



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6016

**Über die Auswirkungen einer  
Ozonbehandlung von Boden  
auf die natürliche organische  
Bodenmatrix**

**C. C. Kautt**

Institut für Technische Chemie

Dezember 1997

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6016

**Über die Auswirkungen einer Ozonbehandlung von Boden auf  
die natürliche organische Bodenmatrix**

**Cornelia C. Kautt**

Institut für Technische Chemie

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

**Als Manuskript gedruckt**  
**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**  
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**  
**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**  
**ISSN 0947-8620**



## Kurzfassung

Die Auswirkungen einer Ozonbehandlung von Boden auf die natürliche organische Bodensubstanz und auf die Zusammensetzung des mit Wasser eluierbaren Anteils wurden mittels summarischer, chemischer und biologischer Meßgrößen und einer auf GC/MS, HPLC und IC beruhenden Einzelstoffanalytik untersucht.

Im wäßrigen Eluat des ozonbehandelten Bodens konnten mehr als 130 organische Einzelverbindungen identifiziert werden, die zwischen 10-70 % des löslichen organischen Kohlenstoffanteils darstellten. Als Hauptprodukte wurden Carbonylverbindungen, kurzkettige Dicarbonsäuren, Benzolpolycarbonsäuren und als Endprodukte Oxal- und Ameisensäure nachgewiesen. Ca. 1 % des Ausgangskohlenstoffgehalts wurde während der Ozonbehandlung in Form flüchtiger Carbonylverbindungen über das Abgas ausgetragen.

Bei niedrigen Ozondosen wurde der organische Kohlenstoffanteil des Bodens in großem Ausmaß mobilisiert, womit ein starkes Absinken des pH-Werts auf einen Wert von bis zu 3 verbunden war. Längere Ozonbehandlung führte zu einer deutlichen Abnahme des löslichen Kohlenstoffgehalts infolge der zunehmenden Mineralisierung von bis zu 90 % des Ausgangskohlenstoffgehalts. Parallel hierzu stieg auch der pH-Wert wieder an. Die Mineralisierung des organischen Stickstoffanteils führte überwiegend zur Bildung von Ammoniak, verlief aber deutlich langsamer als die des organischen Kohlenstoffanteils, so daß sich stickstoffhaltige organische Verbindungen im wäßrigen Eluat anreicherten.

Die Versauerung des Bodens und die oxidative Zerstörung der komplexierenden organischen Makromoleküle führte zu einer beträchtlichen Freisetzung von Schwermetallen in das wäßrige Eluat; teilweise wurde das gesamte Schwermetallinventar des Bodens in die wäßrige Phase mobilisiert.

Die Ozonbehandlung bis zu einem Verbrauch von 40 g pro kg Boden zeigte keine wesentliche Auswirkung auf die Keimzahl. Die Gesamtkeimzahl des ozonbehandelten Bodens nahm maximal um zwei Zehnerpotenzen ab. Sowohl der ozonbehandelte Boden als auch das wäßrige Eluat wiesen eine bessere biologische Abbaubarkeit auf, wobei bei niedrigen Ozondosen vermutlich zwischenzeitlich toxische Produkte entstanden, wie der Leuchtbakterienhemmtest zeigte.

## Abstract

### **The effects of ozonation of soil on natural soil organic matter**

The effect of soil ozonation on natural soil organic matter and on the composition of the water extractable part was investigated by means of non-specific chemical and biological methods of measurement and by analysing the different species using GC/MS, HPLC and IC.

More than 130 different organic substances could be identified in the aqueous extract, which comprised 10-70 % of the dissolved organic carbon. Major products were carbonyls, short chain dicarboxylic acids, benzene polycarboxylic acids and, as final products, oxalic and formic acid. During ozonation about 1 % of the original total organic carbon was taken out as volatile carbonyls via the exhaust gas.

Low ozone doses mobilized soil organic matter to a large extent and decreased pH down to a value as low as 3. Longer ozonation resulted in a significant decrease of dissolved organic carbon, due to mineralization of up to 90 % of the original organic carbon, and an increase in pH. The mineralization of organic nitrogen lead mainly to the formation of ammonia, but was significantly slower than the mineralization of organic carbon, resulting in an accumulation of nitrogenous organic substances in the aqueous extract. Soil acidification and oxidative destruction of the complexing high molecular weight organic substances increased the mobilisation of heavy metals into the aqueous phase. Some heavy metal species were completely mobilised into the aqueous extract.

Ozonation up to a consumption of 40 g per kg of soil did not show a significant reduction in colony forming units. Total number of colony forming units in the ozonated soil decreased by a maximum of two orders of magnitude. Ozonated soil as well as the aqueous extract showed a better biodegradability. However, toxic intermediates might be produced at low ozone doses, as was indicated by the bioluminescence inhibition test of photobacterium phosphoreum.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> _____	III
<b>Abstract</b> _____	IV
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> _____	VIII
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> _____	1
<b>2 Grundlagen der Reaktion von Ozon mit Wasser- und Bodeninhaltsstoffen</b> __	3
2.1 Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz_____	3
2.2 Die Reaktion von Ozon mit organischen und anorganischen Wasser- und Bodeninhaltsstoffen_____	4
2.2.1 Reaktionsmechanismen der Ozonisierung_____	5
2.2.2 Produkte der Ozonisierung verschiedener Stoffgruppen_____	8
2.3 Die Reaktion von Ozon mit Huminstoffen_____	11
<b>3 Entwicklung einer Versuchsanlage mit kontinuierlicher Meßdatenerfassung zur Ozonbehandlung von Boden</b> _____	15
3.1 Verwendete Reaktoren_____	15
3.2 Versuchsaufbau_____	16
3.3 Auswertung der Meßdaten_____	18
3.3.1 Datenaufnahme und -verarbeitung_____	18
3.3.2 Kalibrierung der Meßgeräte_____	20
3.4 Versuchsdurchführung_____	22
3.4.1 Charakterisierung des verwendeten Bodenmaterials_____	22
3.4.2 Versuchsdurchführung im Trommelmischer_____	23
3.4.3 Versuchsdurchführung im Rührkessel_____	24
3.4.4 Allgemeine Versuchsvorbereitung_____	25
<b>4 Kinetische Aspekte der Boden-Ozonung in zwei unterschiedlichen Reaktor- typen</b> _____	26
4.1 Verfahrensvergleich von Trommelmischer und Rührkessel hinsichtlich des erreichbaren Kohlenstoffumsatzes_____	26
4.1.1 Zeitlicher Verlauf von Ozon- und Kohlendioxidkonzentration_____	27
4.1.2 Kohlenstoffumsatz_____	28
4.1.3 Ozonverbrauch_____	29
4.2 Einfluß der Temperatur auf den Kohlenstoffumsatz bei Ozonung in Suspension_____	32
4.3 Resümee_____	34

<b>5 Auswahl eines geeigneten Elutionsverfahrens zur Ermittlung des Auslaug- verhaltens</b>	35
5.1 Kaskadenelution zur Bestimmung der kumulativen Auslaugung	38
5.2 Einfluß des pH-Werts auf den wassereludierbaren Gehalt an organischem Kohlenstoff	41
5.3 Einfluß von Extraktionsdauer und vom Verhältnis Boden zu Extraktions- mittel auf den wassereludierbaren organischen Kohlenstoffgehalt	43
5.4 Resümee	44
<b>6 Untersuchung der Veränderung der Bodensubstanz und des wäßrigen Eluats durch die Ozonbehandlung anhand von Summenparametern</b>	45
6.1 Veränderung des Kohlenstoffgehalts des Bodens	45
6.2 Chemische Veränderung des wassereludierbaren Kohlenstoffanteils	47
6.2.1 Veränderung des Oxidationszustandes	48
6.2.2 Veränderung der spektralen Absorption im <i>UV-VIS</i> -Bereich	49
6.2.3 Veränderung des pH-Werts und der neutralisierbaren Säureäquivalente	51
6.2.4 Zusammenfassung der allgemeinen Charakteristika der chemischen Veränderung der organischen Bodensubstanz	53
6.3 Veränderung des Stickstoffgehalts des Bodens und des wäßrigen Eluats	54
6.4 Veränderung der anorganischen Hauptbestandteile des wäßrigen Eluats	58
6.4.1 Veränderung der Anionen des wäßrigen Eluats	58
6.4.2 Veränderung der Kationen des wäßrigen Eluats	60
6.5 Resümee	63
<b>7 Biologische Aspekte der Ozonbehandlung</b>	66
7.1 Keimzahl	66
7.2 Biochemischer Sauerstoffbedarf	67
7.2.1 <i>BSB</i> des Bodens	68
7.2.2 <i>BSB</i> der wäßrigen Bodeneluats	70
7.2.3 Zeitlicher Verlauf des <i>BSB</i> <sub>10</sub>	71
7.3 Biologischer Toxizitätstest	72
7.4 Resümee	74
<b>8 Screeningversuche zur Identifizierung der Methanol- und Ether-extrahier- baren Verbindungen</b>	75
8.1 Identifizierung von Verbindungen anhand der Spektrenbibliothek <i>NIST</i>	75
8.2 Etherextrakt	76
8.3 Methanolextrakt	84
8.4 Resümee	86
<b>9 Versuche zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Ozonungs- produkte im wäßrigen Bodeneluat und im Abgaskondensat - Einzelstoffanalytik</b>	87
9.1 Bestimmung von kurzkettigen aliphatischen Säuren mittels <i>HPLC</i> und <i>IC</i>	87
9.1.1 Experimentelles	88
9.1.2 Ergebnisse der Untersuchungen der wäßrigen Bodeneluats	88

9.1.3 Ergebnisse der Untersuchungen der Abgaskondensate	90
9.2 Qualitativer Nachweis von Carbonylverbindungen als 2,4-Dinitrophenylhydrazone	91
9.2.1 Experimentelles und Ergebnisse	92
9.3 Gaschromatographische Bestimmung der Carbonyle als <i>PFBHA</i> -Derivate	92
9.3.1 Prinzip der Methode	92
9.3.2 Derivatisierung von Modellsubstanzen	93
9.3.3 Ergebnisse der Untersuchungen der wäßrigen Bodeneluat	94
9.3.4 Ergebnisse der Untersuchungen der Abgaskondensate	97
9.4 Gaschromatographische Bestimmung der in den wäßrigen Bodeneluaten identifizierbaren Produkte nach Alkylierung	98
9.4.1 Anreicherung und Derivatisierung	99
9.4.2 Qualitativ identifizierte wassereludierbare Bodeneinhaltsstoffe nach Methylierung	101
9.4.3 Ergebnisse der Untersuchungen der wäßrigen Bodeneluat nach Derivatisierung mit Dimethylsulfat/ <i>TBAH</i>	102
9.5 Zusammenfassung der in den wäßrigen Bodeneluaten und in den Abgaskondensaten identifizierten Produkte und Bilanzierung des <i>DOC</i>	105
9.5.1 Diskussion des Produktspektrums des wäßrigen Eluats in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch und der Ozonungsdauer	105
9.5.1.1 Bewertung der identifizierten Verbindungen	111
9.5.1.2 Veränderung des Oxidationsgrades der identifizierten Verbindungen im Verlauf der Ozonung	113
9.5.2 Bilanzierung und Diskussion der quantitativ bestimmten Verbindungen im wäßrigen Bodeneluat	115
9.5.3 Bilanzierung und Diskussion der quantitativ bestimmten Verbindungen im Abgaskondensat	117
<b>10. Abschlußdiskussion und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>11. Zusammenfassung</b>	<b>122</b>
<b>12. Literatur</b>	<b>126</b>
<b>13. Anhang</b>	<b>136</b>

## Abkürzungsverzeichnis

<b>BSB<sub>5</sub></b>	Biochemischer Sauerstoffbedarf in einem Zeitraum von 5 Tagen
<b>BSB<sub>10</sub></b>	Biochemischer Sauerstoffbedarf in einem Zeitraum von 10 Tagen
<b>CSB</b>	Chemischer Sauerstoffbedarf
<b>DAD</b>	Diodenarraydetektor
<b>DAM</b>	Diazomethan
<b>DEV</b>	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
<b>DMS</b>	Dimethylsulfat
<b>DOC</b>	Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt
<b>DON</b>	Gelöster organischer Stickstoff
<b>3:1 Elution</b>	Elution im Verhältnis 3 Gewichtsteile Wasser zu 1 Gewichtsteil Boden
<b>GC</b>	Gaschromatographie
<b>HPLC</b>	Hochleistungsflüssigchromatographie
<b>IC</b>	Ionenchromatographie
<b>IMP</b>	Ion Moderated Partitioning, Trennprinzip in der <i>HPLC</i>
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>MTBE</b>	Methyl- <i>t</i> -butylether
<b>MTBSTFA</b>	<i>N</i> -( <i>t</i> -butyldimethylsilyl)- <i>N</i> -methyltrifluoracetamid
<b>PBM</b>	Probability Based Matching of Mass Spectra, Algorithmus
<b>PFBHA</b>	<i>O</i> -(2,3,4,5,6,-pentafluorbenzyl)hydroxylaminhydrochlorid
<b>RP</b>	Reversed Phase, Umkehrphasenmaterial für die <i>HPLC</i>
<b>SAK<sub>254</sub></b>	Spektrale Absorption bei 254 nm
<b>SAK<sub>465</sub></b>	Spektrale Absorption bei 465 nm
<b>SIM</b>	Selected Ion Monitoring
<b>TBAH</b>	Tetrabutylammoniumhydroxid
<b>TC</b>	Gesamtkohlenstoff
<b>TIC</b>	Gesamtionenchromatogramm
<b>TM</b>	Trockenmasse
<b>TN</b>	Gesamtstickstoff
<b>TOC</b>	Gesamter organischer Kohlenstoff
<b>TON</b>	Gesamter organischer Stickstoff
<b>UV</b>	Ultravioletter Spektralbereich
<b>VIS</b>	Spektralbereich des sichtbaren Lichts

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die bereits seit langem in der Trinkwasseraufbereitung ausgenutzte oxidierende Wirkung von Ozon ist prinzipiell auch zur Reinigung kontaminierter Feststoffe denkbar. Bei der Trinkwasseraufbereitung steht neben Effekten wie der Verbesserung der Mikroflockung und der biologischen Abbaubarkeit, der Geruchsverbesserung, der Entmanganung und Enteisenung vor allem die abtötende Wirkung auf Bakterien und Viren im Vordergrund. Bei der Anwendung auf kontaminierte Feststoffe wird in der Hauptsache die oxidative Zersetzung der organischen Schadstoffe angestrebt. Die keimtötende Wirkung auf die Bodenbiozönose muß dabei in Kauf genommen werden. Hierbei muß nicht unbedingt eine vollständige Mineralisierung der Schadstoffe erreicht werden, vielmehr könnte ein erster oxidativer Angriff nachfolgend die biologische Abbaubarkeit erhöhen und so eine weitergehende Mineralisierung durch biologische Nachbehandlung ermöglichen.

Ozon wurde in diesem Zusammenhang erstmals im sogenannten „Karlsruher Verfahren“ 1986 von *Sontheimer* angewandt, indem kontaminiertes Grundwasser gefördert, mit Ozon behandelt und anschließend infiltriert wurde. Durch die bei der Ozonung gebildeten, leicht biologisch abbaubaren Substanzen stieg die biologische Aktivität im Untergrund an, und somit konnte das kontaminierte Grundwasser erfolgreich saniert werden [1], [2].

Im Rahmen der Altlastensanierung wurden auch erste technische Anwendungen zur *in situ* Sanierung erforscht [3], [4]. Ziel dieser Arbeiten war vor allem ein effektiver Abbau von Schadstoffen, die gut von Ozon angegriffen werden, wie beispielsweise die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Neben der Wirkung auf die Schadstoffe ist jedoch auch von Interesse, welche Auswirkungen der Einsatz von Ozon auf die natürlichen Bodeneigenschaften, insbesondere auf die organische Substanz, hat. Dabei ist neben den Auswirkungen auf die Bodeneigenschaften auch eine mögliche Bildung toxikologisch relevanter Produkte von Interesse.

Der Abbau von organischen Verbindungen mit Ozon verläuft größtenteils über Carbonyl- und Carboxylverbindungen bis hin zu Kohlendioxid, das schließlich über die Gasphase entweicht [6]. Durch die Ozonbehandlung können weiterhin wichtige bodenmechanische Eigenschaften wie Gefüge, pH-Wert, Wasserkapazität, Komplexbildungs- und Sorptionsverhalten beeinflusst werden.

Erste Hinweise auf diverse Änderungen der Bodeneigenschaften ergab eine an diesem Institut durchgeführte Doktorarbeit, in der durch Ozonbehandlung unter anderem eine Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs, die Zunahme der *BET*-Oberfläche bei gleichzeitiger Abnahme der Wasserkapazität sowie eine Abnahme des Boden-pH-Werts beobachtet wurde [5].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Auswirkung von Ozon auf die natürliche organische Bodensubstanz zu untersuchen. Dazu wurde ein unbelasteter Boden eingesetzt.

Die bisher veröffentlichten Untersuchungen zur Anwendung von Ozon bei der Bodensanierung beschränken sich vornehmlich auf die Identifizierung von Abbauprodukten der Schadstoffe. In dieser Arbeit sollte neben der Untersuchung einer Änderung von durch Summenparameter charakterisierbaren Bodeneigenschaften auch versucht werden, die Identität und chemische Zusammensetzung der bei der Oxidation der natürlichen organischen Bodensubstanz entstehenden wasserlöslichen Verbindungen zu klären. Darüber hinaus interessierte die Frage, ob verschiedene Ozonungsprodukte über die Gasphase mit dem Abgasstrom entweichen. Unter natürlichen Bedingungen sind dabei in erster Näherung die wasserextrahierbaren Einzelstoffe relevant, welche durch Auswaschung ins Grundwasser gelangen können.

Zur Einschätzung der Veränderung der Bodensubstanz selbst und des wäßrigen Bodeneluats sollte eine Kohlenstoff- und Stickstoffbilanz erstellt werden, die neutralisierbaren sauren funktionellen Gruppen und der Oxidationsgrad sowie Veränderungen einiger biologischer Eigenschaften untersucht werden.

Hierzu sollten verschiedene Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung erprobt werden. Ein Ziel war es, anhand der quantifizierten Produkte den prozentualen Anteil der einzelnen Verbindungsklassen am gesamten wasserlöslichen organischen Kohlenstoff abzuschätzen.

Die Schwerpunkte der Analytik wurden auf die Identifizierung sauerstoffenthaltender Kohlenstoffverbindungen gelegt, die als Hauptprodukte der Ozonisierung zu erwarten sind.

Daneben sollte die Frage geklärt werden, ob auch anorganische Bestandteile der Bodenmatrix durch die Ozonbehandlung mobilisiert werden.

Ein Grundgedanke war, alle zu diesem Zweck durchgeführten Untersuchungen am selben Boden vorzunehmen, um Abhängigkeiten des Produktspektrums oder Änderungen der Summenparameter von unterschiedlichen Reaktionsparametern ermitteln zu können.

Bei der experimentellen Durchführung sollte neben einer bereits am Institut für andere Problemstellungen konzipierten Versuchsanlage auch eine kontinuierliche Meßdatenerfassung aufgebaut werden, die es ermöglicht, sowohl die  $CO_2$ -Produktion als auch den Ozonverbrauch *on line* zu verfolgen.



## 2 Grundlagen der Reaktion von Ozon mit Wasser- und Bodeninhaltsstoffen

### 2.1 Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz

Boden ist definitionsgemäß eine durch Verwitterung an der Erdoberfläche entstandene lockere Schicht, deren oberste Lage mehr oder weniger mit organischer Substanz durchsetzt ist. Die Oberböden enthalten je nach geographischer Lage bis zu 30 % organische Substanz, die eine Mischung abgebauter pflanzlicher und tierischer Rückstände sowie der von Mikroorganismen und Kleinstlebewesen gebildeten Abbauprodukte darstellt.

Nach dem Grad ihrer Umwandlung im Boden unterteilt man die organische Substanz des Bodens in Streustoffe und Huminstoffe. Streustoffe sind nicht oder nur schwach umgewandelt, wie z. B. abgestorbene Pflanzenreste oder tote Bodenorganismen. Sie werden auch als Nichthuminstoffe bezeichnet und bestehen hauptsächlich aus Lipiden, Lignin- und Polysaccharid-Bruchstücken.

Huminstoffe hingegen sind mehr oder weniger stark umgewandelte, dunkel gefärbte, amorphe, hydrophile, saure, zum Teil aromatische organische Substanzen ohne erkennbare Gewebestrukturen, deren molare Masse von Hundert bis zu mehreren Millionen reicht. Schätzungen des Huminstoffgehalts von mineralischen Böden reichen von 65 bis 80 % des organischen Materials [7]...[9].

Die Umwandlung der organischen Substanz in Huminstoffe nennt man Humifizierung. Ausgangssubstanzen für die Humifizierung sind vor allem Pektine, Cellulosen, Hemicellulosen, Lignine, Proteine und verwandte stickstoffhaltige Verbindungen, Zucker und Polysaccharide, Mineralstoffe sowie kleinere Mengen Fette, Wachse, Harze, Gerb- und Farbstoffe.

Die Zusammensetzung der Huminstoffe variiert je nach Bildungsbedingungen sehr stark. Als Hauptbestandteile können sie zwischen 40 und 60 % Kohlenstoff, 30 bis 50 % Sauerstoff, 4 bis 5 % Wasserstoff, 1 bis 5 % Stickstoff sowie Schwefel und Phosphor enthalten [10].

Huminstoffe werden üblicherweise in drei Hauptfraktionen eingeteilt: *Huminsäuren*, die löslich in verdünnten Laugen, aber unlöslich in verdünnten Säuren sind; *Fulvinsäuren*, die sowohl in verdünnten Säuren als auch in verdünnten Laugen löslich sind und das unlösliche *Humin*, das nicht durch verdünnte Säuren oder Laugen aus dem Boden extrahiert werden kann [11].

Chemisch sind sich die drei Fraktionen sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer molaren Masse und in ihrem Gehalt an funktionellen Gruppen. Fulvinsäuren haben entsprechend der Löslichkeit den höchsten Gehalt an sauerstoffenthaltenden funktionellen Gruppen, danach folgen die Huminsäuren und schließlich das Humin. Allen drei gemeinsam ist ihre relativ hohe Resistenz gegenüber mikrobiellem Abbau, ihre Eigenschaft, mit Tonmineralien vergesellschaftet zu sein sowie

organische Verbindungen wie Phthalate, PAK, Pestizide usw. adsorptiv zu binden<sup>1</sup>. Lösliche Fulvin- und Huminsäuren haben darüber hinaus die Fähigkeit, stabile, wasserlösliche Komplexe mit Metallionen zu bilden [8], [9], [14].

## 2.2 Die Reaktion von Ozon mit organischen und anorganischen Wasser- und Bodeninhaltsstoffen

Ozon ist aufgrund seines Redoxpotentials (+2,08 V und +1,24 V in saurer bzw. alkalischer Lösung) theoretisch in der Lage, fast sämtliche organische und anorganische Verbindungen zu oxidieren. Jedoch verlaufen viele Reaktionen so langsam, daß die Kinetik und nicht die thermodynamischen Einflußgrößen das Reaktionsgeschehen bestimmen.

