näherungsweise den in Modellversuchen erreichten Anreicherungen von 90 %. Die simultane Anreicherung von Kupfer, Nickel und Blei erwies sich in calciumchloridfreien Bodenextrakten als problematisch, wohingegen hier 88 bis 93 % der Mischkontamination in die Tensidphase überführt werden. **Tab. 33** fasst wichtige Kenngrößen der Cloud Point-Extraktionen zusammen. Aufgrund der hohen Desorptionsraten der extraktiven Behandlungen der Modellböden mit calciumchloridhaltigen Extraktionslösungen TL500 sind die Schwermetallanfangsgehalte der Bodenextrakte entsprechend hoch.

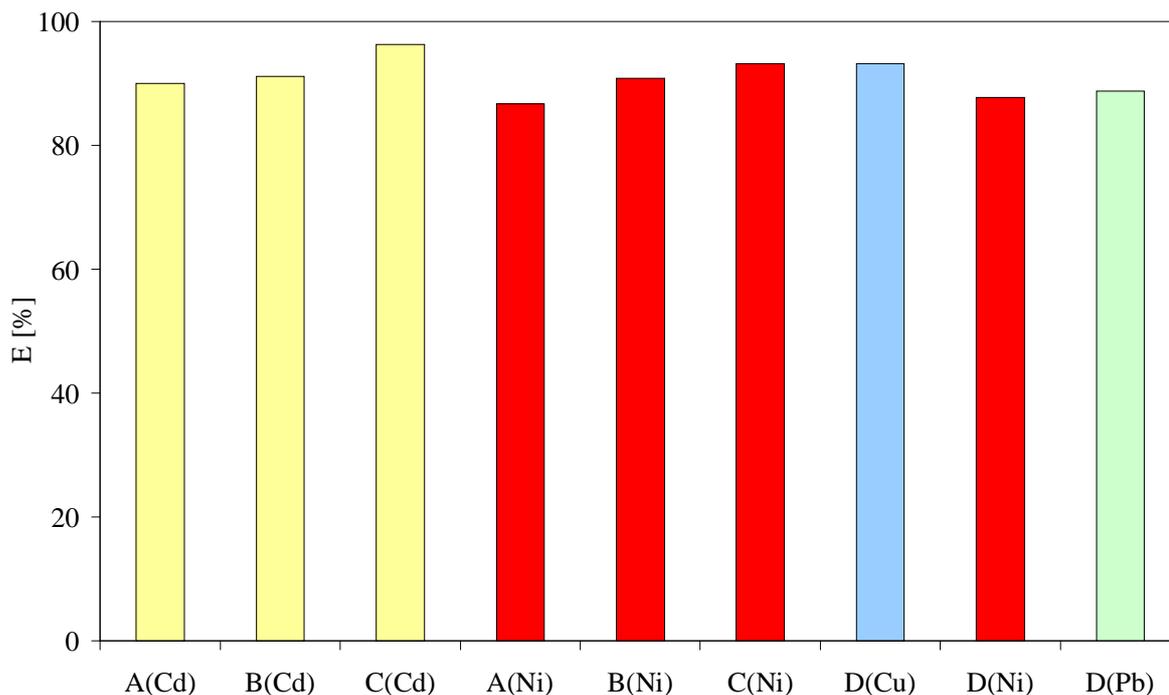


Abbildung 71: Anreicherung der Schwermetallchelate in der Tensidphase aus Bodenextrakten mit TL500.

Es resultieren trotz hoher Anreicherungsfaktoren Restgehalte in der Wasserphase zwischen 1 und 5 mg/L. Die Beladung der mizellaren Phase ist mit Schwermetallgehalten zwischen 570 und 670 mg Cd/L sowie zwischen 230 und 320 mg Ni/L sehr hoch.

Tabelle 33: Schwermetallanfangs- und -restgehalt in den entstehenden Phasen sowie Anreicherungsfaktoren der Cloud Point-Extraktionen der Bodenextrakte TL500.

Boden	c_0 [mg/L]	c_M [mg/L]	c_w [mg/L]	AF
A(Cd)	44,75	569,88	4,81	12,69
B(Cd)	42,01	568,66	3,99	13,58
C(Cd)	44,50	669,18	1,79	15,01
A(Ni)	21,48	268,52	3,08	12,48
B(Ni)	23,51	317,26	2,30	13,45
C(Ni)	15,99	232,88	1,15	14,64
D(Cu)	0,65	11,41	0,05	17,61
D(Ni)	14,91	248,30	1,93	16,58
D(Pb)	3,14	52,87	0,37	16,79

Reextraktion

Die anschließende Isolierung der freien Metalle durch erneute Cloud Point-Extraktion der Tensidphase nach der Zugabe eines äquivalenten Volumens verdünnter Säure gelang in den Modellversuchen für Cadmium und Nickel mit 2,5 M Salpetersäure quantitativ. Die Verunreinigungen in den Extrakten der Modellböden A bis C stören diesen Aufreinigungsschritt nicht signifikant, so dass auch hier eine quantitative Cadmiumisolierung erfolgt und Nickel zu 95 bis 97 % abgetrennt werden.

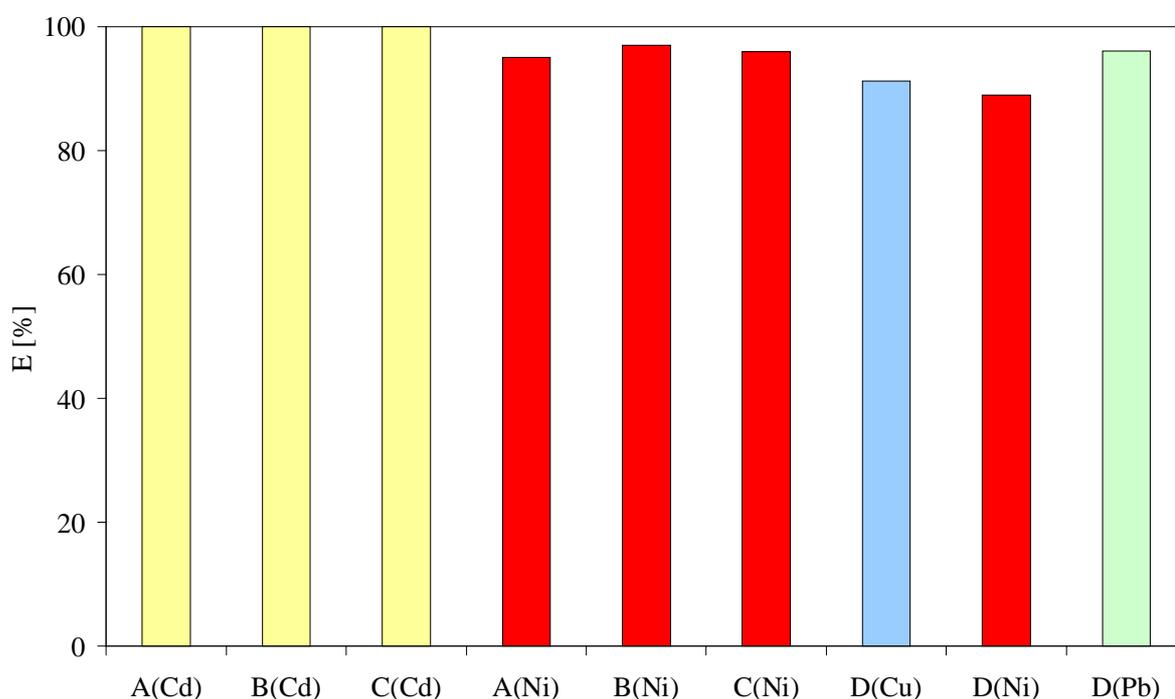


Abbildung 72: Anreicherung der Schwermetalle in der Wasserphase nach Zugabe von 2,5 M HNO₃.

Die Übertragung der Parameter der Modellversuche auf die Mischkontamination der Bodenextrakte D gestaltete sich als schwierig. Nickel wurde in den Modellreihen lediglich mit 2,5 M Salpetersäure vollständig abgetrennt, wohingegen für Blei die maximale und gleichzeitig quantitative Isolierung mit 0,25 M Salz- sowie Salpetersäure gelang und bei weiterer Erhöhung der Säurekonzentration die Anreicherungen abnahmen. Eine quantitative Kupferabtrennung war dagegen weder mit Salz- noch Salpetersäure im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 mol/L möglich. Bei Verwendung von 0,5 M Salpetersäure wurden 85 % Kupfer, mit 2,5 M Salzsäure 87 % Kupfer isoliert. Aufgrund dieser Diskrepanzen wurden zunächst geringe Säurekonzentrationen untersucht.

Mit 0,25 M Salzsäure werden jedoch für alle Schwermetalle nur ungenügende Anreicherungen in der Wasserphase von 25 bis 35 % erzielt. Die Verwendung von 2,5 M Salzsäure verbessert die Schwermetallabtrennung erheblich und erhöht die Anreicherungen auf 70 bis 85 %. Die höchsten Anreicherungen wurden schließlich mit 2,5 M Salpetersäure erreicht, so dass 91 % Kupfer, 89 % Nickel und 96 % Blei von den Extraktionsadditiven abgetrennt wurden.

Tab. 34 gibt eine Übersicht über die relevanten Kenngrößen der sauren Reextraktionen zur Isolierung der Schwermetalle.

Tabelle 34: Kenndaten der Schwermetallabtrennung aus den Bodenextrakten TL500.

Boden	Säure	V _w [mL]	c _w [mg/L]	c _M [mg/L]	E [%]	AF
A(Cd)	2,5 M HNO ₃	5,71	496,85	0,00	100,0	1,75
A(Ni)	2,5 M HNO ₃	5,45	233,46	14,74	95,0	1,74
B(Cd)	2,5 M HNO ₃	5,91	482,75	0,00	100,0	1,69
B(Ni)	2,5 M HNO ₃	5,95	257,61	11,72	97,1	1,63
C(Cd)	2,5 M HNO ₃	5,45	624,21	0,00	100,0	1,83
C(Ni)	2,5 M HNO ₃	5,45	205,92	10,30	96,1	1,76
D(Cu)	2,5 M HNO ₃	7,23	7,39	1,23	91,2	1,30
D(Ni)	2,5 M HNO ₃	7,23	152,15	49,06	88,9	1,23
D(Pb)	2,5 M HNO ₃	7,38	34,27	3,97	96,0	1,30

11.4 Zusammenfassung der Versuchsreihen zur Aufarbeitung der Bodenextrakte

Die schwermetallbelasteten Bodenextrakte wurden durch zweifache Cloud Point-Extraktion aufgereinigt. Während der ersten temperaturinduzierten Phasentrennung reichern sich die hydrophoben Schwermetallkomplexe des BDET in der mizellaren Phase an. Die Phasen wurden getrennt und die Tensidphase mit einem äquivalenten Volumen verdünnter Säure versetzt. Durch diese saure Reextraktion wurden die freien Schwermetalle in der Wasserphase von den Extraktionsadditiven isoliert. Zunächst wurden die Parameter dieses Cloud Point-Prozesses anhand von Modelllösungen optimiert, die anschließend auf die anfallenden Bodenextrakte TL 5:1 und TL500 der Modellböden sowie des Bodens der Altlast übertragen wurden.

Aus den calciumchloridfreien Extraktionslösungen der Modellböden werden während des gesamten Prozesses zwischen 76 und 96 % Cadmium bzw. Nickel von den Extraktionsadditiven abgetrennt. Dabei werden Anreicherungsfaktoren zwischen 10 und 12 erzielt. Aus dem entsprechenden Bodenextrakt des Bodens der Altlast hingegen werden lediglich 33 % bis 39 % der Schwermetalle isoliert.

