Einflussfaktoren auf die Bindung und Mobilität organischer und anorganischer Stoffe in kontaminierten Rieselfeldböden

vorgelegt von Diplom-Ingenieurin

Irena Savric

aus Brezice, Slowenien

Von der Fakultät III – Fakultät für Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften - Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Wolfgang Rotard

Berichter: Prof. Dr. Martin Jekel Berichter: Prof. Dr. Gerd Wessolek

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14. 02.2001

Berlin 2001

Zusammenfassung

Ende des 19. Jahrhunderts wurden im Berliner Umland Versickerungsflächen zur Behandlung und Entsorgung städtischer Abwässer eingerichtet. Ein Jahrhundert Abwasserbehandlung hat die Böden mit einem breiten Spektrum abwasserbürtiger Stoffe belastet. Angereichert sind Bodenhumus, Salze, Nährstoffe N und P, organische Schadstoffe (z.B. AOX) und Schwermetalle (z.B. Blei und Zink). Salzbelastung, Nährstoffe und AOX sind zum Teil ins Grundwasser durchgebrochen. Zur Minimierung weiterer Grundwasserbelastungen müssen Maßnahmen ergriffen werden, die Schadstoffausträge aus den Böden verlangsamen.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, den Wissensstand in Bezug auf Einflussfaktoren, die die Mobilität und Bindung von Schadstoffen im Boden steuern, zu erweitern. In zwei kleintechnischen Säulenversuchsanlagen wurden folgende Einflussfaktoren untersucht: pH-Wert, Ionenstärke, mikrobieller Abbau von Bodenhumus, versickerte Wassermenge (Starkregen oder Bewässerung), Qualität des versickerten Wassers und periodisches Austrocknen des Bodens. Untersucht wurde das Verhalten der Parameter DOC, AOX, Zn, Ni und AOX in den Böden zweier Rieselfelder: Das stark destabilisierte und versauerte Feld Buch-Hobrechtsfelde (Buch) und das relativ stabile Feld Karolinenhöhe (Gatow).

Der pH-Wert hat sich als wesentlicher Einflussfaktor für das Verhalten der untersuchten Schadstoffe herausgestellt. Er übt einen gegenläufigen Einfluss auf organische Schadstoffe und Schwermetalle aus. Schwach alkalische pH-Werte begünstigen die Schwermetallfestlegung, fördern jedoch die Mobilität organischer Substanzen und Schadstoffe. Für saure pH-Werte gilt der umgekehrte Zusammenhang. Saure Böden haben daher ein höheres Sorptionspotential für organische Schadstoffe und ein geringeres für Schwermetalle als neutrale oder schwach alkalische Böden. Der Boden-pH-Wert ist also nicht für alle Schadstoffkomponenten optimierbar.

Hohe Ionenstärken begünstigen die Sorption organischer Stoffe und fördern die Mobilität von Schwermetallen.

Der Bodenhumus ist wichtigstes Sorbens in den untersuchten Sandböden. Mikrobieller Humusabbau bewirkt in dem neutralen Boden des Standortes Gatow offenbar eine Mobilisierung von DOM und AOX. Auf die Mobilisierung von Schwermetallen in beiden Böden und AOX im sauren Boden des Standortes Buch wird kein Einfluss gefunden. Zur genauen Untersuchung des mikrobiellen Einflusses, muss die rein physikalische Desorption bestimmt werden. Diese konnte mangels geeigneter Untersuchungskonzepte nicht ermittelt werden. Versuche mit sterilem Boden waren nicht erfolgreich.

Hohe Versickerungsmengen (Starkregen oder Bewässerung) haben starke hydraulische Auswaschungen aller betrachteten Parameter zur Folge. Die geringen Aufenthaltszeiten des Wassers im Boden unterbinden mikrobielle Abbauvorgänge. Geringe Versickerungsmengen und damit lange Aufenthaltszeiten führen zu geringeren Freisetzungsraten. Organische Komponenten werden durch mikrobielle Metabolisierung bzw. die Möglichkeit

einer erneuten Sorption zusätzlich reduziert. Auf eine starke wasserwirtschaftliche Nutzung durch Bewässerung sollte demnach verzichtet werden.

Nach Wiederbefeuchtung ausgetrockneter Böden wird eine kurzzeitig verstärkte Auswaschung aller betrachteten Parameter (ausgenommen Phosphat) beobachtet. Ein Feuchthalten der Böden in trockenen Sommermonaten sollte daher in Erwägung gezogen werden.

Zur Feuchthaltung kann Klarwasser in Betracht gezogen werden. Die Eigenbelastung des Klarwassers ist gering im Vergleich zu den bodenbürtigen Belastungen des perkolierenden Wassers. Als kritisch Einzustufen ist jedoch der Klarwasser-AOX. In dem neutralen Gatower Boden wird dieser nicht zurückgehalten und bricht annähernd vollständig durch.

Summary

At the end of the 19th century sewage farms were established in the surroundings of Berlin for treatment of municipal wastewater. More than one century of wastewater irrigation resulted in the accumulation of soil organic matter, salts, nutrients (N and P), organic pollutants (e.g. AOX) and heavy metals (e.g. Pb and Zn) in the soils.

A breakthrough of salt, nutrients and AOX into the groundwater has been observed. To minimize further ground water contamination suitable measures to slow down contaminant release have to be developed.

The aim of this thesis is to increase the knowledge on factors influencing mobility and bonding of pollutants in the soil. In soil-column studies the influence of pH, microbial mineralization of soil organic matter, ionic strength, amount and quality of irrigation water, and periodical wetting and drying of soils on contaminant release was investigated. The behaviour of DOC, AOX, Zn and Ni in two former sewage farm soils was studied: The heavily destabilized soil from the farm Buch Hobrechtsfelde and the comparatively stable soil from Karolinenhöhe.

The pH appeared to be the most important factor influencing contaminant behaviour with opposite effects on organic compounds and heavy metals. Weakly alkaline pH-values lead to better heavy metal sorption but promote the mobility of organic substances and pollutants. For acidic pH values the reverse is true. Thus at acidic pH organic contaminants are less mobile whereas heavy metals are desorbed.

High ionic strength promotes sorption of organic compounds and mobility of heavy metals.

Soil organic matter (SOM) is the most important sorbent in the investigated sandy soils. Microbial decomposition of SOM seems to cause mobilization of DOM (dissolved organic matter) and AOX in the neutral soil. In the acidic soil there was no effect on AOX release. Heavy metal mobilization was not influenced in either of the soils. Physical desorption has to be determined in order to quantify the microbial influence. Adequate methods for that still have to be developed. Experiments with sterilized soils failed.

High infiltration rates result in high mobilization rates for all studied parameters. Short retention times repress microbial degradation processes. Low infiltration rates and high retention times lead to decreased mobilization rates. Organic compounds are further reduced due to the possibility of microbial decomposition and resorption.

Rewetting of dried soils stimulates the release of all investigated compounds (except phosphate) for a few weeks. To minimize this effect, the sewage farms should be kept wet during summer. Using tertiary treated municipal wastewater for irrigation could be considered because the amount of contaminants in the tertiary treated municipal wastewater is small compared to the amounts released from the sewage farm soils. A critical parameter is the AOX. It is not adsorbed by the neutral soil from Karolinenhöhe and breaks through almost completely.

Danke!

Vielen Menschen gebührt an dieser Stelle Dank, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht in dieser Form entstanden oder ungleich schwerer gewesen wäre.

Entstanden ist diese Arbeit am Fachgebiet Wasserreinhaltung der TU-Berlin im Rahmen zweier Projekte. Herr Prof. Jekel hat mir die Bearbeitung eines dieser Projekte übertragen und weckte damit den Gedanken an eine Promotion in mir. Dafür und für das gewährte uneingeschränkte Vertrauen, das mir freies und selbständiges Forschen ermöglichte, sei ihm herzlichst gedankt.

Herrn Prof. Wessolek danke ich für die freundliche Übernahme des Co-Referats und Herrn Prof. Rotard möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Eng begleitet wurden meine Arbeiten durch intensiven und richtungsweisenden Austausch mit Dr. Thorsten Reemtsma. Neben vielen anderen Dingen bin ich ihm besonders dankbar für die mehr als tatkräftige Unterstützung bei der Hau-Ruck-Erstellung des Antrages für die Berlin-Forschung. Ohne diese Hilfe wäre meine Promotion kaum möglich gewesen.

Die gewonnen Ergebnisse und Erkenntnisse verdanke ich der Mithilfe vieler fleißiger Hände, die mich beim Zusammentragen der ungeheuren Datenflut unterstützt haben. Hella Schmeißer hat mich vier Jahre lang im Labor begleitet und hat so manche Chaosplanung erduldet. Ohne ihre engagierte und zuverlässige Mitarbeit und Geduld wäre ich heute um manche Erkenntnis ärmer. So manche umfangreiche Analysenserie wurde auch von Uta Stindt, Ulrike Förster und Jutta Friedrich übernommen. Christian Hoffmann und Birgit Kocher vom Fachgebiet Bodenkunde & Standortkunde/Bodenschutz haben mir mit Rat und Equipment bei den TDR-Messungen zur Seite gestanden. Ebenso wurden etliche Bodenanalysen im Fachgebiet Bodenkunde durchgeführt. Bei Problemen mit "meinem Sorgenkind" konnte ich mir stets der Hilfe von Herrn Dr. Thomas Winkler gewiss sein angereichert mit vielen heiteren Einblicke in die "Psyche" meines TOC's. Die γ-Bestrahlung wurde von Dr. Janata vom Hahn-Meitner-Institut ausgeführt. Beim Auf-, Ein-, Aus-, Um- und Abbau meiner Anlage waren Peter Zalewski, Hans Willms und Manfred Zietlow stets mit großer Hilfbereitschaft zur Stelle. Und der Frust mit den eigenwilligen Computern wurde von Hans Rietdorf und Wolfgang Wichmann immer gemeistert. Allen ein ganz großes Dankeschön.

Mit großem Engagement haben Studierende im Rahmen von Diplom- und Projektarbeiten sowie als studentische Mitarbeiter einen maßgeblichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet. Die enge Zusammenarbeit mit vielen anregenden Diskussionen, der beiderseitige Lernerfolg und nicht zuletzt die nette Gesellschaft haben mir sehr viel Freude bereitet. Herzlicher Dank an Heike Podey, Jan Hilmers, Mario Müller, Katharina Poggel, Birgit Brahner, Ira Schönfeld und Sigfried Roßkopf.

Meinen Kollegen (in alphabetischer Reihenfolge) Mathias Ernst, Andreas Grangler, Claudia Hartig, Silke Karcher, Natascha Klinkow, Anke Putschew, Johannes Spengler,

Thomas Storm, Sabine Wischnack und Dörte Ziegler gebührt Dank in vieler Hinsicht, vor allem aber für das nette Miteinander.

Ganz besonderer Dank gilt Silke Karcher für den super "rundum-sorglos-Berlin-Support" in den letzten Wochen vor der Prüfung, Axel Burchardt für den "München-Support" und Christian Hoffmann für das "wieder-auf-den-Teppich-Holen" in den letzten Minuten vor der Prüfung.

Liebe Freunde haben mich durch die Hochs und Tiefs einer Doktorarbeit begleitet und haben mich mit schönem Kurzweil immer wieder an das Leben neben der "Diss" erinnert. Lieben Dank für so manches Arbeitsverbot und dafür, dass es Euch gibt an Anne, Ecki, Marco, Carmen und Ralph.

Die selbstlose Unterstützung der Eltern nehmen Kinder allzu oft als Selbstverständlichkeit auf. Meinen Eltern, Ana und Martin Savric, möchte ich an dieser Stelle danken für so vieles, das sich hier nicht aufzählen lässt. Ihr habt Eurer manchmal sehr eigenwilligen Tochter einen guten Weg ermöglicht.

Wasser, du hast weder Geschmack noch Farbe, noch Aroma. Man kann dich nicht beschreiben. Man schmeckt dich, ohne dich zu kennen. Es ist nicht so, daß man dich zum Leben braucht: Du bist das Leben selbst! ... Dank deiner Segnung fließen in uns ... alle ... Quellen der Seele. Du bist der köstlichste Besitz dieser Erde. Du bist auch der empfindsamste, der rein dem Leben der Erde entquillt. ...

Du nimmst nicht jede Mischung an, duldest nicht jede Veränderung. Du bist eine leicht gekränkte Gottheit!

Aber du schenkst uns ein unbeschreiblich einfaches Glück.

(Wind, Sand und Sterne, Antoine de Saint-Exupéry)

Inhaltsverzeichnis

| 1 | Einle | itung | 1 |
|---|----------------|---|----------|
| | 1.1 | Zielsetzung der vorliegenden Arbeit | 2 |
| 2 | Die B | Berliner Rieselfelder und deren Problematik | 3 |
| | 2.1 | Zur Geschichte der Berliner Rieselfelder | 3 |
| | 2.2 | Die heutige Belastungssituation | 4 |
| | 2.3 | Folgen der Betriebseinstellung und zukünftige Nutzungskonzepte | 5 |
| 3 | Elimi | nations- und Freisetzungsmechanismen bei der Bodenpassage | 7 |
| | 3.1 | Bindungsmechanismen im Boden | 7 |
| | 3.1.1 | Sorptionsvorgänge | 7 |
| | | Bindungsmechanismen bei der Sorption | 8 |
| | 3.1.2 | Mathematische Beschreibung der Sorption Die Rolle der organischen Bodensubstanz für die Schadstoffbindung | 10 |
| | | | |
| | 3.2 3.2.1 | Verhalten ausgewählter Stoffgruppen im Boden Organische Schadstoffe | 12 12 |
| | 3.2.2 | Schwermetalle | 15 |
| | | Bindungsformen und Adsorption von Schwermetallen im Boden | 15 |
| | | Komplexierung von Schwermetallen | 16 |
| | | Schwermetallfällung | 17 |
| | | Einfluss von pH-Wert und Redoxpotential | 18 |
| | | Verhalten von Zink Verhalten von Nickel | 19 20 |
| | 3.3 | Einflussfaktoren auf die Schadstofffreisetzung | 21 |
| | 3.4 | Mikrobielle Aktivität im Boden | 23 |
| | | Einfluss des Wassergehalts und der Bodenbelüftung | 24 |
| | | Einfluss des Redoxpotentials | 26 |
| | | Einfluss des pH-Wertes | 29 |
| | | Einfluss der Temperatur | 30 |
| | | Zusammenwirken einzelner Umweltfaktoren | 31 |
| | 3.5 | Einfluss von Klima und Bewirtschaftung auf die Bodenstruktur und die Respiration | 31 |
| | 3.5.1 3.5.2 | Wechsel von Austrocknung und Wiederbefeuchtung Temperatureinfluss (Einfrieren und Auftauen) | 32 33 |
| | 3.5.3 | pH-Wert Stabilisierung durch Kalkung und andere Maßnahmen | 34 |
| 4 | Expe | rimentelles Vorgehen | 37 |
| | 4.1 | Die Böden | 37 |
| | 4.1.1 | Rieselgut Hobrechtsfelde/Buch (Buch) | 37 |
| | 4.1.2 | Rieselfeld Karolinenhöhe (Gatow) | 38 |
| | 4.2 | Die Säulenversuchsanlagen | 39 |
| | | Der Säulenauf- und Bodeneinbau | 39 |
| | 4.2.1 | Besonderheiten der Anlage A im Aufbau und Betrieb | 40 |
| | 4.2.2 | Besonderheiten der Säulenversuchsanlage B im Aufbau und Betrieb | 42 |
| | | Die versickerten Wässer | 43 |

| | | Die versickerten Wassermengen | 44 |
|----------|--------|---|----------|
| | | Die Art der Beschickung: Ungesättigt bzw. mit kurzzeitigem Einstau | 44 |
| | | Bodenfeuchte | 45 46 |
| | | Temperatur Zeitliche Abfolge der einzelnen Betriebsvarianten | 40 |
| | 4.2.3 | Die Berechnung der mikrobiellen Respiration | 47 |
| | 4.2.4 | Die aufgenommenen Messparameter | 48 |
| | 4.2.5 | Die Bodencharakterisierung | 49 |
| | | Boden-pH | 49 |
| | | Bodengehalte an Kohlenstoff und Stickstoff | 49 |
| | | Schwermetalle: Zink, Nickel, Eisen, Mangan | 49 |
| | | EOX | 50 |
| | 4.3 | Die analytischen Bestimmungsmethoden | 51 |
| | | DOC und TIC | 51 |
| | | Spektrale Absorptionskoeffizienten | 52 |
| | | AOX | 52 |
| | | Schwermetalle, Alkalien und Erdalkalien | 52 |
| | | Nährstoffe: Ammonium, Nitrat, Nitrit, ortho-Phosphat Sulfat | 52 53 |
| | | | |
| | 4.4 | Ergänzende Untersuchungen | 53 |
| | 4.4.1 | AOX- und EOX-Differenzierung (Methodenentwicklung) | 53 53 |
| | | AOX-Differenzierung EOX-Differenzierung (Methodenentwicklung) | 53 54 |
| | 4.4.2 | Wassergehaltsmessung mit TDR (Time Domain Reflectometry) | 55 |
| | 4.4.3 | Bodensterilisierung | 56 |
| | 4.4.4 | Statistische Auswertung der Ergebnisse | 57 |
| 5 | Verh | alten der Parameter DOC und AOX unter verschiedenen simulierten | |
| J | | nftsszenarien | 59 |
| | | | |
| | 5.1 | Mobilisierung von DOM und dessen Eigenschaften | 59 |
| | | Vergleich der Verienten | 59 |
| | | Vergleich der Varianten | 62 |
| | 5.2 | Mobilisierung organischer Schadstoffe am Beispiel des AOX | 63 |
| | | Vergleich der Böden und zeitliche Änderungen | 64 |
| | | Variantenvergleich | 64 |
| | 5.3 | EOX-Untersuchungen des Bodenmaterials | 65 |
| | 5.4 | Differenzierung des AOX und EOX in die einzelnen Halogenfraktionen | 66 |
| 6 | Einflu | uss der mikrobiellen Kohlenstoffumsetzungen auf die Mobilisierung von | |
| | Scha | dstoffen unter verschiedenen Beregnungsregimen | 69 |
| | 6.1 | Charakterisierung des eingesetzten Bodenmaterials vor Einbau in die Säulen | 70 |
| | 6.2 | Schwankungsbreiten der Parallelsäulen eines Bodens und Vergleich der Böden | 71 |
| | 6.2.1 | Vergleich der mikrobiellen Aktivität und Umsetzungen des SOM | 71 |
| | 6.2.2 | Vergleich der Nährstoff- und Schadstoffmobilisierungen | 73 |
| | 6.3 | Einfluss der Temperatur auf die SOM-Umsetzungen und Schadstoffmobilisierungen | 78 |
| | | Vorgehen bei den Auswertungen | 78 |

| | 6.4 | Einfluss der Zulaufqualität: Vergleich zwischen Trinkwasser- und Klarwasserbeschickung | 82 |
|----|--------------------------|---|------------|
| | 6.5 | Einfluss der Beregnungsmenge auf die Freisetzung der betrachteten Parameter | 87 |
| | 6.6 | Einfluss kurzzeitiger Einstauereignisse bei Trinkwasserbeschickung | 94 |
| | 6.7 | Einfluss des Wechsels von Austrocknung und Wiederbefeuchtung des Bodens | 99 |
| | 6.8 | Versuche zur pH-Wert Stabilisierung | 103 |
| | 6.9 | Sterilisationsversuche des Bodenmaterials in den Säulen | 109 |
| | 6.10 | | 111 |
| | 6.10.1 | Bestimmung des Wassergehaltes in den Säulenböden Wassergehalte in Abhängigkeit der Versickerungsmenge | 112 |
| | 6.10.2 | Wassergehalte in den austrocknenden Säulen | 113 |
| | 6.11 | Bodenuntersuchungen nach Ende des Säulenbetriebes | 115 |
| 7 | Schlu | ssfolgerungen | 119 |
| | 7.1 | Verhalten der Parameter DOC und AOX unter verschiedenen simulierten | |
| | | Zukunftsszenarien | 119 |
| | | Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Anlage A | 119 |
| | 7.2 | Einfluss der mikrobiellen Kohlenstoffumsetzungen auf die Mobilisierung von | |
| | | Schadstoffen unter verschiedenen Beregnungsregimen | 120 |
| | | Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Anlage B | 120 |
| | 7.3 | Folgerungen für zukünftige Nutzungskonzepte der Rieselfelder | 124 |
| 8 | Zusar | nmenfassung | 125 |
| 9 | Litera | tur | 127 |
| 10 | Anhai | ng | 141 |
| | 10.1 | Anhang zu Kapitel 4 | 141 |
| | | Zeitliche Abfolge der einzelnen Betriebsvarianten | 141 |
| | 10.2 | Anhang zu Kapitel 5 | 144 |
| | 10.2.1 | Anhang zu Kapitel 5.1 und 5.2 | 144 |
| | 10.2.2 | Anhang zu Kap. 5.4 | 147 |
| | 10.2.3 | Anhang zu Kap. 5.4 | 151 |
| | 10.3 | Anhang zu Kapitel 6 | 151 |
| | 10.3.1 10.3.2 | Anhang zu Kap. 6.2.1 und Kap. 6.2.2 Anhang zu Kap. 6.3 | 151 152 |
| | 10.3.2 | Anhang zu Kap. 6.4 | 153 |
| | 10.3.4 | Anhang zu Kap. 6.5 | 155 |
| | 4005 | Anhang zu Kap. 6.6 | 163 |
| | 10.3.5 | | |
| | 10.3.6 | Anhang zu Kap. 6.8 | 165 |
| | 10.3.6 10.3.7 | Anhang zu Kapitel 6.10 | 166 |
| | 10.3.6 10.3.7 10.4 | Anhang zu Kapitel 6.10 Tracerexperimente | 166 167 |
| | 10.3.6 10.3.7 | Anhang zu Kapitel 6.10 | 16 |

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ε relative Dielektrizitätskonstante

α statistische Irrtumswahrscheinlichkeit

ΔSOM mikrobielle SOM-Umsetzungen in 7 Tagen

* statistisch signifikant (α =5%)

** statistisch sehr signifikant (α =1%) *** statistisch höchst signifikant (α =0,1%)

μ magnetische Permeabilität

A Kollisionsfrequenz der Moleküle

AB Klarwasservariante Buch
AG Klarwasservariante Gatow
AOBr organisch gebundenes Brom
AOCI organisch gebundenes Chlor
AOI organisch gebundenes Iod

AOX an Aktivkohle adsorbierbare Organohalogene

B Buch

c Konzentration

c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

 C_{mik} mikrobieller Kohlenstoff

CO₂-C Kohlendioxid-Kohlenstoff in mg

 $\begin{array}{lll} \text{CO}_2\text{-C}_{(\text{KOH Flasche 1})} & \text{Kohlendioxid-Kohlenstoff in der KOH Flasche 1} \\ \text{CO}_2\text{-C}_{(\text{KOH Flasche 2})} & \text{Kohlendioxid-Kohlenstoff in der KOH Flasche 2} \\ \text{CO}_2\text{-C}_{(\text{KOH Flasche 2})} & \text{Kohlendioxid-Kohlenstoff in der KOH Flasche 2} \\ \text{CO}_2\text{-C}_{\text{Bodenluft}} & \text{Kohlendioxid-Kohlenstoff in der Bodenluft in 7 tagen} \\ \text{CO}_2\text{-C}_{\text{DOC-Zu}} & \text{Anteil des Zulauf-DOC, der im Boden mineralisiert wird} \\ \end{array}$

CO₂-C_{Perkolat} Kohlendioxid-Kohlenstoff im Perkolat

CO₂-C_{SOM} CO₂-C aus mikrobieller SOM Mineralisation CO₂-C_{Zulauf} Kohlendioxid-Kohlenstoff im Zulaufwasser

C_{org} organischer Kohlenstoff im Boden

C_t Gesamt-Kohlenstoff

d Tag

DIC dissolved inorganic carbon (gelöster anorganischer Kohlenstoff)
DOC dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)

DOC, der vom Boden physikalisch desorbiert wird

DOC Perkolat DOC im Perkolat

DOC_{SOM} Anteil des Perkolat-DOC, der aus mikrobiellen SOM-Umsetzung

stammt

DOC_{7u sorb} Zulauf-DOC, der am Boden sorbiert wird

DOC_{Zulauf} DOC im Zulauf

DOM dissolved organic matter (gelöste organische Substanz)

E Aktivierungsenergie

e Basis zum natürlichen Logarithmus

 $\begin{array}{ll} \mathsf{E} & \mathsf{Redoxpotential} \\ \mathsf{E}^0 & \mathsf{Normalpotential} \\ \mathsf{Eh} & \mathsf{Redoxpotential} \\ \mathsf{E}_\mathsf{H} & \mathsf{Redoxpotential} \end{array}$

EOX extrahierbare Organohalogene

F Faraday Konstante

G Gatow

GC-MS Gaschromatographie-Massenspektrometer-Kopplung

i.d.R. in der Regel IR Infrarotlicht

k Reaktionsgeschwindigkeit KAK Kationenaustauschkapazität

 $\begin{array}{ccc} \text{KB} & \text{Kalkvariante Buch} \\ \text{K}_{\text{d}} & \text{Verteilungskoeffizient} \\ \text{K}_{\text{F}} & \text{Sorptionskonstante} \\ \text{KG} & \text{Kalkvariante Gatow} \\ \text{K}_{\text{oc}} & \text{Verteilungskoeffizient} \end{array}$

K_{OW} Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

LF Leitfähigkeit

In natürlicher Logarithmus log dekadischer Logarithmus

m Meter bzw. mili meq Milliäquivalent

min Minute

MKW Mineralölkohlenwasserstoffe

n Anzahl der Elektronen n Freundlich-Exponent

N Stickstoff

N_t Gesamt-Stickstoff
OB Kontrollvariante Buch

OBS organische Bodensubstanz
OG Kontrollvariante Gatow

Ox molare Konzentration der oxidierten Form

OX organisch gebundenes Halogen (X = Chlor / Brom / Iod)

P Phosphor Pa Pascal

PAK Polyaromatische Kohlenwasserstoffe

PCB Polychlorierte Biphenyle

PCP Pentachlorphenol

pH negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität

pK_a Säurekonstante

q adsorbierte Stoffmenge je Masseneinheit Sorbens (Beladung)

R allgemeine Gaskonstante

Red molare Konzentration der reduzierten Form

s Standardabweichung

s.o. siehe oben

SAK₂₅₄ spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm SAK₄₃₆ spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm

SB Säurevariante Buch
SG Säurevariante Gatow

SOM soil organic matter (organische Bodensubstanz)

T Temperatur in Kelvin

t Zeit

TIC total inorganic carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff)

TS Trockensubstanz
UV ultraviolettes Licht

V Spannung

v Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen

VIS sichtbares Licht w/w weight per weight Z Wertigkeit eines Ions

1 Einleitung

Im 19. Jahrhundert erzwang die zunehmende Industrialisierung und die steigende Bevölkerungszahl die Installation einer zentralen Wasserversorgung in vielen europäischen Städten, so auch in Berlin. Die Ableitung der Abwässer in die Flüsse erfolgte zunächst über offene Rinnsteine in den Straßen. Die Folge waren unhaltbare hygienische Zustände und dadurch viele Cholera- oder Typhusepidemien. Auf Betreiben des Arztes Rudolph von Virchow entschied man sich in Berlin dafür, die Abwässer vor die Tore der Stadt zu leiten und dort über die Bodenpassage zu reinigen, bevor sie dem Grundwasser oder über Drainagen den Flüssen zugeführt werden. Hierfür wurde im Jahr 1873 der Bau der Kanalisation eingeleitet: In einem Gürtel um die Stadt herum wurden Versickerungsflächen, sogenannte Rieselfelder, angelegt. Der Erfolg der unterirdischen Ableitung der Abwässer wurde sehr schnell an der Typhussterblichkeit deutlich. Sie ging von 140 Fällen im Jahr 1872 auf 16 Fälle im Jahr 1885 zurück.

Bereits in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts begann man in Berlin mit dem Bau erster Kläranlagen, da das ständig steigende Abwasseraufkommen nicht mehr wirtschaftlich auf den Rieselfeldern unterzubringen war. Mit der Inbetriebnahme der Kläranlagen wurden die Rieselfelder schrittweise entlastet. Erste Stilllegungen wurden aber erst 1965 möglich. Bis ins Jahr 1989 wurde teilweise noch Schwarzwasser verrieselt. Heute sind in Berlin und im Berliner Umland mit Ausnahme von Sputendorf und Karolinenhöhe (Klarwasserverbringung) keine Rieselfelder mehr in Betrieb.

Auf vielen Rieselfeldern wurde somit länger als ein Jahrhundert Abwasser wechselnder Qualität und mit teilweise hohen Anteilen an Industrieabwasser versickert. Dies hat aus heutiger Sicht zu einer massiven Beeinträchtigung der Böden und des anstehenden Grundwassers geführt. So weisen die Böden neben der Anreicherung von Humusvorräten und Nährstoffen erhebliche Gehalte an organischen Schadstoffen (z.B. AOX, PAK, MKW, PCB u.a.) sowie Schwermetallen (z.B. Cd, Pb, Zn, Ni u.a.) in z.T. grenzwertüberschreitenden Konzentrationen auf. Die Flächen liegen heute zumeist brach, werden als Grünland bewirtschaftet, dienen gelegentlichen Klarwasserversickerungen oder wurden mit mäßigem Erfolg aufgeforstet.

Die Einstellung der Abwasserverrieselung hat auf einigen Flächen zu starken Destabilisierungen der künstlich geschaffenen Ökosysteme geführt. So führte die Belüftung einiger zuvor ganzjährig mit Abwasser überstauter Flächen zu ansteigendem mikrobiellen Humusumsatz und stark sinkendem Boden-pH. Dieser Versauerungsprozess bewirkt eine erhöhte Mobilität von Schwermetallen und schließlich die weitere Beeinträchtigung des Grundwassers. Ziel bei der Konzeption zukünftiger Nutzungen der ehemaligen Rieselfelder muss sein, die Schadstoffmigration weitestgehend zu verlangsamen und so das anstehende Grundwasser zu schützen.

1.1 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Für die Konzeption grundwasserverträglicher Folgenutzungen der ehemaligen Berliner Rieselfelder werden genauere Kenntnisse über Mechanismen und Einflussfaktoren für die Freisetzung akkumulierter Stoffe und deren Transport benötigt. Vor allem über den Einfluss der mikrobiellen Aktivität existieren bisher lediglich Vermutungen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, die Freisetzung organischer und anorganischer Komponenten aus ehemaligen Rieselfeldböden in Abhängigkeit ausgewählter und im Feld steuerbarer Einflussfaktoren zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen wesentliche Grundlagen zur Erarbeitung zukünftiger Bewirtschaftungskonzepte liefern.

Neben der Untersuchung physiko-chemischer Einflussparameter soll ein besonderer Schwerpunkt auf der Bestimmung des mikrobiellen Abbaus organischer Bodensubstanz unter verschiedenen Bewässerungsregimen und der dadurch induzierten Freisetzung organischer und anorganischer Schadstoffe liegen.

Als wesentliche Untersuchungsparameter werden der DOC und AOX als Parameter für die Freisetzung organischer Substanzen und Schadstoffe sowie die leicht eluierbaren Schwermetalle Zink und Nickel ausgewählt.

Die zu untersuchenden Einflussfaktoren sind die Feuchtigkeit, der pH-Wert und die Qualität des zu versickernden Wassers. Ebenso sollen jahreszeitlich bedingte und nicht beeinflussbare klimatische Änderungen, wie das Austrocknen des Bodens im Sommer, in die Betrachtungen einbezogen werden. Um auch standortspezifische Einflüsse zu erkennen, werden Böden zweier verschiedener Rieselfelder untersucht: Das stark destabilisierte Rieselfeld Berlin-Buch mit Versauerungsprozessen im Oberboden und das in Folge anhaltender Klarwasserversickerung relativ stabile Feld Berlin-Karolinenhöhe.

Die Experimente werden zur Kontrolle der Randbedingungen in einer halbtechnischen Säulenversuchsanlage durchgeführt. Auf Grund ihres gasdichten Aufbaus ermöglicht die Anlage die Erfassung des bei der Bodenatmung gebildeten Kohlendioxids und damit eine Bilanzierung der mikrobiellen Kohlenstoffumsetzungen.

2 Die Berliner Rieselfelder und deren Problematik

2.1 Zur Geschichte der Berliner Rieselfelder

In Berlin hatten sich die hygienischen Zustände seit Mitte des 19. Jahrhunderts bedingt durch das Wachstum der Stadt und den damit verbundenen Ausbau der Wasserversorgung drastisch verschlechtert. Die Sammlung und Behandlung der städtischen Abwässer, die bis dahin oberirdisch über offene Rinnsteine in den Straßen abgeleitet wurden, wurde aus seuchenhygienischer Sicht dringend notwendig. Auf Betreiben des Arztes Rudolph von Virchow entstanden rund um die Stadt Berlin Verrieselungsflächen, auf denen die anfallenden Abwässer über die Bodenpassage gereinigt und anschließend dem Grundwasser bzw. über Drainagen den Vorflutern zugeführt wurden. Im Zusammenhang mit der Anlage der Rieselfelder wurde auch der Bau der Kanalisation im Jahr 1873 eingeleitet. 1885 waren bereits 1,5 Mio Einwohner mit einem Abwasseranfall von 44,9 Mio m³/a an die Kanalisation angeschlossen. Im gleichen Zeitraum ging die Typhussterblichkeit von 140 Fällen im Jahr 1872 auf 16 Fälle im Jahr 1885 zurück. Dies macht die hygienische Bedeutung der unterirdischen Ableitung der Abwässer und deren Behandlung für die Stadt sichtbar (Bjarsch, 1997).

Die Einrichtung der Rieselfelder wurde mit großem finanziellen Aufwand vorangetrieben. Im Jahr 1920 waren insgesamt 10.983 ha Rieselland vorhanden, dessen Fläche das damalige Stadtgebiet von Berlin deutlich überstieg. Die wesentlichen Flächenanteile lagen im Norden und Nord-Osten sowie im Süden Berlins und waren zwischen 11 und 21 km vom damaligen Stadtgebiet entfernt (Hahn & Langbein, 1928). Die Rieselfelder wurden vor allem auf hochdurchlässigen, nährstoffarmen Sandböden angelegt. Neben der Ausnutzung ihrer Filterfunktion zur Abwasserreinigung wurden die Böden bewässert sowie über die im Abwasser enthaltenen Nährstoffe gedüngt und konnten nun auch für die Landwirtschaft eingesetzt werden. Sie trugen so wesentlich zur Versorgung Berlins mit Gemüse und anderen Agrarprodukten bei.

Aus landwirtschaftlicher Sicht waren Versickerungsmengen von 1.000 bis 3.000 mm/a möglich. Der ständig steigende Abwasseranfall führte jedoch auf einigen Flächen zu Belastungen von bis zu 7.000 mm pro Jahr (Sowa, 1992; Bjarsch, 1997).

Ende der 20er Jahre zeichnete sich ab, dass die weiter steigenden Abwasseraufkommen nicht mehr wirtschaftlich auf Rieselfeldern unterzubringen waren. Man begann mit dem Bau der ersten Kläranlagen, in denen Teile der Abwässer über Tropfkörper biologisch gereinigt und anschließend den Flüssen zugeleitet wurden. Mit der Inbetriebnahme von Kläranlagen wurden die Rieselfelder zwar schrittweise entlastet, die erste teilweise Stillegung von Verrieselungsflächen wurde jedoch erst 1965 möglich. Im Jahre 1978 wurden noch etwa 60 % des gesamten Berliner Abwassers verrieselt. Die Rieselfelder Süd wurden sogar bis ins Jahr 1989 mit Schwarzwasser beschickt (Bjarsch, 1997; Blume & Horn, 1982). Heute sind in Berlin und im Berliner Umland mit Ausnahme von Sputendorf und Karolinenhöhe (Klarwasserverbringung) keine Rieselfelder mehr in Betrieb (SenStadtUm, 1999).

2.2 Die heutige Belastungssituation

Das auf den Rieselfeldern versickerte Abwasser beinhaltete neben häuslichen Abwässern und Straßenabläufen regional unterschiedliche und im Laufe der Zeit steigende Anteile an Industrieabwasser. Zu Beginn des Jahrhunderts waren die verrieselten Wässer vor allem mit Stickstoff häuslichen Ursprungs sowie Schwermetallen aus Gaswerken und metallverarbeitender Industrie belastet. Historisch belegt sind nach König & Lacour (1915) Ammoniumkonzentrationen von 20 bis 60 mg/L. Bei einer Rieselbelastung von 1 bis 2 m/a führten diese Gehalte zu einem Ammoniumeintrag von 200 bis 1.200 kg/ha.

Die auf einigen Flächen mehr als 100 Jahre andauernde Verrieselung von Abwässern, die lediglich mechanisch in Absetzbecken vorgereinigt wurden, hat zu einer großflächigen Kontamination der Böden mit einem breiten stofflichen Spektrum geführt. Durch den Eintrag beachtlicher Mengen an proteinreicher und leicht mineralisierbarer organischer Substanz sind die Humusgehalte in den Böden der Rieselfelder teilweise stark erhöht. Gleichzeitig unterscheidet sich die Struktur des organischen Materials in Folge des Einbaus abwasserbürtiger organischer Substanzen deutlich von der in Ackerböden der Region. Die hohen Humusgehalte haben auf Grund ihrer hohen Sorptionskapazität zur Akkumulation diverser Schadstoffe im Oberboden geführt. Andere Sorptionsträger sind in den sandigen Böden im Berliner Raum von untergeordneter Bedeutung.

Am besten dokumentiert ist die Belastung mit Schwermetallen. Gefunden werden vor allem Cadmium, Kupfer, Nickel, Blei und Zink (Blume & Horn, 1982; Brühl & Klussmann, 1987; Bukowski & Schade, 1995; Blumenstein, 1995; Renger et al. 1995 a, 1995 b; TU Dresden 1987-90; Auhagen et al., 1994). Im Bereich der Organika werden polychlorierte Biphenyle (PCB) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) auf allen Standorten gefunden (Bechmann, 1995; Kratz, 1995; Grunewald, 1994; Bechmann & Grunewald, 1995; Reemtsma & Jekel, 1995). In einigen Fällen sind Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) von Bedeutung (Kratz, 1992). Dagegen ist die Belastung mit Pestiziden gering bis nicht nachweisbar (Blumenstein et al., 1992; Bechmann, 1995; Bechmann & Grunewald, 1995). Heberer & Stan (1996) finden die als Arzneimittel eingesetzte Clofibrinsäure. Anorganischer Stickstoff und Phosphor sind ebenso stark erhöht (Blume & Horn, 1982) wie der Gehalt organischer Stickstoffverbindungen bei gleichzeitig niedrigem C/N-Verhältnis (Bechmann & Klinnert, 1995).

Der unbedeckte erste, aber auch tiefere Grundwasserleiter, ist in seiner Qualität deutlich beeinflusst (Nestler et al., 1993). Im Einzugsbereich der Rieselfelder Berlin-Süd hat dies bereits zu qualitativen Problemen in Trinkwasserbrunnen geführt, die einen hohen Anteil rieselfeldbeeinflussten Grundwassers fördern (Tröger & Asbrand, 1995). Die hohen Ammonium-Gehalte der verrieselten Abwässer wurden zunächst durch Ionenaustausch in den Böden der Rieselfelder fixiert. Nach Nitrifikation gelangte das gut lösliche Nitrat jedoch ins Grundwasser. Auch Phosphat wurde über lange Zeiträume in den Rieselfeldböden zurückgehalten. Dieses Rückhaltepotential ist nach Einstellung der Verrieselung auf Grund der Absenkung des pH-Wertes und des Redox-Potentials häufig beeinträchtigt (Blume et al., 1980; Blume & Horn, 1982). Deshalb weist das Grundwasser neben einer erhöhten Salzbe-

lastung (Tröger & Asbrand, 1995) vor allem erhöhte Nitrat-, aber auch Phosphat-Gehalte auf. Andere Bodenbelastungen sind bisher nur in begrenztem Umfang in das Grundwasser durchgeschlagen. Im Bereich der Organika ist jedoch ein deutlicher Eintrag organischer Halogenverbindungen (erfasst als Summenparameter AOX) messbar (Berliner Wasserbetriebe, 1990 und 1988; Auhagen et al., 1994).

2.3 Folgen der Betriebseinstellung und zukünftige Nutzungskonzepte

In Folge des hohen Eintrags an Wasser, organischem Material und Nährstoffen (Stickstoff und Phosphor) waren die in Betrieb befindlichen Rieselfelder Ökosysteme mit extrem hohen Stoff- und Energieumsatzraten. Die Einstellung des Rieselbetriebes hat zwangsläufig zur Destabilisierung der Rieselfeld-Ökosysteme geführt. Veränderungen im Wasserhaushalt sind an trockengefallenen Gräben und ausgetrockneten Feuchtgebieten erkennbar (Auhagen et al., 1994). Aber auch Grundwasserspiegel haben sich um einige Meter gesenkt (Göritz, 1995; Asbrand, 1995). Die Böden sind dementsprechend wieder gut durchlüftet. Da kein organisches Material mehr eingetragen wird, ist davon auszugehen, dass der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (Corg) der Oberböden durch mikrobiellen Abbau wieder auf seinen natürlichen Ausgangswert sinkt. Mit einer fortschreitenden Mineralisierung des Bodenhumus, die in den nördlichen Rieselfeldern am anhaltenden Austrag an Stickstoff und einer starken Versauerung des Oberbodens sichtbar wird (Handke, 1995; Marschner & Schlenther, 1995), könnten auch die an das organische Material sorbierten anorganischen und organischen Schadstoffe wieder mobilisiert werden. Für Schwermetalle wird eine pH-Wert bedingte Mobilisierung bereits beobachtet (Renger et al., 1997).

Von den stillgelegten Rieselfeldern sind heute lediglich innerstädtisch liegende Flächen einer dauerhaften Nachnutzung zugeführt worden. So wurde der Berliner Stadtteil Marzahn auf ehemaligem Rieselgelände errichtet. Der Großteil der Berliner Rieselfelder liegt auch heute außerhalb des Stadtgebietes und stellt Grünbrachen, grünlandbewirtschaftete oder mit mäßigem Erfolg aufgeforstete Gebiete dar (Kilz, 1995, Sowa, 1992).

Als zukünftige Nachnutzungen werden unter anderem die Bewahrung der Rieselfelder als kulturhistorischer Raum mit landwirtschaftlicher Nutzung und Naherholungsgebieten oder eine wasserwirtschaftliche Nutzung mit Grundwasseranreicherung und Klarwasserverbringung diskutiert (Kunowski & Schulz, 1995; Blume, 1995; Metz, 1995, Schmidt, 1995; Auhagen et al., 1994; Sowa, 1992; AG-Wasser, 1991). Wegen der Schadstoffbelastung des Bodens ist eine uneingeschränkte Nutzung der Flächen nicht möglich. So liegen z.B. die Schwermetallbelastungen vielfach über den Eingreifwerten der Berliner Liste für sensible Nutzungen (SenStadtUm, 1996). Der Schutz des rieselfeldbeeinflussten Grundwassers erfordert auch in Zukunft eine geeignete Bewirtschaftung mit dem langfristigen Ziel der Sanierung.

In der Literatur herrscht zwar Einigkeit darüber, dass über zukünftige Bewirtschaftungsmaßnahmen einer weiteren Destabilisierung der Rieselfeldökosysteme entgegengewirkt werden muss, jedoch herrscht keine Einigkeit über hierfür geeignete Maßnahmen. Portmann (1995) und der WTB (1995) haben weitere stoffliche Einträge und eine Feuchthaltung der Böden

vorgeschlagen. Obwohl einige Befunde die Ansicht stützen, dass ein Feuchthalten der Rieselflächen die Verfügbarkeit der deponierten Schwermetalle herabsetzt (Knösche, 1995), ist die Wirkung einer solchen Maßnahme auf das komplexe System des Rieselfeld-Oberbodens kaum untersucht. Renger et al. (1995 b) weisen darauf hin, dass ein Feuchthalten der Rieselfeldböden möglicherweise günstige Bedingungen zur Mineralisierung des Bodenhumus bietet. Die Stabilisierung der Humusauflage würde den weiteren Eintrag organischen Materials erforderlich machen. Renger et al. (1995 b) weisen auch darauf hin, dass eine aus Gründen der pH-Wert-Stabilisierung geforderte regelmäßige Kalkung der Rieselfeldflächen, die Mineralisierung begünstigen könnte und damit in Hinblick auf das organische Material einen destabilisierenden Effekt hätte.

3 Eliminations- und Freisetzungsmechanismen bei der Bodenpassage

3.1 Bindungsmechanismen im Boden

Beim Eindringen von Wasser in den Untergrund können durch Stoffübergänge zwischen fester und flüssiger Phase Konzentrationsänderungen der gelösten anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffe eintreten, die den Boden als Puffer zwischen Atmosphäre und Grundwasser wirken lassen. Die Mechanismen dieser Übergänge setzen sich aus einer Reihe sehr unterschiedlicher, voneinander abhängiger und teilweise auch gegenläufiger physikalischer, chemischer und biologischer Vorgänge zusammen. Zu den abiotischen Vorgängen gehören Adsorption und Desorption, Ionenaustausch sowie Fällung (einschließlich Mitfällung) und Auflösung. Zusätzlich kann eine Elimination durch Verflüchtigung oder photolytische Prozesse an der Bodenoberfläche erfolgen. Partikuläre Stoffe können durch Filtration im Untergrund zurückgehalten werden. Außerdem muss der physikalische Transport eines Stoffes durch Diffusion, Dispersion und Konvektion berücksichtigt werden. Zu den biotischen Vorgängen zählen im Wesentlichen die Anreicherung von Substanzen an der Oberfläche oder in den Zellen von Organismen, ihrem Detritus oder weiteren Zerfallsprodukten und ihre Metabolisierung (Wild, 1995; Mattheß, 1990; BMI, 1985).

Im Folgenden werden Faktoren dargestellt, deren Kenntnis zum Verständnis der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse notwendig ist. In diesem Zusammenhang wird die Sorption als wesentlicher Bindungsmechanismus für Schadstoffe und die Bedeutung der organischen Substanz im Boden erläutert.

3.1.1 Sorptionsvorgänge

Ein wesentlicher abiotischer Eliminationsmechanismus ist die Sorption von gelösten Substanzen an Bodenbestandteile. Man unterscheidet zwischen der Adsorption, der Bindung eines gelösten oder gasförmigen Stoffes an der inneren oder äußeren Oberfläche eines festen Stoffes, und der Absorption, der Aufnahme in das Innere der festen Phase. Alle Prozesse, bei denen gelöste oder gasförmige Substanzen eine Bindung mit einer festen Matrix eingehen, werden mit dem Überbegriff Sorption bezeichnet. Der Sorption entgegengerichtete Vorgänge, d.h. die Abgabe von sorbierten Stoffen in die freie Lösung oder den gasförmigen Zustand, werden als Desorption zusammengefasst (Stumm & Morgan, 1996; Mattheß, 1990).

Als Sorbens (stoffaufnehmende Phase) wirken im Untergrund Tonminerale, Zeolithe, Eisenund Manganhydroxide bzw. -oxyhydrate sowie Aluminiumhydroxid, organische Substanzen, mikrobielle Schleime, Pflanzen und Mikroorganismen (Mattheß, 1990).

Bindungsmechanismen bei der Sorption

Die wirkenden Bindungskräfte umfassen alle Übergänge zwischen Van-der-Waals-Kräften und chemischer Bindung (Mattheß, 1990) und beruhen auf permanenten oder temporären Ladungszuständen sowie auf großen Oberflächen der sorbierenden Bodenbestandteile (Wild, 1995). Bindungen, die auf physikalischen Kräften beruhen (Physisorption), sind meist schwach und reversibel, während echte chemische Bindungen (Chemisorption) deutlich höhere Bindungsenergien aufweisen und teilweise irreversibel sind (BMI, 1985). Tab. 1 gibt einen Überblick über einige Bindungsarten und –kräfte bei der Bodenadsorption.

Tab. 1: Bindungstypen und –energien bei der Bodenadsorption (BMI, 1985, Sigg & Stumm, 1989)

| | Bindungstyp | Bindungsenergie |
|---|--|-----------------|
| | | (kJ/mol) |
| • | Van-der-Waals-Kräfte | 4-8 |
| | Dipol-Dipol-Wechselwirkungen | <10 |
| | hydrophobe Bindung | ≈4 |
| | Wasserstoffbrückenbindungen | 2-60 |
| | Chemisorption: | 125-800 |
| | kovalente Bindung | |
| | koordinative Bindung | |
| | - Ionenaustausch | bis 210 |

Weiterhin wird unterschieden zwischen spezifischer nicht-spezifischer Bindung. In Anlehnung an Stumm & Morgan (1981, zitiert in Mattheß (1990)) werden unter nicht-spezifischer Bindung alle elektrostatischen Bindungsformen verstanden, in die die variablen und permanenten Ladungen der Bodenteilchen involviert sind (Mattheß, 1990). Bei der spezifischen Bindung erfolgt die Sorption vor allem über koordi-

native und kovalente Kräfte (Schinner & Sonnleitner, 1997 b). Stern (1924, zitiert in Mattheß (1990)) bezeichnet dagegen die in der kompakten Stern-Schicht befindlichen Ionen als spezifisch und die in der diffusen Schicht als unspezifisch sorbiert. Die spezifische Sorption ist durch eine größere Bindungsstärke gekennzeichnet als die unspezifische (Schinner & Sonnleitner, 1997 b).

Der wichtigste Sorptionsmechanismus im Boden ist der **Kationenaustausch**, d.h. die Adsorption von Kationen an negativ geladene Bodenbestandteile unter Desorption einer äquivalenten Menge anderer Kationen. Als Sorbens kommen hier vor allem Tonminerale und Huminstoffe in Frage. Diese tragen in normalen pH-Bereichen von Böden meist negative Ladungen, da Huminsäuren mit einer Säurekonstante pK_a von etwa 4 zumeist dissoziiert vorliegen und der isoelektrische Punkt (Ladungsnullpunkt) von Tonmineralen weit unter pH 3 liegt (Mattheß et al., 1985). Ausgetauscht werden alle Kationen, auch organische, nicht aber komplexierte Ionen. Der Kationenaustausch folgt einer selektiven Reihe, die neben den Eigenschaften des Sorbens im Wesentlichen durch die Wertigkeit und die Größe der ausgetauschten Ionen bestimmt wird: Je höher geladen und je kleiner ein Kation ist, desto höher ist seine Affinität zum Austauschermaterial. Protonen bilden hier eine Ausnahme. Deren Sorptionsverhalten entspricht meist dem eines 2- oder 3-wertigen Kations. Ausnahmen treten auch auf, wenn Ionen in Kristallgitter eingebaut werden und dort geometrisch passfähig sind. Sie

sind dann nur noch schwer austauschbar (Wild, 1995; Mattheß, 1990; Luckner & Schestakow, 1986).

Der **Anionentausch** hat im Gegensatz zum Kationenaustausch im Boden eine eher untergeordnete Bedeutung. Als Anionentauscher wirken Aluminium- und Eisenoxide und/oder Allophane und in geringem Ausmaß auch bestimmte Tonminerale (1:1 Tonminerale), die bei niedrigen pH-Werten positive Oberflächenladungen ausbilden können. Limitiert wird der Anionenaustausch der Fe- und Al-Oxide durch deren isoelektrischen Punkt bei einem pH-Wert von etwa 8 - 9. Getauscht werden unter anderem die Anionen Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻. Häufig blockieren jedoch konkurrierende organische Anionen diese Adsorption. Die Phosphatbindung in Böden beruht zu einem wesentlichen Teil auf diesem Sorptionsmechanismus (Mattheß, 1990).

Der Ionentausch ist abhängig vom pH-Wert, da dieser die Ausbildung der Oberflächenladungen steuert. Dies führt zu gegenläufigen Abhängigkeiten: So sinkt die Kationenaustauschkapazität mit sinkendem pH-Wert, während die Anionenaustauschkapazität steigt (Schachtschabel et al., 1998; Wild, 1995).

Die Sorption ist temperaturabhängig: Sie sinkt mit steigender Temperatur (Mattheß, 1990).

Mathematische Beschreibung der Sorption

Zwischen der sorbierten und gelösten Stoffmenge besteht ein Gleichgewicht. Bei Anstieg der Konzentration in der Lösung steigt die adsorbierte Menge bis zu einem Grenzwert an. Er wird erreicht, wenn das Sorbens mit einer monomolekularen Schicht belegt ist. Bei einem Konzentrationsabfall in der Lösung erfolgt durch die Einstellung eines neuen Gleichgewichts eine Desorption.

Für die mathematische Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten wurden eine Reihe von Beziehungen entwickelt, die z.T. auf begründeten Modellvorstellungen beruhen oder rein empirisch ermittelt wurden. Da sie nur bei konstanter Temperatur gelten, werden die zu betrachtenden Funktionen als Isothermen bezeichnet.

Aus den Gasgesetzen abgeleitet sind die Henry-Sorptions-Isotherme (1) und die Langmuir-Isotherme (2). Sie gelten beide nur für kleine Konzentrationen:

(1) $q = K_d \cdot c$ $K_d = Verteilungskoeffizient$

q = absorbierte Stoffmenge je Masseneinheit

c = gelöste Stoffmenge je Masseneinheit Sorbens

(2) $q = q_{max} \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c}$ $K_L = Sorptionskonstante$

q_{max} = maximale Beladung bei monomolekularer Schicht

Die Langmuir-Isotherme ist für natürliche Systeme selten gültig, da sie eine homogene Oberfläche des Sorbens, d.h. gleichwertige Adsorptionsstellen, voraussetzt.

Als geeigneter erwies sich der rein empirische Potenzansatz von Freundlich (3), der auch die Anpassung mehrmolekularer Schichten erlaubt:

(3)
$$q = K_F \cdot c^n$$
 $K_F = Sorptionskonstante$
 $n = Freundlich-Exponent$

Der Freundlich-Exponent n liegt für viele Stoffe im Bereich von 0,1 bis 0,6. Die Sorptionskonstante K_F schwankt dagegen erheblich und drückt die Adsorbierbarkeit eines Stoffes aus. Die Freundlich-Isotherme gilt häufig nur für bestimmte Konzentrationsbereiche. Für n = 1 geht sie über in die Henry-Isotherme.

Die genannten Isothermen beschreiben die komplexen Wechselwirkungen zwischen Porenlösung und Feststoff, ohne dass die Einzelvorgänge völlig aufgeklärt sind. Auf Grund der stark variierenden Eigenschaften verschiedener Sorbentien sind die an den jeweiligen Systemen ermittelten Konstanten kaum auf andere geochemische Systeme übertragbar (Mattheß, 1990).

Bei allen Isothermen ist zu beachten, dass sie nur den Vorgang der Sorption beschreiben. Fällungsreaktionen, wie sie bei höheren Konzentrationen an Schwermetallen stattfinden können, erfüllen die Randbedingungen der Sorption nicht.

3.1.2 Die Rolle der organischen Bodensubstanz für die Schadstoffbindung

In den sandigen bis schwach lehmigen und tonfreien Rieselfeldböden ist die organische Bodensubstanz (SOM - soil organic matter) das wesentliche Sorbens für organische und anorganische Schadstoffe.

Zur organischen Bodensubstanz gehören alle in und auf dem Mineralboden befindlichen abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe und deren organische Umwandlungsprodukte. Lebende Organismen sowie lebende Wurzeln werden von Schachtschabel et al. (1998) nicht zur organischen Bodensubstanz gezählt. Schroeder (1984) schließt dem entgegen auch die lebenden Organismen der Flora und Fauna, nicht jedoch höhere im Boden lebende Wirbeltiere, in seinem Begriff der organischen Bodensubstanz mit ein.

Nach dem Grad ihrer Umwandlung unterteilt man die organische Bodensubstanz in Streuund Huminstoffe. Streustoffe sind nicht oder nur schwach umgewandelt mit noch deutlich
erkennbaren Gewebestrukturen. Sie werden häufig als Nichthuminstoffe bezeichnet und enthalten im Wesentlichen Lipide, Proteine, Polysaccharide und Lignin. Ihre Verweilzeit im
Boden (turnover time) ist kurz. Huminstoffe sind stark umgewandelte, hochmolekulare Substanzen von gelblicher bis schwarzer Farbe ohne erkennbare Gewebestruktur. Ihre molare
Masse erstreckt sich von einigen Hundert bis einigen Tausend Dalton. Huminstoffe sind
gegen Mineralisierung stabilisiert, d.h. sie haben eine niedrige Umsatzrate bzw. eine hohe
Verweilzeit im Boden. Neben der festen organischen Bodensubstanz treten im Bodenwasser
gelöste organische Substanzen auf, die als dissolved organic matter (DOM) bezeichnet werden. Unter dem Begriff "Humus" wird je nach Autor die Gesamtheit der festen organischen
Substanz des Boden bzw. lediglich die Huminstoffe verstanden (Schachtschabel et al., 1998,
Koß, 1997, Abbt-Braun, 1993). In dieser Arbeit wird der Begriff Humus auf die Gesamtheit
der toten organischen Substanz des Bodens angewendet.

Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit und die Frage nach der chemischen Struktur der Huminstoffe ist schon seit über 200 Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (Abbt-Braun, 1993). Mit verschiedenen chemischen und physikochemischen Methoden (z.B. chemischem Abbau, IR-Spektroskopy, NMR-Spektroskopy, GC/MS) werden Huminstoffe als Substanzen mit sehr komplexen Molekülstrukturen charakterisiert. Es werden aliphatische, olefinische und aromatische Strukturen sowie konjugierte Doppelbindungen nachgewiesen. Als hydrophile funktionelle Gruppen werden im Wesentlichen phenolische und alkoholische Hydroxyl- (-OH), Carboxyl- (-COOH), Carbonyl- (>C=O), Ether- (-C-O-C-), Methoxy- (-OCH₃), Aminogruppen (-NH₂) und heterozyklischer Stickstoff nachgewiesen. Daneben enthalten Huminstoffe aber auch größere hydrophobe Molekülbestandteile. Der Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 40 % und 60 %, der Sauerstoffgehalt zwischen 30 % und 50 % (Gleixner et al., 1999; Schulten, 1999; Koß, 1997; Fujita et al., 1996; Saiz-Jimenez et al., 1996; Leineweber et al., 1996; Abbt-Braun, 1993; Abbt-Braun et al., 1990; Liao et al., 1982; Wilson et al., 1981).

Zu den charakteristischen Eigenschaften der Huminstoffe gehört die Gelbfärbung (standardisiert über die Absorption im VIS-Bereich bei 436 nm), die spektrale Absorption im UV-Bereich (bei 254 nm) sowie die Fluoreszenz. Die Absorption im UV-Bereich wird besonders delokalisierten Elektronensystemen zugeordnet. Diese sind überwiegend im Kernbereich der Huminstoffstrukturen anzutreffen. Die Absorption im VIS-Bereich rührt von freien Elektronenpaaren und Charge-Transfer-Banden (Elektronen-Donator-Akzeptor-Übergänge) her. Typische chromophore Gruppen sind chinoide und auf Keto-Enol-Tautomerie basierende Systeme sowie konjugierte C=C-, C=O- und N=O-Moleküleinheiten. Da diese Absorption relativ stark vom pH-Wert abhängig ist, liegt die Beteiligung protonierbarer Gruppen nahe (Abbt-Braun, 1993).

Die komplexen Prozesse während der Humifizierung (Bildung von Huminstoffen aus Streustoffen) und die wechselnden Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien lassen es nicht zu, ein allgemeingültiges Modell der Huminstoffmoleküle zu beschreiben. Statistische Überlegungen weisen darauf hin, dass in 1 kg Huminstoff nur etwa zwei gleiche Moleküle zu erwarten sind (Schachtschabel et al., 1998).

Die nachgewiesenen funktionellen Gruppen der Huminstoffe tragen zu deren hohem Austauschpotential, deren Komplexbildungsverhalten und damit zu deren hohem Sorptionsvermögen für Ionen und Schwermetalle bei. Die hydrophoben Bestandteile sind vor allem für die Bindung organischer Schadstoffe von Bedeutung (Mattheß, 1990; Schachtschabel et al., 1998). Daneben verursachen die Carboxyl- und die phenolischen Hydroxylgruppen das saure Verhalten der Huminstoffe (Koß, 1997). Die Dissoziation der Huminstoff-Carboxylgruppen erfolgt im pH-Bereich von 4,5 – 7, die der phenolischen Hydroxylgruppen bei alkalischen pH-Werten (Wild, 1995). Die Makromoleküle sind verzweigt und können spiralig gewunden sein, wodurch eine große innere Oberfläche erreicht wird (Schinner & Sonnleitner, 1997 b). Abb. 1 zeigt ein hypothetisches Strukturschema eines Huminstoffmoleküls.

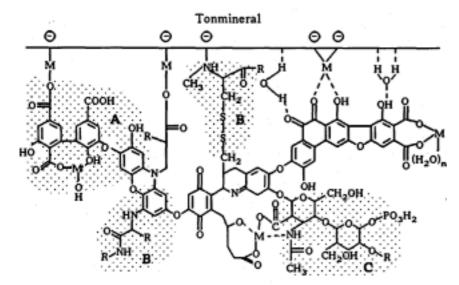


Abb. 1: Strukturschema eines Huminstoffmoleküls (aus Schachtschabel et al., 1989)

Die potentielle Kationenaustauschkapazität liegt Huminstoffe für zwischen 3 und 7,5 mmol/Z*q (Z = Wertigkeit des gebundenen lons) und die spezifische Oberfläche beträgt bis zu 1.000 m²/g. Sie haben damit die höchste Kationenaustauschkapazität und spezifische Oberfläche natürlich vorkommender Stoffe. Huminstoffe sind in der Lage Alkane, Fettsäu-

ren, Phthalate, Kohlenhydrate, Eiweiße und Biozide in Hohlräumen ihres Moleküls einzuschließen (Koß, 1997).

3.2 Verhalten ausgewählter Stoffgruppen im Boden

3.2.1 Organische Schadstoffe

Das Verhalten organischer Schadstoffe im Boden wird vor allem durch ihre Persistenz, ihren Dampfdruck und ihre Löslichkeit sowie ihre Adsorbierbarkeit und Fixierbarkeit bestimmt. Die Schadstoffe können spezifisch oder unspezifisch gebunden werden (Mattheß, 1990; Schachtschabel et al., 1998).

Bei relativ schwer abbaubaren Chemikalien bestimmt deren Löslichkeitsverhalten ihre Verlagerbarkeit in Böden. Dabei wird die gelöste Konzentration in Böden sowohl durch die Wasserlöslichkeit der Substanz als auch durch ihre Adsorbierbarkeit an die feste Bodenmatrix beeinflusst (Schachtschabel et al., 1998).

Die Höhe der Adsorption verschiedener organischer Schadstoffe hängt ab von ihrem chemischen Charakter, ihrer Konfiguration, ihrer Wasserlöslichkeit, ihrer Konzentration in der Bodenlösung, der Art und Menge des Adsorbens, dem pH-Wert, dem Redoxpotential und der Temperatur. Sie können je nach Substanzeigenschaften elektrostatisch oder auch kovalent gebunden werden. Die Adsorption erfolgt vor allem an die organische Bodensubstanz, so dass bei den meisten Chemikalien eine sehr enge Beziehung zwischen dem Freundlich-Koeffizienten K_F und den Gehalten der Böden an C_{org} (organischer Kohlenstoff) besteht. Als zweckmäßig für **unpolare undissoziiert vorliegende Moleküle** und Sorbentien mit einem C_{org} von größer 0,1 % (w/w) hat sich daher die Verknüpfung des K_F -Wertes mit dem C_{org} des Bodens erwiesen, die zum Verteilungskoeffizienten K_{OC} (4) führt (Schachtschabel et al., 1998, Mattheß, 1990, Karickhoff et al., 1979).

(4)
$$K_{OC} = \frac{K_F}{C_{org}}$$
 $K_{OC} = Verteilungskoeffizient$ $C_{org} = organischer Kohlenstoffgehalt im Boden in % (w/w)$

 K_{OC} ist der Verteilungskoeffizient der betrachteten Verbindung zwischen Wasser und einem hypothetischen natürlichen Sorbens von 100 % organischem Kohlenstoff, der das organische Material in den untersuchten Sorbentien repräsentiert. Während die K_F -Werte für eine Chemikalie in verschiedenen Böden um bis zu Faktor 100 schwanken können, sind die K_{OC} -Werte deutlich stabiler und stellen meist ein gutes Maß für das Löslichkeits- und Adsorptionsverhalten dar. Die K_{OC} -Werte können dabei für verschiedene Chemikalien, abhängig von deren physiko-chemischen Eigenschaften, von Werten <50 (z.B. für Benzol) bis zu >50.000 (z.B. für einige PAK) schwanken (Schachtschabel et al., 1998; Mattheß 1990).

Sorbentien mit einem Anteil an organischem Kohlenstoff von kleiner 0,1% (w/w) sorbieren organische Schadstoffe schlecht. Ihre K_{OC} -Werte werden von der spezifischen Oberfläche und der Gestalt der Mineraloberfläche bestimmt (Koß, 1997; McCarty et al., 1981). So fanden Schwarzenbach et al. (1981) keine Sorption für Hexachlorbenzol an Boden, wenn der C_{org} -Gehalt unter 0,1% lag.

Für unpolare organische Stoffe kann die Verteilung zwischen Wasser und einem weiten Bereich von natürlichen Sorbentien auf der Basis von einfachen hydrophoben Interaktionsmodellen erklärt werden. Die Adsorbierbarkeit steigt mit abnehmender Wasserlöslichkeit bzw. zunehmender Lipophilie. Innerhalb einer homologen Reihe steigt die Lipophilie mit zunehmendem Molekulargewicht. In Huminstoffen werden hydrophobe organische Substanzen vermutlich im Inneren hydrophober Micellen oder membranartiger Strukturen sorbiert (Schachtschabel et al., 1998, BMI, 1985).

Die Lipophilie eines organischen Schadstoffes wird häufig über den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) ausgedrückt. Karickhoff et al. (1979) fanden eine gute Korrelation zwischen dem K_{OW} und dem K_{OC} , die in doppelt logarithmischer Form durch den empirischen Ansatz in Gleichung (5) ausgedrückt wird.

(5)
$$\log K_{OC} = \log a + b \cdot \log K_{OW}$$

Die von verschiedenen Autoren bestimmten Werte für die Parameter a und b weichen teilweise stark voneinander ab. Dies kann auf variierende Eigenschaften der unterschiedlichen eingesetzten Sorptive (stark variierende K_{OW}-Bereiche) und Sorbentien (verschiedenste Sedimente und Böden) zurückgeführt werden. Dagegen zeigen Korrelationen, die von verschiedenen Autoren an vergleichbaren Systemen aufgenommen wurden, gute Übereinstimmungen. So bestimmen z.B. Karickhoff et al. (1979) und Means et al. (1980) für die Sorption von PAK an verschiedenen Sedimenten und Böden den Parameter a jeweils mit 1,0 und den Parameter b mit 0,21 bzw. 0,32.

Nach McCarty et al. (1981) ist die empirische Beziehung in Gl. 5 gültig für Sorptivkonzentrationen, die maximal die Hälfte ihrer Wasserlöslichkeit betragen und für Substanzen mit einem K_{OW} von größer 10². In diesen Grenzen ist die Sorption linear. Weiterhin stellen sie fest, dass

abhängig von dem K_{OW} -Wert des Sorptivs ein kritischer C_{org} -Gehalt existiert, bei dem die Sorption an die organische Substanz und an mineralische Bestandteile gleichermaßen von Bedeutung ist. Je größer der K_{OW} -Wert, desto geringer ist dieser kritische C_{org} -Gehalt.