Die Reaktion von Ozon mit Bodeninhaltsstoffen kann grundsätzlich in allen drei Kompartimenten Bodengas, Bodenlösung und Bodenfeststoff stattfinden. Die möglichen Reaktionen eines solchen Systems sind in Abbildung 1 am Beispiel der Reaktion von Ozon mit organischen Verbindungen im Dreiphasensystem Boden dargestellt.

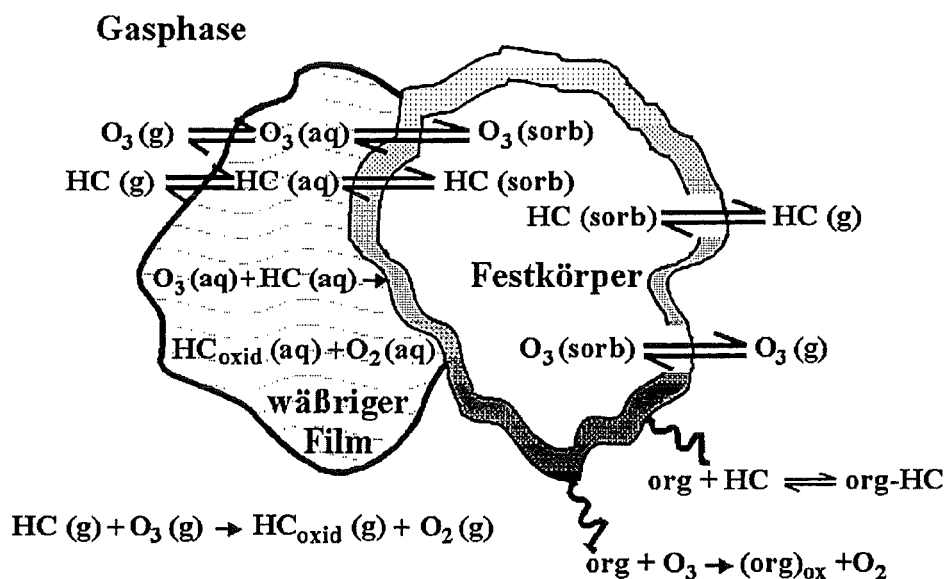


Abbildung 1: Mögliche Reaktionen von Ozon mit Bodenorganika ( $HC$  = Kohlenwasserstoffe), verändert nach [16]

Abbildung 1 verdeutlicht, daß Ozon sowohl mit Inhaltsstoffen des Bodengases oder mit flüchtigen primären Oxidationsprodukten der Ozonisierung in der Gasphase reagieren kann als auch mit den im Flüssigkeitsfilm gelösten Teilchen, und schließlich kann auch die Reaktion mit dem Bodenfeststoff oder daran sorbierten Molekülen direkt aus der Gasphase oder durch gelöstes Ozon aus der wäßrigen Phase erfolgen. Zusätzlich kann Ozon auch durch katalytischen Zerfall, insbesondere an der Feststoffmatrix, unter Bildung von Sauerstoff abreakieren.

<sup>1</sup> Man kann zum Beispiel Alkalihumate zum Detoxifizieren von Wasser einsetzen [15].

### 2.2.1 Reaktionsmechanismen der Ozonisierung

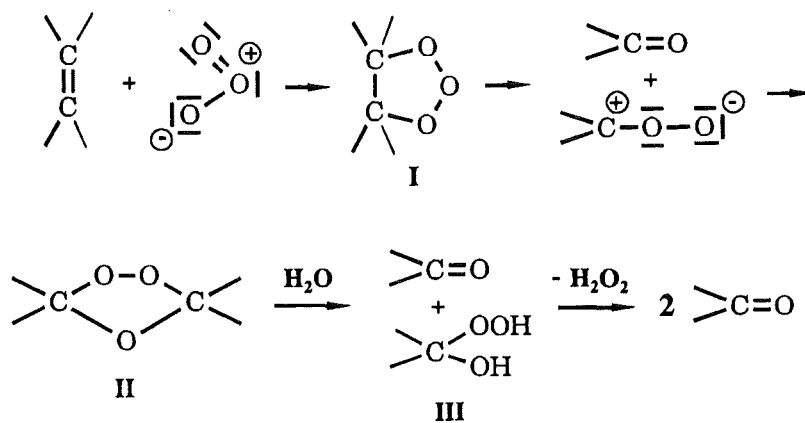
Wenn man davon ausgeht, daß die bereits in der Literatur [17]...[23] ausführlich beschriebenen Mechanismen der Ozonisierung in der Gasphase und in wäßrigen Lösungen übertragbar sind auf die Reaktionen in den drei Bodenphasen, so sollte Ozon prinzipiell auf zwei verschiedenen Reaktionswegen mit Bodeneinhaltsstoffen reagieren können: zum einen durch direkte Reaktion des molekularen Ozons und zum anderen indirekt durch Bildung von reaktiven Radikalen beim katalytischen Ozonzerfall.

Bei der direkten Oxidation wirkt Ozon sehr selektiv, da es zunächst nur mit Verbindungen reagiert, deren reaktive Zentren sich schnell mit Ozon umsetzen. Werden jedoch durch katalytischen Ozonzerfall die sehr reaktiven, aber wenig selektiven *OH*-Radikale gebildet, so kann ein völlig anderes Produktspektrum resultieren. Im folgenden werden die verschiedenen Mechanismen und Reaktionsmöglichkeiten des Ozons mit organischen Stoffen diskutiert.

Der **direkte Ozonangriff** kann nach drei verschiedenen Mechanismen erfolgen:

#### a) 1,3-dipolare Addition (Ozonolyse)

Die bereits von *Schönbein* Ende des 19. Jahrhunderts beschriebene Addition von Ozon an Doppelbindungen wurde von *Harries* und *Staudinger* eingehend untersucht, bis schließlich *Criegee* 1953 den heute gültigen Dreistufenmechanismus der Ozonolyse formulierte (Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Ozon an eine Doppelbindung nach *Criegee*

Durch 1,3-dipolare Cycloaddition wird zunächst ein instabiles Primärozonid (I) gebildet, das sich in ein Ozonid (II) umlagert. Dieses zerfällt dann in die entsprechenden Carbonylverbindungen. In protischen Lösungsmitteln wie Wasser erhält man durch Addition des Lösungsmittels eine Carbonylverbindung und ein Carbonylperoxid; in Wasser selbst entsprechend ein Hydroxyhydroperoxid (III). Dieses Hydroxyhydro-

peroxid reagiert dann entweder durch Abspaltung von Wasserstoffperoxid zum Aldehyd oder durch innere Disproportionierung unter Wasserabspaltung zur Säure.

### b) Nucleophiler Angriff

Ein nucleophiler Angriff erfolgt an Gruppen des Moleküls, die einen Elektronenmangel aufweisen, wie z.B. Kohlenstoffatome mit elektronenziehenden Gruppen. Diese Reaktionen sind im allgemeinen sehr selektiv und treten nur bei bestimmten ungesättigten aromatischen und aliphatischen Verbindungen auf [17].

### c) Elektrophiler Angriff

Ein elektrophiler Angriff erfolgt bevorzugt an Molekülen mit einer hohen Elektrodichte, d.h. vor allem mit aromatischen Verbindungen. Elektronenschiebende Gruppen wie  $-OH$  und  $-NH_2$  begünstigen einen elektrophilen Angriff in *ortho*- oder *para*-Position, elektronenziehende Gruppen wie  $-COOH$  und  $-NO_2$  führen zu einer geringen Reaktivität, so daß ein Angriff bevorzugt in *meta*-Position erfolgt.

Als primäre Oxidationsprodukte entstehen hydroxylierte Aromaten, die leicht einer weiteren Oxidation mit Ozon zugänglich sind. Über die Bildung chinoider Gruppen erfolgt die Öffnung des aromatischen Rings und schließlich die Bildung aliphatischer Produkte mit Carbonyl- und Carboxylgruppen.

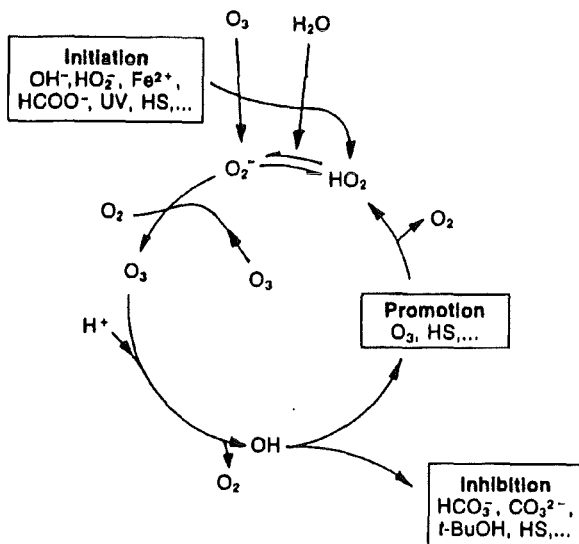
Betrachtet man nun die **indirekte Reaktion** der durch Ozonzerfall gebildeten Hydroxylradikale, so ist zunächst deren Entstehung von Interesse. Der katalytische Ozonzerfall kann einerseits heterogen an der anorganischen Bodenmatrix erfolgen, andererseits kann eine durch Hydroxydionen katalysierte Ozonzersetzung in der Wasserphase stattfinden.

Untersuchungen von *Etrich* [24], [25] zum katalytischen Ozonzerfall an bodentypischen Mineralien haben ergeben, daß bereits geringe Mengen von Wasser durch die Bedeckung der katalytisch aktiven Oberfläche eine starke Abnahme der Ozonzerfallsgeschwindigkeit bewirken, so daß diese Vorgänge bei der Ozonung von feuchtem Boden eine untergeordnete Rolle spielen dürften.

Die Reaktionsschritte bei der katalytischen Zersetzung von Ozon in der Wasserphase unter Bildung der sehr reaktiven  $OH$ -Radikale sind in Abbildung 3 dargestellt.

In der Wasserphase reagiert Ozon mit  $OH^-$  mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $2 \cdot 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  unter Bildung eines Superoxidradikalanions ( $\cdot O_2^-$ ) oder dessen protonierter Form, des Hydroperoxyradikals ( $HO_2\cdot$ ) [77]. Diese reagieren dann sehr schnell und selektiv mit einem weiteren Ozonmolekül unter Abspaltung von Sauerstoff zu  $OH$ -Radikalen, die dann mit den organischen Bodeneinhaltsstoffen weiterreagieren können [22], [26].

Initiatoren dieser Radikalbildung sind Verbindungen, die in der Lage sind, ein Superoxidion ( $O_2^-$ ) aus einem Ozonmolekül zu bilden, wie zum Beispiel Hydroxidionen, Hydroperoxidionen,  $Fe^{2+}$ -Ionen und organische Verbindungen wie Ameisen-, Glyoxyl- und Huminsäure. Ferner kann Ozon auch unter Einwirkung von ultravioletter Strahlung Radikale erzeugen, wobei das Absorptionsmaximum des Ozonmoleküls bei 253,7 nm liegt.



**Abbildung 3:** Teilreaktionen bei der katalytischen Zersetzung von Ozon in der Wasserphase – Initiatoren, Promotoren und Inhibitoren der Radikalkettenreaktion nach [19]

Radikalfänger wie Hydrogencarbonat und Carbonat, teilweise auch Huminsäuren, reagieren mit den OH-Radikalen und führen zum Kettenabbruch; Promotoren der Kettenreaktion sind alle organischen und anorganischen Moleküle, die dazu fähig sind, das Superoxidation aus dem Hydroxylradikal zu bilden, wie Ameisensäure, Glyoxylsäure, primäre Alkohole, Huminsäuren und Phosphat [19], [27].

Bei steigendem pH-Wert gewinnt die durch Hydroxydionen katalysierte Ozonzerersetzung zunehmend an Bedeutung. Die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Ozon mit Hydroxydionen in reiner wässriger Lösung kann nach *Munter et al.* [28] abgeschätzt werden:

$$\ln k_1 = -13,34 + 0,974 \cdot pH \quad \text{bei } pH \leq 10,5 \quad (1)$$

$$\ln k_1 = -28,71 + 2,43 \cdot pH \quad \text{bei } pH \geq 10,5 \quad (2)$$

Die so gebildeten OH-Radikale können mit den im Boden enthaltenen Stoffen unselektiv reagieren.

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele der Abbaugeschwindigkeiten verschiedener organischer und anorganischer Verbindungen bei Ozonung in wässriger Lösung aufgeführt. Sie hängen oft sehr stark vom pH-Wert und weiteren Inhaltsstoffen der Lösung ab [18]...[23]. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten der direkten und der indirekten Reaktion von Ozon mit verschiedenen organischen Stoffgruppen in wässriger Lösung.

Bei der Trinkwasseraufbereitung werden im allgemeinen nur solche Verbindungen von Ozon ausreichend abgebaut, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten größer als  $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sind. Eine Übertragung der Verhältnisse der Trinkwasseraufbereitung auf den Boden ist schwierig, da hier zum einen die angewendeten Ozondosen höher sein können und zum anderen durch katalytische Effekte der anorganischen Bodenmatrix andere Abbaugeschwindigkeiten vorliegen können. Es sollten jedoch ähnliche Produkte entstehen.

**Tabelle 1:** Übersicht über Geschwindigkeitskonstanten einiger organischer Stoffgruppen bei direkter Reaktion mit Ozon und bei indirekter Reaktion mit *OH*-Radikalen in wäßriger Lösung (nach [23])

Substanzgruppe	$k_{O_3}$ in $M^{-1}s^{-1}$ dissoziierte oder protonierte Form ( $B^-$ oder $BH^+$ )	$k_{O_3}$ in $M^{-1}s^{-1}$ undissoziierte Form ( $HB$ )	$k_{OH}$ in $M^{-1}s^{-1}$
<i>Alkane</i>		$10^{-3}-1$	$10^6-10^9$
<i>Olefine</i>		$1-10^5$	$10^8-10^{11}$
<i>Aromaten</i>		$1-10^3$	$10^8-10^{10}$
<i>Phenole</i>	$10^5-10^9$	$10^3-10^6$	$10^9-10^{10}$
<i>Alkohole</i>		$10^{-2}-1$	$10^8-10^9$
<i>Carbonsäuren</i>		$10^{-5}-10$	$10^7-10^9$
<i>Aldehyde</i>		$1-10$	$10^9$
<i>Ketone</i>		$10^{-2}-1$	$10^9-10^{10}$
<i>N-haltige Organika</i>	$0-1$	$10^2-10^7$	$10^9-10^{10}$

### 2.2.2 Produkte der Ozonisierung verschiedener Stoffgruppen

Im folgenden soll anhand einer Übersicht nach *Bailey* [29], *Hoigné* [22] und *Langlais et al.* [17] über bekannte Reaktionen in reiner wäßriger Lösung von Ozon mit Substanzgruppen, die auch im Boden vorliegen, eine Abschätzung zu erwartender Produkte vorgenommen werden. Auf die möglichen Reaktionen von Ozon mit Huminstoffen, den Hauptbestandteilen der organischen Bodensubstanz, wird nachfolgend in Kapitel 2.3 ausführlicher eingegangen.

#### a) Aliphatische Verbindungen

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe sind relativ inert gegenüber einem direkten Ozonangriff und werden nur von den radikalischen Folgeprodukten der Ozonzersetzung angegriffen. Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe reagieren hingegen sehr schnell durch dipolare Cycloaddition zu Aldehyden und Säuren.

Alkohole sind in undissoziierter Form, wie sie üblicherweise in neutraler wäßriger Lösung vorliegen ( $pK_s \approx 20$ ), wenig zugänglich gegenüber einem elektrophilen Angriff. Ebenso wenig reaktiv sind Ether. Carboxylgruppen desaktivieren ein Molekül, so daß Carbonsäuren in undissoziierter Form ebenfalls langsam reagieren. Liegen diese jedoch als Anion in Lösung vor, ist die Reaktivität um ein Vielfaches erhöht. Aldehyde werden langsam zur entsprechenden Carbonsäure weiteroxidiert.

## b) Aromatische Verbindungen

Einfache und substituierte Aromaten können entweder an der Seitenkette oder direkt am aromatischen Kern angegriffen werden. Wie bereits erwähnt, reagieren Aromaten mit elektronenliefernden Gruppen ( $-OH$ ,  $-NH_2$ ) im allgemeinen schnell mit Ozon, elektronenziehende Gruppen ( $-NO_2$ ,  $Cl$ ) verringern die Reaktivität. Bei den aromatischen Verbindungen mit sauren oder basischen funktionellen Gruppen ist ein deutlich beschleunigter Abbau in der deprotonierten Form zu beobachten. So steigt beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit von phenolischen Verbindungen um das Zehnfache bei jeder Erhöhung der pH-Werte um eine Einheit.

Abbildung 4 zeigt schematisch das Abbauverhalten einfacher aromatischer Verbindungen:

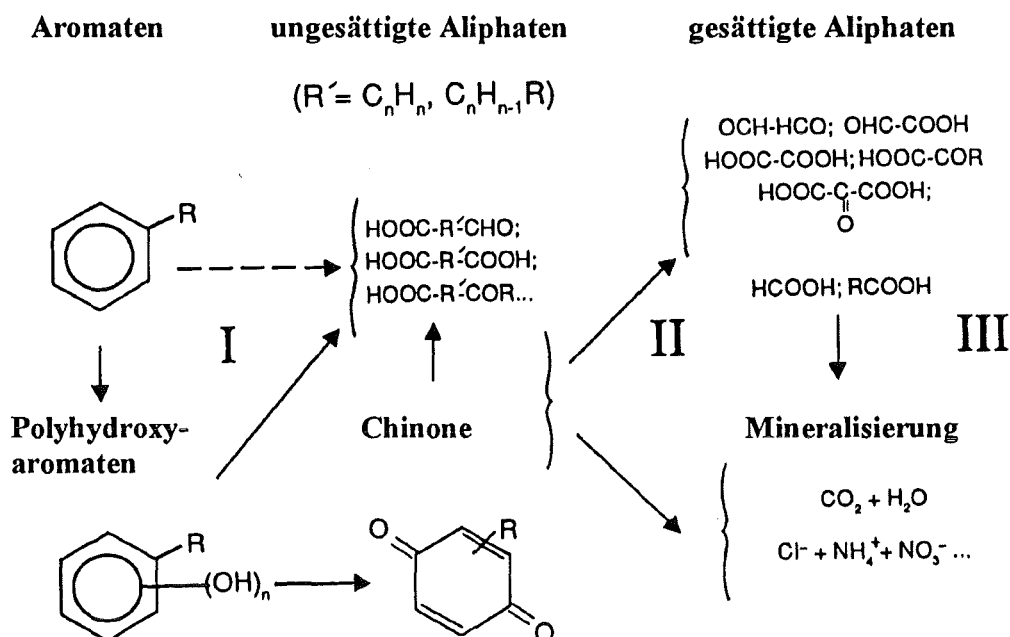


Abbildung 4: Schema der Ozonisierung einfacher Aromaten nach [26]

Bei elektrophiler aromatischer Substitution am Kern entstehen zunächst hydroxylierte Verbindungen wie Polyphenole und Polyhydroxycarbonsäuren, die dann über Chinone zur Öffnung des aromatischen Kerns unter Bildung von ungesättigten aliphatischen Verbindungen mit difunktionellen Aldehyd- oder Säuregruppen führen. Aufspaltung der aliphatischen Doppelbindungen führt dann zur Einführung weiterer Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen, so daß am Ende Oxidationsprodukte wie Glyoxal, Ameisen-, Glyoxyl- oder Oxalsäure entstehen. Diese werden schließlich langsam zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mineralisiert.

## c) Amine und Derivate

Amine sind sehr reaktiv gegenüber Ozon, da das negativ polarisierte N-Atom einen elektrophilen Angriff unterstützt. Direkte Oxidation des Stickstoffatoms führt zu Bil-

ung von Hydroxylamin, Oximen oder Aminoxiden; Oxidation des in  $\alpha$ -Position zum Stickstoff stehenden C-Atoms führt zur Bildung von Amidin. Die Spaltung der C-N-Bindung setzt den Stickstoff als anorganisches Ammonium oder Nitrat frei und oxidiert den Kohlenstoff zum Aldehyd oder zur Säure. Teilweise treten auch sekundäre Kondensationsreaktionen zwischen den Ausgangsverbindungen bzw. den bereits oxidierten Produkten auf. Harnstoff wird jedoch nur sehr langsam oxidiert. Bei Aminen tritt eine deutliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei sinkendem pH-Wert infolge der Protonierung der Aminogruppe ein.

#### d) Zellbestandteile

Kohlenhydrate reagieren wie aliphatische Alkohole nur sehr langsam mit Ozon. Als Produkte der Ozonisierung der primären und sekundären Alkoholgruppen entstehen aliphatische Aldehyde, Säuren oder Ketone, aber auch Wasserstoffperoxid, so daß die Reaktion mit Kohlenhydraten auch im sauren pH-Bereich die Bildung von reaktiven Hydroxylradikalen zur Folge haben kann. Die Ozonisierung von Glucose führt beispielsweise zur Bildung von Brenztraubensäure, Formaldehyd und Essigsäure. Polysaccharide werden zunächst an der glycosidischen Bindung angegriffen und in die Monomeren gespalten; danach erfolgt die Oxidation der Alkoholgruppe.

Aminosäuren können entweder an der Aminogruppe reagieren, die, wie zuvor erwähnt, abhängig vom pH-Wert sehr reaktiv sein kann, oder am entsprechenden Aminosäurerest. Alkylreste führen zu Aldehyden, Ketonen und Säuren. Schwefelhaltige Gruppen sind auch im Sauren sehr reaktiv und werden leicht zum Sulfoxid oder zur Sulfonsäuregruppe oxidiert. Aromatische und ungesättigte heterocyclische Reste zeigen eine hohe Reaktivität zur elektrophilen aromatischen Substitution.

Gesättigte Fettsäuren, die Hauptbestandteile der Lipide, reagieren nur sehr langsam mit Ozon. Mit ungesättigten Fettsäuren reagiert Ozon an der Doppelbindung unter 1,3-dipolarer Cycloaddition.

Kernbasen, die Grundbausteine der Nucleoside, Nucleotide und Nucleinsäuren, reagieren schnell mit Ozon unter Abspaltung des Kohlenhydratanteils und des Phosphations.

Die Reaktivität der einzelnen Zellbestandteile bedingt die Auswirkungen der Ozonung auf die Mikroorganismen. Ein Bakterium besteht von außen nach innen aus einer Wand aus Polysacchariden, danach schließt sich die cytoplasmatische Wand aus Kohlenhydraten (Pektine, Cellulose, Cellulose) und etwa 10 % Proteinen an, und im Zellinneren befindet sich das Cytoplasma mit den einzelnen Bestandteilen wie *DNA* und *RNA* [30], [31]. Die Reaktion von Ozon mit den Zellwandbestandteilen ist dementsprechend langsam, wohingegen die cytoplasmatische Membran viele Proteine enthält, die schnell oxidiert werden. Gelangt Ozon ins Zellinnere, dann werden die Nucleinbasen schnell zerstört, und das Bakterium ist nicht mehr lebensfähig.



