

# Umweltverhalten von Sedimenten – Grundlagen und Ziele eines Verbundforschungsprojektes

Priv.-Doz. Dr.-Ing. Wolfgang CALMANO;  
 Prof. Dr. rer. nat. Ulrich FÖRSTNER  
 Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg

Sedimentanalysen sind in der Vergangenheit erfolgreich bei der Ermittlung von Verschmutzungsursachen und bei der Auswahl kritischer Probenahmestellen für Routine-Wasseranalysen eingesetzt worden. Neue Anforderungen an die Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien ergeben sich:

1. als Ergänzung zu den Wasserkriterien bei langfristigen „Integrierten Strategien“ zur Verbesserung der Gewässergüte,
2. für die Frage der Aufnahmekapazität von Gewässern für Belastungs- und Schadstoffe unter ortsspezifischen Aspekten,
3. für die Ermittlung der „Gesamtökotoxikologie“ durch Berücksichtigung von biologisch verfügbaren Komponenten an den Feststoffen und
4. für die Baggergutproblematik als Teilaspekt der Abfallwirtschaft.

Der Fachausschuß „Gewässersedimente“ der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker hat eine Bestandsaufnahme erarbeitet, in der die derzeit aktuellen Probleme im Hinblick auf die Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien genannt sind /1/. Diese Auswertung hat gezeigt, daß mittelfristig die aussichtsreichsten Lösungsansätze in einem Bezug auf bereits abgesicherte Grenz- und Richtwerte aus den Bereichen „Trinkwasser“ und „feste Nahrungsmittel“ liegen. Von vorrangigem Interesse ist deshalb die Kenntnis der Mechanismen, welche die Verteilung von Belastungs- und Schadstoffen zwischen den gelösten und festen Phasen regulieren. In einem Verbundforschungsprojekt des Bundesministeriums für Forschung und Technologie sollen mit gezielten Untersuchungen die offenen Fragen beantwortet werden. Der nachstehende Artikel gibt einen Abriss über den Stand des Wissens zum Thema „Sediment/Wasser-Wechselwirkungen von Belastungs- und Schadstoffen“.

## 1. Schadstoffuntersuchungen an Gewässer-Sedimenten

### 1.1. Zusammensetzung und Reaktionen

Die Feststoffe in Gewässern bestehen aus Ton-, Carbonat-, Quarz- und Feldspatminerale aus dem Gesteinsabrieb und aus Böden, organischen Substanzen unterschiedlicher Herkunft (u. a. Abwasserschwebstoffe, Humusstoffe, Algen, Bakterien) sowie – meist in geringerem Umfang – aus Mineralneubildungen. Die komplexe Zusammensetzung der Sedimentpartikel zeichnet sich zudem noch durch das Auftreten von vielfältigen Überzügen aus Eisen- und Manganoxiden bzw. organischen Oberflächenfilmen

aus. In diesem besonders reaktiven Bereich spielen sich die Wechselwirkungen mit gelösten und kolloidalen Schad- und Belastungsstoffen ab. Insgesamt kommt den Huminstoffen eine herausragende Bedeutung zu, indem sie zum einen beim Abbau Nähr- und Schadstoffe (Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Metalle) freisetzen und damit für Organismen verfügbar machen, und zum anderen durch die Bindung von Metallen und organischen Substanzen deren Bioverfügbarkeit verringern /2/. Vor allem nach der Sedimentation der Gewässerschwebstoffe setzen biogene Reduktionsvorgänge ein, die bei der Zersetzung organischer Substanzen durch Mikroorganismen verursacht werden. Sie laufen normalerweise in einer definierten Folge ab, die mit einer verstärkten heterotrophen Sauerstoffzehrung beginnt und über die Mangan-, Nitrat- und Eisenreduktion bis zur Reduktion von Sulfat führt. Die biochemische Sukzession in Sedimenten mündet, nachdem kein Sulfat mehr zur Verfügung steht, in die methanogene Fermentation des noch abbaubaren organischen Materials.

### 1.2. Sedimente als Verschmutzungsindikatoren

Sedimente stellen einen integrierenden Faktor für Schadstoffemissionen über die Zeit dar. Der „Dokumentationseffekt“ von Gewässerablagerungen /5/ macht es möglich, auch solche Fälle noch nachträglich zu erfassen, in denen eine kurzfristige oder zeitlich zurückliegende Verschmutzung durch Wasseranalysen nicht mehr oder unzureichend deutlich nachzuweisen ist. Untersuchungen an Feststoffproben können deshalb sinnvoll eingesetzt werden bei der Ermittlung von Verschmutzungsursachen und bei der Auswahl kritischer Probeentnahmestellen

für Routine-Wasseranalysen. Die historische Entwicklung von Schadstoffeinträgen läßt sich anhand datierter Sedimentprofile nachvollziehen /6/. Sedimentanalysen werden auch zunehmend in die Untersuchungen zu Fragen der Eutrophierung und Gewässerversauerung einbezogen.