Der pH-Wert hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Sorption unpolarer Substanzen (von Oepen et al., 1991).

Polare Stoffe zeigen deutlich höhere Wasserlöslichkeiten. Bei Wasserlöslichkeiten im Bereich von mg/L bis g/L wird die Sorption so schlecht, dass sich die Moleküle mit dem versickernden Wasser durch den Bodenkörper bewegen, ohne nennenswert retardiert zu werden (BMI, 1985).

Bei polaren organischen Stoffen und organischen Schadstoffen, die pH-Wert abhängig zu **Anionen oder Kationen** dissoziieren, hängt deren Verteilung vom pH-Wert, der Ionenstärke und - wahrscheinlich mehr als bei unpolaren Stoffen - von der exakten Natur der organischen Phase ab. So steigen die K_{OC} -Werte (und damit die Pufferkapazität der Böden für die betreffende Substanz) für Pentachlorphenol (PCP) von neutraler zu stark saurer Bodenreaktion beträchtlich an. Dies liegt daran, dass PCP (pK_a = 4,7) mit sinkendem pH-Wert durch Protonierung zunehmend vom Phenolat-Anion in das Phenol-Molekül umgewandelt wird, was zu steigender Adsorption durch Wasserstoffbrückenbindungen führt. Gleichzeitig wird auch die Dissoziation funktioneller Gruppen der Huminstoffe beeinflusst und verstärkt die bessere Sorbierbarkeit mit sinkendem pH-Wert (Mattheß, 1990; Schachtschabel et al., 1998).

Weiterhin wirkt eine höhere Ionenstärke begünstigend auf die Sorption. Vermutet wird, dass ein gemeinsamer Transfer von Kationen und organischen (polaren oder anionisch vorliegenden) Schadstoffen an bzw. in die nicht-wässrige Phase stattfindet (Mattheß, 1990). Auch für hydrophobe Kontaminanten haben Karickhoff et al. (1979) eine Begünstigung der Sorption durch höhere Ionenstärken festgestellt, wenngleich diese nicht sehr stark ausfällt.

Dem Wassergehalt des Bodens (gesättigter oder ungesättigter Bereich) wird ebenfalls eine entscheidende Bedeutung für die Sorption organischer Stoffe beigemessen, da die Adsorption nach Austrocknung des Bodens irreversibel sein kann (BMI, 1985).

Der adsorbierte Anteil organischer Chemikalien befindet sich in einem weitgehend vor mikrobiellem Abbau wie auch durch Auswaschung und Aufnahme durch höhere Pflanzen geschützten Zustand. Persistente organische Schadstoffe werden daher im Boden akkumuliert. Die Sorption organischer Chemikalien an unlösliche Huminstoffe (die teilweise auch wenig reversibel sein kann) oder die Inkorporierung in die Biomasse von Mikroorganismen kann zur Festlegung als sogenannte gebundene Rückstände (bound residues) führen. Dies kann vor allem bei halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen stattfinden, die in ihren Grundstrukturen z.T. den Huminstoffen ähneln und deshalb in die organische Substanz eingebaut werden (Klein & Scheunert, 1982).

Die **Kinetik der Sorption** scheint in ihrer Komplexizität ungenügend verstanden. In Sorptionsexperimenten wird häufig nur die "schnelle Sorption" bestimmt, die innerhalb weniger Stunden stattfindet und meist nicht den echten Gleichgewichtszustand erreicht hat. Unterschiede zwischen Verteilungskoeffizienten bei Ad- und Desorption (Hystereseeffekte), das

Nachbluten bei Versuchen mit Bodensäulen, ein resistenter Anteil beim mikrobiellen Abbau oder nicht extrahierbare Sorptive (z.B. bound residues) und das unterschiedliche Verhalten alt und frisch kontaminierter Böden weisen aber darauf hin, dass es auch eine "langsame Sorption" gibt (Chen et al., 1999; Farrell et al., 1999; Schultz, 1999; White et al., 1999; Bhandari et al., 1996; Pignatello & Xing, 1995; Alexander, 1995; Beck et al., 1993; Bollag & Myers, 1992; Weissenfels et al., 1992; Ball & Roberts, 1991; Vaccari et al., 1988). Die Modellvorstellungen zur langsamen Sorption gehen davon aus, dass organische Moleküle auf Grund von Konzentrationsunterschieden in die Poren und in die Festsubstanz des Adsorbens hinein diffundieren und dort sorbiert werden. Die Diffusion ins Feststoffinnere wird wahrscheinlich unter Annahme, dass die organische Substanz in feuchtem Zustand mehr als ein Gel vorliegt denn als echte Festsubstanz (Schaumann, 1998). In engen Poren werden die Moleküle nicht nur von einer Porenwand, sondern auch von der gegenüberliegenden adsorbiert und so besonders stark festgehalten. Bei flaschenhalsförmigen Poren können adsorbierte Moleküle den Flaschenhals verstopfen, dadurch tiefer in der Pore befindliche Moleküle einschließen und deren mögliche Desorption bei sinkenden Konzentrationen in der umgebenden Lösung unterbinden (Koß, 1997; Pignatello & Xing, 1996).

Neben reinen Sorptionsprozessen können organische Stoffe durch biologischen Abbau im Idealfall bis zur vollständigen Mineralisation metabolisiert und damit aus dem Boden vollständig entfernt werden.

3.2.2 Schwermetalle

Als Schwermetalle werden Metalle bezeichnet, deren Dichte einen bestimmten Wert übersteigt. Dieser wird von verschiedenen Autoren zwischen 3,5 und 5,6 g/cm³ angegeben (Gisi et al., 1997; Koß, 1997; Schinner & Sonnleitner, 1997; Streit, 1991).

Schwermetalle können anders als organische Schadstoffe und einige nicht-metallische anorganische Verbindungen (z.B. Nitrat) im Boden nicht durch biologische Metabolisierung eliminiert werden. Die in einem bestimmten Bodenbereich vorliegende Gesamtmenge eines Metalls wird nur durch Transportvorgänge (An- und Abtransport) verändert.

Bindungsformen und Adsorption von Schwermetallen im Boden

Metalle können in Böden in fester, in adsorbierter sowie in gelöster Form vorliegen. In fester Form liegen die Metalle überwiegend in ionischer Bindung vor (Schinner & Sonnleitner, 1997 b). Das Verhalten der Schwermetalle wird unter oxidierenden Bedingungen im Wesentlichen durch Ad- und Desorptionsvorgänge sowie durch Komplexierungsreaktionen organischer und anorganischer Komplexbildner bestimmt (Herms & Brümmer, 1984). Bindungspartner für die Adsorption sind organische Verbindungen, Fe- und Mn-Oxide und -Hydroxide sowie Tonminerale und Carbonate. Für die einzelnen Schwermetalle ergeben sich zwar Unterschiede hinsichtlich ihrer Adsorption, sie zeigen aber alle innerhalb eines gewissen Rahmens ein ähnliches Verhalten (Fic, 1987).

Die Bindungsart bei Schwermetallen kann spezifisch oder unspezifisch sein. Unspezifisch werden Schwermetalle über elektrostatische Bindungen an permanenten oder variablen Valenzen o.g. Sorbentien adsorbiert und können über Ionenaustauschvorgänge freigesetzt werden. Die spezifische Bindung ist durch relative Festigkeit gekennzeichnet und setzt eine Hydrolyse der Schwermetalle voraus. Die Schwermetall-Hydroxo-Komplexe werden an randständigen OH⁻-Gruppen von Fe-, Al- und Mn-Oxiden oder an Bruchflächen von Tonmineralen angelagert. Spezifisch sorbierte Schwermetalle stehen für den Kationenaustausch mit Alkalien und Erdalkalien nicht zur Verfügung (Fic, 1987; Bruemmer et al., 1986). Hydroxokomplexe werden bevorzugt sorbiert. Dementsprechend nimmt die spezifische Adsorption an Oxidoberflächen mit zunehmender Neigung der Metalle zur Bildung von Hydroxokomplexen zu. Dabei wird die folgende Reihe Cd < Ni < Zn << Cu ≤ Pb angegeben. Diese Bindung nimmt gewöhnlich mit der Zunahme des Fe- und Mn-Oxidgehaltes oder generell mit dem Tongehalt zu.

Tonminerale binden Schwermetalle überwiegend über den Mechanismus des Ionentausches (Gisi, 1997; Schinner & Sonnleitner, 1997 b). Die Adsorptionskapazität der Bodenminerale ist bei mäßig sauren bis neutralen Böden hoch, dagegen im stark sauren Bereich in der Regel nur noch gering (Gerth, 1984).

Die Adsorption an Humusbestandteile repräsentiert einen wesentlichen Aspekt der Schwermetallchemie in Böden. Als Kation oder als Kationkomplex können Metalle durch elektrostatische Anziehung an negativ geladene Oberflächen (an anionische Gruppen bzw. am elektrostatischen Feld innerhalb der diffusen Doppelschicht) der organischen Bodensubstanz gebunden werden. Diese Art der Bindung ist für den Kationenaustausch verantwortlich. Die Schwermetallbindung mit der organischen Substanz ist weiterhin in Form von Komplexen mit unterschiedlicher Stabilität und mit unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften möglich. Hierbei wirkt das Metallkation als Elektronen-Akzeptor und die reaktiven Gruppen der organischen Substanz als Elektronen-Donatoren. Dabei entsteht eine Bindung mit stark kovalentem Charakter. Die Metallsorption an organische Substanz basiert demnach zum Großteil auf den pH-Wert-abhängigen Ladungen von Huminstoffen (Schinner & Sonnleitner, 1997 b; Mattheß, 1990), wobei nach Murray & Linder (1983) überwiegend Phthalat- und Salicylatgruppen involviert sind.

Komplexierung von Schwermetallen

Bei der Assoziation der Metallkationen als Elektronenakzeptoren mit Elektronendonatoren werden die organischen Moleküle als Liganden der Schwermetalle aufgefasst. Dabei sind auf Grund der zahlreichen funktionellen Gruppen der organischen Substanz verschiedene Arten der Assoziation möglich. Das Metallkation kann mit einer Donatorgruppe eines organischen Liganden bzw. mehrerer Liganden (Komplexverbindung im eigentlichen Sinne) oder mit mehreren Donatorgruppen eines Liganden (Chelatkomplex) reagieren. Die Stabilitäten für Komplexe mit einem Liganden und divalenten Metallkationen nehmen in folgender Reihe ab: Pd > Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg. Die Stabilität der Komplexe steigt im Allgemeinen mit dem pH-Wert, was auf die stärkere Dissoziation der funktionellen Gruppen

in der organischen Substanz zurückzuführen ist und sinkt mit zunehmender Elektrolytkonzentration. Ebenso ist die relative Reihe der Komplexstabilitäten verschiedener Metalle untereinander pH-Wert-abhängig. Der Anstieg der Komplexstabilität mit steigendem pH-Wert wird durch die Bildung organischer Hydroxo-Metall-Komplexen beeinflusst und durch die Ausfällung von Metallhydroxiden begrenzt (Schachtschabel et al., 1998; Schinner & Sonnleitner, 1997 b).

Die Löslichkeit von metallorganischen Komplexen wird maßgeblich vom Molverhältnis zwischen Komplexbildner (Ligand) und Metall bestimmt. Bei einem Überschuss an Fulvosäuren oder anderen löslichen Komplexbildnern können Verbindungen hoher Löslichkeit mit einem Molverhältnis von Komplexbildner zu Metall von 2:1 bei zweiwertigen Kationen und von 3:1 bei dreiwertigen Kationen gebildet werden. Mit zunehmendem Metallangebot entstehen Komplexe mit einem Mol-Verhältnis von 1:1 und schließlich unlösliche Komplexe mit einem Mol-Verhältnis von <1. Das Molverhältnis steigt ebenso wie die Stabilität der Komplexe mit dem pH-Wert (Schachtschabel et al., 1998).

Die Bindungskapazität von Huminsäuren macht etwa 200-600 meq Metall-Ion pro 100 g Huminsäure aus, wobei etwa zwei Drittel auf Komplexbildungsreaktionen entfallen (Förstner & Müller, 1974). In stark sauren Ah-Horizonten des Waldbodens liegen viele Schwermetalle zu 90 bis 100 % als metallorganische Komplexe vor (Schachtschabel et al., 1998). Die Schwermetalle lassen sich hinsichtlich ihrer Affinität zu Huminstoffen in zwei Gruppen einteilen: Hohe Affinität haben Fe³⁺, Pb²⁺ und Cu²⁺; geringe Affinität weisen Co²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ und Mn²⁺ auf (Gisi et al., 1997).

Mit sinkendem pH-Wert bewirkt die metallorganische Bindung eine Festlegung der Schwermetalle in Folge der geringen Löslichkeit von Huminstoffen. Bei weiter abnehmenden pH-Werten werden Protonenkonzentrationen erreicht, bei denen eine Schwermetallbindung durch organische Komplexbildner nicht mehr möglich ist (Herms & Brümmer, 1984).

In Böden mit geringen Gehalten an organischer Substanz (z.B. in Unterböden) stellen freie Ionen und Komplexe mit anorganischen Liganden die höchsten Anteile. Im schwach sauren Ap-Horizont des Ackerbodens sind besonders bei Cu und Pb Komplexe mit HCO₃²⁻ und CO₃²⁻ (Carbonatokomplexe) sowie bei Al Komplexe mit OH⁻ (Hydroxokomplexe) von Bedeutung. Der Anteil an Hydroxoschwermetallkomplexen steigt dabei im alkalischen pH-Bereich stark an. Die Bildung von Hydroxoschwermetallkomplexen erhöht die Adsorption und verringert dementsprechend die Lösungskonzentration der Schwermetalle. Einige Metalle (Cu, Zn, Ni u.a.) bilden Komplexe mit H₂PO₄⁻ und HPO₄²⁻ (Phosphatokomplexe), andere (z.B. Mg, Ca, Cd) mit SO₄²⁻ (Sulfatokomplexe) (Schachtschabel et al., 1998; Herms & Brümmer, 1984).

Schwermetallfällung

Neben reinen Sorptionsreaktionen können Schwermetalle auch durch Fällungsmechanismen als Hydroxide, Carbonate oder Sulfide im Boden festgelegt werden, da deren Löslichkeitsprodukte sehr niedrig liegen (BMI, 1985). Für Blei und Zink ist weiterhin eine Fällung als Bleiphosphat und Zinksilikat möglich (Herms & Brümmer, 1984). Fällung tritt auf, wenn sich

in der wässrigen Lösung pH-Wert, Redoxpotential oder Ionenkonzentration ändern. Die Fällung findet bei höheren Konzentrationen statt als die Sorption. Der Übergang von Sorption zu Fällung ist fließend und erschwert die Aufnahme von Sorptionsisothermen (Koß, 1997; Lewandowski et al., 1997). Nach Brümmer (1981) herrscht kein Einvernehmen darüber, wie hoch der Anteil von Fällungs- und Sorptionsvorgängen bei der Metalleliminierung aus wässrigen Lösungen ist. Für die Festlegung von Schwermetallen im Boden spielt die Ausfällung definierter Verbindungen wie Carbonaten oder Hydroxiden allerdings nur eine Rolle in Böden mit hohen Anionenkonzentrationen oder schwacher Adsorptionskapazität (Gisi et al., 1997; Blume, 1990; Herms & Brümmer, 1984).

Einfluss von pH-Wert und Redoxpotential

Schwermetalle unterliegen abhängig von pH-Wert und Redoxpotential unterschiedlichen Spezifikationen mit stark variierenden Eigenschaften. Das Redoxpotential beeinflusst die vorliegende Oxidationsstufe des Schwermetalls, der pH-Wert die Hydrolyse. Neben dem Gehalt und den Eigenschaften der verfügbaren Sorbentien wird das Verhalten der Schwermetalle daher maßgeblich und wesentlich stärker als bei organischen Stoffen von diesen Parametern bestimmt (Fic, 1987).

Die Löslichkeit von Schwermetallen ist bei neutraler Reaktion meist sehr gering. Sie nimmt mit sinkendem pH-Wert deutlich zu, da die Schwermetalle bei niedrigen pH-Werten in Form hydrolisierter Kationen vorliegen (Sigg & Stumm, 1989). Für die meisten Schwermetalle gibt es einen Grenz-pH-Wert, unterhalb dessen eine Schwermetallmobilisierung durch Lösungsprozesse beginnt. Die Mobilität in Abhängigkeit dieses Grenz-pH-Wertes (in Klammern) steigt in folgender Reihe: Cd (6,5) > Mn (5,7) > Zn (5,3-6,0) > Ni (5,5) > Cu (4,5) > Pb (4,0-3,5) (Hornburg & Brümmer, 1993; Sauerbeck, 1985). Im Bereich des Grenz-pH-Wertes verschiebt sich der adsorbierte Anteil im Rahmen nur einer pH-Einheit von <10 % auf >90 %. Im alkalischen Bereich kann die Löslichkeit von Schwermetallen durch die Bildung gut löslicher Hydroxo- und Carbonatokomplexe begünstigt sein (Koß, 1997).

Als Maß für die pH-Wert-abhängige Spezifikation kann der pH-Wert gewertet werden, bei dem 50 % der Schwermetallionen adsorbiert sind. Je höher dieser pH-Wert ist, desto geringer ist die Tendenz des Schwermetalls, an dieser Bodenkomponente sorbiert zu werden. Für Eisenoxide (als Sorbens) ergibt sich demnach folgende Reihe fallender Spezifität: Pb (3,1) > Cu (4,4) > Zn (5,4) > Ni (5,6) > Cd (5,8) > Co (6,0) > Mn (7,8) (Schachtschabel et al., 1998).

Mit zunehmendem pH-Wert sinkt die Löslichkeit der Schwermetalle durch die Bildung von Aquokomplexen geringer Ladung. Gleichzeitig steigt die sorbierte Menge und die Affinität der Metalle zur festen Phase (Abd-Elfattah & Wada, 1981). Ein Löslichkeitsminimum wird bei der Ausfällung von ungeladenen Hydroxiden erreicht (Sigg & Stumm, 1989). Im Alkalischen steigen die Löslichkeiten der meisten Schwermetalle wieder an. Dies geht mit steigenden Gehalten an organischer Substanz im Boden einher und ist daher auf eine zunehmende Mobilisierung durch organische Komplexbildner zurückzuführen (Herms & Brümmer, 1984). Mit zunehmendem pH-Wert werden gleichzeitig auch anionische und lösliche Hydroxokomplexe gebildet (Sigg & Stumm, 1989).

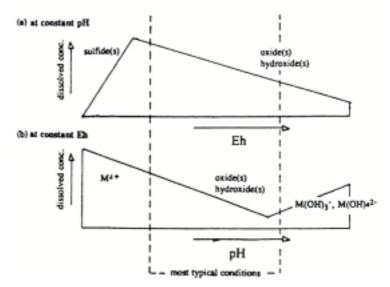


Abb. 2: Effekt von Redoxpotential (Eh) (a) und pH (b) auf die Löslichkeit von Schwermetallen (aus Bourg, 1995)

Die pH-Wert abhängigen Löslichkeiten von Schwermetallen in Böden lassen sich nicht durch Löslichkeitsisothermen definierter Verbindungen beschreiben. Dies deutlich. dass macht nicht Lösungs- und Fällungsreaktionen, sondern vielmehr Ad- und Desorptionsprozesse in Zusammenwirken mit Komplexierungsreaktionen für das Verhalten von Schwermetallen in Böden bestimmend sind (Herms & Brümmer, 1984).

Elemente wie Mn, Fe, Cr, Cu, Ag, Hg, Pb und As vermögen ihre

Oxidationsstufe zu ändern. Ihre Festlegung bzw. Löslichkeit im Boden weist dadurch eine Abhängigkeit vom Redoxpotential auf. Für Mangan und Eisen zeigen nur die höherwertigen Ionen, die erst oberhalb eines bestimmten Redoxpotentials auftreten, die Tendenz zur Bildung von Hydroxiden mit geringer Löslichkeit. Mn liegt in Böden mit mittleren Sauerstoffgehalten (+400 mV) in zweiwertiger Form vor und verfügt über eine hohe Mobilität, während für Fe entsprechendes im sauerstoffärmeren Boden (+150 mV) zutrifft (Schinner & Sonnleitner, 1997 b).

Das Redoxpotential weist nicht nur eine direkte Wirkung auf die Form des jeweiligen Metalls auf, sondern beeinflusst dessen Verhalten auch durch das Auftreten bestimmter Anionen (Sulfidionen und organische Säuren). So bildet eine Vielzahl von Metallen bei negativen Redoxpotentialen (0 bis –200 mV) schwer lösliche Sulfide, die durch Oxidation des Sulfids nach gestiegenem Redoxpotential wieder in Lösung gehen (Schinner & Sonnleitner, 1997 b).

Redoxpotential und pH-Wert beeinflussen sich darüber hinaus gegenseitig. So geht eine Erhöhung des Redoxpotentials mit einer Erniedrigung des pH-Wertes einher, während die Verschiebung zu reduzierenden Bedingungen eine Anhebung des pH-Wertes bewirkt (Abb. 2).

Verhalten von Zink

Der Zinkgesamtgehalt in wenig oder nicht belasteten Böden schwankt zwischen 10 und 80 mg/kg. In belasteten Böden können Gehalte bis 5 g/kg erreicht werden.

Unter aeroben Bedingungen werden die Bindungsformen des Zn im Boden von der pH-Wert abhängigen Affinität zu verschiedenen Bodenkomponenten und vom Ausmaß der Bodenbelastung bestimmt. Zink kann über spezifische und unspezifische Mechanismen der Adsorption an Bodenbestandteile gebunden werden. Neben Cadmium und Nickel gehört es zu den

mobilen Schwermetallen im Boden (Schinner & Sonnleitner, 1997 b). Guadalix & Pardo (1994) berichten dennoch über eine geringe Reversibilität der Zn-Adsorption und eine starke Bindung des Zn am Boden. Die Affinität zu organischen Komplexbildnern ist im Vergleich zu anderen Schwermetallen als gering einzustufen (Gisi et al., 1997, McBridge et al., 1997). Trotzdem liegt der größte Teil des Zinks in humosen Oberböden gemäßigt humider Klimabereiche und bei mäßig bis schwach saurer Bodenreaktion in Form metallorganischer Komplexe in der Bodenlösung vor (Zn_{ora}: 50 bis 90 %). Bei pH-Werten >6,5 sind außerdem Zn²⁺-, Zn(OH)⁺-, ZnCO³⁻ u.a. Zn-Spezies vorhanden. Mit einem Anstieg des pH-Wertes auf >7 wird Zn im Boden zumeist festgelegt. Der Anteil an Zn(OH)⁺, das eine hohe Affinität gegenüber Mn- und Fe-Oxiden aufweist, steigt mit steigendem pH-Wert stark an. Der über spezifische Adsorption an Oxide gebundene Anteil erreicht dann 40 bis 70 %, in belasteten Böden bis 85 % des Gesamt-Zn (Pardo & Guadalix, 1996; Brümmer et al., 1983). Daneben können auch definierte Zn-Verbindungen entstehen. Vor allem bei pH-Werten >7 sind schwer lösliche Zn-Phosphate und Zn-Carbonate zu nennen (Brümmer et al., 1986), die bei hohen Zn-Gehalten ausfallen können (Brümmer et al., 1986). Bei hohen pH-Werten, geringen Humusgehalten und hohen Zn-Gehalten wird die löslichkeitsbestimmende Wirkung von ZnSiO₄ diskutiert (Brümmer et al., 1983). Herms & Brümmer (1984) berichten für pH-Werte >7 aber auch eine verstärkte Mobilisierung durch lösliche organische Komplexbildner.

Im pH-Bereich zwischen 6 und 7 ist Zn überwiegend unspezifisch sorbiert (Herms & Brümmer, 1984). Ab pH-Werten <6 steigt die Zn-Löslichkeit und damit der Zn-Gehalt in der Bodenlösung mit abnehmendem pH-Wert und zunehmendem Gesamt-Zn-Gehalt der Böden an. Zn-Gehalte in unbelasteten und wenig landwirtschaftlich genutzten Böden betragen bei pH 5 bis 7,5 zwischen 0,001 und 0,8 mg/L, in extrem sauren Waldböden bis 4 mg/L und in stark belasteten Böden bis 15 mg/L (Schachtschabel et al., 1998; Schinner & Sonnleitner, 1997 b).

Bei pH-Werten <5 nimmt die Affinität gegenüber Huminstoffen sowie Fe- und Mn-Oxiden stark ab, bleibt jedoch gegenüber Tonmineralen recht hoch. Der durch Tonminerale und andere Silikate gebundene Anteil am Gesamt-Zn erreicht nur in Zn-armen, versauerten Böden sowie in Unterböden hohe Anteile (30 bis 85 %) (Davis-Carter & Shuman, 1993; Zeien, 1995).

Bei geringen Gehalten an Komplexbildnern und pH-Werten <5 liegt der größte Teil des Zn in Form von mobilen Zn²⁺-Ionen vor (Schachtschabel et al., 1998; Schinner & Sonnleitner, 1997 b).

Verhalten von Nickel

Unbelastete Flusssedimente enthalten in Deutschland etwa 20 bis 30 mg/kg Ni, stark belastete Elbesedimente bis zu 170 mg/kg. Im Sättigungsextrakt unbelasteter Böden wurden Ni-Gehalte von <10 bis 90 μ g/L und in der Bodenlösung extrem Ni-reicher Böden bis 3,3 mg/L festgestellt.

Die Nickel-Löslichkeit zeigt, ähnlich wie die Cadmium- und Zink-Löslichkeit, eine deutliche Beziehung zur Bodenreaktion. Bei pH-Werten <5,5 nehmen die Gehalte an wasserlöslichem und austauschbaren Ni deutlich zu. Die Verlagerbarkeit von Ni steigt deshalb mit abnehmendem pH-Wert. Eine Nickel-Mobilisierung kann auch durch lösliche organische Komplexe erfolgen. Vor allem unter reduzierenden Bedingungen findet auf diese Weise eine Zunahme der Ni-Löslichkeit statt. In der Bodenlösung terrestrischer Böden liegt Nickel bei pH-Werten <7,5 hauptsächlich kationisch als Ni²⁺ (bis 80 %) und in organischen Nickel-Komplexen (über 20 %) vor. In Abhängigkeit vom Gehalt an Carbonat, Sulfat und Phosphat können auch NiHCO₃+, NiCO₃, NiSO₄ und NiHPO₄ von Bedeutung sein (Schachtschabel et al., 1998).

3.3 Einflussfaktoren auf die Schadstofffreisetzung

Bis in die 70er Jahre des 20. Jh. wurde die Aufnahmekapazität von Sedimenten und Böden überschätzt und die Möglichkeit der Freisetzung einmal festgelegter Schadstoffe kaum berücksichtigt (Koß, 1997). Erhöhte mikrobielle Aktivität sowie Veränderungen der Bodenreaktion, Elektrolytkonzentration oder Wärme können jedoch eine erneute Mobilisierung festgelegter organischer und anorganischer Substanzen bewirken.

Änderungen des pH-Wertes wirken sich vor allem auf die Mobilisierung von Schwermetallen aus, deren Löslichkeit allgemein mit sinkenden pH-Werten steigt. Dieser Vorgang betrifft auch die als Sorbentien wirkenden Fe- und Mn-Oxide. Bei einsetzenden Versauerungsprozessen in belasteten Böden ist daher von einer Mobilisierung festgelegter Schwermetalle auszugehen (Bourg, 1995; vgl. Kap. 3.2.2).

Eine Änderung des Redoxpotentials wirkt sich ebenfalls auf die Sorptionsfähigkeit von Böden aus. So werden unter oxidierenden Bedingungen festgelegte Fe- und Mn-Salze bei niedrigeren Redoxpotentialen wieder rückgelöst. Umgekehrt werden unter reduzierenden Bedingungen gefällte Schwermetallsulfide bei höheren Redoxpotentialen durch Oxidation des Sulfids zu Sulfat wieder in Lösung gebracht (Bourg, 1995). Das Sulfat kann seinerseits mit einigen Schwermetallen leichtlösliche Komplexe bilden und noch verstärkend auf deren Mobilisierung wirken (s.u.).

Mit zunehmendem Salzeinfluss findet eine Desorption von Schwermetallen vorwiegend aus unspezifisch adsorbierten Fraktionen statt. So bewirken z.B. stärker austauschend wirkende Ca²⁺-Ionen bei pH-Werten zwischen 3 und 8 einen Anstieg der Lösungskonzentrationen von Cd und in geringerem Maße von Zink. Außerdem kann eine Mobilisierung von Schwermetallen durch die Anionen der Salze bewirkt werden, wenn diese mit den Schwermetallen leichtlösliche anorganische Komplexe oder Ionenpaare bilden. So findet eine Mobilisierung von Cd, Zn und Ni durch die Anwesenheit von Sulfat statt (Barrow & Whelan, 1998; Pardo & Guadalix, 1996; Herms & Brümmer, 1984, Abd-Elfattah, 1981). In höheren Konzentrationen sind Chloridionen (i.d.R. >0,01 M Cl⁻, schwermetallabhängig) verantwortlich für die Bildung leicht löslicher Schwermetallkomplexe (Bourg, 1995; Calmano, 1989).

Die Adsorption von Schadstoffen an die organischen Komponenten kann sowohl zur Festlegung als auch zur Mobilisierung führen. Bei saurer Bodenreaktion ist die Löslichkeit von

Huminstoffen im Allgemeinen in Folge der Protonierung funktioneller Gruppen und der dadurch bedingten geringen Ladung vermindert. An diese Fraktionen sorbierte organische Schadstoffe wie auch komplex gebundene Schwermetalle sind damit immobilisiert.

Ein Anstieg des pH-Wertes führt zu verbesserter Löslichkeit der Huminstoffe. Dies ist auf Deprotonierungen funktioneller Gruppen und nach Ritchie & Posner (1982) auf die Abnahme der Kettenlängen von Huminstoffen zurückzuführen. Dagegen scheint die Protonierung bei niedrigen pH-Werten ein wichtiger Mechanismus bei der Stabilisierung von organischem Kohlenstoff im Boden zu sein. So fanden Berggren et al. (1998) in Leachingexperimenten mit Säuren einen Rückgang der DOM-Mobilisierungen.

An gelöste organische Komponenten sorbierte Schadstoffe sind mit der Wasserphase transportierbar (Bourg, 1995). Geringe pH-Werte, hohe Kationenaustauschkapazität, hohe Gehalte an Calcium sowie Sesquioxiden fördern dagegen die Adsorption und Ausfällung von DOM (Kalbitz & Knappe, 1997).

Eine Mobilisierung von Schwermetallen durch lösliche organische Komplexbildner findet in der Reihe Cu > Cd > Zn > Pb statt (Herms & Brümmer, 1984). Neben der besseren Löslichkeit von Huminstoffen liegt eine weitere Ursache für die Schwermetallmobilisierung bei höheren pH-Werten sehr wahrscheinlich auch in der Art der Ladung der gebildeten metallorganischen Komplexe. Diese können bei einem Überschuss an organischen Liganden offenbar z.T. als negativ geladene Komplexe vorliegen. Oberhalb des Ladungsnullpunktes von Eisenoxiden (in Böden oft um pH 6) ist dann mit einer Freisetzung der negativ geladenen metallorganischen Komplexe zu rechnen (Herms & Brümmer, 1984).

Auch für wenig polare und damit wenig mobile organische Schadstoffe wie PAH's und chlorierte Verbindungen wird in der Literatur eine mobilisierend wirkende Rolle von Huminstoffen beschrieben. Die Bindung der hydrophoben organischen Schadstoffe erfolgt über die in Kap. 3.2.2 beschriebenen Mechanismen an die gelöste organische Substanz (DOM – dissolved organic material). Die DOM wirkt somit als Lösungsvermittler und die gebundenen Schadstoffe können nun zusammen mit der DOM transportiert und in Richtung Grundwasser verlagert werden. Gleichzeitig wird die Bindung der organischen Schadstoffe an die immobile organische Bodensubstanz unterbunden. Mit zunehmender Polarität der organischen Schadstoffe sinkt die Bedeutung der DOM für deren Mobilisierung (Raber & Kögel-Knabner, 1997; Johnson & Amy, 1995; Rav-Acha & Rebhun, 1992; McCarthy & Jimenez, 1985; Chiou et al., 1986; Carter & Suffet, 1983).

Aber auch an die SOM gebundene Schadstofffraktionen können durch deren Abbau und damit deren mögliche Überführung in DOM mobilisiert werden (Abb. 3). So rechnen Herms & Brümmer (1984) in Phasen intensiven mikrobiellen Abbaus organischer Bodensubstanzen mit einer Mobilisierung von Schwermetallen, da durch die in Zersetzung befindlichen Vegetationsreste eine Bildung löslicher organischer Schwermetallkomplexe erfolgen kann. Nach deren Auffassung liegen geringe Kenntnisse über die mikrobielle Stabilität organischer Komplexbildner im Boden vor. Neben dem Abbau organischer Bodensubstanz führt die mikrobielle Aktivität auch zur Beeinflussung von Redoxreaktionen, an denen Fe, Mn und Schwefelspezies beteiligt sind, mit den bereits geschilderten Effekten auf das Verhalten von anor-

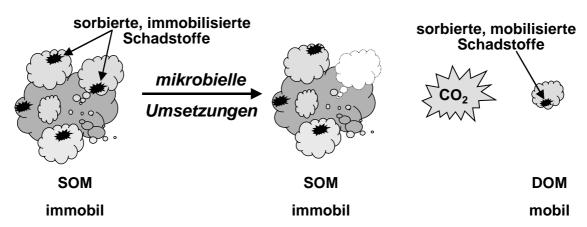


Abb. 3: Modellvorstellung zum mikrobiellen Abbau organischer Bodensubstanz und Mobilisierung sorbierter Schadstoffe

ganischen Stoffen und Schwermetallen (Bourg, 1995). Nach Schinner & Sonnleitner (1997 b) sind jedoch die organischen Komponenten hinsichtlich ihres Bindungsvermögens in Folge mikrobieller Um- und Abbauvorgänge stärkeren Veränderungen unterworfen als anorganische Bodenkomponenten. Die mikrobielle Aktivität sollte somit einen größeren Einfluss auf die Mobilisierung organischer Stoffe als auf die von Schwermetallen haben.

Die folgende Abbildung (Abb. 3) zeigt modellhaft den Übergang von SOM in DOM in Folge mikrobieller Abbauvorgänge und eine dadurch verursachte Mobilisierung sorbierter Schadstoffe. Mikroorganismen veratmen oder vergären organische Bodensubstanz (SOM und DOM) zur Aufrechterhaltung ihres Energiestoffwechsels. Dabei kommt es zum einen bei vollständiger Mineralisation zur Freisetzung von CO₂ und damit zum vollständigen Verlust der entsprechenden organischen Sorptionsplätze. Zum anderen kommt es zur Bildung kleinerer organischer Moleküle als Stoffwechselprodukte, z.B. komplexierend wirkende kleinere organische Säuren. Gleichzeitig ist die Bildung löslicher organischer Bodensubstanz in Folge der Verkleinerung von Molekülstrukturen denkbar. An diese nun mobile DOM sorbierte Schadstoffe sind durch den mikrobiellen Abbau mobilisiert worden. Auf diese Weise ist auch eine Mobilisierung von bound residues denkbar.

Der Prozess der Bildung kleiner und damit wasserlöslicher organischer Moleküle (DOM) durch mikrobiellen Abbau von SOM wird im folgenden als mikrobielle DOM-Bildung bezeichnet.

Der weitere Transport von DOM im Boden und damit auch der daran sorbierten Schadstoffe wird durch schnelle Wasserperkolation begünstigt (Kaiser & Zech, 1998; Jardin et al., 1990). Bei Bewässerungsaktivitäten oder Starkregenereignissen ist dann mit einer Kontamination des Grundwassers zu rechnen.

3.4 Mikrobielle Aktivität im Boden

In Kapitel 3.3 wurde deutlich, dass der mikrobielle Abbau organischer Bodensubstanz durch eine mögliche Freisetzung gebundener Schadstoffe Gefahren beinhalten kann. Je höher der mikrobielle Humusabbau, desto höher sollte auch die Gefahr der Schadstoffmobilisierung

sein. Im Folgenden sollen daher grundlegende Einflussfaktoren auf die mikrobielle Aktivität im Boden geschildert werden.

Obwohl die lebenden Organismen nur 2 bis max. 5 % des gesamten im Boden vorhandenen organischen Kohlenstoffs enthalten, sind sie die treibende Kraft aller biologischen Umsetzungen im Boden (Haider, 1996). Die mikrobielle Aktivität wird über bestimmte physiologische Prozesse (z.B. die Respiration) oder die mikrobielle Biomasse bestimmt. Unter ungestörten Bedingungen (keine Zugabe von Nährstoffen) stellt sich im Boden ein ökologisches Gleichgewicht zwischen Substratangebot und Stoffwechselaktivität der Bodenorganismen ein. Die Respiration in diesem Zustand wird als Basal- oder Grundatmung bezeichnet. Sie kann unter aeroben Bedingungen über die CO₂-Freisetzung oder den O₂-Verbrauch ermittelt werden. Auf Grund des gegenüber dem Sauerstoff deutlich geringeren Gehalts an Kohlendioxid in der Atmosphäre ist die CO₂-Bestimmung wesentlich empfindlicher (Paul & Clark, 1996). Die Kohlendioxidfreisetzung ist dabei ein Maß für die Gesamtheit der bodenbiologischen Aktivität (Dunger & Fiedler, 1997).

Die Bodenatmung (CO₂-Freisetzung) variiert mit Klima, Bodenwassergehalt, Eintrag von Pflanzenrückständen, Humusgehalten und Bodentextur. Durchschnittlich beträgt die CO₂-Freisetzung bei Wald- oder Kulturböden der mittleren Breiten zwischen 3.000 und 4.000 kg C pro ha und Jahr. Etwa ein Drittel stammt dabei aus der Wurzelatmung und zwei Drittel aus der Tätigkeit der Bodenmikroorganismen (Haider, 1996).

Die Menge an mikrobieller Biomasse korreliert in der Regel mit der pflanzlichen Biomasse, dem SOM-Gehalt und dem Tongehalt eines Bodens und nimmt daher mit der Tiefe ab. Das Verhältnis von Pilzen zu Bakterien beträgt in den oberen 25 cm Boden etwa 3 und darunter etwa 6 (Paul & Clark, 1996; Zelles et al., 1987). Die Zufuhr leicht mineralisierbarer organischer Substanz (z.B. über Ausbringung von Klärschlamm oder Pflanzenstreu) bewirkt eine Erhöhung der mikrobiellen Aktivität bzw. Basalatmung sowie charakteristische Änderungen der Bodeneigenschaften. Letztere äußern sich in einer Erniedrigung des Boden-pH-Wertes und der Kationenaustauschkapazität sowie einer Erhöhung der Nitrat-Gehalte. Gleichzeitig kommt es auch zur Stimulierung des Abbaus bodenbürtiger organischer Substanzen (priming effect). Je nach Lage des neuen Gleichgewichts kann sich auch der Humusgehalt erhöhen, wenn die Zufuhr organischen Materials höher ist als der Verlust durch mikrobiellen Abbau (Stamtiadis et al., 1999; Sörensen, 1974).

Die Temperatur- und Feuchtigkeitsabhängigkeit der Bodenorganismen führt zu einer jahreszeitlichen Veränderung der Bestandsdichte. Im gemäßigten humiden Klima ist sie i.d.R. bei steigender Temperatur und ausreichender Feuchte im Frühjahr am größten. Im Sommer sinkt sie in Folge von Trockenheit, während sie im Herbst auf Grund neu anfallender Streu und besserer Wasserversorgung wieder steigt. Im Winter sinkt die Aktivität bedingt durch die niedrige Temperatur auf eine Minimum (Schachtschabel et al., 1998).

Einfluss des Wassergehalts und der Bodenbelüftung

Die meisten Bodenorganismen leben aerob und benötigen molekularen Sauerstoff zur Atmung (Schachtschabel et al., 1998). Der Belüftungszustand und damit die Sauerstoffver-

sorgung eines Bodens korreliert mit dem Anteil an wassergefüllten Poren (Linn & Doran, 1984). In mineralischen Böden nehmen Poren verschiedener Größe etwa 50 bis 60 % des Volumens ein. Der Wassergehalt eines Bodens bei Feldkapazität (-0,01 bis -0,03 MPa) liegt für sandige Lehmböden im Bereich von 15 bis 30 % und für Tonböden zwischen 40 und 45 %. Die Differenz zwischen dem gesamten Porenvolumen und dem wassergefüllten Porenvolumen ergibt den Anteil luftgefüllter Poren. Für eine ausreichende Belüftung wird allgemein ein luftgefülltes Porenvolumen von mindestens 10 % als erforderlich angenommen (Paul & Clark, 1996). Dies ist in lockeren Sandböden im Mittel bei Feldkapazität und in dichten Tonböden bei halber Feldkapazität gewährleistet (Schachtschabel et al., 1998).

Bei 60 % wassergefüllten Porenvolumens erreicht die mikrobielle Aktivität und dementsprechend auch die C-Oxidation im Boden ihr Maximum. Linn & Doran (1984) stellen für den Bereich von 30 bis 60 % WFP (water filled pores) einen linearen Zusammenhang zwischen Respiration und Wassergehalt fest. Die geringere CO₂-Freisetzung bei Wassergehalten größer 60 % wird durch die verringerte O₂-Diffusion und O₂-Mangel bewirkt. Bei niedrigeren Wassergehalten tritt Wachstumshemmung zunächst in Folge von gehemmter Substratdiffusion und bei weiter sinkender Bodenfeuchte in Folge Wassermangels ein (Franzluebbers et al., 1996; Haider, 1996; van Gestel et al., 1991; Skopp et al., 1990; Puig-Gimenez & Chase, 1983).

Mikroorganismen können deutlich niedrigere Wassergehalte nutzen als Pflanzen. Der Welkpunkt der Pflanzen liegt bei etwa –1,5 MPa, während ein Wassergehalt von -0,01 bis -0,05 MPa das Aktivitätsoptimum der Bakterien und Pilze kennzeichnet (Abb. 4). Viele Actinomyceten und Pilze kommen mit weniger Wasser als Bakterien aus, so dass ihre Zahl mit zunehmender Austrocknung relativ ansteigt. Zu hohe Wassergehalte schädigen andererseits die meisten Pilze stärker als andere Organismen. Viele Mikroorganismen können allerdings

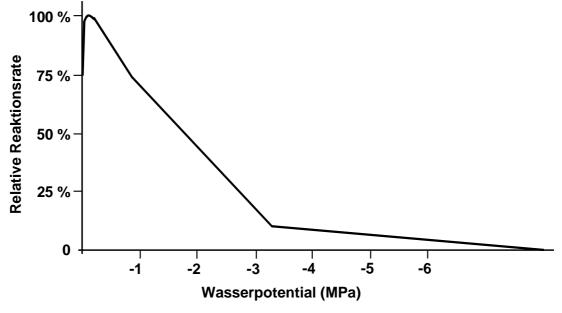


Abb. 4: Relative mikrobielle Reaktionsrate bei verschiedenen Wassergehalten (verändert nach Paul & Clark, 1996)

über die Ausbildung von Dauerformen Trocken- oder Nässeperioden oft jahrelang überste-

hen. Pilze und Actinomyceten sind besonders befähigt, extreme Trockenperioden zu überdauern (Haider, 1996; Paul & Clark, 1996; Scheu & Parkinson, 1994).

Auch die Besiedlung von Aggregaten ändert sich mit deren Wassergehalt. So unterscheidet sich die mikrobielle Besiedlung bei relativ trockenen Aggregaten wenig zwischen Oberfläche und Innerem. Bei feuchten Aggregaten ist jedoch die Besiedlung der Oberfläche fast dreifach höher als im Inneren. Werden Aggregate gleichmäßig befeuchtet, steigt die Besiedlung des aeroben Außenbereichs rapide an. Ist die Nachlieferung von Sauerstoff durch Diffusion ins Innere geringer als der mikrobielle Verbrauch, vollzieht sich bei einem O₂-Gehalt von weniger als 1 % der Wechsel von aerobem zu anaeroben Stoffwechsel (Anaerobiose). Das Innere von feuchten Aggregaten mit einem Durchmesser >4 mm ist i.d.R. anaerob und die Oberfläche aerob. Die Tatsache, dass anaerobe Umsetzungen wie Denitrifikation und Sulfatreduktion in den meisten Böden stattfindet, zeigt, dass auch gut durchlüftete Böden anaerobe Mikrozonen aufweisen. Die Variation zwischen verschiedenen gemessenen Denitrifikationsraten lässt sich zur Hälfte allein über die Bodenfeuchte erklären (Haider, 1996; Paul & Clark, 1996).

Das Bodenwasser beeinflusst nicht nur die den Mikroorganismen zur Verfügung stehende Feuchtigkeit und die Bodenbelüftung sondern auch die Art und Menge gelösten Materials, den osmotischen Druck, das Redoxpotential und den pH-Wert der Bodenlösung (Paul & Clark, 1996).

Einfluss des Redoxpotentials

Das Redoxpotential stellt das Verhältnis der Konzentrationen (bzw. Aktivitäten) der oxidierten und reduzierten Stoffe in einem System dar und kann als solches in einer Lösung bekannter Zusammensetzung über die Nernst-Gleichung berechnet werden.

(6)
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$
 $E =$

E = Redoxpotential

E° = Normalpotential des betrachteten Redoxsystems

R = Gaskonstante

T = Temperatur

F = Faraday Konstante

Ox = molare Konzentration der oxidierten Form

Red= molare Konzentration der reduzierten Form

n = Anzahl der beteiligten Elektronen

(Riedel, 1985)

Das Redoxpotential kennzeichnet demnach, ob ein Milieu oxidierend oder reduzierend auf zugeführte Substanzen wirkt. Es wird seinerseits durch den Oxidationsgrad der zugeführten Stoffe bestimmt, unter stationären Bedingungen bis zur Einstellung eines Gleichgewichts. Dabei wirken oxidierte Stoffe potentialerhöhend und reduzierte Stoffe potentialerniedrigend.

Zur Darstellung von redox- und pH-abhängigen Gleichgewichtsreaktionen bedient man sich sogenannter Eh-pH-Diagramme, in denen Gleichgewichtszustände von Redoxsystemen in Abhängigkeit von pH-Wert und Redoxpotential dargestellt sind (Abb. 5).

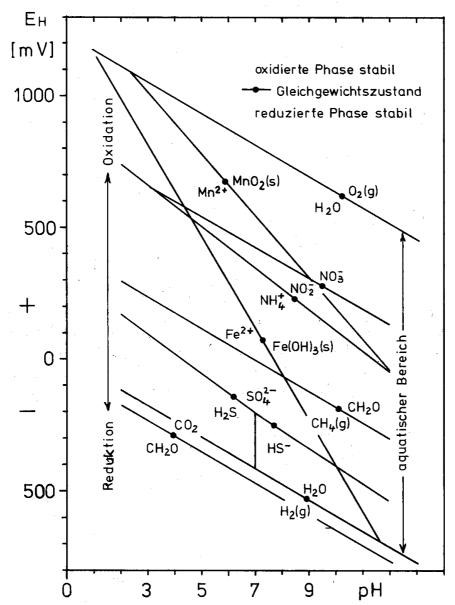


Abb. 5: Eh-pH-Diagramm für aquatische Systeme (aus Groth, 1987)

Bei Betrachtung solcher Diagramme erkennt man, dass das gleichzeitige Vorhandensein von bestimmten Stoffen aus Stabilitätsgründen nicht möglich ist. So schließen z.B. Nitrat und Sulfid einander aus.

Mikrobiologische Umsetzungen von organischem Material, die den Bakterien zum Energiegewinn und dem Aufbau von Biomasse dienen, sind chemisch gesehen Redoxreaktionen. Organische Kohlenstoffverbindungen fungieren als Elektronendonatoren und werden mit Hilfe von Elektronenakzeptoren oxidiert. Der Energiegewinn für die Oxidation des gleichen Substrats nimmt in der Reihenfolge der Elektronenakzeptoren $O_2 > NO_3^- > Mn$ (IV) > Fe (III) > $SO_4^{2-} > CO_2$ ab. In dieser Reihe vermindert sich auch das Reduktionspotential, bei dem die einzelnen Reaktionen ablaufen. Abb. 6 gibt einen Überblick über die Sequenzen der durch Mikroorganismen katalysierten Redoxprozesse in aquatischen Systemen bei pH 7. Der Pfeil-

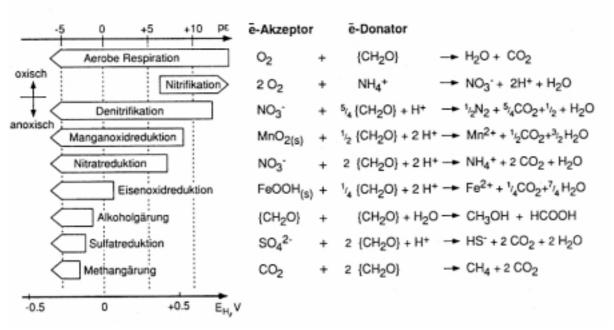


Abb. 6: Sequenzen der durch Mikroorganismen katalysierten Redoxprozesse in aquatischen Systemen (aus Gunten & Zobrist 1992)

anfang gibt den Bereich des Redoxpotentials an, ab dem die Reaktion auftritt. Die Pfeillänge ist eine Maß für die bei der Reaktion freigesetzte Energie (von Gunten & Zobrist, 1992).

Die Redoxpotentiale von Böden werden von einer Vielzahl von anorganischen und organischen Redoxpaaren bestimmt. Die zur Änderung des Potentials führenden Prozesse können sowohl chemische Reaktionen als auch biologische Umsetzungen darstellen.

Eine entscheidende Rolle bei der Einstellung des Redoxpotentials spielt die Wassersättigung des Bodens und damit die Versorgung mit Luftsauerstoff. Gut durchlüftete Böden weisen hohe positive Redoxpotentiale (bis 800 mV) auf, dahingegen treten unter wassergesättigten Bedingungen niedrige bis negative Werte (bis -350 mV) auf. Die stärksten Schwankungen bezüglich des Redoxpotentials weisen Böden auf, die von Grund- und Stauwasser beeinflusst sind, also periodisch wechselndes anaerobes und aerobes Milieu aufweisen. Die Intensität von mikrobiell ausgelösten Redoxprozessen hängt vor allem vom Gehalt des Bodens an organischer Substanz ab. In humusreichen Ah-Horizonten beobachtet man daher schon nach wenigen Stunden Wassersättigung eine starke Abnahme des Redoxpotentials. In Unterböden mit geringem Gehalt an organischem Kohlenstoff tritt dahingegen nach Wassersättigung nur eine langsame und insgesamt geringe Veränderung des Redoxpotentials ein.

Mit abnehmenden Redoxpotentialen treten charakteristische Änderungen des pH-Wertes auf. Reduktionsreaktionen verbrauchen Protonen, so dass in schwach bis mäßig sauren Böden bei zunehmender Reduktion eine pH-Wert Verschiebung in Richtung Neutralpunkt erfolgt. Umgekehrt führen Oxidationsreaktionen zur Freisetzung von Protonen. Gut durchlüftete Böden mit hohem Redoxpotential weisen demnach saure pH-Werte auf, wohingegen anaerobe Böden neutrale bis leicht alkalische Reaktionen zeigen (Vadas & Sims, 1998; Furrer et al., 1996; Groth, 1987).

Die Auswertung von gemessenen Redoxpotentialen in Böden ist meist nur in qualitativer Hinsicht möglich. Zwar stellt die Nernst-Gleichung eine quantitative Beziehung zwischen Redoxpotential und den beteiligten Stoffen her, doch sind i.d.R. weder die Konzentrationen noch die zugehörigen Standardpotentiale der Vielzahl von organischen und anorganischen Redoxpaaren bekannt. Darüber hinaus zeigen Messungen im Gelände starke Schwankungen. So berichtet Norrström (1994) von Abweichungen bis zu mehreren 100 mV innerhalb von 10 cm. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Redoxbedingungen im Mikrobereich des Bodens sehr unterschiedlich sein können und zum anderen Fehler bei der Messung durch Verschleppung von Sauerstoff beim Einstechen der Elektrode in den Boden bzw. durch schlechten oder fehlenden Bodenkontakt der Elektrode (speziell bei trockenen Böden) entstehen können (Schachtschabel et al., 1998).

Einfluss des pH-Wertes

Die meisten Bakterien und Actinomyceten wachsen bei pH-Werten zwischen 4 und 9 oder innerhalb kleinerer Segmente in diesem Bereich. Optimale Wachstumsbedingungen bietet der pH-Wert-Bereich zwischen 6 und 8. Das pH-Wert abhängige Wachstum ist vor allem auf die pH-Optima der Enzyme zurückzuführen. Diese werden durch Sorptionsprozesse (an Membranen oder Huminstoffen) beeinflusst und zu höheren pH-Werten verschoben. Pilze sind i.d.R. leicht acidophil. Sie zeigen eine optimales Wachstum bei pH-Werten von 4 bis 6 (Paul & Clark, 1996).

Einige spezialisierte Gattungen können unter extremen Standortbedingungen leben. Extrem acidophil sind Sulfidoxidierer (Thiobacillus, Thermobacillus, Sulfolobus), die einen pH-Bereich von 1 bis 3 bevorzugen. Moderat alkalophil sind Nitrosomonas sp. (pH-Bereich 7,3 bis 9,6). Extrem alkalophile Bakterien können bis pH-Wert 13 wachsen (Paul & Clark, 1996).

Mikrobielle Umsätze haben als Redoxreaktionen ihrerseits Einfluss auf den pH-Wert der Bodenlösung. So können die N-Mineralisation (Freisetzung von NH₃ aus N_{org}, Ammonifikation) mit anschließender Nitrifikation (mikrobielle Oxidation von NH₄⁺ zu NO₃⁻) an versauernden Prozessen aerober Böden bis zu 80 % ausmachen (Raubuch & Beese, 1998)

Gleichzeitig ist gerade die Nitrifikation eine der pH-Wert empfindlichsten Bodenreaktionen und findet nur innerhalb eines engen Bereichs statt. So fanden Raubuch & Beese (1997) mit zunehmender Bodenversauerung eine klare Abnahme der N-Mineralisation in Korrelation zur mikrobiellen Biomasse. Die gefundenen pH-Optima der Nitrifikation in Böden und Kulturmedien weichen deutlich voneinander ab. Während in Waldböden bei pH-Werten um 4 noch eine Ammoniumoxidation stattfindet, wird sie in Kultur bei pH-Werten kleiner 6 nicht mehr beobachtet. Dies kann als ein Hinweis gewertet werden, dass in Mikrobereichen durch Ammoniumfreisetzung höhere pH-Werte herrschen können als im gesamten Boden. Denitrifikanten wachsen am besten bei pH-Werten zwischen 6 und 8. Unter pH 5 verlangsamt sich die Denitrifikation und kommt bei pH-Werten von kleiner 5 ganz zum Erliegen (Paul & Clark, 1996).

Einfluss der Temperatur

Die Aktivität mikrobieller Zellen wird von den Gesetzen der Thermodynamik gesteuert und ist damit direkt abhängig von der Temperatur. Die chemische Reaktion als exponentielle Funktion der Temperatur wurde ursprünglich von Arrhenius (Gleichung 5) beschrieben.

(7) $k = Ae^{-E/RT}$ k = Reaktionsgeschwindigkeit

A = Kollisionsfrequenz der Moleküle

e = Basis zum natürlichen Logarithmus

E = Aktivierungsenergie

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur

Eine Erhöhung der Bodentemperatur um 10 °C steigert die mikrobielle Aktivität und die Abbaurate von Pflanzenrückständen um das 2 bis 3-fache. Bei gleichem C-Eintrag haben daher Böden aus kälteren Klimabereichen deutlich größere C-Vorräte und mehr mikrobielle Biomasse mit längeren Verweilzeiten als Böden wärmerer Klimabereiche (Haider, 1996).

Die meisten Mikroorganismen vertragen Temperaturschwankungen von etwa 30 °C. In diesem Temperaturintervall gibt es eine für das Wachstum optimale Temperatur. Höhere als auch niedrigere Temperaturen wirken sich ungünstig auf die Aktivität aus. Bodenmikroorganismen werden nach ihrer Temperaturtoleranz in psychrophile (-5 bis 25 °C), mesophile (15 bis 45 °C), thermophile (40 bis 70 °C) und extrem thermophile eingeteilt (Paul & Clark, 1996). Das Temperaturoptimum der meisten Bodenorganismen liegt im mesophilen Bereich zwischen 10 und 35 °C (Schachtschabel et al., 1998). Temperaturen oberhalb 80 °C töten die Mehrzahl der Bodenlebewesen ab. Bodenfrost führt bei vielen Organismen zum Erliegen der Aktivität. Erst bei Temperaturen oberhalb von 5 °C wird nennenswert CO₂ aus dem Boden freigesetzt (Haider, 1996; Stott et al., 1986). Bakterien und viele Pilze sind gegen Kälteperioden besonders widerstandsfähig. Einige Organismen können Kälteperioden oder hohe Temperaturen über die Ausbildung von Dauerformen überstehen (Schachtschabel et al., 1998).

Einige Organismen können auch unter Extrembedingungen bei -12 °C, andere bei 110 °C wachsen (Paul & Clark, 1996). Organismen, die bei 0 °C wachsen können, verfügen über spezielle Lipide, durch die die Zellmembranen bei tiefen Temperaturen ihre Fluidität bewahren. Thermophile besitzen dagegen Lipide mit besonders hohen Schmelzpunkten. Es wird angenommen, dass Änderungen in der Zusammensetzung der Zellmembranen die wichtigste Strategie bei der Adaptation an verschiedene Temperaturen darstellt (Paul & Clark, 1996).

Die Bodentemperatur kann an der Oberfläche mittags bei entsprechender Sonneneinstrahlung bis zu 70 °C erreichen und eine tägliche Variation von bis zu 50 °C aufweisen. Die Amplituden der Tagesgänge werden mit zunehmender Bodentiefe kleiner und betragen in 30 cm Tiefe nur noch wenige °C. Auf Grund der hohen spezifischen Wärmekapazität von Wasser zeigen feuchte Böden geringere tägliche Temperaturschwankungen als trockene

Böden. Bodenauflagen, vor allem Schnee, begünstigen den Wärmerückhalt in Böden (Paul & Clark, 1996).

Die Temperatur beeinflusst nicht nur physiologische Reaktionsraten von Zellen, sondern auch viele physiko-chemische Charakteristika des mikrobiellen Lebensraumes. Zu nennen sind hier das Bodenvolumen und der Bodendruck, das Redoxpotential, die Diffusion und Brown´sche Molekularbewegung, die Viskosität, die Oberflächenspannung und Wasserstruktur. So findet man für die Denitrifikation in kalten Böden einen eher linearen als einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Temperatur und Nitratumsetzung. Dies wird zurückgeführt auf die temperaturabhängige O₂-Lösung und -Diffusion (Paul & Clark, 1996).

Zusammenwirken einzelner Umweltfaktoren

Es ist schwierig, das Zusammenwirken einzelner Umweltfaktoren wie Temperatur, Feuchte, pH-Wert, Redoxpotential und Bodentyp in Hinblick auf deren Einfluss auf die mikrobielle Aktivität zu interpretieren. In einigen Fällen können additive Effekte, in anderen multiplikative auftreten. In computergestützten Modellierungen wird versucht, alle Interaktionen zu beschreiben (Paul & Clark, 1996). Aber bereits für die mathematische Modellierung von Redoxprozessen im Aquifer fehlen detaillierte chemische Kenntnisse über den Ablauf und die Kinetik der Umsetzungen sowie ihrer geochemischen Folgereaktionen (von Gunten & Zobrist, 1992).

3.5 Einfluss von Klima und Bewirtschaftung auf die Bodenstruktur und die Respiration

Böden unterliegen vielfältigen klimatischen Einflüssen, die entscheidend für deren Entwicklungszustand und damit deren Pufferungsvermögen für Kontaminationen sind. So ist die Menge an organischer Bodensubstanz abhängig von dem stark klimaabhängigen Gleichgewicht zwischen Primärproduktion und Abbaurate (Paul & Clark, 1996). Im Fall der Abwasserversickerung wird dieses Gleichgewicht zusätzlich vom Eintrag an organischem Material beeinflusst.

Zur Eindämmung der Schadstoffmobilisierung aus Rieselfeldböden wird die Notwendigkeit diverser Bewirtschaftungsmaßnahmen diskutiert. So wird eine pH-Wert-Erhöhung durch Kalkung, eine Unterbindung von Bodenaustrocknung durch Bewässerung oder der Eintrag weiteren organischen Materials zur Stützung der Humusvorräte vorgeschlagen (vgl. Kap 2.3). Die positiven und negativen Folgen dieser Maßnahmen sind bisher jedoch nicht geklärt. Zur Aufrechterhaltung hoher Vorräte an organischem Kohlenstoff und der Sorptionskapazität im Boden wäre z.B. eine Klärschlammausbringung als wirtschaftlich sinnvolle Maßnahme in Erwägung zu ziehen. Stamtiadis et al. (1999) berichten nach Klärschlammausbringung zwar von einem Anstieg an organischer Substanz. Gleichzeitig wird aber auch die mikrobielle Aktivität stimuliert, was in erhöhten Nitrat-N-Werten sowie gesunkenen Kationenaustauschkapazitäten und pH-Werten resultiert. Wiederholte Klärschlammausbringung verstärkt die Effekte. Des Weiteren sind Klimaeffekte wie Frostperioden oder Starkregenereignisse im Feld nicht beherrschbar. Bei der Planung von Bewirtschaftungsmaßnahmen muss daher die

Quantität möglicher klimatisch bedingter Schadstofffreisetzungen in Beziehung zu der Quantität in der Senkung der Freisetzungen durch die Bewirtschaftung gesetzt werden.

Im Folgenden sollen Erfahrungen aus der landwirtschaftlichen Forschung bezüglich möglicher Bewirtschaftungsmaßnahmen bzw. des Einflusses klimatischer Gegebenheiten auf Bodeneigenschaften und mikrobielle Umsätze berichtet werden. Speziell wird dabei auf den Einfluss der Austrocknung und des Einfrierens von Böden sowie auf Kalkungsmaßnahmen zur Erhöhung des pH-Wertes eingegangen.

3.5.1 Wechsel von Austrocknung und Wiederbefeuchtung

Klimabedingungen, die zum Austrocknen des Oberbodens führen, haben beträchtliche Auswirkungen auf mikrobielle Aktivitäten und Umsätze.

So tragen Trockenperioden und starke Wasserflüsse zur Erhöhung der DOM-Freisetzung bei. Durch Austrocknung wird die in den Ton-Humus-Komplexen festgelegte organische Substanz vermehrt freigesetzt (Haider, 1996). Es werden DOC-Konzentrationen erreicht, die bis zu 200 % des jeweiligen Mittelwertes unter zuvor feuchten Bedingungen ausmachen. Die Dauer und Intensität der Bodenaustrocknung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der DOC-Konzentrationen. Ursache ist der mit einsetzender Sickerwasserbewegung stattfindende Abtransport von in Trockenperioden mikrobiell gebildeten und potentiell wasserlöslichen organischen Verbindungen, deren weiterer Abbau bei sehr trockenen Bedingungen gebremst wurde. Je länger die Trockenperiode dauert, desto mehr lösliche organische Verbindungen können sich im Boden anreichern. DOC-Freisetzungen nach Trockenperioden sind besonders hoch bei einem geringen Abbaugrad der organischen Substanz (weites C/N-Verhältnis), einer hohen Bodenatmung sowie einer hohen Bodenwasserbewegung und einer geringen Adsorptionsfähigkeit des Bodens für die DOM. Ein signifikanter Einfluss der Gesamtgehalte an organischer Bodensubstanz auf die DOM-Freisetzung wird dagegen nicht gefunden. Weiterhin tragen in Trockenperioden abgestorbene Mikroorganismen zur Erhöhung der DOC-Konzentrationen bei. Bei einsetzender Befeuchtung werden die akkumulierten organischen Verbindungen mit dem perkolierenden Wasser abtransportiert. Die DOC-Werte sind dadurch zunächst hoch und sinken dann abhängig von der Wassermenge. Nach dem Abtransport der akkumulierten organischen Verbindungen kann nur noch die aktuell gebildete DOM mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenschichten verlagert werden (Lundquist et al., 1999; Kalbitz & Knappe, 1997; van Gestel et al., 1996; van Gestel et al., 1991).

Im getrockneten Boden geht die Biomasse, die Respiration, die N-Mineralisation und die Nitrifikation stark zurück (Pulleman & Tietema, 1999; van Gestel et al., 1991). So berichten van Gestel et al. (1996) von der Reduzierung der mikrobiellen Biomasse um 36 % in Folge der Bodentrocknung. Das Vorhandensein von Tonen bewirkt keinen Schutz der Bakterien vor Austrocknung.

Wenige Stunden nach der Wiederbefeuchtung wird eine stark erhöhte C- und N-Mineralisation beobachtet. Sörensen (1974) stellt nach Wiederbefeuchtung getrockneter Böden eine Erhöhung der CO₂-Freisetzung um 16 bis 121 % im Vergleich zu zuvor feuchten Bodenbedingungen fest. Dieser Mineralisationsschub wird von den verschiedenen Autoren zurück-

geführt auf die Freisetzung und Metabolisierung abgestorbener Biomasse mit einem geringen C/N-Verhältnis und/oder den Abbau verfügbar gewordener bodenbürtiger organischer Substanz mit einem hohen C/N-Verhältnis (Scheu & Parkinson, 1994; van Gestel et al., 1991; Pulleman & Tietema, 1999).

Magid et al. (1999) stellen jedoch die bisher geschilderten Ergebnisse als Artefakte dar, die durch mechanische Zerstörung von Bodenaggregaten während des Trocknens (z.B. Ausbreiten des Bodens) verursacht sind. In den Bodenaggregaten eingeschlossenes organisches Material wird dadurch freigesetzt und verfügbar. Sie finden nach Wiederbefeuchtung von Böden, die während der Trocknung nicht mechanisch behandelt wurden, keine erhöhte C-Mineralisation.

Franzluebbers et al. (1994) berichten von Messungen der C- und N-Mineralisation in Böden, die alle 5 Tage im Wechsel getrocknet bzw. befeuchtet werden. Sie stellen unter diesen Bedingungen keine nennenswerte Änderung in der C-Mineralisation von Streu fest. Jedoch verringert sich die N-Mineralisation auf fast die Hälfte und die Aktivität sowie das Wachstum von Nitrifizierern wird beeinträchtigt im Vergleich zu Bedingungen ohne Trocknung. Die Folge ist eine Erhöhung der Resistenz einiger N-Komponenten gegenüber mikrobiellem Abbau.

Courchesne et al. (1995) berichten von einer Erhöhung der Bodenacidität nach Wiederbefeuchtung um 0,25 pH-Einheiten und führen dies auf den Säurecharakter des mobilisierten bodenbürtigen organischen Materials zurück.

Haynes & Swift (1989) stellen eine pH-Wert Abhängigkeit bei den N-Umsetzungen in wiederbefeuchteten Böden fest. Bei pH>6 finden sowohl Ammonifikation als auch Nitrifikation statt. Dadurch sinkt der Boden-pH und die Nitratkonzentration steigt. Dagegen bleibt die Ammoniumkonzentration gering. Bei pH<5 findet zwar eine Ammonifikation, aber keine anschließende Nitrifikation statt. Dies führt zum Ansteigen der Ammoniumkonzentration und dementsprechend auch des Boden-pH-Wertes. Die Nitratkonzentration bleibt gering. Im pH-Bereich zwischen 5 und 5,5 findet zunächst Ammonifikation statt mit steigender Ammoniumkonzentration sowie steigendem Boden-pH. Anschließend setzt Nitrifikation ein, die zur Senkung des pH-Wertes, sinkender Ammonium- und steigender Nitratkonzentration führt. Die Autoren führen ihre Ergebnisse auf mikrobielle Umsetzungen zurück, da bei 3 °C inkubierte Kontrollen keine nennenswerten Änderungen der Parameter pH-Wert, Nitrat- und Ammoniumkonzentration zeigen.