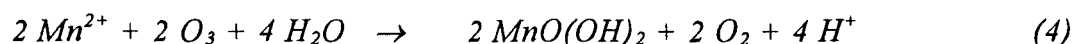
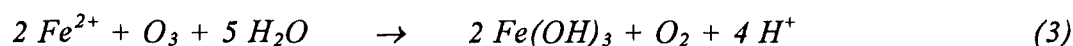
### e) Anorganische Bestandteile

Die Geschwindigkeit der Reaktion der meisten anorganischen Stoffe hängt stark vom pH-Wert ab, da die Reaktivität der molekularen und anionischen Species größer ist als die der protonierten Form. So ist beispielsweise die Reaktion von Ammoniak zu Nitrat aufgrund der extrem langsamen Reaktionsgeschwindigkeit bei einem pH-Wert unter dem  $pK_s$  von Ammoniak (9,3) fast auszuschließen, es sei denn, es findet eine indirekte Oxidation über Hydroxylradikale statt. Nitrit wird leicht zu Nitrat oxidiert.

Schwefelwasserstoff kann je nach Ozondosis über Sulfit bis zum Sulfat oxidiert werden.

Die Reaktion von Ozon mit Halogeniden, vor allem Iodid und Bromid, ist eine unerwünschte Nebenreaktion bei der Wasseraufbereitung, da es zur Bildung der freien Halogene bzw. deren höheren Oxidationsstufen kommt, die wiederum mit organischen Stoffen zu unerwünschten Haloformen weiterreagieren können. Der Grad der Umsetzung sinkt dabei vom Iodid zum Chlorid [32].

Bei der Trinkwasseraufbereitung setzt man Ozon zur Enteisung und Entmanganung ein, die nach folgendem Reaktionsschema verlaufen:



Mangan kann bis zum Permanganat oxidiert werden, welches jedoch durch organische Wasser- und Bodeneinhaltsstoffe wieder zu unlöslichen Mangan(IV)-Oxiden reduziert wird [6].

Komplexierte Schwermetalle können durch die Ozonbehandlung freigesetzt werden, nachdem die komplexierenden organischen Verbindungen oxidiert wurden. Es kann aber auch eine Freisetzung aus der festen Matrix erfolgen, wenn beispielsweise schwerlösliche Sulfide zu leichter löslichen Sulfaten oxidiert werden oder sich der pH-Wert und damit die Löslichkeit einiger anorganischer Salze ändert.

## 2.3 Die Reaktion von Ozon mit Huminstoffen

Die strukturelle Identifikation von Huminstoffen aus Wasser und Boden ist Gegenstand langjähriger Forschung der unterschiedlichsten wissenschaftlichen Bereiche. Bis heute kennt man lediglich einzelne Bausteine dieser Makromoleküle, jedoch noch keine vollständige Struktur.

Zur Charakterisierung der Huminstoffe stehen verschiedene „degradative“ und „nicht degradative“ Verfahren zur Verfügung, die zumeist mit isolierten Huminstoffen durchgeführt werden.

Als Beispiele nicht degradativer Methoden seien hier aufgezählt: UV/VIS-Spektrophotometrie, IR-Spektroskopie, Kernresonanz-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR), Elektronen-Spin-Resonanz-Spektrometrie (ESR), Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung, Viskositätsmessung, Messung der Oberflächenspannung, Molekulargewichtsbestimmung, elektrometrische Titration.

Zur degradativen Charakterisierung von Huminstoffen gehören die Oxidation im Sauren und Alkalischen, Reduktion, Hydrolyse, thermische (Pyrolyse-GC-MS), radiochemische sowie biologische Abbauverfahren [8]...[10], [74], [76], [95].

Die mit Hilfe der Charakterisierungsmethoden erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Typische Bausteine von Huminstoffen sind neben größeren Spaltstücken von Lignin, vor allem aromatische 5- und 6-Ringe sowie *O*- und *N*-haltige Heterocyclen, die über verschiedene Brücken (-*O*-, -*NH*-, -*CH*<sub>2</sub>-, -*C=O*-, -*S*-, längere Kohlenwasserstoffketten) miteinander verknüpft sind und an denen Kohlenhydrate, Proteinfragmente, Fettsäuren, Alkane usw. gebunden oder adsorbiert sind [7], [11]. Bis zu 50 % der aliphatischen Strukturen in Humin- und Fulvinsäuren sind Phenolester unverzweigter Fettsäuren. Die Hauptabbauprodukte bei der Oxidation sind Polyphenol- und Benzolcarbonsäuren unabhängig vom Herkunftsort oder vom Alter der Huminstoffe. Die Hydrolyse der Huminstoffe ergab, daß der Stickstoffanteil zu 20-50 % aus Aminosäure-*N*, zu 1-10% aus Aminosäure-*N* und aus geringen Mengen an Purin und Pyrimidin-Basen besteht [7]...[10].

Mit Hilfe der Pyrolyse-GC-MS-Technik konnten von *Schulten* [12], [13] über 170 charakteristische Bausteine von Huminstoffen (ohne Berücksichtigung der Isomeren und Homologen) identifiziert und computerunterstützt dreidimensionale Huminsäuremodelle entwickelt werden.

Im Hinblick auf die Reaktion der Huminstoffe mit Ozon existieren durch die Anwendung bei der Trinkwasseraufbereitung bereits zahlreiche Untersuchungen über die Wirkung auf wäßrige Huminstoffe, wohingegen die Reaktion mit Bodenhuminstoffen fast ausschließlich an isolierten Fraktionen untersucht wurde.

Die Ozonung wäßriger Huminstoffe bei neutralem pH-Wert führt zu einer schnellen Entfärbung und Abnahme der *UV*-Absorption der Lösung, zu einer geringen Abnahme des *DOC*, einer deutlichen Zunahme der Carbonylfunktionen sowie zur Spaltung der hochmolekularen Anteile in niedermolekulare Bruchstücke [17], [6]...[34].

Auch eine Vielzahl der dabei entstehenden Produkte wurde bereits identifiziert.

Tabelle 2 zeigt eine Auswertung ausgewählter Veröffentlichungen, anhand derer ein Überblick über die Abbauprodukte von Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft aus der Reaktion mit Ozon gegeben werden soll. Die angegebenen isolierten Verbindungen vor Ozonbehandlung erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da es alleine zu den identifizierten Bausteinen von Huminstoffen unzählige Veröffentlichungen gibt. Sie sollen lediglich den Unterschied der unter gleichen Aufarbeitungsbedingungen identifizierten Verbindungen vor und nach Ozonung aufzeigen.

**Tabelle 2:** Auswahl identifizierter Produkte vor und nach Ozonbehandlung von Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft.

Ausgangsstoff	Methodik	identifizierte Produkte nach Ozonung	isolierte Verbindungen vor Ozonung <sup>1</sup>	Literatur
Bodenfulvinsäure	sequentielle fl.-fl. Extraktion mit Petrol-ether, Hexan, Ethyl-acetat, Ozondosis: 1 mg O <sub>3</sub> /mg C	aliphatische Mono-(C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> ), Di- (C <sub>3</sub> , C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub> ), Tri-, Oxo- und verzweigte Carbonsäuren, cyclische Ketone, Benzolpolycarbonsäuren Phenole, Phthalate <sup>2</sup>	Phthalate, aliphatische Monocarbonsäuren	[35]
Bodenfulvinsäure	an XAD <sup>3</sup> isolierte Fulvinsäure in H <sub>2</sub> O gelöst, fl.-fl. Extraktion mit Ethyl-acetat, am Rotavapor konzentriert, Ozonung bei pH 4, 6 und 8, Ozon-dosis: 0,1-6 mg O <sub>3</sub> /mg Fulvinsäure.	aliphatische Ketone, Dicarbonsäuren, Hydroxy- und Ketocarbonsäuren, Benzolpolycarbonsäuren, Benzolpolyhydroxypolycarbonsäuren (v.a. bei geringen Ozondosen)	im Ethylacetatextrakt: langkettige n-Alkane und Fettsäuren (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> ), Triazinderivat	[37]
wäßrige Huminsäure	Isolierung an XAD <sup>3</sup> -Harz, Ozondosis: 3 mg O <sub>3</sub> /mg Huminsäure, pH 6	Vanillinderivate, Tetrahydrofuran-derivate, aliphatische Mono- (C <sub>5</sub> -C <sub>16</sub> ) und Dicarbonsäuren (C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> ), n-Alkane, aromatische Polycarbon- und Hydroxysäuren	Benzonitril, Naphthalinderivate, Alkylbenzole, Indenderivate, n-Alkane (C <sub>23</sub> -C <sub>32</sub> ), n-Alkan-monocarbonsäuren (C <sub>5</sub> -C <sub>18</sub> )	[36]
wäßrige Fulvinsäure	Isolierung an XAD <sup>3</sup> -Harz, Ozondosis: 2 mg O <sub>3</sub> /mg Fulvinsäure, pH 6-7	Mono-(C <sub>8</sub> -C <sub>20</sub> ), Di- (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ), Oxo- und Hydroxycarbonsäuren, n-Alkane (C <sub>10</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>17</sub> , C <sub>24</sub> -C <sub>29</sub> ), aromatische Carbonsäuren	verzweigte und unverzweigte aliphatische Alkohole, Dicarbonsäuren (C <sub>4</sub> , C <sub>10</sub> )	[36]
wäßrige Fulvinsäure	Isolierung an XAD <sup>3</sup> -Harz, gefriergetrocknet, gelöst in Phosphatpuffer pH 7-8, Extraktion nach Ozonung mit Diethyl-ether bei pH 2, Ozon-dosis: 4-29 mg O <sub>3</sub> /mg C	aliphatische Mono-, Di- (v.a. C <sub>3</sub> und C <sub>4</sub> ), Tri-, Hydroxy- und Oxocarbonsäuren, verzweigte Dicarbonsäuren, Benzolpolycarbonsäuren, keine flüchtigen Produkte	aliphatische Dicarbonsäuren (C <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> ), verzweigte Dicarbonsäuren (C <sub>5</sub> ), Fettsäuren (C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> )	[38]
huminstoffreiches Wasser eines Moorees	DOC-Gehalt: 12 mg/L, Ozondosis: 8 mg O <sub>3</sub> /mg DOC	aromatischen Benzol- und Alkylbenzolcarbonsäuren, aliphatische Aldehyde und Monocarbonsäuren, n-Alkane	Alkylbenzole, aliphatische Aldehyde und Monocarbonsäuren, Naphthalin	[36]
Oberflächenwasser	DOC: 1mg/L Ozondosis: 1,5 mg O <sub>3</sub> /mg DOC	aliphatische Aldehyde (C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub> ), Dialdehyde (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	nicht aufgeführt	[39]- [44]

<sup>1</sup> Teilweise waren diese Verbindungen auch noch nach der Ozonbehandlung vorhanden.

<sup>2</sup> gebunden an Huminstoffe und durch die Oxidation freigesetzt

<sup>3</sup> XAD ist der Handelsname für ein polymeres Adsorberharz

Die Hauptprodukte, die nach Ozonung wäßriger Huminstoffe identifiziert werden konnten, sind gesättigte aliphatische Mono-, Di-, Hydroxy- und Ketocarbonsäuren, aliphatische Aldehyde, Ketone, Alkane, aromatische Polyphenol- und Polycarbonsäuren sowie einige Furanderivate.

Vor dem Hintergrund einer Verfahrensoptimierung, um den Mehrverbrauch an Ozon durch die parallel zum Schadstoffabbau stattfindende Oxidation der organischen Bodensubstanz zu minimieren, wurden an diesem Institut bereits in einer vorangehenden Dissertation erste Untersuchungen zur Reaktion von Ozon mit Bodenhuminstoffen im Festbettreaktor durchgeführt [5]. Als Hauptprodukte wurden dabei im wäßrigen Eluat Ameisensäure, Oxalsäure, Nitrat und Ammonium identifiziert.

### 3 Entwicklung einer Versuchsanlage mit kontinuierlicher Meßdatenerfassung zur Ozonbehandlung von Boden

Um die bei der Reaktion mit Bodeneinhaltsstoffen verbrauchte Ozonmenge zu jedem Zeitpunkt der Reaktion bestimmen zu können, mußte eine Anlage entwickelt werden, die eine kontinuierliche Messung der Ozonverbrauchsrate ermöglichte. Darüber hinaus war auch der Grad der Mineralisierung des organischen Materials zu Kohlendioxid und Wasser von Interesse, um einerseits den Fortgang der Reaktion verfolgen und andererseits eine Kohlenstoffbilanz erstellen zu können. Deshalb sollte die Kohlendioxidkonzentration nach dem Reaktor im Abgas gemessen werden. Die erhaltenen Meßwerte sollten *on line* über eine Datenerfassung aufgenommen, ausgewertet und als *ASCII-Datenfile* abgespeichert werden können.

Bei der Entwicklung einer geeigneten Versuchsanlage zur Ozonung von Boden stand im Vordergrund, eine ideale Durchmischung des Ozons mit dem Bodenmaterial zu erreichen.

Zur technischen Durchführung wurden zwei Reaktortypen gewählt, die dies gewährleisten sollten: ein Trommelmischer ohne Einbauten für Boden mit geringer Feuchte und ein Rührkessel für eine Ozonung in Suspension. Die von *Rothweiler* [24] im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführten Untersuchungen zur Ozonung von Boden hatten ergeben, daß durch Befeuchten des Bodens die Halbwertszeit des katalytischen Ozonzerfalls an der Feststoffoberfläche vom Minutenbereich auf einen Bereich von Stunden verschoben werden konnte. Mit den beiden Reaktortypen sollten damit die beiden Extrema eines sehr dünnen Wasserfilms und eines quasi unendlich dicken Wasserfilms umgesetzt werden können.

Als limitierende Faktoren des Ozonumsatzes wirken dabei jedoch neben der chemischen Beschaffenheit vor allem die bodenmechanischen Eigenschaften, die den Gastransport beeinflussen, wie Feuchtigkeitsgehalt, Porosität und Korngrößenverteilung. Besonders in feuchten tonigen und lehmigen Böden ist die Gaswegigkeit gering, so daß hierdurch auch bei hohen Kohlenstoffgehalten nur ein geringer Ozonumsatz resultiert. Sandige Böden lassen einen höheren Ozonumsatz, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, erwarten.

#### 3.1 Verwendete Reaktoren

Die Ozonungsversuche wurden in zwei verschiedenen Reaktortypen durchgeführt, abhängig davon, ob in einer Feststoffschüttung oder in Suspension gearbeitet wurde. Im ersten Fall wurde ein umgebauter Rotationsverdampfer mit einem drehbar gelagerten Reaktionsgefäß eingesetzt, wie er in Abbildung 6 auf Seite 17 dargestellt ist. Als Reaktionsgefäße dienten angefertigte Glaszylinder (nach *Jakob* [45]) in zwei unterschiedlichen Größen zur Ozonung von 100 bzw. 250 g Boden. Die Wahl von gün-

stigen Radius-zu-Höhe-Verhältnissen (Durchmesser 11,5 und 12,5 cm, Höhe 3,0 und 5,5 cm, Volumen ohne Schliff 650 bzw. 300 mL) gewährleistete eine optimale Durchmischung und einen guten Ozon-Feststoff-Kontakt.

Die Versuche in wäßriger Suspension wurden in einem gläsernen thermostatisierbaren Rührkessel (Innendurchmesser 12,5 cm, Füllhöhe 20 cm, Füllvolumen 2 L) mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Strombrechern durchgeführt, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 5 dargestellt ist. Die Strombrecher verhindern eine Trombenbildung, d.h. eine durch Wirkung von Schwer- und Zentrifugalkraft beim Rühren erzeugte Absenkung der Flüssigkeitsoberfläche, die sich negativ auf die Verwirbelung der Gasblasen auswirkt [46].

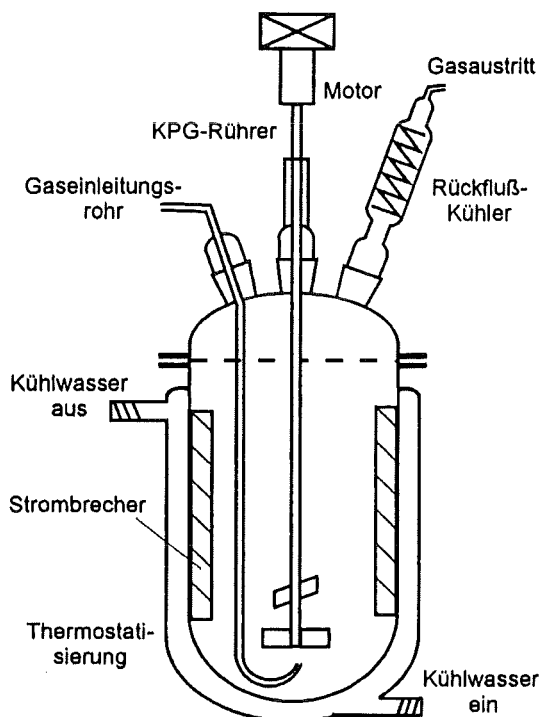


Abbildung 5: Rührkessel zur Ozonbehandlung von Feststoffen in Suspension.

Als Rührer wurde ein *KPG*-Rührer mit zwei um  $90^\circ$  versetzten Glasrührblättern im Abstand von 2,5 cm verwendet. Der Blattdurchmesser von 4,0 cm war durch die Bruchfestigkeit des Glases limitiert<sup>1</sup>.

Der Abgasstrom durchströmte hierbei einen wahlweise luft- oder wassergekühlten Rückflußkühler, damit flüchtige Reaktionsprodukte kondensiert werden konnten.

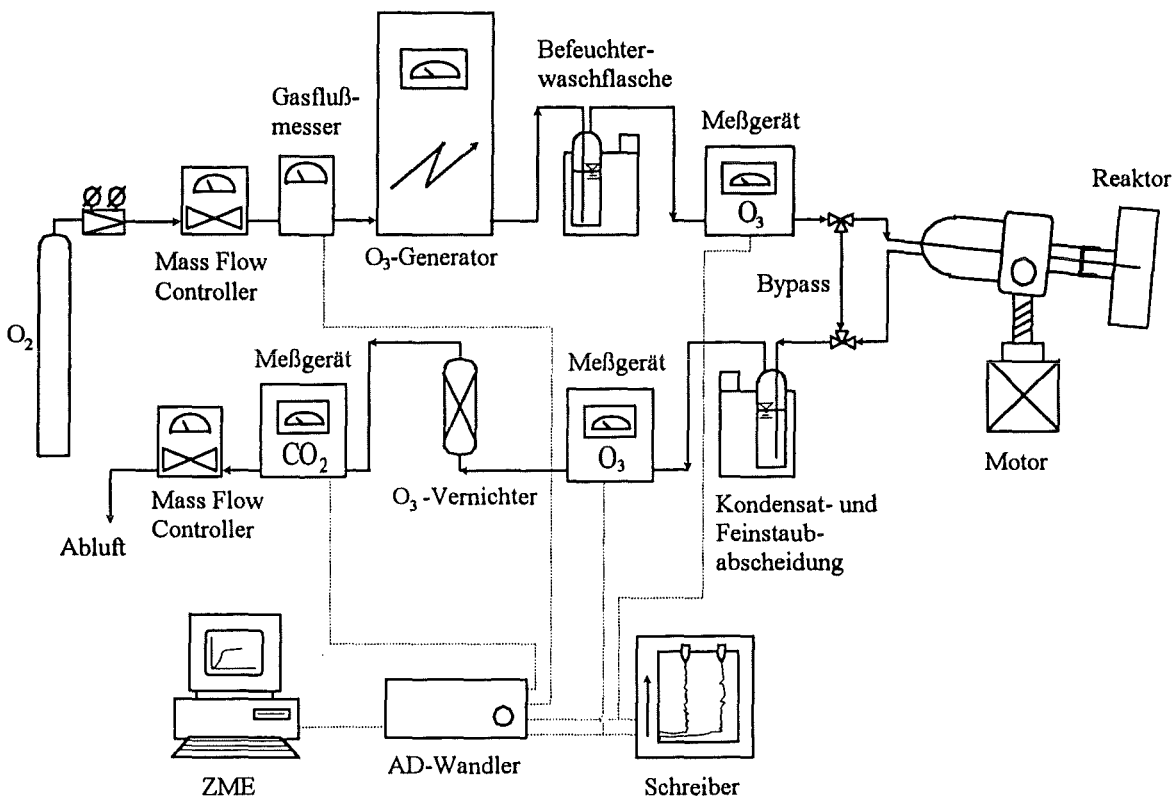
### 3.2 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der Ozonungsversuche wurde die in Abbildung 6 dargestellte Versuchsanordnung entwickelt und eingesetzt.

Sie bestand im wesentlichen aus Sauerstoffversorgung, Ozonerzeugung, Gasdurchflußkontrolle und -messung, Gasbefeuchtung, Ozonungsreaktor, Feinstaub- und Kon-

<sup>1</sup> Ein nach *Joschek* [47] für Gas-Flüssig-Fest-Reaktoren empfohlenes optimales Verhältnis von Rührerdurchmesser zu Gefäßdurchmesser von 0,3 und von Strombrecherbreite zu Gefäßdurchmesser von 0,1 wurde bei der Konstruktion berücksichtigt.

densatabscheidung, Restozonzersetzung sowie *on line*-Messung der Kohlendioxidkonzentration im Abgas und der Ozonkonzentrationen im Zu- und Abstrom des Reaktors mit zugehöriger elektronischer Meßdatenerfassung.



**Abbildung 6:** Versuchsaufbau zur Ozonung mit dazugehöriger elektronischer Meßdatenerfassung (Reaktor: Trommelmischer für Feststoffschüttungen).

Zur Gewährleistung eines konstanten Volumenstroms wurde der Sauerstoff durch einen *Mass Flow Controller Tylan FC 260* geleitet und auf einen Massenfluß von 20 L/h eingestellt. Der Gasfluß wurde anschließend über ein Gasdurchflußmeßgerät *Analyt GFM-1700* mit Analogausgang (0-5 V) gemessen und durch die zentrale Meßdatenerfassung mit Hilfe eines *AD-Wandlers* aufgezeichnet.

Die Ozonerzeugung erfolgte aus reinem Sauerstoff der Qualität 4,5 (entsprechend > 99,995 % Reinheit) durch stille elektrische Entladung mittels eines luftgekühlten Ozongenerators *Fischer Modell 500*. Die Produktionsleistung des Generators hängt stark vom Volumenstrom ab und konnte bei dem eingesetzten Sauerstoffstrom von 20 L/h durch Variation der Generatorspannung auf eine Ozonkonzentration von 0-40 g/m<sup>3</sup> mit Konzentrationsschwankungen von  $\pm 10\%$  eingestellt werden.