Der Cloud Point-Prozess ist für die Aufarbeitung der calciumchloridhaltigen Extraktionslösungen TL500 aufgrund der strukturfördernden Wirkung des Elektrolyten wesentlich effektiver. Diese Tendenz ist bei dem Boden der Altlast besonders ausgeprägt. Die absoluten Anreicherungen steigen auf 88 % Kupfer, 78 % Nickel sowie 85 % Blei an. Aufgrund der hohen Anreicherungsfaktoren zwischen 10 und 11 liegen die Schwermetalle deutlich angereichert vor (7,4 mg Cu/L, 152,1 mg Ni/L, 34,3 mg Pb/L).

12 Kreislaufführung der Extraktionsadditive

Anhand der Modellböden C(Cd) sowie C(Ni) wurde die Kreislaufführung der eingesetzten Chemikalien untersucht. Zunächst wurde die Bodensubstanz durch 24-stündige Behandlung mit der entsprechenden Extraktionslösung (C(Ni) mit TL 10:1 sowie C(Cd) mit TL 500) dekontaminiert (Bodenextraktion BE). Die schwermetallbelastete Extraktionslösung (EL) wurde durch zweifache Cloud Point-Extraktion aufgearbeitet. Nach der ersten Phasentrennung (Cloud Point-Extraktion 1, CP1) resultieren eine mizellare Phase, welche die Schwermetallchelate enthält (MP), sowie eine schwermetallarme Wasserphase (WP). Die anschließende saure Reextraktion (Cloud Point-Extraktion 2, CP2) isolierte schließlich die freien Schwermetalle in der Wasserphase (WP') von den Additiven Triton X-100 sowie BDET in der Tensidphase (MP') (Abb. 73).

Diese Tensidphase (MP') wurde nun mit der schwermetallarmen Wasserphase der ersten Cloud Point-Extraktion (WP) so verdünnt, dass ein Tensidgehalt von etwa 2 % (w/v) resultierte (EL'). Deren pH-Wert wurde auf $7,0 \pm 0,1$ eingestellt und zur Schwermetallextraktion einer weiteren Bodenprobe verwendet.

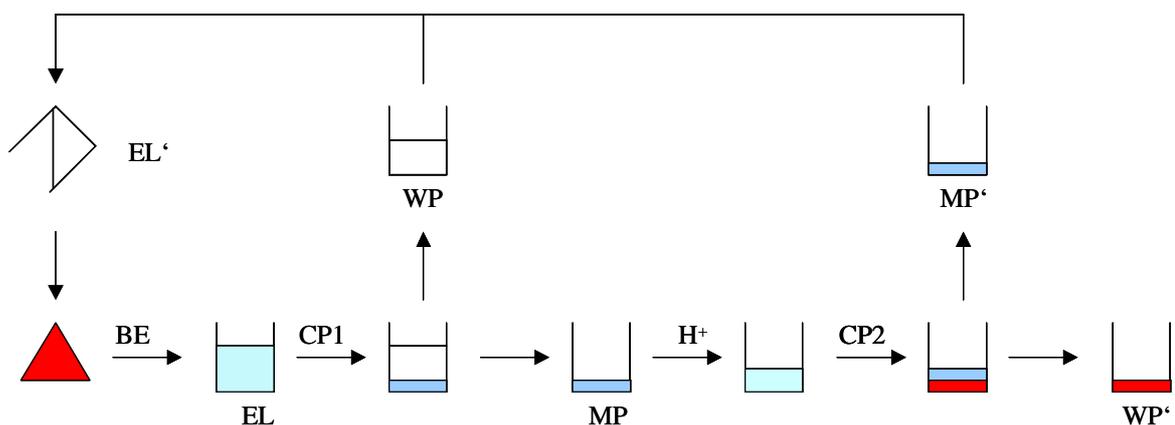
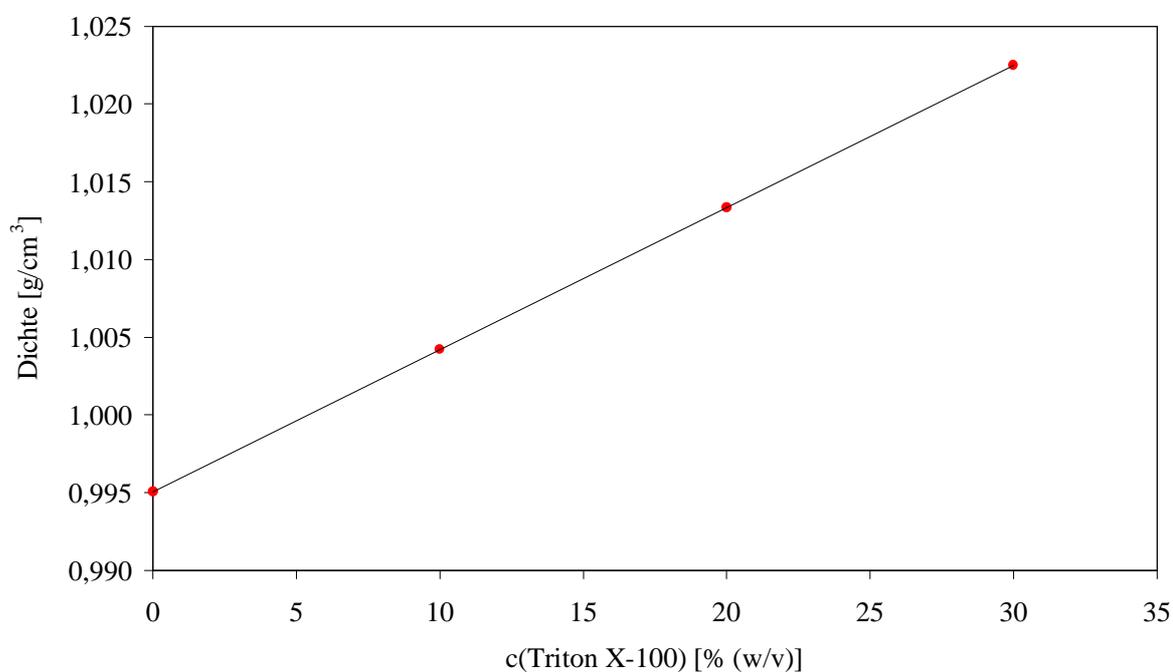


Abbildung 73: Kreislaufführung von Triton X-100 und BDET bei der Schwermetallentfernung aus kontaminierten Böden sowie Aufarbeitung der dabei anfallenden Extraktionslösungen; BE: Bodenextraktion; EL: Extraktionslösung; CP1/2: Cloud Point-Extraktion zur Anreicherung/Isolierung der Metalle; MP: mizellare Phase; WP: Wasserphase.

Die ungefähren Tensidgehalte der mizellaren Phasen wurden über pyknometrische Dichtebestimmungen ermittelt. Hierzu wurden zunächst wässrige Triton X-100-Lösungen unterschiedlichen Tensidgehalts hergestellt, deren Dichten bei $25,1\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ zur Erstellung einer Kalibriergeraden ermittelt wurden. Den Zusammenhang zwischen Tensidgehalt und Dichte der Lösung gibt **Abb. 74** wieder. Die genauen Versuchsdurchführungen der Bodenextraktionen sowie der Aufarbeitung der dabei anfallenden Bodenextrakte durch zweifache Cloud Point-Extraktion sind den **Kapiteln 10.2, 11.3.1** und **11.3.2** zu entnehmen. Die Daten der Bodenextraktionen C(Ni) mit TL 10:1 und C(Cd) mit TL500 sowie der angeschlossenen Aufarbeitungen der anfallenden Extraktionslösungen sind **Tab. 35** und **36** zu entnehmen.



$$y = 0,0009 x + 0,995 \quad R^2 = 1$$

Abbildung 74: Kalibriergerade zur pyknometrischen Bestimmung des Tensidgehalts einer mizellaren Phase.

Bei der Dekontamination von 5,0 g Bodensubstanz C(Ni) mit 617 mL Extraktionslösung TL 10:1 wurden 99,3 % Nickel aus dem Boden entfernt. 610 mL der mit 10,65 mg Ni/L belasteten Extraktionslösung wurden zur Nickelanreicherung auf 61,0 °C erwärmt. Die Analytverluste (in diesem Fall 7 mL) sind einerseits auf eine unvollständige fest/flüssig-Trennung nach der ersten Bodenbehandlung, andererseits auf Probenahmen zur Bestimmung der Schwermetallgehalte zurückzuführen. Nach drei Stunden wurden 39,8 mL Tensidphase mit einem Nickelgehalt von 150,78 mg/L sowie 570 mL Wasserphase mit einem Nickelgehalt von 0,86 mg/L erhalten, so dass 93 % des Nickels in der mizellaren Phase angereichert wurden.

Nach der Phasenisolierung wurde die Tensidphase mit einem äquivalenten Volumen einer 5 M Salpetersäure versetzt. Die Phasentrennung erfolgte bei einer Temperatur von 84,0 °C, wonach äquivalente Volumina Tensid- und Wasserphase erhalten wurden und 96,2 % des Nickels in die tensidarme Phase überführt wurden. Die Tensidphase enthielt neben 0,03 mg Ni/L etwa 28,5 % (w/v) TritonX-100.

Tabelle 35: Daten der Bodenextraktionen C(Ni) mit TL 10:1 sowie der angeschlossenen Aufarbeitung der anfallenden Extraktionslösungen.

Bodendekontamination C(Ni)			
m (Boden) [g]	V(TL500) [mL]	c _{EL} [mg/L]	D [%]
5	617	10,65	99,26
Cloud Point-Extraktion 1			
V ₀ [mL]	AF _{max}	c _{MP} [mg/L]	c _{WP} [mg/L]
610	15,3	150,78	0,86
Cloud Point-Extraktion 2			
V ₀ [mL]	AF _{max}	c _{MP} ' [mg/L]	c _{WP} ' [mg/L]
79,6	2,0	0,03	145,06

Aufgrund des wesentlich geringeren Schwermetallgehalts von Boden C(Cd) wurden für die Gewinnung einer ausreichenden Menge Extraktionslösung 20,0 g Bodensubstanz eingesetzt, die mit 102 mL Extraktionslösung TL500 behandelt wurden. Der isolierte Bodenextrakt enthielt nach der Mobilisierung von 95,3 % der Kontamination 44,46 mg Cd/L, wovon 95 mL zur Cadmiumanreicherung auf 86,5 °C erwärmt wurden. Zwei klare Phasen entwickelten sich innerhalb von drei Stunden und es wurden 6,3 mL Tensidphase mit einem Cadmiumgehalt von 634,84 mg/L sowie 88,7 mL Wasserphase mit einem Cadmiumgehalt von 0,84 mg/L erhalten, so dass 99 % des Cadmiums in die mizellare Phase überführt wurden.

Nach der Phasenisolierung wurde die Tensidphase mit einem äquivalenten Volumen einer 1 M Salpetersäure versetzt. Die Phasentrennung wurde bei einer Temperatur von 77,0 °C durchgeführt, wonach 6,0 mL Tensidphase sowie 6,6 mL Wasserphase erhalten wurden. Aufgrund einer quantitativen Cadmiumisolierung war die tensidarme Phase cadmiumfrei und enthielt etwa 29,3 % (w/v) TritonX-100.

Tabelle 36: Daten der Bodenextraktionen C(Cd) mit TL500 sowie der angeschlossenen Aufarbeitung der anfallenden Extraktionslösungen.