3.5.2 Temperatureinfluss (Einfrieren und Auftauen)

Frost und Tauwetter wirken sich auf die Mobilisierung von Huminstoffen und die Respiration ähnlich aus wie der Wechsel zwischen Trocknung und Wiederbefeuchtung, aber mit geringerer Intensität (Haider, 1996). Nach Frostperioden kommt es zu Kryoklastik (Frostsprengung) einzelner Bodenaggregate, die sich positiv auf die Darbietung des organischen und anorganischen Kohlenstoffs auswirkt (Schachtschabel et al., 1998). So wird in aufgetauten Böden erhöhte Freisetzung von leicht abbaubarem organischen Kohlenstoff festgestellt. Harris & Safford (1996) führen dies auf physikalische Zerstörung von Zellen während des Einfriervor-

gangs zurück. Radke & Berry (1998) stellen darüber hinaus Änderungen in der Lagerungsdichte fest. In Folge der Ausdehnung des gefrierenden Wassers werden Bodenaggregate komprimiert. Der Einfriervorgang erhöht dadurch die Heterogenität der Bodenlagerung.

3.5.3 pH-Wert Stabilisierung durch Kalkung und andere Maßnahmen

Als wichtigste Maßnahme zur Eindämmung einer Schwermetallmobilisierung ist eine Einstellung der Bodenreaktion auf pH-Werte um den Neutralpunkt anzusehen (Herms & Brümmer, 1984). Bei anstehenden Kalkungsmaßnahmen sollte jedoch immer auch die Frage gestellt werden, ob diese Maßnahme unter den gegebenen Standortbedingungen sinnvoll ist oder gegebenenfalls auch Risiken birgt (Lehnardt, 1998).

So kann eine Kalkung saurer Böden zwischenzeitlich in Folge einer Erhöhung der Ca²⁺-Konzentration zu einer Cd- und in geringerem Maße Zn-Mobilisierung führen, bis sich erneut Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben (Herms & Brümmer, 1984).

Weiterhin wird in der Literatur in Folge der pH-Wert-Erhöhung von einer Erhöhung der Humusumsetzungen und der Mineralisation von Bodenstickstoff mit vermehrter Nitratbildung und Verlagerung berichtet sowie einer Erhöhung der mikrobiellen Aktivität bzw. Respiration und Biomasse (Curtin et al., 1998; Lehnardt, 1998; Neale et al., 1997; Zelles et al., 1987; Edmeades & Saratchandra, 1981; Nyporg & Hoyt, 1978). Neale et al. (1997) stellen fest, dass die Erhöhung der Respiration in Böden mit hohen Corg-Gehalten höher ist als in Böden mit niedrigen Humusgehalten. Zusätzliche Bodenbearbeitung wirkt noch verstärkend auf die erhöhte Mineralisation (Lehnardt, 1998). In den Untersuchungen von Curtin et al. (1998) geht die anfängliche Stimulation der Respiration innerhalb weniger Wochen zurück. Simard et al. (1994) finden dagegen keinen Effekt einer Bodenkalkung auf die Stickstoffmineralisation. Jedoch wirkt sich deren Kalkzugabe auch nicht merklich auf den Boden pH-Wert (+ 0,5 pH-Einheiten) aus. Soulsby & Reynolds (1995) stellen nach einer Kalkung zwar die gewünschte pH-Wert-Erhöhung fest, gleichzeitig steigen aber die DOC-Werte im Sickerwasser von maximal 7 mg/L vor bis auf 75 mg/L nach der Kalkung. Sie führen diese massive DOC-Mobilisierung auf die Stimulierung des Abbaus von organischer Bodensubstanz zurück, während Curtin et al. (1998) die Erhöhung der DOC-Konzentration der Freisetzung labiler organischer Substanz zuschreiben.

Ochs (1996) stellt nach der Immission basischer Flugaschen einen verstärkten Abbau anfallender Streu und dadurch sinkende DOC-Konzentrationen fest. Als Ursache benennt er auch den gesteigerten Stoffumsatz durch die Anhebung des pH-Wertes, eine Förderung der mikrobiellen Aktivität und eine starke Zunahme der Bakterien gegenüber den Pilzen. Offenbar kommt es in dieser Untersuchung im Gegensatz zu den bisher geschilderten zu einer vollständigen Mineralisierung der freigesetzten DOM, wodurch die Abnahme der DOC-Konzentrationen zu erklären ist.

Lehnardt (1998) stellt nach einer Kalkung kombiniert mit Mg-Düngung sowie mit bzw. ohne gleichzeitige Bodenbearbeitung keine eindeutigen Effekte auf den pH-Wert im Bodensickerwasser fest. In einigen Fällen sinkt der pH-Wert sogar um 0,1 bis 0,2 Einheiten, was er auf den Austausch der zugeführten Ca- und Mg-Ionen gegen angelagerte Protonen insbeson-

dere im humusbeeinflussten Mineralboden zurückführt. Eine Kalkung kann je nach Niederschlags-, Sicker- und Austauschverhältnissen demnach vorübergehend zu einer Versauerung des Unterbodens führen. Die Absenkung des pH-Wertes korreliert mit einer Al-Mobilisierung. Vor allem 3-wertige Al-Hydroxide werden im Zuge der Versauerung aufgelöst und geben das Al vornehmlich in Form 2- und 3-wertiger hydratisierter Al-Ionen an die Bodenlösung ab. Eine beobachtete Erhöhung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser wird auf die vermehrte Auflösung von Al-Hydroxosulfaten zurückgeführt. Zusätzlich führt die Versauerung zu einer Mobilisierung des ohnehin sehr mobilen Mangans und einem leichten Anstieg der Zn-, Cu- und Cd-Konzentrationen. Eine Bodenbearbeitung nach Ausbringung des Kalks verstärkt die beobachteten Mobilisierungsvorgänge. Die effektive Austauschkapazität wird wie der pH-Wert nicht beeinflusst. Die basenbildende Kationensättigung nimmt jedoch um das Mehrfache zu. Die durch die Kalkung an den Austauschern angelagerten Ca- und Mg-Ionen können im Laufe der Zeit wieder gegen Protonen zurückgetauscht werden. Mittelfristig sollte dies wiederum zur chemischen Verbesserung der Milieubedingungen im Unterboden führen.

4 Experimentelles Vorgehen

Die Untersuchungen wurden ausschließlich im Labor durchgeführt, da hier im Gegensatz zu Felduntersuchungen kontrollierte Bedingungen einstellbar sind und verschiedene Parameter unabhängig voneinander untersucht werden können. Dadurch können im Vergleich zu Felduntersuchungen aussagekräftige Ergebnisse in einem angemessenen Zeitraum erwartet werden. Die Methodik stützt sich im Wesentlichen auf den Betrieb zweier kleintechnischer Säulenversuchsanlagen (im Folgenden Anlage A und Anlage B) als vereinfachte und beherrschbare Modellsysteme für das Feld. In beiden Anlagen werden Bodenproben der Rieselfelder Berlin Karolinenhöhe (im Folgenden Gatow) im Westen von Berlin und des Rieselgutes Buch/Hobrechtsfelde (im Folgenden Buch) im Norden von Berlin vergleichend untersucht. Belastungssituation und heutiger Zustand dieser Standorte sind grundlegend verschieden.

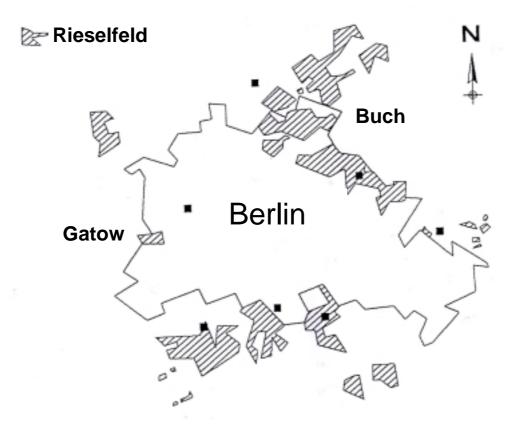


Abb. 7: Lageplan der Berliner Rieselfelder

4.1 Die Böden

4.1.1 Rieselgut Hobrechtsfelde/Buch (Buch)

Das Rieselgut Hobrechtsfelde/Buch befindet sich am Nordostrand Berlins. Etwa die Hälfte der Fläche liegt außerhalb des Stadtgebietes im Land Brandenburg. Im Osten und Westen werden die ehemaligen Rieselfelder durch die Ortslagen Zepernick und Schildow-Blanken-

felde, im Süden durch die Ortsteile Buchholz-Blankenburg und Buch (Berliner Bezirk Pankow) begrenzt (Renger et al., 1997).

Auf den Rieselfeldern Buch wurden zwischen 300 und 10.000 mm/a verrieselt, neben häuslichen Abwässern auch erhebliche Mengen an Industrieabwasser. 1976 wurden, in Folge des stark gestiegenen Abwasseraufkommens und der Beseitigung innerstädtischer Rieselflächen, Teile des Rieselfeldes in Oxidationsteichanlagen (Intensivfilter) umgestaltet. Die Abwassermenge wurde auf bis zu 10.000 mm/a gesteigert, was zu einem ganzjährigen Wasserüberstau mit entsprechend tiefen Redoxpotentialen der Intensivfilterflächen führte. Erst 1985 ging das Rieselfeld nach der Inbetriebnahme der ersten Ausbaustufe der Kläranlage Schönerlinde außer Betrieb (Bjarsch, 1997). Die rieseltechnischen Anlagen wurden durch Planieren beseitigt und die Flächen mit bislang nur mäßigem Anwuchserfolg aufgeforstet (Schlenther et al., 1996).

Heute stellen die Intensivfilterflächen stark destabilisierte Systeme dar. Die übergangslose Einstellung der Rieselwirtschaft führte zu einer Grundwasserabsenkung und einer Belüftung der langjährig überstauten Böden. Die Folge waren einsetzende Oxidationsprozesse reduzierter Verbindungen und Säureproduktion. Auf Grund dieser Versauerung ist eine starke Mobilisierung akkumulierter Schwermetalle zu beobachten (Hoffmann & Renger, 1998).

Der Boden wurde einer Fläche (heute Abteilung 709 a¹/b¹ des Forstamtes Buch) entnommen, die im Intensivfilterbetrieb beschickt wurde. Die Hauptbodenart ist ein stark humoser mittelsandiger Feinsand mit Humusgehalten von ca. 12 % und einem engen C/N-Verhältnis von 10 im Oberboden (Yah) (Hoffmann et al., 1995). Auf Grund der Planierungsarbeiten bestehen starke kleinräumige Heterogenitäten.

4.1.2 Rieselfeld Karolinenhöhe (Gatow)

Das Rieselfeld Karolinenhöhe befindet sich am westlichen Stadtrand Berlins im Bezirk Spandau auf einer Geschiebelehm-Hochfläche. Es wird begrenzt von der Havel im Osten, vom Berliner Urstromtal im Norden, von der Potsdamer Chaussee im Westen und von der Gatower Heide im Süden (Renger et al., 1997; Brühl & Klussmann, 1987).

Vor 1918 wurden in Gatow bis zu 7.000 mm/a Abwasser verrieselt, zwischen den Weltkriegen im Mittel 4.500 mm/a. Seit der Inbetriebnahme der ersten Ausbaustufe der Kläranlage Ruhleben im Jahre 1965 begann die schrittweise Einstellung der Abwasserverrieselung mit Belastungen von weniger als 2.000 mm/a (Bjarsch, 1997). Das verrieselte Abwasser setzte sich überwiegend aus häuslichen Abwässern und Straßenabläufen zusammen und wurde vor der Aufleitung auf die Rieselparzellen in Absetzbecken lediglich mechanisch vorgereinigt. Die Anteile an Industrieabwasser waren gering (1926 etwa 7 %) und stammten z.T. aus Gaswerken und der metallverarbeitenden Industrie (Blume & Horn, 1982; Blume et al., 1980). In den 90er Jahren fand auf den unter Grünlandwirtschaft stehenden Flächen lediglich eine Versickerung von Klarwasser (Ablauf der Kläranlage Ruhleben) statt.

Auf Grund der anhaltenden Klarwasserverrieselung befindet sich das Rieselfeld Gatow im Gegensatz zum Rieselfeld Buch in einem relativ stabilen Zustand. Versauerung und eine dadurch bedingte massive Schwermetallverlagerung werden nicht beobachtet.

Der Boden des Rieselfeldes Berlin-Karolinenhöhe wurde der Rieselparzelle A7b entnommen. Die Bodenart ist eine Parabraunerde. Der organische Horizont (Ah1) weist eine Mächtigkeit von 40 cm auf und ist als humusreich einzuordnen. Die Durchlässigkeit entspricht einem schluffigen Sand. Die Untersuchungsfläche wird, bedingt durch die betriebene Grünlandwirtschaft, in unregelmäßigen Abständen gepflügt. Der Oberboden ist dadurch homogenisiert bzw. gestört (Drewes, 1997).

4.2 Die Säulenversuchsanlagen

Der Säulenauf- und Bodeneinbau

Die eingesetzten Säulen bestehen aus Acrylglasrohren (Innendurchmesser: 140 mm, Wandstärke: 10 mm) mit einer Länge von 1.000 mm für die Säulenanlage A und 500 mm für die Anlage B. Den Abschluss am oberen Ende einer Säule bildet eine Acrylglasplatte mit einem Verteilerkopf, in den 49 Edelstahlkapillaren eingelassen sind. Die Edelstahlkapillaren gewährleisten eine gleichmäßige Verteilung des zugeführten Wassers auf das Bodenmaterial. Das Zulaufwasser wird über Schlauchpumpen (5-Kanal-Mikrokassettenpumpen MS 1000, Fa. Petrogas) aus Vorratsgefäßen gefördert. Es erreicht die Säulen über Teflonschläuche, um Sorptionseffekte am Schlauchmaterial auszuschließen. Den Abschluss am unteren Ende einer Säule bildet eine konkave Acrylglasplatte, an deren tiefster Stelle sich die Auslauföffnung für das perkolierende Wasser befindet. In die Bodenplatte ist ein Lochblech und eine Gaze aus V4A-Stahl eingelassen, auf der ein Glasfaserfilter (Fa. Sartorius) aufliegt, um Ausschwemmungen des Füllmaterials zu verhindern. Das Perkolat wird über einen Teflonschlauch zur Probensammlung in Duranglasflaschen geeigneter Größe geleitet.

Beide Säulenversuchsanlagen wurden mit auf 5 mm gesiebten und homogenisierten Boden der beiden Untersuchungsstandorte gefüllt. Der Boden wurde in 5 cm dicken Schichten unter Beachtung der Feldlagerungsdichte eingefüllt. Jeweils vor Aufbringen der nächsten Schicht wurde die Oberfläche der zuletzt eingebauten etwas gelockert, um eine gleichmäßige Schichtung des Bodens zu erhalten. Auf die Bodenoberfläche wurde eine 20 mm dicke Schicht aus Glasperlen aufgebracht, die eine gleichmäßige Verteilung der Beregnungswässer sicher stellte.

Anlage B ging 20 Monate nach Anlage A in Betrieb und wurde mit feldfrischem Bodenmaterial befüllt. Die Böden für beide Anlagen stammen zwar von den gleichen Versuchsfeldern und wurden möglichst nah beieinander liegenden Gebieten entnommen, dennoch sind ihre Eigenschaften nicht vollkommen identisch, was in Buch durch starke und kleinräumliche Heterogenitäten des Bodens in Folge der Beseitigung der rieseltechnischen Anlagen zu erklären ist.

Der Betrieb der Säulen erfolgte im Dunkeln und teilweise thermostatisiert. Da eine Verdunstung in den Säulen konstruktionsbedingt ausgeschlossen ist, entsprechen die im Folgenden angegebenen Beregnungs- bzw. Beschickungsmengen den tatsächlichen Versickerungsmengen.

4.2.1 Besonderheiten der Anlage A im Aufbau und Betrieb

Einfluss verschiedener simulierter Zukunftsszenarien auf die untersuchten Parameter

Die Untersuchungen an der Säulenversuchsanlage A waren Bestandteil des Kooperationsprojektes "Bindung, Mobilität und Wirkung organischer und anorganischer Schadstoffe sowie Abbau von Organika in Rieselfeldsystemen" (IFP7/21, Technische Universität Berlin) mit zwei weiteren Partnern.

Mit der Anlage wurden verschiedene Zukunftsszenarien der Rieselflächen simuliert und das Verhalten der betrachteten Parameter untersucht. Erfasst wurden dabei vor allem physikochemische Einflussfaktoren auf die Freisetzung organischer und anorganischer Stoffe. Die mikrobielle Mineralisation konnte auf Grund des nicht gasdichten Anlagenaufbaus nicht untersucht werden.

Der schematische Aufbau der Anlage ist Renger et al. (1997) zu entnehmen.

Die Einstellung unterschiedlicher Betriebsvarianten wurde über die Variation der Beregnungswässer realisiert.

- Säurevariante: Beregnung mit deionisiertem Wasser, das mit Salzsäure (35 %, Merck p.A.) auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt wurde. Simuliert werden sollte eine Bodenversauerung auf Grund einsetzender mikrobieller Humusmineralisierung. Das Modell entspricht dem Auflassen der Flächen ohne Bewirtschaftung.
- Kalkvariante: Kalkaufbringung auf das Bodenmaterial und Beregnung mit deionisiertem Wasser. Großflächige Kalkung wurde als Maßnahme gegen Versauerung diskutiert. Die Wirkung dieser Maßnahme sollte untersucht werden.
- Klarwasservariante: Beregnung mit Ablauf der Kläranlage Berlin Ruhleben. Simuliert werden sollten die Prozesse bei einer Bewirtschaftung der Rieselfelder zur Grundwasseranreicherung mit Klarwasser.
- Kontrollvariante: Beregnung mit deionisiertem Wasser.

Der Boden wurde in die Säulen mit 90 cm Höhe unter Beibehaltung der im Feld vorliegenden Horizonte und Mächtigkeiten eingebaut (Tab. 2).

Die Beregnung der Säulen erfolgte regelmäßig zweimal pro Woche mit einer Jahresmenge von etwa 2.000 mm/a, was etwa dem vierfachen langjährig gemittelten Niederschlag in der Region Berlin entspricht (Hoffmann et al., 1995).

An die Säulen wurde alle 12 Stunden für 6 Stunden ein Unterdruck von 50 hPa angelegt, wodurch ein ungesättigter Betrieb gewährleistet wurde. Der Säulenbetrieb erfolgte automatisiert über Zeitschaltuhren.

Tab. 2: Horizontabfolgen und – mächtigkeiten der Böden in der Säulenversuchanlage A

| Boden | Horizont | Tiefe |
|-------|----------|---------|
| | | cm |
| | Ah1 | 0 - 12 |
| Gatow | Ah2 | 12 - 30 |
| | Rah | 30 - 50 |
| | Bv | 50 - 80 |
| | С | 80 - 90 |
| | Yah | 0 - 20 |
| Buch | C1 | 20 - 50 |
| | C2 | 50 - 75 |
| | C3 | 75 - 90 |
| | | |

Die Beprobung der Perkolate erfolgte in 4-Wochen-Mischproben. Hierfür wurde im wöchentlichen Rhythmus die Auffangflasche gewechselt und eingefroren. Nach vier Wochen wurden alle Flaschen aufgetaut, der Inhalt gewogen, um die genauen Versickerungsmengen zu erfassen und zu einer Mischprobe vereinigt, aus der die Aufbereitung für die verschiedenen Analysen erfolgte.

Die Anlage war insgesamt 26 Monate in Betrieb. Die ersten vier Monate waren von starken Messwertschwankungen gekennzeichnet und wurden als Einfahrphase nicht in die Auswertungen einbezogen. Die verbleibenden 22 Monate wurden in 2 Zeiträume unterteilt, um zeitliche Änderungen statistisch sinnvoll auswerten zu können. Intervall I umfasst die 21. bis 61.

und Intervall II die 64. bis 110. Betriebswoche. An Hand des Intervalls II wurden Vergleiche der Varianten durchgeführt.

Von jeder Variante und Bodenart waren zu Beginn der Untersuchungen 5 Parallelsäulen vorhanden (insgesamt 40 Säulen), die in gleicher Weise beschickt wurden. Die Perkolate der Parallelsäulen einer Variante wurden in den ersten 6 Monaten einzeln beprobt und analysiert. Wegen der nur geringen Messwertabweichungen unter den Parallelsäulen wurden ab dem 7. Betriebsmonat Mischproben zu gleichen Anteilen gebildet (Reemtsma, 1995).

In halbjährigen Abständen wurde eine Säule je Variante und Standort außer Betrieb genommen. Dies ermöglichte die Beprobung und Untersuchung des eingebauten Bodens.

Tab. 3: Kodierung der Variantenbezeichnungen für die Anlage A

| Kod | ierung | Erläuterung |
|-----|--------|------------------------------------|
| В | | Buch |
| | G | Gatow |
| SB | SG | Säurevariante Buch bzw. Gatow |
| AB | AG | Klarwasservariante Buch bzw. Gatow |
| KB | KG | Kalkvariante Buch bzw. Gatow |
| ОВ | OG | Kontrollvariante Buch bzw. Gatow |
| | | |

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war vor allem das Verhalten der organischen Parameter DOC und AOX in der Wasserphase bzw. EOX in der Bodenmatrix, während anorganische Untersuchungen der Wasser- und Bodenphase von den Projektpartnern durchgeführt wurden. Deren Ergebnisse werden

teilweise für die Interpretationen herangezogen und werden dann mit Renger et al. (1997) gekennzeichnet.

In den Ergebnissen wird eine Kodierung der Varianten nach Tab. 3 vorgenommen.

4.2.2 Besonderheiten der Säulenversuchsanlage B im Aufbau und Betrieb

Einfluss der mikrobiellen Kohlenstoffumsetzungen auf die untersuchten Parameter unter verschiedenen Beregnungsregimen

Im Gegensatz zur Anlage A sollten in der Anlage B die mikrobiellen Umsatzraten der organischen Bodensubstanz unter verschiedenen Beregnungsregimen studiert und ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Abbau von Bodenhumus und der Freisetzung der betrachteten Schadstoffe hergestellt werden. Der Konzeption lag die Annahme zugrunde, dass ein Abbau von Bodenhumus zu einer verminderten Sorptionskapazität des Bodens und damit zur Mobilisierung von sorbierten Schadstoffen führt (vgl. Kap. 3.3, Abb. 3).

Zur Überprüfung dieser Annahme war es notwendig, Kohlendioxid in der Bodenluft sowie lösliche organische Bestandteile, TIC (total inorganic carbon) und die betrachteten Schadstoffe im perkolierenden Wasser zu erfassen. Daher wurde die Anlage B gasdicht gebaut. Während in der Anlage A bewusst auf eine natürliche Horizontierung des eingebauten Bodens geachtet wurde, wurde hier nun auf hohe Umsatzraten und Stoffmengen Wert gelegt, um mögliche Prozesse sicher erkennen zu können. Daher wurde lediglich der organische Oberboden (Gatow: Ah1, Buch: Yah) mit hohen Humus- und Schadstoffgehalten eingebaut. Der realisierte Anlagenaufbau ist in Abb. 8 skizziert.

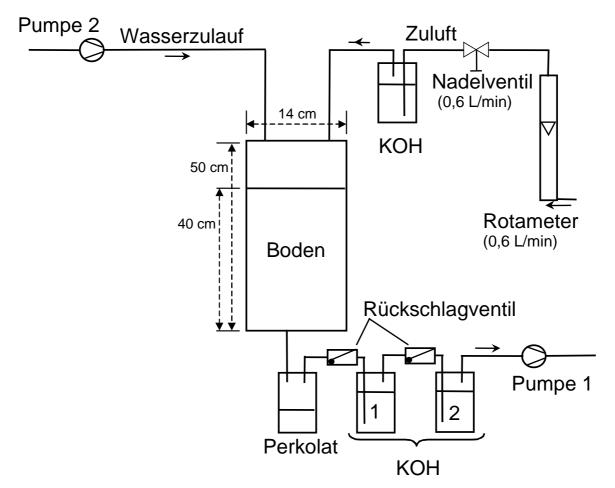


Abb. 8: Schematischer Aufbau der Anlage B am Beispiel einer Säule

Die Anlage bestand aus insgesamt 10 Säulen (5 je Standort), in denen unterschiedliche Bewässerungsregime eingestellt wurden. Die Säulen wurden dreimal pro Woche für zwei Stunden mit dem Zulaufwasser beschickt. Das Wasser verblieb zwei bzw. drei Tage in den Säulen und wurde ebenfalls dreimal pro Woche über eine Kolbenmembranpumpe abgesaugt. Gleichzeitig wurde auch die Bodenluft aus den Säulen abgesaugt und durch Kalilauge als Absorptionsmittel für das bei der Bodenatmung gebildete Kohlendioxid geleitet. Hierfür mussten zwei Waschflaschen eingesetzt werden, da in der ersten Flasche lediglich 80 bis 90 % Absorption stattfand. Die am Säuleneingang angesaugte Zuluft wurde ebenfalls über Kalilauge gewaschen, um einen Eintrag an Kohlendioxid aus der Atmosphärenluft zu unterbinden. Die Säulen waren an der Kolbenmembranpumpe in Serie geschaltet. Eine gleichmäßige Verteilung der zugeführten Luft auf die zehn Säulen gewährleisteten präzise Nadelventile am Gaseingang der Säulen. Der Luftvolumenstrom wurde auf 0,6 L/min eingestellt. Während der Luftabsaugung herrschte eine Druck von 850 hPa in der Anlage.

Die Anlage wurde automatisch über Zeitschaltuhren gesteuert (Tab. 4).

Tab. 4: Zeitplan für die Pumpensteuerungen (h = Uhrzeit)

| Pumpe | Мо | Di | Mi | Do | Fr | Sa | So |
|---------------|----|-----------|----|-----------|----|---------|-----------|
| (1) Bodenluft | | 5 - 8 h | | 5 - 8 h | | 5 - 8 h | |
| (2) Beregnung | | 19 - 21 h | | 19 - 21 h | | | 19 - 21 h |

Die Perkolate wurden gewogen, um die versickerte Wassermenge zu erfassen. Für die Analysen wurde das Perkolat vom Donnerstag herangezogen. Vor allem bei geringen Versickerungsmengen musste teilweise auch auf die übrigen Perkolate zurückgegriffen werden. Diese wurden bis zur Verarbeitung kühl gelagert bzw. zusätzlich durch Ansäuern (pH < 2, HCl, 35 %, Merck p.a.) bis zur Aufarbeitung konserviert. Für die CO₂-Bestimmung wurden Proben aus beiden KOH-Flaschen analysiert. Die absoluten CO₂-C-Mengen wurden addiert.

Während des Betriebes der Anlage wurden über Änderung einzelner Betriebsparameter unterschiedliche Betriebsweisen eingestellt, wobei einer Betriebsvariante paarweise je eine Gatow- und eine Buch-Säule zugeordnet wurde. Im Folgenden sind die unterschiedlichen Betriebsparameter sowie die daraus kombinierten Betriebsvarianten und deren zeitliche Abfolge dargestellt.

Die versickerten Wässer

Für die Einfahrphase der Anlage B wurde aus Praktikabilitätsgründen, wenn nicht anders angegeben, Berliner Trinkwasser herangezogen. Es handelt sich um ein gepuffertes Wasser, das zu keinem nennenswerten Schadstoffeintrag in den Boden führt und stets in ausreichender Menge und gleichbleibender Qualität zur Verfügung steht. Ferner kann es als Modellwasser für eine gelegentlich diskutierte Grundwasserverrieselung zur Feuchthaltung der Rieselfelder dienen. Darüber hinaus wurden auch in dieser Anlage die Effekte einer Klarwasserversickerung sowie einer Kalkung der Flächen zur pH-Wert-Stabilisierung auf die Mineralisation untersucht. Klarwasser wirkt durch seinen hohen pH-Wert einer Versauerung

der Böden entgegen. Des Weiteren wird angenommen, dass die Qualität des Klarwassers auf Grund seiner Eigenbelastung durch Rücklösungen aus dem Rieselfeldboden nicht beeinträchtigt wird, wie es bei der Versickerung von Grundwasser zu befürchten ist. Allerdings musste der Schadstoffeintrag über das Klarwasser im Vergleich zu den Freisetzungen aus dem Boden erfasst werden.

Eine echte Kalkung der Säulen konnte in dieser Anlage nicht vorgenommen werden, da es so zu einem Einbringen von Carbonat in die jeweiligen Säulen gekommen und die CO₂-Bestimmung verfälscht worden wäre. Statt dessen wurde weiterhin mit Trinkwasser beregnet, das mit Natronlauge auf einen pH-Wert von etwa 9,5 eingestellt wurde (110 mL 0,01M NaOH, Merck Titrisol, in 5 L Trinkwasser). Vorversuche in separaten kleinen Säulen (Volumen 250 mL) haben gezeigt, dass eine Beschickung mit stärker alkalischem Wasser zur pH-Wert bedingten Mobilisierung des Bodenhumus und starken Verstopfungen des Bodenmaterials in den Säulen geführt hätte (Poggel, 1998).

Die versickerten Wassermengen

Die versickerte Wassermenge beeinflusst in Abhängigkeit von der Wasserqualität vor allem Desorptionsprozesse und damit Lösungskonzentrationen. Höhere Versickerungsmengen führen auf Grund höherer Versickerungsgeschwindigkeiten zu einem schnelleren Austrag der freigesetzten Stoffe aus dem System heraus, bei gleichzeitig zu vermutender verstärkter Desorption. Des Weiteren wird ein Einfluss auf die Mineralisation, die bei steigender Wassermenge in Folge schlechterer Durchlüftung sinken sollte, vermutet.

Die Anlage wurde mit einer Beschickung von etwa 2 m/a eingefahren. Diese Menge orientierte sich vor allem an der für die Wasseranalysen benötigten minimalen Probenmenge und entsprach gleichzeitig der Wasserbelastung der Anlage A. Sie wurde ebenfalls für alle Betriebsphasen gewählt, in denen die Variation der Beregnungsmenge nicht Gegenstand der Untersuchung war. Die weiteren untersuchten Versickerungsmengen betrugen 1, 6 und 10 m/a. Infolge starker Schwankungen der Messparameter von 7 bis 15 %, in Extremfällen durch Betriebsstörungen bedingt bis zu 20 %, mussten derart hohe Versickerungsvolumina gewählt werden, um Reaktionen des Systems sicher erkennen und statistisch absichern zu können.

Die Art der Beschickung: Ungesättigt bzw. mit kurzzeitigem Einstau

Die Art der Beschickung erfolgte überwiegend wie in Kap. 4.2.2 beschrieben. Diese Art der Beschickung gewährleistet einen ungesättigten Betrieb der Säulen und würde im Feld einer Beregnung durch Verrieselungsanlagen entsprechen. Die frühere Beschickung der Rieselfelder erfolgte jedoch mit kurzzeitigem Einstau der Böden und einer dadurch bedingten vollständigen Verdrängung der Bodenluft. Die Folge war ein kurzzeitiges starkes Absinken des Redoxpotentials (Blume, 1995). Bei einer erneuten Beschickung mit z.B. Klarwasser auf noch intakten Rieselflächen wäre aus Kostengründen die traditionelle Art der Wasseraufbringung zu erwägen. Mit der sogenannten "stoßweisen Beschickung" sollte geprüft werden,

inwieweit ein kurzfristiger Einstau zu redoxbedingten Beeinflussungen führt. Vermutet

Pumpe 1

Speicherbehälter

2-Wege-Hahn

Boden

Abb. 9: Aufbau für die Beschickung mit kurzzeitigem Einstau ("stoßweise Beschickung")

wurden erhöhte Nährstofffreisetzungen (Stickstoff und Phosphor).

Die Beschickung mit kurzzeitigem Einstau erfolgte einmal wöchentlich mit dem gesamten Wochenvolumen an Beregnungswasser. Hierfür wurde zwischen die Förderpumpe und die Säule ein Speicherbehälter geschaltet, in dem das Zulaufwasser einer Woche gespeichert wurde und innerhalb kurzer Zeit (etwa 0,5 h) auf die Säule fließen konnte. Der übrige Aufbau (Abb. 9) wurde beibehalten. Die stoßweise Beschickung erfolgte immer dienstags mit 1800 mL (Beschickungsmenge 6 m/a). Das

entspricht etwa dem doppelten Porenvolumen des Bodens einer Säule. Die ersten 900 mL flossen durch den Boden und wurden sofort nach der Beschickung aufgefangen. Dieses Perkolat ist durch zuvor gut durchlüfteten und ungesättigten Boden geflossen und wird im Folgenden als "aerobe" Probe bezeichnet. Die übrigen etwa 900 mL verblieben zwei Tage in der Säule und bewirkten einen vollständigen Einstau des Bodens. Am Donnerstag wurde das Einstauwasser abgesaugt und der Boden erneut gut belüftet. Die Donnerstagsprobe wird im Folgenden als "Einstau"- Probe bezeichnet. Die nächste Beschickung erfolgte wieder am Dienstag. Die Bodenbelüftung wurde zwischen Donnerstag und Dienstag entsprechend Tab. 4 fortgesetzt.

Bodenfeuchte

Der Boden wurde in den meisten Betriebszuständen in dauerfeuchtem Zustand gehalten. Hierbei wurden konstante Mineralisationsraten abhängig von der versickerten Wassermenge und der Wasserqualität erwartet.

Darüber hinaus wurde in wechselfeuchten Säulen der Einfluss des Austrocknens und Wiedervernässens auf die Mineralisation und die Schadstofffreisetzung geprüft. Während des Austrocknens wurde ein allmählicher Rückgang der Respiration in Folge der schlechteren Substratdiffusion und des teilweisen Absterbens der Mikroflora in Folge Wassermangels erwartet. Bei der Wiederbefeuchtung wurde mit einem erneuten Anstieg der Atmung gerechnet. Von Interesse war sowohl die Geschwindigkeit der ablaufenden Anpassung an die sich ändernden Feuchtigkeitsverhältnisse als auch der quantitative Unterschied der Atmung im Vergleich zur dauerfeuchten Variante. Abb. 10 zeigt die Abwandlung des Anlagenaufbaus für die auszutrocknenden Säulen. Zum Austrocknen wurden die Säulen permanent mit trockenem und CO₂-freiem Gas (synthetische Luft) gespült (~0,4 bar,

~0,6 L/min), um die CO₂-Messungen fortführen zu können. Die synthetische Luft wurde über einen Generator aus der hauseigenen Druckluft erzeugt. Der Volumenstrom musste gegenüber der Unterdruckgasabsaugung stark erhöht werden, da nur so ein Austrocknen des Bodens in vertretbaren Zeiträumen (etwa 3 Monate) erreicht wurde. Der höhere Gasfluss hatte zur Folge, dass eine weitere Kalilauge-Flasche zur CO₂-Absorption aus der

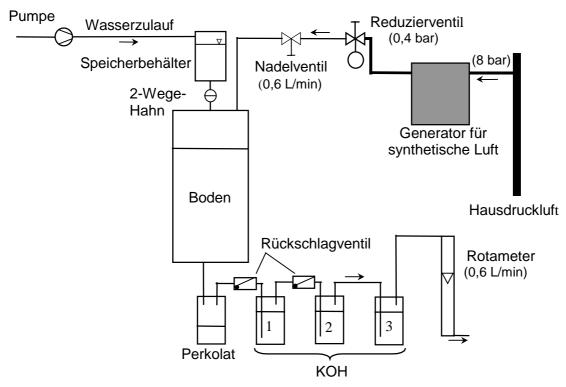


Abb. 10: Aufbau für die Austrocknung der Säulen

Säulenabluft installiert werden musste (verschlechterter Gasübergang auf Grund des hohen Gasvolumenstroms). Die erneute Beschickung der ausgetrockneten Säulen erfolgte zunächst stoßweise mit kurzzeitigem Einstau, um eine vollständige Wiederbefeuchtung des Bodenmaterials zu ermöglichen. Später wurde auf kontinuierliche Beschickung, wie in Kap. 4.2.2 dargestellt, umgestellt.

Temperatur

Die Anlage befand sich in einer isolierten und klimatisierten Box. Alle Versuche konnten somit bei einer mittleren Temperatur von 23 °C (± 1 °C) durchgeführt werden.

Darüber hinaus wurde ein Säulenpaar (Gatow/Buch) bei deutlich niedrigeren Temperaturen (10 °C bzw. Wechsel zwischen –7 und 10 °C) betrieben. Zum einen wurde so geprüft, ob die gefundenen Effekte temperaturunabhängig sind oder ob jahreszeitlich bedingt unterschiedliche Bewirtschaftungsformen zu empfehlen sind. Zum anderen konnte die Mineralisation durch Variation der Temperatur besonders effektiv beeinflusst werden. Ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Abbau von SOM und der Freisetzung von Schadstoffen sollte hier erkannt werden.

Da Desorptionsvorgänge stark temperaturabhängig sind, wurde versucht die reine Desorption nach Sterilisation eines Gatow/Buch-Säulenpaares zu ermitteln (vgl. Kap. 4.4.3).

Zeitliche Abfolge der einzelnen Betriebsvarianten

Die Kombination der dargestellten Betriebsparameter führte zu verschiedenen Betriebsvarianten. Deren zeitliche Abfolge zeigt Tab. 28 (Kap. 10.1). Bei der Änderung einer Betriebsvariante wurde darauf geachtet, dass lediglich ein Betriebsparameter variiert wurde, um eine geänderte Reaktion des Systems auch eindeutig einem Betriebszustand zuordnen zu können.

4.2.3 Die Berechnung der mikrobiellen Respiration

Zur Berechnung der mikrobiellen Respiration (CO_2 -C) wurde der DIC (dissolved inorganic carbon) im Zulaufwasser (CO_2 -C (Zulauf) und im Perkolat (CO_2 -C (Perkolat) sowie der TIC (total inorganic carbon) in den Kalilaugeflaschen der Abluft (CO_2 -C(Cole Flasche 1) und CO_2 -C(Cole Flasche 2) bestimmt. Die entsprechenden Proben wurden vor der Aufbereitung gewogen. Die Probenmasse wurde mit der Analytenkonzentration zu der absoluten Menge in mg C pro Woche verrechnet. Die mikrobielle Kohlendioxidproduktion (CO_2 -C) berechnet sich dann zu:

(8)
$$CO_2$$
-C = CO_2 -C (Bodenluft) + CO_2 -C (Perkolat) - CO_2 -C (Zulauf)

(9)
$$CO_2$$
- $C_{(Bodenluft)} = CO_2$ - $C_{(KOH Flasche 1)} + CO_2$ - $C_{(KOH Flasche 2)}$

Des Weiteren wurde im Perkolat und im Zulaufwasser der DOC (dissolved organic carbon) bestimmt. Als Maß für die Mineralisierbarkeit wurde in dieser Arbeit der Quotient CO₂-C/DOC_(Perkolat) eingeführt. Je höher der Quotient, desto größer ist der Anteil des aus dem SOM freigesetzten organischen Kohlenstoffs, der vollständig zu CO₂ veratmet wird.

Eine saubere Bilanzierung der mikrobiellen Humusumsetzungen (ΔSOM, Gl. 10) gelingt aus folgenden Gründen nicht:

- 1. Der Anteil des über reine Desorptionsprozesse aus dem Boden freigesetzten DOC (DOC_{desorb}) ist nicht zu ermitteln. Dieser müsste als für die Bilanzgröße nicht relevantes Wandlungsglied abgezogen werden. Diesbezügliche Versuche mit sterilem Bodenmaterial waren nicht erfolgreich (vgl. Kap. 4.4.3 und 6.9). Weiterhin ist der Anteil des desorbierten und vollständig zu CO₂ veratmeten DOC-Anteils (CO₂-C_{desorb}) nicht bekannt.
- Der Anteil des Zulauf-DOC, der am Boden sorbiert (DOC_{Zu sorb}) bzw. mineralisiert (CO₂-C_{DOC-Zu}) wird, ist nicht zu ermitteln. Es ist also nicht bekannt, welcher Anteil am Perkolat-DOC noch original Zulauf-DOC (DOC_{Zulauf}) entspricht und von der Bilanzgröße als Transportglied abgezogen werden muss.

D.h. in der Gl. 10 sind die Parameter DOC_{SOM} (Anteil des Perkolat-DOC, der aus der mikrobiellen SOM-Umsetzung stammt) und CO₂-C_{SOM} (Anteil an CO₂-C, der aus der mikrobiellen Mineralisation des SOM stammt) nicht genau bestimmbar.

- (10) Δ SOM = DOC_{SOM} + CO₂-C_{SOM}
- (11) $DOC_{SOM} = DOC_{(Perkolat)} DOC_{(Zulauf)} + DOC_{Zu sorb} + CO_2 C_{DOC-Zu} DOC_{desorb}$
- (12) CO_2 - $C_{SOM} = CO_2$ - $C CO_2$ - $C_{(Zulauf)} CO_2$ - $C_{DOC-Zu} CO_2$ - C_{desorb}

4.2.4 Die aufgenommenen Messparameter

In der **Anlage B** wurden neben den Parametern DOC und DIC im Perkolat der SAK_{254} (spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm oder UV-Absorption) und der SAK_{436} (spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm oder Färbung) aufgenommen. Sie dienen der näheren Charakterisierung des DOC und geben vor allem Aufschluss über dessen Huminstoffanteil (Abbt-Braun, 1993).

Für den Bereich der organischen Schadstoffe mussten biologisch schwer abbaubare und möglichst hydrophile Substanzen gefunden werden, um sicher zu stellen, dass einmal in der Säule freigesetzte Komponenten auch im Säulenablauf detektiert werden können. Hierfür wurde der Summenparameter AOX (adsorbierbare organische Halogenverbindungen) gewählt. Es handelt sich um einen anthropogenen Schadstoffindikator im Wasserbereich. Er ist daher gut untersucht und hat sich im aeroben Milieu als nur bedingt abbaubar erwiesen. Für das Rieselfeld Gatow belegen Untersuchungen eine sorptive Sättigung des Bodens und eine vernachlässigbare Retardierung der mit dem AOX erfassten Substanzen (Berliner Wasserbetriebe, 1990 und 1988). Mit dem Summenparameter wird ein breites Substanzspektrum erfasst. Er kann also als integrale Größe angesehen werden und diente in den Untersuchungen als stellvertretender Parameter für die Freisetzung organischer Schadstoffe aus den eingesetzten Böden.

Für den Bereich der anorganischen Schadstoffe wurde die Freisetzung von Schwermetallen untersucht. Exemplarisch wurden hier Zink und Nickel als geeignete Parameter ausgewählt. In verschiedenen Untersuchungen haben sie sich zum einen als verhältnismäßig mobil im Vergleich zu anderen Schwermetallen gezeigt. Zum anderen wurde kein bedeutender Einfluss des DOC auf deren Transport im Wasser-Boden-System beobachtet (Renger et al., 1995 b; Hoffmann und Renger, 1996).

Weiterhin sind die Nährstoffe NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, PO₄³-P wichtige Parameter, die bei der Einschätzung der Grundwasserbelastung von Bedeutung sind. Ammonium wird im Zuge der Mineralisation des organischen Materials abhängig von dessen C/N-Verhältnis, aber auch über Ionenaustauschprozesse aus dem Boden freigesetzt und unter aeroben Bedingungen zu Nitrat nitrifiziert. Die verschiedenen Stickstoffverbindungen können daher auch zur qualitativen Charakterisierung des Redoxpotentials herangezogen werden. Zur Charakterisierung des Redoxpotentials wurden des Weiteren die Parameter Sulfat, Eisen und Mangan bestimmt. Es stellte sich jedoch heraus, dass sie den gleichen Abhängigkeiten von den untersuchten Einflussgrößen unterliegen wie die übrigen Größen. Fe und Mn sind daher in den vorliegenden Untersuchungen als Redoxindikatoren ungeeignet. Auf deren Verhalten wird aus diesem Grund nur in Kap. 6.6 (Beschickung mit kurzzeitigem Einstau) eingegangen. Trotz der in Kap. 3.4 (Einfluss des Redoxpotentials) geschilderten Unzulänglichkeiten hätte

die Messung von Redoxpotentialen in den Säulen wahrscheinlich mehr Erkenntnisse erbracht.

In den Perkolaten der **Anlage A** wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die organischen Parameter DOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆ sowie der AOX bestimmt. Anorganische Parameter sind von Projektpartnern bestimmt worden, deren Ergebnisse in Renger et al. (1997) dargestellt sind.

4.2.5 Die Bodencharakterisierung

Das Bodenmaterial wurde vor Einbau in die Säulen und nach Beendigung des Säulenbetriebes auf die im Folgenden beschriebenen Parameter hin untersucht:

Boden-pH

Die Boden-pH-Werte wurden nach DIN 19 684 Teil 1 bestimmt. 10 g luftgetrockneter Boden wurde in 25 mL 0,01M CaCl₂-Lösung suspendiert. Nach einer Stunde wurde im Überstand der pH-Wert gemessen.

Bodengehalte an Kohlenstoff und Stickstoff

C- und N-Gesamtgehalte (C_t und N_t) wurden mit dem Nitrogen Analyzer NA 1500 (Fa. Carlo Erba Instruments) bestimmt. Die getrocknete (105 °C) und gemahlene Probe wurde in Zinnhülsen verbrannt. Die Verbrennungsgase wurden im Sauerstoffstrom und mit Chromdioxid als Katalysator oxidiert. In einem zweiten Schritt wurden Stickoxide (N_xO_x) im Heliumstrom über Kupfer katalytisch zu N_2 reduziert. CO_2 und N_2 wurden gaschromatographisch getrennt und über Wärmeleitfähigkeitsdetektion erfasst. Als Referenzsubstanz diente Atropin. Die C_{org} -Bestimmung erfolgt nach der Differenzmethode. In den hier vorliegenden nahezu carbonatfreien Böden (pH-Werte < 6,4) entsprechen sich C_t und C_{org} . Der Gehalt an organischer Bodensubstanz (OBS) ergibt sich aus der Multiplikation des C_{org} mit dem Faktor 1,724 (Schlichting, 1995).

Schwermetalle: Zink, Nickel, Eisen, Mangan

Die Messung der Schwermetalle erfolgte nach Aufschluss des Bodens mit Hilfe der AAS (vgl. Kap. 4.3: Schwermetalle, Alkalien, Erdalkalien).

Für den Aufschluss wurden 100 - 200 mg Boden in Duranglasflaschen (100 mL, Fa. Schott) mit 5 mL HNO $_3$ (65 %, p.a., Fa. Merck) und anschließend mit 2 mL H $_2$ O $_2$ (30 %, p.a., Fa. Merck) versetzt. Als Blindwerte wurden Flaschen mit HNO $_3$ und H $_2$ O $_2$, aber ohne Bodeneinwaage mitgeführt. Die Ansätze wurden für einige Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Danach wurden sie für 2 Stunden im Autoklaven bei einer Temperatur von 130 bis 140 °C unter Druck aufgeschlossen. Nach Abkühlung wurde nach Zugabe von 30 mL destilliertem Wasser über Papierfilter filtriert. Das Filtrat wurde auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und in säuregespülte Polyethylenflaschen überführt, in denen die Proben bis zur Messung aufbewahrt wurden.

In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass der Aufschluss im Autoklaven ebenso vollständig erfolgt wie in den üblicherweise eingesetzten Teflondruckbomben (Podey, 2000). Wegen der einfacheren Handhabung wurde dem Autoklaven der Vorzug gegeben.

EOX

Der EOX-Gehalt der Bodenproben wurde nach der von Reemtsma & Jekel (1996) in Anlehnung an die DIN 38414 T17 entwickelten Methode bestimmt. Die wesentliche Änderung im Vergleich zum DIN-Verfahren besteht in der Wahl des Extraktionsmittels. Während nach DIN 38414 T17 Hexan verwendet wird, setzen die Autoren das wesentlich polarere Lösungsmittel Ethylacetat ein. Sie erhalten so 2- bis 5-fach höhere EOX-Ausbeuten, erreichen also eine vollständigere Extraktion.

Die EOX-Analytik wurde nach folgenden Arbeitsschritten ausgeführt:

- 1. Trocknen der Probe bei 45 °C für 3 Tage.
- 2. Anfangs Homogenisierung der Probe im Mörser (Keramik), später Mahlen in einer Scheibenschwingmühle (Edelstahl).
- 3. Extraktion von 5 bis 20 g Boden im Soxhlet-Extraktor (30 mL) mit 70 mL Ethylacetat über Nacht.
- 4. Einengen des Extraktes am Rotationsverdampfer und auffüllen auf ein definiertes Volumen (4 bzw. 10 mL).
- 5. Filtration über Teflonfilter und Überführen in Messvials.

Die Bestimmung der EOX-Gehalte erfolgte mit dem Coulomat 7020 CL (Fa. Ströhlein) aus 200 μ L Extrakt in drei Parallelen. Die Probe wurde über den Autosampler (Fa. CTC) in Argonschutzatmosphäre bei 700 °C eingespritzt und anschließend bei 1000 °C und Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Die dabei gebildeten Halogenide wurden coulometrisch mit Silber titriert. Die Ergebnisse werden als μ g/g (EOX/Boden) bezogen auf die Molmasse von Chlor angegeben.

Diskrepanzen bei den ersten Analysen ließen vermuten, dass eine Homogenisierung der Proben im Mörser nicht ausreichend ist. Das gesamte Messverfahren wurde daher überprüft. Dabei sollte die Streubreite der Methode ermittelt werden. Dafür wurden folgende Versuche durchgeführt:

- a. Aufarbeiten und Vermessen der Probe in 6 Parallelen, der Boden wurde nicht im Mörser homogenisiert, sondern mit einem Löffel intensiv gemischt.
- b. Versuch a. wurde wiederholt, der Boden wurde jedoch im Mörser homogenisiert.
- c. Um die Streubreite der Methode unabhängig von der Probenhomogenisierung zu ermitteln, wurden vier Extrakte zu einem homogenen Extrakt vereinigt, anschließend in vier gleiche Teile geteilt und einzeln aufgearbeitet, beginnend mit der Einengung am Rotationsverdampfer.
- d. Getrocknetes Bodenmaterial wurde in einer Achatmühle 15 Minuten gemahlen, um eine vollständige Probenhomogenisierung zu erreichen und anschließend extrahiert, aufgearbeitet und analysiert.

Die folgende Tabelle (Tab. 5) zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Die einzelnen Versuche wurden aus verschiedenen Bodenproben durchgeführt, da ansonsten nicht genügend Material

zur Verfügung gestanden hätte. Die Mittelwerte der vier Versuche weichen dadurch deutlich voneinander ab. Wichtig für die Interpretation sind lediglich die Variationskoeffizienten.

Tab. 5: Ergebnisse der EOX-Methoden-Überprüfung

| | EOX | Mittelwert | Standard- | Variations- |
|---------|-----------|------------|--------------|-------------|
| Versuch | in μg/g | in μg/g | abweichung | koeffizient |
| а | 7,5 - 9,9 | 8,5 | 0,45 (n = 6) | 12 % |
| b | 5,0 - 6,3 | 5,7 | 0,45 (n = 6) | 7,8 % |
| С | 6,8 - 6,4 | 6,5 | 0,20 (n = 4) | 3,0 % |
| d | 5,4 - 5,9 | 5,6 | 0,21 (n = 6) | 3,7 % |

Die Versuche haben gezeigt, dass das gesamte Messverfahren eine Variationsbreite von lediglich 3 bis 4 % aufweist, wenn sichergestellt ist, dass das Probenmaterial durch Mahlen optimal homogenisiert ist. Bei unzureichend

homogenisiertem Boden kann die Variationsbreite von Parallelmessungen bis zu 12 % betragen.

Die Bodenproben der Säulenanlage A wurden erst gegen Ende der Projektzeit gemahlen. Die Proben der Anlage B wurden ausschließlich durch Mahlen in einer Scheibenschwingmühle homogenisiert.

Trotzdem waren die Messungen der Böden von den nacheinander ausser Betrieb genommenen Säulen der Anlage A nicht pausibel. Hier stellt sich die Frage nach der genauigkeit der EOX-Bestimmung. Die Erfassung der Halogenorganika erfolgt über eine absolute Messmethode, d.h. gerätebedingte Schwankungen werden nicht über eine Standardkalibrierreihe ausgeglichen. Regelmäßig gemessene Standards von 0,9 µg Cl zeigen eine Messbreite von 0,71 bis 1,294 µg bei einem Blindwert von etwa 0,06 µg. Eine Kalibrierung ist wenig sinnvoll, da die Messung einer Kalibrierreihe einen vollen Messtag füllen würde. Ebenso ist die Ermittlung eines Tagesfaktors nicht sinnvoll, da bereits die Tagesdrift des Gerätes (morgens werden höhere Werte gemessen als abends) die geschilderte Variation für die Standardmessung aufweisen kann. Es erscheint daher fraglich, ob EOX-Unterschiede von kleiner 3 mg/kg Cl erkannt werden können. Bei derANlage A konnte darüberhinaus bei der Säulenbeprobung keine ausreichende Homogenisierung des Bodenmaterials sicher gestellt werden, da Probenbestandteile in feuchtem Zustand für mikrobiologische Untersuchungen entnommen werden mussten.

4.3 Die analytischen Bestimmungsmethoden

DOC und TIC

Die DOC-Messung erfolgte aus membranfiltrierten (0,45 μm) Proben über Infrarot-Detektion nach Oxidation der organischen Verbindungen zu Kohlendioxid. Die Perkolate der Anlage A wurden nasschemisch oxidiert (mit UV-Bestrahlung und Natriumperoxodisulfat) mit einem ASTRO liqui-TOC 2100MB (Fa. Foss-Heraeus) nach der Direktmethode, die Perkolate der Anlage B wurden über Hochtemperaturoxidation (1.000 °C) mit dem highTOC-Analyzer (Fa. Elementar) nach der Differenzmethode in 3 Parallelen analysiert. DOC und CO₂ bzw. CO₂-C werden in mg/L C angegeben.

Spektrale Absorptionskoeffizienten

Die spektralen Absorptionskoeffizienten wurden in den membranfiltrierten Proben (0,45 μm) mit dem Lambda-2 UV/VIS Spektrophotometer (Fa. Perkin-Elmer) bei den Wellenlängen 254 nm (SAK₂₅₄ bzw. UV-Absorption) und 436 nm (SAK₄₃₆ bzw. Färbung) in 1 cm Quarzglasküvetten in 2 Parallelen bestimmt. Die Ergebnisse werden bezogen auf 1 m durchstrahlte Weglänge angegeben. Der Quotient aus SAK₂₅₄ zu DOC (spezifischer Absorptionskoeffizient) wird allgemein zur Charakterisierung des DOC herangezogen, der für Huminstoffe bei etwa 4 L/(m·mg) liegt (Abbt-Braun, 1993). Die möglichen Einheiten (m²/g, L/(m·mg), L²/3/10-²g) für den spezifischen Absorptionskoeffizienten sind physikalisch nicht mehr anschaulich. Der mathematisch ungekürzten Einheit L/(m·mg) wird in der vorliegenden Arbeit der Vorzug gegeben, da hier noch am ehesten der Rückschluss auf die einfließenden Größen und deren Einheiten möglich ist.

AOX

Die Proben für die AOX-Analytik wurden membranfiltriert (0,45 µm, Cellulose-Acetat oder – Nitrat, Sartorius), auf einen pH-Wert von < 2 mit konzentrierter Salpetersäure (65 %, Merck p.a.) angesäuert und bis zur Analyse für maximal 2 Wochen kühl gelagert. Die Bestimmung des AOX wurde nach der Säulenmethode (DIN 1485, 1996) mit dem Adsorption Module AD 2000 (Fa. Rosemount Dohrman) und dem Coulomaten 7020 CL (Fa. Ströhlein) über mikrocoulometrische Detektion der nach Hochtemperaturverbrennung (1.000 °C) gebildeten Halogenide durchgeführt.

Schwermetalle, Alkalien und Erdalkalien

Die Analytik der Schwermetalle, Alkalien und Erdalkalien erfolgte mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS, SpactraAA 400, Fa. Varian) nach Standardvorschriften. Je nach Konzentration wurde die Flammen- oder Graphitrohratomisierung gewählt. Die Perkolatproben wurden vor der Analyse membranfiltriert (0,45 μ m), auf einen pH-Wert von < 2 mit konzentrierter Salpetersäure (65 %, Merck p.a.) angesäuert und bis zur Analyse für maximal 4 Wochen kühl gelagert.

Nährstoffe: Ammonium, Nitrat, Nitrit, ortho-Phosphat

Die Proben für die Nährstoffanalytik wurden unmittelbar nach der Probenahme tiefgekühlt und vor der Analyse membranfiltriert (0,45 µm). Die Bestimmung wurde zunächst mit der Fließinjektionsanalyse (FlAstar 5012 Analyzer, Fa. Tecator) durchgeführt. Phosphat wurde als Phosphatmolybdänblau-Komplex bei einer Wellenlänge von 720 nm gemessen. Für die Ammoniumbestimmung wurde die Probenlösung mit 0,05 M Natronlauge auf einen alkalischen pH-Wert gebracht, um Ammonium in Ammoniak zu überführen. Ammoniak konnte durch gasdurchlässige Membran diffundieren und dort einen eine konzentrationsabhängigen Farbumschlag in dem im Gegenstrom fließenden Iod-Indikator (Ammonium-Indikator, Fa. Tecator) herbeiführen. Die Farbintensität des Indikators wurde bei

590 nm gemessen. Nitrat wurde zunächst über einen Cadmiumreduktor zu Nitrit reduziert, das anschließend mit Sulfanilsäure und N-1-(Naphthyl)-ethylendiamin Dihydrochlorid zu einem rot violetten Azofarbstoff umgesetzt und bei 540 nm detektiert wurde. In einem weiteren Probenteil wurde der alleinige Nitritgehalt ohne vorherige Nitratreduktion bestimmt. Die Nitratkonzentration ergab sich dann als Differenz der Messung mit und ohne Reduktionsschritt.

Später wurde Nitrat und zeitweilig auch Phosphat mittels Ionenchromatographie (Dx 120, Fa. Dionex, Leitfähigkeitsdetektion nach Suppression) bestimmt.

Sulfat

Die Sulfatbestimmung erfolgte zunächst titrimetrisch nach Hütter (1988). Die Probe wurde über den stark sauren Kationentauscher Lewatit S 100 LF (Fa. Bayer) von Kationen befreit. Anschließend wurde Sulfat mit Bariumperchlorat bis zum Umschlagpunkt des für zweiwertige Kationen sensitiven Indikators Torin, der hier ein Vorhandensein von Bariumkationen in der Lösung in Folge vollständiger Ausfällung des Sulfates anzeigt, titriert. Die Methode ist für Konzentrationen von 5 bis 500 mg/L geeignet.

Später erfolgte die Sulfatanalyse zusammen mit den Nährstoffen mit Hilfe des Ionenchromatographen DX 120 (Fa. Dionex).

4.4 Ergänzende Untersuchungen

4.4.1 AOX- und EOX-Differenzierung (Methodenentwicklung)

Die Parameter AOX und EOX erfassen lediglich die Summe der Halogenorganika AOCI, AOBr und AOI. Deren anteilige Verteilung bleibt jedoch unbekannt. Eine Differenzierung in die einzelnen Halogenfraktionen dient daher einer weiteren Charakterisierung der Summenparameter AOX und EOX. Darüber hinaus werden bei den Summenparametern die Bromund lodorganik auf die Molmasse von Chlor bezogen. Bei hohen Gehalten an AOBr und AOI kommt es so zu einer Unterschätzung der Gesamtbelastung an Organohalogenen.

In den Perkolaten und an dem Bodenmaterial der Säulenanlage A wurde daher ergänzend eine Differenzierung des AOX und EOX in die Halogenfraktionen AOCI, AOBr und AOI vorgenommen.

AOX-Differenzierung

Die AOX-Differenzierung wurde nach der Methode von Oleksy-Frenzel et al. (2000) vorgenommen, die eine Weiterentwicklung der Säulenmethode zur AOX-Bestimmung (DIN 38409 T14) darstellt. Nach der Verbrennung der Kohle erfolgt keine coulometrische Analyse, sondern eine Absorption der Verbrennungsgase in einer Absorberlösung, aus der anschließend die Halogenide ionenchromatographisch (Ionenchromatograph DX 100, Fa. Dionex) analysiert werden. Als Absorberlösung (5 mL) wurde der Eluent der Ionenchromatographie eingesetzt. Die Konzentration an Chlorid wird über Leitfähigkeitsdetektion, die von Bromid und Iodid über UV-Detektion bei 210 bzw. 226 nm ermittelt (Trennsäule: Ionpac AS9-SC, Fa.

Dionex; Vorsäule: Ionpac AG-SC, Fa. Dionex; Injektionsvolumen: 10 μ L; Eluent: 2,23 mmol/L Na₂CO₃ und 1,7 mmol/L NaHCO₃; Flussrate: 2 mL/min). Die Verbrennung erfolgte am AOX-Analysator ECS 100 der Fa. LHG, da an diesem Gerät die technischen Voraussetzungen für eine Absorption der Verbrennungsgase bestehen. Detaillierte Angaben zur Methodenentwicklung sind den Arbeiten von Oleksy-Frenzel et al. (2000), Oleksy-Frenzel et al. (1995) und Wischnack (1994) zu entnehmen.

EOX-Differenzierung (Methodenentwicklung)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Anlehnung an die AOX-Differenzierung nach Oleksy-Frenzel et al. (2000) eine Methode zur Differenzierung des EOX entwickelt. Die Methodenentwicklung erfolgte in den folgenden drei Teilschritten:

Zunächst wurde geprüft, ob mit der bestehenden EOX-Bestimmungsmethode (vgl. Kap. 4.2.5 EOX) auch Brom- und Iodorganik quantitativ erfasst werden. Hierfür wurden Chlorphenol, Bromphenol und Iodacetamid als Einzelsubstanzen (0,844 μg/L; 0,8279 μg/L bzw. 0,619 μg/L des jeweiligen Halogens bezogen auf die Molmasse von Chlor) in Ethylacetat bzw. Hexan und als EOX-Probe (Coulomat 7020CL, Ströhlein) gemessen. Für

Tab. 6: Wiederfindungen für Organohalogenstandards gemessen als EOX (n = 3)

| | ohne | mit | |
|------|------------|------------|--|
| | Hydrazin | Hydrazin | |
| AOCI | 92 - 125 % | 90 - 106 % | |
| AOBr | 54 - 90 % | 88 - 118 % | |
| AOI | < 40 % | 90 % | |

Brom und lod wurden schlechte und unreproduzierbare Wiederfindungen ermittelt (Tab. 6). Organobrom- und Organoiodverbindungen werden bei der Verbrennung nicht vollständig in die Halogenide überführt, sondern liegen z.T. in elementarer Form vor und werden dann coulometrisch nicht erfasst. Durch Zugabe eines Reduktionsmittels, z.B. Hydrazin, zum Elektrolyten erfolgt die Überführung in die Halogenide vollständig (Merz & Panzel, 1984). 50 µL 25 %ige Hydrazinlösung auf 30 mL Elektrolytlösung führte zu zufriedenstellenden

Wiederfindungen (Tab. 6). Die Coulometrie wird durch das Hydrazin nicht gestört. Die Blindwerte betragen für beide Lösungsmittel etwa 0,06 µg. Die Wiederfindungen sind für beide Lösungsmittel vergleichbar.

Im zweiten Schritt wurden die Standards am Coulomaten 7020 CL (Ströhlein) verbrannt und nach Absorption der Verbrennungsgase ionenchromatographisch (DX 100, Dionex, Methode wie AOX-Differenzierung, Kap. 4.4.1) gemessen. Hierfür mussten gerätetechnische Anpassungen an dem Coulomaten vorgenommen werden, die vor allem in der geeigneten Dimensionierung des Absorptionsgefäßes bestanden. Als zweckmäßig erwies sich eine 30 cm lange Glassäule (Innendurchmesser: 1 cm) mit Auslaufhahn. Die Einleitung der Verbrennungsgase erfolgt über eine Glaskapillare, die über einen Kugelschliff direkt an das Verbrennungsrohr angeschlossen wird. Glaskapillare und Glasrohr werden über eine Lochkappenverschraubung miteinander verbunden. Als Reduktionsmittel wurde dem Absorber Sulfid zugegeben, da Hydrazin die Trennsäule der Ionenchromatographie schädigen würde. Sulfid ist dagegen für die Coulometrie nicht geeignet, da es mit Silberionen ausfällt und so die Messergebnisse verfälschen würde. Die ermittelten Wiederfindungen

betragen für AOCI 120-140 %, für AOBr 84-108 % und für AOI 80-98 %. Die Überbefunde für Chlorid sind auf altersbedingte schlechte Trenneigenschaften der Säule im Bereich von Chlorid zurückzuführen. Die Lösungsmittelblindwerte liegen mit 0,1-0,07 mg/L CI in der gleichen Größenordnung wie bei der coulometrischen Bestimmung. Brom- und Iodblindwerte waren nicht nachweisbar.

In der nächsten Stufe sollte überprüft werden, ob Störeinflüsse durch Matrixeffekte auftreten. Hierfür wurden Bodenextrakte (organischer Oberboden der Rieselfelder Gatow und Buch, Extraktion und Aufarbeitung vgl. Kap. 4.2.5 EOX) hergestellt und sowohl coulometrisch als auch ionenchromatographisch analysiert. Als Lösungsmittel wurden Hexan und Ethylacetat verwendet. Dadurch werden aus den gleichen Bodenproben zwei unterschiedliche Matrixsysteme erzeugt, die sich sowohl in der Menge als auch in der Art der extrahierten Substanzen unterscheiden. Ethylacetat sollte im Vergleich zum Hexan auch stärker polare Substanzen extrahieren können. Es liefert sehr dunkel gefärbte Extrakte, die nach dem Einengen filtriert werden müssen. Hexan liefert hellgelbe, relativ saubere Extrakte. Eine Filtration ist nicht notwendig.

Tab. 7: Coulometrische (CL) und ionenchromatographische (IC) Wiederfindungen dotierter Bodenextrakte (n = 3)

| | AOCI | AOBr | AOI | |
|----|-------------|-------------|-----------|--|
| CL | 115 - 122 % | 106 - 117 % | 76 - 95 % | |
| IC | 88 - 118 % | 102 - 110 % | 80 - 83 % | |

Die Extrakte wurden in den o.g. Konzentrationen dotiert und sowohl coulometrisch als auch ionenchromatographisch analysiert. Als Blindwerte dienten Extrakte, die mit der jeweiligen Menge Lösungsmittel ohne Standardsubstanz dotiert wurden. Folgende Wiederfindungen wurden ermittelt (Tab. 7).

Die Wiederfindungen sind für beide Lösungsmittel vergleichbar. Störeinflüsse durch die Matrix konnten nicht festgestellt werden. Die Methodenentwicklung wurde an dieser Stelle zunächst abgebrochen und auf Bodenproben außer Betrieb genommener Säulen der Anlage A angewendet. Bei positiven Befunden an Brom- oder lodorganik im Boden wäre die Methodenentwicklung weiter geführt worden.