Der ozonhaltige Sauerstoffstrom wurde in einer temperierten Waschflasche annähernd wasserdampfgesättigt, um ein Austrocknen des Reaktorgutes durch den Gasstrom und eventuell entstehende Reaktionswärme zu verhindern. Mit Hilfe zweier Dreiwege-Magnetventile konnte der Gasstrom entweder durch den *Bypass* oder durch den jeweiligen Reaktor geleitet werden.

Der Reaktorabgasstrom wurde durch eine zweite thermostatisierbare Waschflasche geleitet, um aus dem Reaktor ausgetragenen Feinstaub sowie Wasser und eventuell entstehende flüchtige Ozonisierungsprodukte abzuscheiden.

Die Bestimmung der Ozonmassenkonzentration erfolgte mit Hilfe von UV-Meßgeräten *Anseros Ozomat GP* bei 258 nm *on line* sowohl im Zu- als auch im Abgasstrom. Der Meßbereich der Ozonmeßgeräte lag zwischen 0 und 200 mg/L mit einer Genauigkeit laut Herstellerangaben von  $\pm 2\%$ . Die von den Geräten gelieferten analogen Meßsignale (0-1 V) wurden über einen Meßschreiber sowohl graphisch dargestellt als auch von der zentralen Meßdatenerfassung aufgenommen.

Die Messung der Kohlendioxidmassenkonzentration erfolgte *IR*-spektroskopisch nach Zerstörung des Restozons an einem Festbett aus Braunstein-Katalysator (p.a. Firma *Merck*). Das  $CO_2$ -Meßgerät *Maihak Unor 6 N* verfügte über zwei Meßbereiche zwischen 0 und 1000 bzw. 0 und 10.000 ppm (entsprechend 0-1,96 bzw. 0-19,6 mg/L) mit einer Genauigkeit von  $\leq 1\%$  der Meßspanne und einem Analogausgang (0-1 V), dessen Signale über den *AD*-Wandler an den Rechner abgegeben wurden.

Zur Kontrolle eventueller Undichtigkeiten der Anlage war hinter dem Kohlendioxidmeßgerät ein zweiter *Mass Flow Controller* angebracht, dessen Gasflußanzeige bei Durchströmen des Reaktors bzw. des Bypasses miteinander verglichen wurden.

Es wurde ausschließlich ozonstabiles *PTFE* für die Schlauchleitungen und Verbindungsteile verwendet.

### 3.3 Auswertung der Meßdaten

Für quantitative Aussagen bezüglich des Ozonverbrauchs und insbesondere bezüglich des über die Gasphase entweichenden Kohlendioxids, welches in Kapitel 6 zur Bilanzierung des Kohlenstoffs herangezogen werden sollte, war eine möglichst umfangreiche Datenaufnahme notwendig. Hierzu war besonders eine genaue Erfassung des jeweiligen Volumenstroms erforderlich, da die Geräte zur Messung von Ozon und Kohlendioxid ein konzentrationsabhängiges anstelle eines massenstromabhängigen Meßsignals lieferten. Darüber hinaus traten in der Stromversorgung tagsüber starke Spannungsspitzen auf, die trotz mehrerer in die Anlage integrierter Netzfilter zu stark schwankenden Produktionsleistungen des Ozongenerators führten. Es war daher wichtig, in möglichst kurzen Intervallen die von den Meßgeräten gelieferten Signale auszulesen und auszuwerten.

#### 3.3.1 Datenaufnahme und -verarbeitung

Die von den verschiedenen Meßgeräten gelieferten analogen Spannungssignale wurden am Signalausgang abgegriffen und nach Umwandlung in digitale Signale mittels eines *HP Data Logger Modell 3497 A* einer zentralen Meßdatenerfassung zugeführt. Hier erfolgte mit einem eigens entwickelten *HP-BASIC*-Programm die Umrechnung der Signale in Verbrauch und Konzentration.



Abbildung 7 zeigt anhand eines Fließschemas den Aufbau des Programmes. Das Programm ist im Anhang B 5 dokumentiert.

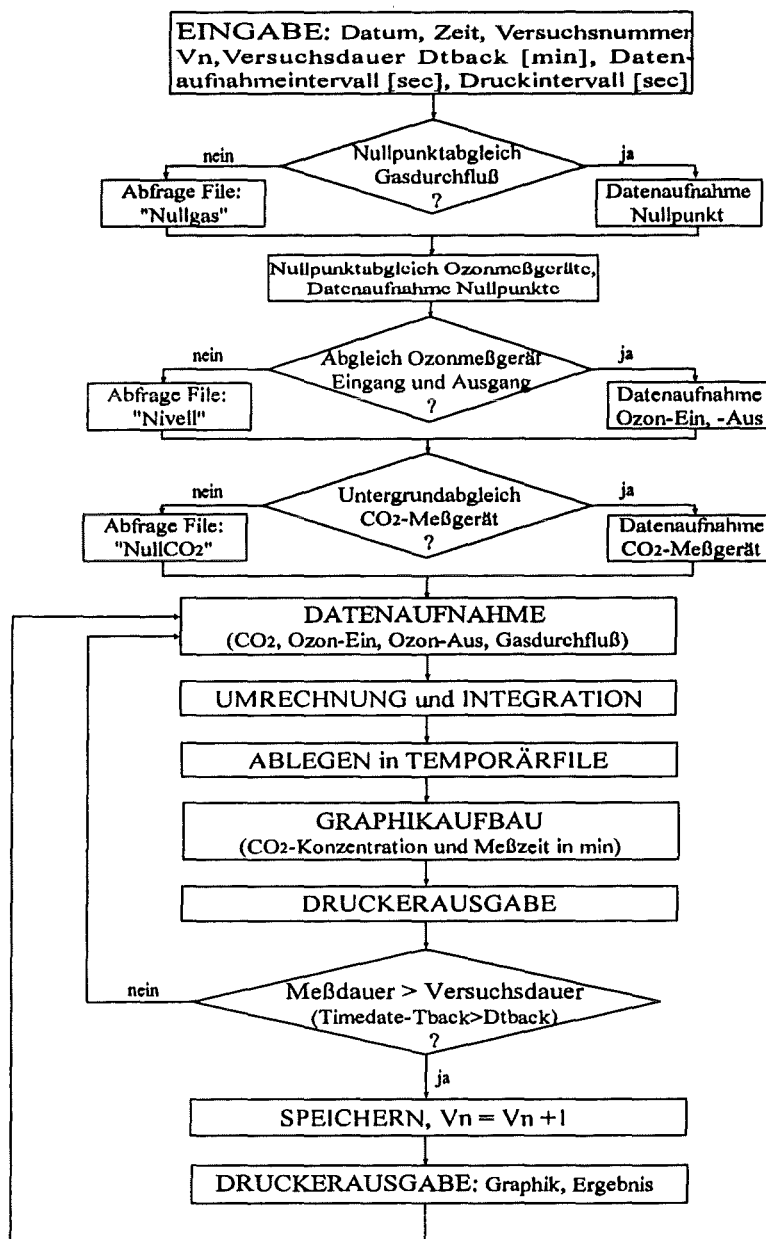


Abbildung 7: Fließdiagramm des HP-BASIC-Programms zur Meßdatenaufnahme

Die von den Meßgeräten gelieferten Spannungen werden zunächst in Konzentrationen bzw. den Volumenstrom umgerechnet. Durch Multiplikation mit dem Volumenstrom erfolgt die Umrechnung der Konzentrationen in Stoffmengen und die Integration über die Versuchszeit nach der Trapezformel.

Vor Beginn der Messung werden die Nullpunkte der Meßgeräte sowie die  $CO_2$ -Untergrundkonzentration der Anlage kompensiert und das Ozonmeßgerät am Reaktoreingang auf das Ozonmeßgerät am Reaktorausgang abgeglichen.

Das Programm bietet die Möglichkeit, die aufgezeichneten Meßwerte nach einer bestimmten Zeit oder Anzahl über den Drucker auszugeben, sowie den zeitlichen Verlauf der Kohlendioxidkonzentration graphisch auf dem Bildschirm zu verfolgen. Das Datenaufnahmeintervall kann gewechselt werden, wenn zum Beispiel zu Beginn der Messung mehr Daten gewünscht sind. Bei Überschreiten der vorgegebenen Versuchsdauer werden die bis dahin aufgenommenen Daten auf der Festplatte gespeichert, die eingegebene Versuchsnummer wird um eins hochgezählt, die Bildschirmgraphik und das Integrationsergebnis über den Drucker ausgegeben und die Datenaufnahme unter Einbeziehung der zuvor ermittelten Zeit- und Integrationswerte fortgeführt.

Die auf diese Weise erhaltenen Datenfiles können mit Hilfe eines Konvertierungsprogramms (Firma *Hewlett Packard*) als *ASCII-Files* in einen *Personal Computer* eingelesen und ausgewertet werden.

### 3.3.2 Kalibrierung der Meßgeräte

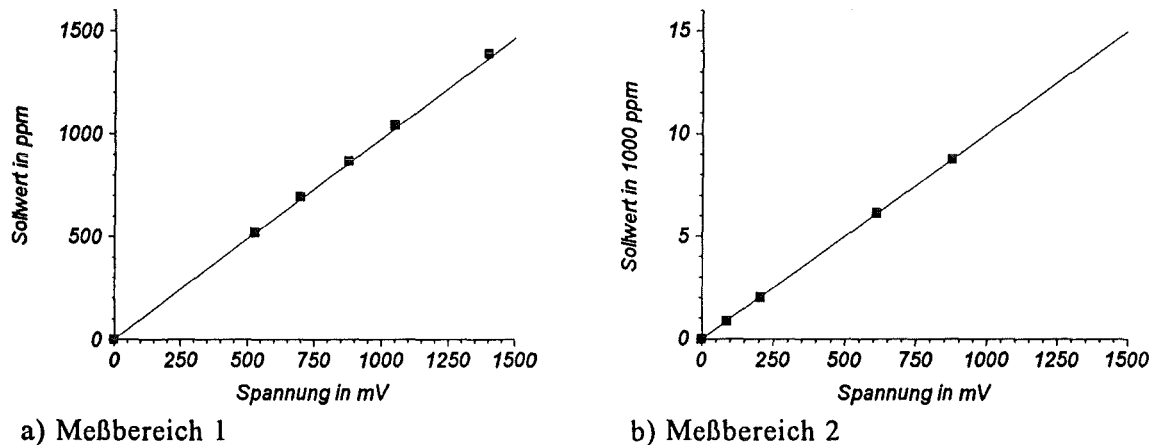
Die später in Kapitel 4 und 6 zur Bilanzierung verwendeten Daten hängen stark von der Genauigkeit des ermittelten Ozonverbrauchs und vor allem des entstandenen Kohlendioxids ab, weshalb eine genaue Kalibrierung wichtig ist.

Bei der Kalibrierung wird die von den Meßgeräten gelieferte Spannung auf den jeweiligen Meßbereich normiert.

#### a) Kalibrierung des Kohlendioxid-Meßgeräts

Die beiden Meßbereiche des  $CO_2$ -Analysators wurden vor Beginn der Inbetriebnahme durch kontinuierliche Injektion definierter Mengen an Kohlendioxid in einen konstanten Grundgasstrom mit Sauerstoff als Nullgas gemäß den *VDI-Richtlinien* 3490 Blatt 7 [48] hergestellt. Dazu wurde eine Gasmischanlage *Model DK3* mit zwei Dosiervorrichtungen der Firma *Wösthoff* mit zwei Verdünnungsstufen verwendet. Abbildung 8 a) und b) zeigen, daß das vom Meßgerät ausgegebene Signal über den gesamten Meßbereich direkt proportional zur Konzentration ist. Der  $y$ -Achsenabschnitt ist aufgrund seiner Standardabweichung von Null nicht signifikant verschieden, so daß für die Umrechnung der Spannungen in Konzentrationen lediglich mit der Geradensteigung gerechnet werden konnte.

Nach dieser Methode erfolgte die Kalibrierung des später ausschließlich verwendeten Meßbereichs zwischen 0 und 10 000 ppm regelmäßig im Abstand von etwa 6 Monaten. Da der bei der *IR-Spektroskopie* als Anregungsquelle verwendete *Nernst-Stab* bei Dauerbetrieb an Intensität verliert (Empfindlichkeitsdrift  $\leq 1\%$  der Meßspanne pro Woche laut Herstellerangaben), wurde die Kalibrierung zusätzlich vor jeder Versuchsreihe überprüft, indem reiner Sauerstoff (99,995 %) als Nullgas und ein Prüfgas der Firma *Messer Griesheim* mit einer Konzentration von  $4990 \pm 100$  ppm  $CO_2$  in  $O_2$  durch die Anlage geleitet und die ausgegebenen Konzentrationen gemessen wurden. Über den Zeitraum von 6 Monaten ergab sich keine nennenswerte Abweichung.



**Abbildung 8:** Kalibrierkurven der Kohlendioxidmessung. Die Angleichung erfolgte nach der Geradengleichung: Sollwert =  $a \cdot U$  (in mV) +  $b$

a) Meßbereich 1:  $a = 0,97 \pm 0,01$ ;  $b = 12 \pm 11$ ;  $r^2 = 0,9993$

b.) Meßbereich 2:  $a = 10,00 \pm 0,05$ ;  $b = 15 \pm 22$ ;  $r^2 = 0,9999$

### b.) Kalibrierung des Gasdurchflußmeßgeräts

Das Gasdurchflußmeßgerät der Firma *Analyt* wurde bereits ab Werk für Sauerstoff bei 20 °C kalibriert ohne weitere Angabe der Kalibriermethode. Der angezeigte Gasfluß wurde in regelmäßigen Abständen mit einem Seifenblasen-Durchflußmesser der Firma *Hewlett Packard* überprüft und zeigte über den verwendeten Zeitraum von 2 Jahren eine gute Konstanz der Meßwerte.

### c.) Kalibrierung der Ozonmeßgeräte

Auch die Ozonmeßgeräte waren bereits vom Gerätehersteller kalibriert worden. Die Kalibrierung wurde durch chemische Bestimmung der in einer bestimmten Zeiteinheit produzierten Ozonmenge überprüft. Hierzu wurde für eine bestimmte Zeiteinheit Ozon über den *Bypass* durch beide Meßgeräte und anschließend durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen mit je 500 mL phosphatgepufferter Kaliumiodidlösung (20 g KI; 14,68 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ; 3,5 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in 1000 mL bidest. Wasser) geleitet. Das durch Umsatz mit Ozon entstandene Iod wird mit 0,5 molarer Schwefelsäure angesäuert und mit 0,1 molarer Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke als Indikator zurücktitriert, wobei 1 mL 0,1 molarer Natriumthiosulfatlösung 2,4 mg Ozon entsprechen.

Da die Ozonmeßgeräte eine Massenkonzentration messen, wird diese mit dem gemessenen Gasfluß multipliziert und die in der Zeiteinheit durchgeströmte Ozonmenge berechnet. Der elektronisch ermittelte Meßwert ist damit zusätzlich mit dem Fehler der Gasflußmessung behaftet.

Tabelle 3 zeigt den Vergleich der chemisch ermittelten Ozonmenge mit der durch Integration der Ozonkonzentration ermittelten vor dem ersten Einsatz der Meßgeräte.

**Tabelle 3:** Vergleich der chemischen Ozonbestimmung mit der photometrischen Bestimmung bei 258 nm; Ozoneingangskonzentration 1,5 - 4,5 mg/L.

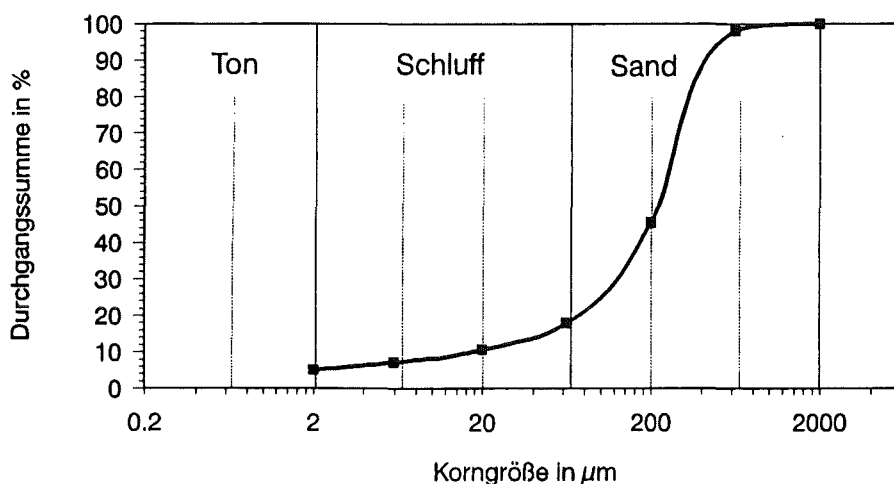
Versuchsdauer	Gasfluß	Ozonmenge chemisch	Ozonmenge photometrisch	Abweichung der photometrischen Bestimmung
25 min	19,9 L/h	34,5 mg	34,0 mg	- 1,5 %
40 min	19,9 L/h	22,2 mg	22,0 mg	- 0,90 %
45 min	20,0 L/h	131 mg	129 mg	- 1,8 %
			Durchschnittliche Abweichung: - 1,4 %	

Tabelle 3 kann man entnehmen, daß eine gute Übereinstimmung zwischen der chemischen und der photometrischen Bestimmungsmethode besteht. Im verwendeten Zeitraum von zwei Jahren wurde ein Meßgerät im Rahmen von Reparaturarbeiten zweimal ab Werk nachkalibriert. Es erfolgte jeweils eine Abgleich des zweiten Meßgeräts gegen das kalibrierte Meßgerät am geräteinternen Kalibrationspotentiometer.

### 3.4 Versuchsdurchführung

#### 3.4.1 Charakterisierung des verwendeten Bodenmaterials

Für die Durchführung der Bodenozonung wurde ein Standardboden *Sp 2.2* (Chargen Nr. 21392) der *Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer (LUFÄ)* verwendet. „Standardboden“ bedeutet hierbei, daß die *LUFÄ Speyer* größere Mengen dieses Bodenmaterials am gleichen Standort abbaut, einer Homogenisierung, Siebung, Verpackung und Lagerung unterzieht und in regelmäßigen Abständen Bodenanalysen durchführt. Die Standardböden dienen üblicherweise der einheitlichen Prüfung der Abbaubarkeit und des Transportverhaltens von Pestiziden.



**Abbildung 9:** Korngrößenverteilung des Standardbodens *Sp 2.2* der *LUFÄ Speyer*, dargestellt als Durchgangssummenkurve.

Bei dem verwendeten Standardboden handelt es sich um einen mittel bis stark humosen Oberboden mit einem Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff von 2,2 Gew.%, an anorganischem Kohlenstoff von 0,003 Gew.% und einer Feuchte der gelagerten Probe von 17,7 %. Die Korngrößenverteilung ist als Durchgangssummenkurve in Abbildung 9 dargestellt.

Der verwendete Boden setzt sich aus etwa 5 % Ton, 15 % Schluff und 80 % Sand zusammen, das heißt, es handelt sich um einen schwach lehmigen Sandboden [7]. Die Verteilung des Kohlenstoffgehalts auf verschiedene Kornklassen sowie weitere Analysendaten der *LUFA* sind in den Tabelle B 1 und B 3 sowie in Abbildung B 2 im Anhang zu finden.

Der Gesamtgehalt der wichtigsten kationischen Species des verwendeten Bodens ist in Tabelle 4 dargestellt. Die Gehalte wurden atomemissionspektrometrisch (*ICP-AES*) nach Mikrowellenaufschluß mit Königswasser bestimmt (vgl. Anhang A 14). Der verwendete Standardboden entspricht in seiner Zusammensetzung der wichtigsten Kationen einem durchschnittlichen unbelasteten Boden.

**Tabelle 4:** Vergleich des Elementvorrats der wichtigsten Kationen des Standardbodens *Sp 2.2* nach Königswasseraufschluß mit durchschnittlichen Gehalten unbelasteter Böden nach [7] (Gehalte in mg/kg Bodentrockenmasse).

	Na <sup>1</sup>	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	Cu	Zn	Cd	Pb
durchschnittlicher Gehalt in Böden	k.A. <sup>2</sup>	k.A. <sup>2</sup>	1000-12000	500-5000	20-800	2000-500000	k.A. <sup>2</sup>	2-40	10-80	0,1-0,5	2-60
Gehalt des Standardbodens <i>Sp2.2</i>	48,7	581	2160	645	106	3930	5340	2,9	20,2	9,8	17,4

Die Lagerung des Bodens erfolgte bei der Originalfeuchte von 17,7 % in luftdichten Polypropylensäcken im Dunkeln. Im Verlauf von zwei Jahren wurden hiervon zweimal etwa 5-8 kg entnommen und mehrere Wochen lang bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Dieser luftgetrocknete Boden, der eine Restfeuchte von 1,0 % aufwies, wurde in luftdichten Polypropylenbehältern gelagert. Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde der luftgetrocknete Boden verwendet, teilweise nach Einstellung eines gewünschten Feuchtegrades.

### 3.4.2 Versuchsdurchführung im Trommelmischer

Bei den Versuchen im Trommelmischer war der für einen möglichst großen Ozonumsatz günstige Wassergehalt einzustellen. Durch die Feuchtigkeitskontrolle war der Feinstaubaustrag aus dem Reaktor wesentlich geringer.

<sup>1</sup> Der hier bestimmte Natriumgehalt umfaßt nicht den in Form von Natriumsilicat gebundenen Anteil, der lediglich durch einen Aufschluß mit Flußsäure erfaßbar ist.

<sup>2</sup> keine Angaben in der verwendeten Literatur

Nach den Ergebnissen von *Seidel* [5] ist ein gewisser Wasserfilm auf der Feststoffoberfläche nötig, um den katalytischen Ozonzerfall an der anorganischen Bodenmatrix klein zu halten. Im Festbettreaktor hatten sich Wassergehalte von 15-30 % der Feldkapazität als optimal für den Huminstoffumsatz erwiesen. *Jakob* [45] hingegen stellte bei seinen Versuchen der Ozonoxidation von Kupfersulfid auf feuchtem Quarzsand im Trommelmischer eine Abnahme des Umsatzes bei steigenden Wassergehalten fest. Er begründete dies mit zunehmenden Kohäsionskräften und der damit einhergehenden Agglomeratbildung zwischen den Partikeln sowie einer verstärkten Haftung der Partikeln an der Oberfläche der Reaktorinnenwand.

Im folgenden wurde die Feuchte des Bodens im Trommelmischer nach einigen Vorversuchen mit verschiedenen Wassergehalten so gewählt, daß optisch gerade noch eine gute Rieselfähigkeit des Schüttgutes zu erkennen war. Die Bodenfeuchte wurde auf 3-4 Gew.%, entsprechend 5-10 % der Wasserkapazität eingestellt. Die Einstellung der Bodenfeuchte erfolgte durch Zugabe von destilliertem Wasser und vorsichtiges Homogenisieren im Mörser. Da bei diesem Vorgang das Wasser relativ schnell verdunstet, wurde beim Befüllen des Reaktors parallel mit einem Teil der Probe der Wassergehalt durch Trocknung bei 105 °C bestimmt. Dieser wurde zu Versuchsende mit einem Teil der ozonbehandelten Bodenprobe nochmals überprüft.