### 1.3. Remobilisierung von Schad- und Nährstoffen aus Sedimenten

Viele Schadstoffe sind schwer löslich und lagern sich an Schwebstoffe und Sedimente an. Damit besteht die Möglichkeit, daß sich allmählich ein Schadstoffpotential aufbaut, aus dem bei veränderten hydrochemischen Bedingungen schädliche Substanzen remobilisiert werden können. Untersuchungen über die Freisetzung von Belastungs- und Schadstoffen aus Sedimenten wurden für verschiedene Einflußfaktoren durchgeführt. Die nachhaltigsten Effekte auf die Mobilisierung von Schwermetallen, aber auch von Aluminium und Phosphaten, sind als Folge der großräumigen pH-Absenkungen durch saure Niederschläge in Gebieten mit geringer Pufferkapazität festzustellen /24/. Ausgeprägte Konzentrationsprofile von Nähr- und Schadstoffen in Sedimenten und Porenlösungen sind durch Redox-Veränderungen bedingt /25, 26/. Bei der Oxidation von carbonatarmen, anoxischen Schlammten treten charakteristische Remobilisierungseffekte von Metallen auf /27/. Die erhöhten Ionenkonzentrationen in Ästuarzonen und stark salzbelasteten Flüssen führen durch Konkurrenzreaktionen zu einer verminderten Sorption bestimmter Schwermetalle, wie z. B. Cadmium /28/. Während die Wirkung natürlicher organischer Substanzen auf die Mobilität von Schwermetallen noch kontrovers diskutiert wird, ist die mobilisierende Wirkung synthetischer Komplexbildner wie Nitrilotriacetat /29/ und – noch stärker – von Ethylendi-aminetraacetat (EDTA) /30/ unbestritten.

## 2. Bisherige Erkenntnisse und zukünftiger Forschungsbedarf

Es liegen bereits umfangreiche Erfahrungen zur Fragestellung „Sedimente als Verschmutzungsindikatoren“ vor, insbesondere zu den Teilaspekten „Gesamtkonzentrationen an Belastungs- und Schadstoffen“, „Korngrößeneffekte“ und „Chemische Metallextraktionen“. Beträchtliche Wissenslücken bestehen hinsichtlich der chemischen Wechselwirkungen zwischen Sedimentpartikeln und gelösten Phasen. Diese Beziehungen sind einerseits von Interesse für die Frage nach der Verfügbarkeit eines Schadstoffes oder Bioelements für Organismen, die im und vom Sediment leben, und andererseits für die Beeinflussung der Wasser-

**Tabelle 1** Wechselwirkungsprozesse zwischen wäßrigen und festen Belastungs- und Schadstoffspezies

	Wäßrige Spezies	Feststoffphasen
„Chemisch“	Auflösung	Fällung
	Desorption	(Ad-) Sorption
	Komplexierung	Aggregatbildung
<i>Biogene Speziesumwandlung</i>		
„Biologisch“	Zersetzung	Bioakkumulation
	Sekretion	Filtration,
		Verdauung
		„Pellet“- Bildung
<i>Bioturbation</i>		
„Physikalisch“	Advektion	Aufwirbelung
	Diffusion	Sedimentation
	Photolyse	Einlagerung

qualität. Die wichtigsten Prozesse, welche die Beziehungen zwischen den gelösten und den festen Spezies von Belastungs- und Schadstoffen kontrollieren, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wissenschaftlich begründete Lösungsansätze bei der Bewertung von „Sedimentqualität“ werden sich vor allem an den Belastungs- und Schadstoffgehalten in der Wasserphase orientieren. Insbesondere sind die „aktiven“ Komponenten von Interesse, die im allgemeinen auch kurzfristig biologisch verfügbar sind. Für die Modellierung dieser Bestandteile ist die Kenntnis anderer Gewässerparameter erforderlich /33/.

Die notwendigen praktischen Untersuchungen können den beiden Lösungsansätzen „Porenwasser-Zusammensetzung“ und „Sediment/Wasser-Gleichgewichte“ zugeordnet werden. Auf die bereits vorhandenen Erfahrungen und die offenen Fragestellungen wird nachfolgend eingegangen.