4.4.2 Wassergehaltsmessung mit TDR (Time Domain Reflectometry)

Mit Hilfe der Time Domain Reflectometry (TDR) werden über entsprechende Messsonden Bodenwassergehalte in situ gemessen. Das Messprinzip nutzt die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten (ϵ) von Wasser ($\epsilon \approx 80$), Boden ($\epsilon \approx 1-3$) und Luft ($\epsilon \approx 1$) aus. Ein elektromagnetischer Impuls bewegt sich durch eine Medium mit hohem ϵ langsamer als durch eines mit geringem. Je höher der Wassergehalt eines Bodens, desto höher ist seine Dielektrizitätskonstante. Das heißt, die Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen ist in feuchten Böden geringer als in trockenen. Dabei gilt folgende Gesetzmäßigkeit:

(13)
$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \cdot \mu}}$$

v = Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen

c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

 ε = relative Dielektrizitätskonstante

μ = magnetische Permeabilität

Über Edelstahlsonden wird eine elektrischer Impuls in den Boden gesandt und dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit gemessen. Über entsprechende Eichfunktionen wird aus den Messwerten der Wassergehalt im Boden errechnet. Für mineralische und organische Böden gelten dabei andere Eichbeziehungen.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden TDR-Feldsonden eingesetzt mit zwei aus Edelstahl bestehenden Sondenstäben (Länge: 10 cm, Durchmesser: 0,2 cm, Abstand der Stäbe: 1,6 cm). Die Messwerterfassung erfolgte mit dem Feldgerät FOM/m (Fa. Easy Test). Das Gerät verfügt über zwei interne Kalibrierkurven, eine für organische und eine für mineralische Böden. Eine Kalibrierung mit den Rieselfeldböden wurde nicht vorgenommen. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in Vol. % H₂O.

TDR-Sonden wurden gegen Ende der Versuchszeit in die Säulen 1 bis 8 gasdicht eingebaut. Die verschiedenen Betriebsbedingungen wurden nachgestellt und die entsprechenden Wassergehalte sowohl nach Wasserbeschickung als auch Luftabsaugung gemessen. Eine Betriebsphase wurde dabei über etwa 3 Wochen beibehalten, um betriebsbedingte Wassergehaltsschwankungen zu erkennen. In den Säulen 2, 3, 6 und 7 wurde darüber hinaus die Endphase der Bodentrocknung verfolgt.

Pro Säule wurden drei TDR-Sonden in 10 cm Abstand übereinander eingebaut. Die unterste Sonde war 10 cm vom Säulenboden entfernt, die mittlere 20 cm und die oberste 30 cm.

Detaillierte Ausführungen zum Messprinzip und zur Durchführung der Wassergehaltsmessungen finden sich bei Podey (2001).

4.4.3 Bodensterilisierung

Bei dem Versuch, die mikrobiellen Humusumsetzungen in der Anlage B zu bilanzieren, ergab sich die Schwierigkeit, dass in den Perkolaten nicht unterschieden werden konnte zwischen DOC, der durch mikrobielle Prozesse mobilisiert wurde und DOC, der durch rein physikalische Desorption aus der organischen Bodensubstanz freigesetzt wurde. Daher sollte ein Buch/Gatow-Säulenpaar der Anlage B steril betrieben werden, um mikrobielle Vorgänge auszuschließen und den Anteil der Desorption zu ermitteln.

Als Sterilisationsmethode wurde die γ -Bestrahlung aus einer 60 Co-Quelle gewählt. Es wurde erwartet, dass diese Methode schonender für das Bodenmaterial ist als eine Autoklavierung, die sicher zum Aufschluss des Bodenmaterials geführt hätte. Eine Vergiftung wurde ebenfalls nicht in Betracht gezogen, da eine vollständige Keimabtötung auch im Inneren von Aggregaten nicht sicher gestellt werden konnte.

Die γ -Bestrahlung wurde aus einer 60 Co-Quelle im Hahn-Meitner-Institut (HMI, Berlin) mit einer Strahlendosis von 24,3 kGy (Janata, 1999) durchgeführt. Nach Dunger & Fiedler (1997) ist eine Strahlendosis von 25 kGy ausreichend für eine sichere Sterilisierung von Bodenmaterial. Nach Aussage von Dr. Janata (1999, Verantwortlich für die γ -Bestrahlungen im HMI, Berlin) wird bereits mit 18 kGy eine vollständige Keimabtötung erreicht. Eine höhere Strahlendosis als 25 kGy wurde vermieden, da befürchtet wurde, dass ein unnötig hoher Energieeintrag zu ungewollten Veränderungen am Bodenmaterial führt.

Der Boden wurde in der Plexiglassäule bestrahlt. Dadurch unterblieb der Aus- und Einbau des Bodens, der mechanische Belastungen und möglicherweise eine Wiederverkeimung verursacht hätte. Die Anschlussstutzen am Plexiglaskörper für Zuluft und Beregnung wurden vor der Bestrahlung mit Sterilfiltern (0,2 μm) versehen. Diese dienten nach der Wiederinbetriebnahme als Schutz gegen Wiederverkeimung durch Zuluft und Zulaufwasser. Das Zulaufwasser wurde im Vorratsbehälter autoklaviert. Die zuführenden Schläuche und Anschlussstücke wurden mit Ethanol (90 %) desinfiziert und anschließend mit autoklaviertem Zulaufwasser gespült. Die Säulen wurden vor der Wiederinbetriebnahme auf Dichtigkeit geprüft sowie 2 Stunden belüftet (Gasabsaugung), um Verfälschungen bei der CO₂-Messung zu vermeiden. Die Säulen wurden nach der Bestrahlung mit 2 m/a ungesättigt bei 23 °C betrieben.

4.4.4 Statistische Auswertung der Ergebnisse

Die aufgenommenen Messdaten wurden zunächst in geeignete Zeitintervalle unterteilt und mit dem Grubb's Test (Sachs, 1997) auf Ausreißer geprüft. Anschließend wurde innerhalb der einzelnen Intervalle der arithmetische Mittelwert gebildet.

Die Prüfung auf statistisch signifikant unterschiedliche Mittelwerte erfolgte über die Bildung des 95 %-Konfidenzintervalls. Überlappen die Konfidenzintervalle zweier Stichproben nicht, so gehören die Stichproben mit der entsprechenden Irrtumswahrscheinlichkeit α des Konfidenzintervalls unterschiedlichen Grundgesamtheiten an (Sachs, 1993). Ein Umkehrschluss gilt nicht, d.h. bei überlappenden Konfidenzintervallen muss eine Prüfung mit weiteren Testverfahren erfolgen. Hier wurde der Student-t-Test für unabhängige bzw. abhängige Stichproben angewendet (Zöfel, 1992).

Dieses Vorgehen war zweckmäßig für die Auswertung der Daten von Anlage B, da hier jeweils nur zwei Mittelwerte miteinander verglichen werden mussten. In der Anlage A wurde zusätzlich über einfache Varianzanalyse (Zöfel, 1992) geprüft, ob signifikante Mittelwertunterschiede innerhalb der vier Varianten einer Bodenart bestehen.

Die Konfidenzintervalle wurden mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit α von 5 % berechnet. Die Ergebnisse des t-Tests werden in der graphischen Ergebnisdarstellung mit folgender Symbolik kodiert:

kein Symbol nicht signifikant * statistisch signifikant (α = 5 %) ** statistisch sehr signifikant (α = 1 %) *** statistisch höchst signifikant (α = 0,1 %).

5 Verhalten der Parameter DOC und AOX unter verschiedenen simulierten Zukunftsszenarien

Ergebnisse der Säulenversuchsanlage A

In der Anlage A wurden über die Beregnung mit Wässern verschiedener Qualität unterschiedliche denkbare Zukunftsszenarien (vgl. Kap. 4.2.1) für die Rieselfelder simuliert. Das Verhalten verschiedener Parameter unter den Betriebsbedingungen dieser Szenarien wurde untersucht. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des gelösten organischen Materials (bestimmt als DOC) und des AOX im Sickerwasser sowie des EOX in der Bodenmatrix. Die Kodierung der Probenbezeichnung ist in Kap. 4.2.1 (Tab. 3) erläutert, die Bedeutung der Sternchen (*) in Kap. 4.4.4.

5.1 Mobilisierung von DOM und dessen Eigenschaften

Die Bestimmung des DOC gibt Aufschluss über die gesamte organische Belastung des Sickerwassers. Zwischen Substanzen natürlicher bzw. anthropogener Herkunft kann hierbei nicht unterschieden werden. Bei Bodenperkolaten rührt jedoch der überwiegende Teil des DOC aus Mobilisierungsvorgängen des Bodenhumus (SOM) her und ist damit natürlichen Substanzen zuzuordnen.

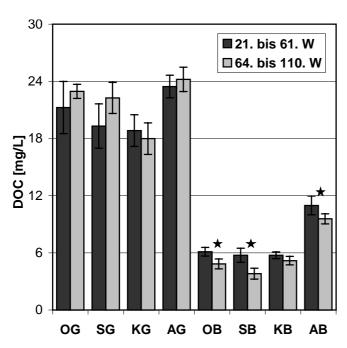


Abb. 11: DOC-Perkolatkonzentrationen als Mittelwerte der Betriebszeiträume 21. bis 61. und 64. bis 110. Woche (G: Gatow, B: Buch, O: Kontrollvariante, S: Säurevariante, K: Kalkvariante, A: Klarwasservariante; *: signifikant; **: sehr signifikant; **: höchst signifikant)

Vergleich der Böden und zeitliche Änderungen

Die beiden Böden weisen sehr unterschiedliche DOC-Freisetzungen auf (Abb. 11). Die DOC-Konzentrationen in den Gatower Perkolaten pendeln sich gegen Ende der Untersuchungen bei im Mittel 22 mg/L ein. Die erkennbaren schwachen Veränderungen über die Zeit sind auf Grund der relativ großen Streuung der Messwerte (Variationskoeffizienten zwischen 5 und 18 %, n = 12nicht signifikant. **Berliner** Grundwasser weist DOC-Konzentrationen von etwa 2 bis 5 mg/L auf (SenSUT, 1999). Die Perkolate der Gatower Säulen stellen demnach schon allein auf Grund ihres DOC-Gehaltes und abgesehen von den darin enthaltenen organischen Schadstoffen ein erhebliches Belastungspotential für das Grundwasser dar.

Die Perkolate der **Buch-Säulen** weisen nach der Einfahrphase sehr geringe DOC-Konzentrationen auf. Am Ende der Versuchszeit liegen die Werte mit Ausnahme der Klarwassersäule (AB) zwischen 3 und 5 mg/L. Sie haben damit eine Größenordnung, die mit der Hintergrundbelastung des Berliner Grundwassers vergleichbar ist. Mit Ausnahme der Kalkvariante (KB) ist über den Versuchszeitraum von 22 Monaten eine signifikante Abnahme (α = 5 %) der DOC-Werte in den Säulenabläufen um je etwa 2 mg/L bzw. um bis zu 30 % (SB) feststellbar. Denkbare Ursachen für diese Abnahme sind: Eine mikrobielle Adaptation, die zum besseren Abbau des mobilisierten DOC führt; Veränderungen, die zu einer geringeren Freisetzung aus dem organischen Horizont führen (z.B. mit der Zeit sinkende C_{org} -Gehalte, vgl. Renger et al., 1997); Festlegungsmechanismen an z.B. Fe- und Mn-Oxiden im C-Horizont. Eine genaue Ursacheneingrenzung ist nicht möglich.

Mögliche Ursachen für die differierenden DOC-Freisetzungen der beiden Böden sind:

 Die unterschiedlichen Gehalte an partikulärer organischer Substanz im Oberboden und dessen Mächtigkeit: Der Gatower Boden besitzt mit 4,71 % im Ah1 bzw. 207 g Kohlenstoff in den Horizonten Ah1, Ah2, rAh (Horizontabfolge vgl. Kap 4.2.1, Tab. 2) nahezu doppelt soviel C_{org} wie der Bucher Boden mit 2,97 % im Yah bzw. 110 g Kohlenstoff.

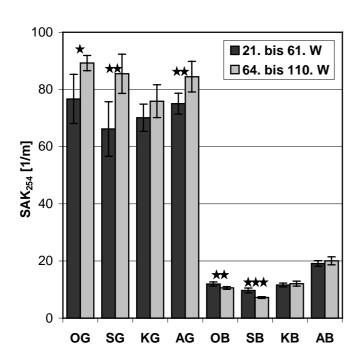


Abb. 12: SAK₂₅₄ als Mittelwerte der Betriebszeiträume 21. bis 61. und 64. bis 110. Woche (G: Gatow, B: Buch, O: Kontrollvariante, S: Säurevariante, K: Kalkvariante, A: Klarwasservariante; *: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant)

Unter Annahme ansonsten gleicher Bedingungen sollte dann auch die desorbierte Menge in den Bucher Säulen deutlich geringer sein.

- 2. Unterschiedliche Boden-pH-Werte: Der Bucher Boden ist mit einem pH-Wert von etwa 4,8 deutlich saurer als der Gatower Boden (pH etwa 6,3). Niedrige pH-Werte führen zur Protonierung organischer funktioneller Gruppen, wodurch die Polarität organischer Verbindungen herabgesetzt wird. Sie werden dadurch schlechter mit der Wasserphase transportiert (Andersson et al., 1999; Sollins et al., 1996).
- 3. Mikrobielle DOM-Bildung (vgl. Kap. 3.3, Abb. 3): Der Gatower Boden ist in Folge seines annähernd neutralen pH-Wertes auch der mikrobiell aktivere (vgl. Kap. 6.2.1, Abb. 9).

Dadurch sollte die mikrobielle DOM-Bildung auch höher sein. Gleichzeitig sollte aber, abhängig von der Abbaubarkeit des DOM, auch eine verstärkte Mineralisation stattfinden.

Es ist also schwer zu ermessen, ob höhere mikrobielle Aktivität zu höheren oder geringeren DOC-Freisetzung führt.

Neben deutlichen Mengenunterschieden ist auch die Qualität des eluierten DOC der beiden Böden sehr unterschiedlich. Sie kann ermittelt werden über den SAK_{254} und den SAK_{436} . Im UV-Bereich (SAK_{254}) absorbieren generell delokalisierte π -Elektronensysteme. Für das Auftreten einer starken Färbung (SAK_{436}) müssen aromatische Verbindungen mit Vielring-Systemen vorhanden sein. In natürlichen Wässern werden hohe Werte für die Parameter SAK_{254} und SAK_{436} auf das Vorhandensein von Huminstoffen zurückgeführt. Der Quotient aus SAK_{254} zu DOC (spezifischer Absorptionskoeffizient) wird allgemein zur Charakterisierung des DOC herangezogen, der für Huminstoffe bei etwa 4 L/($m \cdot mg$) liegt (Abbt-Braun, 1993).

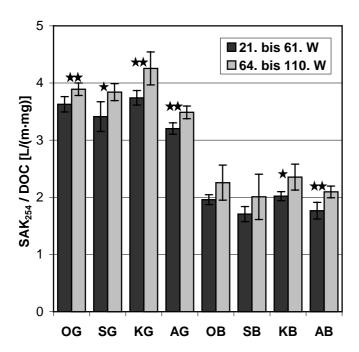


Abb. 13: Charakterisierung des DOC an Hand des Quotienten SAK₂₅₄/DOC (G: Gatow, B: Buch, O: Kontrollvariante, S: Säurevariante, K: Kalkvariante, A: Klarwasservariante; *: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant)

Der DOC der Gatower Perkolate weist sehr hohe Werte für den SAK₂₅₄ von 80 - 90 1/m (Abb. 12) und eine ebenso starke Färbung von 3,5 bis 4 1/m (Abb. 58, Kap. 10.2.1) auf. Auf Grund seines spezifischen Absorptionskoeffizienten von im Mittel 3,8 L/(m·mg) ist der aus den Gatower Säulen eluierte DOC als stark huminstoffhaltiges organisches Material zu charakterisieren (Abb. 13). Über die Versuchszeit ist für alle Gatow-Varianten eine signifikante Zunahme des spezifischen Absorptionskoeffizienten festzustellen, was typisch für mikrobielle Umsetzungen schwer abbaubarer organischer Substanz ist. Gleichzeitig kann hier auch eine Verarmung an leicht auswaschbaren Substanzen mit einem niedrigen SAK₂₅₄/DOC-Verhältnis Ursache

für die Zunahme des spezifischen Absorptionskoeffizienten sein.

Der DOC der Bucher Bodensickerwässer zeichnet sich dagegen durch sehr niedrige SAK₂₅₄-Werte (10 1/m bzw. 20 1/m für die Klarwassersäule, Abb. 12) und praktisch keine Färbung (0,1 bis 0,4 1/m, Abb. 58, Kap. 10.2.1) aus. Der spezifische Absorptionskoeffizient von etwa 2,2 L/(m·mg) zeigt im Vergleich zum Gatower Standort einen deutlich geringeren Huminstoffgehalt im DOC an (Abb. 13). Über die Versuchszeit steigt auch hier der SAK₂₅₄/DOC für die Kalk- und die Klarwassersäule signifikant an.

Vergleich der Varianten

Die Unterschiede zwischen den Varianten eines Bodens sind im Vergleich zu den Bodenunterschieden in ihrer Größenordnung praktisch unbedeutend (Abb. 11 und 13).

Nach Varianzanalyse (Mittelwerte der 64. bis 110. Betriebswoche) lässt sich für die Gatow-Perkolate folgende Reihe für den DOC (Abb. 11) und SAK_{254} (Abb. 12) aufstellen: KG < OG = SG = AG. Lediglich die DOC-Konzentration der Kalkvariante ist um 5 mg/L gegenüber der Kontrollsäule verringert, weist aber mit 18 mg/L immer noch eine grundwasserunverträgliche Größenordnung auf. Die Ursache für diese verringerte DOC-Freisetzung ist nicht klar ersichtlich. Zwei Erklärungen sind denkbar:

- 1. Erhöhte Sorption oder Fällung von DOM in Folge höherer Kationenkonzentrationen: Bei höheren Ionenstärken wird eine bessere Sorption von DOM beobachtet. Es wird angenommen, dass Kationen Brücken zwischen negativ geladenen funktionellen Gruppen bilden (Sollins et al., 1996). Denkbar ist im vorliegenden Fall ein Calciumeinfluss. Die Calciumkonzentration in der Kalkvariante ist trotz Kalkaufbringung geringer als in der Kontrollsäule (Renger et al., 1997). Die Calciumionen könnten zusammen mit Huminstoffen ausgefallen sein. Für die Färbung ergeben sich jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gatow-Varianten. Eine Calciumfällung von Huminstoffen sollte aber auch an diesem Parameter sichtbar sein.
- 2. Mineralisation des freigesetzten DOC: Die Kalkaufbringung hat die Stabilisierung des Boden-pH-Wertes um den Neutralpunkt bewirkt, während in der Säure- und Kontrollvariante der Boden-pH-Wert von 6,5 auf 3,3 bzw. 5,1 gesunken ist (Renger et al., 1997). Saure pH-Werte bewirken eine Hemmung der mikrobiellen Aktivität. Neutrale pH-Werte bieten optimale Wachstumsbedingungen. Tatsächlich wird in der Säure- und Kontrollvariante eine geringere und mit der Zeit sinkende Basalatmung ermittelt als in der Kalkvariante (Renger et al., 1997). In den ersteren sollte also ein geringerer mikrobieller Abbau vorliegen als in der letzteren. Das Ergebnis wären mit der Zeit steigende DOC-Konzentrationen in der Säure- und Kontrollvariante und sinkende in der Kalkvariante (Abb. 11).

Für die DOC-Konzentrationen bzw. den SAK_{254} der Bucher Varianten ergeben sich nach Varianzanalyse folgende signifikante Reihen: SB < OB = KB << AB (DOC, Abb. 11) bzw. SB < OB < KB < AB (SAK $_{254}$, Abb. 12). Die DOC-Konzentration für die Bucher Säurevariante liegt um 1 mg/L unter denen der Kontrollsäure. Die Ursache hierfür kann in der verringerten Löslichkeit von organischer Substanz bei geringeren pH-Werten liegen. Der Perkolat-pH-Wert der Säurevariante liegt bei etwa 3,7, für die übrigen Varianten bei etwa 4,2. Der Boden-pH-Wert sank in der Säurevariante sogar von etwa 4,8 auf etwa 3,3 (oberste 10 cm), in der Kontrollvariante lediglich auf etwa 4,0 (Renger et al., 1997).

Eine Besonderheit stellen die Klarwasservarianten dar. Bei beiden Böden bricht der Klarwasser-DOC nicht in der erwarteten Menge durch die Säulen durch. Mit dem Klarwasser wird den Säulen ein DOC von im Mittel 15 mg/L zugeführt. In früheren Säulenversuchen haben sich Restgehalte von etwa 10 bis 12 mg/L Klarwasser-DOC als schlecht sorbierbar

und kaum biologisch abbaubar erwiesen (Drewes, 1997; Reemtsma et al., 2000). Demnach wurde erwartet, dass die DOC-Konzentrationen der Klarwassersäulen beider Böden um etwa 10 mg/L über denen der jeweiligen Kontrollsäulen liegen werden. Tatsächlich besteht zwischen den DOC-Konzentrationen der Gatower Kontroll- und Klarwassersäule kein signifikanter Unterschied. Die Bucher Klarwassersäule weist um lediglich knapp 5 mg/L höhere DOC-Konzentrationen im Perkolat auf als die Kontrollsäule. Der SAK₂₅₄ verhält sich vergleichbar zum DOC. Die Färbung des Klarwassers wird in der Gatower Klarwassersäule sogar verringert und in der Bucher Säule nahezu vollständig eliminiert. Als Ursache sind hier wie bei der Gatower Kalksäule ein verbesserte Sorption in Folge der höheren Ionenstärke durch den Salzgehalt des Klarwassers bzw. eine Calciumfällung oder eine Mineralisation des DOC denkbar. Das Klarwasser hat auf beide Böden annähernd den gleichen pH-Wert stabilisierenden Effekt wie die Kalkzugabe.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die unterschiedlichen Beregnungen während der Versuchszeit keine relevanten Änderungen in den Bodenkörpern bewirkt haben. Die eingetretenen Veränderungen sind zwar teilweise statistisch absicherbar, zeigen aber gerade für den Bucher Standort mit seinen sehr geringen Freisetzungen organischer Substanz keinerlei ökologische Relevanz. Die Veränderungen in dem Gatower Boden sind dagegen zu gering, um eine Grundwasserverträglichkeit des Sickerwassers zu erreichen. Die beobachteten Effekte sind offenbar auf den pH-Wert und die Ionenstärke zurückzuführen. Es bleibt festzustellen, dass ein massiverer Eingriff in die Systeme notwendig gewesen

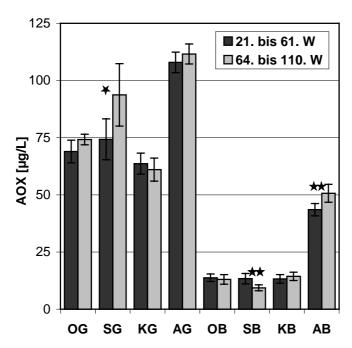


Abb. 14: AOX-Konzentrationen der Säulenperkolate als drei Großenordi Mittelwerte der Betriebszeiträume 21. bis 61. und des DOC liegen. 64. bis 110. Woche (G: Gatow; B: Buch; O: Kontrollvariante, S: Säurevariante, K: Kalkvariante, A: Klarwasservariante; *: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant)

wäre, um relevante Ergebnisse in Bezug auf Mobilisierungsmechanismen der organischen Substanz in einem Bodenkörper zu erhalten.

5.2 Mobilisierung organischer Schadstoffe am Beispiel des AOX

Während die bisher dargestellten Parameter DOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ aus der Umsetzung partikulärer organischer Bodensubstanz herrühren, ist der AOX ein anthropogener Schadstoffparameter, dessen Gehalte um drei Größenordnungen unter denen des DOC liegen.

Vergleich der Böden und zeitliche Änderungen

Auch in der Elution organischer Schadstoffe zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Böden (Abb. 14). Während die Gatower Perkolate hohe AOX-Konzentrationen von im Mittel 73 μg/L AOX (ohne Klarwassersäule) aufweisen und damit deutlich über den Gehalten von geklärtem kommunalen Abwasser (knapp 50 μg/L) liegen, sind die Bucher Perkolate mit im Mittel 12 μg/L AOX (ohne Klarwassersäule) nur sehr gering belastet. Die Unterschiede in den AOX-Freisetzungen der beiden Böden werden in Kapitel 6.2.2 im Zusammenhang mit Ergebnissen der Anlage B diskutiert.

Signifikante zeitliche Änderungen sind für die Gatower Varianten nicht zu ermitteln. Der Anstieg bei der Säurevariante ist als Artefakt zu werten, verursacht durch den Betrieb einer einzelnen Säule am Ende der Untersuchungen. Bei den Bucher Varianten führt die Säurebeschickung zu einer signifikanten Abnahme der AOX-Konzentrationen um 4 µg/L bzw. 30 % und die Klarwasserbeschickung zu einer Zunahme um 7 µg/L bzw. 16 %.

Variantenvergleich

Der Variantenvergleich zeigt Parallelen zum Verhalten des DOC: Gegenüber der Kontrollsäule weist die Gatower Kalksäule um 13 µg/L bzw. 18 % geringere AOX-Konzentrationen auf. Denkbar ist hier ein Transport des AOX mit dem DOC als Lösungsvermittler. Bei sinkender DOC-Konzentration sinkt dann auch die des AOX.

Die Bucher Säurevariante hat eine um 3,7 µg/L bzw. 30 % geringere AOX-Konzentration als die Kontrollsäule. Die Ursache kann hier ebenso ein Transport des AOX mit dem ebenfalls in der Konzentration gesunkenen DOC sein. Gleichzeitig kann eine verringerte Löslichkeit des AOX mit geringerem pH-Wert zu einer zusätzlichen Konzentrationssenkung führen.

Die Klarwassersäulen beider Böden haben um 37 μg/L höhere AOX-Konzentrationen als die jeweiligen Kontrollsäulen. Klarwasser enthält AOX in einer mittleren Konzentration von knapp 50 μg/L, der zu fast 80 % durch die Säulen beider Standorte durch bricht. Im Gegensatz zum DOC weisen die Böden offenbar kaum Rückhaltepotential für AOX auf. Für den Gatower Boden wird auch nach Felduntersuchungen von einer sorptiven Sättigung des Bodens mit AOX und einem dadurch nur geringen Rückhaltepotential für Organohalogene berichtet (Reemtsma et al., 2000; Drewes, 1997; Berliner Wasserbetrieb, 1990 und 1988). Aus Gründen des Grundwasserschutzes sollte eine intensive Klarwasserversickerung daher unterbleiben.

5.3 EOX-Untersuchungen des Bodenmaterials

In mehrmonatigen Abständen wurden die Parallelsäulen einer Bodenart und Variante außer Betrieb genommen, der Boden Segmentweise beprobt und auf den Gehalt an EOX in verschiedenen Tiefen analysiert. Die Summe der Halogenorganikausträge über die Wasserphase sollte gegen die Veränderungen in den Bodengehalten bilanziert werden.

Abb. 15 und Abb. 16 zeigen die EOX-Gehalte in den Bodensäulen nach 15 Monaten Betriebszeit der Anlage. EOX-Analysen der Böden vor Einbau in die Säulen wurden nicht durchgeführt. Die Anfangsgehalte sind daher nicht bekannt.

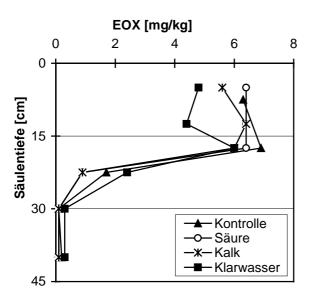


Abb. 15: EOX-Konzentrationen in den Buch-Säulen nach 15 Monaten Betriebszeit

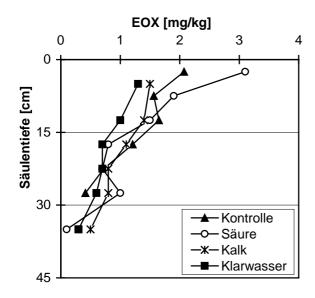


Abb. 16: EOX-Konzentrationen in den Gatow-Säulen nach 15 Monaten Betriebszeit

Die Bodenproben der Bucher Säulen weisen wesentlich höhere EOX-Gehalte auf als der Gatower Boden. In den obersten 20 cm liegen die Konzentrationen zwischen 5 und 7 mg/kg Trockensubstanz (TS). Die Bucher Säulen zeigen ein ausgeprägtes Tiefenprofil mit nahezu konstanten Gehalten in den ersten 20 cm und einem übergangslosen Abfall innerhalb weniger Zentimeter auf eine Hintergrundbelastung von 0,1 - 0,2 mg/kg TS. Das Gatower Bodenmaterial weist mit etwa 1 bis 3 mg/kg TS in den oberen Zentimetern durchweg geringere Gehalte an Halogenorganika auf als die Bucher Säulen. Mit der Säulentiefe sinken die EOX-Gehalte kontinuierlich bis zu einem Hintergrundwert um 0,1 mg/kg TS in 45 cm Säulentiefe. Für beide Böden spiegeln die EOX-Gehalte mit der Tiefe die Corq-Gehalte wieder. Bis in eine Tiefe von 20 cm war in die Buch-Säulen der organische Yah-Horizont mit einem Cora von 2,97 % eingebaut. Darunter schlossen sich die mineralischen C-Horizonte an (Corg-Gehalt: 0,23 - 0,09). Das Tiefenprofil zeigt deutlich, dass lediglich die obersten humushaltigen Bodenschichten ein Sorptionspotential für Halogenorganika aufweisen. Die tiefer liegenden Sande zeigen nur geringe Hintergrundbelastungen, die z.T. auch durch die AOX-Konzentration des zum Zeitpunkt der Beprobung im Boden befindlichen Sickerwassers verursacht sein können. Die Horizontierung in den Gatow-Säulen führt zu mit

der Tiefe kontinuierlich abnehmenden C_{org} -Gehalten (0-12 cm: 4,71 % C_{org} ; 12 - 30 cm: 2,58 % C_{org} ; 30 - 50 cm: 0,44 % C_{org}) und dementsprechend kontinuierlich sinkenden EOX-Konzentrationen.

Auffällig ist, dass der Bucher Boden trotz geringerer C_{org} -Gehalte höhere Konzentrationen an EOX aufweist als der Gatower Boden. Offenbar besitzt der Bucher Boden qualitativ anderes organisches Material, das ein stärkeres Bindungs- bzw. ein wesentlich geringeres Freisetzungsvermögen für Halogenorganika aufweist als das Gatower organische Material. Mögliche Ursachen für diese Qualitätsunterschiede werden in Kap. 6.2.2 im Zusammenhang mit Ergebnissen der Anlage B diskutiert.

Eine Bilanzierung des AOX-Austrages gegen die Änderung der EOX-Gehalte mit zunehmender Säulenbetriebsdauer ist nicht möglich, da der AOX-Austrag über die gesamte Versuchszeit lediglich bei 3 bis 6 % des gesamten Bodeninventars liegt und damit in der Größenordnung der Messwertschwankungen der EOX-Methode (3 bis 4 %) bleibt. Erschwerend kommt hinzu, dass die EOX-Gehalte in den oberen Zentimetern der im Abstand von mehreren Monaten beprobten Parallelsäulen um etwa 3 bis 4 mg/kg schwanken. Diese Schwankungen scheinen messmethodisch bedingt zu sein (vgl. Kap. 4.2.5: EOX) und machen eine Stoffmengenbilanzierungen unmöglich. Angesichts dieser Tatsache sind auch die unterschiedlichen Gehalte an EOX für die verschiedenen Varianten (Abb. 15 und 16) als zufällig anzusehen und nicht auf die verschiedenen Beregnungswässer zurückführbar.

5.4 Differenzierung des AOX und EOX in die einzelnen Halogenfraktionen

Von den Säulenperkolaten zweier aufeinanderfolgender Beprobungen wurde eine Differenzierung des AOX in Chlor-, Brom- und Iodorganik vorgenommen. Die gemittelten Ergebnisse sind in Abb. 17 und 18 dargestellt.

In den Bucher Perkolaten (Abb. 17) setzt sich der AOX zum überwiegenden Teil aus Chlororganik und einem geringeren Anteil an Iodorganik zusammen. Bromorganik ist von untergeordneter Bedeutung. Der AOX in den Säulenperkolaten der Gatow-Säulen weist dagegen neben der Chlor- und Iodorganik erhebliche bis teilweise dominierende Anteile an Bromorganik auf (Abb. 18).

Bei den industriell hergestellten Halogenorganika handelt es sich vor allem um chlororganische Verbindungen, die für vielfältigste Zwecke eingesetzt werden bzw. wurden (Pestizide, Desinfektionsmittel, Lösungsmittel, Konservierungsmittel, Reinigungs- bzw. Entfettungsmittel, Stabilisatoren, Kältemittel etc.) (Jost, 1989). So gelangten Chlororganika auch auf den verschiedensten Wegen ins Abwasser und auf die Rieselfelder. Die Verwendung von Iodorganik beschränkt sich im Wesentlichen auf den medizinischen Bereich. Hier kommen sie als Röntgenkontrastmittel zum Einsatz und gelangen über die Urinausscheidung der Patienten ins Abwasser. Vor allem Abwässer von Kläranlagen im Einzugsbereich von Krankenhäusern weisen daher neben der Chlororganik auch hohe Anteile an Iodorganik auf, wohingegen das Abwasser von ländlichen Einzugsgebieten im Wesentlichen frei von Iodorganik ist (Oleksy-

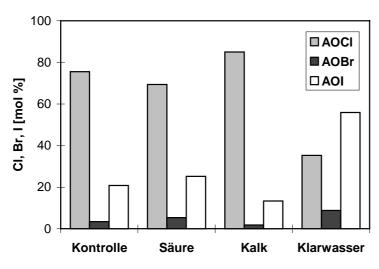


Abb. 17: Ergebnisse der AOX-Differenzierung für die Buch-Säulen (gemittelte Daten von zwei Beprobungen¹)

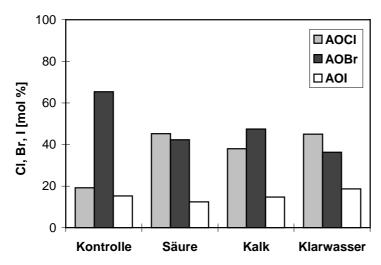


Abb. 18: Ergebnisse der AOX-Differenzierung für die Gatow-Säulen (gemittelte Daten von zwei Beprobungen¹)

Frenzel et al., 1995). Bromorganik hat in der technischen Produktion dahingegen eine untergeordnete Bedeutung (Jost, 1989; Striefler, 1989). Dies spiegelt sich auch in den Gehalten verschiedener Käranlagenabläufe unterschiedlichen Einzugsgebieten wieder. Der Anteil der Bromorganik am Geliegt unter samt-AOX 10 % (Oleksy-Frenzel et al., 1995).

Die Verteilung der Halogenorganika in den Bucher Säulenperkolaten ist gut mit der heutigen Abwasserzusammensetzung erklärbar, unter der Voraussetzung, dass sich die Anteile unterschiedlich halogenierter Organika im Abwasser mit der Zeit nicht stark verändert haben. Um so mehr verwundert der hohe Anteil an Bromorganik in den Gatower Säulenperkolaten. Mit der Differenzierung des EOX sollte geklärt werden, ob der Gatower Boden nennenswerte Anteile an Bromorganik aufweist, die mit dem Perkolat ausgewaschen werden können. Die hierfür etablierte Methode wurde auf die obersten

0 - 10 cm der nach 5, 15 und 25 Monaten Versuchszeit außer Betrieb genommenen Gatower und Bucher Bodensäulen angewendet. Es ergaben sich keine Hinweise auf das Vorhandensein von Bromorganik am Bodenmaterial. Es besteht daher weiterer Klärungsbedarf zur Herkunft der Bromorganik in den Gatower Säulenperkolaten.

In der Literatur wird bei der Chlorung und Ozonung von Trinkwässern mit hohen Bromidkonzentrationen von der bevorzugten Bildung bromierter Halomethane im Vergleich zu chlorier-

Untersuchung werden daher lediglich qualitative Aussagen getroffen, quantitative wären nicht zulässig.

67

¹ Die Messwertabweichung zwischen den beiden Beprobungen betrug zwischen 5 und 40 %, im Mittel 10 %. Trotz der teilweise erheblichen Abweichung wurden die Werte gemittelt, da die Parallelproben jeweils das gleiche Verteilungsmuster der einzelnen Halogene aufwiesen und dieses auch nach der Mittelung erhalten blieb. Aus der

ten berichtet (Golfinopolous et al., 1996; Najm & Krasner, 1995; Schmidt et al., 1995; Shukairy et al., 1995; Schmidt et al., 1993).

Ferner wird in der Literatur die Bildung von natürlichen Organohalogenen, darunter auch bromierten, und vor allem deren mengenmäßige Relevanz gegenüber den anthropogenen Einträgen in die Umwelt sehr kontrovers diskutiert (Kankaanpaa et al., 1997; Grimvall et al., 1994; Nkusi & Müller, 1994; Ballschmiter, 1989; Striefler, 1989). In marinen Systemen wird dabei von der Bildung bromorganischer Verbindungen durch verschiedene Algen berichtet (Hoekstra & de Leer, 1995; Gribble, 1994). Auch Drewes (1997) stellte in Säulenversuchen mit Waldboden und Gatower Rieselfeldböden eine Erhöhung des Bromorganikanteils am Gesamt-AOX mit zunehmender Betriebsdauer fest und führte diesen Befund auf eine biogene Bildung zurück. Allerdings wurde von Drewes (1997) keine EOX-Bestimmung des Bodenmaterials und damit auch keine EOX-Differenzierung durchgeführt, so dass eine verstärkte Rücklösung von Bromorganik aus dem Bodenmaterial nicht ausgeschlossen werden kann.

Untersuchungen zur biogenen Bromorganikbildung waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Die Herkunft der hohen AOBr-Anteile im Gatower AOX bleibt offen.

6 Einfluss der mikrobiellen Kohlenstoffumsetzungen auf die Mobilisierung von Schadstoffen unter verschiedenen Beregnungsregimen

Ergebnisse der Säulenversuchsanlage B

Ergänzend zu den Untersuchungen mit der Anlage A, wurde mit der Anlage B der Einfluss des mikrobiellen Abbaus organischer Bodensubstanz auf die Freisetzung von Schadstoffen studiert. Der Konzeption der Anlage lag die Annahme zu Grunde, dass ein Abbau von Bodenhumus zu einer verminderten Sorptionskapazität des Bodens und damit zu einer Mobilisierung von sorbierten Schadstoffen führt. In der gasdichten Anlage wurden daher die CO₂- und DOC-Freisetzung, als Maß für den mikrobiellen Abbau organischer Bodensubstanz, zugleich mit den Schadstoffparametern AOX, Zn und Ni unter verschiedenen Beregnungsregimen aufgenommen

Die folgenden Darstellungen orientieren sich jeweils an verschiedenen Zeiträumen, innerhalb derer unterschiedliche Beregnungsregime parallel bzw. nacheinander untersucht wurden. Die Betriebsbedingungen in den verschiedenen Phasen sind in Tab. 28 (Kap. 10.1) dargestellt.

Innerhalb einer Betriebsphase wurden die Einzelmesswerte in geeigneten Zeitintervallen gemittelt und mit dem Beregnungsvolumen zur absoluten Messgröße (Stoffmenge pro Woche) verrechnet. Die Schwankungsbreiten der einzelnen Parameter einer Säule liegen zwischen 5 und 15 %, in Extremfällen betriebsbedingt auch deutlich höher. Extrem hohe Schwankungen sind i.d.R. auf Instabilitäten des Zulaufvolumenstroms zurückzuführen, die bei der Berechnung der absoluten Stoffmengen direkt in die Werte eingehen, aber auch durch Verdünnungseffekte die relativen Messwerte (Konzentrationen) beeinflussen. Bei Schwankungen des Beschickungsvolumens durch Betriebsstörungen wurden die entsprechenden Werte eliminiert. Unabhängig vom Beschickungsvolumen zeigen die Nährstoffmessungen (N und P) deutlich höhere Schwankungsbreiten als die übrigen Parameter. Die spektralen Absorptionskoeffizienten mit Variationskoeffizienten von kleiner 7 % für den SAK $_{254}$ erweisen sich als die stabilsten Parameter. Bis zur 52. Betriebswoche war in der CO $_2$ -Produktion ein Jahresgang zu erkennen, da die Temperaturen in der Versuchshalle jahreszeitlich bedingt um bis zu 10 °C (18 – 28 °C) variierten. Ab der 53. Betriebswoche befand sich die Säulenanlage in einer Klimakammer bei konstanten 23 \pm 1 °C.

Wegen der hohen Schwankungsbreiten können nur Reaktionen des Systems auf massive Störungen erkannt werden, die eine Änderung der Messparameter von größer 15 % verursachen. Zur Absicherung der Aussagen wurden die Ergebnisse statistisch ausgewertet (vgl. Kap. 4.4.4) und die folgenden Abbildungen mit dem 95 %-Konfidenzintervall versehen.

6.1 Charakterisierung des eingesetzten Bodenmaterials vor Einbau in die Säulen

Das Bodenmaterial wurde vor Einbau hinsichtlich allgemeiner bodenkundlicher Parameter

Tab. 8: Ausgewählte bodenkundliche und bodenchemische Kenndaten der in Anlage B eingesetzten Bodenmaterialien (Ausgangsgehalte vor Einbau in die Säulen, TS = Trockensubstanz)

| | | Gatow (Ah1) | Buch (YAh) |
|--------------------------------------|-------|--------------------------|----------------------------|
| Bodenmasse pro Säule (TS) | kg | 6,62 | 7,45 |
| Bodenart | | schwach lehmiger Sand | feinsandiger Mittelsand |
| Boden-pH | | 6,6 | 4,9 |
| C _{org} | % | 4,97 | 4,06 |
| C _{org} -Inventar pro Säule | g | 329 | 302 |
| C_{org} | t/ha | 214 | 196 |
| N _{org} | % | 0,49 | 0,40 |
| N _{org} -Inventar pro Säule | g | 31 | 30 |
| N_{org} | t/ha | 20 | 19 |
| C/N-Verhältnis | | 10,2 | 10,1 |
| P_{ges} | g/kg | 3,8 | 4,0 |
| P _{ges} pro Säule | g | 25 | 30 |
| P_{ges} | t/ha | 16 | 19 |
| EOX _E | mg/kg | 1,3 | 15,1 |
| EOX _E -Inventar pro Säule | mg | 8,6 | 112 |
| EOX _E | kg/ha | 5,9 | 73,0 |
| Zn | mg/kg | 540 | 465 |
| Zn-Inventar pro Säule | g | 3,6 | 3,5 |
| Zn | t/ha | 2,3 | 2,3 |
| Ni | mg/kg | 74 | 42 |
| Ni-Inventar pro Säule | mg | 490 | 313 |
| Ni | kg/ha | 40 | 203 |
| Fe | g/kg | 4,4 | 9,7 |
| Fe-Inventar pro Säule | g | 23,3 | 73,9 |
| Fe | t/ha | 40 | 46,9 |
| Mn | mg/kg | 79 | 94 |
| Mn-Inventar pro Säule | mg | 513 | 705 |
| Mn | kg/ha | 340 | 455 |

und auch hinsichtlich seines Schadstoffgehaltes untersucht. So konnten die verschiedenen in den Säulenperkolaten gemessenen Stoffe und Stoffgruppen in Relation zum Bodengehalt gesetzt werden. Die folgende Tabelle (Tab. 8) gibt ausgewählte Kenndaten des Ausgangsmaterials wieder.

6.2 Schwankungsbreiten der Parallelsäulen eines Bodens und Vergleich der Böden

Die Anlage wurde mit Trinkwasser eingefahren. Die wöchentliche Versickerungsmenge betrug 600 mL bzw. 2 m/a. Die mittlerer Temperatur lag bei 23 °C (± 1 °C). Das Einfahren diente dem Auswaschen von Material, das durch die Behandlung des Bodens vor dessen Einbau mobilisiert worden war. Stabile Ablaufwerte wurden nach 5 Monaten erreicht. Damit nahm die Einfahrphase deutlich mehr Zeit in Anspruch als ursprünglich angenommen wurde. Im Anschluss wurden die Betriebsparameter für weitere 19 Wochen beibehalten (Betriebsphase A). Dies ermöglichte die Bestimmung von Schwankungsbreiten der verschiedenen Messparameter sowie des Parallelverhaltens der Säulen eines Standortes und einen Vergleich der Freisetzungen der beiden Böden.

6.2.1 Vergleich der mikrobiellen Aktivität und Umsetzungen des SOM

Trotz ihrer geographischen Nähe und geologischen Verwandtschaft verhalten sich beide Böden unter ansonsten gleichen Betriebsbedingungen sehr unterschiedlich. In Abb. 19 und

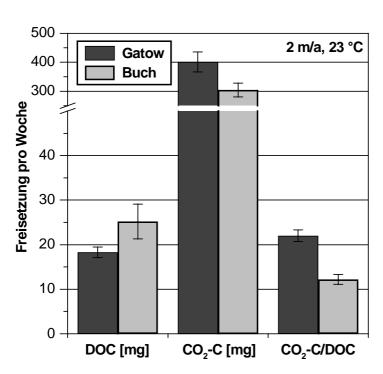


Abb. 19: Umsetzungen der organischen Bodensubstanz und deren Produkte im Säulenablauf (Betriebsphase A: 2 m/a, 23 °C), Mittelwerte aus den vier Parallelsäulen je Standort

Tab. 9 das Freisetist zungsverhalten der beiden Standorte bzgl. des organischen Kohlenstoffs als Mittelwerte der vier Parallelsäulen eines Bodens dargestellt. Die Gatower Säulen setzen mit 18 mg/Woche DOC etwa ein Viertel weniger DOM frei als die Bucher Säulen, obwohl das Cord-Inventar der letzteren um fast 10 % geringer ist. Anhand der spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK₂₅₄, SAK₄₃₆, SAK₂₅₄/DOC) ist das gelöste organische Material beider Böden als stark huminstoffhaltig zu charakterisieren (Tab. 9). Die den DOC-Frachten in Abb. 19 entsprechenden Konzentrationen betragen für Gatow 30 und für Buch 43 mg/L (Tab. 9) und liegen für Gatow um 8 mg/L und für Buch

Tab. 9: DOC-Konzentrationen und spektroskopische Parameter in den Säulenperkolaten der Anlage B (Betriebsphase A, Mittelwert der vier Parallelsäulen eines Bodens), in Klammern: 95 %-Konfidenzintervall

| | | Gatow | Buch |
|-------------------------|----------|---------------------|---------------------|
| DOC | mg/L | 30,2 (± 2,3) | 43,0 (± 3,6) |
| CO ₂ -C | mg/Woche | 401 (± 35) | 304 (± 24) |
| SAK ₂₅₄ | 1/m | 110 (± 9,0) | 142 (± 13,0) |
| SAK ₄₃₆ | 1/m | 5,3 (± 0,3) | 5,6 (± 0,5) |
| SAK ₂₅₄ /DOC | L/(m·mg) | 3,6 (± 0,02) | 3,3 (± 0,02) |

38 mg/L über um den Ablaufwerten der Anlage A. Diese Differenzen beruhen zum einen auf der wesentlich größeren Mächtigkeit des organischen Oberbodens in Anlage B. Das perkolierende Wasser legt dadurch eine längere Wegstrecke (längere Aufenthaltszeit) im organischen Horizont zurück und kann stärker mit gelöstem

organischen Material angereichert werden. Dieses kann durch reine Desorption oder mikrobielle Bildung (Bildung kleinerer, wasserlöslicher organischer Moleküle (DOM) durch mikrobiellen Abbau von SOM, vgl. Abb. 3, Kap. 3.3) freigesetzt werden. Zum anderen fehlen in der Anlage B die mineralischen Horizonte, die offenbar Eliminationsmechanismen für gelöste organische Substanzen aufweisen. Diese Elimination kann über mikrobiellen Abbau oder in geringem Maße über die Festlegung durch Adsorption an Sesquioxide erfolgen (Kaiser & Zech, 1998; McDowell & Wood, 1984). Sie ist bei geringen pH-Werten begünstigt (Avena & Koopal, 1999; Sollins et al., 1996), wodurch sich die hohen DOC-Differenzen des sauren Bucher Bodens in den beiden Anlagen erklären.

Zur quantitativen Bestimmung der mikrobiellen SOM-Umsetzungen (SOM = soil organic matter) wurde neben dem DOC die Respiration erfasst. Die Kohlenstofffreisetzungen in Form von Kohlendioxid liegen um das 10 bis 20-Fache über der des DOC (Abb. 19, Tab. 9). Mit 401 mg/Woche ist die Bodenatmung in dem Gatower Boden um etwa ein Drittel höher als im Bucher Boden mit 304 mg/Woche. Ursächlich für die unterschiedliche Respiration der Böden ist im wesentlichen der unterschiedliche Boden-pH-Wert. Weiterhin kann auch der Unterschied in den Humusgehalten eine Rolle spielen. Im Boden stellt sich ein Gleichgewicht zwi-

Tab. 10: pH und Leitfähigkeit der Gatower und Bucher Säulenperkolate (Anlage B, Mittelwerte der vier Parallelsäulen eines Bodens)

| | Gatow | Buch |
|---------------|------------|-----------|
| рН | 7,39 | 5,38 |
| Leitfähigkeit | 1013 μS/cm | 927 μS/cm |

schen Substratangebot und Respiration ein (Dunger & Fiedler, 1997). Als Substrat wird hier der SOM-Gehalt angesehen. Unter der Voraussetzung, dass der Humus beider Böden zu gleichen Anteilen biologisch verwertbar ist, ist das Substratangebot im Gatower Boden

auf Grund des höheren C_{org}-Gehaltes höher als im Bucher Boden. Darüber hinaus gedeihen die meisten Mikroorganismen am besten bei schwach alkalischen pH-Werten, nur wenige tolerieren pH-Werte von kleiner als 5 (Schlegel, 1995). Der geringere Humusgehalt und der saure pH-Wert im Bucher Boden (Tab. 10) haben offenbar eine geringere Atmung der Mikroorganismen und einen geringeren Abbau von organischer Bodensubstanz zur Folge.

Bildet man den Quotienten aus der CO₂-Produktion und DOC-Freisetzung (CO₂-C/DOC, Abb. 19), so ist dieser für den Gatower Boden fast doppelt so hoch wie für den Bucher Boden. Dies zeigt, dass im Gatower Boden in Folge der höheren mikrobiellen Aktivität ein größerer Anteil des mikrobiell um- bzw. freigesetzten oder desorbierten DOM vollständig zu CO₂ und Wasser mineralisiert wird. Der Quotient CO₂-C/DOC wird in dieser Arbeit als relatives Maß für den Mineralisationsgrad des umgesetzten SOM herangezogen. Je höher das Verhältnis, desto besser oder vollständiger wird das umgesetzte organische Material unter den in den Säulen herrschenden Bedingungen mineralisiert.

Eine Differenzierung zwischen den beiden benannten Freisetzungsmechanismen für DOM (Desorption bzw. mikrobielle Bildung aus SOM) kann nur spekulativ erfolgen. In dem Gatower Boden sollte auf Grund des höheren C_{org}-Gehaltes und des annähernd neutralen pH-Wertes sowohl die Desorption als auch die mikrobielle Umsetzung/Bildung von DOM aus SOM höher sein als im Bucher Boden. Im Bucher Boden bewirkt der geringere C_{org}-Gehalt und der niedrige pH-Wert eine geringere Desorption von DOM (geringeres Inventar und verminderte Löslichkeit organischer Substanzen im Sauren; Sollins et al., 1996). Auf Grund des niedrigen pH-Wertes sollte auch die mikrobielle Bildung geringer sein. Der pH-Wert wirkt also gleichsinnig auf Desorption und mikrobielle Umsetzung.

Desorption und mikrobielle Bildung führen zur Erhöhung des DOM-Anteils im perkolierenden Wasser. Mikrobielle Mineralisation mobilisierter organischer Substanzen führt dagegen zu deren Konzentrationserniedrigung. Diese sollte, unter der Voraussetzung der biologischen Abbaubarkeit des DOM, im neutralen Gatower Boden ebenfalls höher sein als im sauren Bucher Boden. Der DOC-Gehalt im Perkolat ist das Resultat der Gleichgewichtseinstellung zwischen DOM-Bildung und –Mineralisation unter den gegebenen Bedingungen im Boden. Dabei wirkt der pH-Wert auch hier gleichsinnig: Neutrale pH-Werte begünstigen sowohl Bildung als auch Mineralisation, niedrige pH-Werte wirken vermindernd auf beide Prozesse.

Die Gatower Perkolate weisen trotz der günstigeren Bedingungen für eine DOM-Bildung geringere DOC-Gehalte auf als die Bucher Perkolate. Dies ist auf die im Gatower Boden ebenfalls günstigeren Bedingungen für eine DOM-Mineralisierung zurückzuführen (Abb. 19, CO₂-Produktion und CO₂/DOC).

6.2.2 Vergleich der Nährstoff- und Schadstoffmobilisierungen

Ammonium und Nitrit waren in den Säulen beider Standorte während der gesamten Betriebsphase A nicht nachweisbar oder in unbedeutenden Mengen vorhanden. Dies lässt auf eine gute Belüftung der Säulen und ungesättigte Versickerungsbedingungen mit vollständiger Nitrifikation des nach mikrobiellem SOM-Abbau freigesetzten Ammoniums (Ammonifikation) schließen.

In Abb. 20 werden durch die Mittelwertbildung über die vier Säulen eines Standortes gleiche Nitratauswaschungen aus den beiden Böden suggeriert. Tatsächlich variieren die Nitratfrachten für den Standort Gatow über die Parallelsäulen zwischen 4 und 34 mg/Woche. Der Mittelwert von 19 mg/Woche NO₃-N ist daher eher als zufällig anzusehen.

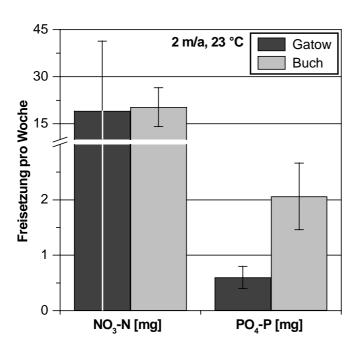


Abb. 20: Nährstofffrachten im Säulenablauf (2 m/a, 23 °C), Mittelwerte aus den Parallelsäulen je Standort.

Nitratauswaschungen für Standort Buch liegen dagegen im zwischen 18 Bereich und 26 mg/Woche NO₃-N. Sie haben zwar mit 20 % (Variationskoeffizient) einen sehr breiten Streubereich. lassen den Mittelwert von 22 mg/Woche NO₃-N jedoch richtig erscheinen. Tab. 11 zeigt die entsprechenden Konzentrationen, für den Standort Gatow aufgeschlüsselt nach den vier Einzelsäulen. Böden Beide weisen ein C/N-Verhältnis von 10 auf. Die C/N-Verhältnisse (mit C als Summe aus DOC und CO₂-C im Perkolat und CO₂-С in der Bodenluft) den Säulenabläufen liegen für die vier Buch-Säulen zwischen 8 und 11. im Mittel bei 10. Für die vier Gatow-Säu-

len liegen sie zwischen 90 und 30, also deutlich über dem Bodenwert. Diese hohen C/N-Verhältnisse deuten auf Stickstoffverluste während der Säulenpassage hin, deren Ursache unklar bleibt. Denkbar wären Nitratverluste durch Denitrifikation in wassergesättigten Mikromillieus bzw. Ammoniumverluste durch Kationenaustauschprozesse an der Bodenmatrix. Der Gatower Boden bietet durch seinen schwachen Lehmanteil für beide Prozesse günstigere Bedingungen als der rein sandige Bucher Boden. Wenngleich bemerkt werden muss, dass der Lehmanteil nur gering ist und auch der Gatower Boden als sandiger Boden einzustufen ist.

Die PO₄-P-Frachten betragen für Gatow 0,6 mg/Woche und für Buch 2,1 mg/Woche. Die Orthophosphat-Freisetzungen aus den Böden stehen damit nicht in Übereinstimmung mit

Tab. 11: Nitrat-N und Phosphat-P-Konzentrationen in den Perkolaten der Anlage B (Betriebsphase A, Mittelwerte der vier Parallelsäulen eines Bodens), in Klammern: 95 % Konfidenzintervall

| | | Gatow | Buch |
|--------------------|---------|----------------------|----------------------|
| NO ₃ -N | mg/L | 30,7 (± 34,9) | 35,0 (± 7,5) |
| Gatow: | Säule 1 | 44,8 (± 15,8) | |
| | Säule 2 | 17,9 (± 5,13) | |
| | Säule 3 | 6,75 (± 7,71) | |
| | Säule 4 | 53,2 (± 10,5) | |
| PO ₄ -P | mg/L | 0,99 (± 0,25) | 3,62 (± 0,53) |

dem Bodeninventar an Gesamt-Phosphor. Annähernd gleichen Bodengehalten (Gatow 3,8 g/kg, Buch 4,0 g/kg; Tab. 8, Kap. 6.1) steht Faktor von 3,6 Perkolatgehalten gegenüber. Dieses Verhalten ist schwer zu erklären. Phosphor kann in Böden vollständig in Mineralen von Fe, Al, und Ca vorliegen (Tischner, 1999), jedoch liegen in Oberböden 15-80 % des gesamten P in organischer Bindung vor (Gisi, 1997). Eine Freisetzung

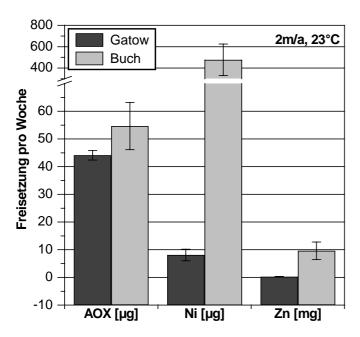


Abb. 21: Freisetzung der Schadstoffparameter AOX, Zink und Nickel pro Woche (Betriebsphase A, 23 °C, 2 m/a), Mittelwerte aus den vier Parallelsäulen je Standort.

aus organischen Quellen erscheint hier trotzdem unwahrscheinlich, da eine Änderung in der Intensität mikrobiellen Aktivität keinen Einfluss auf die PO₄-P-Freisetzungen hat (vgl. Kap. 6.3, Abb. 24). Generell gilt, dass in Calciumverbindungen gebundenes Phosphat mit sinkenden pH-Werten zunehmend wieder verfügbar wird (Scheffer & Schachtschabel, 1998). Oberhalb eines pH-Wertes von etwa 7,5 steigt die Löslichkeit der Calciumphosphate ebenfalls an, wenn die Ca-Konzentration durch ein Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht kontrolliert wird (Tischner, 1999). **Etwas** komplexer ist das Verhalten von Feund Al-Phosphaten. Hier wird das Phosphat mit steigendem pH-Wert aus den Feund AL-Verbindungen

zunehmend freigesetzt, da es gegen Hydroxidionen getauscht wird (Ligandaustausch; Scheffer & Schachtschabel, 1998). Eisen bildet mit Phosphat über einen weiten Konzentrationsbereich bei pH-Werten von etwa 7 bis 8,5 Kolloide. Bei niedrigeren pH-Werten herrschen positiv geladene, bei höheren negativ geladene und damit lösliche Kolloide vor (Sigg & Stumm, 1989). Die positive Ladung an Fe- und Al-Spezies bei sauren pH-Werten führt aber gleichzeitig auch zu sehr guter Phosphatadsorption und damit geringen Lösungskonzentrationen. Eine Aufkalkung saurer Böden auf einen pH von 6 - 6,5 kann daher die Phosphatverfügbarkeit in Böden erhöhen (Scheffer & Schachtschabel, 1998). Unter sauren Bedingungen aus Ca-Phosphaten freigesetztes P könnte an Fe- und Al-Verbindungen wieder festgelegt werden. Insgesamt scheint der saure pH-Wert des Bucher Bodens dessen höhere P-Freisetzung zu bedingen, da pH-Wert-bedingt nur Fe und Al als Bindungspartner zur Verfügung stehen. Im annähernd neutralen Gatower Boden können auch Ca-Phosphate als Senke für gelöstes P fungieren. Zur Interpretation der Phosphatmobilität in den beiden Böden wäre aber eine detaillierte Untersuchung der vorhandenen P-Spezies erforderlich, die im Rahmen des Untersuchungsprogramms nicht geleistet werden konnte.

Bei Betrachtung der Schadstoffmobilisierungen zeigt sich wiederum ein sehr unterschiedliches Freisetzungsverhalten der beiden Böden. Den vergleichbaren AOX-Frachten (Abb. 21, Tab. 12, Gatow: 44 μ g/Woche, Buch: 54 μ g/Woche) im Säulenablauf stehen gerade für Nickel um mehrere Größenordnungen differierende Schwermetallfrachten gegenüber (Gatow: 8,1 μ g/Woche, Buch: 477 μ g/L). Die Zinkfrachten liegen bei 0,3 bzw. 9,6 mg/Woche für Gatow bzw. Buch.

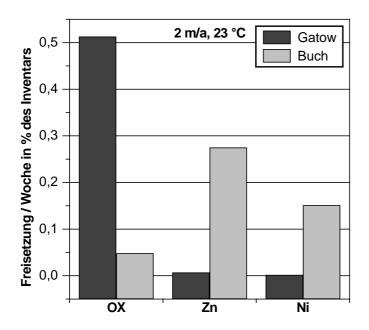


Abb. 22: Schadstofffrachten im Säulenablauf (2 m/a, 23 °C, Mittelwerte aus den Parallelsäulen je Standort) als % vom Bodeninventar (OX = organische Halogenverbindungen: AOX und EOX).

lm Gegensatz zu den Perkolatgehalten differieren die Bodengehalte für die Halogenorganika (EOX_F) um mehr als Faktor 10, während die Ni- und Zn-Gehalte in den beiden Böden vergleichbare Größenordnungen aufweisen (vgl. Tab. 8). Abb. 22 stellt die Freisetzung relativ zum Bodeninventar dar und verdeutlicht geschilderten Beobachtungen. Schwermetallausträge lassen sich plausibel über pH-Wert-Abhängigkeiten erklären. Für alle Schwermetalle nimmt ab einem Grenz-pH-Wert die Neigung zur Adsorption und Komplexierung ab und die Löslichkeit und Mobilisierbarkeit zu (vgl. Kap. 3.2.2). Für Nickel liegt dieser GrenzpH-Wert bei etwa 5,5, für Zink bei 5,5

bis 6 (Pardo & Guadalix 1996; Sauerbeck, 1985). Beim Gatower Boden liegen Boden- und Perkolat-pH über den genannten Grenz-pH-Werten, beim Bucher Boden darunter. Dadurch sind die betrachteten Schwermetalle in den Bucher Säulen sehr mobil und werden in hohen Mengen ausgewaschen. In den Gatower Säulen liegen sie dagegen überwiegend in immobiler Form vor und werden in vergleichsweise geringen Mengen ausgetragen.

Die Deutung der unterschiedlichen Halogenorganikfreisetzungen im Verhältnis zum Bodeninventar liegt nicht so klar auf der Hand. Denkbar ist die Kombination mehrerer Mechanismen:

1. Der saure pH-Wert des Bucher Bodens führt durch Protonierungsreaktionen zu einer geringeren Polarität natürlicher als auch anthropogener organischer Substanzen mit protonierbaren Gruppen. Dies bewirkt geringere Wasserlöslichkeit und damit bessere Sorption

Tab. 12: Konzentrationen für die Parameter AOX, Zn, Ni, Fe und Mn (Betriebsphase A, Mittelwerte der vier Parallelsäulen je Boden), in Klammern: 95 % Konfidenzintervall

| | | Gato | W | Buch | |
|-----|------|------|--------------|------|-------------|
| AOX | μg/L | 77 | (± 11) | 95 | (± 3) |
| Zn | mg/L | 0,41 | $(\pm 0,08)$ | 16,3 | $(\pm 5,1)$ |
| Ni | μg/L | 12,7 | $(\pm 3,0)$ | 810 | (± 234) |

(Andersson et al., 1999; Sollins et al., 1996; Stevenson 1982). Organische Schadstoffe mit protonierbaren Gruppen sollten also bei saurer Bodenreaktion weniger mobil sein als bei neutraler oder alkalischer.

2. Der saure pH-Wert des Bucher Bodens führt weiterhin, wie bereits erläutert, zu einer geringeren mikrobiellen Umsetzung bzw. Mineralisation von SOM. Es gehen demnach im Bucher Boden weniger Sorptionsplätze verloren als im Gatower Boden, wodurch auch weniger sorbierte Schadstoffe freigesetzt werden sollten.

3. Gleichzeitig wird im sauren Bucher Boden eventuell auch weniger DOM mikrobiell aus SOM gebildet, das lösungsvermittelnd auf organische Schadstoffe wirken und deren Mobilität erhöhen kann. Diese lösungsvermittelnde Wirkung von DOM wird jedoch nur für unpolare Stoffe beobachtet (vgl. Kap. 3.3) und wird keinen wesentlichen Einfluss in den vorliegenden Untersuchungen haben.

Die Bedingungen im Bucher Boden ermöglichen ein gleichsinniges und damit möglicherweise verstärkendes Wirken der geschilderten Einzelmechanismen.

6.3 Einfluss der Temperatur auf die SOM-Umsetzungen und Schadstoffmobilisierungen

Vorgehen bei den Auswertungen

In Abschnitt 6.2 wurde mit den gemittelten Werten der Parallelsäulen eines Bodens gearbeitet, um standortspezifische Unterschiede herauszustellen. Dies war möglich, weil in der Betriebsphase A alle Säulen unter gleichen Bedingungen betrieben wurden. In den folgenden Kapiteln wird jeweils ein Säulenpaar Buch/Gatow betrachtet. Für dieses Säulenpaar wurden bestimmte Betriebsbedingungen gegenüber einer Referenzphase (i.d.R. Betriebsphase A) geändert. Nach erneuter Einstellung konstanter Ablaufwerte wurden die Stofffreisetzungen aufgenommen. Die Mittelwertbildung erfolgt nun nur für eine Säule über den betrachteten Zeitraum. Die Mittelwerte der einzelnen Messgrößen werden mit den Mittelwerten derselben Säule der Referenzphase verglichen. Über Konfidenzintervalle bzw. Students-t-Tests wird ermittelt, ob die geänderten Betriebsbedingungen zu signifikanten Änderungen der Ablaufparameter geführt haben. Die Angaben in den folgenden Abbildungen stellen die gemittelten Messwerte der betrachteten Betriebsphase prozentual bezogen auf die gemittelten Messwerte der Referenzphase derselben Säule dar. Signifikante Mittelwertunterschiede zwischen der aktuellen Betriebs- und der Referenzphase werden mit * gekennzeichnet. Die prozentuale Darstellung lässt keine Rückschlüsse auf die Größe der einzelnen Messwerte zu. Deshalb werden die Perkolatkonzentrationen ergänzend in Tabellen aufgeführt. Durch die statistische Betrachtung einer Säule zu zwei verschiedenen Zeitpunkten wird auch eine Interpretation der Stickstoffumsetzungen möglich, obwohl diese bei den vier Gatow-Säulen für die Betriebsphase A sehr unterschiedlich sind (vgl. Tab. 11).

Die Temperatur stellt zwar keinen im Feld beherrsch- und steuerbaren Parameter dar, aber sie eröffnet die Möglichkeit, die mikrobielle Aktivität gezielt und stark zu beeinflussen. Es sollte durch Variation der Temperatur also möglich sein, Abhängigkeiten zwischen den mikrobiellen SOM-Umsetzungen und der Mobilisierung von Schadstoffen zu erkennen. Darüber hinaus spiegelt die Versuchstemperatur von 10 °C die mittlere Jahrestemperatur der Berliner Böden wider. Die normale Versuchstemperatur von 23 °C führt zu höheren Umsetzungsraten als im Feld. Für eine Gatow- und eine Buch-Säule wurde daher nach der Einfahrphase die Temperatur von 23 auf 10 °C gesenkt (Betriebsphase B, Säulen 1 und 8; Referenz: Betriebsphase A, Säulen 1 und 8, 23 °C, 2 m/a).