Die Einwaage an Bodenmaterial betrug je nach Reaktortyp 100 oder 250 g Bodentrockenmasse. In die kleineren Reaktionsgefäße des Trommelmischers (vgl. Kapitel 3.2) wurden jeweils 100 g Bodentrockenmasse eingewogen, in die größeren Reaktionsgefäße 250 g.

Die Drehzahl des Trommelmischers wurde zu 70 Umdrehungen pro Minute gewählt, so daß die Schwerkraft des Mischungsguts überschritten und das Gemenge nach oben gehoben wurde. Die Zentrifugalkraft überwog jedoch nicht, womit sichergestellt war, daß der Feststoff nicht an der Reaktorwand haftete<sup>1</sup>. Das Schüttgut wurde dabei in einer Kataraktbewegung<sup>2</sup> durchmischt, das heißt, der obere Teil des Feststoffs wird über den restlichen Feststoff geworfen, was den optimalen Fall für die Durchmischung darstellt. Alle Versuche mit dem Trommelmischer erfolgten bei Raumtemperatur.

### 3.4.3 Versuchsdurchführung im Rührkessel

Für die Versuche im Rührkessel wurden jeweils 100 g Bodentrockenmasse in einem Liter bidestilliertem Wasser eingesetzt.

Die Drehzahl des Rührers betrug anfangs 2000 Umdrehungen pro Minute. Bei diesen Versuchen fiel nach längerer Betriebsdauer häufig der Rührer infolge Überhitzung der Schlifffhülse und des zur Schmierung verwendeten Silikonöls aus. Daher wurden die späteren Versuche bei 800 Umdrehungen pro Minute durchgeführt, so daß sich gerade kein Bodensatz mehr im Reaktor ausbildete und auch keine Überhitzung mehr statt-

<sup>1</sup> Die kritische Drehzahl  $\omega_{kr}$ , bei der sich Schwer- und Zentrifugalkraft im Gleichgewicht befinden, berechnet sich nach  $\omega_{kr} = 1/(2 \pi) \sqrt{g/R}$  zu 117 U/min ( $g$  = Erdbeschleunigung,  $R$  = Radius)

<sup>2</sup> Aus  $\sqrt{Fr} = \omega / \omega_{kr}$  errechnet sich eine *Froude Zahl* von 0,8, die nach *Joschek* [47] dem Übergang von einer Kaskaden- zu einer Kataraktbewegung entspricht. Bei der Kaskadenbewegung rieselt lediglich die obere Abbruchkante über das Festbett, wohingegen bei der Kataraktbewegung der gesamte obere Teil des Feststoffs über das Festbett geworfen wird.

find. Durch den Kühlmantel war eine Thermostatisierung der Suspension über einen angeschlossenen Thermostaten möglich.

### 3.4.4 Allgemeine Versuchsvorbereitung

Zur Durchführung der Ozonung in der Versuchsanlage wurden zunächst alle Geräte in betriebswarmen Zustand gebracht. Dann erfolgte der Start des Computerprogramms und die Durchführung der einzelnen im Programm enthaltenen Abfragen: Nach elektronischem Nullpunktabgleich des Gasdurchflußmeßgeräts wurden Haupt- und Feinregelventil der Sauerstoffflasche geöffnet und am *Mass Flow Controller* am Reaktoreingang ein Sauerstoffstrom von 330 mL/min entsprechend 20 L/h eingestellt. Bei den Versuchen im Trommelmischer wurde ein leerer Drehreaktor aufgesteckt, bei den Versuchen im Rührkessel wurde dieser mit destilliertem Wasser befüllt. Dann erfolgte die Überprüfung der Dichtigkeit der Anlage, indem der Massenstrom am *Mass Flow Controller* am Reaktorausgang abgelesen und mit dem Massenstrom im Bypass durch Umschalten der Dreiwege-Magnetventile verglichen wurde. Stimmt beide Werte auf  $\pm 5$  mL/min überein, so war die Anlage hinreichend dicht. Der Gasstrom wurde erneut durch den Reaktor geleitet, es erfolgte der elektronische Nullabgleich der beiden Ozonmeßgeräte und der beiden Kanäle des Schreibers, die jeweils die Ozon-Eingangs- und Ausgangskonzentration aufzeichneten. Nach Einschalten des Ozongenerators erfolgte die Einstellung der Ozonkonzentration auf etwa 30-35 mg/L. Nach drei bis vier Stunden war das gesamte System mit Ozon gesättigt, und das Ozonmeßgerät am Reaktoreingang wurde elektronisch, sowie am Schreiber, auf das Ozonmeßgerät am Reaktorausgang abgeglichen. Als letzter vorbereitender Schritt erfolgte der elektronische Untergrundabgleich des Kohlendioxidmeßgerätes und das Abschalten des Ozongenerators.

Der jeweils verwendete Reaktor wurde mit der Bodenprobe befüllt und etwa 30 Minuten lang mit Sauerstoff gespült, um restliches  $CO_2$  auszutreiben. Dann erfolgte der Beginn der Messung durch Einschalten des Ozongenerators und Start der Meßdatenerfassung. Die Ozonungsdauer betrug zwischen 30 Minuten und mehreren Tagen. Der Reaktionsfortschritt zeigte sich zum einen an der Kohlendioxidemission und dem Verbrauch an Ozon, zum anderen an der mit der Versuchsdauer zunehmenden Entfärbung des Bodenmaterials.

## 4 Kinetische Aspekte der Boden-Ozonung in zwei unterschiedlichen Reaktortypen

Anhand des kontinuierlich aufgezeichneten Ozonverbrauchs und des entstandenen Kohlendioxids soll nun der zeitliche Verlauf der Reaktion von Ozon mit der organischen Bodensubstanz diskutiert werden. Gerade auch im Hinblick auf eine Anwendung von Ozon zur Sanierung kontaminierter Böden ist die für die Oxidation der natürlichen Bodensubstanz verbrauchte Ozonmenge sowie das Umsatz-Zeit-Verhalten der Mineralisierung des „natürlichen“ Kohlenstoffs von Interesse, da man von einer Konkurrenzreaktion von Ozon mit der organischen Bodensubstanz und dem Schadstoff ausgehen kann. Untersuchungen an diesem Institut zur Ozonung verschiedener unbelasteter Böden und eines künstlich mit *PAK* kontaminierten Bodens im Festbettreaktor hatten ergeben, daß ein paralleler Abbau von Humin- und Schadstoffen stattfindet [5]. Der maximale Huminstoffumsatz betrug bei diesen Versuchen etwa 70 % bei einem Ozonverbrauch von 4,8 g  $O_3$ /g Kohlenstoff.

Mit der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Versuchsanlage wurden daher Untersuchungen durchgeführt, die zum Ziel hatten zu klären, welcher maximale Kohlenstoffumsatz der organischen Bodensubstanz erreicht werden kann. Hierbei wurden der Einfluß der Temperatur und des Wassergehalts auf den Umsatz berücksichtigt. Zunächst soll anhand des Kohlenstoffumsatzes eine Charakterisierung dieser in der Realität einer *off site*-Sanierung entsprechenden Ozonung von Boden in zwei technisch verschiedenen Reaktoren beschrieben werden.

### 4.1 Verfahrensvergleich von Trommelmischer und Rührkessel hinsichtlich des erreichbaren Kohlenstoffumsatzes

Im Hinblick auf eine Sanierung kontaminierten Bodens nach Auskoffern ergeben sich unterschiedliche Verfahrenskonzepte. Beispielsweise kann der Boden in einem Trommelmischer nach Einstellung einer geeigneten Feuchte mit Ozon behandelt werden. Ebenso ist jedoch auch die Behandlung des Bodens oder des Bodenfeinkornanteils in wäßriger Suspension denkbar, wobei eine eventuelle biologische Nach- oder Weiterbehandlung direkt nach der Ozonbehandlung im gleichen Reaktor möglich wäre. Während sich im ersten Fall die Frage nach dem optimalen Wassergehalt stellt, ist bei einer Suspension die Frage des Feststoffgehalts entscheidend. Um eine ausreichende Durchmischung zu erreichen, wurden 100 g Feststoff in einem Liter Flüssigkeitsvolumen eingesetzt. Darüber hinaus ist bei Ozonung in Suspension eine Temperaturführung relativ problemlos möglich. Bei den Versuchen dieser Arbeit wurde nicht mit trockenem Boden im Trommelmischer gearbeitet, da aufgrund der katalytischen Ozonzersetzung an der Oberfläche der anorganischen Bodenmatrix mit schlechten Umsätzen zu rechnen war und ebenso ein erheblicher Feinstaubaustrag aus dem Reaktor befürchtet werden mußte.

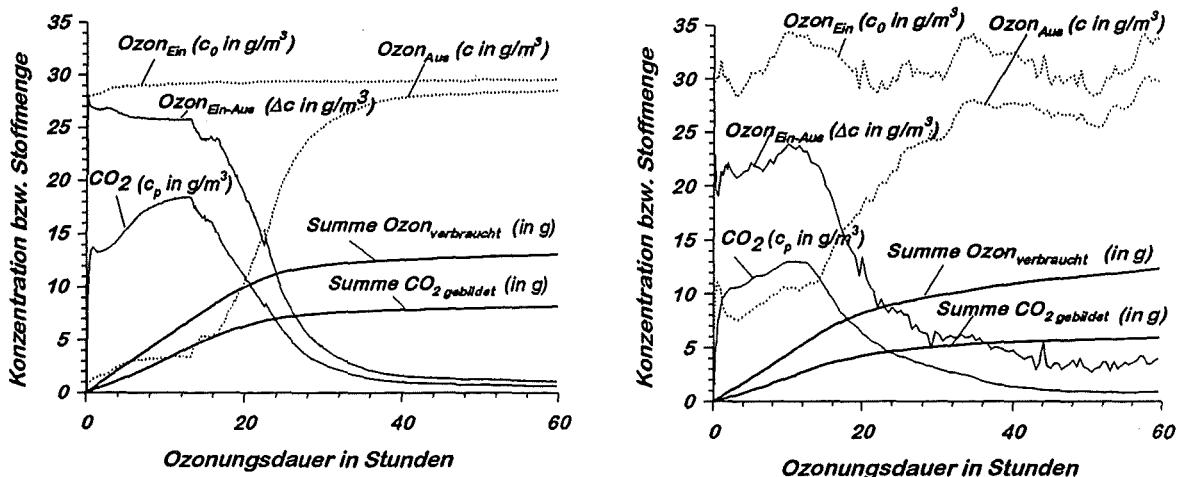


### 4.1.1 Zeitlicher Verlauf von Ozon- und Kohlendioxidkonzentration

Abbildung 10 stellt den zeitlichen Verlauf der Ozonmassenkonzentrationen im Zu- und Abgas sowie an Kohlendioxid im Abgas für die beiden verwendeten Reaktortypen gegenüber. Weiterhin sind die über die Zeit integrierten Stoffmengen des verbrauchten Ozons und des gebildeten Kohlendioxids dargestellt. Prinzipiell zeigen die Massenkonzentrationsverläufe und die gebildeten Stoffmengen dieselben Verläufe für beide Reaktortypen.

Betrachtet man nun zunächst in Abbildung 10 a) den typischen Verlauf der Massenkonzentrationen bei **Ozonung im Trommelmischer**, so zeigt sich, daß zu Beginn nahezu die gesamte eingeleitete Ozonmenge verbraucht wird und die Mineralisierung zu  $\text{CO}_2$  sofort eintritt. Innerhalb der ersten 10 Stunden werden zwischen 90 und 95 % des eingeleiteten Ozons verbraucht. Danach geht die Differenz aus Ozonmassenkonzentration im Zugas und im Abgas langsam zurück, bis nach etwa 15 Stunden eine erhebliche Abnahme eintritt. Auch die Massenkonzentration des gebildeten Kohlendioxids nimmt im gleichen zeitlichen Rahmen annähernd linear ab und geht ebenso wie der Ozonverbrauch in ein Plateau über. Umgerechnet auf Stoffmengen werden in den letzten 20 Versuchsstunden nur noch etwa 20 mg  $\text{CO}_2$  pro Stunde gebildet bei einem Ozonverbrauch von ca. 30 mg  $\text{O}_3$  pro Stunde

Die jeweils über die Zeit integrierten Stoffmengen an verbrauchtem Ozon und gebildetem Kohlendioxid steigen innerhalb der ersten 15-20 Stunden der Ozonbehandlung augenscheinlich linear an und gehen dann nahezu in einen Sättigungsbereich über.



a) Trommelmischer (rieselfähige Schüttung)

b) Rührkessel (Suspension)

**Abbildung 10:** Vergleich des Verlaufs der Massenkonzentrationen von Ozon im Zu- und Abgas und von Kohlendioxid in der Abluft (in g/m<sup>3</sup>) sowie des integralen Ozonverbrauchs (in g O<sub>3</sub>/100 g Boden) und der integralen Kohlendioxidemission (in g CO<sub>2</sub>/100 g Boden) bei Ozonung von 100 g Boden im Trommelmischer (3 % Wasser, Drehzahl 70 U/min) und im Rührkessel (100 g Boden in 1000 ml Wasser, Rührergeschwindigkeit 2000 U/min)

Betrachtet man nun den Verlauf der Massenkonzentrationen bei **Ozonung** von 100 g Standardboden **in Suspension** in Abbildung 10 b), so fällt zunächst die anfänglich geringere Differenz aus Ozonmassenkonzentration im Zugas und im Abgas und die geringere Kohlendioxidmassenkonzentration gegenüber dem Trommelmischer auf, trotz einer im Vergleich zu Abbildung 10 a) etwas höheren Ozoneingangsmassenkonzentration von 30-32 g/m<sup>3</sup>. Auffällig ist der im Vergleich zur Ozonung im Trommelmischer etwa zeitgleich stattfindende Abfall der Kohlendioxidemission und der Differenz aus Ozoneingangs- und Ozonausgangsmassenkonzentration, obwohl innerhalb dieser ersten 15 Versuchsstunden nur etwa 75 % der Kohlenstoffmenge, die im Trommelmischer im gleichen Zeitraum zu CO<sub>2</sub> mineralisiert waren, umgesetzt wurde. Auch der Abfall des Ozonverbrauchs und der Kohlendioxidemission verlaufen bei den Ozonungsversuchen in Suspension wesentlich flacher, so daß auch nach 30 Versuchsstunden noch ein deutlicher Ozonverbrauch und eine höhere Kohlendioxidemission zu beobachten ist als zur gleichen Zeit im Trommelmischer.

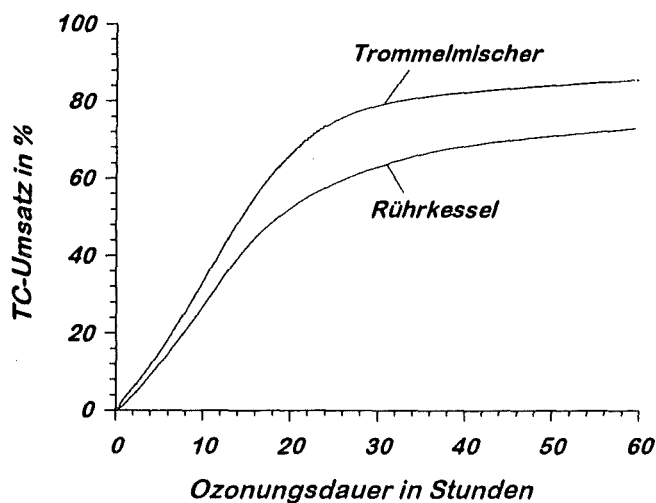
Die summierten Stoffmengen an verbrauchtem Ozon und gebildetem Kohlendioxid nehmen bei den Rührkesselversuchen innerhalb der ersten 20 Versuchsstunden ebenfalls zu und gehen dann auch in einen Bereich über, bei dem Ozonverbrauch und Kohlendioxidemission nur noch langsam zunehmen. Dieser Bereich liegt hier jedoch deutlich bei niedrigeren Stoffmengen als bei den Versuchen im Trommelmischer und weist auch noch eine größere Steigung auf.

#### 4.1.2 Kohlenstoffumsatz

Bezieht man die über den Abgasstrom entweichende Kohlendioxidmenge auf den Ausgangskohlenstoffgehalt des Bodens, so erhält man das Umsatz-Zeit-Verhalten der Mineralisierung in den beiden verwendeten Reaktortypen, wie in Abbildung 11 gezeigt.

Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Reaktortypen. Im Vergleich zum Trommelmischer, bei dem nach etwa 30 Stunden Ozonungsdauer bereits bis ca. 80 % des Ausgangskohlenstoffgehalts mineralisiert sind, sind nach 60 Stunden Ozonung im Rührkessel noch keine 80 % des Gesamtkohlenstoffs umgesetzt.

Im einzelnen nimmt der Kohlenstoffumsatz bei Ozonung im Trommelmischer innerhalb der ersten 15-20 Versuchsstunden annähernd linear zu, bis ca. 70 % des Ausgangskohlenstoffgehalts mineralisiert sind. Es werden innerhalb der ersten 15-20 Versuchsstunden (bei 100 g Bodeneinwaage und einer Ozondosis von durchschnittlich 600 mg/h) etwa 3,5 % Kohlenstoff pro Stunde umgesetzt. Danach sinkt die Umsatzgeschwindigkeit und innerhalb der nächsten 40 Stunden werden nur weitere 15 % des Ausgangskohlenstoffgehalts mineralisiert. Es wird nur noch sehr wenig Kohlendioxid gebildet und der Umsatz nähert sich asymptotisch dem maximal erreichbaren Umsatz. Bei allen durchgeführten Versuchen im Trommelmischer, auch bei einem Langzeitversuch, bei dem 250 g Boden für die Dauer von 14 Tagen ozonbehandelt wurden, konnte lediglich ein Mineralisierungsgrad von 90 % erreicht werden.



**Abbildung 11:** Umsatz-Zeit-Verhalten der Mineralisierung des Ausgangskohlenstoffgehalts (TC) bei Ozonung von 100 g Boden im Trommelmischer und im Rührkessel (Meßgröße: CO<sub>2</sub> im Abgas)

Auch im Rührkessel steigt der Kohlenstoffumsatz zunächst steil an, bis etwa die Hälfte des Ausgangskohlenstoffs zu CO<sub>2</sub> mineralisiert ist. Die Umsatzrate beträgt 2,8 % pro Stunde. Auch in Suspension sinkt die Umsatzgeschwindigkeit nach 15-20 Versuchsstunden. Innerhalb der nächsten 40 Stunden werden noch etwa weitere 30 % des Ausgangskohlenstoffgehalts mineralisiert. Der maximal erreichte Kohlenstoffumsatz bei den Suspensionsversuchen lag bei einem Langzeitversuch von 5 Tagen bei 82 %.

### 4.1.3 Ozonverbrauch

Betrachtet man den kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauch als Maß für die benötigte Ozonmenge pro umgesetztem organischen Kohlenstoff, so lassen sich weitere Einblicke in den Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom Reaktortyp gewinnen.

Tabelle 5 zeigt den kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauch in den beiden zur Ozonung eingesetzten Reaktortypen bei verschiedenen Mineralisierungsgraden.

**Tabelle 5:** Vergleich des kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauchs für verschiedene Mineralisierungsgrade des Ausgangskohlenstoffgehalts bei Ozonung im Trommelmischer und im Rührkessel (100 g Standardboden, Ausgangskohlenstoffgehalt 22 g/kg, Ozondosis 600-650 mg/h).

Mineralisierungsgrad in %	5	10	20	30	40	50	60	70	80
<b>C-spez. Ozonverbrauch Trommelmischer in g/g TC<sub>Ausgang</sub></b>	0,42	0,85	1,56	2,21	2,84	3,43	4,14	4,85	5,56
<b>C-spez. Ozonverbrauch Rührkessel in g/g TC<sub>Ausgang</sub></b>	0,48	0,86	1,56	2,19	2,91	3,61	4,27	5,18	-

Man erkennt, daß der kohlenstoffspezifische Ozonverbrauch bei den beiden verwendeten Reaktortypen bei niedrigen Mineralisierungsgraden in der gleichen Größe liegt.

Innerhalb der ersten 15 Versuchsstunden scheinen die in den verschiedenen Reaktortypen stattfindenden Reaktionen ähnlich zu verlaufen. Ab etwa 40 % Mineralisierung (entsprechend ca. 15 Versuchsstunden) ist der kohlenstoffspezifische Ozonverbrauch im Rührkessel zunehmend höher als im Trommelmischer. Dies bedeutet, daß im Rührkessel für dieselbe Menge an umgesetztem Kohlenstoff im Vergleich zum Trommelmischer mehr Ozon benötigt wird.

Eine mögliche Erklärung für den langsameren Kohlenstoffumsatz bei Ozonung in Suspension könnte ein verlangsamter Stofftransport von Ozon aus der Gasphase durch den wesentlich dickeren Wasserfilm zum am Feststoff der Bodenmatrix gebundenen organischen Kohlenstoff sein (Filmdiffusion). Eine weitere Erklärung wäre auch, daß in Suspension die Poren der Bodenmatrix vollständig mit Wasser gefüllt sind, so daß ein Transport des Ozons auch in den Poren behindert ist. Im Gegensatz dazu sind im Trommelmischer bei Ozonung mit Wassergehalten von 3 %, entsprechend 10 % der Wasserkapazität, noch 90 % der Summe von Poren- und Zwischenkornvolumen mit Gas gefüllt, und das Ozon kann direkt aus der Gasphase am Feststoff angreifen.