Bodendekontamination C(Cd)			
m (Boden) [g]	V(TL500) [mL]	c_{EL} [mg/L]	D [%]
20	102	44,46	95,27
Cloud Point- Extraktion 1			
V_0 [mL]	AF_{max}	c_{MP} [mg/L]	c_{WP} [mg/L]
95	15,0	634,84	0,84
Cloud Point- Extraktion 2			
V_0 [mL]	AF_{max}	c_{MP}' [mg/L]	c_{WP}' [mg/L]
12,6	1,9	0,00	687,74

Für eine Wiedereinschleusung der in der Tensidphase enthaltenen Additive in den Kreisprozess wurden die schwermetallarmen Tensidphasen der Cloud Point-Isolierungen (MP') mit der schwermetallarmen Wasserphase der Cloud Point-Anreicherungen (WP) verdünnt. Die nickelhaltige Tensidphase MP' (C(Ni), TL 10:1) enthielt etwa 28,5 % (w/v) Triton X-100. Daher wurden 39,8 mL dieser Phase mit 528,2 mL der durch die Cloud Point-Anreicherung gewonnene Wasserphase verdünnt. Die so hergestellte Bodenextraktionslösung EL' enthielt damit 2 % (w/v) Triton X-100 sowie 1,99 mg/L Nickel und wurde für eine weitere Dekontamination von 4,6 g neuer Bodenprobe C(Ni) verwendet. Die Bodensuspension wurde 24 Stunden intensiv durchmischt. Die anschließende Bestimmung des Nickelgehalts im Bodenextrakt zeigte, dass das Desorptionspotential der im Kreislauf geführten Extraktionsadditive mit einem mobilisierten Nickelanteil von 97,2 % nicht signifikant abnimmt und ein erneuter Einsatz zur Bodensanierung möglich ist.

Die nach zweifacher Cloud Point-Extraktion isolierte Tensidphase MP' (C(Cd), TL500) enthielt 29,26 % (w/v) Triton X-100. Für eine Wiederverwendung der enthaltenen Additive zur Dekontaminierung einer weiteren Bodenprobe C(Cd) wurden 6 mL dieser Phase mit 82,5 mL der durch die Cloud Point-Anreicherung gewonnenen cadmiumarmen Wasserphase WP vereinigt. Die so hergestellte Bodenextraktionslösung EL' enthielt neben 2 % (w/v) Triton X-100 0,78 mg/L Cadmium. Der Calciumchloridgehalt dieser Lösung wurde durch Flammen-AAS (Standardadditionsmethode) zu 0,398 mol/L bestimmt und wurde durch die Zugabe von 1,00 g Calciumchlorid auf eine Konzentration von 0,50 mol/L ausgeglichen. Die resultierende Lösung wurde auf einen pH-Wert von $7,0 \pm 0,1$ eingestellt und für eine weitere Dekontamination von 17,4 g neuer Bodenprobe C(Cd) verwendet. Nach 24-stündiger Bodenbehandlung wurde der Bodenextrakt isoliert und dessen Cadmiumgehalt bestimmt. Die Desorption von 96,12 % Cadmium belegt, dass auch die elektrolythaltige Extraktionslösung TL500 nicht an Effizienz einbüßt und für eine Kreislaufführung geeignet ist.

13 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, das sowohl die Sanierung schwermetallbelasteter Böden als auch die Aufreinigung der anfallenden Bodenextrakte beinhaltet. Zunächst wurden drei Bodensubstanzen, die sich in der Bodentextur, im Humusgehalt sowie weiteren charakteristischen Bodenkenngrößen grundlegend unterscheiden, mit Cadmium sowie Nickel kontaminiert. Anhand dieser Modellböden wurde ein Extraktionsverfahren zur Bodensanierung entwickelt. Als Basissystem wurden wässrige Lösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 (nichtionisches Tensid) und 2 mmol/L BDET (Komplexbildner) verwendet. Durch die gezielte Untersuchung der Desorptionsvorgänge konnten die extraktiven Bodenwäschen sukzessive so modifiziert werden, dass schließlich eine quantitative Schwermetallentfernung aus den Modellböden durch die Basislösung unter Zusatz von 0,5 mol/L Calciumchlorid gelang.

Dieses Konzept wurde anschließend auf den Boden einer mit 114 mg/kg TM Kupfer, 1151 mg/kg TM Nickel sowie 366 mg/kg TM Blei kontaminierten Altlast übertragen. Aufgrund von über Jahrzehnte dauernden Festlegungsprozessen sind die bodenspezifischen Schwermetallbindungen erheblich stärker, als die der Modellböden. Dadurch ließen einfache Bodenextraktionen lediglich die Desorption von 33 % Kupfer, 75 % Nickel sowie 50 % Blei zu. Die eigentliche Sanierung wurde mit einer vierfachen Extraktion des Bodens mit wässrige Lösungen von 2 % (w/v) Triton X-100 und 2 mmol/L BDET unter Zusatz von 0,5 mol/L Calciumchlorid durchgeführt. Dabei wurden 50 % Kupfer, 96 % Nickel sowie 83 % Blei aus dem Boden der Altlast entfernt. Die im Boden verbleibenden Schwermetallanteile sind überwiegend an primäre und sekundäre Minerale fixiert, deren Freisetzung durch Umwelteinflüsse wie saurer Regen, biologische Tätigkeit des Edaphons oder Pflanzenaktivität ausgeschlossen werden kann.

Damit zeigt das Extraktionsverfahren ein vergleichbares Extraktionspotential, wie die am häufigsten in der Bodenreinigung eingesetzte Lösungen, die Mineralsäuren oder synthetische Komplexbildner enthalten.^[250] Eine Schädigung, teilweise Zerstörung oder Sekundärkontamination der Bodensubstanz ist hingegen auszuschließen.

Zudem ermöglicht die Additivkombination Triton X-100/BDET die Aufreinigung der anfallenden, schwermetallbelasteten Bodenextrakte sowie Kreislaufführung der eingesetzten Additive. Die Aufarbeitung der Extraktionslösungen ist durch das Phänomen der temperaturinduzierten Phasentrennung nichtionischer Tenside möglich. Durch einfache Temperaturerhöhung werden die hydrophoben Schwermetallchelate in der Tensidphase angereichert. Die isolierte Tensidphase wird angesäuert, wodurch die Schwermetalle aus der Koordinationsverbindung freigesetzt werden. Eine erneute Temperaturerhöhung überführt nun den Liganden in die Mizellare Phase; die freien Metalle werden hingegen in der Wasserphase konzentriert. Dieser Cloud Point-Prozess wurde zunächst anhand von Modelllösungen optimiert. Die so bestimmten Versuchsparameter wurden auf die Bodenextrakte der Modellböden sowie des Bodens der Altlast übertragen. Dabei wurden die Schwermetalle jeweils zu 87 bis 96 % in der Tensidphase angereichert und aus dieser zu 89 bis 100 % von Tensid sowie Ligand isoliert.

Anhand zweier Modellböden wurde schließlich die Kreislaufführung der eingesetzten Chemikalien Triton X-100 und BDET untersucht. Nach der Extraktion der Böden wurden zunächst die anfallenden schwermetallbelasteten Bodenextrakte durch zweifache Cloud Point-Extraktion aufgearbeitet. Die resultierende Tensidphase der zweiten Phasenseparation wurde mit der gereinigten Bodenextraktionslösung entsprechend verdünnt und für die Dekontamination einer weiteren schwermetallkontaminierten Bodenprobe eingesetzt. Dabei konnte anhand der Desorptionsraten nachgewiesen werden, dass die Extraktionslösungen durch eine Kreislaufführung nicht an Effektivität einbüßen.

Der entwickelte Kreisprozess zeigt somit eine hohe Effizienz für die Dekontamination schwermetallbelasteter Böden sowie für die Aufreinigung der anfallenden Extraktionslösungen. Dieses Sanierungskonzept zeichnet sich durch milde Additive aus, die weder die Bodenmatrix zerstören noch deren Struktur signifikant verändern. Zudem ist die Verfahrensweise im Hinblick auf die in der Anwendungstechnik verfolgte Minimierung der eingesetzten Chemikalien aufgrund der Kreislaufführung der eingesetzten Additive effektiv und kostengünstig. Tensidische Lösungen wurden bereits zur Dekontaminierung organisch kontaminierter Böden (z. B. Öl, Pestizide oder Kohlenwasserstoffe) eingesetzt, so dass die Kombination tensidischer Lösungen mit schwermetallselektiven Liganden die simultane Behandlung komplexer Mischkontaminationen organischer und anorganischer Schadstoffe möglich sein sollte.

14 Anhang

14.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Metallfreies Wasser wird aus entionisiertem Wasser durch zweifache Destillation in einer Reinstquarz-Destillationsapparatur erhalten.

Salpeter- und Salzsäurelösungen, die als Matrix für Flammen-AAS-Messungen dienen, werden aus bidestilliertem Wasser und einer durch isotherme Oberflächenverdampfung (Subboiling Destillation) gereinigten Salpeter- bzw. Salzsäure hergestellt.

Glasgefäße sowie die Teflongefäße der Druckaufschlussapparatur werden vor Gebrauch in einer Ausdampfapparatur mit kondensierendem Salpetersäuredampf gereinigt und mit bidestilliertem Wasser gespült.

Die Metallgehalte werden mittels Flammen-AAS unter Verwendung der Standardadditionsmethode ermittelt.

14.2 Berechnung von Mittelwerten und Standardabweichungen

Zur Bewertung der Präzision eines Analysenwerts sind Mehrfachbestimmungen erforderlich, die durch statistische Auswertung Rückschlüsse auf die wahre Konzentration des Analyten ermöglichen. N bezeichnet die Anzahl der Mehrfachbestimmungen, deren absolute Standardabweichung s als Maß für die Streuung der Einzelwerte x_i um den Mittelwert \bar{x} gegeben ist. Der Mittelwert der Einzelmesswerte berechnet sich nach **Gl. 21**, die absolute sowie relative Standardabweichung nach **Gl. 22** und **23**.

Gleichung 21: Mittelwert.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Gleichung 22: Absolute Standardabweichung.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}$$

Gleichung 23: Relative Standardabweichung.

$$v = \frac{s}{\bar{x}}$$

- \bar{x} : Arithmetisches Mittel der Messwerte
 x_i : Einzelmesswert mit laufendem Index i
 N : Anzahl der Messwerte
 s : absolute Standardabweichung
 v : relative Standardabweichung

14.3 Eingesetzte Chemikalien

Ammoniumacetat (p. a.), Fa. Fluka	Triton X-100 (für die Molekularbiologie), Fa. Fluka
<i>N</i> -Benzoyl- <i>N'</i> , <i>N'</i> -diethylthioharnstoff (Sachspende, aus Ethanol umkristallisiert), Fa. Degussa	Salzsäure (37 %, p. a.), Fa. Merck
Cadmium(II)-acetat Dihydrat (p. a.), Fa. Fluka	Salpetersäure (65 %, p. a.), Fa. Merck
Calciumchlorid (wasserfrei, p. a.), Fa. Fluka	Schwefelsäure (96 %, p. a.), Fa. Merck
Chloroform d_1 , Fa. Sigma Aldrich	Wasserstoffperoxid (30 %), Fa. Merck
Essigsäure (100 %, p. a.), Fa. Merck	Metallstandardlösungen (für die AAS, 1000 mg/L), Fa. Aldrich
Flusssäure (48 %, p. a.), Fa. Merck	Natriumacetat wasserfrei (p. a.), Fa. Fluka
Hydroxylaminhydrochlorid (p. a.), Fa. Fluka	Natriumhydroxid (p. a.), Fa. Merck
Magnesiumchlorid (p. a.), Fa. Merck	
Nickel(II)-acetat Tetrahydrat (p. a.), Fa. Merck	

14.4 Verwendete Geräte

Ausdämpf-Apparatur zur Reinigung analytischer Gefäße, Fa. Kürner

Biofuge 15, Fa. Heraeus

Flammen-Atomabsorptionsspektrometer SP 9, Fa. Unicam

FT-IR-Spektrometer 5-DX, Firma Nicolet

Hochdruck-Aufschlussapparatur, Fa. Berghof

Horizontalkreisschüttler KS 501 digital, Fa. Ika Labortechnik

NMR-Spektrometer des Typs FT-NMR-Spektrometer JOEL-JNM-GX 400, Fa. Bruker

pH-Meter CG 818 mit Glaselektrode, Fa. Schott

Quarz-Bidestille, Typ Bi 16, Fa. Heraeus

Quarzglas-Destille zur Reinigung analytischer Säuren, Fa. Kürner

Thermostat, Fa. Lauda

Zentrifuge Piccolo, Fa. Christ

Zentrifuge, Fa. Köhler

14.5 Bestimmung des Boden-pH-Werts

Etwa 6 mL Bodenprobe werden in eine verschließbare 100 mL PE-Flasche eingewogen und 32 mL einer 0,01 M Calciumchloridlösung hinzugefügt. Die Flasche wird verschlossen, die Bodensuspension 5 Minuten auf einem Horizontalkreisschüttler bei 150 U/min geschüttelt und anschließend drei Stunden stehen gelassen. Danach wird die Suspension sorgfältig geschüttelt und der pH-Wert der sich absetzenden Suspension gemessen. ^[265]

14.6 Erstellung der Adsorptionsisothermen

Zur Herstellung der Schwermetalllösungen wird die erforderliche Menge Cadmium(II)-acetat Dihydrat bzw. Nickel(II)-acetat Tetrahydrat in einen 1 L Messkolben eingewogen, 100 mL Acetatpuffer (pH = 4) zugegeben und der Messkolben mit bidestilliertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt.