#### 2.1. Gleichgewichte zwischen Lösung und sedimentären Phasen

Die Verteilung von anorganischen und organischen Substanzen zwischen wäßrigen und festen Phasen kann durch  $K_D$ - oder Biokonzentrationsfaktoren beschrieben werden. Eine praxisnahe Untersuchung über die Beziehungen von Metallkonzentrationen im Wasser und im Sediment der Ruhr wurde von Dietz und Koppe /34/ im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Schadstoffe im Wasser“ durchgeführt. Den geringsten Verteilungskoeffizienten hatte Kobalt mit 3 000, während für Blei im Durchschnitt ein  $K_D$ -Wert von 35 000 gefunden wurde. Die statistische Auswertung der Ergebnisse zeigte an diesem regionalen Beispiel eine relativ geringe Schwankungsbreite für die Konzentrationsfaktoren von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt, während die  $K_D$ -Werte von Cadmium, Kupfer, Chrom und Blei um einen Faktor 3 bis 4 variierten.

Interessant ist der Vergleich der Schwermetallverteilung zwischen festen und gelösten Phasen für gering und für stärker belastete Gewässer (Tabelle 2). Bei generell gleicher Abfolge der einzelnen Elemente ist der gelöste Anteil in den stärker belasteten Flüssen deutlich höher als in den gering oder unbelasteten Beispielen (Amazonas, Mississippi). Dies läßt auf eine schwächere Bindung der anthropogen eingetragenen Metalle an die Feststoffphasen bzw. auf löslichere Spezies in der Wasserphase schließen.

Auch die Darstellung der Schwermetallfrachten des Rheins in den Jahren zwischen 1971 und 1983 (nach Malle /35/) gibt einen Hinweis auf die problematische Natur des  $K_D$ -Faktors bei der Untersuchung von Metall-Transportvorgängen. Die Entwicklung der Metallfrachten von Cadmium und Quecksilber im Rhein ist deutlich rückläufig, doch findet die Abnahme von Cadmium stärker in der Lösungsphase, der Rückgang der Hg-Frachten – zumindest bis 1979 – stärker in der Feststoffphase statt.

Da besonders aus der Sicht der Gewässergütepraxis solche einfachen Berechnungsgrundlagen gefordert werden, sollen einige grundsätzliche Ausführungen zur Problematik der Verteilungskoeffizienten gemacht werden. Vor allem sind die Faktoren zu nennen, die für die beobachteten Variationsbreiten der gemessenen  $K_D$ -Werte verantwortlich sein können /40/:

**Tabelle 2** Prozentanteil der partikelgebundenen Metalle an der Gesamt-Metallfracht

	gering belastete Flüsse		stärker verschmutzte Flüsse	
	Amazonas /36/	Mississippi /37/	USA /38/	BRD /39/
Cadmium	–	88,9	–	30
Zink	–	90,1	40	45
Mangan	83	98,5	–	8–97
Chrom	83	98,5	76	72
Kupfer	93	91,6	63	55
Blei	–	99,2	84	79

#### – Einfluß der organischen Substanzen

Organische Oberflächen für die Anlagerung von Metallen und organischen Schadstoffen können in Sedimenten auf drei Arten entstehen /42/:

1. aus Organismen wie Bakterien und Algen;
2. durch die Zersetzung tierischen und pflanzlichen Materials oder durch Aggregation niedermolekularer organischer Substanzen;
3. aus niedermolekularen Stoffen, die an Metalloxid- oder anderen Mineraloberflächen adsorbiert bzw. in Zwischenschichten von Tonmineralen eingelagert wurden.

Neben den typischen Effekten der Schwermetallbindung /43/ (überwiegend an funktionellen Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen dieser organischen Substrate /44/) sind die Einflüsse dieser Substanzen auf die Löslichkeit, Hydrolyse (katalytische Effekte), die mikrobiellen Umsetzungen und ein breites Spektrum an Wechselwirkungen mit gelösten organischen Stoffen zu nennen /45, 46/.

Erste Erfahrungen über die Bindung von organischen Chemikalien an natürliche Feststoffphasen wurden bei Bodenuntersuchungen gewonnen. Nach Calvet /47/ und Khan /48/ sind verschiedene Mechanismen bei der Sorption von organischen Molekülen an organische Feststoffoberflächen zu beachten: Ligandenaustausch, Ladungstransfer über Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte sowie als besonders wirksamer Mechanismus die Wasserstoffbrückenbindung. Ein charakteristischer Effekt ist die „hydrophobe Bindung“, bei der die organischen Moleküle aus der wäßrigen Lösung verdrängt und über die hydrophoben Feststoffoberflächen verteilt werden /49/. Für den Verteilungskoeffizienten  $K_D$  an Gewässersedimenten wird eine generelle Abnahme von unpolaren (z. B. aromatischen und aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen) über semipolare (z. B. heterocyclische Organophosphate) zu polaren (z. B. Methylcarbamate) Stoffcharakteristiken beobachtet, die in erster Linie die Veränderungen der Löslichkeit wiedergibt /50/. Ein universelles Sorptionsmodell für die hydrophobe Bin-