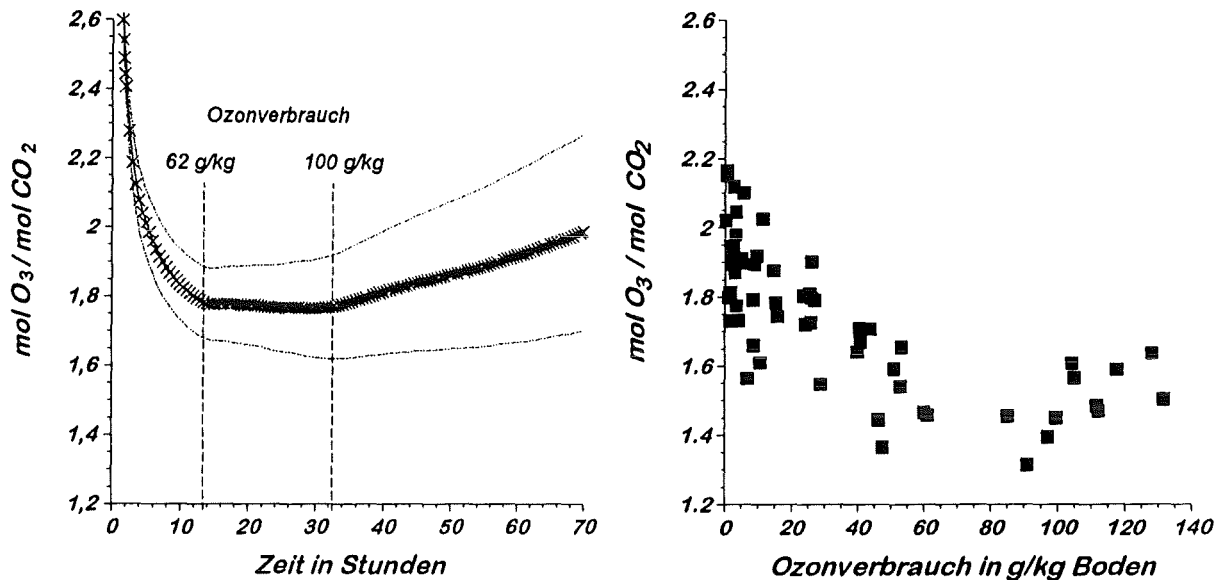
Die Ursache für den größeren Ozonverbrauch bei längerer Versuchsdauer kann nun entweder in einem größeren Ozonabbau durch andere Reaktionsmechanismen, wie beispielsweise zusätzlichen katalytischen Zersetzungsreaktionen, begründet sein, oder es handelt sich um einen Meßfehler, der sich bei geringem Ozonverbrauch durch die Integration über die Zeit besonders auswirkt. In Anhang B 12 ist die Fehlerrechnung des Ozonverbrauchs und der Kohlendioxidproduktion aus der Fortpflanzung der Einzelmeßfehler beschrieben. Beträgt der mittlere Fehler des Ozonverbrauchs bei hohem Ozonverbrauch am Anfang der Reaktion noch 4 %, so errechnet sich bei längerer Versuchsdauer bei sehr geringem Ozonverbrauch bereits ein mittlerer Fehler von 70 %. Im folgenden wird die Größe der über die Zeit integrierten Meßfehler anhand des Quotienten aus Ozonverbrauch und gebildetem Kohlendioxid, sozusagen als Maß für die Ozonausnutzung, abgeschätzt.

Da immer mehr Sauerstoff in die organischen Moleküle eingebaut wird und entsprechend weniger Ozon zum Erreichen der höchsten Oxidationsstufe des Kohlenstoffs nötig ist, sollte man zunächst eine Abnahme des Verhältnisses von verbrauchtem Ozon zu gebildetem Kohlendioxid erwarten. Ist jedoch der größte Teil des organischen Kohlenstoffs mineralisiert, so überwiegt der Ozonverbrauch durch katalytische Zersetzungsprozesse. Der Quotient aus verbrauchtem Ozon zu gebildetem Kohlendioxid sollte dann wieder ansteigen und schließlich, wenn kein  $CO_2$  mehr entsteht, gegen Unendlich streben. Dieser Quotient ist in Abbildung 12 für die Ozonung im Rührkessel und im Trommelmischer gezeigt.

Dabei dokumentiert Abbildung 12 a) den jeweiligen Quotienten aus molarem Ozonverbrauch und gebildetem Kohlendioxid ( $\Delta O_3/CO_2$ ) im Verlauf einer Ozonung im Rührkessel, wohingegen in Abbildung 12 b) jeder Punkt dem Verhältnis aus insgesamt verbrauchtem Ozon und gebildetem Kohlendioxid von unterschiedlich lang durchgeführten Batchversuchen im Trommelmischer entspricht. Als Abszisse ist bei der Ozonung im Trommelmischer nicht die Zeit gewählt, sondern der auf ein Kilogramm Bodentrockenmasse bezogene Gesamt Ozonverbrauch, der einen Vergleich der zum Teil mit unterschiedlichen Bodenmengen und Ozoneingangskonzentrationen durchgeführten Versuche ermöglicht. Im Falle der Ozonung im Rührkessel kann über eine einfache Umrechnung anstelle der Zeitachse auch der Ozonverbrauch erhalten werden. Um einen Vergleich der beiden Darstellungsarten zu erleichtern, sind in Abbil-

dung 12 a) zwei Werte des Ozonverbrauchs entsprechend ihrer zeitlichen Lage eingetragen.

Abbildung 12 a) zeigt die Veränderung des molaren Verhältnisses von Ozonverbrauch zu gebildetem  $CO_2$  im zeitlichen Verlauf einer Ozonung von 100 g Boden in Suspension und die jeweils durch Integration der Fortpflanzung der Einzelmeßfehler erhaltene maximal zu erwartende Abweichung dieses Verhältnisses nach oben und nach unten.



a) Ozonung im Rührkessel

b) Ozonung im Trommelmischer

**Abbildung 12:** Molares Verhältnis von umgesetztem Ozon zu mineralisiertem Kohlenstoff  
 a) bei Ozonung von 100 g Boden im Rührkessel im zeitlichen Verlauf unter Angabe der jeweiligen maximal möglichen Fehlergrenzen nach oben und unten  
 b) bei Ozonung im Trommelmischer in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch

Am Anfang der Ozonbehandlung ist das molare  $\Delta O_3/CO_2$ -Verhältnis deutlich höher, da bei vielen Verbindungen der erste Ozonangriff nicht gleich zur Bildung von  $CO_2$  führt. Danach sinkt das molare  $\Delta O_3/CO_2$ -Verhältnis bis auf einen Wert von ca. 1,8. Betrachtet man zunächst in Abbildung 12 a), die Schwankungsbreite der einzelnen Meßwerte, dargestellt als Kreuze, so ist nur ein geringes Rauschen innerhalb der Meßreihe zu erkennen. Integration des maximal möglichen Fehlers, der sich aus der Fortpflanzung der jeweiligen Einzelmeßfehler der Meßgeräte ergibt, führt zu den maximal zu erwartenden Abweichungen der Meßwerte nach oben und nach unten. Die Bandbreite dieser möglichen Abweichungen nimmt mit steigender Versuchszeit deutlich zu. Trotz dieser Bandbreite ist der erwartete Wiederanstieg des molaren  $\Delta O_3/CO_2$ -Verhältnisses in Abbildung 12 a) zu erkennen, wobei das Rauschen der ermittelten Meßwerte auch bei langer Ozonbehandlung konstant bleibt.

Diese Beobachtung wird auch durch die in Abbildung 12 b) dargestellten molaren Verhältnisse aus dem jeweils gesamten Ozonverbrauch bzw. Kohlendioxidemission am Versuchsende der Ozonungen im Trommelmischer bestätigt. Auch bei den Versuchen im Trommelmischer ist anfänglich ein deutliches Absinken des  $O_3/CO_2$ -Verhältnisses bis zu einem Wert von etwa 1,3-1,7 bei einem Ozonverbrauch von ca. 60 g je kg

Boden zu beobachten. Danach kann aufgrund der Schwankungsbreite der Meßwerte keine eindeutige Aussage bezüglich einer ansteigenden Tendenz dieses Verhältnisses getroffen werden.

Wieder zeigt sich, daß im Suspensionsreaktor zur Bildung eines Mols  $CO_2$  mehr  $O_3$  nötig ist als im Trommelmischer. Dies deckt sich mit der in Tabelle 5 dargestellten Nutzungseffektivität des Ozons, bezogen auf den Kohlenstoffumsatz, die ebenfalls im Suspensionsreaktor schlechter als im Trommelmischer war. Somit spricht auch dieses Resultat für die Existenz von Prozessen, die einen verstärkten Ozonabbau im Suspensionsreaktor ohne Umsatz von organischer Substanz verursachen.

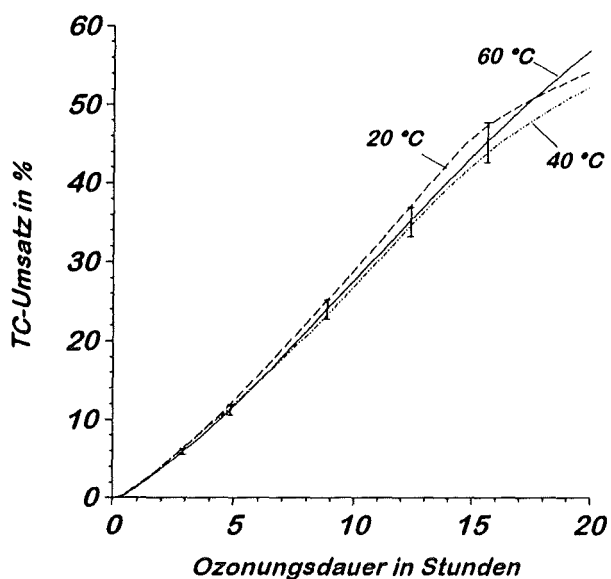
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ozonausnutzung in Suspension schlechter ist als in rieselfähiger Schüttung. Dafür wird andererseits die organische Bodensubstanz bei gleicher Behandlungszeit mit Ozon um ca. 15 % weniger abgebaut. So gesehen wäre eine Ozonung kontaminierter Böden in Suspension schonender für die natürliche organische Bodensubstanz.

Dieses Ergebnis deckt sich mit Untersuchungen zur Ozonung von *PAK*-kontaminiertem Gaswerksboden an diesem Institut, in denen gezeigt wurde, daß bei Ozonung des Feinkornanteils in Suspension eine Verschiebung der Selektivität zugunsten des Schadstoffabbaus erreicht werden kann, indem die Konzentration des Schadstoffs in der Wasserphase erhöht wird, beispielsweise durch hohe Temperaturen, große Gasblasen und eine große Stoffaustauschfläche fest/flüssig. Diese Beobachtung wurde mit der Geschwindigkeitskontrolle der Gesamtraktion durch den Stoffübergang gas/flüssig am Anfang der Ozonungsreaktion begründet. Sinkt die Reaktivität der Produkte in der Wasserphase, so verschiebt sich das Reaktionsgeschehen in das Porensystem des Feststoffs, und die Porendiffusion wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [25]. Somit interessiert nun auch, welchen Einfluß die Temperatur auf den Abbau der natürlichen organischen Bodensubstanz während der Ozonung in Suspension hat. Dies wird im folgenden Kapitel diskutiert.

## 4.2 Einfluß der Temperatur auf den Kohlenstoffumsatz bei Ozonung in Suspension

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, daß mehrere Teilschritte die Geschwindigkeit der Umsetzung von organischer Bodensubstanz mit Ozon bestimmen. Da jeder dieser Teilschritte einer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit unterliegt, ist es nicht vorhersehbar, welcher der Vorgänge den Gesamtvorgang dominiert, so daß eine Beschleunigung oder eine Hemmung resultieren könnte. Beispielsweise sollte eine Beschleunigung der Oxidation mit steigender Temperatur eintreten, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gewöhnlich mit steigender Temperatur zunehmen. Ebenso könnte die verbesserte Löslichkeit der organischen Substanz ihre Verfügbarkeit verbessern und somit auch zur Beschleunigung der Umsetzung beitragen. Demgegenüber stehen jedoch eine verringerte Gaslöslichkeit des Ozons mit steigender Temperatur sowie eine Zunahme des katalytischen Ozonzerfalls, wodurch also ein hemmender Einfluß auf die Umsetzung ausgeübt werden sollte.

Bei drei Temperaturen wurden nun Ozonungsversuche von Boden in Suspension durchgeführt. Abbildung 13 zeigt die Umsätze des Gesamtkohlenstoffs (*TC*) in den ersten 20 Stunden bei 20, 40 und 60 °C.



**Abbildung 13:** *TC*-Umsatz bei verschiedenen Temperaturen bei der Ozonung von 100 g Boden in Suspension in den ersten 20 Versuchsstunden (Ozondosis 600-650 mg/h, Meßgröße  $CO_2$  im Abgas, I = Fehlerbereich des *TC*-Umsatzes bei 60 °C)

Anhand von Abbildung 13 ist zu erkennen, daß mit steigender Temperatur keine signifikante Änderung des Gesamtkohlenstoffumsatzes stattfindet. Die beobachteten Abweichungen bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen liegen alle innerhalb des Fehlerbereichs der Kohlendioxidmessung im Abgas. Dieser Fehlerbereich wird durch Integration der jeweils gemessenen Kohlendioxidmassenkonzentrationen über die Versuchszeit zunehmend größer (vgl. Abschnitt 4.1.3).

Für den beobachteten fehlenden Einfluß der Temperatur auf den Ozonumsatz müssen nun verschiedene, sich offensichtlich kompensierende Effekte verantwortlich sein:

Für die hier vorliegenden chemischen Reaktionen kann erwartet werden, daß bei einer Erhöhung der Temperatur eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit (in diesem Fall des *TC*-Umsatzes) erfolgt. Dies wird nicht beobachtet. Offenbar sind hierbei nicht nur beschleunigende Einflüsse wirksam, sondern es muß auch kompensierende Effekte geben. Da die Löslichkeit des Ozons in Wasser in ähnlichem Maße abnimmt wie die Geschwindigkeitskonstante anwächst, können sich diese beiden Effekte in etwa aufheben.

Eine weitere temperaturabhängige Größe ist der Stofftransport des Ozons aus der Gasphase in die Flüssigkeit. Ist der Stofftransport in der Flüssigkeit limitierend, so ist zum einen eine Beschleunigung des Stoffübergangs mit steigender Temperatur durch Zunahme des Diffusionskoeffizienten bzw. Abnahme der Viskosität der Flüssigkeit und damit der Dicke des laminaren Grenzfilms zu erwarten. Darüber hinaus steigt der Konzentrationsgradient zwischen dem Ozon in der Gasphase und in der Wasserphase, durch die verminderte Gaslöslichkeit und die größere Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzungen in der wäßrigen Phase. Man erwartet demnach eine Zunahme der Stoffübergangsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur, sofern die Diffusion in der Wasserphase den Stofftransport bestimmt. Bei sehr schneller Reaktion des Ozons mit den Wasserinhaltsstoffen kann auch die Gasdiffusion geschwindigkeitsbestimmend

werden, und der Stoffübergang würde somit nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Um eine Aussage darüber treffen zu können, welcher der Vorgänge geschwindigkeitsbestimmend ist, müßte die Ozonkonzentration in der Wasserphase verfolgt werden, was jedoch mit der verwendeten Versuchsanordnung nicht möglich war.

### 4.3 Resümee

Im Hinblick auf eine Ozonung kontaminierten natürlichen Bodens zum Abbau von Schadstoffen haben die Untersuchungen gezeigt, daß abhängig vom verwendeten Reaktortyp mit unterschiedlich starker Schädigung der organischen Bodensubstanz gerechnet werden muß. Dabei erwies sich die Ozonung im Rührkesselreaktor gegenüber der Ozonung im Trommelmischer als schonender, was am niedrigeren *TC*-Umsatz zu erkennen war. Demgegenüber steht jedoch ein erhöhter Ozonverbrauch, der auf katalytische Zerfallsprozesse zurückgeführt werden konnte. Um eine verbesserte Ozonausnutzung zu erreichen, besteht jedoch noch ein deutlicher Optimierungsbedarf.

Ein weiterer Vorteil des Rührkesselreaktors ist in der Tatsache zu sehen, daß hierin eine vergleichsweise wenig aufwendige Thermostatisierung des zu behandelnden Gutes möglich ist. Dies ist gerade bei der Behandlung von *PAK*-kontaminierten Böden von Bedeutung, da in einer parallel durchgeführten Untersuchung am Institut [25] gezeigt werden konnte, daß eine Temperaturerhöhung eine gesteigerte Umsetzung der *PAK* nach sich zieht. Eine solche Temperaturerhöhung hat, wie gezeigt werden konnte, keine Steigerung des Umsatzes der organischen Bodensubstanz zur Folge, so daß man eventuell durch eine geeignete Temperaturführung die Selektivität der Reaktion zugunsten des Schadstoffabbaus beeinflussen könnte. Als Erklärung für die unterschiedliche Sensibilität von Schadstoffen (die etwa um 30 % besser abgebaut werden) und im Vergleich dazu der organischen Bodensubstanz auf eine Temperaturerhöhung kann die unterschiedliche Wasserlöslichkeit angeführt werden. Es kann erwartet werden, daß die temperaturbedingte Löslichkeitszunahme bei hochmolekularen organischen Substanzen weniger stark ausgeprägt ist als bei vergleichsweise niedermolekularen Schadstoffen.

Ein letzter Vorteil der Ozonbehandlung kontaminierter Böden in einem Suspensionsreaktor sollte eine verfahrenstechnisch einfach zu realisierende Weiterbehandlung auf biologischem Wege sein. Das ozonbehandelte Gut kann für eine nachfolgende biologische Behandlung, die zu einer Mineralisierung der durch die Ozonbehandlung erhaltenen Schadstoffmetabolite führen soll, im Rührkesselreaktor verbleiben und weiterbehandelt werden. Hierbei ist auch denkbar, daß eine Animpfung mittels geeigneter Mikroorganismen stattfindet, um eine schnelle Weiterreaktion zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist eine weitere Aufgabe dieser Arbeit zu klären, in welchem Ausmaß die natürliche Biozönose des Bodens Schaden durch die Ozonbehandlung genommen hat. Diese Fragestellung wird in Kapitel 7 dieser Arbeit behandelt. Zunächst richtet sich das Augenmerk aber auf die Frage nach der chemisch-physikalischen Veränderung der Bodensubstanz.



## 5 Auswahl eines geeigneten Elutionsverfahrens zur Ermittlung des Auslaugverhaltens

Die organische Bodensubstanz liegt im allgemeinen in fester oder schwerlöslicher Form vor. Durch die Ozonbehandlung ist mit einer Erhöhung der Löslichkeit aufgrund einer zu erwartenden oxidativen Fragmentierung in kleinere, besser lösliche Moleküle zu rechnen. Eine solche Löslichkeitserhöhung ist nun in doppelter Hinsicht von Interesse. So kann einerseits die Weiterreaktion in Lösung schneller erfolgen, wenn man davon ausgeht, daß die Reaktion hauptsächlich in der wäßrigen Phase stattfindet. Andererseits ist die Mobilität der durch die Ozonbehandlung freiwerdenden oder entstehenden Stoffe auch dann von Interesse, wenn der behandelte Boden wieder zurück ins Erdreich verbracht wird oder die Ozonung *in situ* durchgeführt wird. Hierbei spielt die Frage nach der Gefährdung durch eventuell toxische Stoffe, die ins Grundwasser gelangen können, eine wichtige Rolle. Durch Versickerung von Regenwasser können Verbindungen aus dem Boden gelöst und in tiefere Bodenschichten transportiert werden, bis sie in grundwasserführende Bereiche gelangen.

Um das Auslaugverhalten unter natürlichen Bedingungen abzuschätzen oder nachzubilden, werden verschiedene Elutionstests im Labormaßstab durchgeführt. Diese Tests wurden zur Untersuchung der Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen entwickelt und sollten daher auch auf die bei der Ozonisierung entstehenden oder freiwerdenden Substanzen übertragen werden können.

Als einzige genormte Standardmethode steht zur Ermittlung von wasserlöslichen Stoffen in festem oder schlammigen Material der Test nach *DIN 38414 (DEV S4)* [49] zur Verfügung. Hierbei wird die Probe 24 Stunden lang in destilliertem Wasser mit einem Flüssigkeits- zu Feststoffverhältnis von 10:1 über Kopf geschüttelt. Mit diesem Verfahren werden die Stoffe erfaßt, die in Wasser löslich sind, wie Salze und lösliche organische Verbindungen. Schwer wasserlösliche organische Stoffe wie z.B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (*PAK*), n-Alkane und langkettige Fettsäuren werden mit dieser Methode jedoch nicht ausreichend erfaßt, da der mobile Anteil sehr gering ist und so die Auslaugung über einen größeren Zeitraum verfolgt werden müßte.

Eine Modifikation des *S4*-Tests stellt der Kaskadentest dar, bei dem die Elution mehrfach wiederholt wird. Dabei kann entweder dem Rückstand der ersten Elution mehrmals erneut Wasser zugesetzt werden, oder aber dem abfiltrierten Eluat wird mehrmals hintereinander frischer Feststoff zugesetzt, wodurch sich die maximal erreichbare Konzentration einer Komponente bestimmen läßt. Dieses Verfahren ermöglicht die Simulation des Verhaltens gegenüber fließendem Wasser.

Langfristige Prognosen über das Auslaugverhalten sind am besten über Lysimeterversuche möglich, die jedoch sehr aufwendig sind. Bei den Elutionstests wird versucht, die Zeitskala durch das Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff zu ersetzen, indem gegenüber den Verhältnissen in der Natur eine viel größere Wassermenge zur Elution verwendet wird [50].

Lösungsbeeinflussende Faktoren bei der Elution mit Wasser sind unter anderem pH-Wert, Redoxpotential und Ionenstärke der Bodenlösung [51].

So muß beispielsweise zur Ermittlung der maximalen Auslaugbarkeit der pH-Wert gesteuert werden, wobei man von den in der Umwelt zu erwartenden Extremwerten von pH 4 und 11 ausgeht [50]. Aber auch die Korngröße hat einen Einfluß auf die Eluierbarkeit, da sie das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Partikel bestimmt. Tabelle 6 gibt zunächst eine Übersicht über die verschiedenen angewandten Elutionsverfahren mit wäßrigen Eluenten sowie deren Vor- und Nachteile. Zusätzlich sind noch zwei gängige Verfahren zur Bestimmung des Elementvorrats aufgeführt.

Bei allen angeführten Elutionstests ist zu beachten, daß sie auf Konventionen beruhen. Sie sind nicht direkt mit den Vorgängen in der Natur vergleichbar, erlauben aber eine erste Abschätzung der Mobilisierbarkeit. Die in diesem Kapitel besprochenen Elutionsversuche dienen als Vorversuche zu den durchgeführten analytischen Identifizierungen der Inhaltsstoffe des wäßrigen Bodeneluats. Sie sollten eine möglichst vollständige Erfassung der mobilisierbaren Anteile gewährleisten.

In vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis wurden unterschiedliche Elutionsmethoden angewendet. Während *Seidel* [5] halbkontinuierlich mit einem Wasser zu Boden-Verhältnis von 2,5:1 arbeitete, wendete *Etrich* [25] hauptsächlich eine einmalige, 24-stündige Extraktion mit einem Verhältnis von 3:1 an. Bei diesen Arbeiten wurden jedoch keine Untersuchungen zur maximalen Auslaugbarkeit durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Modifikationen des *S4*-Tests zur Untersuchung der Auslaugbarkeit durchgeführt, wobei als Maß für den eluierbaren Anteil der gelöste organische Kohlenstoff (*DOC*) verfolgt wurde. Im einzelnen wurde dabei der pH-Wert, das Verhältnis von Boden zum Extraktionsmittel Wasser und die Extraktionsdauer variiert. Darüber hinaus wurde ein Kaskadentest mit mehrfacher Erneuerung des Elutionsmittels durchgeführt.

Auf die Mobilisierung anorganischer Bestandteile wird in Kapitel 6.4 ausführlicher eingegangen; die Identifizierung der wassereluierbaren Stoffe wird in Kapitel 9 behandelt.

**Tabelle 6:** Übersicht über angewandte Elutionsverfahren für Feststoffproben. Die beiden letzten Verfahren dienen der Ermittlung des Elementvorrats.