Jeweils 10 g luftgetrocknete Bodenprobe werden in einem verschließbaren 250 mL PE-Gefäß in 100 mL der gepufferter Cadmium- oder Nickellösung suspendiert und drei Tage auf einem Kreisschüttler bei 150 U/min durchmischt. Die überstehende Lösung wird abzentrifugiert, über eine Celluloseacetat-Membran (0,45 µm) von Schwebstoffen befreit und deren Schwermetallgehalt bestimmt.

14.7 Kontamination der Standardböden mit Cd und Ni

Die entsprechende Menge Cadmium(II)-acetat Dihydrat bzw. Nickel(II)-acetat Tetrahydrat wird in einen 1 L Meßkolben eingewogen. Anschließend wird 100 mL Acetatpuffer (pH = 4) zugegeben und das Gefäß bis zur Markierung mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Jeweils 2,0 kg des entsprechenden luftgetrockneten Standardbodens werden in ein verschließbares 10 L PE-Gefäß mit der Kontaminationslösung angeteigt und verschlossen. Die Suspension wird fünf Tage stehen gelassen und täglich für fünf Minuten gerührt. Anschließend wird der Boden über eine Porzellannutsche filtriert. 500 mL bidestilliertes Wasser werden zugegeben, mit dem kontaminierten Boden vermengt und 30 Minuten stehen gelassen. Nach erneutem Abfiltrieren wird der Boden auf saugfähigem Papier ausgebreitet und bei Raumtemperatur drei Tage getrocknet, wobei nach einem Tag größere Bodenagglomerate mit einem Pistill zerkleinert werden. Anschließend wird der luftgetrocknete Boden in einer Porzellanreibschale vorsichtig zerstoßen und zur weiteren Homogenisierung in einem 2 L Rundkolben 30 Minuten intensiv gerührt. Der kontaminierte Boden wird in ein PE-Schraubgefäß überführt. Die genauen Bedingungen sind **Tab. 37** zu entnehmen.

Tabelle 37: Bedingungen der Bodenkontaminationen.

Boden	$m(\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$	Boden	$m(\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$
A(Cd)	1,15 g	A(Ni)	13,22 g
B(Cd)	9,49 g	B(Ni)	8,48 g
C(Cd)	0,96 g	C(Ni)	11,08 g

14.8 Bestimmung der Wassergehalts

Etwa 10,0 g luftgetrocknete Bodenprobe werden in ein 25 mL Becherglas eingewogen und drei Tage bei 105 ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Erkalten im Exsikator wird der Gewichtsverlust gravimetrisch bestimmt.^[25]

14.9 Durchführung der Königwasseraufschlüsse

Die für den Aufschluss verwendeten Glasgeräte werden vor Gebrauch mindestens 30 Minuten mit siedendem Königswasser gespült. Etwa 3,0 g einer bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Bodenprobe (**Kap. 9.8**) werden in einen 250 mL Rundkolben eingewogen und mit wenig bidestilliertem Wasser angefeuchtet. Anschließend werden 35 mL 37 %ige Salzsäure (subboiling dest.) und 7 mL 65 %ige Salpetersäure (subboiling dest.) zugegeben. Der Ansatz wird zwei Stunden stehen gelassen und anschließend weitere zwei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rückflusskühler mit 20 mL 1 M Salpetersäure gespült und die Aufschluss suspension in einen 250 mL Messkolben überführt. Der Rundkolben wird zweimal mit je 20 mL 1 M Salpetersäure nachgespült. Anschließend wird der Messkolben mit bidestilliertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt.^[36]

14.10 Durchführung der Druckaufschlüsse mit Fluss- und Salpetersäure

Etwa 0,5 g des bei 105°C getrockneten Bodens werden in ein zuvor ausgedämpftes Teflon-Aufschlussgefäß eingewogen und vorsichtig mit 3 mL 65 %iger Salpetersäure (subboiling dest.) versetzt. Im offenen Gefäß wird der Ansatz zwei Stunden auf etwa 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden weitere 2 mL 65 %ige Salpetersäure (subboiled dest.) sowie 5 mL 48 %ige Flußsäure zugegeben. Der Druckaufschluss wird in einer Hochdruck-Aufschlussapparatur bei 170 °C mit einer Dauer von 5 Stunden durchgeführt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung bei 130 °C im offenen Gefäß bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 10 mL 10 %iger Salzsäure aufgenommen und in einen 100 mL Messkolben überführt. Das Teflongefäß wird dreifach mit 10 mL 10 %iger Salzsäure nachgespült und der Messkolben bis zur Markierung aufgefüllt.

14.11 Durchführung der Ammoniumnitratelutionen

20,0 g luftgetrockneter Boden werden in ein verschließbares 100 mL PE-Gefäß eingewogen, mit 50,0 mL 1 M Ammoniumnitratlösung versetzt und 2 Stunden auf einem Horizontalkreis-schüttler bei 150 U/min durchmischt. Anschließend wird die Suspension zum Absetzen der festen Bestandteile 15 Minuten stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und über eine Celluloseacetat-Membran (0,45 µm) von Schwebstoffen befreit.^[42]

14.12 Durchführung der sequentiellen Extraktionen

Folgende Lösungen werden zur Durchführung der sequentiellen Extraktion benötigt:

Lösung A: 1 M MgCl₂, eingestellt auf pH 7

Lösung B: 1 M NaOAc, eingestellt auf pH 5 mit Essigsäure

Lösung C: 0,04 M NH₂OH · HCl in 25 % (v/v) Essigsäure

Lösung D: 0,02 M HNO₃

Lösung E: H₂O₂ eingestellt auf pH 2 mit Salpetersäure (subboiling dest.)

Lösung F: 3,2 M NH₄OAc in 20 % (v/v) HNO₃ (subboiling dest.)

Durchführung

0,5 g Boden werden in ein ausgedämpftes Zentrifugenglas eingewogen, 4 mL Lösung A zugegeben und das Zentrifugenglas mit einem Silikonstopfen verschlossen. Die Suspension wird eine Stunde auf einem Kreisschüttler bei 150 U/min geschüttelt.

Anschließend wird die Lösung vom Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Boden wird mit 8 mL bidestilliertem Wasser eine halbe Stunde geschüttelt, zentrifugiert, der Überstand abgenommen und verworfen. Zu dem Boden werden nun 4 mL Lösung B gegeben. Die Suspension wird 5 Stunden auf einem Kreisschüttler bei 150 U/min geschüttelt. Es wird wie oben beschrieben zentrifugiert und nachgewaschen. Anschließend werden 8 mL Lösung C zugegeben, das Zentrifugenglas wird gewogen und die Suspension sechs Stunden im Toluolbad auf 96 ± 3 °C erhitzt. Gelegentlich wird geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird die verdampfte Wassermenge durch erneutes Wägen bestimmt und nachgegeben. Der Boden wird wie oben beschrieben zentrifugiert und nachgewaschen. Zu dem Bodenrest werden dann 1,5 mL Lösung D und 2,5 mL Lösung E gegeben. Das Zentrifugenglas wird gewogen und die Mischung zwei Stunden auf 85 ± 2 °C erhitzt, wobei gelegentlich geschüttelt wird. Nach Zugabe von weiteren 1,5 mL Lösung E wird weitere 3 Stunden auf 85 ± 2 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird wie oben beschrieben die verdampfte Wassermenge ersetzt, 2,5 mL Lösung F sowie 1 mL bidestilliertes Wasser zupipettiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wird die Lösung wie oben beschrieben isoliert und der Bodenrest nachgewaschen. Zu dem Bodenrest werden 1 mL 65 %ige Salpetersäure sowie 3 mL 37 %ige Salzsäure gegeben. Nach Wägung des Zentrifugenglases wird die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird die Mischung im Toluolbad 30 Minuten auf 50 °C und weitere zwei Stunden auf 90 °C erhitzt, wobei mehrmals geschüttelt wird. Erneut wird nach dem Abkühlen wie oben beschrieben die verdampfte Wassermenge ersetzt und die Lösung durch Zentrifugieren isoliert.^[54]

14.13 Durchführung der Extraktionsversuche

Die Böden werden mit fünf unterschiedlichen Extraktionslösungen behandelt:

- bidestilliertes Wasser
- wässrige 2 %ige (w/v) Triton X-100-Lösung
- wässrige 2 %ige (w/v) Triton X-100-Lösung unter Zusatz von 2 mmol/L BDET

- wässrige 2 %ige (w/v) Triton X-100-Lösung unter Zusatz von 2 mmol/L BDET sowie 20 mmol/L CaCl₂
- Wässrige 2 %ige (w/v) Triton X-100-Lösung unter Zusatz von 2 mmol/L BDET sowie 500 mmol/L CaCl₂

Die Extraktionslösungen werden mit 1 M Natronlauge bzw. 1 M Salpetersäure auf einen pH-Wert von $7,0 \pm 0,1$ eingestellt. Die fest/flüssig-Verhältnisse sind **Tab. 21** zu entnehmen. Die Bodenbehandlungen werden ein-, zwei- bzw. vierfach durchgeführt.

14.13.1 Einfache Extraktion

5,0 g des luftgetrockneten Bodens werden in ein Polypropylen-Schraubgefäß eingewogen, die entsprechende Menge Extraktionslösung zupipettiert und das Gefäß verschlossen. Zur intensiven Durchmischung wird die Bodensuspension auf einem Horizontalkreisschüttler mit 150 U/min geschüttelt. Nach 1, 3, 5, 8 und 24 Stunden wird der Suspension jeweils ein Probenvolumen von 2 mL entnommen, die Feststoffanteile abzentrifugiert und eventuelle Schwebstoffe über einen Celluloseacetat-Membranfilter (0,45 µm) abgetrennt.