Abb. 23 und Tab. 13 zeigen deutlich, dass von den Parametern der SOM-Umsetzungen die mikrobielle Aktivität am stärksten von der Temperatursenkung beeinflusst wird. Dies ist zu erkennen an der CO₂-Produktion, die in der Gatow-Säule um 75 % und in der Buch-Säule um 64 % reduziert wird. Analog dazu sinkt erwartungsgemäß auch die DOC-Fracht, aber mit 43 % für Gatow und 30 % für Buch nicht so stark wie die Atmung. Der Rückgang des Quotienten aus CO₂-Produktion und DOC-Freisetzung für beide Standorte um 55 % zeigt eine weniger vollständige Mineralisierung der umgesetzten organischen Substanzen. Dadurch

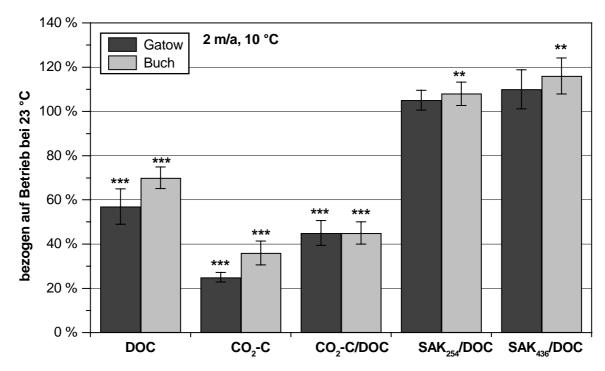


Abb. 23: Einfluss einer Temperatursenkung von 23 °C auf 10 °C auf die Freisetzung von DOC, CO₂-C sowie die Verhältnisse CO₂-C/DOC, SAK₂₅₄/DOC und SAK₄₃₆/DOC (2 m/a, 10 °C, ungesättigte und dauerfeuchte Bedingungen). Ablauffrachten bei 10 °C bezogen auf die Ablauffrachten bei 23 °C (*: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant).

erreicht ein größerer Anteil des mobilisierten organischen Materials den Säulenablauf. Dies erklärt den geringeren Rückgang der DOC-Fracht im Vergleich zur CO₂-Produktion.

Die Temperatursenkung übt auf die Respiration des Gatower Bodens einen stärkeren Einfluss aus als auf den des Standortes Buch. Gatow ist der mikrobiologisch aktivere Boden und reagiert daher offenbar empfindlicher auf eine Veränderung der Umweltbedingungen. Auf die Respiration der auf Grund des niedrigen pH-Wertes weniger aktiven Mikroorganismen des Bucher Bodens wirkt sich die Temperatursenkung weniger stark aus.

Tab. 13: Parameter der SOM-Umsetzungen bei 23°C und 10°C

| | | Ga | tow | Bu | ıch |
|-------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|
| | • | 23 °C | 10 °C | 23 °C | 10 °C |
| DOC | mg/L | 30 | 18 | 46 | 30 |
| CO ₂ -C | mg/Woche | 409 | 104 | 307 | 111 |
| CO ₂ -C/DOC | | 23 | 10 | 11 | 5,1 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | L/(m·mg) | 3,6 | 3,8 | 3,3 | 3,6 |
| SAK ₄₃₆ /DOC | L/(m·mg) | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,2 |

Der Einfluss der Temperatur auf die rein physikalische Desorption der untersuchten Substanzgruppen unabhängig von mikrobiellen Einflüssen ist hier nicht quantifizierbar. Die Desorption sollte mit sinkender Temperatur ebenfalls sinken und wäre damit eine weitere mögliche Ursache für den geringeren Rückgang der DOC-Freisetzungen im Vergleich zur CO₂-Produktion. Ein Versuch, die rein physikalisch freigesetzten Substanzmengen der betrachteten Parameter mit sterilisiertem Bodenmaterial zu untersuchen, war nicht erfolgreich (vgl. Kapitel 6.9).

Die Qualität des mobilisierten organischen Materials ändert sich temperaturabhängig nur unbedeutend. Für beide Böden ist bei 10 °C ein leichter, aber nur für die Säule des Standortes Buch ein signifikanter Anstieg der UV-aktiven- und der Färbungsanteile im DOC festzustellen. Bei 23 °C werden eventuell auch aromatische und hochmolekulare Strukturen abgebaut oder angegriffen. Diese werden offenbar in dem mikrobiologisch weniger aktiven Bucher Boden bei nun noch ungünstigeren Abbaubedingungen auf Grund der geringeren Temperatur nicht bzw. noch weniger umgesetzt.

Der verringerte Abbau organischer Substanz im Boden manifestiert sich auch in einer reduzierten Nitratfreisetzung (Abb. 24, Tab. 14). Der Rückgang der Nitratfreisetzungen ist in Folge der stärkeren Verringerung der SOM-Umsetzungen im Gatower Boden stärker als im Bucher Boden. Die C/N-Verhältnisse sinken in den Perkolaten beider Standorte nach der Temperatursenkung leicht: Für Gatow von 9,8 auf 9,0; für Buch von 11,6 auf 8,9. Die Stickstoffspezies Ammonium und Nitrit sind in dieser Betriebsphase für die betreffenden Säulen nicht nachweisbar oder in nur unbedeutenden Mengen vorhanden.

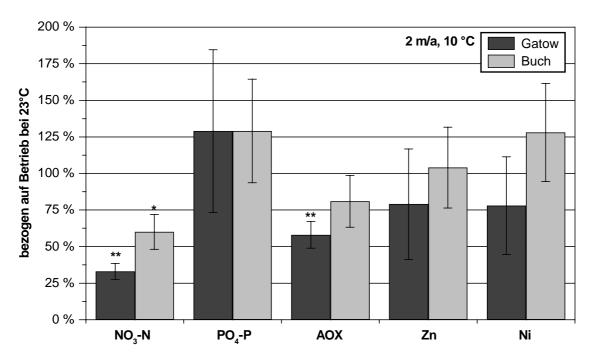


Abb. 24: Einfluss einer Temperatursenkung von 23 °C auf 10 °C auf die Nährstoffe N und P, sowie den Parameter AOX und die Schwermetalle Zn und Ni (2 m/a, ungesättigte und dauerfeuchte Bedingungen). Ablauffrachten bei 10 °C bezogen auf die Ablauffrachten bei 23 °C (*: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant).

Die Phosphat-Freisetzungen werden von der Temperatursenkung nur unwesentlich beeinflusst. Der für beide Säulen 30 %ige Anstieg der o-PO₄-Fracht wird auf Grund hoher Messwertschwankungen nicht signifikant (Abb. 24). Dies zeigt, dass Phosphat überwiegend über chemisch/physikalisch und nicht mikrobiell kontrollierte Prozesse aus anorganischer Bindung freigesetzt wird (vgl. Kap. 6.2.2).

Tab. 14: Nährstoff-, AOX- und Schwermetallkonzentrationen bei 23°C und 10°C (LF = elektrische Leitfähigkeit)

| | | Gatow | | Buch | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 23 °C | 10 °C | 23 °C | 10 °C |
| NO ₃ -N | mg/L | 45 | 14 | 30 | 16 |
| PO ₄ -P | mg/L | 1,2 | 1,5 | 3,2 | 3,5 |
| AOX | μg/L | 73 | 46 | 97 | 72 |
| Ni | μg/L | 12 | 12 | 733 | 815 |
| Zn | mg/L | 0,34 | 0,31 | 14 | 14 |
| рН | | 7,18 | 7,4 | 5,24 | 5,37 |
| LF | μS/cm | 1075 | 790 | 954 | 820 |

Für den AOX ist insgesamt ein mit dem DOC vergleichbares Verhalten zu beobachten. Für die Gatow-Säule ist eine signifikante Verringerung des AOX-Austrags um 42 % zu verzeichnen. Die AOX-Konzentrationen liegen nach der Temperatursenkung im Mittel bei 46 µg/L. Für die Buch-Säule ist analog zum DOC ein geringerer Temperatureinfluss auf die AOX-Freisetzung zu beobachten als für die Gatow-Säule. Die Reduktion der AOX-Austräge beträgt lediglich 19 % und ist nicht signifikant. Die AOX-Konzentrationen sind nach der Temperatursenkung mit im Mittel 72 µg/L immer noch sehr hoch. Die Reduzierung des AOX-Austrags nach Temperatursenkung liegt demnach für beide Böden in der gleichen Größenordnung wie die Verringerung des DOC-Austrags. Das gleichsinnige Verhalten der Parameter CO₂, DOC und AOX lässt im Gatower Boden (signifikante Reduzierung aller Parameter) auf einen Zusammenhang zwischen mikrobieller Aktivität und Freisetzung organischer Halogenverbindungen schließen. Allerdings gilt hier ebenso wie für den DOC, dass der Einfluss der Temperatursenkung auf die physikalischen Desorptionsvorgänge nicht quantifizierbar ist. Bei Einbeziehung des Temperatureinflusses auf die Desorption wären die Änderungen in dieser Betriebsphase gegenüber der Referenzphase voraussichtlich weniger stark ausgeprägt.

Ein Einfluss der Temperatursenkung auf die Mobilisierung der Schwermetalle ist dagegen nur mäßig oder gar nicht vorhanden. Die Schwermetallausträge werden für den Standort Gatow zwar um etwa 20 % reduziert. Auf Grund der insgesamt großen Schwankungsbreiten kann ein signifikanter Mittelwertunterschied jedoch nicht nachgewiesen werden. Für den Standort Buch bleiben die Schwermetalle Zn und Ni im Rahmen ihrer Schwankungsbreiten

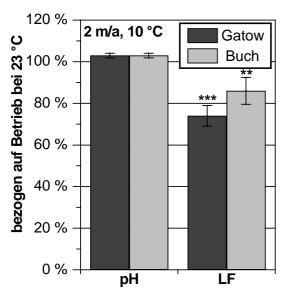


Abb. 25: Änderung von pH-Wert und Leitfähigkeit nach Temperatursenkung (*: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant).

konstant. Die Schwermetallmobilisierungen sind in Buch offenbar rein pH-Wert gesteuert. Mögliche weitere Einflüsse treten in den Hintergrund.

Die Temperatursenkung führt neben den geschilderten Effekten insgesamt zu einer deutlichen Reduzierung der Salzbelastungen in den Perkolaten beider Böden, wie am Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit (Gatow von 1075 µS/cm auf 790 µS/cm, Buch von 954 µS/cm auf 820 µS/cm, Abb. 25) zu erkennen ist. Dies kann als Beleg für eine insgesamt bessere Sorption bei der niedrigeren Temperatur, die bereits beim DOC und AOX diskutiert wurde, gewertet werden Die Leitfähigkeiten liegen bei 10 °C in der Größenordnung des Berliner Trinkwassers. Der pH-Wert bleibt für beide Böden trotz der deutlich gesunkenen Mineralisation unbeeinflusst.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Temperatursenkung um 13 °C den stärksten Einfluss auf die Respiration ausübt. Einhergehend sind für den mikrobiologisch aktiveren Gatower Boden auch signifikante Reduzierungen in der Freisetzung der organischen Parameter DOC und AOX festzustellen. Für den Gatower Boden ist demnach ein Zusammenhang zwischen der Mineralisation der organischen Bodensubstanz und der Freisetzung organischer Stoffe wahrscheinlich.

Tab. 15: Qualitätsvergleich zwischen Trink- und Klarwasser (LF = elektrische Leitfähigkeit, ±: 95 %-Konfidenzintervall)

| | | TW | ± | KW | <u>±</u> |
|-------------------------|----------|------|------|--------|----------|
| рН | | 7,62 | 0,1 | 7,5 | 0,1 |
| LF | μS/cm | 753 | 15 | 1212,9 | 64,7 |
| DOC | mg/L | 4,6 | 0,6 | 12,5 | 1,1 |
| SAK ₂₅₄ | 1/m | 9,3 | 0,2 | 33,6 | 1,8 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | L/(m·mg) | 1,97 | 0,20 | 2,67 | 0,19 |
| SAK ₄₃₆ | 1/m | 0,24 | 0,04 | 2,39 | 0,24 |
| SAK ₄₃₆ /DOC | L/(m·mg) | 0,05 | 0,01 | 0,19 | 0,02 |
| NO ₃ -N | mg/L | 1,42 | 0,24 | 5,46 | 3,13 |
| PO ₄ -P | mg/L | 0,13 | 0,38 | 0,41 | 0,20 |
| AOX | μg/L | 9,90 | 1,35 | 38,70 | 4,97 |
| Ni | μg/L | 3,30 | 4,40 | 6,16 | 3,35 |
| Zn | mg/L | 0,06 | 0,02 | 0,05 | 0,02 |

6.4 Einfluss der Zulaufqualität: Vergleich zwischen Trinkwasser- und Klarwasserbeschickung

Klarwasserbeschickung wurde als Maßnahme zur Feuchthaltung der Rieselfelder diskutiert. Bei noch vorhandener Infrastruktur kann dies kostengünstig umgesetzt werden. Tab. 15 und Abb. 26 zeigen, dass der Ablauf der Kläranlage Ruhleben im Vergleich zum Trinkwasser deutliche Belastungen aufweist. Neben

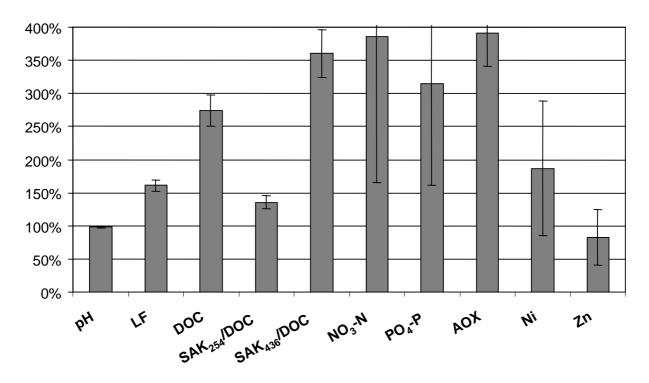


Abb. 26: Klarwassergehalte ausgewählter Parameter prozentual bezogen auf die jeweiligen Trinkwassergehalte (Mittelwerte Betriebsphase B)

einem allgemein höheren Salzgehalt, zu erkennen an der um 50 % höheren elektrischen Leitfähigkeit, sind vor allem die organischen Parameter DOC und AOX ebenso wie die Färbung und die Nährstoffe N und P deutlich, teilweise um annähernd 400 %, gegenüber den Gehalten im Trinkwasser erhöht. Um mögliche Einflüsse aus der Qualitätsänderung des Zulaufwassers auf die Freisetzung der betrachteten Parameter zu erkennen, wurde ein Säulenpaar (Gatow: Säule 4, Buch: Säule 5) bei einer Beschickung von 2 m/a von Trink- auf Klarwasser umgestellt.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt wie zu Beginn von Kap. 6.3 beschrieben. In den folgenden Abbildungen wird die Änderung der Perkolatwerte nach Umstellung der Säulen auf Klarwasserbeschickung (Betriebsphase B), bezogen auf die Ablaufwerte bei Trinkwasserbeschickung (Betriebsphase A, Referenzphase), dargestellt. Die Abbildungen enthalten zusätzlich einen Prognosewert je Säule und Parameter, der sich aus der Eigenbelastung des Klarwassers ergibt und wie folgt berechnet wird (Gl. 12): Die Trinkwassergehalte werden von den Klarwassergehalten subtrahiert. Diese Differenz wird bezogen auf den Perkolatgehalt bei Trinkwasserbeschickung (Referenzzeitraum) des jeweiligen Parameters der betrachteten Säule. Dieser Prozentwert zuzüglich 100 % führt zum Prognosewert. Er gibt die maximal mögliche Änderung unter der Voraussetzung wider, dass die Klarwassereigenbelastung vollständig und ohne Veränderung (Adsorption oder Metabolisierung) durch die Säule durchbricht.

(12)
$$P = 100\% + \frac{100\%}{C_{Ref}} (C_{KW} - C_{TW}) = Prognosewert$$

 C_{TW} = Konzentration im Trinkwasser

 C_{KW} = Konzentration im Klarwasser

C_{Ref} = Konzentration im Perkolat der Refe-

renzphase (Trinkwasserbeschickung)

100%= C_{Ref} in %

Abb. 27 zeigt die Änderung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit nach Umstellung auf Klarwasserbeschickung. Der pH-Wert der Perkolate beider Böden wird nicht beeinflusst. Die Salzbelastung steigt dagegen für beide Standorte signifikant an, jedoch nicht so stark, wie dem Prognosewert nach erwartet wird. Ein Teil der Salzbelastung des Klarwassers wird demnach in den Böden zurückgehalten. Eine Verringerung der Leitfähigkeit ist auch durch eine Stickstoffelimination in Folge Denitrifikation denkbar.

Ein deutlicher Einfluss der Klarwasserbeschickung auf die Parameter der SOM-Umsetzung kann nicht festgestellt werden (Abb. 28). Entgegen den Erwartungen ändert sich der DOC-Gehalt im Perkolat für beide Säulen nicht, obwohl eine bis zu 25 %ige Zunahme prognostiziert wurde. Auch die Zusammensetzung des mobilisierten DOM bleibt wider erwarten nahezu gleich (Abb. 28: SAK₂₅₄/DOC, SAK₄₃₆/DOC). In Folge des zusätzlichen hohen Huminstoffeintrags über das Klarwasser (Abb. 26: SAK₄₃₆/DOC) wurde eine starke Erhöhung der Färbungsanteile im Perkolat-DOC (SAK₄₃₆/DOC) nach Umstellung auf Klarwasser-beschickung erwartet. Zu vermuten ist daher, dass Huminstoffanteile des Klarwasser-DOC im

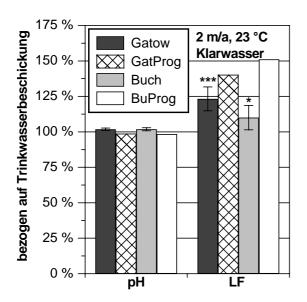


Abb. 27: pH-Wert und Leitfähigkeit der Säulenperkolate nach Klarwasserbeschickung
bezogen auf Trinkwasserbeschickung,
LF = elektrische Leitfähigkeit
(*: signifikant; **: sehr signifikant;
***: höchst signifikant).

Boden zurückgehalten werden. Als Mechanismus liegt hier die Sorption nahe, da vor allem die Färbung des Klarwassers eliminiert wurde. Gefärbte organische Moleküle haben hohe Molekülmassen und hohe Anteile an unpolaren aromatischen Strukturen, die gute Voraussetzungen für eine Sorption bieten. Gleichzeitig stellen sie häufig Endprodukte des mikrobiellen Abbaus dar. Eine weitere Metabolisierung scheint daher unwahrscheinlich, zumal die Werte für die CO₂-Freisetzung und den Quotient CO2-C/DOC für beide Säulen signifikant um etwa 10 % sinken. Begünstigend auf derartige Sorptionsvorgänge würde sich der Salzgehalt des Klarwassers auswirken (Avena & Koopal, 1999; Sollins et al., 1996; Vance & David, 1989), der ebenfalls nicht vollständig durch die Säulen durchbricht (vgl. Abb. 27).

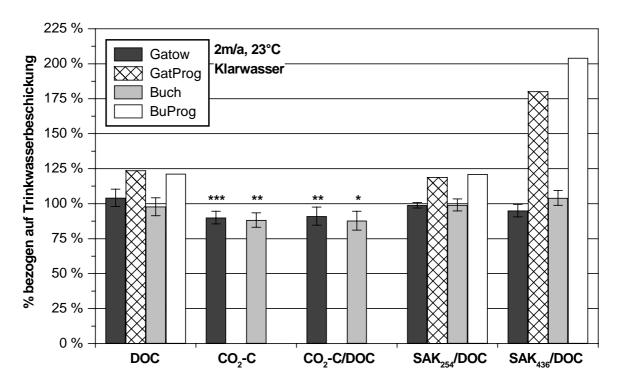


Abb. 28: Umsetzungen der organischen Substanz nach Umstellung auf Klarwasserbeschickung bezogen auf die Ergebnisse bei Trinkwasserbeschickung (*: signifikant; **: sehr signifikant; **: höchst signifikant)

Für die Nährstoffe wurde keine bedeutende Änderung der Ablauffrachten erwartet, da die deutlichen Konzentrationsunterschiede zwischen Klar- und Trinkwasser lediglich einen geringen Anteil an den Perkolatfrachten ausmachen. Der Hauptteil der Perkolatbelastung ist bodenbürtigen Ursprungs und übersteigt die Klarwasserbelastung um das 6- bis 10-fache.

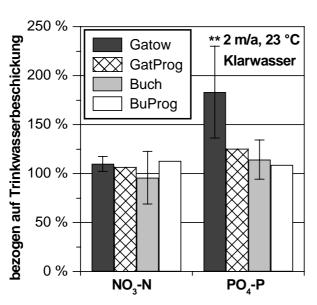


Abb. 29: Freisetzung der Nährstoffe N und P nach Umstellung auf Klarwasserbeschickung (*: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant)

Die Nitratfrachten in den Säulenabläufen beider Böden als auch die Phosphatfracht der Buch-Säule ändern sich nach Umstellung auf Klarwasserbeschickung erwartungsgemäß nicht (Abb. 29). Nitritionen sind nicht nachweisbar und Ammonium ist nur in unbedeutenden Konzentrationen vorhanden. Die Phosphatfracht im Ablauf der Gatow-Säule steigt entgegen den Erwartungen jedoch signifikant um etwa 80 % an (Abb. 29). Diese Frachterhöhung ist, wie bereits erwähnt, nicht mit einer Phosphatbelastung des Klarwassers erklärbar, sondern mit im Boden ablaufenden Prozessen, die sich über die Zeit der Klarwasserbeschickung in einer kontinuierlich steigenden Phosphatkonzentration im Perkolat äußern. Das Versickerungsvolumen weist nur geringe Schwankungen (VK = 9 % mit n = 25) und keine Trends über die betrachtete Betriebsphase B auf. Ein vergleichbarer Zusammenhang wird sich auch bei den Parametern AOX und Nickel finden (Abb. 30). Die Ursache für diese Anstiege ist nicht ersichtlich.

Für die AOX-Ablauffrachten wurde nach Umstellung auf Klarwasserbeschickung ein etwa 30 %iger (Buch) bzw. 40 %iger (Gatow) Anstieg erwartet (Abb. 30). Schließlich wurde zumindest für den Standort Gatow davon ausgegangen, dass die Rieselfeldböden mit AOX sorptiv gesättigt sind (Berliner Wasserbetrieb, 1990 und 1988). Außerdem sollte der Rest-AOX des Klarwassers selbst schlechte Eliminationseigenschaften besitzen, da gut sorbierbare und gut biologisch abbaubare Anteile bereits in der Kläranlage durch biologischen Abbau oder Sorption an den Klärschlamm eliminiert worden sein sollten.

Für die Gatow-Säule ist ein signifikanter etwa 60 %iger Anstieg der AOX-Frachten nach Umstellung auf Klarwasserbeschickung zu erkennen (Abb. 30), der damit höher ausfällt als erwartet. Dies ist wieder auf die bereits für P erwähnte kontinuierliche Konzentrationszunahme im Perkolat mit der Zeit zurückzuführen.

Die AOX-Ablauffrachten der Buch-Säule ändern sich entgegen den Erwartungen nach Umstellung auf Klarwasser nicht, sondern bleiben im Rahmen der Schwankungsbreiten konstant. Der Bucher Boden hat offenbar noch Sorptionspotential auch gegenüber schlecht sorbierbaren halogenierten organischen Verbindungen. Dies ist wahrscheinlich auf seinen sauren pH-Wert zurückzuführen. Eine Elimination durch biologischen Abbau des Klarwasser-AOX während der Säulenpassage ist unwahrscheinlich. Diverse Untersuchungen belegen einen bedeutenden Abbau halogenorganischer Verbindungen bisher nur unter anaeroben

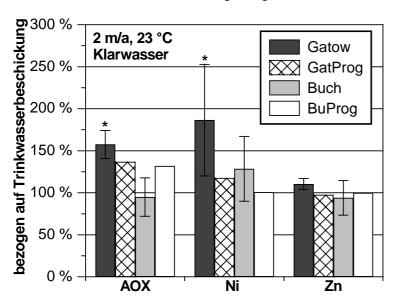


Abb. 30: Änderung der AOX- und Schwermetallfrachten nach Umstellung auf Klarwasserbeschickung bezogen auf die Frachten bei Trinkwasserbeschickung (*: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant)

Bedingungen (Drewes. Bouwer & McCarthy, 1983; Singer et al., 1993; van der Meer et al., 1992), die in den ungesättigt betriebenen Säulen nur Mikromillieus von Aggregaten gegeben sein können. Gerade für die reduktive Dehalogenierung, die als wichtigster Abbaumechanismus für Halogenorganika angesehen wird, wird ein pH-Optimum von 8 gefunden (Scholz-Muramatsu & Flemming, 1992; van der Meer et al., 1992; Bouwer & Wright, 1988). Der pH-Wert des Bucher Bodens liegt dagegen unter 5.

Für die Schwermetalle Nickel und Zink wurden nur geringe

bzw. keine Frachtänderungen durch die Klarwasserumstellung erwartet, was sich auch bestätigt. Für den Parameter Nickel bildet die Gatow-Säule wieder eine Ausnahme. Auch dieser nicht in dieser Höhe erwartete Anstieg der Frachten wird, wie bereits für Phosphat und AOX, durch einen nicht erklärbaren kontinuierlichen Anstieg der Konzentrationen über die Zeit verursacht.

Tabelle 16 gibt eine Übersicht über die Konzentrationsänderungen nach der Umstellung des Zulaufs.

Insgesamt bleibt festzustellen, dass die Umstellung von Trinkwasser- auf Klarwasserbeschickung trotz der teilweise deutlich höheren Eigenbelastung des Klarwassers nicht die erwar-

Tab. 16: Konzentrationen der untersuchten Parameter bei Trinkwasser- und Klarwasserbeschickung (in Klammern: 95 %-Konfidenzintervall, TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

| | | | Gatow | | | Buch | | | |
|--------------------|------|------|--------|------|--------|------|-------|-------|--------|
| | | LW | (±) | KW | (±) | LW | (±) | KW | (±) |
| DOC | mg/L | 32 | (0,6) | 33,9 | (1,7) | 40,3 | (1,2) | 38,1 | (2,2) |
| NO ₃ -N | mg/L | 53,2 | (10,5) | 66,7 | (5,6) | 35,3 | (5,6) | 30,7 | (7,4) |
| PO ₄ -P | mg/L | 1,0 | (0,3) | 1,9 | (0,4) | 3,6 | (0,1) | 3,7 | (0,7) |
| AOX | μg/L | 84 | (21) | 116 | (10) | 93 | (22) | 82 | (8) |
| Ni | μg/L | 13,1 | (3,8) | 23,9 | (8,4) | 658 | (144) | 796 | (146) |
| Zn | mg/L | 0,4 | (0,2) | 0,58 | (0,06) | 14,4 | (4,6) | 13,40 | (1,77) |

teten Qualitätsminderungen der Perkolate hervorgerufen hat. Deutliche Qualitätsminderungen werden für das Perkolat der Gatow-Säule für die elektrische Leitfähigkeit und den AOX festgestellt. Für das Perkolat der Buch-Säule wird nur eine signifikant erhöhte Salzbelastung beobachtet. Vor allem für die Nährstoffe besteht ein großer Konzentrationsunterschied zwischen Trink- und Klarwasser. Die Eigenbelastung des Klarwassers fällt jedoch im Vergleich zu den hohen bodenbürtigen stofflichen Mobilisierungen vergleichsweise wenig ins Gewicht. An dieser Stelle muss aber bemerkt werden, dass jede zusätzliche Belastung des Sickerwassers und damit jede zusätzliche Kontaminationsmöglichkeit des Grundwassers vermieden werden muss.

6.5 Einfluss der Beregnungsmenge auf die Freisetzung der betrachteten Parameter

Die versickerte Wassermenge beeinflusst in Abhängigkeit von der Wasserqualität des Zulaufs vor allem Lösungskonzentrationen und Desorptionsprozesse. Das Zulaufwasser wird während der Bodenpassage mit bodenbürtigen Stoffen angereichert. Bei höheren Versickerungsgeschwindigkeiten findet ein schnellerer Abtransport der freigesetzten Substanzen statt. Gleichzeitig hat das Sickerwasser durch den höheren Volumenstrom von wenig belastetem Zulaufwasser geringere Lösungskonzentrationen, die zu verstärkter Desorption

führen. Höhere Versickerungsmengen sollten so einen schnelleren und mengenmäßig stärkeren Austrag der Stoffe aus dem System bewirken.

Die geschilderten Prozesse sind einerseits bei einer Bewirtschaftung durch Bewässerung in Betracht zu ziehen und laufen andererseits auch bei unter Bewirtschaftung nicht zu beeinflussenden Starkregenereignissen ab. Sie sollten durch die Variation der Versickerungsmenge zwischen 2 und 10 m/a simuliert werden. Ergänzend wurde in diese Versuchsreihe noch eine geringere Versickerungsmenge von 1 m/a mit einbezogen, um sich der realen Niederschlagsmenge im Berliner Raum anzunähern. Die mittlere Niederschlagsmenge im Raum Berlin beträgt etwa 500 mm/a (Hoffmann et al., 1995; Grundwasserneubildung in Buch 1993/94: zwischen 160 und 208 mm/a, Renger et al., 1995 a). Die üblicherweise für die Versuche eingesetzte Versickerungsmenge von 2 m/a liegt deutlich darüber und führt zu höheren absoluten Freisetzungen als im Feld. Für diese Versuchsserie wurde Trink- und Klarwasser eingesetzt. Letzteres jedoch lediglich mit den Versickerungsmengen 2 und 6 m/a.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Änderung der betrachteten Parameter in Abhängigkeit von der Versickerungsmenge. Die Versuchsreihe wurde an unterschiedlichen Säulen durchgeführt. Die Datenpunkte bei der Beschickung von 2 m/a stellen die Mittelwerte der vier Parallelsäulen während der Betriebsphase A dar. In der Regel liegt die Abweichung der vier Parallelsäulen eines Standortes in der gleichen Größenordnung wie die zeitliche Schwankung bei einer Säule. Eine Auswertung der Versuchsreihe mit unterschiedlichen Säulen erscheint daher zulässig. Bei starken Abweichungen eines Parameters innerhalb der vier Parallelsäulen eines Standortes, wie z.B. für Nitrat (Gatow), kann eine Auswertung der Ergebnisse nicht vorgenommen werden.

Abb. 31 zeigt den Einfluss der versickerten Wassermenge auf die Respiration. Bei einer Infil-

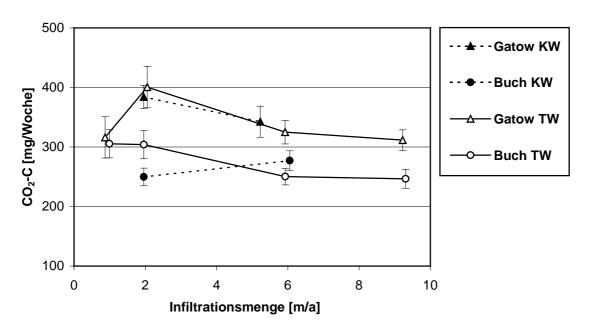


Abb. 31: Einfluss der Versickerungsmenge auf die Respiration (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

trationsrate von etwa 2 m/a (Trinkwasserbeschickung) liegen offenbar optimale Wachstumsbedingungen vor, was an einer maximalen CO₂-Produktion zu erkennen ist. Bei höheren Wasserdargebot sinkt die Respiration wahrscheinlich in Folge schlechter Bodenbelüftung. Für den Standort Gatow ist auch bei geringen Wassermengen eine Verringerung der Atmung zu beobachten, die durch Substrat- und Nährstoffmangel auf Grund von behinderter Diffusion bei zu geringen Wassergehalten verursacht sein kann (Franzluebbers et al., 1996; Haider, 1996; van Gestel et al., 1991; Skopp et al., 1990; Puig-Gimenez & Chase, 1983). Die Buch-Säule zeigt bei der Versickerungsmenge von 1 m/a keine verminderte Respiration.

Die Menge an infiltriertem Wasser beeinflusst demnach die Atmung, jedoch sind die Änderungen bei weitem nicht so stark wie nach Verringerung der Temperatur (Verminderung der Respiration für Gatow um 75 %, für Buch um 64 %). Beide Böden zeigen eine Verminderung von etwa 23 % zwischen der Respiration bei 2 m/a und 10 m/a. Sie reagieren somit, im Gegensatz zu den Ergebnissen nach Variation der Temperatur, gleich stark. Die Klarwasserergebnisse decken sich für die Respiration der Buch-Säule nicht mit den durch Trinkwasserbeschickung erhaltenen Ergebnissen. Die Respiration in der Buch-Säule bei 6 m/a steigt gegenüber der bei 2 m/a an. Möglicherweise puffert das Klarwasser in der höheren Versickerungsmenge einen Teil der Bodenacidität und verbessert somit die mikrobiellen Wachstumsbedingungen. Diese Vermutung wird durch den Perkolat-pH-Wert jedoch nicht gestützt. Er wird in Folge der Klarwassersickerung lediglich um knapp 0,2 Einheiten erhöht.

Bei Betrachtung der absoluten freigesetzten Mengen zeigt sich, dass höhere Wassermengen tatsächlich zu stärkerer Desorption führen, wie Abb. 32 exemplarisch für den DOC zeigt. Die freigesetzten DOC-Frachten steigen mit höheren Versickerungsraten erheblich an. Zwischen 2 und 10 m/a ist dieser Anstieg annähernd linear (Tab. 17). Bei Variation der Versickerungsmenge von 2 m/a auf 1 m/a sinkt die DOC-Fracht überproportional. Die Steigung ist in die-

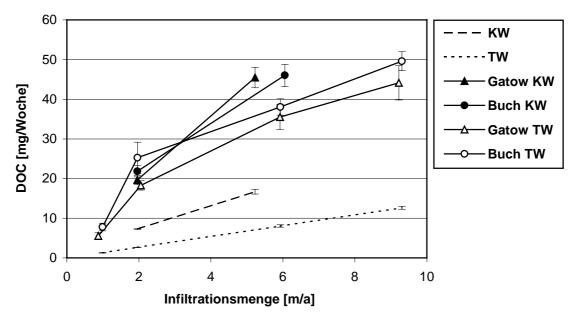


Abb. 32: Freigesetzte DOC-Frachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

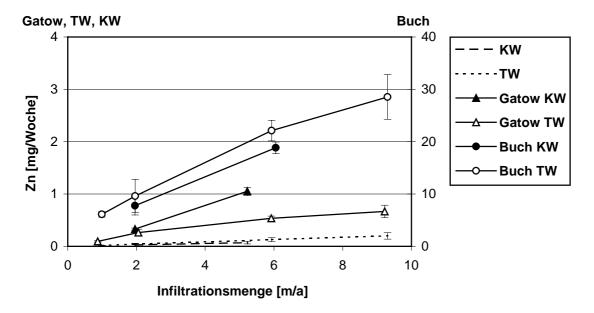


Abb. 33: Änderung der freigesetzten Zinkfrachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

sem Bereich größer und der Gesamtverlauf (1 bis 10 m/a) ist nicht linear. Dieser Zusammenhang gilt neben dem DOC auch für den organischen Schadstoffparameter AOX. Für die anorganischen Parameter ist der Verlauf der Frachten auch bei der kleinen Versickerungsmenge (von 1 m/a auf 2 m/a) noch linear (Abb. 33 exemplarisch für Zink). Die überproportionale Abnahme der DOC- und AOX-Frachten bei geringen Versickerungsmengen lässt zusätzlich zur Sorption auf weitere Mechanismen schließen, die die Freisetzung der Stoffmengen der organischen Parameter im Perkolat steuern.

Tab. 17: Bestimmtheitsmaße der linearen Regression für die freigesetzten Stofffrachten für Versickerungsmengen zwischen 2 und 10m/a (Trinkwasserbeschickung)

| | r ² (2-10m/a) | | | | |
|--------|----------------------|--------|--|--|--|
| _ | Gatow | Buch | | | |
| DOC | 0,9779 | 0,9997 | | | |
| AOX | 0,9580 | 0,9900 | | | |
| Zink | 0,9772 | 0,9814 | | | |
| Nickel | 0,9788 | 0,9839 | | | |

Diese weiteren Einflussfaktoren erschließen sich bei Betrachtung der Konzentrationsänderung mit zunehmendem Volumenstrom.

Die DOC-Konzentrationen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (Abb. 34) zeigen einen mit der mikrobiellen Aktivität vergleichbaren Verlauf. Im Bereich von 2 m/a ist analog zur Respiration ein Maximum zu beobachten. Bei höheren und bei niedrigeren Versickerungsmengen sinken die DOC-Konzentrationen. Bei höheren Wassermengen ist von Konzentrationsverringerung durch reine Verdünnungseffekte auszugehen. Die Konzentrationsänderung bei geringeren Wassermengen zum Teil auf mikrobielle Abbauvorgänge zurückzuführen. Mit der Verringerung der Versickerungsmenge steigt

die Aufenthaltszeit des Wassers in den Säulen. Traceruntersuchungen (vgl. Tab. 61, Kap. 10.4) ergeben bei 10 m/a eine mittlere Aufenthaltszeit des Wassers in den Säulen von 5-7 Tagen und bei 2 m/a zwischen 16 und 22 Tagen. Bei 1 m/a ist von einer Aufenthaltszeit von

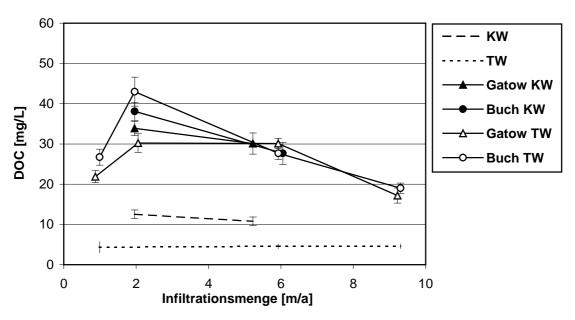


Abb. 34: DOC-Konzentrationen im Perkolat in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

über 3 Wochen auszugehen. Diese wurde jedoch nicht experimentell ermittelt. Die höheren Aufenthaltszeiten des Wassers bei geringen Versickerungsmengen bieten die Möglichkeit biologischen Abbaus des freigesetzten DOC (Savric et al., 2000). Dieser wird sichtbar an einem starken Anstieg des Quotienten CO₂-C/DOC, der bei 1 m/a sehr hohe Werte von 54 (Gatow) bzw. 40 (Buch) aufweist (vgl. Abb. 65 bzw. Tab. 39, Kap. 10.3.4). Bei 2 m/a liegt der Quotient lediglich bei 22 (Gatow) bzw. 12 (Buch). Beim Standort Gatow führt die geringere mikrobielle Aktivität (Abb. 31) gleichzeitig zu geringerer mikrobieller DOM-Bildung. Insgesamt ergibt sich bei der Verringerung des Zulaufvolumenstroms von 2 m/a auf 1 m/a eine DOC-Reduzierung um 38 % bzw. 16 mg/L für Buch und 28 % bzw. 8 mg/L für Gatow. In Abbauversuchen hat sich gezeigt, dass der bei 2 m/a freigesetzte DOC zu 40 % (Gatow) bzw. 20 % (Buch) weiter abbaubar ist (Schönfeld, 1999). Eine weitere Eliminierung des mobilisierten DOC auf grundwasserverträgliche Konzentrationen scheint daher nur noch über mineralische Festlegungen möglich, wie sie in den C-Horizonten der Anlage A in den Säulen des Standortes Buch stattfinden.

Wie Abb. 35 zeigt, führt eine längere Aufenthaltszeit auch zu einer Qualitätsänderung des DOC, sichtbar an einer Verringerung des spezifischen spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK₂₅₄/DOC) bei geringen Versickerungsmengen. Dieser liegt bei der geringen Versickerungsmenge (1 m/a) für beide Böden bei etwa 3,0 und bei höheren Versickerungsmengen (6 und 10 m/a) für Gatow bei etwa 4,0 bzw. für Buch bei etwa 3,7 (vgl. Tab. 56, Kap. 10.3.4). Längere Aufenthaltszeiten führen also auch zu einer Verringerung des Anteils an huminstoffartigen Strukturen im freigesetzten DOC. Die Interpretation ist hier nicht so einfach, wie beim DOC. Der geringe spezifische Absorptionskoeffizient bei niedrigen Versickerungsmengen lässt einerseits den unwahrscheinlichen Schluss zu, dass bei einer genügend langen Aufenthaltszeit des Wassers im Boden auch hochmolekulare und schwer abbaubare organische Substanzen angegriffen werden. Andererseits sind bei langen Aufenthaltszeiten des

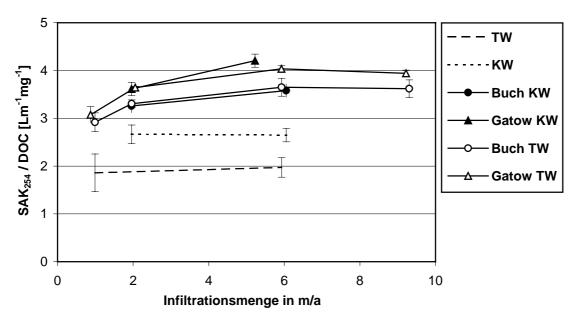


Abb. 35: Änderung des spezifischen Absorptionskoeffizienten bei 254nm mit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

Wassers im Boden auch erneute Adsorptionseffekte von organischer Substanz denkbar, dabei wären hochmolekulare Substanzen begünstigt. Diese Vermutung wird durch die Bodenanalysen am Ende der Untersuchungszeit bestätigt (vgl. Kap. 6.11). Diese zeigen, dass der C_{org} am der Ende Versuchszeit im unteren Teil der Säulen über dem Ausgangsgehalt des eingebauten Bodenmaterials liegt. Am Säulenende ist demnach organische Substanz angereichert worden.

Aus Abb. 36 wird ersichtlich, dass der organische Schadstoffparameter AOX ebenfalls ein Konzentrationsmaximum bei einer Versickerungsmenge von 2 m/a aufweist. Ebenso wie für die huminstoffartigen Strukturen (SAK₂₅₄/DOC) ist hier wahrscheinlich nicht von einer Verminderung des AOX durch mikrobiellen Abbau auszugehen, sondern eher von einer erneuten Sorption freigesetzter Halogenorganika während der Säulenpassage. Während der Bodenpassage wird das gering mit AOX belastete Zulaufwasser mit Halogenorganika angereichert. In tieferen Säulenbereichen kann deren Konzentration durchaus so hoch sein, dass gerade bei geringen Versickerungsmengen und dementsprechend langen Aufenthaltszeiten des Wassers im Boden eine erneute Adsorption denkbar ist. Diese Hypothese wird durch die Bodenanalysen (vgl. Kap. 6.11) nicht in dem Maße gestützt wie für die Anreicherung der organischen Substanz am Säulenende, was aber sicherlich an der mangelnden Genauigkeit der EOX-Bestimmung liegt (vgl. Kap. 4.2.5: EOX). Der mikrobielle Abbau von Halogenorganika wird überwiegend unter anaeroben Bedingungen beschrieben, die in den Säulen bei geringen Versickerungsmenge von 1 m/a, abgesehen von möglichen anaeroben Bodenaggregaten, nicht gegeben sind.

Die Konzentrationen der anorganischen Schadstoffe Zink und Nickel sowie der Leitfähigkeit fallen im Gegensatz zu den organischen Parametern mit zunehmender Wassermenge stetig. Hier zeigen sich offenbar wieder keine mikrobiellen Einflüsse auf die Mobilisierung. Dadurch ergeben sich auch die vollständig linearen Verläufe der Frachtänderung (Abb. 33 und Tab. 45-47 bzw. Abb. 59-64, Kap. 10.3.4).

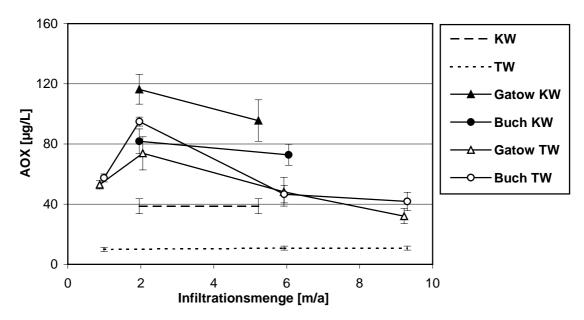


Abb. 36: Änderung der AOX-Konzentrationen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Freisetzung der anorganischen Stoffe über die gesamte Variation der Versickerungsmenge nur von der Wassermenge abhängt und auf rein physikalischen Prozessen beruht. Mit zunehmender Wassermenge steigt daher auch die absolute freigesetzte Stoffmenge. Auch bei starken Regenereignissen muss mit einer starken hydraulischen Auswaschung aller Schadstoffe gerechnet werden. Für die Mobilisierung organischer Stoffe bei geringen Versickerungsmengen sind neben der Desorption auch biologische Abbauprozesse von Bedeutung, die zu einer Reduzierung der freigesetzten Stoffmengen führen. Die Bedeutung des biologischen Abbaus wird allerdings nur bei geringen Versickerungsmengen (< 2 m/a) und damit langen Aufenthaltszeiten des Sickerwassers im Boden sichtbar. Insgesamt zeigt die Versuchsreihe, dass von einer Bewässerung abgeraten werden muss. Sie ist im Sinne des Grundwasserschutzes lediglich im Sommer sinnvoll, um ein Austrocknen des Bodens zu unterbinden (vgl. Kap 6.7). Die eingesetzten Wassermengen sollten dabei zu keiner nennenswerten Grundwasserneubildung führen

Bei dieser Versuchsreihe wird ein weiteres Mal deutlich, wie bereits in Kap. 6.2.1 und 6.3, dass zwischen rein physikalischen und durch biologische Umsetzungen beeinflussten Prozessen nicht unterschieden werden kann. Eine exakte Klärung der zugrundeliegenden Abhängigkeiten kann daher nicht erfolgen.

6.6 Einfluss kurzzeitiger Einstauereignisse bei Trinkwasserbeschickung

Die Rieselfelder wurden bei der Beschickung mit Abwasser überflutet, d.h. der Boden war kurzzeitig eingestaut, wahrscheinlich mit einer vollständigen Verdrängung der Bodenluft. Blume et al. (1980) berichten damit einhergehend von starken Schwankungen des Redoxpotentials in den beschickten Rieseltafeln. Sie erklären damit beobachtete Eisen- und Manganverluste und stellen auch redoxbedingte Beeinflussungen der Stickstoff- und Phosphatumsetzungen fest. Daneben ist eine Veränderung der mikrobiellen Aktivität durch die veränderten Belüftungszustände und eine mögliche Korrelation zur Schadstoffmobilisierung zu erwarten.

Bei einer erneuten Beschickung der noch intakten Rieselfelder mit z.B. Klarwasser wäre aus Kostengründen die traditionelle Art der Wasseraufbringung zu erwägen. Mit der "stoßweisen Beschickung" (Beschickung mit kurzzeitigem Einstau) der Bodensäulen sollte die dabei stattfindende Bodenflutung simuliert und die ablaufenden redoxbeeinflussten Prozesse erkannt werden. Hierfür wurde mit einer Beschickungsmenge von 6 m/a bzw. 1.800 mL/Woche gearbeitet (Betriebsphase C, Gatow: Säule 2, Buch: Säule 7; Referenz: 6 m/a bei ungesättigter Beschickung, Betriebsphase B, Säulen 2 und 7). Dies entspricht etwa dem doppelten Porenvolumen der Bodensäulen und ermöglicht so den Vergleich zwischen einer Teilprobe, die durch gut belüfteten Boden fließt (aerobe Probe) und einer Teilprobe, die zwei Tage im Boden verbleibt und einen vollständigen Einstau verursacht (Einstau-Probe) (vgl. 4.2.2: Die Art der Beschickung).

Die folgenden Abbildungen enthalten pro Parameter und Boden bis zu drei Balken:

- Summe: Der Summenbalken ist die errechnete Summe aus aerober und Einstau-Probe.
 Er gibt die absolute freigesetzte Menge pro Woche an und ermöglicht so den Vergleich der Frachten zwischen der ungesättigten Beschickung (Aufnahme der absoluten Messgrößen nur einmal pro Woche) und der Beschickung mit kurzzeitigem Einstau.
- aerob: Wasser, das durch zuvor gut belüfteten Boden geflossen ist.
- Einstau: Wasser, das einen zweitägigen vollständigen Einstau des Bodens bewirkt hat.

Die Differenzierung in diese drei Größen ist nicht bei allen Parametern möglich. Für den pH-Wert, die Leitfähigkeit und die spektralen Absorptionskoeffizienten ist die Summenbildung nicht sinnvoll. Für die CO₂-Produktion existiert dagegen lediglich die Wochensumme und stellt hier einen echten Messwert dar, da die Kalilauge weiterhin nur einmal wöchentlich beprobt wurde. Ein Beprobung der Kalilauge nach Entnahme der jeweiligen Wasserproben wurde wegen der nicht vergleichbaren Zeiträume (5 Tage aerobe Probe und 2 Tage Einstau-Probe) und der damit nicht vergleichbaren SOM-Umsetzungen als nicht sinnvoll angesehen. In diesem Kapitel werden die zur Redoxcharakterisierung aufgenommenen Parameter SO₄²⁻, Fe und Mn mit einbezogen. Zur Vereinfachung der Legenden werden die Standorte lediglich mit G für Gatow und B für Buch abgekürzt.

Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass eine deutliche Senkung des Redoxpotentials in den Bodensäulen durch die Einstrauereignisse nicht gelungen ist.

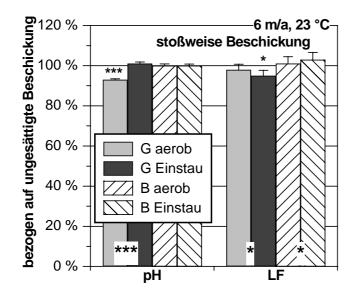


Abb. 37: Änderung von pH-Wert und Leitfähigkeit (LF) bei Beschickung mit kurzzeitigem Einstau (Sternchen, Basis innerhalb der Balken: Signifikanzniveau für den Vergleich zwischen aerober und Einstau-Probe, Sternchen oben außerhalb der Balken: Signifikanzniveau für den Vergleich zwischen ungesättigter Beschickung und Beschickung mit Einstau; *: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant; G = Gatow, B = Buch)

In Abb. 37 sind die Parameter Leitfähigkeit und pH-Wert für die aerobe und die Einstau-Probe dargestellt. Für den Standort Gatow zeigt sich eine deutliche Beeinflussung des Milieus an Hand des pH-Wertes. Die aerobe Probe ist mit einem pH-Wert von 6,9 signifikant saurer als die Einstau-Probe (pH-Wert 7,5) und das Perkolat bei ungesättigter Beschickung (pH-Wert 7,4). Dieser pH-Wert-Abfall bei der aeroben Probe ist sicherlich auf die deutlich längere Belüftungsphase und die stattfindenden Oxidationsprozesse zurückzuführen.

Der pH-Wert der Buch-Perkolate wird von der unterschiedlichen Beschickungsweise nicht beeinflusst. Der Boden und damit auch das Perkolat sind bereits so stark sauer, dass mögliche veränderte Intensitäten in den Oxidationsprozessen während der Belüftungsphase und der Bodenflutung nicht erkennbar werden können.

Unterschiede zwischen aerober und Einstau-Probe lassen sich für die Gatow-Säule zwar auch für die Leitfähigkeit nachweisen, allerdings sind die Abweichungen, auch im Vergleich zur ungesättigten Beschickung, mit maximal 5 % sehr gering.

Tab. 18: pH und Leitfähigkeit (LF) sowie die Parameter der SOM-Umsetzung bei ungesättigter Beschickung (unges.) sowie der Beschickung mit kurzem Einstau (aerob/Einstau)

| | | Gatow | | | Buch | | | | |
|-------------------------|----------|--------|-------|---------|-------|--------|-------|---------|-------|
| | | unges. | aerob | Einstau | Summe | unges. | aerob | Einstau | Summe |
| рН | | 7,40 | 6,91 | 7,49 | | 5,54 | 5,54 | 5,56 | |
| LF | μS/cm | 745 | 727 | 709 | | 675 | 679 | 695 | |
| DOC | mg/L | 20,4 | 15,6 | 16,1 | | 22,4 | 22,3 | 21,0 | |
| CO ₂ -C | mg/Woche | 325 | | | 273 | 250 | | | 262 |
| CO ₂ -C/DOC | | 9,1 | | | 9,5 | 6,6 | | | 6,6 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | L/(m·mg) | 4,04 | 3,8 | 3,7 | | 3,7 | 3,4 | 3,5 | |
| SAK ₄₃₆ /DOC | L/(m·mg) | 0,22 | 0,21 | 0,22 | | 0,17 | 0,17 | 0,17 | |

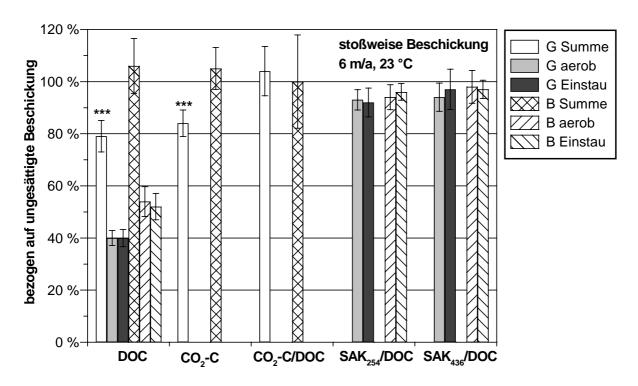


Abb. 38: Umsetzungen der organischen Bodensubstanz unter Einfluss der Beschickung mit kurzzeitigem Einstau (Sternchen, Basis innerhalb der Balken: Signifikanzniveau für den Vergleich zwischen aerober und Einstau-Probe, Sternchen oben außerhalb der Balken: Signifikanzniveau für den Vergleich zwischen ungesättigter Beschickung und Beschickung mit Einstau; *: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant; G = Gatow, B = Buch)

Bei Betrachtung der Umsetzungen und Mobilisierungen aus der organischen Bodensubstanz (Abb. 38, Tab. 18), zeigt sich für die Gatow-Säule eine um 20 % reduzierte DOC-Freisetzung (Abb. 38: G Summe) einhergehend mit einer um 15 % verringerten CO_2 -Produktion unter Beschickung mit kurzem Einstau im Vergleich zu ungesättigtem Säulenbetrieb. Jedoch sind zwischen aerober und Einstau-Probe keine Unterschiede in der freigesetzten DOC-Menge sowie der Qualität des DOC an Hand der Quotienten SAK_{254}/DOC und SAK_{436}/DOC zu erkennen. Die Einstauereignisse sind daher nicht die Ursache für die geschilderten Rückgänge.

In der Buch-Säule findet keine Beeinflussung der Parameter CO₂-Produktion, DOC und Qualität des DOC durch die geänderte Beschickungsart statt.

Tab. 19: NO₃-N-, PO₄-P- und SO₄-Konzentrationen bei ungesättigter Beschickung (unges.) sowie der Beschickung mit kurzem Einstau (aerob/Einstau)

| | | | Gatow | | | Buch | |
|--------------------|------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|
| | | unges. | aerob | Einstau | unges. | aerob | Einstau |
| NO ₃ -N | mg/L | 6,5 | 5,9 | 5,5 | 10,9 | 8,4 | 12,1 |
| PO ₄ -P | mg/L | 1,6 | 2,4 | 2,6 | 3,9 | 3,8 | 3,6 |
| SO ₄ | mg/L | 147 | 153 | 148 | 146 | 157 | 158 |

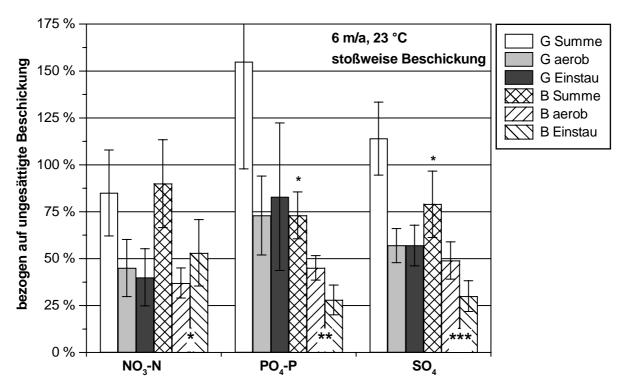


Abb. 39: Einfluss der Beschickung mit kurzem Einstau auf die Parameter NO₃-N, PO₄-P und SO₄ (Sternchen, Basis innerhalb der Balken: Signifikanzniveau für den Vergleich zwischen aerober und Einstau-Probe, Sternchen oben außerhalb der Balken: Signifikanzniveau für den Vergleich zwischen ungesättigter Beschickung und Beschickung mit Einstau; *: signifikant; **: sehr signifikant; **: sehr signifikant; **: böchst signifikant; G = Gatow, B = Buch)

An Hand der Parameter NO₃-N, PO₄-P und SO₄ (Abb. 39, Tab. 19) ist für die Gatow-Säule keinerlei Einfluss der zeitweiligen Bodensättigung nachzuweisen. Die Fe-Freisetzungen sind im Vergleich zur ungesättigten Betriebsweise zwar stark erhöht (Abb. 40). Aber auch hier kann nicht von einer anaeroben Mobilisierung (Überführung von schwer löslichem Fe³⁺ in leicht lösliches Fe²⁺ bei tiefen Redoxpotentialen; Hölting, 1992) ausgegangen werden, da zwischen aerober- und Einstau-Probe keinerlei Unterschiede bestehen.

Die Buch-Säule weist im Vergleich zur ungesättigten Beschickung signifikant um 25 % reduzierte PO₄-P-, um 20 % verringerte SO₄- und um 75 % reduzierte Mn-Freisetzungen auf. Die Nitratwerte sind in der Einstau-Probe höher, die Phosphat- und Sulfatwerte geringer als in der aeroben Probe. Unter anaeroben Verhältnissen hätte in der Einstau-Probe wenig oder kein Nitrat sowie viel Phosphat, Fe und Mn vorhanden sein müssen. Die Sulfatwerte müssten unverändert bleiben bzw. bei hier nicht zu erwartenden sehr niedrigen Redoxpotentialen sinken (von Gunten & Zobrist, 1993; von Gunten & Zobrist, 1992; Groth, 1987). Die inkonsistenten Ergebnisse deuten nicht auf veränderte Redoxbedingungen durch die geänderte Betriebsweise hin. Es zeigt sich hier, dass eine nur chemische Kontrolle des Redoxpotentials für Säulenversuche nicht ausreichend ist. Fest installierte Platinelektroden in den Bodensäulen hätten eine stetige Kontrolle des Redoxverhältnisse geliefert, während chemischen Analysen stark zeitverzögerte Ergebnisse liefern. Eine Anpassung der Versuchführung, d.h. eine Senkung des Redoxpotentials mit geeigneten Maßnahmen, wäre so rechtzeitig möglich gewesen. Zumindest während der eigentlich interessierenden

Einstauphase wären Messfehler in Folge schlechten Kontaktes der Elektrode mit dem Boden (Scheffer & Schachtschabel, 1998; vgl. Kap. 3.4: Einfluss des Redoxpotentials) gering.

Tab. 20: AOX- und Schwermetallkonzentrationen bei ungesättigter Beschickung (unges.) sowie der Beschickung mit kurzem Einstau (aerob/Einstau)

| | | | Gatow | | | Buch | _ |
|-----|------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|
| | | unges. | aerob | Einstau | unges. | aerob | Einstau |
| AOX | μg/L | 48 | 36 | 35 | 47 | 47 | 48 |
| Ni | μg/L | 13,2 | 11,9 | 12,7 | 722 | 657 | 692 |
| Zn | mg/L | 0,32 | 0,19 | 0,22 | 12,0 | 8,3 | 8,2 |
| Fe | mg/L | 61,6 | 70,7 | 70,2 | 50,0 | 50,1 | 62,0 |
| Mn | mg/L | 2,5 | 3,5 | 2,7 | 416 | 122 | 113 |

Auf die Freisetzung der Organohalogene und des Nickels haben die Einstauereignisse ebenfalls keinen Einfluss (Abb. 40, Tab. 20). Dagegen sinken die Zink-Frachten mit 33 % für Gatow und 40 % für Buch signifikant. Die erläuterten Unterschiede können aber auch hier nicht auf die geänderte Beschickung zurückgeführt werden, da in keinem Fall ein Unterschied der freigesetzten Frachten zwischen aerober und Einstau-Probe besteht.

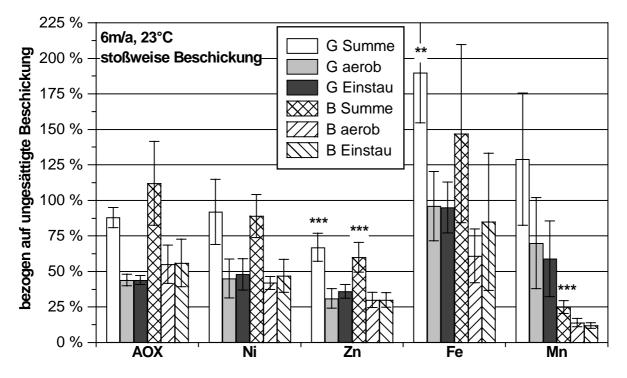


Abb. 40: Einfluss der Beschickung mit kurzem Einstau auf die Parameter AOX, Ni, Zn, Fe und Mn (Sternchen, Basis innerhalb der Balken: Signifikanzniveau für den Vergleich zwischen aerober und Einstau-Probe, Sternchen oben außerhalb der Balken: Signifikanzniveau für den Vergleich zwischen ungesättigter Beschickung und Beschickung mit Einstau; *: signifikant; **: sehr signifikant; **: sehr signifikant; **: höchst signifikant; G = Gatow, B = Buch)

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass durch die Einstauereignisse offenbar keine deutliche Änderung des Redoxpotentials hervorgerufen wurde, erkennbar zum Beispiel an den geringen Unterschieden in den Nitratfrachten zwischen aerober und Einstau-Probe. Insofern sind bei den übrigen Parametern die erwarteten Änderungen nicht eingetreten und die im Feld bei einem Einstau herrschenden Verhältnisse wie sie von Blume et al. (1980) beschrieben worden sind, konnten mit Trinkwasser als Zulauf nicht nachgestellt werden. Gleichartige Versuche mit Klarwasser als Zulauf haben mit der Trinkwasserbeschickung vergleichbare Ergebnisse geliefert.

Blume et al. (1980) haben für ihre Felduntersuchungen weitestgehend ungeklärtes Abwasser mit hohen organischen Anteilen verwendet. Offenbar verursacht der Abbau dieser organischen Anteile deren geschilderte starke Sauerstoffzehrung. Der geringe DOC-Gehalt im Trink- und Klarwasser reicht für derartig starke Sauerstoffzehrungen nicht aus. Bei einer erneuten Beschickung der Rieselfelder mit kurzzeitigen Einstauereignissen ist also nicht mit durch die Wasserqualität verursachten großen Schwankungen im Redoxpotential zu rechnen.

Jedoch besteht eine wesentliche Abweichung zwischen den Säulen und realen Feldbedingungen in dem Pflanzenbewuchs, der in den Säulen aus Gründen der Homogenität der Schüttung bewusst ausgeschaltet wurde. Etwa eine Drittel der Sauerstoffzehrung im Boden ist aber auf die Wurzelatmung zurückzuführen (Haider, 1996; Zausig, 1994). Zusätzliche Wurzelatmung hätte möglicherweise auch in den Säulen während des Einstaus anaerobe Verhältnisse hervorgerufen.

6.7 Einfluss des Wechsels von Austrocknung und Wiederbefeuchtung des Bodens

In den Sommermonaten kann es während niederschlagsfreier Perioden zum Austrocknen der oberen Bodenschichten kommen, begleitet vom Absterben eines Teils der Bodenorganismen und Schrumpfen von in feuchtem Zustand gequollener Bodenbestandteile (z.B. Teile des SOM). Nach der Wiederbefeuchtung setzt zum einen die mikrobielle Aktivität wieder ein, vermutlich zunächst deutlich stärker als vor der Trockenperiode, da mit den abgestorbenen Mikroorganismen viel leicht verwertbares Substrat zur Verfügung steht (Pullemann & Tietema, 1999; Sörensen, 1974). Die ablaufenden Prozesse werden in den Laborsäulen nachgestellt und die ausgetragenen Stoffmengen verfolgt. Von Interesse waren bei dieser Versuchsserie vor allem die Geschwindigkeit der ablaufenden Anpassungsprozesse als auch der quantitative Unterschied im Vergleich zum dauerfeuchten Betrieb. Darüber hinaus sollten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, ob wechselfeuchte Bedingungen auch zu verstärkter Mobilisierung von Schadstoffen führen.

Die Versuchsserie wurde an zwei Säulenpaaren mit unterschiedlichen Beschickungen nach der Wiederbefeuchtung (2 m/a und 6 m/a, Betriebsphase D und E, Gatow: Säulen 2 und 3, Buch: Säulen 7 und 6) durchgeführt. Als Referenz diente für die mit 6 m/a beschickten Säulen der Zeitraum vor der Austrocknung (Säulen 2 und 7, Betriebsphase C) und für die mit

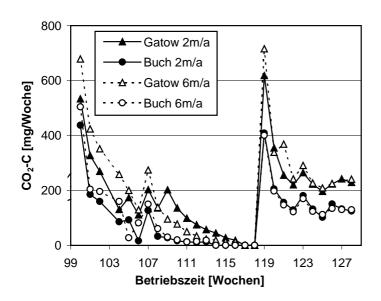


Abb. 41: Verlauf der CO₂-Produktion während des Trocknens (Woche 100 bis 117) und der anschließenden Beschickung (ab Woche 118)

2 m/a beschickten Säulen die Betriebsphase A (Säulen 3 und 6), da diese vor der Austrocknung lediglich mit 1 m/a beschickt wurden.

Zu Beginn der Trocknung steigt die Atmung in allen Säulen zunächst stark an und zwar nahezu auf das Doppelte der sonst üblichen Respiration (Abb. 41). Dies kann möglicherweise auf die deutlich bessere Belüftung nach Einstellung der Beregnung zurückgeführt werden, steht dann aber im Widerspruch zu den gemessenen Atmungsraten nach Variation der Versickerungsmenge. Dort stellt

sich der Wassergehalt im Boden bei einer Beregnung mit 2 m/a als optimal für die Respiration heraus (vgl. Kap. 6.5). Die ansteigende Respiration zu Beginn der Trocknung legt hier den Schluss nahe, dass auch eine Versickerungsmenge von 2 m/a bereits zu hoch für eine optimale Sauerstoffversorgung ist. Anschließend sinkt die Atmung kontinuierlich, bis sie bei vollständiger Trockenheit des Bodens schließlich gänzlich zum Erliegen kommt. Erwartungsgemäß besitzt der schwach lehmige Gatower Boden eine höhere Wasserhaltekapazität und trocknet dadurch langsamer als der lehmfreie Sandboden aus Buch.