**Tabelle 3** Freisetzung von Metallen im Verlauf von Baggerarbeiten (Darby et al. /83/) Konzentrationen in mg/l

Metall	Sediment-Porenwasser (a)	Flußwasser (b)	Ablauf am Einleitungsrohr			
			a/b	Erwartete Konzentration	Gemessene Konzentration	%-Abw.
Mn	6,94	0,03	230	1,34	1,19	– 11
Fe	57,3	0,26	220	11,12	6,01	– 46
Ni	0,054	0,001	54	0,011	0,035	+ 218
Pb	0,077	0,002	38	0,016	0,142	+ 788
Hg	3,2	0,26	12	0,82	2,0	+ 144
(x 10 <sup>-3</sup> )						
Cd	0,009	0,001	9	0,0025	0,019	+ 660
Cu	0,012	0,004	3	0,0055	0,051	+ 827
Zn	0,12	0,052	2	0,065	5,30	+ 8069

dung gibt es bislang nicht, und die Daten müssen von Fall zu Fall bewertet werden /51/. In der Praxis ist die empirische Erfahrung wichtig, daß unpolare organische Verbindungen mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff dominant korrelieren sind und um so stärker sorbiert werden, je fettlöslicher sie sind /52/. Für eine Reihe leichtflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und experimentell an verschiedenen Sedimentproben ermittelten Verteilungskoeffizienten /53, 54/. Offene Fragen bestehen vor allem hinsichtlich des Verhaltens polarer organischer Substanzen /55/, der Reversibilität von Sorptionsprozessen /56/ und des Einflusses geringer  $C_{org}$ -Konzentrationen /57/.

#### – Einfluß der Partikelkonzentrationen, vor allem von Mineralien

Ähnlich komplex wie die Beziehung zwischen den organischen Substraten und Verbindungen ist der Einfluß der mineralischen Substanzen. Die Untersuchungen von Connor und Connolly /58/ zur Sorption von DDT und Dieldrin an Tonmineralien zeigen eine Abnahme der  $K_D$ -Faktoren dieser Verbindungen mit steigender Sedimentkonzentration. Auch bei den Adsorptionsprozessen von Spurenmetallen hängt die Bindungsintensität vom Verhältnis von Elementangebot in Lösung und Sorptionsplätze ab, wobei letztere unterschiedliche Qualitäten aufweisen können. Benjamin und Leckie /59/ haben beobachtet, daß mit der Zunahme der „Adsorptionsdichte“ – d. h. z. B. mit der zunehmenden Anlagerung von Cadmium auf eine bestimmte Menge an Eisenoxid und Besetzung zunehmend labilerer Sorptionsplätze – die konditionelle Adsorptionsgleichgewichtskonstante abnimmt.

#### – Einfluß der Sorptionskinetik

Zunächst einmal unterscheidet sich der Adsorptionsprozeß bei einzelnen Elementbeispielen sehr deutlich. Schoer und Förstner /60/ haben für die Bindung von Radionukliden an Weser-Schwebstoffen gezeigt, daß Ce und Ru auch in Abwesenheit von Schwebstoffen aus der Lösung ausgefällt werden. Mn und Co benötigen bis zur vollständigen Sorption mehrere Tage (Verweilzeit im Fließgewässer!). Die Sorption von Cs und Sr ist relativ gering; sie wird außerdem durch andere Gewässerparameter (z. B. Salinität) beeinflusst. In den wenigen Fällen, wo die Kinetik der Metallsorption untersucht wurde, gab es Hinweise auf einen mehrstufigen Prozeß /61, 62/. Die Experimente von Leckie et al. /63/ zeigten eine rasche und nahezu vollständige Adsorption innerhalb der ersten Stunde, gefolgt von einem zweiten Aufnahmeprozeß über Tage bis Monate, der vermutlich einer Diffusion der Lösungskomponente in das feste Substrat entspricht. Vor allem in Systemen mit organischen Feststoffen ist eine verringerte Reversibilität der Metalladsorption zu beobachten /64/.

#### – Einfluß der Substrat-Korngröße

Am Beispiel von Sedimentproben aus dem Mittelmeer und dem Wattenmeer hat Duursma /65/ gezeigt, wie die Korngröße von Gewässer-Feststoffen die  $K_D$ -Faktoren von Radionukliden beeinflussen kann. Dabei traten die höchsten Anreicherungsraten nicht immer in den feinsten Fraktionen, sondern z. B. im Wattenmeer-Sediment bei 10 bis 20 µm auf.