14.13.2 Zweifache Extraktion

5,0 g des luftgetrockneten Bodens werden in ein verschließbares Zentrifugenglas eingewogen, die entsprechende Menge Extraktionslösung zupipettiert und das Gefäß verschlossen. Zur intensiven Durchmischung wird die Bodensuspension auf einem Horizontalkreisschüttler mit 150 U/min geschüttelt. Nach 24 Stunden wird der Feststoffanteil durch Zentrifugieren abgetrennt, der Boden einmal mit 100 mL bidestilliertem Wasser aufgeschlämmt und erneut abzentrifugiert. Der Boden wird über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Nach erneuter Zugabe der entsprechenden Menge an frischer Extraktionslösung wird das Gefäß verschlossen und die Bodensuspension auf einem Horizontalkreisschüttler mit 150 U/min geschüttelt. Nach 1, 3, 5, 8 und 24 Stunden wird der Suspension jeweils ein Probenvolumen von 2 mL entnommen, die Feststoffanteile abzentrifugiert und über einen Celluloseacetat-Membranfilter (0,45 µm) eventuelle Schwebstoffe abgetrennt.

14.13.3 Vierfache Extraktion

5,0 g des luftgetrockneten Bodens werden in ein verschließbares Zentrifugenglas eingewogen, die entsprechende Menge Extraktionslösung zupipettiert und das Gefäß verschlossen. Zur intensiven Durchmischung wird die Bodensuspension auf einem Horizontalkreisschüttler mit 150 U/min geschüttelt. Nach einer Stunde wird der Feststoffanteil durch Zentrifugieren abgetrennt, der Boden einmal mit 100 mL bidestilliertem Wasser aufgeschlämmt und erneut abzentrifugiert. Der Lösung wird ein Volumen von 5 mL entnommen und eventuelle Schwebstoffe über einen Celluloseacetat-Membranfilter (0,45 µm) abgetrennt. Der isolierte Boden wird über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Dieser Extraktionsschritt wird drei Mal unter erneuter Zugabe der entsprechenden Menge frischer Extraktionslösung wiederholt.

14.14 Bestimmung der adsorbierten Triton X-100-Menge

Jeweils 20 g luftgetrocknete Bodenprobe werden mit der entsprechenden Menge einer wässrigen 2 %igen (w/v) Triton X-100-Lösung unter Zusatz von 500 mmol/L CaCl_2 sowie 2 mmol/L BDET über einen Zeitraum von 24 Stunden auf einem Horizontalkreisschüttler bei 150 U/min durchmischt. Die überstehende Lösung wird abzentrifugiert, der Boden drei Mal mit je 100 mL bidestilliertem Wasser nachgewaschen, über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und in einer Reibschale vorsichtig homogenisiert. Jeweils 5 g des behandelten Bodens werden in einer Soxhlett-Apparatur vorgelegt und drei Stunden mit 100 mL Methanol unter Rückfluss extrahiert. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur im Membranpumpenvakuum (15 mbar) entfernt und der Rückstand in 10 mL Essigsäureethylester aufgenommen. Eine Säule aus 1,2 g Aluminiumoxid (wie bezogen, basisch, Aktivitätsstufe I) wird am unteren und oberen Ende mit Glaswolle abgeschlossen und 9 mal mit 1 mL Methanol und 6 mal mit 1 mL Essigester konditioniert. Die Lösung wird auf die Säule aufgegeben. Die fraktionierte Elution erfolgt jeweils mit 3 mal 2 mL der folgenden Eluenten: 6 % (v/v) Methanol in Essigester, 5 % (v/v) Trifluoressigsäure in Methanol sowie 25 % (v/v) 2 M Salzsäure in Methanol.

Die Eluate werden im Membranpumpenvakuum bei Raumtemperatur eingeeengt und im N₂-Strom getrocknet. Die Eluatrückstände werden jeweils in 2 mL deuteriertem Chloroform aufgenommen. Die quantitative Analyse erfolgt durch die Aufnahme von Kernresonanzspektren.

14.15 Durchführung der Cloud Point-Extraktionen

14.15.1 Herstellung der Modelllösungen sowie der Bodenextrakte

Für die Herstellung der Modelllösungen werden 10 g Triton X-100 sowie 237 mg BDET in einen 500 mL Messkolben eingewogen. Im Fall calciumchloridhaltiger Lösungen werden zudem 27,75 g Calciumchlorid zugegeben. Die entsprechende Menge Schwermetallnitrat-Maßlösung (1000 mg/L) wird zupipettiert und der pH-Wert nach Auffüllen des Messkolbens bis wenig unterhalb des Eichstrichs mit 1 M Salpetersäure bzw. 1 M Natronlauge eingestellt (**Tab. 24**). Zur Herstellung der Bodenextrakte werden Bodenextraktionen nach **Kap. 14.13.2** (erste Stufe) durchgeführt.

14.15.2 Anreicherung der Schwermetallkomplexe

500 mL der Modelllösung bzw. des Bodenextrakts werden in einem graduierten, verschlossenen Scheidetrichter im Thermostaten auf eine Temperatur von 68,0 °C (TL) bzw. von 61,0 °C (TL500) erwärmt. Nach der Phasentrennung in zwei klare Fraktionen werden die Phasen isoliert.

14.15.3 Abtrennung der freien Schwermetalle

Je 5 mL der isolierten Tensidphase (**Kap. 14.15.2**) werden in einem graduierten Reagenzglas mit 5 mL der entsprechenden verdünnten Säure (**Tab. 38 bis 41**) versetzt. Das Reagenzglas wird mit einem Silikonstopfen locker verschlossen und im Thermostaten auf die Phasenseparationstemperatur erwärmt (**Tab. 38 bis 41**). Nach beendeter Phasentrennung werden die klaren Phasen isoliert.

Tabelle 38: Phasenseparationstemperaturen [°C] für die saure Reextraktion von Nickel.

c(Säure) [mol/L]	TL 5:1			TL500	
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
0,05	68,0	68,5	69,5	63,5	64,5
0,1	68,0	69,0	70,0	63,5	65,0
0,2	68,0	69,5	70,5	64,0	65,5
0,5	69,0	70,5	75,0	65,5	68,5
1,0	71,0	73,0	78,5	68,0	73,5
2,5	---	---	---	84,0	84,0

Tabelle 39: Phasenseparationstemperaturen [°C] für die saure Reextraktion von Cadmium.

c(Säure) [mol/L]	TL 5:1			TL500	
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
0,025	72,0	---	---	65,0	65,5
0,05	72,0	---	---	65,0	66,0
0,1	72,0	---	---	65,5	67,5
0,25	72,0	68,0	70,5	66,5	69,5
0,5	72,0	72,0	77,0	69,5	73,0
2,5	74,0	---	---	81,0	83,0

Tabelle 40: Phasenseparationstemperaturen [°C] für die saure Reextraktion von Kupfer.

c(Säure) [mol/L]	TL 5:1		TL500	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
0,025	68,5	69,0	63,0	64,0
0,05	69,0	70,0	63,5	64,5
0,1	70,0	70,5	64,0	65,5
0,25	72,5	73,0	65,5	69,0
0,5	76,0	78,5	67,0	72,5
2,5	84,0	---	78,5	81,5

Tabelle 41: Phasenseparationstemperaturen [°C] für die saure Reextraktion von Blei.

c(Säure) [mol/L]	TL 5:1		TL500	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
0,025	69,5	69,5	64,5	64,0
0,05	70,0	70,5	64,5	65,5
0,1	70,5	72,0	64,5	66,5
0,25	71,0	75,5	64,5	69,0
0,5	74,0	81,5	68,5	72,5
2,5	---	---	78,5	81,5

15 Literaturverzeichnis

- [1] W. BISCHOFBERGER, *Herkunft und Verbleib von Schwermetallen im Abwasser und Klärschlamm*, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Berichtsheft Nr. 34, Institut für Bauingenieurwesen V, Technische Universität München, München, **1981**.
- [2] <http://www.s-pauls.de/seminararbeit2.htm>, S. PAULS, *Seminararbeit im Rahmen des IUTR-Seminars 2001: „Aktuelle Entwicklungen im Umwelt- und Technikrecht“*, Trier, **2001**.
- [3] http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/deutsch/1_6.htm, ANONYM, *Bundesweite Übersicht zur Altlastenerfassung*, **2000**.
- [4] B. PHILIPP, *Einführung in die Umwelttechnik*, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, **1994**.
- [5] F. SCHEFFER, P. SCHACHTSCHABEL, *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1989**.
- [6] W. ZIECHMANN, U. MÜLLER-WEGEN, *Bodenchemie*, Wissenschaftsverlag, Mannheim, **1990**.
- [7] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**.
- [8] D. HEIM, *Tone und Tonminerale*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [9] K. JASMUND, G. LAGALY, *Tone und Tonminerale*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1993**.
- [10] A. R. MERMUT, A. F. CANO, *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49(5), 381.
- [11] J. E. KOGEL, S. A. LEWIS, *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49(5), 387.
- [12] S. J. CHIPERA, D. L. BISH, *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49(5), 398.
- [13] A. R. MERMUT, G. LAGALY, *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49(5), 393.
- [14] J. MADEJOCÁÁ, P. KOMADEL, *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49(5), 410.
- [15] S. GUGGENHEIM, A. F. KOSTER VAN GROOS, *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49(5), 433.
- [16] D. BORDEN, R. F. GIESE, *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49(5), 444.
- [17] W. WU, *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49(5), 446.
- [18] A) M. SCHNITZER, S. U. KHAN, *Humic substances in the environment*, Marcel Dekker Verlag, New York, **1972**.

- B) F. J. STEVENSON, J. H. A. BUTLER, *Chemistry of Humic Substances and related Pigments*. In: G. EGLINTON, M. T. J. MURPHY (Eds.), *Organic Geochemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1969**.
- [19] H.-R. SCHULTEN, B. PLAGE, M. SCHNITZER, *Naturwissenschaften* **1991**, 78, 311.
- [20] H.-R. SCHULTEN, M. SCHNITZER, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 29.
- [21] H.-R. SCHULTEN, P. LEINWEBER, *J. Anal. and Applied Pyrolysis* **1996**, 42, 95.
- [22] DIN ISO 10 694 in *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse)*, Beuth Verlag, Berlin, **1996**.
- [23] DIN ISO 11 259 in *Bodenbeschaffenheit – Vereinfachte Bodenbeschreibung*, Beuth Verlag, Berlin, **2000**.
- [24] DIN ISO 11 277 in *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung für Partikelgrößenverteilung in Mineralböden*, Beuth Verlag, Berlin, **1994**.
- [25] DIN ISO 11 465 S 2 in *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse*, Beuth Verlag, Berlin, **1996**.
- [26] TR. HARITOPOULOU, *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen – Aufkommen, Transport und Verbleib*, Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München, **1996**.
- [27] K. H. SUMMER, ST. HALBACH, *Metalle*. In: H. Greim, E. Deml (Eds.), *Toxikologie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1996**.
- [28] W. FORTH, D. HENSCHLER, W. RUMMEL, K. STARKE, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [29] W. DEKANT, S. VAMVAKAS, *Toxikologie für Chemiker und Biologen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1994**.
- [30] M. P. WAALKES, T. P. COOGAN, R. A. BARTER, *Crit. Rev. Toxicol.* **1992**, 22, 175.
- [31] C. G. ELINDER, T. KJELLSTRÖM, C. HOGSTEDT, K. ANDERSON, G. SPANG, *Brit. J. Industr. Med.* **1985**, 42, 655.
- [32] T. ASAMI, *Pollution of soils by Cadmium*. In: J. O. NRIAGU (Ed.), *Changing Metal Cycles and Human Health*, Springer Verlag, Berlin, **1984**.
- [33] H. MARQUARDT, S. G. SCHÄFER (Eds.), *Toxikologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1997**.
- [34] N. T. CHRISTIE, S. P. KATSIFIS, *Nickel Carcinogenesis*. In: E. C. FOULKES (Ed.), *Biological Effects of Heavy Metals*, Vol. II, Metal Carcinogenesis, Chapt. 4, 95, CRC-Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, **1990**.
- [35] D. HENSCHLER, *Acta Radiol.* **1991**, 1, 116.