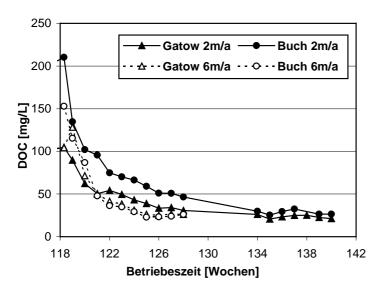


Abb. 42: Verlauf der DOC-Konzentrationen nach Wiederbeschickung der getrockneten Säulen

Nach der erneuten Beschickung kommt es zunächst zu einem hohen Respirationspeak (Abb. 41, 119. Woche), der sich innerhalb weniger Wochen auf einem konstanten Niveau etwa einem Drittel des Peakmaximums einpendelt. Die standorttypischen Unterschiede, die sich in einer höheren Atmung des Gatower Bodens manifestieren, sind auch nach der Wiederbefeuchtung deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen nach Variation der Versickerungsrate kann keine Abhängigkeit der Atmung von der Bereg-

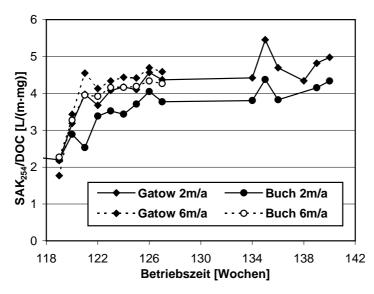


Abb. 43: Verlauf des SAK₂₅₄/DOC nach Wiederbeschickung der ausgetrockneten Säulen

nungsmenge beobachtet werden. Die Böden zeigen für die beiden unterschiedlichen Versickerungsmengen praktisch gleiche Atmungsraten. Die CO₂-Messung wurde mit der 128. Woche nach Erreichen annähernd konstanter Atmungsraten eingestellt. Die Perkolatuntersuchungen wurden noch 13 Wochen weitergeführt.

Zeitgleich zum Atmungspeak nach der Wiederbefeuchtung finden starke DOC-Auswaschungen mit dem Perkolat

statt, die sich ebenfalls auf einem konstanten Niveau einpendeln (Abb. 42). Bei der höheren Versickerungsmenge werden auf Grund der stärkeren hydraulischen Auswaschung deutlich früher konstante Ablaufwerte erreicht als bei der geringen. Die Anfangskonzentrationen nach Wiederbefeuchtung übersteigen das konstante Niveau um etwa das 5- bis 10-fache.

An Hand der spektroskopischen Parameter lässt sich erkennen, dass das ausgewaschene organische Material zunächst nur geringe Huminstoffanteile enthält (Abb. 43). Erst nach deutlichem Abfall der hohen DOC-Austräge erreicht auch der spezifische Absorptionskoeffizient bei 254 nm die gewohnten Werte von 4 bis 4,5 L/(m·mg). Die hohen DOC-Austräge

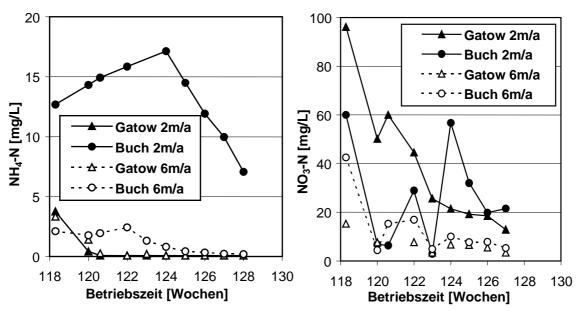


Abb. 44: Austrag an NH₄-N und NO₃-N nach Wiederbeschickung der ausgetrockneten Säulen

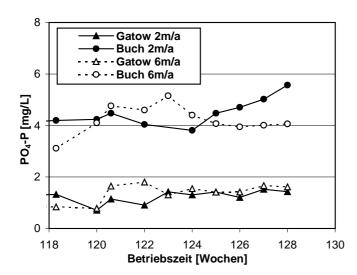


Abb. 45: Austräge an PO₄-P nach Wiederbeschickung der ausgetrockneten Säulen

sind also offensichtlich nicht auf die Mobilisierung von organischer Bodensubstanz zurückzuführen (Lundquist et al., 1999; Kalbitz & Knappe, 1997), sondern auf die Auswaschung abgestorbener Mikroorganismenzellen (Pullemann & Tietema, 1999; van Gestel et al., 1991). Die leichte Mineralisierbarkeit der toten Zellen führt zu dem starken CO₂-Peak. Nach Abklingen der Respirationspeaks ist die Atmung deutlich geringer als vor der Austrocknung bei Beschickung, aleicher gleichzeitig sind die DOC-Freisetzungen höher.

Dies zeigt ebenfalls, dass während des Trocknens ein beträchtlicher Teil der Biomasse abgestorben ist, die nun längere Zeit benötigt, um sich zu regenerieren.

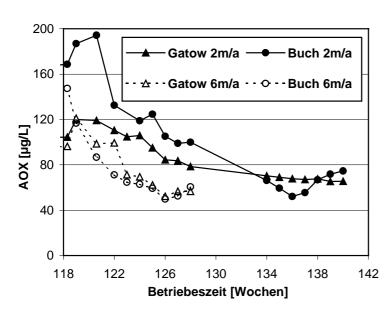


Abb. 46: Austräge an AOX nach Wiederbeschickung der ausgetrockneten Säulen

mikrobiellen Die massiven Umsetzungen toter organischer Biomasse äußern sich auch in starken Freisetzungen an Stickstoff in Form von **Nitrat** Ammonium und (Abb. 44). Die Mobilisierungen des Nährstoffs **Phosphat** scheinen dagegen durch den wechselfeuchten Betrieb nicht beeinflusst zu werden. Dies Ρ macht deutlich. dass überwiegend über chemisch / physikalisch kontrollierte Prozesse aus anorganischer **Bindung** freigesetzt wird (Abb. 45).

Für die betrachteten Schadstoffe sind mit dem DOC vergleichbare Verläufe der Auswaschungen nach Wiederbefeuchtung zu beobachten.

Abb. 46 stellt exemplarisch die Mobilisierung des AOX dar. Die Maximalkonzentrationen erreichen für die beiden Buch-Säulen das zwei- bis dreifache und für die Gatow-Säulen knapp das Doppelte der konstanten Niveaus nach Abklingen des Auswaschungspeaks. Die

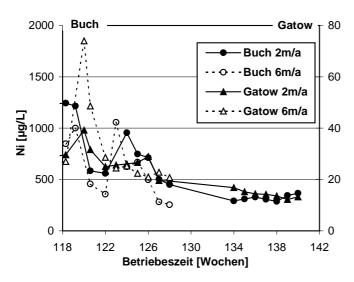


Abb. 47: Ni-Austräge nach Wiederbeschickung der ausgetrockneten Säulen

Reaktion der Organohalogene auf die wechselfeuchten Bedingungen ist also nicht annähernd so massiv wie für die Parameter DOC und CO₂.

Für die Schwermetalle zeigen sich zu Beginn der Wiederbeschickung 1,3-bis maximal fünffach höhere Konzentrationen als nach Erreichen konstanter Perkolatwerte (Abb. 47, exemplarisch für Nickel). Auf die Schwermetallund Phosphatausträge sind insgesamt die geringsten Störungen durch den Austrocknungs- und Wiederbefeuchtungsprozess zu beobachten.

Für alle Parameter ist festzustellen,

dass die Perkolate der Säulen mit der höheren Beschickung von 6 m/a deutlich früher ein wieder konstantes Ablaufverhalten erreichen als die mit der geringeren Versickerungsrate von 2 m/a. Dies zeigt, dass während der Austrocknung potentiell mobile Substanzen angereichert und/oder gebildet wurden, die nach erneuter Säulenbeschickung mit dem Wasser hydraulisch ausgewaschen werden (Kalbitz & Knappe, 1997; Haider, 1996).

Betrachtet man die Freisetzungen mengenmäßig über gleiche Zeiträume vergleichend für konstante, ungestörte Betriebsbedingungen und die Störung des Systems durch wechselfeuchte Bedingungen, so ergibt sich in der Summe für keinen Parameter mehr als eine Verdoppelung der ausgetragenen Mengen während der Wiederbefeuchtung (Berechnungen für einen Zeitraum von 5 Wochen beginnend mit der Wiederbefeuchtung).

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass eine Austrocknung Störungen des Systems hervorruft, die zu kurzzeitig verstärkten und schwankenden Freisetzungen aller betrachteten Parameter ausgenommen Phosphat führt. Die Schadstoffschübe klingen abhängig von der Wassermenge ab und erreichen nach wenigen Wochen wieder konstante Ablaufwerte. Um derartige Schadstoffschübe zu vermeiden ist eine Bewässerung in trockenen Sommermonaten mit geringen Wassermengen zu erwägen, die zwar das Austrocknen des Bodens unterbindet, aber zu möglichst geringer hydraulischer Auswaschung (vgl. Kap 6.5) und zu keiner nennenswerten Grundwasserneubildung führt.

Untersuchungen zum Einfluss des Wechsels von Einfrier- und Auftauvorgängen ergeben vergleichbare Ergebnisse. Die beobachteten Effekte sind jedoch weniger stark ausgeprägt.

6.8 Versuche zur pH-Wert Stabilisierung

Der pH-Wert hat einen wesentlichen Einfluss auf Prozesse im Boden. Für die Rieselfelder Buch ist in Folge einsetzender Mineralisierungsprozesse nach Einstellung des Intensivfilterbetriebes eine Versauerung des Bodens beobachtet worden. Die Folge sind deutliche

Schwermetallausträge. In der Literatur wird daher häufig vorgeschlagen, den pH-Wert des Bodens durch geeignete Maßnahmen auf den Neutralpunkt anzuheben, um den Schwermetallaustrag zu verlangsamen. Renger et al. (1995 b) befürchten jedoch auch, dass eine Erhöhung des pH-Wertes die mikrobiellen Lebensbedingungen verbessern, damit zu verstärktem Humusabbau führen und so auch destabilisierend wirken könnte.

Um die Prozesse einer pH-Wert-Stabilisierung in der Versuchsanlage zu simulieren, wurde ein Gatow/Buch-Säulenpaar mit 6 m/a alkalisch beschickt (Trinkwasser mit Natronlauge auf pH 9,5 eingestellt, Betriebsphase D bis E, Gatow: Säule 9, Buch: Säule 10; Referenz: Betriebsphase C, Säulen 9 und 10). Die Auswertungen erfolgen an Hand der letzten 12 Betriebswochen (Betriebsphase E) bezogen auf die letzten 12 Wochen der Einfahrphase (Betriebsphase C), in der mit Trinkwasser beschickt wurde. Der Auswertezeitraum der Betriebsphase C war teilweise durch starke Zulaufschwankungen gekennzeichnet und erschwert die Interpretation einiger Messgrößen (z.B. DOC Gatow, s.u.)

Aus Abb. 48 wird ersichtlich, dass die alkalische Beschickung (über 55 Wochen, in der Summe 0,22 Mol OH) keine Änderung der Perkolat-pH-Werte bewirkt hat. Die Boden-pH-Werte haben sich in der Gatow-Säule nur geringfügig erhöht (35 – 40 cm Säulenhöhe von pH 6,6 auf 6,9; vgl. Kap. 6.11, Tab. 26). In der Buch-Säule sind sie bei 30 – 35 cm Säulenhöhe merklich von 4,9 auf 6,2 gestiegen (vgl. Kap. 6.11 Tab. 27). Mit der Säulentiefe sinkt

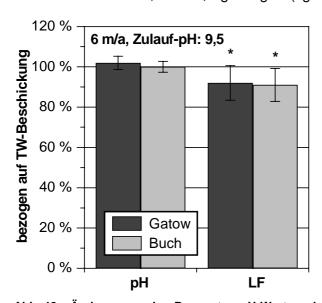


Abb. 48: Änderungen der Parameter pH-Wert und Leitfähigkeit in den Perkolaten nach alkalischer Beschickung bezogen auf Trinkwasserbeschickung (*: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant; TW = Trinkwasser)

der Boden-pH-Wert in beiden Böden und liegt im unteren Teil der Säulen unter dem Ausgangs-pH-Wert. Eine nennenswerte pH-Wert-Anhebung ist also lediglich für den Bucher Boden im oberen Säulenbereich gelungen.

Die Salzbelastung der Perkolate geht in Folge der alkalischen Beschickung zurück (Abb. 48, Tab. 21). Dies ist wahrscheinlich auf die ebenfalls verringerte Leitfähigkeit des Zulaufwassers zurückzuführen. In dem Zulaufbehälter mit dem alkalischen Leitungswasser kommt es zur Ausbildung weißer Niederschläge, wahrscheinlich Calciumcarbonat, wodurch die Leitfähigkeit des alkalischen Trinkwassers gegenüber unbehandeltem um etwa 10 % sinkt. In der gleichen Größenordnung sinken in Folge dessen auch die Leitfähigkeiten der Perkolate für

beide Böden. Die Zusammensetzung des Zulaufwassers ist dadurch stärker verändert worden als gewollt. Beobachtete Effekte sind so eventuell nicht allein auf den pH-Wert zurückführbar.

Tab. 21: pH und Leitfähigkeit (LF) bei Beschickung mit Trinkwasser und alkalischem Trinkwasser (TW = Trinkwasser)

| - | | Ga | itow | Buch | | |
|----|-------|------|--------|------|--------|--|
| | _ | TW | TW | TW | TW | |
| | | | pH 9,5 | | pH 9,5 | |
| рН | | 7,26 | 7,42 | 4,79 | 4,78 | |
| LF | μS/cm | 681 | 625 | 635 | 580 | |

Auf Grund der fehlenden
Veränderungen in den
Perkolat-pH-Werten
wurden auch für die
übrigen Parameter keine
großen Beeinflussungen
erwartet. Jedoch
änderte sich gerade für
den Standort Buch die

Respiration und die Umsetzung/Mobilisierung der organischen Bodensubstanz signifikant hin zu höheren Umsatzraten. Dies ist aus den gestiegenen Werten für den DOC (+ 15 %), die CO₂-Produktion (+ 31 %) und deren Quotienten (+ 52 %) (Abb. 49, Tab. 22) zu ersehen. Die Vermutung von Renger et al. (1995 b), eine pH-Wert-Anhebung zur Senkung der Schwermetallausträge würde die mikrobielle Aktivität und den Umsatz organischer Bodensubstanz steigern, wird hier für den sauren Bucher Boden bestätigt. Die Färbung steigt deutlich überproportional zum DOC an (+ 47 %). Dies und der hohe Anstieg für den Quotienten CO₂/DOC kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass deutlich mehr DOC mobilisiert worden ist, als im Perkolat gemessen wurde. Während der Säulenpassage wurde ein Teil des DOC mineralisiert. Aromatische hochmolekulare Systeme, denen die Gelbfärbung zugesprochen wird, sind mikrobiologisch schwer verfügbar. Sie bleiben zunächst liegen und verursachen den starken Anstieg der Färbungsanteile am DOC.

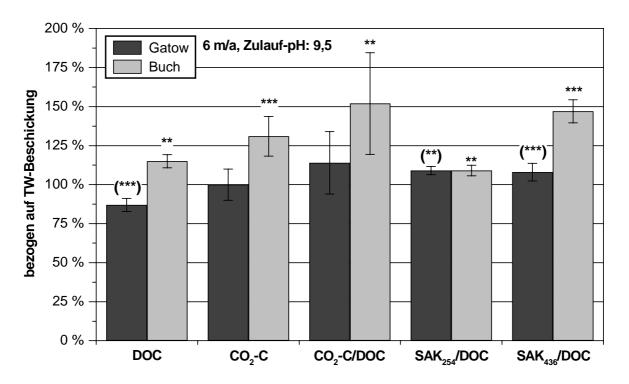


Abb. 49: Änderung der Parameter für die Umsetzung der organischen Bodensubstanz nach alkalischer Beschickung bezogen auf Trinkwasserbeschickung (*: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant; TW = Trinkwasser)

Tab. 22: Parameter der SOM-Umsetzungen bei Beschickung mit Trinkwasser und alkalischem Trinkwasser (TW = Trinkwasser)

| | | Ga | itow | Buch | | |
|-------------------------|-------------------------------------|------|--------|------|--------|--|
| | _ | TW | TW | TW | TW | |
| | | | pH 9,5 | | pH 9,5 | |
| DOC | mg/L | 25,6 | 22,3 | 24,7 | 28,3 | |
| CO2-C | mg/Woche | 382 | 382 | 267 | 351 | |
| CO2-C/DOC | | 9,4 | 10,7 | 6,0 | 9,1 | |
| SAK ₂₅₄ /DOC | L·m ⁻¹ ·mg ⁻¹ | 5,7 | 6,17 | 3,7 | 5,5 | |
| SAK ₄₃₆ /DOC | $L \cdot m^{-1} \cdot mg^{-1}$ | 0,23 | 0,28 | 0,15 | 0,19 | |

Für den Standort Gatow fallen keine nennenswerten Beeinflussungen der Umsetzung organischer Bodensubstanz durch den alkalischen Zulauf auf. Die gesunkene DOC-Freisetzung und die damit gestiegenen spezifischen Absorptionskoeffizienten (SAK₂₅₄/DOC und SAK₄₃₆/DOC) scheinen fragwürdig (Abb. 49). Sie sind durch zwei zu geringe DOC-Messwerte verursacht, die nicht klar als Ausreißer identifiziert werden können und daher in die Berechnungen miteinbezogen werden müssen.

Bei Betrachtung der Zeitreihen fällt bei beiden Böden für die Parameter DOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ ein Ansteigen der Werte etwa sieben Wochen nach Umstellung auf den alkalischen Zulauf auf, der langsam wieder abfällt und sich anschließend auf einem höheren Niveau als dem ursprünglichen einpendelt (Abb. 50, exemplarisch für den SAK₄₃₆). Dieser Zeitraum wird nicht für die Berechnungen herangezogen, insofern geht dieser "Peak" nicht in die Daten für Abb. 49 ein. Aber dies zeigt, dass bereits nach geringen Zugaben von Basen, die bei weitem nicht ausreichen, um den Sickerwasser-pH-Wert sichtbar zu beeinflussen, Änderungen in den Bodenprozessen eintreten. Die alkalische Beschickung führt offenbar zu einer Mobilisierung von Huminstoffen. Durch Deprotonierung funktioneller Gruppen (Alkohol- und Carbo-

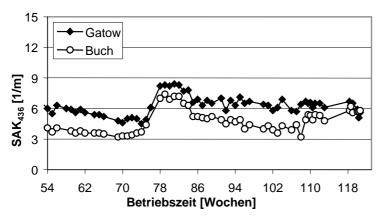


Abb. 50: Zeitverlauf der Färbung für die alkalisch beschickten Säulen (Inbetriebnahme: Woche 32, Umstellung auf alkalischen Zulauf: Woche 68)

xylgruppen) erhöht sich Polarität und Löslichkeit organischer Moleküle. Gleichzeitig wird die zugeführte Base neutralisiert. Zusätzlich kann die Anreicherung des Zulaufs mit Natriumkationen (Zugabe von NaOH zur Anhebung des pH-Wertes) zur Freisetzung von Huminstoffen führen. Reemtsma et al. (1999) stellen in Elutionsversuchen mit denselben Böden eine starke Freisetzung hochmolekularer organischer Substanz mit natriumhaltigen Elutionsmitteln fest. Auf Grund einer gleichzeitig beobachteten Freisetzung von Ca²⁺ gehen sie davon aus, dass Na⁺ gegen Ca²⁺ in schwer löslichen organischen Komplexen ausgetauscht wird, wodurch lösliche organische Komplexe gebildet werden.

Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob die erhöhte Mobilisierung von DOM in dem sauren Bucher Boden (Abb. 49) allein auf diese pH bedingte verbesserte Löslichkeit oder auch auf verstärkte DOM-Bildung in Folge gestiegener mikrobieller Aktivität zurückzuführen ist. Wahrscheinlich tragen beide Mechanismen in unbekanntem Umfang zur Erhöhung der

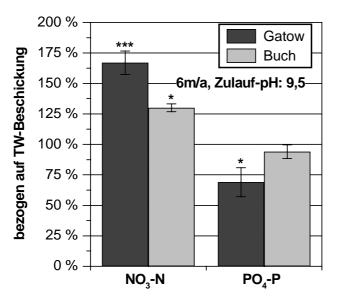


Abb. 51: Verhalten der Nährstoffe NO₃-N und PO₄-P nach Umstellung auf alkalische Beschickung bezogen auf Trinkwasserbeschickung (*: signifikant; **: sehr signifikant; ***: höchst signifikant; TW = Trinkwasser)

DOC-Freisetzung bei.

Im Bereich der Nährstoffe stellt sich heraus, dass die Nitratfreisetzungen für beide Standorte deutlich steigen (Gatow + 67 %, Buch + 30 %). Ammonium und Nitrit sind in den Perkolaten dieser Versuchsserie nicht nachweisbar. Phosphatfreisetzungen gehen für Gatow um 41 % zurück und bleiben für Buch praktisch konstant (Abb. 51). Das Verhalten der Nährstoffe ist nicht erklärlich. Die Phosphatwerte der Buch-Säule steigen etwa 4 bis 5 Wochen nach Umstellung auf alkalische Beschickung (Zeitraum geht nicht in die Mittelwertbildung für Abb. 51 ein) analog zu den organischen Parametern DOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ um das vier bis 5-Fache des vorherigen Wertes an und pendeln sich

dann etwa auf dem Ursprungsniveau wieder ein. Ob dieser "Phosphatpeak" auf die Zulaufumstellung zurückzuführen ist oder nur zufällig in zeitlichem Zusammenhang dazu steht, lässt sich nicht klären. Denkbar sind diverse Lösungsreaktionen für die zu diesem Zeitpunkt gerade günstige pH-Werte oder Ionenzusammensetzungen des Sickerwassers bestanden. Ohne deren genaue Kenntnis und ohne genaue Kenntnis der Phosphatbindungsformen im Boden sind Spekulationen wenig sinnvoll. Eine Abschätzung des Boden-pH-Wertes über den

Tab. 23: Nährstoffkonzentrationen bei Beschickung mit Trinkwasser und alkalischem Trinkwasser (TW = Trinkwasser)

| | | Ga | atow | Buch | | |
|--------------------|------|-----|--------|------|--------|--|
| | _ | TW | TW | TW | TW | |
| | | | pH 9,5 | | pH 9,5 | |
| NO ₃ -N | mg/L | 7,3 | 12,1 | 14,8 | 19,1 | |
| PO ₄ -P | mg/L | 2,7 | 1,9 | 4,8 | 4,5 | |

zu dem Zeitpunkt bekannten Perkolat-pH-Wert erscheint ebenfalls wenig sinnvoll, da letzterer sich während der Wasserpassage über die gesamte Säulentiefe ausbildet. Wie Tab. 27 (Kap. 6.11) zeigt, besteht zumindest gegen Ende der Versuchszeit ein Gradient des Boden-pH-Wertes über die Säulentiefe.

Für den organischen Schadstoffparameter AOX sind gesicherte Aussagen ebenfalls nicht möglich (Abb. 52, Tab. 24). Zum einen haben die Konzentrationen nach der Einfahrphase noch kein konstantes Niveau erreicht, sondern fallen nach wie vor leicht, so dass der Referenzwert leicht überschätzt ist. Zum anderen treten gerade in der Endphase stärkere Schwankungen auf, die auch die Ermittlung des Einflusses der alkalischen Beschickung erschweren. Der AOX verhält sich zwar für beide Säulen, wie auch schon in den bisher dargestellten Versuchsreihen, analog zum DOC mit sinkenden Frachten für Gatow (- 14 %) und steigenden für Buch (+ 16 %), jedoch kann hier auf Grund der Messwertschwankungen kein funktioneller Zusammenhang gefolgert werden. Eine längere Versuchszeit wäre zur Absicherung der Ergebnisse von Vorteil gewesen. Aber auch hier wäre nicht zu klären, in wie fern der höhere pH-Wert oder die gestiegene mikrobielle Aktivität höhere AOX-Freisetzungen bewirken. Zusätzlich zu diesen beiden Mechanismen ist eine AOX-Mobilisierung auch durch DOC gebundenen Transport denkbar.

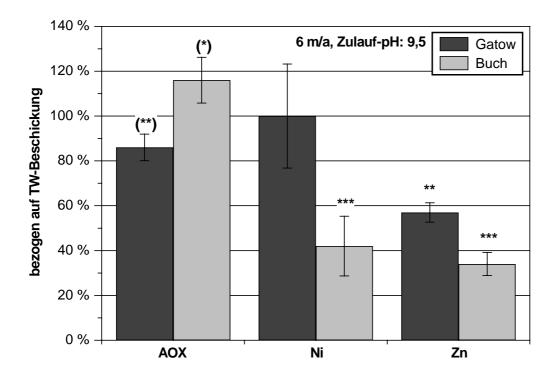


Abb. 52: Verhalten des AOX und der Schwermetalle nach Umstellung auf alkalischen Zulauf bezogen auf Trinkwasserbeschickung (*: signifikant; **: sehr signifikant; **: höchst signifikant; TW = Trinkwasser)

Tab. 24: AOX- und Schwermetallkonzentrationen bei Beschickung mit Trinkwasser und alkalischem Trinkwasser (TW = Trinkwasser)

| | | Ga | itow | Buch | | |
|-----|------|------|--------|------|--------|--|
| | _ | TW | TW TW | | TW | |
| | | | pH 9,5 | | pH 9,5 | |
| AOX | μg/L | 60 | 52 | 50 | 58 | |
| Ni | μg/L | 21,8 | 21,8 | 922 | 385 | |
| Zn | mg/L | 0,4 | 0,2 | 13,4 | 4,6 | |

Für die Schwermetalle zeigt sich eine klareres Bild. Die Schwermetallkonzentrationen in den stark sauren Bucher Perkolat sinken wenige Wochen nach Umstellung auf alkalische Beschickung deutlich wie Abb. 53 ab,

exemplarisch für Zink dargestellt ist. Am Ende des Untersuchungszeitraums liegen die Rückgänge für Nickel bei 58 %, für Zink bei 66 % der Ausgangskonzentrationen.

Für den annähernd neutralen Gatower Boden gehen die Zinkfreisetzungen um annähernd 43 % deutlich zurück. Die Nickelfreisetzungen werden praktisch nicht beeinflusst.

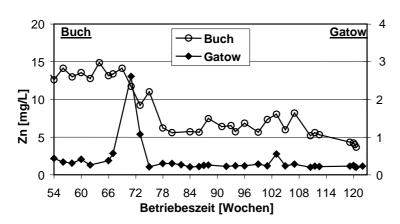


Abb. 53: Zeitverlauf des Schwermetalls Zink für die alkalisch beschickten Säulen (Inbetriebnahme: Woche 32, Umstellung auf alkalischen Zulauf: Woche 68

Die Beschickung mit alkalischem Trinkwasser hat gezeigt, dass für den stark sauren Bucher Boden trotz nicht erkennbarer pH-Wert-Änderungen im Perkolat, Änderungen in den Säulenprozessen stattfinden. Zum einen steigt die mikrobielle Aktivität und damit der Umsatz organischer Bodensubstanz. Gleichzeitig kommt es zu verstärkter Freisetzung organischer Schadstoffe. Zum anderen ist ein deutlich senkender

Effekt auf die Schwermetallausträge zu verzeichnen. Die Schwermetallausträge gehen zwar um mehr als 50 % zurück, jedoch liegen sie am Ende der Versuchsserie immer noch um mehr als das 10 Fache über den Konzentrationen der Gatow-Perkolate. Längere Versuchszeiten und eine stärkere Anhebung des Boden- und Perkolat-pH-Wertes hätten hier weitere Erkenntnisse zur pH-abhängigen Mobilisierung von Schwermetallen und organischen Schadstoffen geliefert.

6.9 Sterilisationsversuche des Bodenmaterials in den Säulen

Um eine Bilanzierung der SOM-Umsetzungen durchführen zu können, sollte ein Buch/Gatow-Säulenpaar nach γ -Bestrahlung steril betrieben werden. Bei sterilem Betrieb wurde davon ausgegangen, dass der DOC im Perkolat sich zusammensetzt aus dem Anteil des Zulauf-DOC, der in der Säule nicht sorbiert wird und aus vom SOM desorbierten DOM. Die Summe aus den Größen (DOC_{desorb}) und (DOC_{zu sorb}) in Gleichung 11 (Kap. 4.2.3) hätte

so bestimmt werden können. Weiterhin unbekannt bliebe dann die Größe CO_2 - C_{DOC-Zu} in den Gleichungen 11 und 12 (Kap. 4.2.3). Deren Wert könnte aber auf Grund des geringen DOC-Gehaltes im Berliner Trinkwasser von etwa 5 mg/L vernachlässigt bzw. in Abbauversuchen näherungsweise bestimmt werden.

Die Sterilversuche waren jedoch nicht erfolgreich, da trotz einer Strahlendosis von 24,3 kGy (Janata, 1999) wahrscheinlich keine vollständige Keimabtötung erreicht wurde. Eine Woche nach der Wiederinbetriebnahme ist die Respiration mehr als doppelt so hoch wie vor der Bestrahlung (Tab. 25). Um zu überprüfen, ob diese CO₂-Freisetzung tatsächlich auf mikrobielle Atmung zurückzuführen ist, wurde in der vierten Woche die Temperatur auf 10 °C gesenkt. Nachdem die CO₂-Produktion deutlich zurück ging (verringerte mikrobielle Aktivität in Folge tieferer Temperatur, vgl. Kap. 6.3), wurde der Versuch abgebrochen. Nach Janata (1999) sind 18 kGy für eine vollständige Keimabtötung ausreichend. Andere Autoren gehen von einer sicheren Sterilisierung nach 25 kGy aus (Dunger & Fiedler, 1997; Sedlacek et al., 1984). Aber auch letztere Strahlendosis hätte in den Säulen sicher nicht zu einer vollständigen Inaktivierung biochemischer Prozesse geführt. Bei der Hygienisierung von Klärschlämmen werden Dosen von 2,5 bis 5 kGy eingesetzt (Handlos, 1981). Sedlacek et al. (1984) stellen bei einer Dosis von 3 kGy eine Keimzahlverminderung von Salmonella species um 6 bis 8 Zehnerpotenzen fest. Nach einer Strahlendosis von 1 kGy sind Schimmelpilze und Streptomyzeten (Beck et al., 1977), von 0,5 kGy coliforme Keime (Watanabe & Takehisa, 1984) nicht mehr nachweisbar. Beck et al. (1977) stellen auch fest, dass Enzyme eine um den Faktor 10 bis 100 höhere Resistenz gegenüber γ-Strahlung besitzen als lebende Zellen.

Ein weiterer Grund für den Abbruch des Versuchs lag in den sehr hohen DOC-Freisetzungen begründet. Für die Gatow-Säule liegen diese 1 Woche nach Wiederinbetriebnahme 30-fach über den DOC-Konzentrationen, die unter gleichen Betriebsbedingungen vor der Bestrahlung im Mittel gemessen wurden (Tab. 25). Es wurde zunächst angenommen, dass der Energieeintrag durch die Bestrahlung zu Veränderungen am Bodenmaterial und DOC-Mobilisierungen aus dem SOM geführt hat. Die keimtötende Wirkung von γ-Strahlung in wässriger Umgebung beruht auf der Bildung von Radikalen aus Wassermolekülen (H₂O*, OH*, H*) (Butler et al., 1984). Deren Reaktivität führt neben der Inaktivierung von lebenden Zellen auch zur chemischen Veränderungen sonstiger Bodenbestandteile. So wird in der Literatur

Tab. 25: DOC- und CO_2 -C- Freisetzung nach Sterilisation des Bodens (Daten bei t = 0 sind Mittelwerte mit n = 7 des Betriebs vor der Sterilisation; t = Zeit)

| | t | CO ₂ -C in mg/Woche | | DOC in mg/L | | SAK ₂₅₄ /DOC | |
|-------|-----------|--------------------------------|------|-------------|------|-------------------------|------|
| | in Wochen | Gatow | Buch | Gatow | Buch | Gatow | Buch |
| | 0 | 288 | 280 | 30 | 36 | 3,1 | 3,3 |
| | 1 | 766 | 410 | 869 | 514 | 0,4 | 0,3 |
| 23 °C | 2 | 532 | 253 | 847 | 540 | 0,4 | 0,4 |
| | 3 | 445 | 204 | 395 | 250 | 0,9 | 0,8 |
| 10 °C | 4 | 130 | 80 | 187 | 203 | 0,8 | 1,2 |

von der chemischen Umsetzungen bis hin zur Mineralisation von aromatischen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen berichtet (Getoff & Lutz, 1985: 60 %iger Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe nach 20 kGy, Dichlormethanabbau von 410 auf 9 mg/L nach 25 kGy; Trump et al., 1984: 66 %iger Abbau von 4-Chlorobiphenyl nach 20 kGy). Ebenso sind Reaktionen mit der SOM denkbar. Das eigentliche Ziel dieses Versuchs wäre nach derartig massiven Veränderungen des Bodenmaterials nicht mehr erreichbar gewesen.

Die Annahme ist jedoch nicht vollständig zu halten. Bezieht man die freigesetzte C-Menge (DOC und CO_2 -C) auf die eingebaute Bodenmasse, so wurden innerhalb der betrachteten 4 Wochen für Gatow 536 µg/g (C/Boden) und für Buch 246 µg/g (C/Boden) freigesetzt. Untersuchungen der mikrobiellen Biomasse in der Anlage A mit der SIR-Methode (substratinduzierte Respiration nach Anderson & Domsch, 1978) ergeben Werte in vergleichbarer Größenordnung für die mikrobielle Kohlenstoffmasse (C_{mik}) im Boden von 105 – 214 µg/g für Gatow bzw. 54 – 86 µg/g für Buch. Der Wert für den Quotienten SAK₂₅₄/DOC beträgt nach der Wiederinbetriebnahme weniger als 0,5 L/(m·mg). Der freigesetzte DOC weist also sehr geringe Anteile an UV-aktiven Substanzen auf. Es erscheint also wahrscheinlich, dass die hohen DOC-Freisetzungen zum Großteil durch abgestorbene Biomasse verursacht sind.

Ein zweite Bestrahlung wurde nicht vorgenommen, da die erforderliche Strahlendosis nicht bekannt und eine Sterilitätskontrolle allein über die CO₂-Produkton nicht sicher war. Bei deutlich höheren Strahlendosen wären ungewollte SOM-Umsetzungen sehr wahrscheinlich geworden. Mit den dann bestimmten DOC-Freisetzungsraten wäre die unter unsterilen Bedingungen stattfindende Desorption sicher überschätzt worden. Es erscheint also fraglich, ob reine Desorptionsvorgänge in Böden ohne mikrobielle Einflüsse überhaupt bestimmbar sind.

6.10 Bestimmung des Wassergehaltes in den Säulenböden

Mit TDR-Messungen wurden die Wassergehalte in den Säulenböden bestimmt. Ziel war es, Unterschiede in den Wassergehalten zum einen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge und zum anderen abhängig vom Beschickungszyklus (nach Belüftung und nach Wasserbeschickung; vgl. Kap. 4.2.2, Tab. 4) zu erkennen. Des Weiteren wurde die Endphase der Austrocknung der Säulen 2, 3, 6 und 7 begleitet.

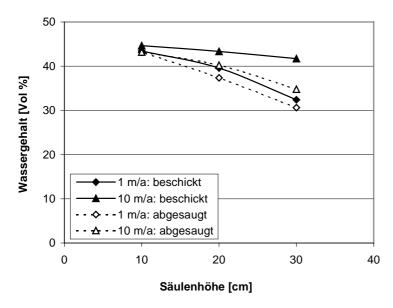


Abb. 54: Wassergehalte in zwei Gatow-Säulen mit unterschiedlichen Versickerungsmengen (1 und 10 m/a); beschickt: Wassergehalt nach Beschickung, abgesaugt: Wassergehalt nach Absaugung der Bodenluft (vgl. Tab. 4, Kap.4.2.2).

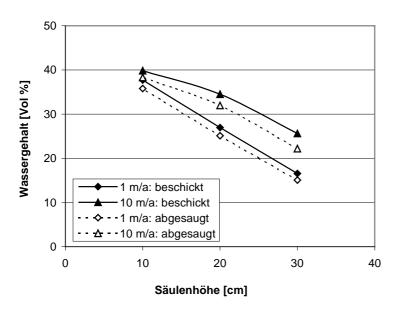


Abb. 55: Wassergehalte in zwei Buch-Säulen mit unterschiedlichen Versickerungsmengen (1 und 10 m/a); beschickt: Wassergehalt nach Beschickung, abgesaugt: Wassergehalt nach Absaugung der Bodenluft (vgl. Tab. 4, Kap.4.2.2).

6.10.1 Wassergehalte in Abhängigkeit der Versickerungsmenge

In Abb. 54 (Gatow) und Abb. 55 (Buch) sind die Wassergehalte für die Versickerungsmengen 1 und 10 m/a aufgetragen. Die Einzelpunkte stellen Mittelwerte (n = 15) über einen Zeitraum von mehreren Wochen dar. Die Variationskoeffizienten liegen i.d.R. unter 5% und maximal bei 12 % (Podey, 2001).

Die maximalen gemessenen Wassergehalte betragen für die Gatow-Säulen 45 und für die 40 Vol. %. Buch-Säulen 10 cm Säulenhöhe führen die beiden sehr unterschiedlichen Versickerungsmengen nur zu geringen Unterschieden in den Bodenwassergehalten. Daraus ist zu schließen, dass die benannten maximalen Wassergehalte wahrscheinlich sehr nahe am Zustand der Wassersättigung liegen. Im oberen Bereich der Säulen sind für beide Säulen und beide Versickerungsmengen geringere Wassergehalte zu beobachten als im unteren. Die Kurven der Wassergehalte über die Säulentiefe weisen für die Gatow-Säulen eine geringere Steigung auf als für die Buch-Säulen. Dies zeigt zusammen mit den

höheren maximalen Wassergehalten, dass der Gatower Boden in Folge seines Lehmanteils ein höheres Wasserhaltevermögen besitzt als der Bucher. Gleichzeitig ist daraus zu schließen, dass sich über die Säulentiefe wahrscheinlich unterschiedliche Redoxpotentiale ausgebildet haben. Eine Verfolgung der Redoxverhältnisse über das Vorhandensein bzw. Fehlen

diverser chemischer Komponenten (z.B. Fe, Mn, NH₃, NO₃⁻) kann in den vorhandenen Säulen daher nicht funktionieren.

Die höhere Versickerungsmenge bewirkt bei beiden Böden sowohl nach der Beschickung als auch nach der Luftabsaugung höhere Wassergehalte als die geringere Versickerungsmenge. Die Gradienten der Wassergehalte sind bei großen Infiltrationsmengen geringer als bei kleinen.

6.10.2 Wassergehalte in den austrocknenden Säulen

Die Säulen 2, 3, 6 und 7 wurden über einen Zeitraum von 3 Monaten mit CO₂-freier Luft gespült und dadurch getrocknet. In den letzten Wochen der Trocknung wurden die Wassergehalte gemessen. Die Ergebnisse sind exemplarisch für die Säulen 2 (Gatow) und 7 (Buch) in Abb. 56 und Abb. 57 dargestellt. Die Abbildungen zu den Säulen 3 und 6 befinden sich im Anhang (Kap. 10.3.7, Abb. 59 und 60). Deutlich wird, dass der Gatow-Boden auf Grund seines geringen Lehmanteils wesentlich langsamer trocknet als der sandige Bucher Boden. Die Wassergehaltskurven für die drei Sonden innerhalb einer Säule verlaufen parallel zueinander. Der Abstand zwischen den Kurven ist für den Gatower Boden größer als für den Bucher. Letzterer trocknet also nicht nur schneller sondern auch gleichmäßiger über die Säulentiefe. Regressionsrechnungen für den Gatow-Boden zeigen, dass der Trockenprozess überwiegend linear verläuft (r² zwischen 0,999 und 0,983; Podey, 2001). Lediglich in den letzten zwei Wochen vor vollständiger Trockenheit (0 % Wassergehalt) ist eine Abweichung und ein schnellerer Trockenprozess zu beobachten.

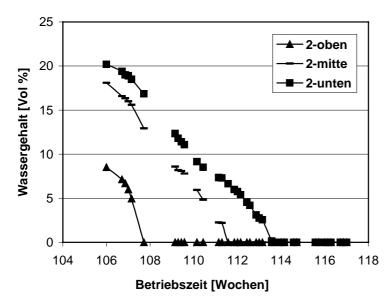


Abb. 56: Verlauf der Wassergehalte in der Säule 2 (Gatow) in den letzten Wochen der Trocknung (Position der TDR-Sonde vom Säulenboden: oben = 30 cm, mitte = 20 cm, unten = 10 cm)

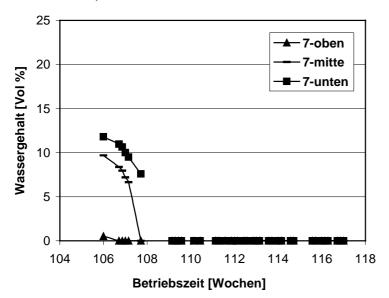


Abb. 57: Verlauf der Wassergehalte in der Säule 7 (Buch) in den letzten Wochen der Trocknung (Position der TDR-Sonde vom Säulenboden: oben = 30 cm, mitte = 20 cm, unten = 10 cm)

Eine Abhängigkeit der Trockenzeit von der vor der Trocknung versickerten Wassermenge ist nicht erkennbar (Abb. 56.; Abb. 57; Kap. 10.3.7, Abb. 67 und Abb. 68). Beide Gatow- und beide Buch-Säulen sind annähernd zur gleichen Zeit trocken. Die Beschickung vor der Trocknung mit 1 m/a (Säulen 3 und 6) bzw. 6 m/a (Säulen 2 und 7) führt zu keinen wesentlichen Unterschieden in den Wassergehalten (vgl. auch Abb. 54 und 55). Geringe Abweichungen in den Trockenzeiten der Säulen Bodens können eines auf Luftvolumenstromgeringe schwankungen zurückgeführt werden. Diese wurden lediglich einmal wöchentlich kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert.

Der Verlauf der Wassergehalte zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Rückgang der CO₂-Produktion in den Säulen mit fortschreitender Trocknung (vgl. Kap. 6.7, Abb. 41). Die Respiration erreicht jedoch etwa 1 bis 2 Wochen nach dem Wassergehalt den Nullwert. Offenbar reichen noch geringe Restgehalte an Wasser im Boden, die mit den TDR-Son-

den nicht mehr detektiert werden können, für eine sehr geringe Rest-Respiration aus.

6.11 Bodenuntersuchungen nach Ende des Säulenbetriebes

Am Ende des Säulenbetriebes wurde aus zwei Gatow/Buch Säulenpaaren der Boden in 5 cm Segmenten ausgebaut und analysiert. Veränderungen am Bodenmaterial sollten so erkannt werden. Ausgewählt wurden die alkalisch beschickten Säulen, da Änderungen des pH-Wertes geprüft werden sollten, und die Säulen 4 (Gatow) und 5 (Buch), da diese mit den größten Versickerungsmengen gefahren wurden und die größten Auswaschungen erfolgt sind. Darüber hinaus sollte überprüft werden, ob sich die Summe der über das Perkolat ausgetragenen Stoffmengen mit den Abnahmen an Bodengehalt decken. Die Bodenuntersuchungen erweisen sich insgesamt als schwer interpretierbar. Deren Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen (Tab. 26: Gatow und Tab. 27: Buch) zusammengefasst. In den Tabellen sind die Ausgangsgehalte der Böden vor Einbau in die Säulen in der Spalte "Start" eingetragen. Die Gehalte nach Säulenbetrieb sind der Säulennummer und –höhe zugeordnet. Die darüber befindlichen Prozentangaben geben zum einen die Summe der über das Perkolat ausgetragenen Stoffmenge bezogen auf den ursprünglichen Bodengehalt (**) und zum anderen den daraus errechneten Bodengehalt nach Säulenbetrieb (*) wieder. Letzterer stellt den erwarteten Bodengehalt nach Säulenbetrieb dar.

Der berechnete C-Austrag über die Wasserphase (DOC) und Bodenluft (CO2-C) liegt für die vier betrachteten Säulen bei etwa 10 % vom Ausgangsgehalt des Bodens an Corg. Der Variationskoeffizient der Corg-Methode liegt bei etwa 15 %. Es wurde daher nicht erwartet, dass eine deutliche Änderung der Corg-Gehalte vor und nach Säulenbetrieb erkennbar ist. Die Corg-Gehalte nach Säulenbetrieb zeigen für beide Standorte steigende Werte mit der Säulentiefe. Dabei liegen die Messwerte im oberen Bereich der Säulen unter den Ausgangsgehalten. Im unteren Bereich der Säulen liegen sie dagegen über den Ausgangsgehalten. Die Boden-pH-Werte zeigen einen umgekehrten Gradienten mit höheren Werten im oberen Teil der Säulen und einem niedrigeren pH-Wert im unteren Teil. Die unterschiedlichen Corg-Gehalte können daher möglicherweise mit einem pH-Wert bedingten Gradienten in der mikrobiellen Akivität zusammenhängen, der zu stärkerem SOM-Abbau im oberen Säulenbereich geführt hat. Biomassebestimmungen zur Belegung dieser Vermutung sind jedoch nicht durchgeführt worden. Die gegenüber den Ausgangsgehalten erhöhten Humuswerte in den unteren Bereichen der Säulen sind darüber hinaus wahrscheinlich auf erneute Adsorption von DOC, der im oberen Säulenbereich mobilisert worden ist, zurückzuführen. Das Zulaufwasser hat einen sehr geringen DOC-Gehalt und wird während der Säulenpassage mit organischen Substanzen angereichert. Am Säulenende kann die DOC-Konzentration so hoch sein, dass eine erneute Sorption begünstigt ist. Diese Adsorption sollte in erster Linie hochmolekulare huminstoffartige Substanzen betreffen (vgl. Kap. 6.5). Carbonatausfällungen, bei der C/N-Bestimmung als C_{org} miterfasst werden würden und dadurch ebenfalls eine Corg-Erhöhung suggerieren würden, können auf Grund der pH-Werte ausgeschlossen werden. Kontrollmessungen der Böden am highTOC ergaben dementsprechend keine Hinweise auf das Vorhandensein von anorganischem Kohlenstoff in den Böden.

Tab. 26: Ergebnisse der Bodenuntersuchungen nach Ende des Säulenbetriebes für die Gatow-Säulen 4 und 9 (f.b.: fehlerhafte Bestimmung; **: Summe der über das Perkolat ausgetragenen Stoffmenge bezogen auf den ursprünglichen Bodengehalt; *: aus ** errechneter Bodengehalt nach Säulenbetrieb, d.h. erwarteter Bodengehalt nach Säulenbetrieb)

| | | Gat | ow | | |
|------------------------------------|-------|-----------|---------|-----------|---------|
| | Start | Höhe [cm] | Säule 4 | Höhe [cm] | Säule 9 |
| C _{org} [%] | 4,97 | (12 %)** | (4,38)* | (10 %)** | (4,46)* |
| | | 35-40 | 3,72 | 30-35 | 4,35 |
| | | 15-20 | 5,00 | 15-20 | 4,4 |
| | | 0-5 | 5,64 | 0-5 | 5,62 |
| N _{org} [%] | 0,49 | 35-40 | 0,36 | 30-35 | 0,41 |
| | | 15-20 | 0,46 | 15-20 | 0,41 |
| | | 0-5 | 0,52 | 0-5 | 0,53 |
| C _{org} /N _{org} | 10,2 | 35-40 | 10,5 | 30-35 | 10,6 |
| | | 15-20 | 10,8 | 15-20 | 10,6 |
| | | 0-5 | 10,8 | 0-5 | 10,6 |
| Zn [mg/kg] | 540 | (5 %)** | (513)* | (1,2 %)** | (533)* |
| | | 35-40 | 535 | 35-40 | 541 |
| | | 15-20 | 621 | 35-40 | 539 |
| | | 0-5 | 618 | 30-35 | 553 |
| | | 0-5 | 542 | 15-20 | 524 |
| | | | | 0-5 | 540 |
| Ni [mg/kg] | 74 | (1,7 %)** | (73)* | (0,1 %)** | (74)* |
| | | 35-40 | f.b. | 35-40 | f.b. |
| | | 15-20 | f.b. | 35-40 | f.b. |
| | | 0-5 | f.b. | 30-35 | f.b. |
| | | 0-5 | f.b. | 15-20 | f.b. |
| | | | | 0-5 | |
| EOX [mg/kg] | 1,3 | (43 %)** | (0,7)* | (97 %)** | (0,0)* |
| | | 35-40 | 1,9 | 30-35 | 2,1 |
| | | 15-20 | 1,9 | 15-20 | 2,0 |
| | | 0-5 | 2,0 | 0-5 | 2,3 |
| Boden-pH | 6,6 | 35-40 | 7,2 | 35-40 | 6,9 |
| | | 15-20 | 6,8 | 30-35 | 6,6 |
| | | 0-5 | 6,7 | 15-20 | 6,2 |
| | | | | 0-5 | 5,8 |

Die Gehalte an organischem Stickstoff zeigen nach Säulenbetrieb ebenso wie der C_{org} einen Gradienten mit zunehmenden Gehalten nach unten. Das C/N-Verhältnis bleibt für die Gatow-Säulen daher mit der Tiefe und auch gegenüber den Ausgangsgehalten praktisch

Tab. 27: Ergebnisse der Bodenuntersuchungen nach Ende des Säulenbetriebes für die Buch-Säulen 5 und 10 (**: Summe der über das Perkolat ausgetragenen Stoffmenge bezogen auf den ursprünglichen Bodengehalt; *: aus ** errechneter Bodengehalt nach Säulenbetrieb, d.h. erwarteter Bodengehalt nach Säulenbetrieb)

| | | Bu | ch | | |
|------------------------------------|-------|-----------|---------|-----------|----------|
| | Start | Höhe [cm] | Säule 5 | Höhe [cm] | Säule 10 |
| C _{org} [%] | 4,06 | (11 %)** | (3,62)* | (9 %)** | (3,69)* |
| | | 25-30 | 3,64 | 30-35 | 3,71 |
| | | 15-20 | 4,12 | 15-20 | 4,51 |
| | | 0-5 | 5,13 | 0-5 | 4,56 |
| N _{org} [%] | 0,4 | 25-30 | 0,31 | 30-35 | 0,33 |
| | | 15-20 | 0,36 | 15-20 | 0,4 |
| | | 0-5 | 0,47 | 0-5 | 0,42 |
| C _{org} /N _{org} | 10,1 | 25-30 | 11,9 | 30-35 | 11 |
| | | 15-20 | 11,5 | 15-20 | 11,2 |
| | | 0-5 | 10,8 | 0-5 | 11,2 |
| Zn [mg/kg] | 465 | (37 %)** | (292)* | (57 %)** | (200)* |
| | | 25-30 | 257 | 30-35 | 243 |
| | | 15-20 | 175 | 15-20 | 323 |
| | | 0-5 | 354 | 0-5 | 326 |
| Ni [mg/kg] | 42 | (30 %)** | (29)* | (43 %)** | (24)* |
| | | 25-30 | 24 | 30-35 | 19 |
| | | 15-20 | 5 | 15-20 | 15 |
| | | 0-5 | 21 | 0-5 | 31 |
| EOX [mg/kg] | 15,1 | (4 %)** | (14,5)* | (8 %)** | (13,9)* |
| | | 25-30 | 15 | 30-35 | 14,6 |
| | | 15-20 | 14,8 | 15-20 | 14,5 |
| | | 0-5 | 15 | 0-5 | 16,3 |
| Boden-pH | 4,9 | 25-30 | 6,8 | 30-35 | 6,2 |
| | | 15-20 | 6,3 | 15-20 | 5,0 |
| | | 0-5 | 5,3 | 0-5 | 4,1 |

unverändert. Für die Buch-Säulen zeigt sich eine leichte Erhöhung gegenüber dem Startwert.

Die Schwermetallausträge über das Perkolat berechnen sich für die Gatow-Säulen zu maximal 5 %, für die sauren Buch-Säulen zu 30 bis 60 % des Ausgangsgehaltes im Boden. Die Bodenmessungen weisen deutliche Schwankungen auf. Variationskoeffizienten von Parallelproben können für Nickel bis zu 60 % betragen. Anders als beim Corg ist jedoch kein Gradient über die Säulenhöhe zu erkennen. Nach Säulenbetrieb sind entsprechend den geringen Perkolatausträgen für die Zinkgehalte in den Gatow-Säulen keine nennenswerten Änderungen gegenüber den Ausgangsgehalten zu erkennen, während in den Buch-Säulen eine deutliche Abnahme sichtbar ist. Die Ni-Gehalte in den Buch-Säulen liegen nach Säulenbetrieb im Mittel in der erwarteten Größenordnung.

Die Austräge an Halogenorganika über das Perkolat liegen für die Gatow-Säulen bei 43 bzw. 97 %, für die Buch-Säulen bei 4 bzw. 8 % des Ausgangsgehaltes im Boden. In letzteren sind auch nur geringe Änderungen in den gemessenen Bodengehalten gegenüber den Ausgangsgehalten zu verzeichnen. Die EOX-Gehalte nach Säulenbetrieb in den Gatow-Säulen liegen alle etwa bei 2 mg/kg und damit über dem Ausgangsgehalt. Hier stellt sich die Frage nach der Genauigkeit der EOX-Methode in diesem niedrigen Konzentrationsbereich. Zwar hat die Methode bei Parallelmessungen eine Schwankungsbreite von lediglich etwa 3 bis 4 % (vgl. Kap. 4.2.5: EOX), aber bereits bei Untersuchungen von Proben aus der Anlage A im zeitlichen Abstand von mehreren Monaten zeigten sich Gehaltsunterschiede von mehreren mg/kg, so dass zeitliche Änderungen nicht verfolgt werden konnten. Die Gründe hierfür scheinen methodisch bedingt zu sein (vgl. Kap. 4.2.5: EOX). Erschwerend kommt hinzu, dass für Wasserund Bodenanalysen mit zwei Summenparametern gearbeitet werden muss. Beide erfassen sicher nicht die gesamte halogenorganische Belastung, sondern nur ein methodisch bedingtes analytisches Fenster. In welchem Maße durch die beiden Methoden gleiche bzw. verschiedene Substanzen bestimmt werden, ist nicht zu ermessen. Ebenso wenig ist der Anteil der durch beide Methoden nicht erfassten Halogenorganika bekannt

Die Boden-pH-Werte steigen in allen 4 Säulen im oberen Säulenbereich deutlich an. Für die Säulen 4 und 5 (überwiegend mit Klarwasser beschickt) werden sogar höhere Boden-pH-Werte erreicht als für die alkalisch beschickten Säulen 9 und 10. In der sauren Buch-Säule 5 wurde allein mit Klarwasserbeschickung eine Anhebung des pH-Wertes von 4,9 auf 6,8 in den oberen 5 cm erreicht. Die Boden-pH-Werte nehmen mit der Tiefe ab und liegen in den alkalisch beschickten Säulen 9 und 10 sogar unter den Ausgangswerten. Eine Anhebung der pH-Werte auf Neutralwerte ist in keiner der Säulen über die gesamte Tiefe gelungen. Längere Versuchszeiten zur Erreichung dieses Ziels sind aber nicht sinnvoll, da sie mit höheren C_{org}-Verlusten verbunden wären und beobachtete Veränderungen nicht eindeutig auf den pH-Wert zurückführbar wären. Für weiterführende Untersuchungen sollte daher die pH-Wert-Einstellung des Bodens vor Einbau in die Säulen erfolgen. Dies hätte zusätzlich den Vorteil, dass nicht zwangsläufig ein pH-Wert-Gradient in den Säulen aufgebaut wird.

Insgesamt bleibt festzustellen, dass eine Bilanzierung von Stoffausträgen über die Wasserphase gegen die Abnahme von Bodengehalten sehr schwierig ist. Bodenanalysen sind auf Grund der Heterogenität des Probenmaterials meist mit großen Schwankungen behaftet. Die Summe der über die Wasserphase mobilisierten Stoffmenge liegt häufig im Rahmen dieser Schwankungsbreite.

7 Schlussfolgerungen

7.1 Verhalten der Parameter DOC und AOX unter verschiedenen simulierten Zukunftsszenarien

Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Anlage A

In der Anlage A wurden über die Beregnung mit Wässern unterschiedlicher Qualität verschiedene Zukunftsszenarien simuliert (vgl. Kap. 4.2.1). Das Verhalten der organischen Parameter DOC und AOX wurde untersucht. In die Säulen der Anlage war Boden der beiden Untersuchungsstandorte in natürlicher Horizontierung und einer Füllhöhe von 90 cm eingebaut. Die Ergebnisse sind teilweise schwer interpretierbar und wenig aussagekräftig, da die beobachteten Effekte innerhalb der Varianten eines Bodens nur gering sind. Zwischen den beiden Böden existieren dagegen deutliche Unterschiede, die Schlussfolgerungen auf Wirkungsmechanismen zulassen.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Böden besteht in dem pH-Wert. Der saure Boden Buch zeigt geringe Freisetzungen organischer Stoffe. Protonierung funktioneller Gruppen führt zu geringeren Polaritäten, dadurch geringerer Löslichkeit und geringerer Mobilität der organischen Moleküle (Andersson et al. 1999; Sollins et al., 1996). Dieser Einfluss scheint in den vorliegenden Untersuchungen so groß, dass die Bucher Perkolate nach lediglich 90 cm Bodenpassage DOC-Konzentrationen in der Größenordnung der Hintergrundbelastung des Berliner Trinkwassers aufweisen (etwa 5 mg/L; SenSUT, 1999). Auf Grund der spektroskopischen Eigenschaften des DOC kann erkannt werden, dass Huminstoffe im Bucher Boden praktisch vollständig immobil sind. Trotz hoher Bodengehalte werden auch halogenorganische Verbindungen kaum verlagert. Die AOX-Konzentrationen in den Bucher Perkolaten übersteigen die gemessenen Konzentrationen im Berliner Trinkwasser nur geringfügig. Die hohen DOC- und AOX-Konzentrationen in den Bucher Perkolaten der Anlage B (nur organischer Oberboden) legen nahe, dass DOC bzw. Huminstoffe und halogenorganische Verbindungen im organischen Oberboden der Buch-Säulen der Anlage A zwar in erheblichen Mengen freigesetzt, aber anschließend in den mineralischen Horizonten wieder festgelegt oder abgebaut werden (Schichtdicke Yah = 20 cm, C1-C3 = 70 cm). Eine Festlegungen von DOC in Horizonten mit geringen Corg- und geringen Tongehalten erfolgt über Adsorption an Sesquioxide v.a. an Eisenoxide (Kaiser & Zech, 1998; McDowell & Wood, 1984). Dieser Prozess ist bei niedrigen pH-Werten begünstigt (Avena & Koopal, 1999; Sollins et al., 1996). In welcher Größenordnung diese Festlegung in den mineralischen Horizonten stattfindet, kann nicht abgeschätzt werden, da nicht bekannt ist, wie viel DOC im Oberboden freigesetzt wird. Zwar ist in die Säulen der Anlage B nur der organische Yah-Horizont eingebaut. Jedoch können die DOC-Freisetzungen der Anlage B nicht auf die der Anlage A übertragen werden, da sich die Corg-Gehalte in den Yah-Horizonten der beiden Anlagen auf Grund starker räumlicher Heterogenitäten im Feld deutlich unterscheiden (Renger et al., 1997) (Anlage A: 2,97 % Corg, Anlage B: 4,06 % Corg; Anlage B ging 20 Monate

nach Anlage A in Betrieb und wurde mit feldfrischem Boden befüllt). Der Gatower Boden zeigt dagegen durch die anhaltende Klarwasserversickerung keine Versauerungserscheinungen. Die DOC- und AOX-Konzentrationen im Perkolat sind dementsprechend hoch. Festlegungsmechanismen scheinen nicht so wirkungsvoll. Die Gründe können neben dem pH-Wert in der Horizontierung des Bodens liegen. Bis zu einer Tiefe von 50 cm sind organische Horizonte eingebaut, die zu DOC-Freisetzungen führen können. B- und C-Horizonte sind lediglich in einer Schichtdicke von 40 cm vorhanden. Die Ergebnisse der Anlage B bestätigen die geschilderten Zusammenhänge zwischen pH-Wert und Mobilität organischer Substanzen.

Beim Vergleich der Varianten sind lediglich die mit Klarwasser beschickten Säulen auffällig. Bei beiden Klarwassersäulen (Buch und Gatow) bricht der Klarwasser-DOC nicht in der erwarteten Größenordnung durch die Säulen durch. Diesem gleichartigen Verhalten beider Böden muss ein nicht pH-Wert gesteuerter Mechanismus zu Grunde liegen. In der Literatur wird von verbesserter DOM-Sorption bei höheren Ionenstärken, v.a. höheren Gehalten an Al, Ca und Mg, berichtet, die auf die Bildung von kationischen Brücken zwischen negativen Ladungen zurückgeführt wird (Avena & Koopal, 1999; Sollins et al., 1996; Vance & David, 1989). Die Perkolate der Klarwassersäulen weisen deutlich höhere Leitfähigkeiten auf als die übrigen Varianten beider Böden (Renger et al., 1997). Klarwasser kann möglicherweise durch seinen Salzgehalt begünstigend auf die Sorption von DOM wirken. Ein fördernder Einfluss für die Sorption des Klarwasser-AOX besteht jedoch nicht. Dieser bricht zu 80 % durch beide Säulen durch.

Weitere Mechanismen, die die Mobilität bzw. Festlegung des DOC und AOX steuern, können nicht erkannt werden. Trotz des gegenüber Feldbedingungen stark reduzierten Systems sind die Säulen noch zu komplex. Zwischenbeprobungen nach den einzelnen Horizonten und massivere Eingriffe, als durch die Qualität der Beregnungswässer verursacht, hätten möglicherweise weitere Erkenntnisse erbracht.

7.2 Einfluss der mikrobiellen Kohlenstoffumsetzungen auf die Mobilisierung von Schadstoffen unter verschiedenen Beregnungsregimen

Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Anlage B

Mit der Anlage B sollte v.a. der Einfluss des mikrobiellen Abbaus organischer Bodensubstanz und die Wirkung von Bewirtschaftungsmaßnahmen sowie klimatischer Gegebenheiten auf die Freisetzung von AOX und die leicht eluierbaren Schwermetalle Zn und Ni untersucht werden.

Der Einfluss der mikrobiellen Aktivität und Humusumsetzungen auf die Freisetzung der betrachteten Schadstoffe ist deutlich geringer bzw. vernachlässigbar im Vergleich zu den betrachteten physiko-chemischen Einflüssen. Die Ausgangshypothese, mikrobieller Humusabbau würde zum Verlust von Sorptionsplätzen und zur Freisetzung sorbierter Schadstoffe führen, konnte lediglich für die organischen Schadstoffe in dem neutralen Gatower Boden mit Einschränkungen gezeigt werden. Für die Schwermetalle scheint dieser Zusammenhang

nicht zu gelten. Die Einschätzung von Schinner & Sonnleitner (1997 b), die mikrobielle Aktivität sollte einen größeren Einfluss auf die Mobilisierung organischer Schadstoffe als auf die von Schwermetallen haben, wird mit den vorliegenden Untersuchungen bestätigt. Die Temperatursenkung verursacht eine Reduktion der Respiration um 75 % (Gatow) bzw. 60 % (Buch). Gleichzeitig werden im annähernd neutralen Gatower Boden die DOC-Freisetzung sowie die AOX-Freisetzung um je etwa 40 % reduziert. Das gleichsinnige Verhalten der Respiration sowie der DOC- und AOX-Freisetzung im Gatower Boden lässt den Schluss auf einen Zusammenhang zwischen Freisetzung organischer Schadstoffe und dem mikrobiellen Abbau von Bodenhumus zu. Wenngleich bemerkt werden muss, dass auch Sorptionsvorgänge bei tieferen Temperaturen begünstigt sind. Für den sauren Bucher Boden bleiben die AOX-Freisetzungen im Rahmen der Schwankungsbreiten konstant. Der Bucher Boden scheint nicht sorptiv mit AOX gesättigt zu sein. Der Verlust einiger Sorptionsplätze durch mikrobiellen Abbau muss sich dadurch nicht zwangsläufig in erhöhten AOX-Gehalten im Perkolat äußern. Auf die Schwermetallfreisetzung hat die verminderte mikrobielle Aktivität bei beiden Böden keinen Einfluss. Diesbezügliche Vermutungen von Herms & Brümmer (1984; vgl. Kap. 3.3) können nicht bestätigt werden. An dieser Stelle muss jedoch bemerkt werden, dass Zn und Ni verhältnismäßig geringe Affinitäten zu organischen Substanzen zeigen. Bei Untersuchung eines Schwermetalls mit hoher Affinität zur organischen Substanz, wäre möglicherweise eine Bestätigung gewonnen worden.

Hohe **Versickerungsmengen** bewirken auf Grund verstärkter hydraulischer Auswaschung höhere Freisetzungen aller betrachteten Parameter. Bei geringen Versickerungsmengen (< 2 m/a) und dadurch ausreichend langen Aufenthaltszeiten des Wassers im Boden, wirken sich mikrobielle Abbauprozesse reduzierend auf den organischen Parameter DOC. Gleichzeitig scheint eine erneute Adsorption von huminstoffartigen Substanzen und AOX am Säulenende durch die lange Aufenthaltszeit begünstigt zu sein. Das Verhalten der Schwermetalle wird bei Variation der Versickerungsmenge offenbar lediglich von physikalischen Prozessen beeinflusst. Niedrige Versickerungsmengen bewirken zwar geringe absolute Freisetzungen, jedoch sind die Konzentrationen sehr hoch. Dagegen sind bei hohen Versickerungsmengen die Konzentrationen auf Grund der starken Verdünnung gering.

Die Ergebnisse zeigen, dass der **Einfluss des pH-Wertes** für den AOX und für die Schwermetalle genau gegensätzlich ist. Während niedrige pH-Werte die Festlegung organischer Komponenten begünstigen (vgl. Kap. 7.1), fördern sie die massive Freisetzung der Metalle. Der saure pH-Wert des Bucher Bodens führt zu Zn- und Ni-Konzentrationen, die um ein bis zwei Größenordnungen über denen der Gatower Perkolate liegen trotz vergleichbarer Bodengehalte. Der pH-Wert hat sich in den vorliegenden Untersuchungen in Übereinstimmung mit Literaturberichten als die entscheidende Einflussgröße auf die Mobilität leicht eluierbarer Schwermetalle herausgestellt (Scheffer & Schachtschabel, 1998; Sigg & Stumm, 1989; Fic, 1987; Gerth, 1984).

Versuche zur pH-Wert-Anhebung haben dementsprechend auch zwei gegenläufige Effekte. Nach alkalischer Beschickung tritt die gewünschte Senkung der Schwermetallfreisetzungen, in dem Bucher Boden um mehr als 50 %, ein. Gleichzeitig kommt es aber auch zur Freiset-

zung von DOC mit einem höheren Huminstoffanteil und für den sauren Bucher Boden auch zu signifikant höheren DOC-Raten sowie erhöhter mikrobieller Aktivität (CO₂-Produktion). In der Literatur wird von erhöhter mikrobieller Aktivität (Andersson et al., 2000), verstärkten Humusumsetzungen (vgl. Kap. 3.5.3; Curtin et al., 1998; Lehnardt, 1998; Neale et al., 1997; Zelles et al., 1987; Edmeades & Saratchandra, 1981; Nyporg & Hoyt, 1978) sowie verstärktem DOC-Leaching (Göttlein et al., 1991; Andersson et al., 1994) in Folge von Bodenkalkung berichtet. Dies kann für den Bucher Boden bestätigt werden. Nicht entschieden werden kann, ob die erhöhte DOC-Mobilisierung auf verstärkte mikrobielle DOM-Bildung in Folge der erhöhten mikrobiellen Aktivität (Soulsby & Reynolds, 1995) oder auf eine pH-Wert bedingte verbesserte Löslichkeit organischen Materials zurückzuführen ist (Andersson et al., 2000; Stevenson, 1982).