- Einfluß der Trenn- und Vorbehandlungsmethoden

Mit Hilfe von radiochemischen Methoden wurde von Calmano /66/ nachgewiesen, daß die Entnahmetechnik (Filtration, Durchlaufzentrifuge, Sedimentation) zu unterschiedlich zusammengesetzten Schwebstoffproben und damit zur Ermittlung unterschiedlicher  $K_D$ -Faktoren führt. Wichtig sind auch die Effekte der Sedimenttrocknung, da bei dieser Behandlung die Sedimenttextur sowie redoxsensitive Oberflächenphasen verändert werden /65/.

## 2.2. Untersuchungen an Porenlösungen

### 2.2.1. Zusammensetzung von Porengewässern

Die Zusammensetzung von Interstitial- oder Porenlösungen von Sedimenten ist vermutlich der empfindlichste Indikator für die Art und das Ausmaß von Reaktionen, die zwischen den schad- oder nährstoffbelegten Sedimentpartikeln und der damit in Kontakt stehenden Lösungsphase stattfinden /72/. Die große Oberfläche feinkörniger Sedimente, bezogen auf das kleine Volumen des eingeschlossenen Interstitialwassers, stellt sicher, daß auch untergeordnete Reaktionen mit den Feststoffphasen durch eindeutige Signale aus der Zusammensetzung der Lösungsphase angezeigt werden. Es erscheint deshalb günstig, die theoretische Bestimmung von chemischen Phasenbeziehungen auf der Basis von Gleichgewichtslösungen im Porenwasser zu versuchen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich die aus derartigen Analysen erhaltenen Daten auf ein geschlossenes „steady-state“-System beziehen, dessen Zusammensetzung – z. B. in bezug auf Metalle – durch den Lösungsmechanismus dieser Stoffe einerseits und die Adsorptions-/Desorptions- und Komplexbildungsreaktionen an Grenzflächen andererseits bestimmt wird. Während die Ergebnisse für Systeme mit wenigen Komponenten meist relativ eindeutig sind, ist die Aussagefähigkeit solcher Modellbetrachtungen in natürlichen Sediment/Wasser-Systemen, z. B. hinsichtlich der chemischen Spezies von Spurenelementen, bislang sehr begrenzt /73/. Bislang gibt es nur wenig Daten über die Auswirkungen erhöhter Gehalte an organischen Liganden auf die Metallspezies im Porenwasser, was zum Teil auf Schwierigkeiten bei der Probenahme zurückzuführen ist (Überblick bei Schwedhelm et al. /79/). Am geeignetsten erwies sich eine in-situ-Filtration über eine 0,2 µm-Membran aus Polycarbonat, und durch Anordnung der Probenkammern in 1-cm-Abständen ist die Bestimmung von chemischen Gradienten sowohl oberhalb als auch unterhalb der Sediment/Wasser-Grenzfläche möglich.

### 2.2.2. Freisetzung von Porenlösungen mit Nähr- und Schadstoffen

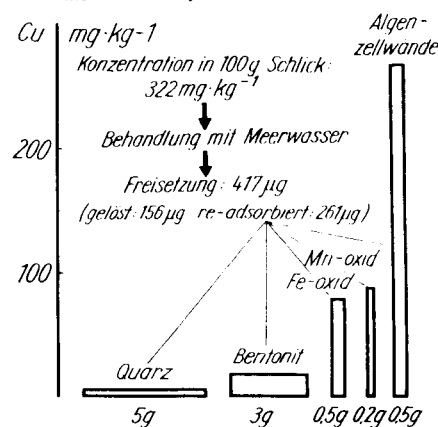
Für das Verhalten von Nähr- und Schadstoffen nach der Ablagerung spielen Redoxveränderungen im Sediment eine besonders wichtige Rolle. Nachstehend werden einige Beispiele gegeben, aus denen die Bedeutung dieser Prozesse für die Gewässerpraxis deutlich wird. Die Freisetzung von Metallen aus dem Porenwasser kontaminierter Sedimente wurde von Darby et al. /83/ in einem künstlichen Marschgebiet untersucht (Tabelle 3). Verglichen mit den Flußwassergehalten ist das Porenwasser um den Faktor 200 für Fe und Mn, 30 bis 50 für Ni und Pb, etwa 10 für Cd und Hg und 2 bis 3 für Cu

und Zn angereichert. Wird die erwartete Metallkonzentration bei Baggerarbeiten – aus einem Verhältnis von 1 : 4 für Fluß- zu Porenwasser berechnet – mit der gemessenen Konzentration am Ablaufrohr verglichen, so zeigt sich eine deutliche Mobilisierung von Zn, Cu, Pb und Cd (Tabelle 3). Diese zusätzliche Freisetzung ist vor allem auf die Oxidation sulfidischer Phasen zurückzuführen.