- [36] DIN ISO 11 466 in *Bodenbeschaffenheit – Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente*, Beuth Verlag, Berlin, **1997**.
- [37] U. FÖRSTNER, *Chem.-Ztg.* **1981**, *105*, 165.
- [38] H. KUNTZE, U. HERMS, *Naturwissenschaften*, **1986**, *73*, 195.
- [39] A. M. URE, *Fres. J. Anal. Chem.* **1990**, *337*, 577.
- [40] W. KRÖGER, *Gefährdungsabschätzung für den Wirkungspfad Boden – Wasser*. In: P. A. WILDERER, M. FAULSTICH, CH. SCHIEGL, B. KAUKAL (Eds.), *Altlastensanierung in Bayern – Konzepte – Technologien – Erfolge*, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, München, Berichtsheft Nr. 129, ISSN 0942-914X, **1997**.
- [41] C. BLIEFERT, *Umweltchemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1995**. G
- [42] DIN 19 730 in *Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung*, Beuth Verlag, Berlin, **1999**.
- [43] A. M. URE, R. P. THOMAS, D. LITTLEJOHN, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 65.
- [44] G. PETRUZZELLI, L. LUBRANO, G. GUIDI, *Plant and Soil* **1989**, *116*, 23.
- [45] P. DEL CASTILHO, I. RIX, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 59.
- [46] I. NOVOZAMSKY, TH. M. LEXMOND, V. J. G. HOUBA, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 47.
- [47] V. J. G. HOUBA, J. J. VAN DER LEE, I. NOVOZAMSKY, *Analysis* **1991**, *19*, 45.
- [48] P. J. VAN ER, P. VAN LUNE, *Plant and Soil* **1989**, *116*, 119.
- [49] M. C. WHITTEN, G. S. P. RITCHIE, *Aust. J. Soil Res.* **1991**, *29*, 215.
- [50] V. J. G. HOUBA, I. NOVOZAMSKY, TH. M. LEXMOND, J. J. VAN DER LEE, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1990**, *21*, 2281.
- [51] A. R. CROSLAND, S. P. MCGRATH, P. W. LANE, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 153.
- [52] C. LATOUCHE, J. C. DUMON, G. LAVAUX, PH. PEDEMAY, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 177.
- [53] BUNDES-BODENSCHUTZ- UND ALTLASTENVERORDNUNG (BBODSCHV), *Bundesgesetzblatt Nr. 36* vom 16. 07. 1999, 1554. Auch nachzulesen unter: *altlasten spektrum* **1999**, *4*, 235.
- [54] A. TESSIER, P. G. C. CAMPBELL, M. BISSON, *Anal. Chem.* **1979**, *51(7)*, 844.
- [55] U. FORSTNER, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 5.
- [56] M. KERSTEN, U. FORSTNER, *Water Sci. Technol.* **1986**, *18*, 121.

- [57] M. VIDAL, G. RAURET, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 85.
- [58] R. CALVET, S. BOURGEOIS, J. J. MSAKY, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1990**, 39, 31.
- [59] A. V. HIRNER, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1992**, 46, 77.
- [60] A. V. HIRNER, K. KRITSOTAKIS, H. J. TOBSCHALL, *Appl. Geochem.* **1990**, 5, 491.
- [61] L. ORSINI, A. BERMOND, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 97.
- [62] A. COTTENIE, M. VERLOO, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1984**, 317, 389.
- [63] P. H. T. BECKETT, *Adv. Soil Sci.* **1989**, 9, 144.
- [64] J. M. VIEIRA, H. DOMINGUES, M. E. MESQUITA, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 109.
- [65] F. RAPIN, A. TESSIER, P. G. C. CAMPBELL, R. CARIGNAN, *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 836.
- [66] G. RAURET, R. RUBIO, J. F. LOPEZ-SANCHEZ, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, 35, 89.
- [67] G. RAURET, R. RUBIO, J. F. LOPEZ-SANCHEZ, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, 36, 69.
- [68] J. F. LOPEZ-SANCHEZ, R. RUBIO, G. RAURET, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 113.
- [69] K. WALLMANN, M. KERSTEN, J. GRUBER, U. FORSTNER, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 187.
- [70] F. M. G. TACK, M. G. VERLOO, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 167.
- [71] M. LEGRET, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 161.
- [72] P. QUEVAUVILLER, G. RAURET, R. RUBIO, J.-F. LOPEZ-SANCHEZ, A. URE, J. BACON, H. MUNTAU, *J. Anal. Chem.* **1997**, 357, 611.
- [73] A. COTTENIE, R. CAMERLYNCK, M. VERLOO, A. DHAESE, *Pure & Appl. Chem.* **1979**, 52, 45.
- [74] G. RAURET, PH. QUEVAUVILLER, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 1.
- [75] R. A. VAUCK, H. A. MÜLLER, *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig, **1994**.
- [76] I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 2221.
- [77] I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
- [78] M. BAERNS, H. HOFMANN, A. RENKEN, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [79] H. W. THOENES, *altlasten spektrum* **1998**, 2, 69.

- [80] WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT DER BUNDESREGIERUNG GLOBALE UMWELTVERÄNDERUNGEN, *Welt im Wandel: Die Gefährdung der Böden – Jahresgutachten*, Economica Verlag, Berlin, **1994**.
- [81] TH. MATHEWS, R. METZ, B.-D. TRAULSEN, H.-H. DIETER, F. GRASEMANN, A. KLOKE, R. LESCHBER, G. RIPPEN, J. SCHWARZ, W. TREDER, B.-M. WILKE, TH. EIKMANN, *altlasten spektrum* **1998**, 3, 171; **1997**, 6, 303.
- [82] ITVA, *altlasten spektrum* **1997**, 6, 303.
- [83] ITVA, *altlasten spektrum* **1998**, 3, 171.
- [84] H. PRINZ, *Abriss der Ingenieurgeologie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [85] M. DOMBERT, *altlasten spektrum* **1998**, 2, 86.
- [86] GESETZ ZUM SCHUTZ DES BODENS (BBODSCHG), *Bundesgesetzblatt Nr. 1* vom 17. 03. **1998**, 502.
- [87] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT, *altlasten spektrum* **1998**, 2, 96.
- [88] F. HOLZWARTH, H. RADTKE, *altlasten spektrum* **1998**, 2, 71.
- [89] H. W. THOENES, *altlasten spektrum* **1999**, 1, 13.
- [90] T. MÜLLER, <http://www.krefeld.ihk.de/umweltinfo/versch.htm#4>, Umweltinfo der IHK'n im Rheinland, Bereich: Verschiedenes, Nr. III/2002, Juni **2002**.
- [91] S. RÖHRIG, *altlasten spektrum* **1999**, 5, 292.
- [92] K. SCHÄFER, *altlasten spektrum* **1999**, 4, 201.
- [93] F. WILLE, *Bodensanierungsverfahren*, Vogel Buchverlag, Würzburg, **1993**.
- [94] U. FORSTNER, *Umweltschutztechnik*, Springer Verlag, Berlin, **1993**.
- [95] K.-W. KIEFER, *Altlastensanierung*, Springer Verlag, Berlin, **1994**.
- [96] H. H. WEBER, *Altlasten - Erkennen, Bewerten, Sanieren*, Springer Verlag, Berlin **1993**.
- [97] TH. NEESSE, *Sanierungstechniken – Dekontaminations- und Sicherungsverfahren*. In: P. A. WILDERER, M. FAULSTICH, CH. SCHIEGL, B. KAUHAL (Eds.), *Altlastensanierung in Bayern – Konzepte – Technologien – Erfolge*, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, München, Berichtsheft Nr. 129, ISSN 0942-914X, **1997**.
- [98] P. BARTHOLMES, M. KAUFMANN, T. SCHWARZ, *Schadstoffabbau durch optimierte Mikroorganismen*, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [99] CH. KNORR, TH. VON SCHELL, *Mikrobieller Schadstoffabbau – Ein interdisziplinärer Ansatz*, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1997**.

- [100] K. SCHMID, H. H. HAHN, *altlasten spektrum* **1995**, 2, 94.
- [101] B. K. THACKER, C. GOLDFINGER FORD, *J. Environ. Engrg.* **1999**, 1169.
- [102] A. P. KHODADOUST, G. A. SORIAL, GR. J. WILSON, M. T. SUIDAN, R. A. GRIFFITHS, R. C. BRENNER, *J. Environ. Engrg.* **1999**, 1033.
- [103] T. F. GUERIN, *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* **2000**, 7(1), 19.
- [104] W. GEBHARDT, *WLB Wasser, Luft und Boden* **1993**, 10, 86.
- [105] B. FRANZ, A. KNAPP, D. MÜLLER, *Chemie-Technik* **1992**, 21(5), 40.
- [106] G. RIPPEN, TH. HELD, P. RIPPER, *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1994**, 1(3), 185.
- [107] H. HALTMEIER, *Natur* **1995**, 4, 34.
- [108] J. D. STAHL, M. D. CAMERON, J. HASELBACH, ST. D. AUST, *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* **2000**, 7(2), 83.
- [109] J. BREITUNG, D. BRUNS-NAGEL, E. VON LÖW, K. STEINBACH, L. KAMINSKI, R. HAAS, D. GEMSA, *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **1995**, 7(4), 195.
- [110] J. WIESNER, *WLB Wasser, Luft und Boden* **1994**, 6, 60.
- [111] K. JUNGK, *WLB Wasser, Luft und Boden* **1993**, 9, 84.
- [112] C. LÖSER, A. ZEHNSDORF, M. FUSSY, P. MORGENSTERN, *altlasten spektrum* **2001**, 1, 18.
- [113] M. RENDER, J. LUHEDE, BR. HAASE, *BWK/TÜ/UMWELT-SPECIAL März* **1992**, 18.
- [114] G. R. JONES, *Environ. Progress* **1992**, 11, 223.
- [115] Y. M. EL-SHOUBARY, D. E. WOODMANSEE, *Environ. Progress* **1996**, 15, 173.
- [116] E. A. ZAKHAROVA, P. V. KOSTERIN, V. V. BRUDNIK, A. A. SHCHERBAKOV, A. A. PONOMARYOV, L. F. SHCHERBAKOVA, V. G. MANDICH, E. E. FEDOROV, V. V. IGNATOV, *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* **2000**, 7(4), 191.
- [117] H. KOEHLER, T. FRISCHE, I. DOBNER, P. BEHREND, M. SCHAEFER, H. TAUBNER, B. JASTORFF, J. WARRELMANN, U. WALTER, *UWFZ – Z. Umweltchem. Ökotox.* **2001**, 13(5), 291.
- [118] H. SAHELI, B. SCHIMROSCUYK, G. KURSCHAT, H. F. MÜLLER, E. GLOCK, *Erzmetall* **1996**, 49, 473.
- [119] R. PFEUFFER, *Entsorgungstechnik für Abfallwirtschaft – Umweltschutz - Recycling* **1993**, 5, 36.
- [120] J. H. VOSS, *altlasten spektrum* **2001**, 2, 96.
- [121] H. SCHRAMM, J. SCHREY, H. G. MEINERS, *altlasten spektrum* **1996**, 25.
- [122] K. KORTE, H. SCHULZ, *Wasser & Boden* **1996**, 48, 31.