Die Wirkung des Salzgehaltes scheint für organische Stoffe und Schwermetalle ebenfalls gegensätzlich zu sein. Während hohe Ionenstärken die Sorption organischer Komponenten begünstigen (Avena & Koopal, 1999; Sollins et al., 1996; Vance & David, 1989), hemmen sie durch Konkurrenzeffekte und Komplexierungsreaktionen die Sorption von Schwermetallen (Barrow & Whelan, 1998; Pardo & Guadalix, 1996; Herms & Brümmer, 1984; Abd-Elfattah, 1981).

Bodenaustrocknung und Wiederbefeuchtung führt zu kurzzeitig verstärkten und schwankenden Freisetzungen aller betrachteten Parameter (ausgenommen Phosphat). In Folge eines durch Wassermangel verursachten Absterbens von Mikroorganismen wird nach der Wiederbefeuchtung leicht mineralisierbarer DOC (Lundquist et al., 1999; Kalbitz & Knappe, 1997; van Gestel et al., 1996; van Gestel et al., 1991) sowie Ammonium und Nitrat ausgewaschen, während das offenbar überwiegend in anorganischer Bindung vorliegende Phosphat unbeeinflusst bleibt. Haider (1996) führt erhöhte DOC-Konzentrationen nach Wiederbefeuchtung auch auf die Auswaschung potentiell wasserlöslicher und mikrobiell gebildeter organischer Substanzen zurück. Diese Substanzen wurden akkumuliert, weil deren weiterer Abbau oder Abtransport bei trockenen Bedingungen gebremst wurde. In den vorliegenden Untersuchungen legen spektroskopische Daten jedoch nahe, dass der DOC nicht oder zu nur geringen Anteilen aus dem SOM mobilisiert wurde. Magid et al. (1999) behaupten, dass die in der Literatur geschilderten DOC-Freisetzungen durch mechanische Behandlung des Bodens während des Trocknungsprozesses verursacht werden. In den vorliegenden Untersuchungen wurde die Bodentrocknung in den Säulen durchgeführt. Die beobachtete DOC-Freisetzung kann also nicht durch mechanische Einflüsse verursacht sein. Nach der Wiederbefeuchtung wird ebenfalls ein starker Respirationspeak beobachtet. Dieser ist zurückzuführen auf den Abbau der abgestorbenen Biomasse und/oder den Abbau verfügbar gewordener bodenbürtiger organischer Substanzen (Scheu & Parkinson, 1994; van Gestel et al., 1991; Pullemann & Tietema, 1999). Die Konzentrationen der betrachteten Schadstoffe sind nach der Wiederbefeuchtung ebenfalls erhöht. Die anfänglich hohen Konzentrationen an DOC, N, AOX sowie der Schwermetalle klingen ebenso wie die CO₂-Produktion schnell ab. Dabei hat die Versickerungsmenge offenbar keinen Einfluss auf das Abklingen der CO₂-Produktion, während die übrigen Parameter bei der höheren Versickerungsmenge schneller ausgewaschen werden und schneller wieder konstante Ablaufwerte erreichen (Kalbitz & Knappe,

1997). Eine Aufsummierung der mobilisierten Stoffmengen zeigt, dass trotz der teilweise sehr hohen Konzentrationen sofort nach der Wiederbeschickung, sich die ausgetragenen Stoffmengen maximal verdoppeln (innerhalb eines Zeitraumes von 5 Wochen).

Die Umstellung von Trink- auf Klarwasserbeschickung hat, trotz teilweise erheblich höherer Eigenbelastung des Klarwassers, abgesehen vom AOX zu keinen erheblichen Qualitätsminderungen der Perkolate geführt. Vor allem für die Nährstoffe gilt, dass die bodenbürtige Perkolatbelastung die Klarwassergehalte an N und P um das 6- bis10-fache übersteigt. Wie bereits in der Anlage A beobachtet bricht auch hier der Klarwasser-DOC nicht in erwarteter Höhe durch die Säulen durch. Spektroskopische Daten legen nahe, dass hochmolekulare und gelb gefärbte Huminstoffmoleküle begünstigt durch die Salzbelastung des Klarwassers im Boden sorbiert werden (Avena & Koopal, 1999; Sollins et al., 1996; Vance & David, 1989). Für die Schwermetalle zeigt sich ebenfalls keine bedeutende Frachterhöhung in den Perkolaten. Dagegen werden die AOX-Frachten in der Gatow-Säule um etwa 60 % erhöht. Der Gatower Boden hat sich in früheren Studien (Berliner Wasserbetriebe, 1990 und 1988) als sorptiv mit AOX gesättigt erwiesen. Er weist offenbar keinerlei Rückhaltepotential für halogenorganische Verbindungen auf. Im Gegensatz hierzu scheint der Bucher Boden trotz seiner höheren Belastung noch Sorptionspotential für AOX zu besitzen (keine Änderung der AOX-Frachten nach Umstellung auf Klarwasserbeschickung). Dies ist wahrscheinlich auf seinen sauren pH-Wert zurückzuführen.

Bodenuntersuchungen nach Beendigung des Säulenbetriebes haben gezeigt, dass Klarwasser bereits einen pH-Wert stabilisierenden Einfluss ausübt. Selbst in der sauren Buch-Säule ist der pH-Wert nahe 7 angehoben worden, während das mit alkalischer Beschickung nicht gelungen ist. Weiterhin ist deutlich geworden, dass sich die Stoffausträge über das Perkolat kaum in gesunkenen Bodengehalten wiederspiegeln. Dies liegt im wesentlichen daran, dass die Austräge in der Größenordnung der Messwertschwankungen der Bodenanalytik liegen. Im Falle der Halogenorganika kommt erschwerend hinzu, dass für wässrige und feste Proben unterschiedliche Methoden angewendet werden müssen, die beide nur ein methodisch bedingtes analytisches Fenster und wahrscheinlich nicht die gesamte halogenorganische Belastung erfassen. In welchem Maße diese analytischen Fenster überlappen, ist nicht bekannt.

Bei allen untersuchten Einflussfaktoren hat sich gezeigt, dass für eine genaue Klärung der zugrundeliegenden Mechanismen die Bestimmung der reinen Desorption ohne mikrobiellen Einfluss notwendig ist. Diesbezügliche Untersuchungen mit sterilen Säulen waren nicht erfolgreich. Insgesamt erscheint es fraglich, ob eine echte experimentelle Trennung physikalischer und mikrobiell induzierter Freisetzungsprozesse möglich ist. Hier wäre die Anwendbarkeit von Modellen zur Abbildung und Trennung der Einzelprozesse zu überprüfen.

7.3 Folgerungen für zukünftige Nutzungskonzepte der Rieselfelder

Die Belastungssituation der Rieselfelder erfordert deren schonende Bewirtschaftung. Diese muss so gestaltet werden, dass eine weiterer Austrag der Schadstoffe aus dem Boden und damit eine weitere Verunreinigung des Grundwassers minimiert wird. Die besondere Schwierigkeit der Rieselfelder im Vergleich zu Industriealtlasten liegt in dem breiten Schadstoffspektrum der Kontamination. Eine für alle Schadstoffe optimierte Bewirtschaftung zu erreichen ist nicht möglich.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ist jedoch deutlich geworden, dass von einer Bewirtschaftung durch intensive Bewässerung z.B. zur Grundwasseranreicherung abzusehen ist. Als sinnvoll ist eine geringe Bewässerung während regenarmer Zeiten im Sommer anzusehen (Portmann, 1995; WTB, 1995). Die Beregnungsmenge sollte so gewählt werden, dass zwar das Austrocknen des Bodens und dadurch bedingte Schadstoffmobilisierungen unterbunden werden, aber möglichst geringe hydraulische Auswaschungen stattfinden. Hierfür könnte Klarwasser in Betracht gezogen werden, da dessen Eigenbelastung abgesehen vom AOX deutlich geringer ist als die bodenbürtigen Sickerwasserbelastungen. Jedoch ist die AOX-Belastung im Klarwasser als kritisch einzustufen. Jeder zusätzliche AOX-Eintrag würde in Gatow vermutlich bis ins Grundwasser durchschlagen, während in Buch eine Erhöhung der Bodenbelastung entstünde.

Bei der Bewässerung sollte eine Verregnung einer Überflutung der Felder vorgezogen werden, um keine anaeroben Verhältnisse mit z.B. verstärkten Ammonium- oder Phosphatmobilisierungen zu provozieren (Blume & Horn, 1982; Blume et al., 1980). Zwar konnte in den vorliegenden Untersuchungen kein wesentlicher negativer Effekt von Einstauereignissen festgestellt werden, da das eingesetzte Trink- und Klarwasser nur geringe Anteile an sauerstoffzehrenden organischen Verbindungen enthält, jedoch fehlt in den Bodensäulen die Sauerstoffzehrung über die Wurzelatmung.

Schwer einzuschätzen ist der Effekt pH-Wert stabilisierender Maßnahmen. Auf Grund seines gegenläufigen Effektes auf Schwermetalle und organische Komponenten ist der pH-Wert nicht für beide Schadstoffgruppen gleichermaßen optimierbar. Eine für die Schwermetallausträge günstige Anhebung des pH-Wertes bewirkt nicht nur einen erhöhten mikrobiellen Humusumsatz, wie von Renger et al. (1995 b) vermutet, sondern durch die Verschiebung pH-Wert gesteuerter chemischer Gleichgewichte eine Mobilisierung von DOC und AOX. Des weiteren kann es kurzzeitig auch zur Mobilisierung von Cd und Zn in Folge erhöhter Ca-Konzentrationen kommen (Herms & Brümmer, 1984).

Festzustellen ist jedoch auf Grund der massiven Auswaschungen nach Inbetriebnahme der Säulen, dass mechanische Bearbeitungen des Bodens unterbleiben sollten. Bei einer Kalkung wäre demnach von einer sinnvollen mechanischen Einarbeitung des Kalkes in den Boden abzuraten. Ebenso sollte von landwirtschaftlichen Nutzungen (Metz, 1995) mit der Notwendigkeit einer regelmäßigen Bodenbearbeitung abgesehen werden.

8 Zusammenfassung

Ende des 19. Jahrhunderts wurden im Berliner Umland Versickerungsflächen zur Behandlung und Entsorgung städtischer Abwässer eingerichtet. Ein Jahrhundert Abwasserbehandlung hat die Böden mit einem breiten Spektrum abwasserbürtiger Stoffe belastet. Angereichert sind Bodenhumus, Salze, Nährstoffe N und P, organische Schadstoffe z.B. AOX und Schwermetalle z.B. Blei und Zink. Salzbelastung, Nährstoffe und AOX sind zum Teil ins Grundwasser durchgebrochen. Zur Minimierung weiterer Grundwasserbelastungen müssen Maßnahmen ergriffen werden, die Schadstoffausträge aus den Böden verlangsamen.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, den Wissensstand in Bezug auf Einflussfaktoren, die die Mobilität und Bindung von Schadstoffen im Boden steuern, zu erweitern. Die Ergebnisse sollen Grundlagen für die Erarbeitung geeigneter Bewirtschaftungskonzepte liefern. In zwei kleintechnischen Säulenversuchsanlagen wurden folgende Einflussfaktoren untersucht: pH-Wert, Ionenstärke, mikrobieller Abbau von Bodenhumus, versickerte Wassermenge (Starkregen oder Bewässerung), Qualität des versickerten Wassers und periodisches Austrocknen des Bodens. Untersucht wurde das Verhalten der Parameter DOC, AOX, Zn, Ni und AOX in den Böden zweier Rieselfelder: Das stark destabilisierte und versauerte Feld Buch-Hobrechtsfelde (Buch) und das relativ stabile Feld Karolinenhöhe (Gatow).

Der pH-Wert hat sich als wesentlicher Einflussfaktor für das Verhalten der untersuchten Schadstoffe herausgestellt. Er übt einen gegenläufigen Einfluss auf organische Schadstoffe und Schwermetalle aus. Schwach alkalische pH-Werte begünstigen die Schwermetallfestlegung, fördern jedoch die Mobilität organischer Substanzen und Schadstoffe. Für saure pH-Werte gilt der umgekehrte Zusammenhang. Saure Böden haben daher ein höheres Sorptionspotential für organische Schadstoffe und ein geringeres für Schwermetalle als neutrale oder schwach alkalische Böden. Der Boden-pH-Wert ist also nicht für alle Schadstoffkomponenten optimierbar.

Hohe Ionenstärken begünstigen die Sorption organischer Stoffe und fördern die Mobilität von Schwermetallen.

Der Bodenhumus ist wichtigstes Sorbens in den untersuchten Sandböden. Mikrobieller Humusabbau bewirkt in dem neutralen Boden des Standortes Gatow offenbar eine Mobilisierung von DOM und AOX. Auf die Mobilisierung von Schwermetallen in beiden Böden und AOX im sauren Boden des Standortes Buch wird kein Einfluss gefunden. Zur genauen Untersuchung des mikrobiellen Einflusses, muss die rein physikalische Desorption bestimmt werden. Diese konnte mangels geeigneter Untersuchungskonzepte nicht ermittelt werden. Versuche mit sterilem Boden waren nicht erfolgreich.

Hohe Versickerungsmengen (Starkregen oder Bewässerung) haben starke hydraulische Auswaschungen aller betrachteten Parameter zur Folge. Die geringen Aufenthaltszeiten des Wassers im Boden unterbinden mikrobielle Abbauvorgänge. Geringe Versickerungsmengen und damit lange Aufenthaltszeiten führen zu geringeren Freisetzungsraten. Organische Komponenten werden durch mikrobielle Metabolisierung bzw. die Möglichkeit einer erneuten

Sorption zusätzlich reduziert. Auf eine starke wasserwirtschaftliche Nutzung durch Bewässerung sollte demnach verzichtet werden.

Nach Wiederbefeuchtung ausgetrockneter Böden wird eine kurzzeitig verstärkte Auswaschung aller betrachteten Parameter (ausgenommen Phosphat) beobachtet. Ein Feuchthalten der Böden in trockenen Sommermonaten sollte daher in Erwägung gezogen werden.

Zur Feuchthaltung kann Klarwasser in Betracht gezogen werden. Die Eigenbelastung des Klarwassers ist gering im Vergleich zu den bodenbürtigen Belastungen des perkolierenden Wassers. Als kritisch Einzustufen ist jedoch der Klarwasser-AOX. In dem neutralen Gatower Boden wird dieser nicht zurückgehalten und bricht annähernd vollständig durch.

Die gegenläufigen Effekte z.B. des pH-Wertes auf Schwermetalle und organische Komponenten zeigen, dass optimierte Bewirtschaftungskonzepte zum Schutz des Grundwassers nicht für alle Schadstoffe gleichermaßen erreicht werden können.

9 Literatur

- Abbt-Braun G. (1993) Praktische Aspekte von Huminstoffen. In DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (Hsg.) Wasserchemie für Ingenieure. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 5. Oldenbourg Verlag München Wien, 69-90.
- Abbt-Braun G., Schiedel U., Frimmel F.H. (1990) Elementaranalytische Untersuchungen isolierter Fulvinsäuren unterschiedlichen Ursprungs. *Vom Wasser* **75**, 59-73.
- Abd-Elfattah A., Wada K. (1981) Adsorption of Lead, Copper, Zinc, Cobalt, and Cadmium by Soils that Differ in Cation-Exchange Material. *Journal of Soil Science* **32**, 271-283.
- AG Wasser (1991) Bericht zur Situation und Entwicklung der öffentlichen Wasserversorgung des Landes Berlin und der Städte und Gemeinden des Landes Brandenburg im Umland von Berlin. Arbeitsgruppe Wasserversorgung, Arbeitsgemeinschaft Brandenburgische Berliner Wasserver- und Abwasserentsorgungsunternehmen e.V., Friedrich-Engels-Straße 22, Potsdam.
- Alexander, M. (1995) How Toxic are Toxic Organic Chemicals in Soil? *Environmental Science and Technology* **11**, 2713-2717.
- Andersson S., Nilsson S. I., Saetre P. (2000) Leaching of Dissolved Organic Carbon (DOC) and Dissolved Organic Nitrogen (DON) in Mor Humus as Affected by Temperature and pH. *Soil Biology and Biochemistry* **32**, 1-10.
- Andersson S., Valeur I., Nilsson I. (1994) Influence of Lime on Soil Respiration, Leaching of DOC and C/S Relationship in the Mor Humus of a Haplic Podosol. *Environmental Interantional* **20**, 81-88.
- Anderson C., Domsch K.H. (1978) A Physiological Method for the Quantitative Measurement of Microbial Biomass in Soils. *Soil Biology and Biochemistry* **10**, 215-221.
- Asbrand M. (1995) Hydrogeologische Situation der Rieselfelder südlich Berlins. *Mitteilungen des Instituts für Wasserbau und Wasserwirtschaft* **131**, Technische Universität Berlin, 15-42.
- Auhagen A., Cornelius R., Kilz E., Kohl S., Krauß M., Lakenberg K., Marschner B., Schilling W., Schlosser H.J., Schmidt A. (1994) Sanierungs- und Gestaltungskonzeption für die ehemaligen Rieselfelder im Bereich des Forstamtes Buch Phase 1. *Arbeitsmaterialien der Berliner Forsten* 4.
- Avena M. J., Koopal L. K. (1999) Kinetics of Humic Adsorption at Solid-Water Interfaces. *Environmental Science and Technology* **33**, 2739-2744.
- Ball W.P., Roberts P.V. (1991) Diffusive Rate Limitations in the Sorption of Organic Chemicals. In Baker R.A. (ed.) Organic Substances and Sediments in Water, Volume 2: Processes and Analytical. Chelsea MI Lewis, 273-310.
- Ballschmiter K. (1989) Vorkommen halogenierter organischer Verbindungen in der Umwelt: Schwerflüchtige Verbindungen. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hsg.) *VDI-Berichte* **745**, 41-58. Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure Düsseldorf.
- Barrow N.J., Whelan B.R. (1998) Comparing the Effects of pH on the Sorption of Metals by Soil and by Geothite, and on Uptake by Plants. *European Journal of Soil Science* **49**, 683-692.
- Bechmann W. & Grunewald K. (1995) Organische Schadstoffe in Böden und Substraten des Rieselfeldgebietes südlich Berlin. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 158, 543-548.

- Bechmann W. & Klinnert (1995) Die organische Bodensubstanz in Rieselfeldböden. In: Arbeitsgruppe Stoffdynamik in Geosystemen, Univ. Potsdam (Hsg.) Wenn Abwasser die Landschaft verändert. Stoffdynamik in Geosystemen 1, 36-56.
- Bechmann W. (1995) Organische Schadstoffe in Rieselfeldböden. In: Arbeitsgruppe Stoffdynamik in Geosystemen, Univ. Potsdam (Hsg.) *Wenn Abwasser die Landschaft verändert.* Stoffdynamik in Geosystemen **1**, 57-74.
- Beck A.J., Johnston A.E. "Johnny", Jones K.C. (1993) Movement of Nonionic Organic Chemicals in Agricultural Soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **23**, 219-248.
- Beck T., Schurmann G., Süß, A. (1977) Auswirkungen der Gamma-Bestrahlung und Pasteurisierung von Klärschlamm auf seine mikrobiellen Eigenschaften und die Mineralisierung im Boden. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde **140**, 657-668.
- Berggren D., Mulder J., Westerhof R. (1998) Prolonged Leaching of Mineral Forest Soils with Dilute HCl. *European Journal of Soil Science* **49**, 305-316.
- Berliner Wasserbetriebe (1988) Einschätzung der Auswirkung einer geplanten geänderten Betriebsführung der Rieselfelder am Standort Karolinenhöhe in Berlin-Spandau. Rieselfeld-Studie Teil 2.
- Berliner Wasserbetriebe (1990) Einschätzung der Auswirkung einer geplanten geänderten Betriebsführung der Rieselfelder am Standort Karolinenhöhe in Berlin-Spandau. Rieselfeld-Studie Teil 3.
- Bhandari A., Novak J.T., Berry D.F. (1996) Binding of 4-Monochlorphenol to Soil. *Environmental Science and Technology* **30**, 2305-2311.
- Bjarsch, B (1997) 125 Jahre Berliner Rieselfeld-Geschichte. Wasser & Boden 49, 45-48.
- Blume H.-P. & Horn R. (1982) Belastung und Belastbarkeit Berliner Rieselfelder nach einem Jahrhundert Abwasserberieselung. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Flurbereinigung* **23**, 236-248.
- Blume H.-P. (1990) Handbuch des Bodenschutzes: Bodenökologie und Bodenbelastung: Vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen. Ecomed-Verlag Landsberg.
- Blume H.-P. (1995) Ökosystemare Beschreibung von Rieselfeldern. In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 11-19.
- Blume H.-P., Horn R., Alaily F., Jayakody A.N. und Meshref H. (1980) Sand Cambisol Functioning as a Filter through Long-Term Irrigation with Wastewater. *Soil Science* **130**, 186-192.
- Blumenstein O. (1995) Anorganische Schadstoffe Zustand und Dynamik. In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 19-26.
- Blumenstein O., Tröger U., Portmann H.-D. (1992) Rieselfelder südlich Berlin 1. Zwischenbericht. Projekt im Auftrag des LUA Brandenburg.
- BMI (1985) Künstliche Grundwasseranreicherung. Stand der Technik und des Wissens in der Bundesrepublik Deutschland. Bundesminister des Inneren (Hsg.). Erich Schmidt Verlag Berlin.
- Bollag J.-M., Myers C. (1992) Detoxification of Aquatic and Terrestrial Sites through Binding of Pollutants to Humic Substances. *The Science of the Total Environment* **117/118**, 357-366.

- Bourg A.C.M. (1995) Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for their Natural and Provoked Mobility. In: Salomons, Förstner, Mader (Hsg.) *Heavy Metals*. Springer-Verlag Berlin.
- Bouwer E.J., McCarthy P.L. (1983) Transformation of Halogenated Organic Compounds Under Denitrification Conditions. *Applied Environmental Microbiology* **45**, 1295-1299.
- Bouwer E., Wright J.P. (1988) Transformation of Halogenated Aliphatics in Anoxic Biofilm Columns. *Journal of Contaminant Hydrology* **2**, 155-169.
- Brühl H. & Klussmann H. (1987) Auswirkungen der Verrieselung mit städtischem Abwasser auf Lockergestein der ungesättigten Zone in Berlin-Gatow. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Flurbereinigung* **28**, 50-55.
- Brümmer G. (1981) Ad- und Desorption oder Ausfällung und Auflösung als Lösungskonzentration bestimmter Vorgänge im Boden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* **30**, 7-18.
- Brümmer G., Herms U. (1983) Influence of Soil Reaction and Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Soils. In: Ulrich B., Pankrath J. (Hsg.) *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*, 233-243.
- Brümmer G.W., Gerth J., Herms U. (1986) Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **149**, 382-398.
- Bukowski H. & Schade W. (1995) Verhalten von Schwermetallen und Aluminium im Rieselfeldgeosystem. In: Arbeitsgruppe Stoffdynamik in Geosystemen, Univ. Potsdam (Hsg.) *Wenn Abwasser die Landschaft verändert*. Stoffdynamik in Geosystemen **1**, 75-91.
- Butler J., Edward J. L., Swallow A. J. (1984) Chemical Mechanisms of the Effects of High Energy Radiation on Biological Systems. *Radiation Physics and Chemistry* **25**, 273-282.
- Calmano W. (1989) Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen. Verlag TÜV Rheinland.
- Carter C.W. & Suffet I.H. (1983) Interaction Between Dissolved Humic and Fulvic Acids and Pollutants in Aquatic Environment. *American Chemical Society Symposium Series* **225**, 215-229.
- Chen W., Kann A.T., Fu G., Vignona L.C., Tomson M.B. (1999) Adsorption-Desorption Behaviors of Hydrophobic Compounds in Sediments of Lake Charles, Lousiana, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* **18**, 1610-1616.
- Chiou C.T., Malcolm R.L., Brinton T.I., Kile D.E. (1986) Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids. *Environmental Science and Technology* **20**, 502-508.
- Christ M.J., David M.B. (1996) Temperature an Moisture Effects on the Production of Dissolved Organic Carbon in a Spodosol. *Soil Biology and Biochemistry* **28**, 1191-1199.
- Courchesne F., Savoie S., Dufresne A. (1995) Effects of Air-Drying on the Measurement of Soil pH in Acidic Forest Soils of Quebec, *Canada. Soil Science* **160**, 56-68.
- Curtin D, Campbell C.A., Jalil A. (1998) Effects of Acidity on Mineralization: pH-Dependence of Organic Matter Mineralization in Weakly Acidic Soils. *Soil Biology and Biochemistry* **30**, 57-64.
- Davis-Carter J.G., Shuman L.M. (1993) Influence of Texture and pH of Kaolinitic Soil on Zinc Fractions and Zinc Uptake by Peanuts. *Soil Science* **155**, 376.

- Dec J., Bollag J.-M. (1995) Dehalogenation of Chlorinated Phenols During Binding to Humus. 103-111.
- DIN 1485 (1996) Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
- Drewes J.E. (1997) Untersuchungen zum Verhalten organischer Abwasserinhaltsstoffe bei der Wiederverwendung kommunaler Kläranlagenabläufe zur künstlichen Grundwasseranreicherung. *VDI-Fortschrittsberichte*, Reihe 15 Umwelttechnik **174**, VDI-Verlag Düsseldorf.
- Dunger W. & Fiedler H.J. (1997) Methoden der Bodenbiologie. 2. Auflage. Gustav Fischer Verlag Jena.
- Edmeades D.C. & Saratchandra S.U. (1983) The Effect of Lime on Nitrogen Mineralization as Measured by Grass Growth. *Plant and Soil* **60**, 177-186.
- Farrell J., Grassian D., Jones M. (1999) Investigation of Mechanisms Contributing to Slow Desorption of Hydrophobic Organic Compounds from Mineral Soils. *Environmental Science and Technology* **33**, 1237-1243.
- Fic M. (1987) Adsorptions- und Desorptions-Verhalten von Cd, Cr, Cu und Zn an ausgewählten Böden und Sanden. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Förstner U. & Müller C. (1974) Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Springer-Verlag Heidelberg.
- Franzluebbers A.J., Haney R.L., Hons F.M., Zuberer D.A. (1996) Determination of Microbial Biomass and Nitrogen Mineralization Following Rewetting of Dried Soil. *Soil Science Society of America Journal* **60**, 1133-1139.
- Franzluebbers K., Weaver R.W., Juo A.S.R., Franzluebbers A.J. (1994) Carbon and Nitrogen Mineralization from Cowpea Plants Part Decomposing in Moist and in Repeatedly Dried and Wetted Soil. *Soil Biology and Biochemistry* **26**, 1379-1387.
- Furrer G., von Gunten U., Zobrist J. (1996) Staedy-State Modelling of Biogeochemical Processes in Columns With Aquifer Material 1. Speciation and Mass Balances. *Chemical Geology* **133**, 15-28.
- Gerth J. (1984) unveröffentlichte Ergebnisse. Zitiert in: Herms & Brümmer, 1984.
- Gestel van M., Ladd J.N., Amato M. (1991) Carbon and Nitrogen Mineralization from Two Soils of Contrasting Texture and Microaggregate Stability: Influence of Sequential Fumigation, Drying and Storage. *Soil Biology and Biochemistry* **23**, 313-322.
- Gestel van M., Merckx R., Vlassik K. (1996) Spatial Distribution of Microbial Biomass in Microaggregates of a Silty-Loam Soil and the Relation with the Resistance of Microorganism to Soil Drying. *Soil Biology and Biochemistry* **28**, 503-510.
- Getoff N., Lutz W. (1985) Radiation Induced Decomposition of Hydrocarbons in Water Resources. *Radiation Physics and Chemistry* **25**, 21-26.
- Gisi, U., Schenker R., Schulin R., Stadelmann F.X. und Sticher H. (1997) Bodenökologie. Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- Gleixner G., Bol R., Balesdent J. (1999) Molecular Insight into Soil Carbon Turnover. *Rapid Communication in Mass Spectrometry* **13**, 1278-1283.

- Golfinopoulos S. K., Kostopoulou M. N., Lekkas T. D. (1996) THM Formation in the High-Bromide Water Supply of Athens. *Journal of Environmental Science and Health* **A31**, 67-81.
- Göritz S. (1995) Zum oberirdischen Abfluss der Rieselfelder südlich Berlins. *Mitteilungen des Instituts für Wasserbau und Wasserwirtschaft*, Technische Universität Berlin **131**, 1-14.
- Göttlein A., Kreutzer K., Schierl R. (1991) Beiträge zur Charakterisierung organischer Stoffe in wässrigen Bodenextrakten unter dem Einfluss von saurer Beregnung und Kalkung. *Forstwirtschaftliche Forschung* **39**, 212-220.
- Gribble G. W. (1994) Natural Organohalogens. Journal of Chemical Education 71, 907-911.
- Grimvall A., Laniewski K., Boren H., Jonsson S., Kaugare S. (1994) Organohalogens of Natural or Unknown Origin in Surface Water and Precepitation. *Toxicological and Environmental Chemistry* **46**, 183-196.
- Groth P. (1987) Enteisenung und Entmanganung. In DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 206: Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure, 3. Auflage. Eschborn Bonn, 13/1 13/30.
- Grunewald K. (1994) Großräumige Bodenuntersuchungen auf Rieselfeldern südlich Berlin. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **157**, 125-30.
- Guadalix M.E., Pardo M.T. (1994) Zinc Sorption by Acid Tropical Soils as Affected by Cultivation. *European Journal of Soil Science* **46**, 317-322.
- Gunten von U., Zobrist J. (1993) Biogeochemical Changes in Groundwater-Infiltration Systems: Column Studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3895-3906.
- Gunten von U., Zobrist J. (1992) Redoxprozesse in Grundwasserinfiltrationssystemen Experimentelle Simulation in Kolonnen. *Vom Wasser* **78**, 259-271.
- Hahn, H. & Langbein, F. (1928) Fünfzig Jahre Berliner Stadtentwässerung. Verlag Alfred Metzner Berlin.
- Handke, H. (1995) Beeinflussung des Wasser- und Stoffhaushaltes ehemaliger Rieselfeldflächen durch Infiltration mit weitgehend gereinigtem Abwasser. In: Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft der Technischen Universität Berlin (Hsg.) Probleme des Wasser- und Stoffhaushalts und der Nutzung ehemaliger Rieselfelder Berlins und Umgebung. Mitteilungen Nr. 131, 43-66.
- Handlos, V. (1981) Sterilization by Electron Beam. *Radiation Physics and Chemistry* **18**, 175-182.
- Hanson R. S., Brusseau G. A. (1994) Bodegradation of Low-Molecular-Weight Halogenated Organic Compounds by Aerobic Bacteria. In: Chaudry G.R. (ed.) Biological Degradation and Remediation of Toxic Organic Chemicals. Portland, Oregon: Dioscorides Press, 277-297.
- Haynes R. J., Swift R. S. (1989) Effect of Rewetting Air-Dried Soils on pH and Accumulation of Mineral Nitrogen. *Journal of Soil Science* **40**, 341-347.
- Heberer T., Stan H.-J. (1996) Vorkommen von polaren organischen Kontaminanten im Berliner Trinkwasser. *Vom Wasser* **86**, 19-31.
- Herms U., Brümmer G. (1984) Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde **147**, 400-424.
- Hoekstra E. J., De Leer E. W. (1995) Organohalogens: The Natural Alternatives. *Chemistry in Britain* **31**, 127-131.

- Hoffman C., Schlenther L., Renger M. (1995) Zur Schwermetallverlagerung und -dynamik auf einem ehemaligen Rieselfeld. *Mitteilungen Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft* **76**, 293-296.
- Hoffmann C. & Renger M. (1998) Schwermetallmobilität in Rieselfeldböden. In: Renger M., Alaily F., Wessolek G. (Hrsg.): Bodenökologie und Bodengenese **26**: Mobilität & Wirkung von Schadstoffen in urbanen Systemen, 30-37.
- Hoffmann C. und Renger M. (1996) Säulenversuche zur Schwermetallmobilität in Rieselfeldböden. In: Kratz W. (Hsg.) *Rieselfelder in Berlin und Brandenburg.* Schriftenreihe im Fachbereich Umwelt und Gesellschaft Nr.101, Technische Universität Berlin, 67-75.
- Hoffmann C., Bowo C., Renger M. (1995) Untersuchungsergebnisse der bodenökologischen Messstation in Berlin-Buch 1994. Forschungsgutachten im Auftrag des Landesforstamtes Berlin.
- Hölting B. (1992) Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. 4. Auflage. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- Hornburg V., Brümmer G.W. (1993) Verhalten von Schwermetallen in Böden 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **156**, 467-477.
- Hütter L.A. (1988) Wasser und Wasseruntersuchung. 3. Auflage. Verlag Diesterweg Frankfurt am Main.
- Janata E. (1999) Mündliche Mitteilung. Hahn-Meitner-Institut, Physikalische Chemie, Berlin.
- Jardin P.M., Wilson G.V., McCarthy J.F., Luxmoore R.L., Taylor D.L., Zelazny L.W. (1990) Hydrogeochemical Processes Controlling the Transport of Dissolved Organic Carbon Through a Forested Hillslope. *Journal of Contamination and Hydrology* **6**, 3-19.
- Johnson W.P., Amy G.L. (1995) Facilitated Transport and Enhanced Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Natural Organic Matter in Aquifer Sediments. *Environmental Science and Technology* **29**, 807-817.
- Jost D. (1989) Vorkommen halogenierter organischer Verbindungen in der Umwelt. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hsg.) *VDI-Berichte* **745**, 25-40. Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure Düsseldorf.
- Kaiser, K. & Zech, W. (1998) Rates of Dissolved Organic Matter Release and Sorption in Forest Soils. *Soil Science* **163**, 714-723.
- Kaiser K., Zech W. (1998) Soil Dissolved Organic Matter Sorption as Influenced by Organic and Sesquioxide Coatings and Sorbed Sulfate. *Soil Science Society of America Journal* **62**, 129-136.
- Kalbitz K. & Knappe S. (1997) Einfluss der Bodeneigenschaften auf die Freisetzung der gelösten organischen Substanz (DOM) aus dem Oberboden. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde **160**, 475-483.
- Kankaanpaa H.T., Lauren M. A., Saares R. J., Heito L. V., Suursaar Ü.K. (1997) Distribution of Halogenated Organic Material in Sediments from Anthropogenic and Natural Sources in the Gulf of Finland Catchment Area. *Environmental Science and Technology* **31**, 96-104.

- Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A. (1979) Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments. *Water Research* **13**, 241-248.
- Kilz E. (1995) Sanierungs- und Gestaltungskonzeption für die ehemaligen Rieselfelder im Bereich des Forstamtes Buch. In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 77-84.
- Klein W., Scheunert J. (1982) In: Agrochemicals: Fate in Food and the Environment, Interantional Atomic Energy Agency Vienna **263**/38, 177-205.
- Knösche R. (1995) Untersuchungen zum Schwermetalltransfer zwischen Boden und Pflanze. In: Arbeitsgruppe Stoffdynamik in Geosystemen, Univ. Potsdam (Hsg.) *Wenn Abwasser die Landschaft verändert.* Stoffdynamik in Geosystemen 1, 109-123.
- König, Lacour (1915) Die Reinigung städtischer Abwässer in Deutschland nach biologischen Verfahren. Verlagsbuchhandlung Paul Parey Berlin.
- Koß V. (1997) Umweltchemie. Springer-Verlag Heidelberg Berlin.
- Kratz W. (1992) Bestimmung von organischen Schadstoffen im Boden von ehemaligen Rieselfeldern in Berlin-Buch. Projekt im Auftrag der Berliner Forsten.
- Kratz W. (1995) Untersuchungen zur organisch-chemischen Bodenbelastung in den ehemaligen Rieselfeldern in Berlin-Buch. In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 27-32.
- Kunowski von J. & Schulz H.-J. (1995) Klarwasserverrieselung als vierte Reinigungsstufe? In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 63-76.
- Lehnhardt F. (1988) Einfluss der Kalkung und Düngung auf den Ionentausch und die chemische Zusammensetzung der Bodenlösung am Beispiel von vier Waldstandorten im Hessischen Bergland. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde **161**, 42-50.
- Leinweber P., Blumenstein O. und Schulten H.-R. (1996) Organic Matter Composition in Sewage Farm Soils: Investigations by ¹³C-NMR and Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry. *European Journal of Soil Science* **47**, 71-80.
- Liao W., Christmann J.D., Johnson J.D., Millington D.S. (1982) Structural Characterization of Aquatic Humic Material. *Environmental Science and Technology* **16**, 403-410
- Linn D.M. & Doran J.W (1984) Effect of Water-Filled Pore Space on Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Production in Tilled and Nontilled Soils. *Soil Science Society of America Journal* **48**, 1267-1272.
- Luckner L. & Schestakow M. (1986) Migrationsprozesse im Boden- und Grundwasser. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig.
- Lundquist E. J., Jackson L. E., Scow K. M. (1999) Wet-Dry Cycles Affect Dissolved Organic Carbon in Two California Agricutural Soils. *Soil Biology and Biochemistry* **31**,1031-1038.
- Magid J., Kjargaard C., Gorissen A., Kuikman P. J. (1999) Drying and Rewetting of Loamy Sand Soil Did not Increase the Turnover of Native Organic Matter, but Retarded the Decomposition of Added 14C-Labelled Plant Material. *Soil Biology and Biochemistry* **31**, 595-602.
- Marschner, B & Schlenther, L. (1995) Die Böden der Rieselfelder in Berlin-Buch. In: Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft der Technischen Universität Berlin (Hsg.) *Probleme des*

- Wasser- und Stoffhaushalts und der Nutzung ehemaliger Rieselfelder Berlins und Umgebung. Mitteilungen Nr. **131**, 67-89.
- Mattheß G. (1990) Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie Bd.2, 2. Auflage. Gebrüder Borntraeger Berlin Stuttgart.
- Mattheß G., Isenbeck M., Pekdeger A., Schenk D., Schröter J. (1985) Der Schadstofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie W 101: Statusbericht und Problemanalyse. Umweltbundesamt-Berichte 7/85. Erich Schmidt, Berlin.
- McBridge M., Sauve S., Hendershot W. (1997) Solubility Control of Cu, Zn, Cd and Pb in Contaminated Soils. *European Journal of Soil Science* **48**, 337-346.
- McCarthy J.F. & Jimenez B.D. (1985) Interaction Between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dissolved Humic Material: Binding and Dissociation. *Environmental Science and Technology* **19**, 1072-1076.
- McCarty P.L., Reinhard M. und Rittmann B.C. (1981) Trace Organics in Groundwater. Environmental Science and Technology **15**, 41-51.
- McDowell W. H., Wood T. (1984) Podzolization: Soil Processes Control Dissolved Organic Carbon Concentrations in Stream Water. *Soil Science* **137**, 23-32.
- Means J.C., Wood S.G., Hassett J.J., Banwart W.L. (1980) Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. *Environmental Science and Technology* **14**, 1525-1528.
- Meer van der J.R., Bosma T.N. Bruin W.P., Harms H., Holliger C., Rijnaarts H.H.M., Tros M.E., Schraa G., Zehnder A.J.B., (1992) Versality of Soil Experiments to Study Biodegradation of Halogenated Compounds Under Environmental Conditions. *Biodegradation* **3**, Kluwer Academic Publishers, 265-285.
- Merz W. & Panzel H. (1984) Erfahrungen mit der Ionenchromatographie als Detektionsmethode für den Summenparameter organische Halogenverbindungen (OX). *Vom Wasser* **63**, 239-247.
- Metz R. (1995) Landwirtschaftliche Nutzung von Rieselfeldern. In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 85-90.
- Murray K., Linder P.W. (1983) Fulvic Acids: Structure and Metal Binding. I. A Random Molecular Model. *Journal of Soil Science* **34**, 511-523.
- Najm I. N., Krasner S. W. (1995) Effects of Bromide and NOM. *American Water Works Association Journal* **87**, 106-115.
- Neale S.P., Shah S., Adams W.A. (1997) Changes in Microbial Biomass and Nitrogen Turnover in Acidic Organic Soils Following Liming. *Soil Biology and Biochemistry* **29**, 1463-1474.
- Nestler W., Sowa E., Luckner L. und Sarfert F. (1990) Umweltgerechte Nutzung ehemaliger Rieselfelder Berlins. *Wasserwirtschaft und Wassertechnik* **5**, 106-108.
- Nkusi G., Müller G. (1994) Natürliche organische Halogenverbindungen in der Umwelt. *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **6**, 647-649.
- Norrström A.C. (1994) Field-Measured Redox Potentials in Soils and the Groundwater-Surface-Water Interface. *European Journal of Soil Science* **45**, 31-36.

- Nyborg M., Hoyt P.B. (1978) Effects of Soil Acidity and Liming on Mineralization of Soil Nitrogen. *Canadian Journal of Soil Science* **85**, 331-338.
- Oepen von B, Kördel W., Klein W. (1991) Sorption of Nonpolar and Polar Compounds to Soils: Processes, Measurements and Experience with the Applicability of the Modified OECD-Guideline 106. Chemosphere **22**, 285-304.
- Oleksy-Frenzel J., Wischnack S., Jekel M. (1995) Application of Ion-Cromatography for Determination of the Organic-Group Parameters AOCI, AOBr and AOI in Water. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **366**, 89-94.
- Oleksy-Frenzel J., Wischnack S., Jekel M. (1995) Bestimmung der organischen Gruppenparameter AOCI, AOBr, und AOI in Komunalabwasser. *Vom Wasser* **85**, 59-67.
- Pardo M.T. & Guadalix M.E. (1996) Zinc Sorption-Desorption by Two Andepts: Effect of pH and Support Medium. *European Journal of Soil Science* **47**, 257-263.
- Paul E.A. & Clark F.E. (1996) Soil Biology and Biochemistry. Academic Press San Diego.
- Pignatello J.J. & Xing B. (1996) Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Sediments. *Environmental Science and Technology* **30**, 1-11.
- Podey H. (2000) Diplomarbeit Technische Universität Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Wasserreinhaltung.
- Poggel K. (1998) Einfluss verschiedener Bewirtschaftungsformen auf die mikrobielle Aktivität und die induzierte Schadstofffreisetzung aus Rieselfeldböden: Untersuchungen an einer kleintechnischen Säulenversuchsanlage. Diplomarbeit am Fachgebiet Wasserreinhaltung im Fachbereich 6 der Technischen Universität Berlin.
- Portmann H.-D. (1995) Ökologisch verträgliche Rieselfeldnachnutzung. In: LUA-Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 56-62.
- Puig-Gimenez M.H., Chase F.E. (1984) Laboratory Studies of Factors Affecting Microbial Degradation of Wheat Straw residues in soil. *Canadian Journal of Soil Science* **64**, 9-19.
- Pulleman M., Tietema A. (1999) Microbial C and N Transformations During Drying and Rewetting of Coniferous Forest Floor Material. *Soil Biology and Biochemistry* **31**, 275-285.
- Raber B., Kögel-Knabner I. (1997) Influence of Origin and Properties of Dissolved Organic Matter on the Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *European Journal of Soil Science* **48**, 443-455.
- Raubuch M., Beese F. (1998) Interactions Between Microbial Biomass and Activity and the Soil Chemical Conditions and the Processes of Acid Load in Coniferous Forest Soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **161**, 59-65.
- Rav-Acha C., Rebhun M. (1992) Binding of Organic Solutes to Dissolved Humic Substances and It's Effects on Adsorption and Transport in the Aquatic Environment. *Water Research* **26**, 1645-1654.
- Reemtsma T., Gnirß R., Jekel M. (2000) Infiltration of Combined Sewer Overflow and Tertiary Municipal Wastewater: An Integrated Laboratory and Field Study on Nutrients and Dissolved Organics. *Water Research* **34**, 1179-1186.
- Reemtsma T., Bredow A., Gehring M. (1999) The Nature and Kinetics of Organic Matter Release from Soil by Salt Solutions. *European Journal of Soil Science* **50**, 53-64.
- Reemtsma T. (1995) Mündliche Mitteilungen.

- Reemtsma T., Jekel M. (1996) Potential of Ethylacetate in the Determination of Extractable Organic Halogens (EOX) from Contaminated Soil, Sediment, and Sewage Sludge. *Chemosphere* **32**, 815-826.
- Renger M., Hoffmann C., Bowo C. (1995 a) Untersuchungsergebnisse der bodenökologischen Meßstation in Berlin Buch 1994. Auftrag der Berliner Forsten.
- Renger M., Hoffmann C., Schlenther L. (1995 b) Bindung, Mobilität und Transport von Schadstoffen in Rieselfeldern. In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 32-40.
- Renger M., Jekel M., Kalnowski G., Hoffmann C., Kenter, C., Reemtsma T., Savric, I. und Stoffregen, H. (1997) Bindung, Mobilität, Transport und Wirkung organischer und anorganischer Schadstoffe sowie Abbau von Organika in Rieselfeldökosystemen Endbericht. Interdisziplinäres Forschungsprojekt der Techn. Univ. Berlin (IFP 7/21).
- Riedel E. (1985) Allgemeine und Anorganische Chemie. 3. Auflage. Walter de Gruyter Berlin.
- Sachs L. (1993) Statistische Methoden: Planung und Auswertung. 7. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sachs L. (1997) Angewandte Statistik. 8. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Saiz-Jimenez C., Hermosin B., Guggenberger B. und Zech W. (1996) Land Use Effects on the Composition of Organic Matter in Soil Particle Size Separates: III. Analytical Pyrolysis. *European Journal of Soil Science* **47**, 61-69.
- Sauerbeck D. (1985) Funktionen, Güte und Belastbarkeit des Bodens aus agrikulturchemischer Sicht, Kohlhammer Stuttgart.
- Savric I., Reemtsma T., Jekel M. (2000) Is organic contaminant release from soils affected by microbial activity? ConSoil 2000, Proceedings of the Seventh Interantional FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, 720-727.
- Schachtschabel P., Blume H.-P., Brümmer G., Hartge K.H., Schwertmann U. (1998) Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Auflage. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Schaumann G. (1998) Kinetische Untersuchungen an Bodenmaterial am Beispiel der Freisetzung von organischen Substanzen und Ionen. *Bodenökologie und Bodengenese* **31**, Dissertation Technische Universität Berlin.
- Scheu S., Parkinson D. (1994) Changes in Bacterial and Fungal Biomass C, Bacterial and Fungal Biovolume and Ergosterol Content After Drying, Remoistening and Incubation of Different Layers of Cool Temperate Forest Soils. *Soil Biology and Biochemistry* **26**, 1515-1525.
- Schinner F., Sonnleitner R. (1997 a) Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik, Band III, Pflanzenschutzmittel, Agrarhilfsstoffe und organische Umweltchmikalien, Springer-Verlag Heidelberg.
- Schinner F., Sonnleitner R. (1997 b) Bodenökologie: Anorganische Schadstoffe, Band IV, Anorganische Schadstoffe, Springer-Verlag Heidelberg.
- Schlegel H.G. (1995) Allgemeine Mikrobiologie. 7. Auflage. Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- Schlenther L., Marschner B., Hoffmann C., Renger M. (1996) Ursachen mangelnder Anwuchserfolge bei der Aufforstung der Rieselfelder in Berlin-Buch bodenkundliche Aspekte. *Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie* **25**, 349-359.

- Schlichting E., Blume H.-P., Stahr K. (1995) Bodenkundliches Praktikum. Blackwell.
- Schmidt M. (1995) Planungsrelevante Aspekte einer Rieselfeldnachnutzung im Verflechtungsraum Brandenburg-Berlin. In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 4-10.
- Schmidt W., Böhme U., Brauch H.-J. (1993) Die Bildung von Organobromverbindungen bei der Aufbereitung bromidhaltiger Wässer. *Vom Wasser* **80**, 29-39.
- Schmidt W., Dietrich P. G., Böhme U., Bauch H.-J. (1995) Systematische Untersuchungen zur Bildung von Bromat und bromorganischen Verbindungen bei der Aufbereitung bromidhaltiger Rohwässer in den neuen Bundesländern. *Vom Wasser* **85**, 109-122.
- Scholz-Muramatsu H., Flemming H.-C. (1991) Unter welchen Milieubedingungen erfolgt ein mikrobieller Abbau leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe. *Wasserkalender*, 135-158.
- Schönfeld I. (1999) Bestimmung des mikrobiellen Einflusses auf die Schadstofffreisetzung von Rieselfeldböden in kleintechnischen Säulenversuchsanlagen. Projektarbeit Technische Universität Berlin Fachgebiet Wasserreinhaltung.
- Schroeder D. (1984) Bodenkunde in Stichworten. Ferdinand Hirt.
- Schulten H.-R. (1999) Interactions of Dissolved Organic Matter with Xenobiotic Compounds: Molecular Modelling in Water. *Environmental Toxicology and Chemistry* **18**, 1643-1655.
- Schultz L.F., Young T.M., Higashi R.M. (1999) Sorption-Desorption Behavior of Phenantrene Elucidated by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Studies of Soil Organic Matter. *Environmental Toxicology and Chemistry* **18**, 1710-1719.
- Schwarzenbach R.P., Westall J. (1981) Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. *Environmental Science and Technology* **15**, 1360-1367.
- Sedlacek M., Koubik M., Vacek K., Rejholec J. (1984) Sludge Treatment Technology and Ionizing Radiation. *Water Science and Technology* **17**, 551-562.
- SenStadtUm (Senatsverwaltung für Gesundheit und für Stadtentwicklung und Umweltschutz) (1996) Bewertungskriterien für die Beurteilung kontaminierter Standorte in Berlin (Berliner Liste). *Amtsblatt für Berlin* **40/65**.
- SenStadtUm (Senatsverwaltung für Gesundheit und für Stadtentwicklung und Umweltschutz) (1996) Abwasserbeseitigungsplan Berlin unter besonderer Berücksichtigung der Immissionszielplanung (Entwurf mit Stand Mai 1999).
- SenSUT (Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie) (1999) Daten zur Grundwassergüte um den Tegeler See 1981-1995.
- Shukairy H. M., Miltner R. J., Scott Summers R. (1995) Bromide's Effect on DBP Formation, Speciation and Control: Part 2, Biotreatment. *American Water Works Association* **95**, 71-83.
- Sigg L. und Stumm W. (1989) Aquatische Chemie. Verlag der Fachvereine Zürich, B.G. Verlag Stuttgart.
- Simard R.R., Angers D.A., Lapierre C. (1994) Soil Organic Matter Quality as Influenced by Tillage, Lime, and Phosphorous. *Biology and Fertility of Soils* **18**, 13-18.
- Singer P.C., Pyne R.D., Avs M., Miller C.T., Mojonnier C. (1993) Examining the Impact of Aquifer Storage and Recovery on DBP's. *American Water Works Association Journal* **85**, 85-94.

- Skopp J., Jawson M.D., Doran J.W. (1990) Steady-State Microbial Activity as a Function of Soil Water Content. *Soil Science Society of America Journal* **54**, 1619-1625.
- Sollins P., Homann P., Caldwell B. A. (1996) Stabilization and destabilization of Soil Organic Matter: Mechanisms and Controls. *Geoderma* **74**, 65-108.
- Sörensen L.H. (1974) Rate of Decomposition of Organic Matter in Soil as Influenced by Repeated Additions of Organic Material. *Soil Biology and Biochemistry* **6**, 287-292.
- Soulsby C., Reynolds B. (1995) Impact of Source Area Liming on the Hydrochemistry of an Acidic Headwater Stream in Upland Wales. In: McGregor D.F., Thompson, D.A., (eds.) Geomorphology and Land Management in a Changing Environment. John Wiley and Sons New York. 121-138.
- Sowa E., Nestler W., Leibenath C. und Uhlmann W. (1992) Schutzgutbezogene Folgenutzung von Rieselfeldern. In: Rosenkranz D., Bachmann G., Einsele G. und Harreß H.-M. (Hsg.) *Bodenschutz*, Bd. 2. Schmidt-Verlag, Berlin, 7150.
- Stamatiadis S., Doran J.W., Kettler T. (1999) Field and Laboratory Evaluation of Soil Quality Changes Resulting from Injection of Liquid Sewage Sludge. *Applied Soil Ecology* **12**, 263-272.
- Stevenson F.J. (1982) Humus Chemistry. John Wiley & Sons New York.
- Stott D.E., Elliott L.F., Papendick R.I., Campbell G.S. (1986) Low Temperature or Low Water Potential Effects on the Microbial Decomposition of Wheat Residue. *Soil Biology and Biochemistry* **18**, 577-582.
- Striefler B (1989) Herkunft halogenierter organischer Verbindungen. In: Verein Deutscher Ingenieure (HSG.) *VDI Berichte* **745**, 59-73. Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure Düsseldorf.
- Stumm W., Morgan J.J. (1981) Aquatic Chemistry. zitiert in Gunten & Zobrist (1992)
- Stumm W., Morgan J.J. (1996) Aquatic Chemistry. 3. Auflage. John Wiley and Sons New York.
- Tischner T. (1999) Untersuchungen zur Phosphatverlagerung und Phosphatbindung im Boden und Grundwasser einer landwirtschaftlich genutzten Fläche. Dissertation Technische Universität Berlin, Fachbereich 6.
- Tröger U. und M. Asbrand (1995) Belastung des Grundwassers durch Schadstoffverlagerung im Verbreitungsgebiet der Rieselfelder südlich Berlins. In: LUA Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin*. Studien- und Tagungsberichte **9**, 43-55.
- Trump J. G., Merrill E. W., Wright K. A. (1984) Disinfection of Sewage Wastewater and Sludge by Electron Beam Treatment. *Radiation Physics and Chemistry* **24**, 55-66.
- TU Dresden (1987-90) Einschätzung der Auswirkungen einer geplanten veränderten Betriebsführung der Rieselfelder am Standort Karolinenhöhe, Teil I III. Auftrag der Berliner Wasser-Betriebe.
- Vaccari D.A. & Kaouris M. (1988) A Model for Irreversible Adsorption Hysteresis. Journal of Environmental Science and Health **A23**, 797-822.
- Vadas P.A., Sims J.T. (1998) Redox Status, Poultry Litter, and Phosphorous Solubility in Atlantic Coastal Plain Soils. *Soil Science Society of America Journal* **62**, 1025-1034.

- Vance G. F., David, M. B. (1989) Effect of Acid Treatment on Dissolved Organic Carbon Retention by a Spodic Horizon. *Soil Science Society of America Journal* **53**, 1042-1047.
- Watanabe H., Takehisa M. (1984) Disinfection of Sewage Sludge Cake by Gamma-Irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **24**, 41-54.
- Weisselfels W.D., Klewer H.-D., Langhoff J. (1992) Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Soil Particles: Influence on Biodegradability and Biotoxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology* **36**, 689-969.
- White J.C., Hunter M., Nam K., Pignatello J.J., Alexander, M. (1999) Correlation between Biological and Physical Availabilities of Phenanthrene in Soils and Soil Humin in Aging Experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **18**, 1730-1727.
- Wild, A. (1995) Umweltorientierte Bodenkunde. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Wilson M.A., Barron P.F. und Gillam A.H. (1981) The Structure of Freshwater Humic-Substances as Revealed by 13C-NMR-Spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta **45**, 1743-1750.
- Wischnack S. (1994) Untersuchungen zur Bestimmung von organisch gebundenen Halogenen in Abwasserproben. Diplomarbeit Chemie. Technische Universität Berlin.
- WTB (1995) Empfehlungen des Wissenschaftlich-Technischen Beirats Rieselfelder beim Landesumweltamt Brandenburg zur Rieselfeldnachnutzung im Umland von Berlin. In: Landesumweltamt Brandenburg (Hsg.) *Rieselfelder Brandenburg-Berlin.* Studien- und Tagungsberichte **9**, 99-115.
- Zausig, J. (1994) Wasser- und Sauerstoffhaushalt sowie Redoxverhältnisse einzelner Bodenaggregate eines Pelosol-Gleys und eines Braunen Auenbodens. Dissertation Universität Bayreuth. Blume, H.-P., Horn, R., Sattelmacher, B. (Hsg.) Schriftenreihe Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde Universität Kiel **29**.
- Zeien H. (1995) Chemische Extraktion zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. *Bonner Bodenkundlichen Abhandlungen* **17**, Institut für Bodenkunde Bonn.
- Zelles L., Scheinert I., Kreutzer K. (1987) Effect of Artificial Irrigation, Acid Precipitation and Liming on the Microbial Activity in a Soil of a Spruce Forest. *Biology and Fertility of Soils* **4**, 137-143.
- Zöfel P. (1992) Statistik in der Praxis. 3. Auflage. Gustav Fischer Verlag Stuttgart Jena.

10 Anhang

10.1 Anhang zu Kapitel 4

Zeitliche Abfolge der einzelnen Betriebsvarianten

Die folgende Tabelle zeigt den Zeitplan mit den verschiedenen Betriebsvarianten

Tab. 28: Zeitliche Abfolge der einzelnen Betriebsvarianten (graue Unterlegungen bezeichnen die Betriebsänderung in der jeweiligen Betriebsphase gegenüber der vorhergehenden; Tabelle erstreckt sich über 3 Seiten)

| Säule Betriebsweise A B C 2045. Woche 4664. Wo 11 '97-04'98 05'98-09 Zulauf Temperatur 1 8 Volumen Beschickung Feuchte 2 7 Volumen Beschickung Feuchte 2 7 Volumen Beschickung Feuchte 2 7 Volumen Beschickung Feuchte 2 8 Peuchte 2 | 98 ser che ich |
|--|-------------------------|
| Gatow Buch Zulauf Temperatur 1 8 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser Temperatur 23 °C 2 7 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser Temperatur 23 °C 3000 ml/Woche Montinuierlich dauerfeucht Trinkwasser Trinkwaser Trinkwasser Trinkwaser | 98 ser che ich |
| Zulauf Temperatur 1 8 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser Temperatur Zulauf Trinkwasser Temperatur Zulauf Trinkwasser Temperatur 23 °C 2 7 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser Temperatur 23 °C 3000 ml/Woche Adauerfeucht Trinkwasser Trinkwasse | ser che ich |
| Temperatur Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Temperatur Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 2 7 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 24 °C 25 | che ich |
| 1 8 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 2 7 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 3000 ml/Woche | ich |
| Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 2 7 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 24 °C 25 °C 26 °C 26 °C 26 °C 26 °C 26 °C 27 °C 28 ° | ich |
| Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 2 7 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 3000 ml/Woche 3000 ml/Woche 3000 ml/Woche 8eschickung 8eschickung 8eschickung 8eschickung 8continuierlich 8continuierlic | - |
| Zulauf Trinkwasser 23 °C 2 7 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Trinkwasser 23 °C 24 °C 25 | |
| Temperatur 23 °C 24 °C 25 °C 26 °C 27 °C 27 °C 28 °C | cht |
| 2 7 Volumen Beschickung Feuchte Zulauf Temperatur 3 6 Volumen Beschickung Beschickung Feuchte Zulauf Temperatur Sulauf Temperatur A continuierlich Beschickung Beschickung Kontinuierlich Adauerfeucht Adauerfeucht Adauerfeucht Trinkwasser 23 °C 23 °C 3000 ml/Woche Aontinuierlich Kontinuierlich Kontinuierlich Kontinuierlich Kontinuierlich Kontinuierlich | er |
| Beschickung Feuchte Zulauf Temperatur 3 6 Volumen Beschickung Beschickung Kontinuierlich dauerfeucht Auerfeucht Zulauf Trinkwasser 23 °C 23 °C 3000 ml/Woche Kontinuierlich kontinuierlich dauerfeucht Trinkwasser 23 °C 3000 ml/Woche Kontinuierlich kontinuierlich kontinuierlich | |
| Feuchte dauerfeucht dauerfeucht dauerfeucht Zulauf Trinkwasser Trinkwas Temperatur 23 °C 23 °C Volumen Beschickung kontinuierlich kontinuier | oche |
| Zulauf Trinkwasser Temperatur 3 6 Volumen Beschickung Trinkwasser 23 °C 23 °C 3000 ml/Woche 3000 ml/Woche kontinuierlich kontinuier | е |
| Temperatur 3 6 Volumen Beschickung Temperatur 23 °C 3000 ml/Woche 3000 ml/Woche kontinuierlich kontinuier | ht |
| 3 6 Volumen 3000 ml/Woche 300 ml/Wo kontinuierlich kontinuier | er |
| Beschickung kontinuierlich kontinuier | |
| | che |
| Feuchte dauerfeucht dauerfeu | ich |
| | ht |
| Zulauf Klarwasser Klarwass | er |
| Temperatur 23 °C 23 °C | |
| 4 5 Volumen 600 ml/Woche 1800 ml/W | che |
| Beschickung kontinuierlich kontinuier | |
| Feuchte dauerfeucht dauerfeu | ich |
| Einfahren | - |
| Zulauf Säulen Trinkwasser | - |
| Temperatur noch 23 °C | - |
| 9 10 Volumen nicht 1800 ml/Woche | - |
| Beschickung vorhanden kontinuierlich | - |
| Feuchte dauerfeucht | - |

| | | | Betriebsphase | | | |
|-------|------|---------------|---------------|----------------|----------------|--|
| Säule | | Betriebsweise | D | E | F | |
| | | | 6581. Woche | 8294 Woche | 95111. Woche | |
| Gatow | Buch | | 10′98-01′99 | ab 02´99 | | |
| | | Zulauf | Trinkv | vasser | Trinkwasser | |
| | | Temperatur | Wechsel: - | 7°C / 10°C | 10 °C/23°C | |
| 1 | 8 | Volumen | 300 ml/ | Woche | 600 ml/Woche | |
| | | Beschickung | kontinu | uierlich | kontinuierlich | |
| | | Feuchte | dauer | feucht | dauerfeucht | |
| | | Zulauf | | Trinkwasser | | |
| | | Temperatur | 23 °C | 23 °C | 23 °C | |
| 2 | 7 | Volumen | | 1800 ml/Woche | | |
| | | Beschickung | | stoßweise | | |
| | | Feuchte | Trocknung | dauerfeucht | Trocknung | |
| | | Zulauf | | Trinkwasser | | |
| | | Temperatur | 23 °C | 23 °C | 23 °C | |
| 3 | 6 | Volumen | | 300 ml/Woche | | |
| | | Beschickung | | kontinuierlich | | |
| | | Feuchte | Trocknung | dauerfeucht | Trocknung | |
| | | Zulauf | Klarwasser | Klarwasser | Trinkwasser | |
| | | Temperatur | 23 °C | 23 °C | 23 °C | |
| 4 | 5 | Volumen | 1800 ml/Woche | 1800 ml/Woche | 4500 ml/Woche | |
| | | Beschickung | stoßweise | kontinuierlich | kontinuierlich | |
| | | Feuchte | dauerfeucht | dauerfeucht | dauerfeucht | |
| | | | | NaOH | | |
| | | Zulauf | | Trinkwasser | | |
| | | Temperatur | 23 °C | | | |
| 9 | 10 | Volumen | 1800 ml/Woche | | | |
| | | Beschickung | | kontinuierlich | | |
| | | Feuchte | | dauerfeucht | | |

| | | | Betriebsphase | |
|-------|------|--------------------------------------|------------------------|----------------|
| 0: | | Datriala | | TDD |
| Säule | | Betriebsweise | G | TDR- |
| | Б. | | 112 132. Woche | Messung |
| Gatow | Buch | | | |
| | | Zulauf | Trinkwasser | Woche: 118-121 |
| | | Temperatur | 23°C | |
| 1 | 8 | Volumen | 600 ml/Woche | 300 mL/Woche |
| | | Beschickung | Sterilisation / konti. | |
| | | Feuchte | dauerfeucht | |
| | | Zulauf | Trinkwasser | Woche: 100-104 |
| | | Temperatur | 23 °C | |
| 2 | 7 | Volumen | 1800 ml/Woche | 1800 mL/Woche |
| | | Beschickung | kontinuierlich | |
| | | Feuchte | dauerfeucht | |
| | | Zulauf | Trinkwasser | Woche: 100-104 |
| | | Temperatur | 23 °C | |
| 3 | 6 | Volumen | 600 ml/Woche | 600 mL/Woche |
| | | Beschickung | kontinuierlich | |
| | | Feuchte | dauerfeucht | |
| | | Zulauf | | Woche: 112-118 |
| | | Temperatur | Bodenausbau | |
| 4 | 5 | Volumen | und | 3000 mL/Woche |
| | | Beschickung | Bodenanalyse | |
| | | Feuchte | | |
| | | | | |
| | | Zulauf | Bodenausbau | |
| | | Temperatur | und | |
| 9 | 10 | Volumen | Bodenanalyse | |
| | | Beschickung | | |
| | | Feuchte | | |
| 9 | 10 | Temperatur Volumen Beschickung | und | |

10.2 Anhang zu Kapitel 5

10.2.1 Anhang zu Kapitel 5.1 und 5.2

Tab. 29: Daten zu den Abbildungen 11 bis 14 und 54, Gatow

| DOC [mg/L] | Zeitintervall | OG | SG | KG | AG |
|--------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 21.2 | 19.3 | 18.8 | 23.5 |
| | 64. bis 110. W | 22.9 | 22.3 | 18.0 | 24.2 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 2.7 | 2.3 | 1.7 | 1.2 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.7 | 1.6 | 1.6 | 1.3 |
| AOX [µg/L] | | OG | SG | KG | AG |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 68.9 | 74.3 | 63.7 | 107.9 |
| | 64. bis 110. W | 74.2 | 93.7 | 61.0 | 111.6 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 5.0 | 8.9 | 4.6 | 4.4 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 2.3 | 13.7 | 5.0 | 4.4 |
| SAK ₂₅₄ [1/m] | | OG | SG | KG | AG |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 76.7 | 66.2 | 70.1 | 75.0 |
| | 64. bis 110. W | 89.2 | 85.5 | 75.9 | 84.5 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 8.6 | 9.5 | 4.8 | 3.6 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 2.6 | 6.8 | 5.7 | 5.3 |
| SAK ₄₃₆ [1/m] | | OG | SG | KG | AG |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 3.3 | 2.7 | 3.3 | 3.1 |
| | 64. bis 110. W | 4.0 | 3.7 | 3.7 | 3.5 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 0.25 | 0.38 | 0.22 | 0.19 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.19 | 0.31 | 0.32 | 0.21 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | | OG | SG | KG | AG |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 3.6 | 3.4 | 3.7 | 3.2 |
| | 64. bis 110. W | 3.9 | 3.8 | 4.3 | 3.5 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.1 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 |
| SAK ₄₃₆ /DOC | | OG | SG | KG | AG |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 0.159 | 0.139 | 0.177 | 0.131 |
| | 64. bis 110. W | 0.174 | 0.167 | 0.207 | 0.146 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 0.018 | 0.011 | 0.015 | 800.0 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.008 | 0.009 | 0.021 | 0.006 |