Diese Ergebnisse zeigen die nachteiligen Auswirkungen der Verteilung anoxischer Abfälle in ökologisch produktiven und sauerstoffreichen Küsten- und Ästuargebieten /84/. Problematisch ist auch das sogenannte „Schlickeggen“, das z. B. im Hafen von Hamburg vor allem während der kalten Jahreszeit durchgeführt wird /85/. Die Auswirkungen von gezeiteninduzierten Oxidationsvorgängen auf die Mobilität von Nährstoffen und Schwermetallen wurden im Gebiet des Süßwasser-Wattes „Heukenlock“ bei Hamburg an Sedimentkernen untersucht /86/. Die überwiegend organisch-sulfidisch gebundenen Cadmiumanteile im tieferen Sediment gehen im oxidierten Teil des Kerns zunehmend in carbonatische und austauschbare Bindungsformen über. Gleichzeitig findet hier eine deutliche Abnahme der Gesamtgehalte an Cadmium statt. Wir nehmen an, daß durch einen Vorgang des „oxidativen Pumpens“ – verursacht durch die Gezeitenbewegung – Cadmium aus den Sedimenten über die Porenlösungen in das Oberflächenwasser übergeführt wird /87/. Nach Erfahrungen aus Felduntersuchungen und Laborexperimenten sind diese Mechanismen auch unter Wasserbedeckung wirksam.

Für naturnahe, simultane Untersuchungen der Freisetzungsprozesse von Belastungs- und Schadstoffen aus dem Porenwasser, der Desorption von sedimentären Phasen, der Readsorption an Modellsubstraten und der Aufnahme in biologische Matrices bietet sich ein Mehrkammersystem an, das von uns entwickelt und in ersten Experimenten zum Einfluß von salzreichen Lösungen sowie der Redox- und pH-Bedingungen auf die Desorption von Schwermetallen aus Baggerschlammern eingesetzt wurden /92/. Mit diesen Untersuchungen, bei denen die chemischen Bedingungen sowie die Art und Konzentration der Modellsubstrate variiert werden können, lassen sich Effekte verfolgen, die unter Feldbedingungen entweder nur als Summenergebnis oder überhaupt nicht nachzuweisen sind. Das Bild zeigt, daß Kupfer aus Hafenschlick bei Behandlung mit Meerwasser zwar nur zu etwa 1 % freigesetzt wird, diese

**Bild** Freisetzung von Kupfer aus Hafenschlick durch Meerwasser und Transfer des mobilisierten Kupfers in verschiedene Modellsubstrate in dem Mehrkammersystem



Fraktion jedoch von einem organischen Modells substrat (Algenzellwände) selektiv aufgenommen wird und deshalb in der Nahrungskette einen signifikanten Anreicherungseffekt auslösen dürfte.

## 3. Ziele und Struktur des Verbundprojekts

Die vorliegende Übersicht hat gezeigt, daß die organischen Komponenten für die Sediment/Wasser-Wechselwirkungen von Schad- und Nährstoffen eine vielfältige und insgesamt bedeutsame Rolle für Sorptions-/Desorptionsprozesse, für katalytische Effekte und für mikrobielle Umsetzungen spielen. In den beiden Ansätzen, die für die Entwicklung von Qualitätskriterien für Gewässersedimente ausgewählt wurden, steht das Verhalten der gelösten, kolloidalen und festen Organikphasen im Mittelpunkt der offenen Fragen. Für die Sediment/Wasser-Gleichgewichte sind vor allem die Prozesse an der Oberfläche von organischen Substraten aufzuklären. Folgende Fragen sollen beantwortet werden:

- Wie verhalten sich polare organische Lösungskomponenten an Feststoffgrenzflächen?
- Welche Rolle spielen die organischen „Coatings“ über mineralischen Substanzen für Sorption/Desorption, Ionenaustausch und Bindung von Schadstoffen?
- Welche Bedeutung besitzen – gelöste und partikuläre – Huminstoffe für den Transport und Abbau von Pestiziden?

Dieser Projektbereich verbindet grundlegende Experimente an vereinfachten Systemen (mit definierten organischen „Coatings“ und einzelnen Lösungskomponenten) mit praxisnahen Erhebungen über die Wechselwirkung zwischen einer gewässerökologisch wichtigen Schadstoffgruppe und komplexeren organischen Sedimentfraktionen bzw. natürlichen Sedimenten.

Beim zweiten Projektbereich gelten die zentralen Fragestellungen den Prozessen im Sediment, die durch mikrobielle Umsetzungen von organischen Stoffen aktiviert werden und die sich u. a. im Chemismus der Porenlösungen ausdrücken:

- Welchen Einfluß nehmen Bakterien auf die Bindung, Mobilität und auf die biologische Aktivität von Schwermetallen in Sedimenten?
- Wie verhalten sich Spurenmetalle in verschiedenen („diagenetischen“) Entwicklungsstadien von Gewässersedimenten und Baggerschlammern?