- [123] W. H. RULKENS, J. T. C. GROTENHUIS, R. TICHY, *Methods for Cleaning Contaminated Soils and Sediments*. In: W. SALOMONSET (Ed.), *Heavy Metals – Problems and Solutions*, Springer Verlag, Berlin, **1995**.
- [124] R. F. PROBSTEIN, R. E. HICKS, *Science* **1993**, 260, 498.
- [125] S. PAMUKCU, J. K. WITTLE, *Environ. Progress* **1992**, 11, 241.
- [126] R. S. LI, L. Y. LI, *J. Environ. Engrg.* **2000**, 849.
- [127] G. J. ZAGURY, Y. DARTIGUENAVE, J.-CL. SETIER, *J. Environ. Engrg.* **1999**, 972.
- [128] KR. R. PAGILLA, L. W. CANTER, *J. Environ. Engrg.* **1999**, 243.
- [129] S. ANDERSEN, G. RASMUSSEN, P. SNILSBERG, C. E. AMUNDSEN, T. WESTBY, *Fres. J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 676.
- [130] K. FISCHER, P. RIEMSCHEIDER, D. BIENIEK, A. KETTRUP, *Fres. J. Anal. Chem.* **1994**, 350, 520.
- [131] K. FISCHER, C. REINER, D. BIENIEK, A. KETTRUP, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1992**, 46, 53.
- [132] A. CHODURA, K. FISCHER, *Z. Umweltchem. Ökotox.* **1995**, 7, 148.
- [133] K. FISCHER, *GIT Fachz. Lab.* **1994**, 3, 171.
- [134] V. WAGNER, K. FISCHER, A. WEISS, A. KETTRUP, *Z. Umweltchem. Ökotox.* **1995**, 7, 63.
- [135] S. A. WASAY, S. F. BARRITON, S. TOKUNAGA, *Bioremed. J.* **1998**, 2, 183.
- [136] J. THÖMING, W. CALMANO, S. BORGWARDT, *Wasser & Boden* **1995**, 47, 8.
- [137] J. THÖMING, O. LOTZE, W. CALMANO, *Reinigung schwermetallkontaminierter Böden: Gegenstromextraktion mit Kreislaufführung organischer Säuren*. In: R. STEGMANN (Ed.), *Neue Techniken der Bodenreinigung*, Economica Verlag, Bonn, **1996**.
- [138] R. NAIDU, R. D. HARTER, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1998**, 62, 644.
- [139] M. I. SHEPPARD, D. H. THIBAUT, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1992**, 56, 415.
- [140] J. E. VAN BENSCHOTEN, M. R. MATSUMOTO, W. H. YOUNG, *J. Environ. Engrg.* **1997**, 123(3), 217.
- [141] H. E. ALLEN, P.-H. CHEN, *Environ. Progress* **1993**, 12, 284.
- [142] V. SAMANIDOU, K. FYTIANOS, *Water, Air, and Soil Pollution* **1990**, 52, 217.
- [143] J. YU, D. KLARUP, *Water, Air, and Soil Pollution* **1994**, 75, 205.
- [144] H. A. ELLIOT, G. A. BROWN, *Water, Air, and Soil Pollution* **1989**, 45, 361.
- [145] C. N. NEALE, R. M. BRICKA, A. C. CHAO, *Environ. Prog.* **1997**, 16, 274.
- [146] J. HONG, P. N. PINTAURO, *Water, Air, and Soil Pollution* **1996**, 87, 73.

- [147] PH. VANDEVIVERE, FR. HAMMES, W. VERSTRAETE, T. FEIJTEL, D. SCHOWANEK, *J. Environ. Engrg.* **2001**, 802.
- [148] J. H. LINN, H. A. ELLIOT, *Water, Air, and Soil Pollution* **1988**, 37, 449.
- [149] A. P. K. HONG, T.-C. CHEN, *Water, Air, and Soil Pollution* **1996**, 86, 335.
- [150] S. B. MARTIN, JR., H. E. ALLEN, *Chemtech* April **1996**, 23.
- [151] W. ERNST, *Schwermetallvegetation der Erde*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, **1974**.
- [152] A. BAUMANN, *Landwirtschaftl. Versuchsstation* **1885**, 31, 1.
- [153] J. SEIDEMANN, *Naturw. Rdsch.* **1997**, 50(9), 365.
- [154] D. E. SALT, A. J. M. BAKER, *Phytoremediation of Metals*. In: H.-J. REHM, G. REED, A. PÜHLER, P. SADLER (Eds.), *Biotechnology – Environmental Processes II Soil Decontamination*, Vol. 11b, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**.
- [155] W. H. O. ERNST, *Decontamination or Consolidation of Metal-Contaminated Soils by Biological Means*. In: W. SALOMONS, U. FÖRSTNER, P. MADER (Eds.), *Heavy Metals – Problems and Solutions*, Springer Verlag, Berlin, **1995**.
- [156] J. FALBE, M. REGNITZ, *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [157] U. PFÜLLER, *Mizellen - Vesikel - Mikroemulsionen: Tensidassoziate und ihre Anwendung in Analytik und Biochemie*, Springer Verlag, Berlin, **1986**.
- [158] H.-D. DÖRFLER, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**.
- [159] HENKEL AG, *Heute für Morgen* **1991**, 3, 78.
- [160] P. BECHER, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1675.
- [161] B. D. FLOCKHART, *J. Colloid Sci.* **1957**, 12, 557.
- [162] T. M. DOSCHER, G. E. MYERS, D. C. ATKINS, JR., *J. Phys. Chem.* **1950**, 54, 223.
- [163] P. LEVITZ, *Langmuir* **1991**, 7, 1595.
- [164] J. C. RAVEY, M. BUZIER, *Structure of nonionic microemulsions by small angle neutron scattering*. In: K. L. MITTAL, B. LINDMAN (Eds.), *Surfactants in Solution*, Plenum Press, New York, **1984**, 1959.
- [165] R. VARADAJ, H. SCHAFFER, J. BOCK, P. VALIUT, JR., *Langmuir* **1990**, 6, 1372.
- [166] M. F. EMERSON, A. HOLTZNER, *J. Phys. Chem.* **1967**, 1898.
- [167] D. W. R. GRUEN, E. H. B. DE LACEY, *The packing of amphiphile chains in micelles and bilayers*. In: K. L. MITTAL, B. LINDMAN (Eds.), *Surfactants in Solution*, Plenum Press, New York, **1984**, 279.
- [168] D. A. EDWARDS, R. G. LUTHY, Z. LIU, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 127.
- [169] M. ALMUGREN, F. GRIESER, J. K. THOMAS, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 219.

- [170] E. PELIZZETTI, E. PRAMAURO, *Anal. Chim. Acta* **1985**, 167, 1.
- [171] R. NAGARAJAN, E. RUCKENSTEIN, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 71, 580.
- [172] K. L. MITTAL, P. MUKERJEE, *The wide world of micelles*. In: K. L. MITTAL (Ed.), *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Vol. I., Plenum Press, New York, **1977**, 1.
- [173] T. NAKAGAWA, *Solubilisation*. In: M. J. SCHICK (Ed.), *Surfactant Science Series*, Vol. III (Nonionic Surfactants), Marcel Dekker Verlag, New York, **1967**.
- [174] G. KARLSTRÖM, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4962.
- [175] S. LINDEMAN, A. CARLSON, G. L. KARLSTRÖM, M. MALMSTEN, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1990**, 32, 183.
- [176] A. DAYTNER, *Surfactant science series: Surfactant in textile Processing*, Vol. 14, Marcel Dekker Verlag, New York, **1983**.
- [177] A. N. CLARKE, D. J. WILSON, *Foam flotation, theory and application*, Marcel Dekker Verlag, New York, **1983**.
- [178] A. J. ACHER, B. YARON, *J. Environ. Quality*, 5, **1985**, 820.
- [179] J. B. CARBERRY, C. J. TWARDOWSKY, D. K. EBERHART, *Clay adsorption treatment of nonionic surfactants in wastewater*, Journal WPCF **1977**, 452.
- [180] S. ABE, M. SENO, *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 5, 820.
- [181] E. KLUMPP, H. HEITMANN, M. J. SCHWUGER, *Tenside Surf. Det.* **1991**, 28(6), 441.
- [182] K. SCHMID, *Tensidunterstützte und biologische Sanierung der Feinkornfraktion aus der Bodenwäsche bei kohlenstoffhaltigen Altlasten*, Kommissionsverlag R. Oldenbourg, **1996**. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft (ISWW) – Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, **1996**.
- [183] Y. ÖZOĞUZ, N. RÄBIGER, *Tenside Surf. Det.* **1994**, 31(3), 151.
- [184] A. B. PAYA-PEREZ, *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1996**, 3(4), 183.
- [185] T. BUTZ, I. RAHIMIAN, P. KAMP, *WLB Wasser, Luft und Boden* **1996**, 3, 84.
- [186] M. S. RAHMAN, A. B. PAYA-PEREZ, H. SKEJO-ANDERSEN, B. R. LARSEN, *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1994**, 1(3), 131.
- [187] B. N. ARONSTEIN, Y. M. CALVILLO, M. ALEXANDER, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1728.
- [188] S. LAHA, R. G. LUTHY, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 29, 1920.
- [189] G. STANGL, *Dissertation*, Technische Universität München, München, **1995**.
- [190] D. C. HERMAN, J. F. ARTIOLA, R. M. MILLER, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2280.

- [191] A. N. CLARKE, P. D. PLUMB, T. K. SUBRAMANYAN, D. J. WILSON, *J. Sep. Sci. Technol.* **1991**, 26, 301.
- [192] J. L. UNDERWOOD, K. A. DEBELAK, D. J. WILSON, *J. Sep. Sci. Tec.* **1995**, 30, 2277.
- [193] A. N. CLARKE, K. H. OMA, M. M. MEGEHEE, D. J. WILSON, *J. Sep. Sci. Technol.* **1993**, 28, 2130.
- [194] K. H. OMA, A. N. CLARKE, M. M. MEGEHEE, D. J. WILSON, *J. Sep. Sci. Technol.* **1993**, 28, 2319.
- [195] J. J. DEITSCH, J. A. SMITH, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1069.
- [196] D. SAHOO, J. A. SMITH, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 1910.
- [197] G. KOMÁROMY-HILLER, R. VON WANDRUSZKA, *Talanta* **1995**, 42, 83.
- [198] A. S. ABDUL, T. L. GIBSON, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 665.
- [199] A. S. ABDUL, T. L. GIBSON, C. C. ANG, J. C. SMITH, *Groundwater* **1992**, 30, 219.
- [200] C. C. ANG, A. S. ABDUL, *Groundwater Monitoring Rev.* **1991**, 11, 121.
- [201] M. R. TAHA, I. H. SOEWARTO, Y. B. ACAR, R. J. GALE, M. E. ZAPPI, *Water, Air, and Soil Pollution* **1997**, 100, 33.
- [202] I. GOTLIEB, J. W. BOZZELLI, E. GOTLIEB, *J. Sep. Sci. Tec.* **1993**, 28, 793.
- [203] H. WATANABE, H. TANAKA, *Talanta* **1978**, 25, 585.
- [204] A. E. DIXON, *J. Chem. Soc.* **1896**, 69, 1603.
- [205] S. N. BANERJEE, A. C. SUKTHANKAR, *J. Indian. Chem. Soc.* **1962**, 39, 197.
- [206] L. BEYER, E. HOYER, H. HENNIG, R. KIRMSE, H. HARTMANN, J. LIEBSCHER, *J. Prakt. Chem.* **1975**, 317, 829.
- [207] L. BEYER, E. HOYER, J. LIEBSCHER, H. HARTMANN, *Z. Chem.* **1981**, 21, 81.
- [208] L. BEYER, E. KLEINPETER, S. BEHRENDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 495, 105.
- [209] L. BEYER, A. HANTSCHMANN, *Z. Chem.* **1983**, 23, 230.
- [210] R. RICHTER, F. DIETZE, S. SCHMIDT, E. HOYER, W. POLL, D. MOOTZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 135.
- [211] I. B. DOUGLAS, F. B. DAINS, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 719.
- [212] M. SCHUSTER, M. SCHWARZER, *Anal. Chim. Acta* **1996**, 328, 1.
- [213] K.-H. KÖNIG, L. KAUL, M. KLUGE, M. SCHUSTER, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1115.
- [214] M. SCHUSTER, *Dissertation*, J. W. Goethe Universität, Frankfurt/M., **1986**.
- [215] E. UHLEMANN, H. MÜLLER, P. THOMAS, *Z. Chem.* **1971**, 11, 401.
- [216] E. KLEINPETER, L. BEYER, *J. Prakt. Chem.* **1975**, 317, 938.