Tab. 30: Daten zu den Abbildungen 11 bis 14 und 54, Buch

| DOC [mg/L] | | ОВ | SB | KB | AB |
|--------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 6.1 | 5.7 | 5.7 | 11.0 |
| | 64. bis 110. W | 4.8 | 3.8 | 5.2 | 9.6 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 0.5 | 0.7 | 0.4 | 1.0 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 0.5 |
| AOX [μg/L] | | ОВ | SB | KB | AB |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 13.7 | 13.3 | 13.2 | 43.5 |
| | 64. bis 110. W | 13.0 | 9.3 | 14.3 | 50.7 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 1.6 | 2.3 | 1.9 | 2.7 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 2.1 | 1.3 | 1.8 | 3.9 |
| SAK ₂₅₄ [1/m] | | ОВ | SB | KB | AB |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 11.9 | 9.7 | 11.6 | 19.1 |
| | 64. bis 110. W | 10.6 | 7.2 | 12.1 | 20.1 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 1.0 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.5 | 0.3 | 0.9 | 1.4 |
| SAK ₄₃₆ [1/m] | | ОВ | SB | KB | AB |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 |
| | 64. bis 110. W | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.4 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 0.04 | 0.07 | 0.06 | 0.04 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.04 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | | ОВ | SB | KB | AB |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 2.0 | 1.7 | 2.0 | 1.8 |
| | 64. bis 110. W | 2.3 | 2.0 | 2.4 | 2.1 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.3 | 0.4 | 0.2 | 0.1 |
| SAK ₄₃₆ /DOC | | ОВ | SB | KB | AB |
| Mittelwert | 21. bis 61. W | 0.030 | 0.030 | 0.033 | 0.030 |
| | 64. bis 110. W | 0.035 | 0.030 | 0.043 | 0.041 |
| Konfidenz- | 21. bis 61. W | 0.006 | 0.012 | 0.010 | 0.004 |
| intervall (+/-) | 64. bis 110. W | 0.010 | 0.018 | 0.009 | 0.004 |

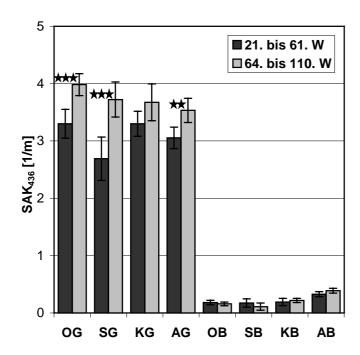


Abb. 58: SAK254 als Mittelwerte der Betriebszeiträume 21. bis 61. und 64. bis 110. Woche (G: Gatow, B: Buch, O: Kontrollvariante, S: Säurevariante, K: Kalkvariante, A: Klarwasservariante; *: signifikant; **: höchst signifikant)

10.2.2 Anhang zu Kap. 5.3

Tab. 31: Anlage A: EOX-Gehalte der Parallelsäulen einer Variante nach bestimmten Betriebszeiten (Tabelle erstreckt sich über 4 Seiten)

| Beprobung | Säule | Säulentiefe | EOX [µg/g] | Säule | Säulentiefe | EOX [µg/g] |
|-----------|-------|-------------|------------|-------|-------------|------------|
| Mai 95 | OG | Säule nicht | vorhanden | ОВ | 0-10 cm | 1.6 |
| | | | | | 10-15 cm | 1.5 |
| | SG | 0-5 cm | 2.8 | | 15-20 cm | 1.0 |
| | | 5-10 cm | 2.7 | | 20-25 cm | 2.2 |
| | | 10-15 cm | 2.1 | | 25-35 cm | 0.2 |
| | | 15-20 cm | 1.1 | | 35-45 cm | 0.1 |
| | | 20-25 cm | 1.3 | SB | 0-10 cm | 9.4 |
| | | 25-30 cm | 1.2 | | 10-15 cm | 9.8 |
| | KG | 0-5 cm | 3.1 | | 15-20 cm | 9.5 |
| | | 5-10 cm | 4.5 | | 20-25 cm | 3.1 |
| | | 10-15 cm | 3.6 | | 25-35 cm | 0.4 |
| | | 15-20 cm | 1.3 | | 35-45 cm | 0.3 |
| | | 20-25 cm | 1.0 | KB | 0-10 cm | 11.5 |
| | | 25-30 cm | 1.1 | | 10-15 cm | 11.8 |
| | AG | 0-5 cm | 2.3 | | 15-20 cm | 10.9 |
| | | 5-10 cm | 4.2 | | 20-25 cm | 3.4 |
| | | 10-15 cm | 4.2 | | 25-35 cm | 0.4 |
| | | 15-20 cm | 1.6 | | 35-45 cm | 0.4 |
| | | 20-25 cm | 1.4 | AB | 0-10 cm | 8.4 |
| | | 25-30 cm | 1.9 | | 10-15 cm | 9.0 |
| | | | | | 15-20 cm | 8.9 |
| | | | | | 20-25 cm | 1.0 |
| | | | | | 25-35 cm | 0.4 |
| | | | | | 35-45 cm | 0.3 |

| Beprobung | Säule | Säulentiefe | EOX [µg/g] | Säule | Säulentiefe | EOX [µg/g |
|-----------|-------|-------------|------------|-------|-------------|-----------|
| Sep 95 | OG | 0-5 cm | 4.7 | ОВ | 0-10 cm | 7.9 |
| | | 5-10 cm | 3.6 | | 10-15 cm | 6.5 |
| | | 10-15 cm | 3.3 | | 15-20 cm | 5.5 |
| | | 15-20 cm | 2.1 | | 20-25 cm | 3.4 |
| | | 15-20 cm | 1.8 | | 25-35 cm | 0.3 |
| | | 20-25 cm | 1.1 | | 35-45 cm | 0.3 |
| | | 25-30 cm | 0.9 | SB | 0-10 cm | 6.0 |
| | | 25-30 cm | 0.3 | | 10-15 cm | 6.1 |
| | | 30-40 cm | 0.4 | | 15-20 cm | 5.4 |
| | SG | 0-5 cm | 5.7 | | 20-25 cm | 3.2 |
| | | 5-10 cm | 2.5 | | 25-35 cm | 0.3 |
| | | 10-15 cm | 2.2 | | 35-45 cm | 0.2 |
| | | 15-20 cm | 1.1 | KB | 0-10 cm | 8.8 |
| | | 20-25 cm | 0.8 | | 10-15 cm | 5.8 |
| | | 20-25 cm | 1.2 | | 15-20 cm | 8.0 |
| | | 25-30 cm | 1.0 | | 20-25 cm | 1.1 |
| | KG | 0-5 cm | 3.3 | | 25-35 cm | 0.2 |
| | | 5-10 cm | 2.5 | | 35-45 cm | 0.2 |
| | | 10-15 cm | 2.6 | AB | 0-10 cm | 5.9 |
| | | 15-20 cm | 1.1 | | 10-15 cm | 6.9 |
| | | 20-25 cm | 0.9 | | 15-20 cm | 4.6 |
| | | 25-30cm | 0.9 | | 20-25 cm | 2.5 |
| | | 30-40 cm | 0.4 | | 25-35 cm | 0.2 |
| | AB | 0-5 cm | 3.5 | | 35-45 cm | 0.2 |
| | | 5-10 cm | 2.7 | | | |
| | | 10-15 cm | 2.3 | | | |
| | | 15-20 cm | 1.1 | | | |
| | | 20-25 cm | 0.9 | | | |
| | | 25-30 cm | 1.0 | | | |
| | | 30-40 cm | 0.3 | | | |
| | | | | | | |

| Beprobung | Säule | Säulentiefe | EOX [µg/g] | Säule | Säulentiefe | EOX [µg/g] |
|-----------|-------|-------------|------------|-------|-------------|------------|
| März 1996 | OG | 0-5 cm | 2.1 | ОВ | 0-15 cm | 6.3 |
| | | 5-10 cm | 1.6 | | 15-20 cm | 6.9 |
| | | 10-15 cm | 1.7 | | 20-25 cm | 1.7 |
| | | 15-20 cm | 1.2 | | 25-35 cm | 0.1 |
| | | 20-25 cm | 0.7 | | 35-45 cm | 0.2 |
| | | 25-30 cm | 0.4 | SB | 0-10 cm | 6.4 |
| | | 30-40 cm | 0.5 | | 10-15 cm | 6.4 |
| | | 40-50 cm | 0.1 | | 15-20 cm | 6.4 |
| | SG | 0-5 cm | 3.1 | | 20-25 cm | 1.2 |
| | | 5-10 cm | 1.9 | | 25-35 cm | 0.2 |
| | | 10-15 cm | 1.5 | | | 0.2 |
| | | 15-20 cm | 0.8 | | 35-45 cm | 0.2 |
| | | 20-25 cm | 0.7 | KB | 0-10 cm | 5.6 |
| | | 25-30 cm | 1.0 | | 10-15 cm | 6.4 |
| | | 30-40cm | 0.1 | | 15-20 cm | 6.0 |
| | | 40-50cm | 0.1 | | 20-25 cm | 0.9 |
| | KG | 0-10 cm | 1.5 | | 25-35 cm | 0.1 |
| | | 10-15 cm | 1.4 | | | |
| | | 15-20 cm | 1.1 | | 35-45 cm | 0.1 |
| | | 20-25 cm | 0.8 | AB | 0-10 cm | 4.8 |
| | | 25-30cm | 0.8 | | 10-15 cm | 4.4 |
| | | 30-40 cm | 0.5 | | 15-20 cm | 6.0 |
| | | 40-50 cm | 0.2 | | 20-25 cm | 2.4 |
| | AG | 0-10 cm | 1.3 | | 25-35 cm | 0.3 |
| | | 10-15 cm | 1.0 | | | |
| | | 15-20 cm | 0.7 | | 35-45 cm | 0.4 |
| | | 20-25 cm | 0.7 | | 35-45 cm | 0.2 |
| | | 25-30 cm | 0.6 | | 45-55 cm | 0.2 |
| | | 30-40 cm | 0.4 | | | |
| | | 40-50 cm | 0.1 | | | |

| Beprobung | Säule | Säulentiefe | EOX [µg/g] | Säule | Säulentiefe | EOX [µg/g] |
|-----------|-------|-------------|------------|-------|-------------|------------|
| Aug 96 | OG | 5-10 cm | 4.0 | ОВ | 0-10 cm | 5.8 |
| | | | 2.5 | | 10-15 cm | 6.2 |
| | | 10-15 cm | 1.3 | | 15-20 cm | 7.1 |
| | | | 1.5 | | 20-25 cm | 3.1 |
| | | | 2.1 | | | |
| | | 15-20 cm | 2.1 | | 25-35 cm | 0.3 |
| | | | 2.3 | | 35-45 cm | 0.3 |
| | | | 1.4 | SB | 0-10 cm | 7.9 |
| | | 20-25 cm | 0.6 | | 10-15 cm | 6.6 |
| | | | 1.1 | | 15-20 cm | 7.5 |
| | | | 1.0 | | 20-25 cm | 4.2 |
| | | 25-30cm | 1.0 | | 25-35 cm | 0.1 |
| | | | 1.0 | | | |
| | | | 1.1 | | 35-45 cm | 0.1 |
| | | 30-40cm | 0.2 | KB | 0-10 cm | 6.6 |
| | | | 0.3 | | 10-15 cm | 6.2 |
| | | | 0.3 | | 15-20 cm | 7.2 |
| | SG | 5-15cm | 3.2 | | 20-25 cm | 5.8 |
| | | 15-20cm | 1.8 | | 25-35 cm | 0.1 |
| | | 20-25cm | 1.4 | AB | 0-10 cm | 6.1 |
| | | 25-30cm | 0.8 | | 10-15 cm | 5.4 |
| | | 30-40cm | 0.4 | | 15-20 cm | 7.2 |
| | | 40-50cm | 0.2 | | 20-25 cm | 6.2 |
| | KG | 5-15cm | 3.2 | | 25-35 cm | 0.1 |
| | | 15-20 cm | 1.6 | | | |
| | | 20-25 cm | 1.8 | | 35-45 cm | 0.1 |
| | | 25-30cm | 1.4 | | | |
| | | 30-40 cm | 1.4 | | | |
| | | | 1.4 | | | |
| | | 40-50cm | 0.2 | | | |
| | | | 0.3 | | | |
| | AG | 43.38 | 2.5 | | | |
| | | 43.37 | 2.3 | | | |
| | | 43.36 | 1.4 | | | |
| | | 43.35 | 1.3 | | | |
| | | 43.34 | 1.4 | | | |
| | | 43.33 | 0.9 | | | |

10.2.3 Anhang zu Kap. 5.4

Tab. 32: Daten zu Abb. 17 und Abb. 18

| Gatow | Mol % X | Kontrolle | Säure | Kalk | Klarwasser |
|-------|---------|-----------|-------|------|------------|
| | AOCI | 19.2 | 45.2 | 38.0 | 45.0 |
| | AOBr | 65.4 | 42.3 | 47.4 | 36.3 |
| | AOI | 15.3 | 12.4 | 14.7 | 18.7 |
| Buch | Mol % X | Kontrolle | Säure | Kalk | Klarwasser |
| | AOCI | 75.6 | 69.4 | 85.0 | 35.3 |
| | AOBr | 3.4 | 5.4 | 1.8 | 8.8 |
| | AOI | 20.8 | 25.2 | 13.3 | 55.9 |

10.3 Anhang zu Kapitel 6

10.3.1 Anhang zu Kap. 6.2.1 und Kap. 6.2.2

Tab. 33: Daten zu Abb. 19, Abb. 20 und Abb. 21

| - | Gatow | +/- | Buch | +/- |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| pH | 7.39 | 0.3 | 5.38 | 0.2 |
| LF [μS/cm] | 1013 | 184.9 | 927 | 64.9 |
| DOC [mg/Woche] | 18.3 | 1.2 | 25.2 | 3.9 |
| CO ₂ [mg/Woche] | 401 | 34.7 | 304 | 23.6 |
| CO ₂ /DOC | 22.0 | 1.3 | 12.2 | 1.1 |
| SAK₂₅₄ [1/m] | 110 | 9 | 142 | 13 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | 3.6 | 0.02 | 3.3 | 0.02 |
| SAK ₄₃₆ [1/m] | 5.3 | 0.33 | 5.6 | 0.53 |
| SAK ₄₃₆ /DOC | 0.18 | 0.008 | 0.13 | 0.005 |
| NH ₄ -N [mg/Woche] | 0.03 | 0.00 | 0.03 | 0.01 |
| NO ₃ -N [mg/Woche] | 19.1 | 22.2 | 20.3 | 6.2 |
| PO ₄ -P [mg/Woche] | 0.60 | 0.17 | 2.1 | 0.56 |
| AOX [µg/Woche] | 44 | 2 | 54 | 2 |
| Ni [μg/Woche] | 8.1 | 2.1 | 477 | 147 |
| Zn [mg/Woche] | 0.26 | 0.07 | 9.6 | 3.2 |
| Fe [mg/Woche] | 40.6 | 9.6 | 36.0 | 10.5 |
| Mn [μg/Woche] | 1.67 | 0.63 | 585 | 400 |
| DOC [t/ha*a] | 618 | 40 | 851 | 132 |
| CO ₂ [t/ha*a] | 13545 | 1172 | 10269 | 797 |
| NH₄-N [g/ha*a] | 1013 | 0 | 1013 | 338 |
| PO ₄ -P [kg/ha*a] | 20 | 5,7 | 70,9 | 18,9 |
| AOX [g/ha*a] | 1486 | 67,6 | 18241 | 67,6 |
| Ni [kg/ha*a] | 0,27 | 0,07 | 16,1 | 4,9 |
| Zn [kg/ha*a] | 8,7 | 2,3 | 324 | 108 |
| Fe [kg/ha*a] | 1371 | 324 | 1216 | 354 |
| Mn [g/ha*a] | 56,4 | 21,9 | 19761 | 13511 |

Tab. 34: Daten zu Abb. 22: Schadstofffrachten als % vom Bodengehalt (OX = organisch gebundenes Halogen: AOX/EOX)

| | Gatow | Buch |
|----|---------|---------|
| ОХ | 0.513 % | 0.048 % |
| Zn | 0.007 % | 0.275 % |
| Ni | 0.002 % | 0.151 % |

10.3.2 Anhang zu Kap. 6.3

Tab. 35: Absolute Daten nach Senkung der Temperatur

| - | | Gatow (| Säule 1) | | | Buch (Sa | äule 8) | |
|---------------------------------|----------|---------|----------|---------|----------|----------|-----------|--------|
| | Betriebs | phase A | Betriebs | phase B | Betriebs | phase A | Betriebsp | hase B |
| | (23 | °C) | (10°C) | | (23°C) | | (10°C) | |
| | 23°C | (+/-) | 10°C | (+/-) | 23°C | (+/-) | 10°C | (+/-) |
| рН | 7.18 | 0.3 | 7.40 | 0.08 | 5.24 | 0.1 | 5.37 | 0.06 |
| LF [μS/cm] | 1075 | 58 | 790 | 53 | 954 | 71 | 820 | 62 |
| DOC [mg/Woche] | 18.5 | 0.7 | 10.6 | 1.5 | 27.9 | 1.6 | 19.6 | 1.3 |
| CO ₂ [mg/Woche] | 409 | 11 | 104 | 9 | 307 | 12 | 111 | 17 |
| CO ₂ /DOC | 22.7 | 1.0 | 10.3 | 1.3 | 11.3 | 0.7 | 5.1 | 0.6 |
| SAK ₂₅₄ [1/m] | 108 | 4 | 69 | 3 | 152 | 5 | 110 | 6 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | 3.6 | 0.1 | 3.88 | 0.13 | 3.3 | 0.1 | 3.66 | 0.16 |
| SAK (436nm) [1/m] | 5.3 | 0.4 | 3.54 | 0.20 | 6.1 | 0.3 | 4.74 | 0.46 |
| SAK(436)/DOC | 0.2 | 0.0 | 0.20 | 0.01 | 0.1 | 0.0 | 0.15 | 0.01 |
| NH₄-N [mg/Woche] | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 |
| NO ₃ -N [mg/Woche] | 27.5 | 8.1 | 9.2 | 1.5 | 17.6 | 6.3 | 10.5 | 2.1 |
| PO ₄ -P [mg/Woche] | 0.75 | 0.22 | 0.97 | 0.42 | 1.69 | 0.34 | 2.18 | 0.60 |
| AOX [µg/Woche] | 45 | 7 | 26 | 4 | 56 | 8 | 45 | 10 |
| Ni [μg/Woche] | 7.6 | 2.8 | 5.9 | 2.5 | 448 | 119 | 575 | 150 |
| Zn [mg/Woche] | 0.21 | 0.08 | 0.16 | 0.08 | 8.7 | 3.2 | 9.0 | 2.4 |
| DOC [kg/ha*a] | 625 | 24 | 358 | 51 | 942 | 54 | 662 | 44 |
| CO ₂ [t/ha*a] | 13.8 | 0.4 | 3.5 | 0.3 | 10.4 | 0.4 | 3.7 | 0.6 |
| NH₄-N [kg/ha*a] | 1.0 | 0.3 | 1.0 | 0.3 | 1.0 | 0.7 | 1.0 | 0.7 |
| NO₃-N [kg/ha*a] | 929 | 274 | 311 | 51 | 595 | 213 | 355 | 71 |
| PO₄-P [kg/ha*a] | 25.3 | 7.4 | 32.8 | 14.2 | 57.1 | 11.5 | 73.6 | 20.3 |
| AOX [g/ha*a] | 1520 | 236 | 878 | 135 | 1892 | 270 | 1520 | 338 |
| Ni [kg/ha*a] | 0.26 | 0.09 | 0.20 | 0.08 | 15.13 | 4.02 | 19.42 | 5.07 |
| Zn [kg/ha*a] | 7.1 | 2.7 | 5.4 | 2.7 | 293.9 | 108.1 | 304.0 | 81.1 |

Tab. 36: Daten zu Abb. 23, Abb. 24 und Abb. 25: Daten nach Temperatursenkung bezogen auf Daten bei Betrieb bei 23 °C (KI = Konfidenzintervall)

| | Gatow | 95 % - KI | Buch | 95 % - KI |
|--------------------|-------|-----------|------|-----------|
| | % | +/- | % | +/- |
| pН | 103 | 1.1 | 103 | 1.1 |
| LF | 74 | 5.0 | 86 | 6.5 |
| DOC | 57 | 8.0 | 70 | 4.8 |
| CO ₂ | 25 | 2.2 | 36 | 5.4 |
| CO₂/DOC | 45 | 5.6 | 45 | 5.0 |
| SAK ₂₅₄ | 64 | 3.4 | 73 | 4.5 |
| SAK254/DOC | 107 | 3.6 | 110 | 4.9 |
| SAK ₄₃₆ | 67 | 3.8 | 78 | 7.6 |
| SAK436/DOC | 112 | 8.2 | 117 | 8.0 |
| NO₃-N | 33 | 5.5 | 60 | 11.8 |
| PO₄-P | 129 | 55.6 | 129 | 35.4 |
| AOX | 58 | 9.1 | 81 | 17.7 |
| Zn | 79 | 37.7 | 104 | 27.6 |

10.3.3 Anhang zu Kap. 6.4

Tab. 37: Daten zu Abb. 26 (+/- = 95 % - Konfidenzintervall)

| | %KW an LW | +/- |
|-------------------------|-----------|--------|
| рН | 98.80 | 1.37 |
| LF | 161.07 | 8.59 |
| DOC | 273.80 | 23.35 |
| SAK ₂₅₄ | 362.73 | 19.85 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | 135.22 | 9.78 |
| SAK ₄₃₆ | 1008.89 | 102.41 |
| SAK ₄₃₆ /DOC | 360.42 | 36.27 |
| NO ₃ -N | 385.24 | 220.62 |
| PO₄-P | 315.38 | 153.85 |
| AOX | 390.91 | 50.16 |
| Ni | 186.67 | 101.39 |
| Zn | 82.30 | 41.88 |

Tab. 38: Daten zu Abb. 27, Abb. 28, Abb. 29 und Abb. 30: Gatow (Säule 4) (+/- = 95 % - Konfidenzintervall)

| | Betriebs | phase A | Betriebs | phase B | Änderung | nach Zul | aufumstellung |
|--------------------------------|----------|---------|----------|---------|----------|----------|---------------|
| | LW | +/- | KW | +/- | % | +/- | Prognose |
| | | | | | | | % |
| рН | 7.31 | 0.1 | 7.44 | 0.06 | 101.8 | 0.9 | 98.7 |
| LF [μS/cm] | 1141 | 48.1 | 1406.78 | 96 | 123.3 | 8.4 | 140.3 |
| DOC [mg/Woche] | 18.9 | 1.2 | 19.66 | 1.17 | 104.2 | 6.2 | 123.7 |
| CO ₂ [mg/Woche] | 426 | 11.3 | 384.21 | 19.39 | 90.1 | 4.5 | 104.1 |
| CO ₂ /DOC | 22.0 | 1.0 | 20.00 | 1.40 | 91.1 | 6.4 | 78.4 |
| SAK₂₅₄ [1/m] | 117 | 4 | 124.16 | 8.10 | 106.2 | 6.9 | 120.8 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | 3.7 | 0.12 | 3.61 | 0.07 | 99.0 | 2.0 | 119.0 |
| SAK₄₃₆ [1/m] | 5.5 | 0.24 | 5.59 | 0.45 | 102.3 | 8.3 | 139.4 |
| SAK ₄₃₆ /DOC | 0.17 | 0.008 | 0.16 | 0.01 | 95.0 | 4.5 | 180.3 |
| NO ₃ -N [mg/Woche] | 34.0 | 9.3 | 37.30 | 2.53 | 109.9 | 7.5 | 106.8 |
| PO ₄ -P [mg/Woche] | 1 | 0.17 | 1.13 | 0.29 | 183.2 | 47.0 | 125.5 |
| AOX [µg/Woche] | 45 | 18.7 | 70.28 | 7.40 | 157.5 | 16.6 | 136.7 |
| Ni [µg/Woche] | 8.8 | 3.6 | 16.48 | 5.86 | 186.4 | 66.3 | 117.5 |
| Zn [mg/Woche] | 0.3 | 0.24 | 0.33 | 0.02 | 110.4 | 6.4 | 97.5 |
| DOC [kg/ha*a] | 638 | 41 | 664 | 40 | | | |
| CO₂ [t/ha*a] | 14.4 | 0.4 | 13.0 | 0.7 | | | |
| NO ₃ -N [kg/ha*a] | 1149 | 314 | 1260 | 85 | | | |
| PO₄-P [kg/ha*a] | 33.8 | 5.7 | 38.2 | 9.8 | | | |
| AOX [g/ha*a] | 1520 | 632 | 2374 | 250 | | | |
| Ni [kg/ha*a] | 0.30 | 0.12 | 0.56 | 0.20 | | | |
| Zn [kg/ha*a] | 10.1 | 8.1 | 11.1 | 0.7 | | | |

10.3.4 Anhang zu Kap. 6.5

Tab. 39: Daten zu Abb. 31: Änderung der CO₂-Produktion in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | CO ₂ [mg/Woche] | | | | | | | | |
|--------|----------------------------|-----|---------|-----|-------------------------|-----|---------|-----|--|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- | |
| 1 | | | | | 316 | 35 | 305 | 24 | |
| 2 | 384 | 19 | 250 | 15 | 401 | 35 | 304 | 24 | |
| 6 | 342 | 26 | 277 | 16 | 325 | 20 | 250 | 14 | |
| 10 | | | | | 312 | 17 | 247 | 16 | |
| | | | | CC |) ₂ [t/ha*a] | | | | |
| 1 | | | | | 10.7 | 1.2 | 10.3 | 0.8 | |
| 2 | 13.0 | 0.6 | 8.4 | 0.5 | 13.5 | 1.2 | 10.3 | 8.0 | |
| 6 | 11.6 | 0.9 | 9.4 | 0.5 | 11.0 | 0.7 | 8.4 | 0.5 | |
| 10 | | | | | 10.5 | 0.6 | 8.3 | 0.5 | |

Tab. 40: Änderung des Quotienten CO2/DOC in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | CO ₂ /DOC | | | | | | | | |
|--------|----------------------|-----|---------|-----|----------|-----|---------|-----|--|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- | |
| 1 | | | | | 53.8 | 7.3 | 40.0 | 6.8 | |
| 2 | 20.0 | 1.4 | 11.1 | 8.0 | 22.0 | 1.3 | 12.2 | 1.1 | |
| 6 | 7.2 | 8.0 | 5.9 | 0.4 | 9.1 | 1.2 | 6.6 | 0.6 | |
| 10 | | | | | 7.0 | 0.9 | 4.9 | 0.5 | |

Tab. 41: Daten zu Abb. 32: Änderung der DOC-Frachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | DOC [mg/Woche] | | | | | | | | |
|--------|----------|----------------|---------|-------|----------|-----|---------|-----|--|--|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- | | |
| 1 | | | | | 5.5 | 0.9 | 7.8 | 1.0 | | |
| 2 | 19.7 | 1.2 | 21.8 | 1.4 | 18.3 | 1.2 | 25.2 | 3.9 | | |
| 6 | 45.5 | 2.6 | 46.0 | 2.8 | 35.5 | 3.2 | 38.1 | 2.0 | | |
| 10 | | | | | 44.2 | 4.3 | 49.6 | 2.4 | | |
| | | | | DOC [| kg/ha*a] | | | | | |
| 1 | | | | | 186 | 30 | 263 | 34 | | |
| 2 | 665 | 41 | 736 | 47 | 618 | 41 | 851 | 132 | | |
| 6 | 1537 | 88 | 1554 | 95 | 1199 | 108 | 1287 | 68 | | |
| 10 | | | | | 1493 | 145 | 1675 | 81 | | |

Tab. 42: Daten zu Abb. 34: Änderung der DOC-Konzentrationen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | DOC [mg/L] | | | | | | | | |
|--------|----------|------------|---------|-----|----------|-----|---------|-----|--|--|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- | | |
| 1 | | | | | 21.9 | 1.5 | 26.7 | 2.0 | | |
| 2 | 33.9 | 1.7 | 38.1 | 2.2 | 30.2 | 2.3 | 43.0 | 3.6 | | |
| 6 | 30.1 | 2.6 | 27.7 | 2.7 | 30.1 | 1.2 | 27.7 | 1.5 | | |
| 10 | | | | | 17.2 | 1.9 | 19.0 | 1.3 | | |

Tab. 43: Änderung der AOX-Frachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | AOX [µg/Woche] | | | | | | | | |
|--------|----------|----------------|---------|------|----------|------|---------|------|--|--|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- | | |
| 1 | | | | | 14.5 | 1.1 | 16.2 | 2.0 | | |
| 2 | 70.3 | 7.4 | 50.9 | 12.3 | 44.1 | 1.7 | 54.1 | 1.7 | | |
| 6 | 146.4 | 26.5 | 133.1 | 19.1 | 74.8 | 11.3 | 80.9 | 10.4 | | |
| 10 | | | | | 86.6 | 11.3 | 113.2 | 21.9 | | |
| | | | | AOX | [g/ha*a] | | | | | |
| 1 | | | | | 490 | 37 | 547 | 68 | | |
| 2 | 2375 | 250 | 1719 | 415 | 1490 | 57 | 1827 | 57 | | |
| 6 | 4945 | 895 | 4496 | 645 | 2527 | 382 | 2733 | 351 | | |
| 10 | | | | | 2925 | 382 | 3824 | 740 | | |

Tab. 44: Änderung der Zn-Frachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | Zn [kg/ha*a] | | | | | | | | |
|--------|----------|--------------|---------|------|----------|-----|---------|------|--|--|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- | | |
| 1 | | | | | 3.4 | 0.3 | 206 | 17.6 | | |
| 2 | 11.1 | 0.7 | 262 | 57.8 | 8.8 | 2.4 | 325 | 108 | | |
| 6 | 35.5 | 2.7 | 636 | 63.8 | 17.9 | 1.4 | 747 | 65.9 | | |
| 10 | | | | | 22.6 | 4.1 | 964 | 144 | | |

Tab. 45: Daten zu Abb. 33: Änderung der Zn-Frachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | Zn [mg/Woche] | | | | | | | | | |
|--------|----------|---------------|---------|------|----------|------|---------|------|--|--|--|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- | | | |
| 1 | | | | | 0.10 | 0.01 | 6.11 | 0.52 | | | |
| 2 | 0.33 | 0.02 | 7.77 | 1.71 | 0.26 | 0.07 | 9.61 | 3.19 | | | |
| 6 | 1.05 | 0.08 | 18.84 | 1.89 | 0.53 | 0.04 | 22.12 | 1.95 | | | |
| 10 | | | | | 0.67 | 0.12 | 28.55 | 4.25 | | | |

Tab. 46: Änderung der Ni-Frachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | Ni [µg/ | Woche] | | | |
|--------|----------|------|---------|---------|----------|------|---------|-------|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 5.8 | 2.5 | 516.7 | 75.3 |
| 2 | 16.5 | 5.9 | 486.3 | 145.8 | 8.1 | 2.1 | 477.2 | 147.3 |
| 6 | 44.8 | 2.8 | 1371.9 | 171.8 | 22.4 | 4.4 | 1320.0 | 203.7 |
| 10 | | | | | 29.5 | 5.3 | 1769.8 | 100.5 |
| | | | | Ni [ko | g/ha*a] | | | |
| 1 | | | | | 0.20 | 0.08 | 17.5 | 2.5 |
| 2 | 0.56 | 0.20 | 16.4 | 4.9 | 0.27 | 0.07 | 16.1 | 5.0 |
| 6 | 1.5 | 0.09 | 46.3 | 5.8 | 0.76 | 0.15 | 44.6 | 6.9 |
| 10 | | | | | 1.0 | 0.18 | 59.8 | 3.4 |

Tab. 47: Änderung der PO4-Frachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | PO ₄ [mg | /Woche] | | | |
|--------|----------|------|---------|---------------------|----------|------|---------|------|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 0.71 | 0.28 | 0.54 | 0.25 |
| 2 | 1.13 | 0.29 | 2.17 | 0.38 | 0.60 | 0.17 | 2.06 | 0.56 |
| 6 | 6.28 | 1.85 | 8.55 | 2.12 | 2.85 | 1.06 | 6.93 | 1.16 |
| 10 | | | | | 5.60 | 1.84 | 13.70 | 1.65 |
| | | | | PO₄ [k | g/ha*a] | | | |
| 1 | | | | | 24 | 9.5 | 18 | 8.4 |
| 2 | 38 | 9.8 | 73 | 13 | 20 | 5.7 | 70 | 19 |
| 6 | 212 | 62 | 289 | 72 | 96 | 36 | 234 | 39 |
| 10 | | | | | 189 | 62 | 463 | 56 |

Tab. 48: Änderung der NO3-Frachten in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | NO₃ [m | g/Woche] | | | |
|--------|----------|------|---------|--------|----------|------|---------|-----|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 2.9 | 1.0 | 32.9 | 2.8 |
| 2 | 37.3 | 2.5 | 17.8 | 5.0 | 19.1 | 22.3 | 20.3 | 6.2 |
| 6 | 37.1 | 13.3 | 35.9 | 12.1 | 11.2 | 2.8 | 19.2 | 2.3 |
| 10 | | | | | 5.6 | 1.8 | 21.6 | 4.1 |
| | | | | NO3 [m | g/Woche] | | | |
| 1 | | | | | 98 | 34 | 1111 | 95 |
| 2 | 1260 | 84 | 601 | 169 | 645 | 753 | 686 | 209 |
| 6 | 1253 | 449 | 1213 | 409 | 378 | 95 | 649 | 78 |
| 10 | | | | | 189 | 61 | 730 | 138 |

Tab. 49: Daten zu Abb. 36: Änderung der AOX-Konzentrationen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | AOX | [µg/L] | | | |
|--------|----------|-----|---------|-----|----------|-----|---------|-----|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 53 | 3 | 57 | 3 |
| 2 | 116 | 10 | 82 | 8 | 74 | 11 | 95 | 3 |
| 6 | 96 | 14 | 73 | 7 | 48 | 9 | 47 | 6 |
| 10 | | | | | 32 | 5 | 42 | 6 |

Tab. 50: Änderung der Zn-Konzentrationen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | Zn [| mg/L] | | | |
|--------|----------|------|---------|------|----------|------|---------|-----|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 0.37 | 0.05 | 21.18 | 1.3 |
| 2 | 0.58 | 0.06 | 13.40 | 1.77 | 0.41 | 0.08 | 16.31 | 5.1 |
| 6 | 0.59 | 0.04 | 10.31 | 1.09 | 0.32 | 0.03 | 12.00 | 0.9 |
| 10 | | | | | 0.25 | 0.05 | 10.29 | 1.5 |

Tab. 51: Änderung der Ni-Konzentrationen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | Ni [| μg/L] | | | |
|--------|----------|-----|---------|------|----------|------|---------|-----|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 21.4 | 10.5 | 1683 | 298 |
| 2 | 23.9 | 8.4 | 796 | 147 | 12.7 | 3.0 | 810 | 239 |
| 6 | 27.9 | 5.6 | 750 | 88 | 13.2 | 2.9 | 722 | 95 |
| 10 | | | | | 10.0 | 2.0 | 650 | 43 |

Tab. 52: Änderung der NO3-Konzentrationen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | NO ₃ | [mg/L] | | | |
|--------|----------|-----|---------|-----------------|----------|------|---------|-----|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 10.1 | 4.4 | 114.8 | 9.6 |
| 2 | 66.7 | 5.6 | 7.5 | 1.4 | 30.7 | 34.9 | 35.0 | 7.6 |
| 6 | 19.7 | 6.3 | 19.6 | 6.3 | 6.5 | 1.7 | 10.9 | 1.0 |
| 10 | | | | | 2.0 | 0.7 | 7.5 | 1.4 |

Tab. 53: Änderung der PO4-Konzentrationen in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | PO ₄ | [mg/L] | | | |
|--------|----------|-----|---------|-----------------|----------|-----|---------|-----|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 1.6 | 0.5 | 2.2 | 0.3 |
| 2 | 1.9 | 0.4 | 3.7 | 0.7 | 1.0 | 0.2 | 3.6 | 0.5 |
| 6 | 4.2 | 0.8 | 4.7 | 1.1 | 1.6 | 0.7 | 3.9 | 0.7 |
| 10 | | | | | 2.2 | 0.6 | 5.0 | 0.6 |

Tab. 54: Daten zu Abb. 35: Änderung des SAK254 in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | SAK ₂ | ₅₄ [1/m] | | | |
|--------|----------|------|---------|------------------|---------------------|-----|---------|------|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 68.1 | 3.9 | 76.0 | 4.8 |
| 2 | 124.2 | 8.1 | 121.4 | 10.5 | 109.7 | 8.6 | 142.1 | 13.0 |
| 6 | 129.0 | 11.3 | 98.9 | 6.9 | 81.3 | 6.3 | 89.6 | 9.7 |
| 10 | | | | | 67.9 | 9.5 | 78.9 | 11.2 |

Tab. 55: Änderung des SAK436 in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | SAK ₄ | ₃₆ [1/m] | | | |
|--------|----------|-----|---------|------------------|---------------------|-----|---------|-----|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 3.2 | 0.3 | 2.7 | 0.2 |
| 2 | 5.6 | 0.5 | 5.1 | 0.6 | 5.3 | 0.3 | 5.6 | 0.5 |
| 6 | 7.4 | 0.7 | 4.9 | 0.3 | 4.5 | 0.4 | 4.1 | 0.4 |
| 10 | | | | | 4.0 | 0.6 | 3.7 | 0.6 |

Tab. 56: Änderung des Quotienten SAK254/DOC in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | SAK ₂ | 54/DOC | | | |
|--------|----------|-----|---------|------------------|----------|-----|---------|-----|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 3.1 | 0.2 | 2.9 | 0.2 |
| 2 | 3.6 | 0.1 | 3.3 | 0.1 | 3.6 | 0.1 | 3.3 | 0.0 |
| 6 | 4.2 | 0.2 | 3.6 | 0.1 | 4.0 | 0.2 | 3.6 | 0.1 |
| 10 | | | | | 3.9 | 0.2 | 3.6 | 0.1 |

Tab. 57: Änderung des Quotienten SAK436/DOC in Abhängigkeit der Versickerungsmenge, KW = Klarwasser, TW = Trinkwasser, +/- = 95%- Konfidenzintervall

| Zulauf | | | | SAK ₄ | ₃₆ /DOC | | | |
|--------|----------|------|---------|------------------|--------------------|------|---------|------|
| m/a | Gatow KW | +/- | Buch KW | +/- | Gatow TW | +/- | Buch TW | +/- |
| 1 | | | | | 0.14 | 0.02 | 0.10 | 0.01 |
| 2 | 0.16 | 0.01 | 0.14 | 0.01 | 0.18 | 0.01 | 0.13 | 0.00 |
| 6 | 0.2 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.22 | 0.02 | 0.17 | 0.01 |
| 10 | | | | | 0.23 | 0.02 | 0.17 | 0.01 |

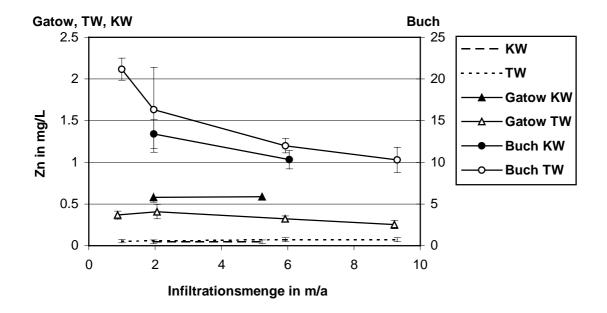


Abb. 59: Änderung der Zn-Konzentration in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

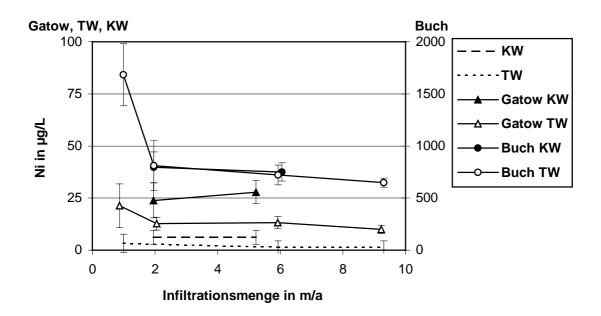


Abb. 60: Änderung der Ni-Konzentration in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

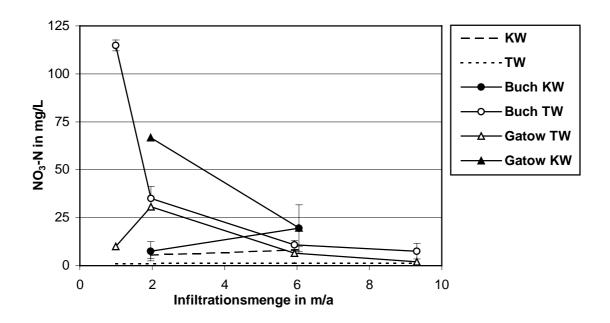


Abb. 62: Änderung der NO3-N-Konzentration in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

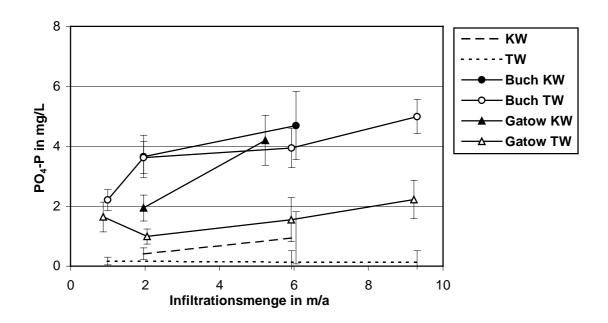


Abb. 63: Änderung der PO4-P-Konzentration in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

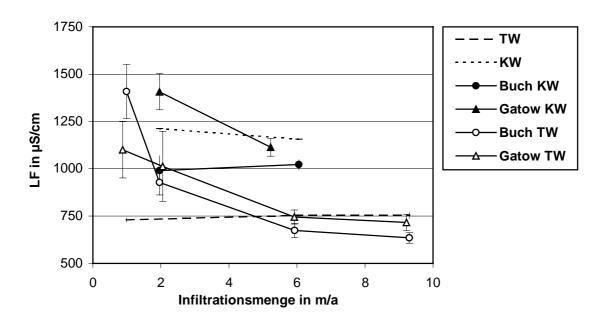


Abb. 64: Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Versickerungsmenge (TW = Trinkwasser, KW = Klarwasser)

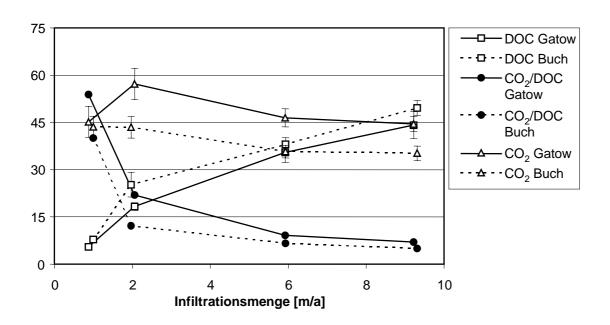


Abb. 65: Änderung des Quotienten CO2/DOC, der DOC-Konzentrationen und der Respiration in Abhängigkeit der Versickerungsmenge

10.3.5 Anhang zu Kap. 6.6

Tab. 58: Frachten bei ungesättigter Beschickung (unges.) und Beschickung mit kurzzeitigem Einstau (Summe/aerob/Einstau) +/- = 95%- Konfidenzintervall

| GATOW | unges. | +/- | Summe | +/- | aerob | +/- | Einstau | +/- |
|--|---|--|--|---|--|---|--|---|
| рН | 7.40 | 0.05 | | | 6.91 | 0.04 | 7.49 | 0.06 |
| LF [μS/cm] | 745 | 36 | | | 726 | 20 | 709 | 20 |
| DOC [mg/Woche] | 35.5 | 3.2 | 28.1 | 2.1 | 14.0 | 1.0 | 14.1 | 1.2 |
| CO ₂ [mg/Woche] | 324 | 19 | 272 | 16 | | | | |
| CO ₂ /DOC | 9.1 | 1.2 | 9.5 | 0.9 | | | | |
| SAK ₂₅₄ [1/m] | 81.3 | 6.3 | | | 58.6 | 3.0 | 59.9 | 2.6 |
| SAK ₂₅₄ /DOC | 4.0 | 0.2 | | | 3.8 | 0.2 | 3.7 | 0.2 |
| SAK_{436nm} [1/m] | 4.5 | 0.4 | | | 3.2 | 0.2 | 3.4 | 0.1 |
| SAK ₄₃₆ /DOC | 0.22 | 0.02 | | | 0.21 | 0.01 | 0.22 | 0.02 |
| NO ₃ -N [mg/Woche] | 11.2 | 2.8 | 9.5 | 2.6 | 5.0 | 1.7 | 4.5 | 1.7 |
| PO ₄ -P [mg/Woche] | 2.9 | 1.1 | 4.4 | 1.6 | 2.1 | 0.6 | 2.4 | 1.1 |
| AOX [µg/Woche] | 74 | 11 | 65 | 5 | 33 | 3 | 33 | 2 |
| Ni [µg/Woche] | 22.4 | 4.4 | 20.7 | 5.2 | 10.0 | 3.1 | 10.7 | 2.5 |
| Zn [mg/Woche] | 0.53 | 0.04 | 0.36 | 0.05 | 0.17 | 0.04 | 0.19 | 0.03 |
| DOC [kg/ha*a] | 1199 | 108.1 | 949.2 | 71 | 473 | 34 | 476 | 41 |
| CO ₂ [t/ha*a] | 11 | 0.6 | 9.2 | 0.5 | | | | |
| NO ₃ -N [kg/ha*a] | 378 | 95 | 321 | 88 | 169 | 57 | 152 | 57 |
| PO₄-P [kg/ha*a] | 98 | 37 | 149 | 54 | 71 | 20 | 81 | 37 |
| AOX [g/ha*a] | 2500 | 372 | 2196 | 169 | 1115 | 101 | 1115 | 68 |
| Ni [kg/ha*a] | 8.0 | 0.1 | 0.7 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.4 | 0.1 |
| Zn [kg/ha*a] | 18 | 1.4 | 12.2 | 1.7 | 5.7 | 1.4 | 6.4 | 1.0 |
| | | | | | | | | |
| BUCH | unges. | +/- | Summe | +/- | aerob | +/- | Einstau | +/- |
| BUCH pH | unges. 5.54 | +/- 0.04 | Summe | +/- | aerob 5.54 | +/- 0.05 | Einstau 5.56 | +/- 0.04 |
| | | | Summe | +/- | | | | |
| рН | 5.54 | 0.04 | Summe 40.3 | +/- 4.0 | 5.54 | 0.05 | 5.56 | 0.04 |
| pH LF [μS/cm] | 5.54 674 | 0.04 37 | | | 5.54 678 | 0.05 23 | 5.56 695 | 0.04 24 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] | 5.54 674 38.1 | 0.04 37 2.1 | 40.3 | 4.0 | 5.54 678 | 0.05 23 | 5.56 695 | 0.04 24 |
| pH LF [μS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] | 5.54 674 38.1 250 | 0.04 37 2.1 13 | 40.3 262 | 4.0 20 | 5.54 678 | 0.05 23 | 5.56 695 | 0.04 24 |
| pH LF [μS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC | 5.54 674 38.1 250 6.6 | 0.04 37 2.1 13 0.6 | 40.3 262 | 4.0 20 | 5.54 678 20.5 | 0.05 23 2.2 | 5.56 695 19.9 | 0.04 24 1.9 |
| pH LF [μS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 | 40.3 262 | 4.0 20 | 5.54 678 20.5 | 0.05 23 2.2 2.6 | 5.56 695 19.9 75.4 | 0.04 24 1.9 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 | 40.3 262 | 4.0 20 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK _{436nm} [1/m] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 | 40.3 262 | 4.0 20 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.1 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK ₄₃₆ /DOC | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 | 40.3 262 6.6 | 4.0 20 1.2 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.1 0.01 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK ₄₃₆ /DOC SAK ₄₃₆ /DOC NO ₃ -N [mg/Woche] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 | 40.3 262 6.6 | 4.0 20 1.2 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.1 0.01 3.4 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK _{436nm} [1/m] SAK ₄₃₆ /DOC NO ₃ -N [mg/Woche] PO ₄ -P [mg/Woche] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 6.9 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 1.2 | 40.3 262 6.6 17.3 4.9 | 4.0 20 1.2 4.5 0.9 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 3.1 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 0.5 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 1.8 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.1 0.01 3.4 0.5 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK _{436nm} [1/m] SAK ₄₃₆ /DOC NO ₃ -N [mg/Woche] PO ₄ -P [mg/Woche] AOX [µg/Woche] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 6.9 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 1.2 | 40.3 262 6.6 17.3 4.9 90 | 4.0 20 1.2 4.5 0.9 23 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 3.1 44 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 0.5 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 1.8 45 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.1 0.01 3.4 0.5 13 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK ₄₃₆ /DOC SAK ₄₃₆ /DOC NO ₃ -N [mg/Woche] PO ₄ -P [mg/Woche] AOX [µg/Woche] Ni [µg/Woche] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 6.9 81 1320 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 1.2 10 203 | 40.3 262 6.6 17.3 4.9 90 1173 | 4.0 20 1.2 4.5 0.9 23 199 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 3.1 44 558 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 0.5 10 60 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 1.8 45 615 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.01 3.4 0.5 13 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK _{436nm} [1/m] SAK ₄₃₆ /DOC NO ₃ -N [mg/Woche] PO ₄ -P [mg/Woche] AOX [µg/Woche] Ni [µg/Woche] Zn [mg/Woche] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 6.9 81 1320 22.1 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 1.2 10 203 2.0 | 40.3 262 6.6 17.3 4.9 90 1173 13.2 | 4.0 20 1.2 4.5 0.9 23 199 2.3 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 3.1 44 558 6.6 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 0.5 10 60 1.2 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 1.8 45 615 6.7 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.1 0.01 3.4 0.5 13 153 1.2 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK _{436nm} [1/m] SAK ₄₃₆ /DOC NO ₃ -N [mg/Woche] PO ₄ -P [mg/Woche] AOX [µg/Woche] Ni [µg/Woche] Zn [mg/Woche] DOC [kg/ha*a] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 6.9 81 1320 22.1 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 1.2 10 203 2.0 | 40.3 262 6.6 17.3 4.9 90 1173 13.2 | 4.0 20 1.2 4.5 0.9 23 199 2.3 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 3.1 44 558 6.6 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 0.5 10 60 1.2 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 1.8 45 615 6.7 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.1 0.01 3.4 0.5 13 153 1.2 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO2 [mg/Woche] CO2/DOC SAK254 [1/m] SAK254/DOC SAK436/DOC NO3-N [mg/Woche] PO4-P [mg/Woche] AOX [µg/Woche] Ni [µg/Woche] Zn [mg/Woche] DOC [kg/ha*a] CO2 [t/ha*a] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 6.9 81 1320 22.1 1287 8.4 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 1.2 10 203 2.0 71 0.4 | 40.3 262 6.6 17.3 4.9 90 1173 13.2 1361 8.9 | 4.0 20 1.2 4.5 0.9 23 199 2.3 135 0.7 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 3.1 44 558 6.6 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 0.5 10 60 1.2 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 1.8 45 615 6.7 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.01 3.4 0.5 13 153 1.2 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK _{436nm} [1/m] SAK ₄₃₆ /DOC NO ₃ -N [mg/Woche] PO ₄ -P [mg/Woche] AOX [µg/Woche] Ni [µg/Woche] Zn [mg/Woche] DOC [kg/ha*a] CO ₂ [t/ha*a] NO ₃ -N [kg/ha*a] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 6.9 81 1320 22.1 1287 8.4 649 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 1.2 10 203 2.0 71 0.4 78 | 40.3 262 6.6 17.3 4.9 90 1173 13.2 1361 8.9 584 | 4.0 20 1.2 4.5 0.9 23 199 2.3 135 0.7 152 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 3.1 44 558 6.6 692 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 0.5 10 60 1.2 74 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 1.8 45 615 6.7 672 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.01 3.4 0.5 13 153 1.2 64 |
| pH LF [µS/cm] DOC [mg/Woche] CO ₂ [mg/Woche] CO ₂ /DOC SAK ₂₅₄ [1/m] SAK ₂₅₄ /DOC SAK _{436nm} [1/m] SAK ₄₃₆ /DOC NO ₃ -N [mg/Woche] PO ₄ -P [mg/Woche] AOX [µg/Woche] Ni [µg/Woche] Zn [mg/Woche] DOC [kg/ha*a] CO ₂ [t/ha*a] NO ₃ -N [kg/ha*a] PO ₄ -P [kg/ha*a] | 5.54 674 38.1 250 6.6 89.6 3.7 4.0 0.17 19.2 6.9 81 1320 22.1 1287 8.4 649 233 | 0.04 37 2.1 13 0.6 9.7 0.1 0.4 0.01 2.3 1.2 10 203 2.0 71 0.4 78 41 | 40.3 262 6.6 17.3 4.9 90 1173 13.2 1361 8.9 584 166 | 4.0 20 1.2 4.5 0.9 23 199 2.3 135 0.7 152 30 | 5.54 678 20.5 75.8 3.4 3.6 0.17 7.1 3.1 44 558 6.6 692 240 105 | 0.05 23 2.2 2.6 0.2 0.2 0.01 1.5 0.5 10 60 1.2 74 | 5.56 695 19.9 75.4 3.5 3.6 0.17 10.2 1.8 45 615 6.7 672 345 60.8 | 0.04 24 1.9 2.0 0.1 0.1 0.01 3.4 0.5 13 153 1.2 64 115 |

Tab. 59: Daten zu Abb. 37, Abb. 38, Abb. 39 und Abb. 40

| | Gatow [%] | | | | | | |
|---------------------------|-----------|----------|-------|-----|---------|-----|--|
| | Summe | +/- | aerob | +/- | Einstau | +/- | |
| pH | | | 93 | 0 | 101 | 1 | |
| LF | | | 98 | 2 | 95 | 3 | |
| DOC | 79 | 6 | 40 | 2 | 40 | 3 | |
| CO ₂ | 84 | 5 | | | | | |
| CO ₂ /DOC | 104 | 9 | | | | | |
| SAK ₂₅₄ | | | 72 | 3 | 74 | 3 | |
| SAK ₂₅₄ /DOC | | | 93 | 3 | 92 | 6 | |
| SAK _{436nm} | | | 72 | 3 | 76 | 3 | |
| SAK ₄₃₆ /DOC | | | 94 | 5 | 97 | 8 | |
| NO ₃ -N | 85 | 22 | 45 | 15 | 40 | 15 | |
| PO ₄ -P | 155 | 57 | 73 | 21 | 83 | 39 | |
| SO ₄ | 114 | 19 | 57 | 9 | 57 | 11 | |
| AOX | 88 | 7 | 44 | 4 | 44 | 3 | |
| Ni | 92 | 22 | 45 | 13 | 48 | 11 | |
| Zn | 67 | 9 | 31 | 6 | 36 | 5 | |
| Fe | 190 | 35 | 96 | 24 | 95 | 18 | |
| Mn | 129 | 46 | 70 | 32 | 59 | 27 | |
| | | Buch [%] | | | | | |
| | Summe | +/- | aerob | +/- | Einstau | +/- | |
| pH | | | 100 | 1 | 100 | 1 | |
| LF | | | 101 | 4 | 103 | 4 | |
| DOC | 106 | 11 | 54 | 6 | 52 | 5 | |
| CO ₂ | 105 | 8 | | | | | |
| CO ₂ /DOC | 100 | 18 | | | | | |
| SAK ₂₅₄ | | | 85 | 3 | 84 | 2 | |
| SAK ₂₅₄ /DOC | | | 94 | 5 | 96 | 3 | |
| SAK _{436nm} | | | 90 | 5 | 88 | 3 | |
| SAK ₄₃₆ /DOC | | | 98 | 6 | 97 | 4 | |
| NO ₃ -N | 90 | 23 | 37 | 8 | 53 | 18 | |
| PO ₄ -P | 71 | 12 | 45 | 7 | 26 | 7 | |
| SO ₄ | 76 | 18 | 49 | 10 | 27 | 9 | |
| AOX | 112 | 30 | 55 | 14 | 56 | 17 | |
| Ni | 89 | 15 | 42 | 5 | 47 | 12 | |
| | 60 | 10.4 | 30 | 5 | 30 | 5 | |
| Zn | 60 | | | | | | |
| Zn Fe | 147 | 63 | 61 | 19 | 85 | 48 | |

10.3.6 Anhang zu Kap. 6.8

Tab. 60: Daten zu Abb. 37, Abb. 38, Abb. 39 und Abb. 40 (KI = Konfidenzintervall)

| | Gatow [%] | | Buch | Buch [%] | | |
|----------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|--|--|
| | Zulauf pH = 9,5 | 95% KI (+/-) | Zulauf pH = 9,5 | 95% KI (+/-) | | |
| рН | 102 | 3.3 | 100 | 2.7 | | |
| LF | 92 | 8.6 | 91 | 8.2 | | |
| DOC | 87 | 4.2 | 115 | 4.2 | | |
| CO ₂ | 100 | 10.0 | 131 | 12.7 | | |
| CO ₂ /DOC | 114 | 20.0 | 152 | 32.6 | | |
| SAK(254) | 96 | 5.8 | 126 | 3.3 | | |
| SAK(254)/DOC | 109 | 2.6 | 109 | 3.4 | | |
| SAK(436nm) | 108 | 5.7 | 147 | 7.4 | | |
| SAK(436)/DOC | 122 | 2.5 | 126 | 7.4 | | |
| NO ₃ -N | 167 | 9.5 | 130 | 3.2 | | |
| PO ₄ -P | 69 | 11.9 | 94 | 5.6 | | |
| AOX | 86 | 5.9 | 116 | 10.2 | | |
| Ni | 100 | 23.2 | 42 | 13.3 | | |
| Zn | 57 | 4.3 | 34 | 5.1 | | |

10.3.7 Anhang zu Kapitel 6.10

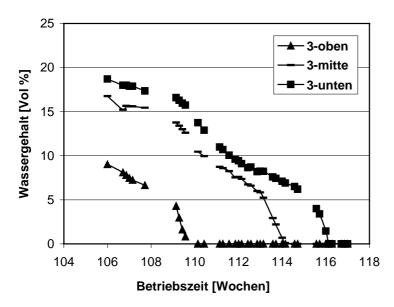


Abb. 67: Verlauf der Wassergehalte in der Säule 3 (Gatow) in den letzten Wochen der Trocknung (Position der TDR-Sonde vom Säulenboden: oben = 30 cm, mitte = 20 cm, unten = 10 cm)

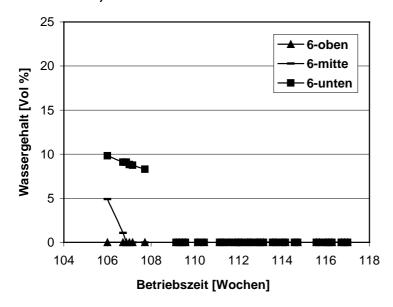


Abb. 68: Verlauf der Wassergehalte in der Säule 6 (Buch) in den letzten Wochen der Trocknung (Position der TDR-Sonde vom Säulenboden: oben = 30 cm, mitte = 20 cm, unten = 10 cm)

10.4 Tracerexperimente

Zur Bestimmung der Aufenthaltszeit des Wassers in den Säulen der Anlage B wurden Tracerexperimente mit $SO_4^{2^-}$ und Br^- durchgeführt. Für die Versuche mit SO_4 wurde der Zulauf für einen Beregnungstermin mit 1 g/L SO_4 aufgestockt. Das Perkolat wurde 70 Tage beprobt und die SO_4 -Konzentration und die Leitfähigkeit bestimmt. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 69 bis 72.

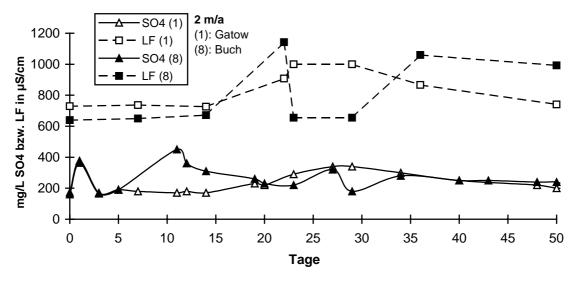


Abb. 69: Tracerdurchgang bei einer Beschickung von 2 m/a (Säulen 1 und 8)

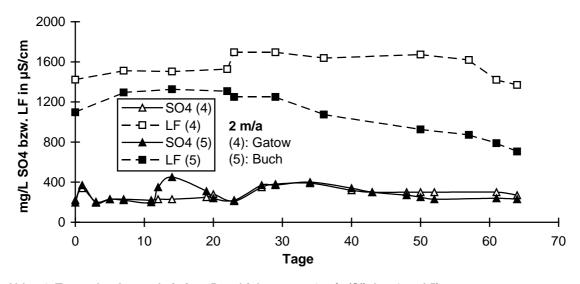


Abb. 70: Tracerdurchgang bei einer Beschickung von 2 m/a (Säulen 4 und 5)

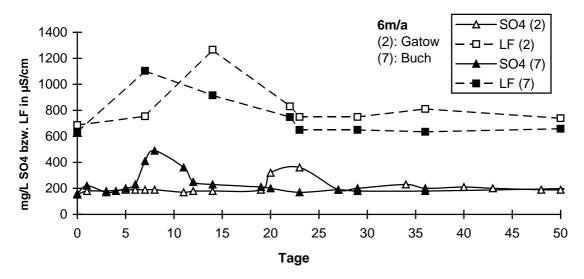


Abb. 71: Tracerdurchgang bei einer Beschickung von 6 m/a (Säulen 2 und 7)

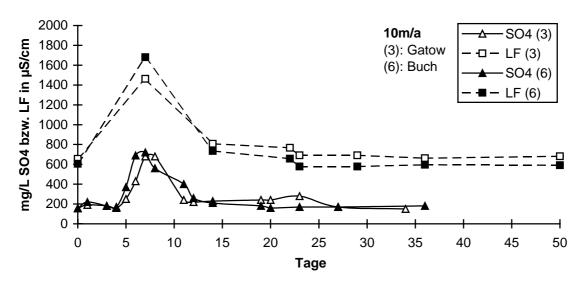


Abb. 72: Tracerdurchgang bei einer Beschickung von 10 m/a (Säulen 3 und 6)

Nur für die Versickerungsmenge 10 m/a lässt sich ein eindeutiger Tracerdurchgang ablesen. Das Maximum tritt für beide Säulen und beide Detektionsmethoden nach 7 Tagen auf. Für die Versickerungsmenge von 6 m/a lässt sich lediglich für die Buch-Säule eine Aufenthaltszeit des Wassers im Boden von etwa 7 bis 8 Tagen bestimmen. Für die Gatow-Säule liegt sie zwischen 14 und 22 Tagen, wobei die beiden Detektionsmethoden liefern keine zeitliche Übereinstimmung der Peakmaxima.

Für den Br-Tracer wurde der Zulauf mit 400 mg/L Br⁻ dotiert. Die Abb. 73 bis 75 zeigen die Durchbruchskurven.

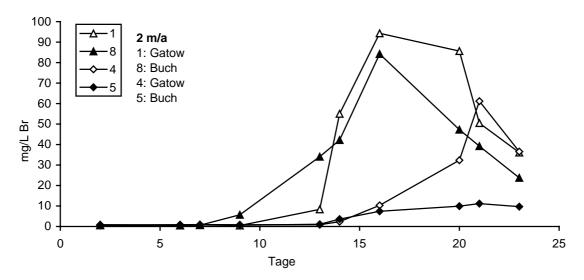


Abb. 73: Tracerdurchgang bei einer Beschickung von 2 m/a (Säulen 1, 8 und 4, 5)

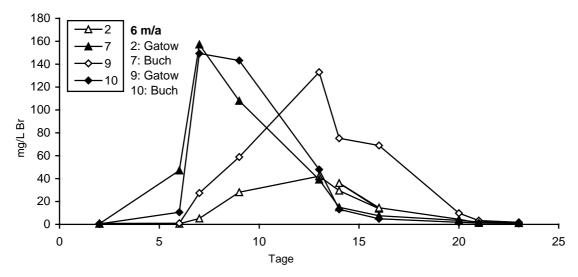


Abb. 74: Tracerdurchgang bei einer Beschickung von 6 m/a (Säulen 2, 7 und 9, 10)

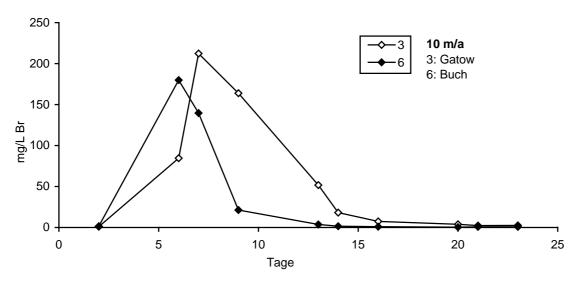


Abb. 75: Tracerdurchgang bei einer Beschickung von 10 m/a (Säulen 3 und 6)

Der Br-Tracer lässt sich besser auswerten als der SO₄-Tracer, wenngleich die Ergebnisse für die niedrige Versickerungsmenge von 2 m/a nicht eindeutig sind. Es ergeben sich für die Versickerungsmenge von 2 m/a Aufenthaltszeiten von 16 bis 18 Tagen (Säulenpaar 1/8) bzw. etwa 22 Tagen (Säulenpaar 4/5), für 6 m/a 13 bis 15 (Gatow) bzw. 7 bis 9 Tage (Buch) und für 10 m/a 7 (Gatow) bzw. 5 Tage (Buch). Die ermittelten Aufenthaltszeiten stimmen mit den bestimmbaren des SO4-Tracer-Versuchs gut überein. Die Aufenthaltszeit bei einer Versickerungsmenge von 1 m/a wurde nicht bestimmt. Es ist aber anzunehmen, dass sie deutlich über 22 Tagen liegt. Die Durchbruchskurven zeigen insgesamt, dass in den Säulen erwartungsgemäß keine homogene Strömung vorliegt. Tab. 61 fasst die ermittelten Aufenthaltszeiten des Wassers in den Bodensäulen zusammen.

Tab. 61: Mittlere Aufenthaltszeiten des Wassers in den Bodensäulen der Anlage B

| | | Gatow | | Buch | |
|-----|--------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| m/a | Säulen | SO ₄ ²⁻ | Br ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Br ⁻ |
| 2 | 1/8 | - | 16 - 18 d | - | 16 - 18 d |
| | 4/5 | - | 22 d | - | 22 d |
| 6 | 2/7 | (14 – 22 d) | 13 – 15 d | 7 - 8 d | 7 – 9 d |
| 10 | 3/6 | 7 d | 7 d | 7 d | 5 d |

10.5 Grundwasserbeprobungen

Tab. 62: Gatow-Grundwasserproben vom 15.04.1997, Kopfzeile sind Bezeichnungen der Grundwasserpegel

| | | 16/18 OP | 17/88 OP | B9/87 | 21/89 OP |
|---------------------------|-------|----------|----------|-------|----------|
| рН | | 7,22 | 7,22 | 7,46 | 7,54 |
| LF | μS/cm | 1653 | 964 | 1283 | 1412 |
| SAK ₂₅₄ | 1/m | 8,9 | 19,2 | 17,4 | 20,8 |
| SAK ₄₃₆ | 1/m | 0,8 | 0,8 | 0,6 | 0,8 |
| DOC | mg/L | 4,4 | 6,9 | 6,6 | 8,1 |
| AOX | μg/L | 10 | 21 | 33 | 32 |

Buch-Grundwasser-Proben: Mischproben aus 3 Einzelproben, da ansonsten zu wenig Probe vorhanden

Tab. 63: Buch-Grundwasserproben vom 27.04.1996 und 25.03.1997, GWBO und GWBK sind Bezeichnungen der Versuchsfelder

| | | 27.04.1996 | | 25.03.1997 | |
|--------------------|-------|------------|-------------|----------------|-------------|
| | | GWBO | GWBK | GWBO | GWBK |
| рН | | 4,45 | 4,48 | 4,24 | 4,30 |
| LF | μS/cm | 1145 | 544 | 886 | 693 |
| SAK ₂₅₄ | 1/m | 22,0 | 13,1 | 22,2 | 9,9 |
| SAK ₄₃₆ | 1/m | 0,9 | 0,6 | 0,4 | 0,2 |
| DOC | mg/L | 10,9 | 6,3 | 12,4 | 4,9 |
| AOX | μg/L | 27 | 18 | zu wenig Probe | |