Verfahren	L / S	Eluent	Durchführung	Vorteile/Nachteile	Literatur
Elution nach <i>DEV S4</i>	10 : 1	dest. Wasser	Schütteln bzw. Drehen, 24 Stunden	keine maximale Auslaugbarkeit, lediglich Emission über gewissen Zeitraum	<i>DIN 38414-S4</i>
<i>NLO</i> <sup>1</sup> -Verfahren	10 : 1	dest. Wasser	Probe in Becher einhängen, 24 h rühren	keine mechanische Beanspruchung	<i>DIN 38414-S4</i>
Ammoniumnitrat-extraktion	50: 20	1 mol/l $NH_4NO_3$	Schütteln mit 20 U/min, 2 Stunden	Extraktion mobiler Spurenelemente in Mineralböden, Beurteilung der Pflanzenverfügbarkeit	<i>DIN V 19730</i> , [51]
Toxicity Characteristic Leaching Procedure, <i>TCLP</i>	20 : 1	Essigsäure, pH 4,93 oder 2,88	Schütteln mit 30 U/min, Filtration über 0,6-0,8 µm, 18 Stunden	Mobilität von organischen und anorganischen Schadstoffen in flüssigen, festen und mehrphasigen Abfällen, grobe Simulation von Deponiesickerwässern	<i>US EPA (1986)</i>
Niederländischer Säulentest	1:10-10 x	angesäuertes Wasser pH = 4	getrocknetes Material in Säule von unten nach oben durchströmen, > 20 Tage	kurz- und mittelfristige Abschätzung des Auslaugverhaltens	<i>NEN 7343</i>
Niederländischer Kaskadentest	20 : 1 5 x	angesäuertes Wasser, pH 4	Schütteln, 5 mal 23 Stunden	kumulative Auslaugung	<i>NEN 7343</i>
Niederländischer Test: Maximale Auslaugbarkeit	50 : 1 2 x	Wasser pH ≤ 7 und ≤ 4	Verrühren, 2 mal 3 Stunden	Maximale Auslaugbarkeit von anorganischen und organischen Stoffen	<i>NEN 7341</i>
Niederländischer Diffusionstest	5 : 1 8 x	angesäuertes Wasser pH 4	Probe 8 mal mit frischem Eluenten auslaugen	Bestimmung der Auslaugbarkeit durch Diffusion.	<i>NEN 7345/7346</i>
Schweizer <i>TVA</i> <sup>2</sup> -Test	10 : 1 2 x	$CO_2$ -gesättigtes Wasser pH 4-4,5	Einblasen von $CO_2$ in die Elutionsflüssigkeit, 2 mal 24 h	keine Angaben	<i>TVA (1991)</i>
pHstat-Versuch	10 : 1	Wasser pH 4 und 11	Geschüttelt bei pH 4 und 11, pH-Regulation durch Titration, 24 h	Langzeitverhalten von Schwermetallen in Porenlösungen	[52]
Aufschluß mit Königswasser	28 / 3	Salpetersre./ Salzsäure.	Extraktion bei Siedetemperatur, 2 h	Bestimmung des Elementvorrats, ungeeignet zur Beurteilung des Auslaugverhaltens, da stark oxidierende Bedingungen	<i>DIN 38414-S7</i>
Sequentielle Extraktion		1 M $NH_4Ac$ pH 7; 1 M $NaAc$ pH 5; 1 M $NH_2OH \cdot HCl$ und 0,01 M $HNO_3$ pH 2; 0,2 M $C_2H_2O_4$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ pH 2; $HNO_3$	konzentrierte $HNO_3$ bei 120°C	Differenzierung der chemischen Bindungsformen in Böden und Sedimenten	[53], [54]

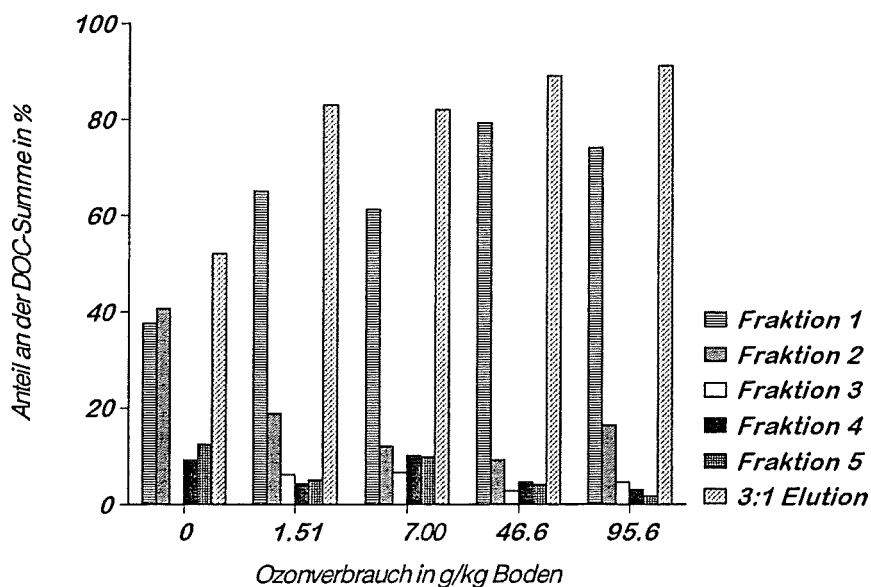
<sup>1</sup> Niedersächsisches Landesamt für Ökologie

<sup>2</sup> Technische Verordnung Abfall des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landwirtschaft der Schweiz

## 5.1 Kaskadenelution zur Bestimmung der kumulativen Auslaugung

Ziel des hier durchgeführten dynamischen Kaskadentests war es festzustellen, welcher Anteil an auslaugbarem organischen Kohlenstoff maximal eluierbar war, um so einschätzen zu können, wieviel im Vergleich dazu bei einer für die Routineanalytik praktikableren einmaligen Elution erfaßt wird. Die Kaskadenelution erfolgte unter mehrfacher Erneuerung der Extraktionsflüssigkeit Wasser.

Im einzelnen wurde unterschiedlich lang ozonbehandelter Boden fünfmal mit bidestilliertem Wasser im Verhältnis 1:1 versetzt. Bei jeder neuen Extraktion wurde dem Boden dieselbe Flüssigkeitsmenge wie bei der ersten Fraktion zugesetzt. Die Elution wurde für die Dauer von 20 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeführt und der wäßrige Überstand nach Zentrifugation in vorgewogene Erlenmeyerkolben abdekantiert. Die Volumenbestimmung der jeweiligen Eluatfraktionen erfolgte durch Wägung unter Annahme einer Dichte von 1,0 kg/L. Durch Rechnung wurde derjenige *DOC*-Gehalt ermittelt, der bei dem jeweiligen Extraktionsschritt zusätzlich eluiert wurde (zur genauen Durchführung und Berechnung vergleiche Anhang A 4 und B 14). Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 14 gezeigt.



**Abbildung 14:** Vergleich des eluierbaren *DOC*-Gehalts unterschiedlich stark ozonbehandelten Bodens bei einmaliger Elution (Flüssigkeits- zu Feststoffverhältnis von 3:1) mit einer fünfmalig durchgeführten Kaskadenelution im Verhältnis 1:1 (Anteile bezogen auf die Summe des *DOC* aus der Mehrfachelution)

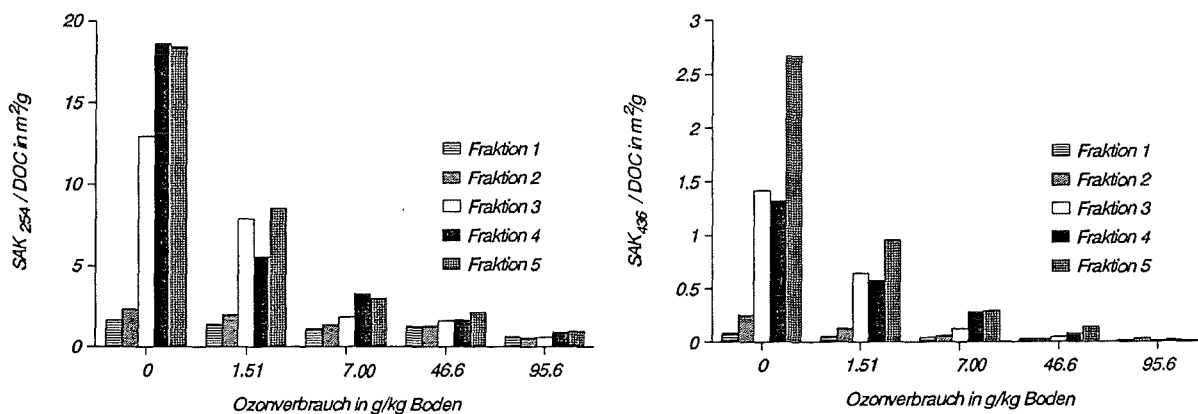
Mit Ausnahme des unbehandelten Ausgangsbodens waren zwischen 60 und 80 % des nach fünfmaligem Extrahieren erhaltenen organischen Kohlenstoffs bereits in der ersten Fraktion zu finden. Beim Ausgangsboden wurden erst durch zweimalige 1:1-Elution eine 80 %ige „Ausbeute“ erreicht. Bei der fünften Fraktion wurden noch 2-10 % des insgesamt erfaßten *DOC* eluiert, wobei besonders die mit geringen Ozondosen behandelten Böden noch relativ viel organischen Kohlenstoff in die wäßrige Lösung abgaben. Man kann also davon ausgehen, daß durch eine Fünffachelution mit einem

Flüssigkeits- zu Feststoffverhältnis von 1:1 noch keine vollständige Auslaugung erreicht wird.

Eine einmalige 3:1-Elution erfaßte jedoch bereits zwischen 80 und 90 % des durch fünfmalige Extraktion der ozonbehandelten Böden erhaltenen organischen Kohlenstoffs. Somit kann davon ausgegangen werden, daß eine einmalige 3:1-Elution bereits einen für die Bewertung ausreichenden Anteil der eluierbaren organischen Verbindungen erfaßt.

Bei der Durchführung der Kaskadenelution fiel die unterschiedliche Färbung und Farbintensität der einzelnen Fraktionen auf. Der allgemeine Verlauf der Farbintensität innerhalb einer Elutionsreihe war so, daß immer die erste Fraktion am farbintensivsten war, da ja, wie in Abbildung 14 diskutiert, der größte Anteil an eluierbarem *DOC* bereits hierin gelöst wurde. Die nachfolgenden Fraktionen zwei bis fünf waren weniger farbintensiv. Auffällig war jedoch deren Farbe, die sich, mit Ausnahme des am stärksten ozonbehandelten Bodens, von hellen nach dunklen Brauntönen änderte.

Zur Charakterisierung der stofflichen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wurde die auf die Kohlenstoffmasse bezogene spektrale Absorption ( $E_{C\text{-spez}}$ ) im ultravioletten ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) und sichtbaren ( $\lambda = 436 \text{ nm}$ ) Bereich bestimmt. Abbildung 15 zeigt die spektralen Absorptionskoeffizienten der einzelnen Fraktionen in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.



a)  $E_{C\text{-spez}}$  im UV-Bereich bei  $\lambda = 254 \text{ nm}$

b)  $E_{C\text{-spez}}$  im VIS-Bereich bei  $\lambda = 436 \text{ nm}$

**Abbildung 15:** Veränderung der kohlenstoffmassenbezogenen Absorption ( $E_{C\text{-spez}}$ ) im ultravioletten und sichtbaren Bereich der einzelnen Fraktionen aus der batchweisen Elution in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.

Zunächst erkennt man eine deutliche Abnahme sowohl der Absorption im sichtbaren als auch im ultravioletten Spektralbereich bei zunehmendem Ozonverbrauch. Dies wird in Kapitel 6.2 ausführlich diskutiert. An dieser Stelle interessiert jedoch der Gang des *SAK* innerhalb der Elutionsreihen. Es wird deutlich, daß UV- und VIS-aktive Substanzen in zunehmendem Maße in den höheren Fraktionen aus der Gesamtmischung hervortreten und das Absorptionsverhalten der Lösung dominieren. Dabei handelt es sich vermutlich um unpolare Stoffe mit ungesättigten und aromatischen Molekülanteilen wie hochmolekulare Huminstoffe, die eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen und daher erst nach mehrfacher Erneuerung des Extraktionsmediums eluiert werden. Ein

weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von Huminstoffen in späteren Fraktionen, speziell von säureunlöslichen Huminsäuren, war das Auftreten eines braunen Niederschlags beim Ansäuern der mit geringen Ozondosen behandelten Böden.

Eine Untersuchung der Fraktionen eins bis vier sowie des 3:1 Eluats auf die polaren Verbindungen Ameisensäure, Oxalsäure, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie ergab die in Tabelle 7 gezeigten Gehalte.

**Tabelle 7:** Prozentuale Verteilung einiger organischer Säuren und anorganischer Anionen eines ozonbehandelten Bodens (Ozonverbrauch 46,6 g/kg Boden) auf die einzelnen Fraktionen einer mehrmaligen Extraktion mit Wasser im Verhältnis 1:1 im Vergleich zu einer einmaligen 3:1-Elution (Anteile bezogen auf die Summe der Gehalte aus viermaliger Elution; Absolutwerte siehe Anhang B 14)

Anteil an der insgesamt eluierten Stoffmenge in %				
	<i>Ameisensäure</i>	<i>Oxalsäure</i>	<i>Nitrat</i>	<i>Sulfat</i>
<i>Fraktion 1</i>	86	84	96	88
<i>Fraktion 2</i>	9,1	6,6	0,3	6,2
<i>Fraktion 3</i>	3,9	5,2	1,2	3,1
<i>Fraktion 4</i>	1,5	3,9	2,7	3,1
<i>3:1-Elution</i>	100	99	102	109

Es zeigt sich, daß die 3:1-Elution in einem Schritt die gleiche Ausbeute ergibt wie vier aufeinanderfolgende Kaskadenelutionen. Im Falle von Nitrat erwartet man bereits in der ersten Fraktion eine 100 %ige Elution, da man davon ausgehen kann, daß keine Sorption von Nitrat an Bodenmineralien stattfindet. Der zu 96 % bestimmte Anteil an Nitrat in der ersten Fraktion entspricht einer nahezu vollständigen Elution. Die geringen ermittelten Anteile in den Fraktionen 2-4 lassen auf einen sich summierenden Meßfehler<sup>1</sup> schließen.

Sulfat wird zum Teil an den Bodenmineralien sorbiert, so daß nicht mit einem 100 %igen Anteil in der ersten Fraktion gerechnet werden kann. Analog ist zu erwarten, daß Ameisen- und Oxalsäure in bestimmtem Umfang von den Bodenmineralien retardiert werden. Wie Tabelle 7 verdeutlicht, werden bereits rund 90 % dieser leicht löslichen, jedoch sorbierbaren Stoffe in der ersten Fraktion eluiert.

Abschließend läßt sich aus diesen Ergebnissen schließen, daß durch eine einmalige 3:1 Elution alle hochpolaren Elektrolyte sowie die als Endprodukte der Ozonisierung bekannten  $C_1$ - und  $C_2$ -Säuren weitgehend erfaßt werden.

<sup>1</sup> Durch die Berechnung des jeweils zusätzlich eluierten Gehalts in jeder Fraktion summiert sich der Meßfehler bei den späteren Fraktionen (vgl. Anhang A 4).

## 5.2 Einfluß des pH-Werts auf den wassereludierbaren Gehalt an organischem Kohlenstoff

Durch die Verwendung von destilliertem Wasser als Elutionsmedium, das kaum Fremdionen und keine Pufferkapazität aufweist, werden Zusammensetzung und pH-Wert beim *S4*-Test analog dem Regenwasser durch das Material selbst bestimmt. Viele Vorgänge im Boden sind jedoch stark vom pH-Wert abhängig. Beispielsweise sind Huminstoffe in der Lage, über ihre polaren, funktionellen Gruppen je nach pH-Wert mehr oder weniger stabile Assoziate mit den Tonanteilen eines Bodens zu bilden.

Deshalb verwendet man üblicherweise 0,1 molare Natronlauge zur Extraktion von Humin- und Fulvinsäuren durch Bildung löslicher Alkaliumate. Es ist jedoch auch mit einer erhöhten Löslichkeit einzelner Stoffe im stark Sauren zu rechnen, wie beispielsweise bei der als Abbauprodukt der Ozonisierung bekannten Oxalsäure, die bei normalem Boden pH-Wert als schwerlösliches Calciumoxalat vorliegen kann.

Enthält ein Boden große Mengen an Carbonat, so liegt der Boden pH-Wert im schwach alkalischen Bereich. Ein solcher Boden hat eine relativ große Pufferkapazität gegenüber Säuren – bis zu einem gewissen Umfang auch gegenüber den bei der Ozonanwendung entstehenden sauren funktionellen Gruppen.

Im folgenden wurde daher der verwendete Standardboden unterschiedlich lange mit Ozon behandelt und danach bei vier verschiedenen pH-Werten eluiert. Als Elutionsmittel dienten:

- bidestilliertes Wasser zur Elution beim jeweiligen Boden-pH-Wert
- 0,05 molare Schwefelsäure, wodurch sich ein pH-Wert des Eluats zwischen 1,4 und 1,5 einstellte
- 0,1 molarer Boratpuffer mit einem pH-Wert von 8,0, der in einem pH-Wert des Eluats zwischen 5,1 und 6,7 resultierte
- 0,1 molare Natronlauge, die einen Eluat-pH-Wert zwischen 10,5 und 12,4 ergab

Die Elution wurde zwei Stunden lang auf einer Schüttelmaschine mit einem Verhältnis Elutionsmittel zu Boden von 3:1 durchgeführt. Danach wurde zentrifugiert, durch einen Membranfilter der Porenweite 0,45 µm filtriert und der *DOC*-Gehalt bestimmt.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der *DOC*-Bestimmungen aufgeführt. Der *DOC* wurde jeweils auf die Bodentrockenmasse bezogen.

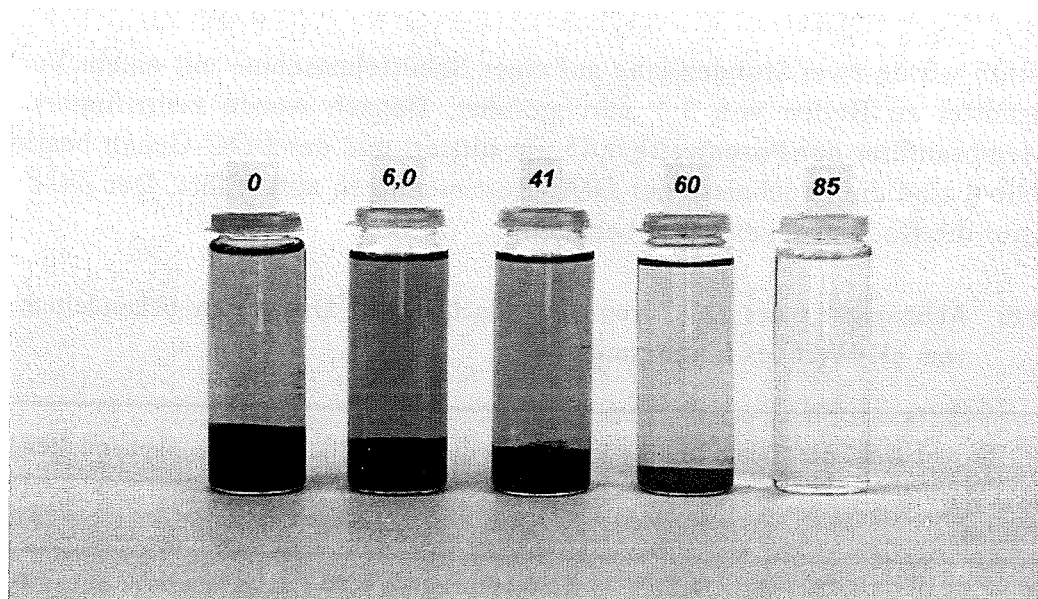
**Tabelle 8:** Abhängigkeit des *DOC* von mit verschiedenen Ozondosen behandeltem Boden vom pH-Wert des Elutionsmittels.

<i>DOC</i> der Eluate in g/kg Boden von unterschiedlich lang ozonbehandelten Böden						
<i>Ozonverbrauch in g/kg Boden</i>	0	6,00	26,4	41,0	85,3	118,0
<i>pH</i> = 1,0	1,79	4,77	6,69	7,50	n.b.	2,41
<i>pH</i> = 6,8	1,24	3,60	6,04	6,85	3,97	1,41
<i>pH</i> = 8,0	1,63	3,52	5,83	6,61	n.b.	1,33
<i>pH</i> = 11,0	8,38	11,5	10,8	9,81	5,62	1,86

Es ergab sich, daß der Anteil an eluierbarem organischen Kohlenstoff im pH-Bereich zwischen 1,0 und 8,0 mit Ausnahme des unbehandelten Ausgangsbodens mit sinkendem pH-Wert ansteigt. Dieses Verhalten ist bei den mit hohen Ozondosen behandelten Böden besonders ausgeprägt. Die erhöhte Löslichkeit bei Elution im sauren pH-Bereich kann damit erklärt werden, daß Bodeneinhaltsstoffe oder die bei der Ozonisierung entstehenden Produkte saure funktionelle Gruppen enthalten, die im neutralen pH-Bereich entweder an mehrwertige Kationen, zum Beispiel aus der Tonfraktion adsorbiert sind oder unlösliche Salze bilden, die erst im stark Sauren löslich sind, wie zum Beispiel Calciumoxalat. Ansonsten wäre bereits eine stark erhöhte Löslichkeit bei der Elution mit Wasser gegenüber der Elution mit Boratpuffer zu erwarten, da der Boden-pH-Wert bereits bei niedrigen Ozondosen absinkt, und der pH-Wert des wäßrigen Eluats bei einem Ozonverbrauch von 26 g/kg Boden einen Wert von 3 aufweist, wie im Folgenden in Kapitel 6.2.3 noch ausführlich diskutiert wird.

Die Elution mit 0,1-molarer Natronlauge ergab, mit Ausnahme des am stärksten ozonten Bodens, immer den höchsten Anteil an eluierbarem organischen Kohlenstoff. Dieser Effekt war vor allem beim unbehandelten Boden und bei den mit geringen Ozondosen behandelten Bodenproben besonders ausgeprägt. Dies läßt sich verstehen, wenn angenommen wird, daß bei der längsten hier durchgeführten Ozonbehandlung die gesamte alkalisch eluierbare Matrix, das heißt insbesondere die alkalilöslichen Huminsäuren, umgesetzt worden sind. Parallel dazu nimmt die Menge an säureextrahierbaren Substanzen zu. Dies kann, wie bereits erwähnt, auf die Bildung von Ozonisierungsprodukten wie Oxalsäure zurückgeführt werden.

Die verstärkte Mobilisierung der makromolekularen Huminstoffe im Alkalischen veranschaulicht auch Abbildung 16. Hierbei wurden jeweils 30 mL der alkalischen Eluate mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt, so daß die Huminsäuren wieder ausfielen.



**Abbildung 16:** Veränderung des Anteils an Huminsäuren im Verlauf der Ozonbehandlung; die angegebenen Zahlenwerte entsprechen dem Ozonverbrauch in g/kg Boden (Elution mit 0,1-molarer  $\text{NaOH}$ , angesäuert mit  $\text{HCl}$  auf pH 1,0)



Man erkennt, wie die ausgefällten Huminsäuren im Lauf der Ozonbehandlung abnehmen, zunehmend heller werden und schließlich nur noch niedermolekulare, farblose Verbindungen vorliegen.