- [217] G. FITZL, L. BEYER, J. SIELER, R. RICHTER, J. KAISER, E. HOYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 433, 237.
- [218] R. RICHTER, L. BEYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 67.
- [219] R. SZARGAN, *Z. Chem.* **1982**, 22, 86.
- [220] P. KNUUTILA, H. KNUUTILA, H. HENNIG, L. BEYER, *Acta Chem. Scand.* **1982**, 36A, 541.
- [221] R. RICHTER, J. SIELER, L. BEYER, O. LINDQUIST, L. ANDERSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 522, 171.
- [222] I. V. SALYN, E. K. ZUMADILOV, V. I. NEFEDOV, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 528, 107.
- [223] R. A. BAILEY, K. L. ROTHaupt, R. K. KULLNIG, *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, 147, 233.
- [224] J. SIELER, R. RICHTER, E. HOYER, L. BEYER, O. LINDQUIST, L. ANDERSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580, 167.
- [225] W. BENSCH, M. SCHUSTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 93.
- [226] K. R. KOCH, A. IRVING, M. MATOETOE, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 206, 193.
- [227] K. R. KOCH, J. DU TOIT, M. R. CAIRA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 785.
- [228] M. SCHUSTER, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 682.
- [229] M. SCHUSTER, *Habilitationsschrift*, J. W. Goethe Universität, Frankfurt/M., **1990**.
- [230] S. AHRLAND, J. CHATT, N. R. DAVIES, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1958**, 12, 265.
- [231] P. MÜHL, K. GLOE, F. DIETZE, E. HOYER, L. BLEYER, *Z. Chem.* **1986**, 26, 81.
- [232] K.-H. KÖNIG, M. SCHUSTER, G. SCHNEEWEISS, B. STEINBRECH, R. SCHLODER, *Degussa Patent* DE 3340055 C1.
- [233] K.-H. KÖNIG, M. SCHUSTER, D. HOLLMANN, R. SCHLODER, *Degussa Patent* DE 3340056 C1.
- [234] K.-H. KÖNIG, M. SCHUSTER, G. SCHNEEWEISS, B. STEINBRECH, R. SCHLODER, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1985**, 321, 475.
- [235] P. VEST, M. SCHUSTER, K.-H. KÖNIG, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1989**, 335, 759.
- [236] M. SCHUSTER, ST. RINGMANN, *Chem. Technik* **1997**, 49, 217.
- [237] M. SCHUSTER, F. VILSMEIER, A. RETHER, *Selektive Abtrennung und Rückgewinnung von Schwermetallen aus Abwässern und Prozeßlösungen mit Hilfe von N-Acylthioharnstoff-modifizierten Polymeren*. In: P.A. WILDERER, D.C. TARTLER, G. GILCH (Eds.), *BayFORREST Berichtsheft 8* zum 6. Statusseminar, ISSN 0942-9123 **1998**, 347.

- [238] F. VILSMEIER, A. RETHER, M. SCHUSTER, *Selective Separation and Recovery of heavy metals from waste water and process solutions using N-acylthiourea modified polymers*. In: EMPA, St. Gallen, CH (Eds.), *R'99-Recovery, Recycling, Reintegration, Congress Proceedings*, ISBN 3-905555-19-0, IV **1999**, 379.
- [239] M. SCHUSTER, S. RINGMANN, F. VILSMEIER, *Selektive Abtrennung und Rückgewinnung von Schwermetallen aus Abwässern und Prozeßlösungen mit Hilfe von N-Acylthioharnstoff-modifizierten Polymeren*. In: P.A. WILDERER, D.C. TARTLER, G. GILCH (Eds.), *BayFORREST Berichtsheft 7 zum 5. Statusseminar*, ISSN 0942-9123. **1997**, 243.
- [240] F. VILSMEIER, M. SCHUSTER, *Selektive Abtrennung und Rückgewinnung von Schwermetallen aus komplex zusammengesetzten Lösungen mittels N-Acylthioharnstoff-modifiziertem Silicagel in Umwelt und Chemie - Innovation und Produktdesign*. In: GDCh, GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER (Ed.), *Kurzreferate Umwelttagung*, ISBN 3-924763-72-0, **1997**, 193.
- [241] E. HELMERS, M. SCHWARZER, M. SCHUSTER, *Environ. Sci. & Poll. Res.* **1998**, 5(1), 44.
- [242] M. SCHUSTER, M. SCHWARZER, *Atomic Spectroscopy* **1998**, 19(3), 121.
- [243] M. SCHUSTER, M. SCHWARZER, G. RISSE, *Bestimmung von Palladium in Umweltkompartimenten. Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz*, Springer Verlag, Berlin **1999**, 55.
- [244] M. SCHUSTER, M. SCHWARZER, G. RISSE, *Bestimmung von Palladium in biologischen Matrices. Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz*, Springer Verlag, Berlin **1999**, 67.
- [245] M. SCHUSTER, M. SCHWARZER, G. RISSE, *Determination of palladium in environmental samples. Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions. Their Impact on Man and Environment*, Springer Verlag, Berlin **1999**, 173.
- [246] M. SCHWARZER, M. SCHUSTER, J. TILCH, *Fres. J. Anal. Chem.* **2000**, 367, 450.
- [247] M. SCHWARZER, M. SCHUSTER, R. VON HENTIG, *Fres. J. Anal. Chem.* **2000**, im Druck.
- [248] M. SCHUSTER, E. UNTERREITMAIER, *Fres. J. Anal. Chem.* **1993**, 346, 630.
- [249] E. UNTERREITMAIER, M. SCHUSTER, *Anal. Chim. Acta* **1995**, 309, 339.
- [250] M. ŠANDOR, *Dissertation*, Technische Universität München, München, **1997**.
- [251] M. SCHUSTER, M. ŠANDOR, *Fres. J. Anal. Chem.* **1996**, 356, 326.
- [252] M. ŠANDOR, F. GEISTMANN, M. SCHUSTER, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 388, 19.

- [253] K.-H. KÖNIG, M. SCHUSTER, G. SCHNEEWEISS, B. STEINBRECH, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1984**, 319, 66.
- [254] M. SCHUSTER, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1986**, 324, 127.
- [255] K.-H. KÖNIG, M. KLUGE, L. KAUL, H.J. PLETSCH, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1251.
- [256] M. SCHUSTER, K.-H. KÖNIG, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1987**, 327, 102.
- [257] M. SCHUSTER, K.-H. KÖNIG, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 383.
- [258] M. SCHUSTER, B. KUGLER, K.-H. KÖNIG, *Fres. J. Anal. Chem.* **1990**, 338, 717.
- [259] M. SCHUSTER, *Fres. J. Anal. Chem.* **1992**, 342, 791.
- [260] S. PÜTTMER, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, München, **1998**.
- [261] A) Niederländischer Leitfaden zur Bodenbewertung und Bodensanierung von 1988 nach: H. PRINZ, *Abriss der Ingenieurgeologie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1991**.
- B) Niederländischer Leitfaden zur Bodenbewertung und Bodensanierung von 1994 nach: ANONYM, *altlasten spektrum* **1995**, 4, 165.
- [262] ISO 10 381 in *Bodenbeschaffenheit – Probenahme, Teil 6: Anleitung zur Entnahme, Behandlung und Lagerung von Boden für die Bestimmung aerober mikrobieller Prozesse unter Laboratoriumsbedingungen*, ISO Verlag, Genf, **1993**.
- [263] LANDWIRTSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALT SPEYER, *Datenblätter der gelieferten Standardböden*.
- [264] DIN ISO 11 277 in *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden – Verfahren mittels Sieben und Sedimentation*, Beuth Verlag, Berlin, **1998**.
- [265] DIN ISO 10 390 in *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes*, Beuth Verlag, Berlin, **1997**.
- [266] DIN ISO 11 260 in *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung*, Beuth Verlag, Berlin, **1997**.
- [267] H.-P. BLUME, G. BRÜMMER, *Ecotox. Environm. Safety* **1991**, 22, 164.
- [268] D. SAUERBECK, *Funktion, Güte und Belastbarkeit des Bodens aus agrikulturchemischer Sicht*, Verlag Kohlhammer, Stuttgart, **1985**.
- [269] M. A. ELRASHIDI, W. L. LINDSAY, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1986**, 594.
- [270] R. MEYER, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **1978**, 141, 11.
- [271] A) R. W. PETERS, L. SHEM, *Environ. Progress* **1992**, 11(3), 234.
- B) U. SENGUTTA, *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **1993**, 5(2), 72.

- [272] H. STICHER, *Bull. Bodenkdl. Ges. Schweiz* **1988**, 12, 111.
- [273] K. G. TILLER, J. GEITH, G. BRÜMMER, *Geoderma* **1984**, 34, 17.
- [274] E. E. HILDEBRAND, W. E. BRÜMMER, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **1975**, 138, 279.
- [275] J. TH. SIMS, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1986**, 50, 367.
- [276] H. ZEIEN, *Bonner Bodenk. Abh. 17*, Inst. f. Bodenkunde Bonn, **1995**.
- [277] R. G. MCLAREN, J. G. WILLIAMS, R. S. SWIFT, *J. Soil Sci.* **1983**, 34, 325.
- [278] W. L. HINZE, E. PRAMAURO, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1993**, 24, 133.
- [279] L. KOSHY, A. H. SAIYAD, A. K. RAKSHIT, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 582.
- [280] K.-H. KÖNIG, H.-J. PLETSCH, M. SCHUSTER, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1986**, 325, 621.
- [281] T. DELSCHEN, W. WERNER, *Landwirtsch. Forsch.* **1989**, 42, 40.
- [282] H. SCHOTT, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 192, 458.
- [283] A) H. MAKI, M. FUJITA, Y. FUJIWARA, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1996**, 57, 881.
- B) B. THIELE, K. GÜNTHER, M. J. SCHWUNGER, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3247.
- [284] P. C. LEE, W. LEE, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1996**, 57, 341.
- [285] A. MARCOMINI, W. GIGER, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1709.
- [286] G. KLOSTER, M. SCHOESTER, H. PRAST, *Tenside Surf. Det.* **1994**, 31, 23.
- [287] S. HEISE, N. LITZ, *Tenside Surf. Det.* **1999**, 36, 185.
- [288] A) S. KAWAMORITA, H. WATANABE, K. HARAGUCHI, *Anal. Sci.* **1985**, 1, 41.
- B) S. KAWAMORITA, H. WATANABE, K. HARAGUCHI, M. MIYAJIMA, *Nippon Kagaku Kaishi* **1986**, 7, 901.
- C) H. WATANABE, T. KAMIDATE, S. KAWAMORITA, K. HARAGUCHI, M. MIYAJIMA, *Anal. Sci.* **1987**, 3, 433.
- D) E. F. LAESPADA, J. L. P. PAVON, B. M. CORDERO, *Analyst* **1993**, 118, 209.
- E) L. BUHAI, M. RIGAN, *Talanta* **1990**, 37, 885.
- G) T. OKADA, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2138.
- H) M. F. SILVA, L. FERNANDEZ, R. A. OLSINA, D. STACCHIOLA, *Anal. Chim. Acta* **1997**, 342, 229.
- [289] H. SCHOTT, *Tenside Surf. Det.* **1996**, 33(6), 457.
- [290] S. RINGMANN, persönliche Mitteilung.