Auch in diesem Projektbereich werden – ausgehend von Grundlagenuntersuchungen – vorrangig angewandte Aspekte der Sedimentqualität bearbeitet.

Diese Projekte, die sich unmittelbar aus den beiden Ansätzen für die Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien ableiten, sollen durch zwei Forschungsvorhaben über wichtige, praxisrelevante, aber bisher wenig untersuchte Themen aus den Bereichen „Analytik“ und „Prozeßmodellierung“ verknüpft werden:

- Entwicklung von Extraktions- und Analyseverfahren zur Erfassung und Bestimmung metallorganischer Verbindungen in Sedimenten.

- Modellhafte Erfassung des Transports von Spurenelementen in wandernden Fronten im Sediment und ihres Transfers zwischen typischen Feststoffphasen in der Wassersäule.

Es ist das Gesamtziel dieses Verbundvorhabens, nach der Aufklärung grundsätzlicher, bislang unzureichend bekannter Mechanismen und Prozesse, die Dynamik von Schad- und Belastungsstoffen in Sedimenten, ihre Abgabe an den offenen Wasserkörper sowie die dort stattfindenden Wechselwirkungen zwischen gelösten und festen Phasen zu quantifizieren und damit die Basis für die Bewertung der Umweltverträglichkeit von kontaminierten Gewässerfeststoffen zu schaffen.

Wissenschaftlich begründete Lösungsansätze bei der Bewertung von „Sedimentqualität“ werden sich vor allem an den Belastungs- und Schadstoffgehalten in der Wasserphase orientieren. Bei den Feststoffen sind die „aktiven“ Komponenten, die auch biologisch leicht verfügbar sind, von besonderem Interesse. Um Informationen über die mögliche Wiederfreisetzung der in den Sedimenten gebundenen Bioelemente und Schadstoffe zu erhalten, sind u. a. detaillierte Kenntnisse über die Formen der Stoffbindung sowie über die Wirkung typischer Umweltfaktoren in unterschiedlichen Zeitskalen erforderlich.

Die notwendigen praktischen Untersuchungen können den beiden erfolgversprechenden Lösungsansätzen „Porenwasser-Zusammensetzung“ und „Sediment/Wasser-Gleichgewichte“ zugeordnet werden. Die Beziehungen zwischen gelösten und festen Phasen sind für unpolare organische Substanzen wissenschaftlich bereits gut abgesichert, während hinsichtlich der Wechselwirkungen von Metallen und besonders von polaren organischen Stoffen mit den festen Substraten noch beträchtliche Kenntnislücken bestehen. Im Hinblick auf die wichtige Rolle der organischen Komponenten in beiden Ansätzen konzentrieren sich die Untersuchungen auf die Wirkungsmechanismen der gelösten, kolloidalen und festen Organikphasen. Dabei unterscheidet sich die Vorgehensweise der Arbeitsgruppen darin, daß die Gleichgewichtsexperimente an vereinfachten Systemen (z. B. mit definierten organischen „Coatings“) durchgeführt werden, während bei den Porenwasser-Messungen ein komplexes Sediment verschiedenen Redox/pH-Bedingungen (u. a. durch mikrobielle Prozesse „aktiviert“) ausgesetzt und mit den gelösten Komponenten ein Transportmodell für Schad- und Belastungsstoff-Fronten entwickelt wird. Die Verknüpfung der beiden Ansätze erfolgt über ein Mehrkammernsystem, mit dem der Transfer von Schad- und Nährstoffen aus einem natürlichen Sediment in verschiedene Modellsubstrate unter Konkurrenzbedingungen gemessen werden kann.

#### Hinweis

Der Beitrag mußte aus redaktionellen Gründen gekürzt werden. Der vollständige Beitrag kann zusammen mit dem Literaturverzeichnis bei den Autoren abgefordert werden.

## Betriebserfahrungen mit Biofiltern

Dipl.-Ing. Hans-Georg LIEBE, Osnabrück

In den letzten zehn Jahren hat sich in der Bundesrepublik Deutschland die Abluftreinigung mit Biofiltern bei einer größeren Zahl technischer Aufgabenstellungen im Dauerbetrieb bewährt. Insbesondere bei der Reinigung von Abgasen mit geruchsintensiven, meist organischen Komponenten. Der herkömmliche Anwendungsbereich dieses Verfahrens umfaßt landwirtschaftliche Betriebe (Tierhaltung), Kläranlagen sowie Anlagen zur Verarbeitung pflanzlicher und tierischer Rohstoffe. Nach neueren Erfahrungen können mit Biofiltern jedoch aus gasförmige Emissionen aus Industrieanlagen grundsätzlich anderen Typs wirksam gemindert werden. Die Biofiltration ermöglicht eine Abluftreinigung bei normalen Temperaturen und Drücken und erfordert keine zusätzlichen Chemikalien für die Umwandlung der luftfremden Stoffe in neutrale Reaktionsprodukte. Sie ist energieschonend und kostengünstig. Darüber hinaus ergeben sich keine Sekundärbelastungen der Umwelt, z. B. durch Abwasser oder feste Abfallstoffe. Durch den biologischen Abbau werden auch Spurenstoffe sicher erfaßt. Das Biofilterverfahren ist ungeeignet für Prozesse, deren Abluftinhaltsstoffe wiedergewonnen werden sollen. Der folgende Beitrag gibt einen Überblick über den Stand der Entwicklung von Biofiltern in der Bundesrepublik Deutschland. Die Ausführungen stützen sich auf Erfahrungen bei der Auslegung und Planung sowie beim Bau und Betrieb von 60 Biofilteranlagen mit einer Filterfläche von insgesamt etwa 28 000 m<sup>2</sup> für einen Abluftvolumenstrom von 3,6 Mill. m<sup>3</sup>/h. Einsatzbereiche sind in Tabelle 1 dargestellt.

### Grundlagen

Obwohl die grünen Pflanzen auf der Erde seit vielen Millionen Jahren aus Kohlendioxid organische Verbindungen synthetisieren, hat sich keine dieser Substanzen in nennenswertem Maß angereichert. Lediglich ein geringer Bruchteil ist in Form der stark reduzierten Kohlenstoffverbindungen wie Erdöl, -gas und Kohle unter Luftabschluß erhalten geblieben. Unter aeroben Bedingungen sind alle biosynthetisch entstandenen Verbindungen abbaubar. Für jede auch noch so komplizierte Verbindung existiert ein Mikroorganismus, der zu ihrem teilweisen oder vollständigen Abbau befähigt ist; die entstandenen Bruchstücke werden von anderen Arten verwertet. In ihrer Gesamtheit erscheinen die Mikroorganismen daher biochemisch omnipotent, und man spricht von einem „Prinzip der mikrobiellen Unfehlbarkeit“.

Neuerdings ist eine Einschränkung dieses Prinzips notwendig. Manche der vom Menschen erdachten und synthetisierten niedermolekularen Verbindungen (einige Pflanzenschutzmittel,

Detergenzien) und hochpolymere Kunststoffe widerstehen dem mikrobiellen Abbau, soweit sich solche Aussagen bereits nach mehrjährigen Beobachtungen und Versuchen machen lassen. Die Kenntnis der Mikroorganismen, die einzelne Naturstoffe angreifen, abbauen und umsetzen, gründet sich vorwiegend auf Versuchen mit Anreicherungskulturen. Einfache Grundnährlösungen mit dem zu prüfenden Naturstoff als Energiequelle ermöglichen nur Mikroorganismen mit relativ einfachen Nährstoffansprüchen Wachstum. Solche Versuche können zwar nicht repräsentativ sein für die Abbauvorgänge in der Natur, liefern jedoch erste Erkenntnisse zur biochemischen Analyse der Abbauewege.

Die Bedeutung der Mikroorganismen in der Natur, d. h. im Stoffhaushalt der Erde, ist nicht geringer als die Bedeutung der photosynthetisch tätigen grünen Pflanzen. Sie wird deutlich im Kreislauf des Kohlenstoffs. Hier erfüllen die Mikroorganismen ihre für die Erhaltung des Lebens auf der Erde bedeutendste Funktion. Sie sorgen für die Universalisierung des durch die grünen Pflanzen in organische Bindung übergeführten Kohlenstoffs und damit für die Erhaltung des Gleichgewichts.

Die atmosphärische Luft enthält nur wenig mehr als 0,03 % Kohlendioxid. Die photosynthetische Leistung der grünen Pflanzen ist so groß, daß sich ohne die Tätigkeit der Mikroorganismen und die Kohlendioxidproduktion bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe der Kohlendioxidvorrat der Atmosphäre innerhalb von 20 Jahren erschöpfen würde (1).

Das Wachstum der Mikroorganismen ist an ca.

**Tabelle 1** Anlagen und Produktionsverfahren, deren Abluft mit Biofiltern gereinigt wird

Kottrocknung
Tierkörperverwertung
Verarbeitung von Geflügelschlachtabfällen
Verarbeitung von Knochen
Fettschmelzen
Gelatineherstellung
Herstellung von Heimtiernahrung
Schlachthöfe
Kläranlagen
Abwasservorbehandlung
Bierhefetrocknung
Herstellung von Aroma- und Duftstoffen
Herstellung von Polyester
Tabaktrocknung
Fleisch- und Fischbraterei
Ölmühle
Räucheranlagen für Fisch und Fleisch