### 5.3 Einfluß von Extraktionsdauer und vom Verhältnis Boden zu Extraktionsmittel auf den wasserelulierbaren organischen Kohlenstoffgehalt

Zur Untersuchung des Einflusses der Extraktionsmenge auf die Eluierbarkeit wurden destilliertes Wasser und Boden in 100 mL Polyethylenflaschen in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen eingewogen und auf einer Schüttelmaschine durchmischt. Der Einfluß der Extraktionsdauer auf den Anteil an löslichem organischen Kohlenstoff war Gegenstand einer weiteren Versuchsreihe. Nach Abzentrifugieren (3000 U/min) und Filtrieren durch Membranfilter der Porenweite 0,45 µm wurde der *DOC* der Eluate bestimmt.

Abbildung 17 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit der Elution des organischen Kohlenstoffs eines kurze Zeit mit Ozon behandelten Bodens vom Verhältnis Wasser zu Boden und eines lange Zeit mit Ozon behandelten Bodens von der Elutionsdauer.

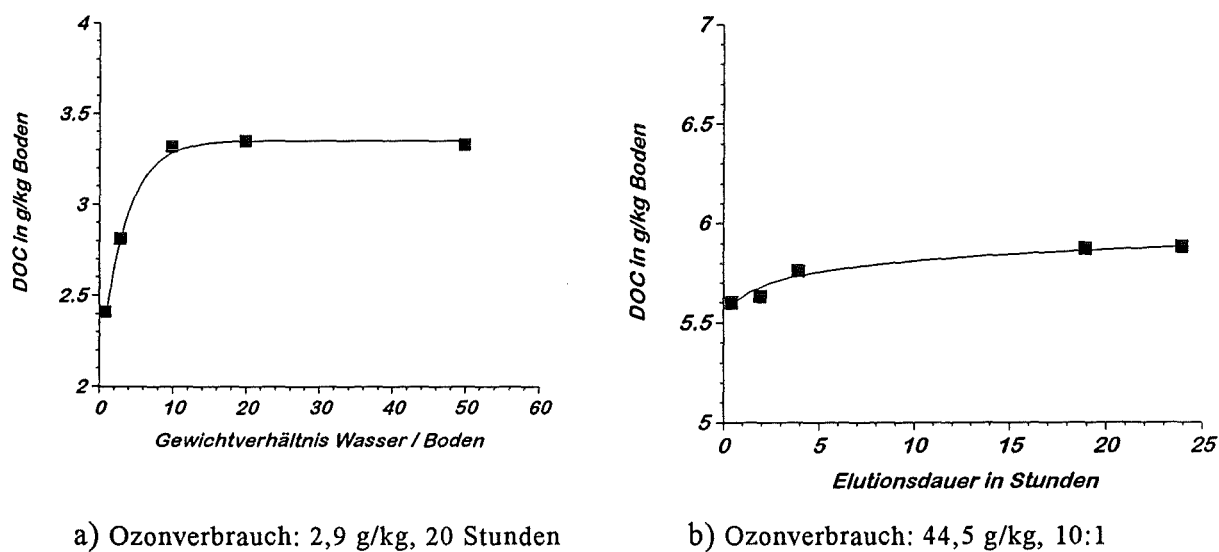


Abbildung 17: Abhängigkeit des *DOC* eines ozonbehandelten Bodens vom Gewichtverhältnis Wasser zu Boden und von der Elutionsdauer.

Die Elutionsdauer hat einen eher geringen Einfluß auf den eluierbaren DOC und nimmt im vorliegenden Beispiel bei einer Elutionsdauer von 24 Stunden gegenüber einer Elutionsdauer von 30 Minuten nur um etwa 5 % zu. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß man bei den über eine relativ kurze Zeitspanne durchgeführten Elutionsversuchen lediglich die Information über die Emissionen innerhalb einer gewissen Frist erhält. Sehr langsam ablaufende Umsetzungsprozesse, wie zum Beispiel die Carbonatbildung oder auch die Produkte einer eventuellen mikrobiellen Mobilisierung, werden bei einem solchen Verfahren nicht berücksichtigt.

Einen etwas größeren Einfluß auf den eluierbaren Anteil an organischer Substanz hat das Gewichtsverhältnis Wasser zu Boden, das ab einem Verhältnis von 10:1 annähernd konstant bleibt und im vorliegenden Fall gegenüber dem Verhältnis von 1:1 um etwa 30 % und gegenüber dem Verhältnis 3:1 um 15 % zugenommen hat. Wie bereits bei den Versuchen zur Kaskadenelution gezeigt, wirkt sich eine größere Extraktionsmenge vor allem bei den mit geringeren Ozondosen behandelten Böden löslichkeitssteigernd auf die höhermolekularen organischen Inhaltsstoffe aus.

## 5.4 Resümee

Abschließend bleibt festzuhalten, daß eine Elution, wie sie im *S4*-Verfahren nach *DEV*, *DIN 38414*, beschrieben ist, auch für ozonbehandelten Boden zu befriedigenden Ergebnissen führt. Gerade im Hinblick auf den Transport von durch die Ozonung entstehenden oder freiwerdenden hochoxidierten und polaren Stoffen ins Grundwasser kann mit einer weitgehenden Erfassung derselben gerechnet werden. Auch unpolare Stoffe werden in größeren Mengen erfaßt, wie die Untersuchungen zur spektralen Absorption gezeigt haben. Inwieweit organische Lösungsvermittler in der Elutionsflüssigkeit (beispielsweise Tenside oder Emulgatoren) die Mobilität insbesondere von unpolaren Stoffen beeinflussen können, wurde nicht untersucht.

Der pH-Wert ist ein entscheidender Faktor für die Eluierbarkeit. Insbesondere nach längerer Ozonbehandlung wirken sich stark saure pH-Bedingungen deutlich löslichkeitserhöhend auf die mobilisierbaren Bodeninhaltsstoffe aus. Da in dieser Arbeit in der Hauptsache die unter weitgehend natürlichen Bedingungen bestehende Mobilität interessiert, kann bei dem sich abhängig vom Ozonungsgrad einstellenden pH-Wert eluiert werden.

## 6 Untersuchung der Veränderung der Bodensubstanz und des wäßrigen Eluats durch die Ozonbehandlung anhand von Summenparametern

Die Veränderungen, die sich durch die Anwendung von Ozon auf Bodenmaterial ergeben, sind aufgrund der komplexen Zusammensetzung, vor allem auch der organischen Bestandteile, nicht einfach zu beschreiben. Viele bodenchemische Analysenparameter dienen ursprünglich der Charakterisierung des unveränderten natürlichen Bodens im Hinblick auf biologische und geologische Eigenschaften sowie landwirtschaftliche Nutzungsmöglichkeiten.

Bei einer Behandlung von Bodenmaterial mit Ozon kann man mit Veränderungen sowohl der die Matrix bildenden Bestandteile als auch der organischen Substanz rechnen. Damit einhergehend wird sich die Mobilität der Inhaltsstoffe und Abbauprodukte erhöhen. Da der Transport im wesentlichen in der wäßrigen Phase stattfindet, ist anzunehmen, daß sowohl ozonresistente als auch hochoxidierte Produkte in das Grundwasser eingetragen werden können.

Zur Charakterisierung dieser Vorgänge erscheint die Anwendung wasserchemischer Parameter sinnvoll. Im folgenden wird daher versucht, eine Charakterisierung der Veränderungen des ozonbehandelten Bodens und insbesondere des wäßrigen Eluats anhand summarischer Meßgrößen vorzunehmen. Dazu verwendet wurden die Meßgrößen *Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt* im Boden und im wäßrigen Eluat, *chemischer Sauerstoffbedarf*, *spektrale Absorption* im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich, *pH-Wert*, *neutralisierbare Säureäquivalente* und *anorganische Bestandteile*.

### 6.1 Veränderung des Kohlenstoffgehalts des Bodens

Der Kohlenstoffgehalt eines Bodens setzt sich zusammen aus den organischen Kohlenstoffverbindungen, die überwiegend aus Huminstoffen bestehen, und dem Anteil an anorganischem, das heißt carbonatischem Kohlenstoff (siehe Kapitel 2.1). Der Carbonatanteil beeinflußt vor allem das Pufferungsvermögen und damit auch den pH-Wert. Bei dem verwendeten Standardboden handelt es sich um einen schwach sauren Ackerboden der obersten Bodenschicht, dessen Gehalt an carbonatischem Kohlenstoff nur etwa 0,003 Gew.% entsprechend 30 mg/kg Boden ausmacht und der infolgedessen eine sehr geringe Säurekapazität aufweist. Der Gesamtkohlenstoffgehalt wurde zu 2,2 Gewichtsprozent bestimmt. Da der anorganische Kohlenstoffanteil sehr gering ist, entspricht der Gesamtkohlenstoffgehalt damit in etwa dem organischen Kohlenstoffgehalt.

Die durch Ozon bewirkte Veränderung des Bodens ist optisch an einer deutlichen Aufhellung bis hin zu einer hellbeigen Farbe nach sehr langer Ozonbehandlung zu erkennen. Die Wasserkapazität sinkt um etwa ein Drittel des Ausgangswertes von

41 % auf 26 % durch Zerstörung der gefügebildenden organischen Makromoleküle (siehe auch Abbildung B 2 im Anhang).

Abbildung 18 zeigt, wie sich der organische Kohlenstoffgehalt und das im Abgasstrom bestimmte Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch während der Ozonbehandlung verändern.

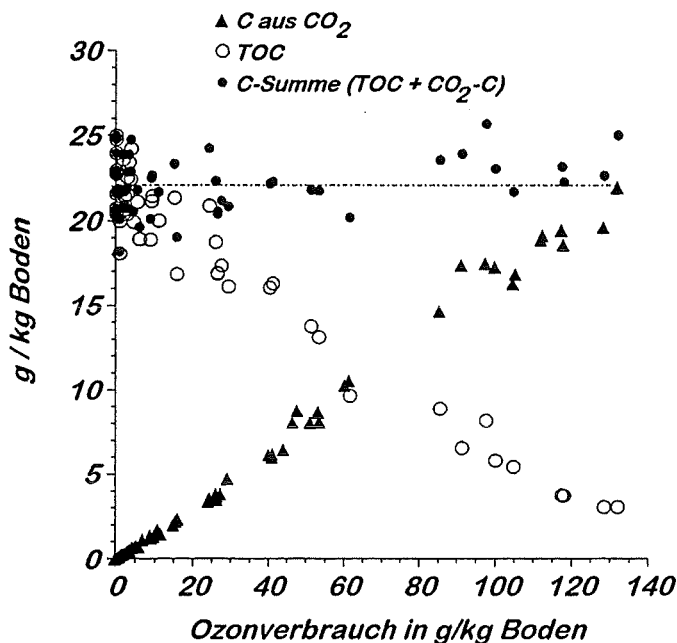


Abbildung 18: Anteil an mineralisiertem Kohlenstoff und an im Boden verbleibenden organischen Kohlenstoff im Verlauf der Ozonbehandlung

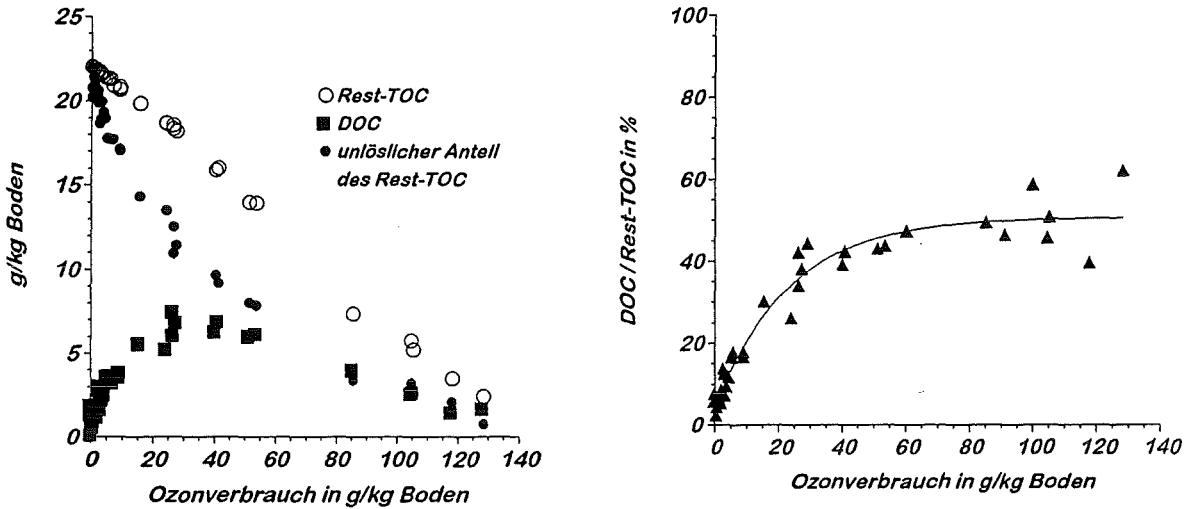
Man erkennt, daß das über den Abgasstrom entweichende Kohlendioxid mit steigendem Ozonverbrauch stetig zunimmt. Dementsprechend sinkt der im Boden verbleibende organische Kohlenstoffgehalt. Bemerkenswert ist, daß die Summe des im Boden verbliebenen Kohlenstoffs und über den Abgasstrom entwichenen  $CO_2$  konstant bleibt, wengleich die Meßwerte etwas streuen. Das bedeutet, daß die Kohlenstoffbilanz im Rahmen der Meßgenauigkeit<sup>1</sup> erfüllt ist.

Wie später in Kapitel 9 erläutert wird, entweicht bei der Ozonbehandlung des Bodens ca. ein Prozent des organischen Kohlenstoffs in Form flüchtiger organischer Verbindungen über den Abgasstrom.

Die Einführung polarer Gruppen in die Kohlenstoffgerüste der organischen Bodensubstanz im Laufe der Ozonbehandlung sollte zu einer erhöhten Löslichkeit derselben in Wasser führen. In welchem Umfang die Erhöhung der Eluierbarkeit des organischen Kohlenstoffs stattfindet, ist Abbildung 19 zu entnehmen. In Abbildung 19 a) findet man eine deutliche Zunahme des wassereluierbaren organischen Kohlenstoffs (*DOC*) bis zu einem Ozonverbrauch von 30 g/kg Boden, bei dem etwa 40-50 % des noch nicht mineralisierten Kohlenstoffs wasserlöslich sind. Danach sinkt der Gehalt an

<sup>1</sup> Bei der Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts des zermörsterten unbehandelten Ausgangsbodens wurde der organische Kohlenstoffgehalt aus 10 Messungen zu 22,0 g/kg mit einer Standardabweichung von 7 % bestimmt. Die relativ große Meßgenauigkeit ist durch das inhomogene Bodenmaterial bedingt, das sich bei der TC-Bestimmung infolge der geringen Probeneinwaage (100-500 mg) besonders auswirkt.

wassereludierbaren organischen Verbindungen wieder. Auffällig ist, daß das in Abbildung 19 b) dargestellte Verhältnis von eluierbarem *DOC* zu *TOC* der Bodenprobe bei höherem Ozonverbrauch anscheinend auf einen gleichbleibenden Wert zuläuft. Man hätte erwarten können, daß mit zunehmender Ozonbehandlung dieses Verhältnis bis auf den Wert 1 ansteigt, da zum Schluß ja nur noch niedermolekulare Verbindungen vorliegen.



- a) Verlauf des TOC während der Ozonung: aufgeschlüsselt nach löslichem und unlöslichem Anteil
- b) Anteil des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffs am Gesamtkohlenstoff

Abbildung 19: Eluierbarkeit des organischen Kohlenstoffs in Wasser in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch

Bei allen durchgeführten Versuchen, auch bei einem Langzeitversuch, bei dem 250 g Boden für die Dauer von 14 Tagen ozonbehandelt worden waren, wurde lediglich ein Mineralisierungsgrad von 90 % des Ausgangskohlenstoffgehalts erreicht. Aus dem in Kapitel 4 dargestellten zeitlichen Verlauf der Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs könnte man schließen, daß die Reaktion zum Stillstand kommt. Trägt man den Kohlenstoffabbau jedoch gegen den Ozonverbrauch auf, so beobachtet man einen stetigen linearen Abfall. Bei dieser Auftragung besteht kein Anzeichen dafür, daß lediglich 90 % des *TOC* mineralisierbar sind. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß die Reaktion sehr langsam wird, so daß im durchgeführten Versuchszeitraum kein größerer Mineralisierungsgrad erreicht werden konnte.

## 6.2 Chemische Veränderung des wassereludierbaren Kohlenstoffanteils

In diesem Kapitel wurde anhand der bereits erwähnten wasserchemischen Summenparameter *DOC*, *CSB*, pH-Wert, neutralisierbare Säureäquivalente und spektrale Absorption im *UV/VIS*-Bereich die Veränderung des löslichen organischen Kohlenstoffanteils charakterisiert.

### 6.2.1 Veränderung des Oxidationszustandes

Die Einführung von Sauerstoff in die organischen Makromoleküle läßt sich am deutlichsten am chemischen Sauerstoffbedarf (*CSB* = Menge an Sauerstoff, die für eine vollständige Oxidation der Probe mit Chromschwefelsäure benötigt wird) verfolgen. Der Quotient aus chemischem Sauerstoffbedarf und organisch gebundenem Kohlenstoff ist ein Maß für den Oxidationszustand einer Probe. In Abbildung 20 sind die *CSB/TOC*-Verhältnisse verschiedener organischer Verbindungen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Kohlenstoffs aufgetragen. Man erkennt daraus, daß das genannte Verhältnis zahlenmäßig den Wert 0 bis 5,3 einnehmen kann, wobei die mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs von -4 bis +4 gehen kann.

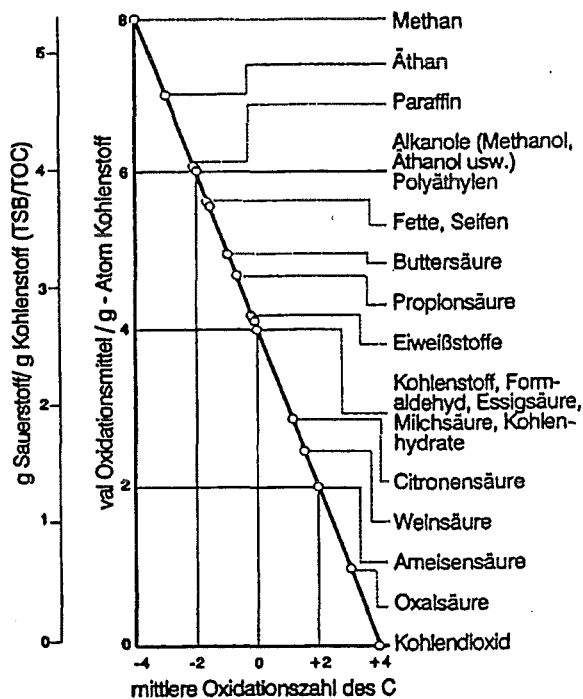
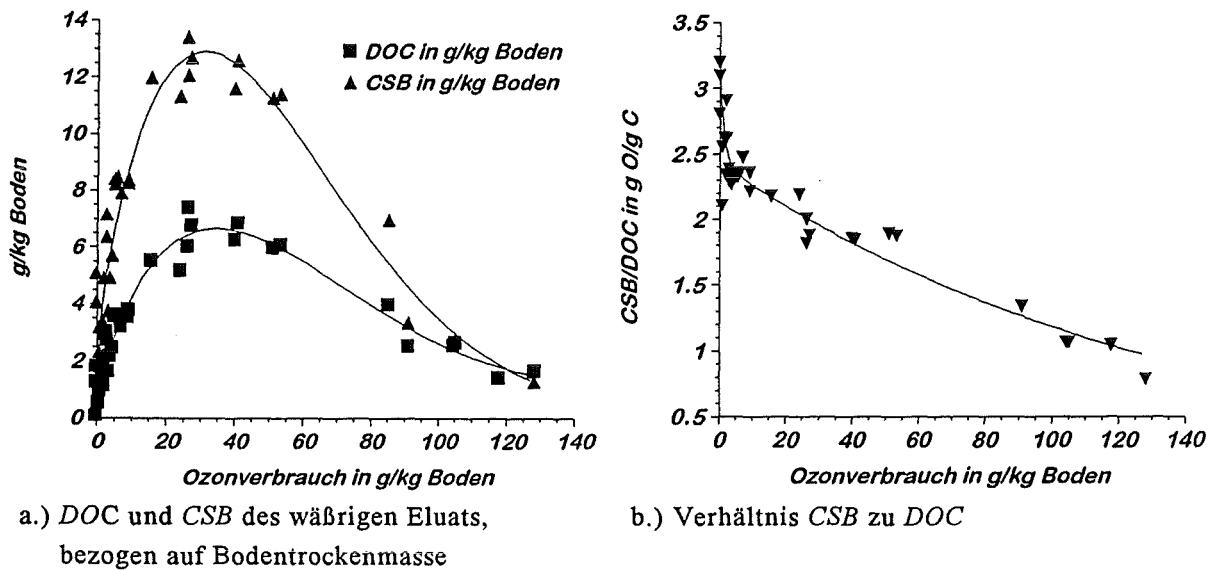


Abbildung 20: *CSB/TOC*-Verhältnis verschiedener organischer Verbindungen in Abhängigkeit der mittleren Oxidationsstufe des Kohlenstoffs nach [56]

Üblicherweise wird die Bestimmung des *CSB* auf wäßrige Lösungen angewandt, wobei der verbrauchte Anteil an Dichromat bzw. die gebildete  $Cr^{3+}$ -Menge bestimmt wird. Erste Ansätze zur Bestimmung des *CSB* im Boden durch Messung der emittierten Kohlendioxidmenge bei Zusatz von Chromschwefelsäure befinden sich in der Entwicklung, erwiesen sich aber noch nicht als ausgereift genug für den Zweck dieser Arbeit. Es wurde daher lediglich der *CSB* des wäßrigen Eluats bestimmt, da das Hauptaugenmerk auf den durch Wasser mobilisierbaren Produkten lag.

Der Verlauf des *CSB* und nochmals zum Vergleich des *DOC*, der bereits in Abbildung 17 a) diskutiert wurde, sind in Abbildung 21 a) eingetragen. Beide durchlaufen bei einem Ozonverbrauch von etwa 30 g je kg Boden ein Maximum, wobei der Anteil an löslichem organischen Kohlenstoff gegenüber dem Zustand vor der Behandlung um das Fünffache größer ist. Bei noch höherem Ozonverbrauch sinken *DOC* und *CSB* infolge der zunehmenden Mineralisierung wieder deutlich ab.



**Abbildung 21:** Veränderung des gelösten organischen Kohlenstoffgehalts (*DOC*) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (*CSB*) im wässrigen Bodeneluat im Verlauf der Ozonung

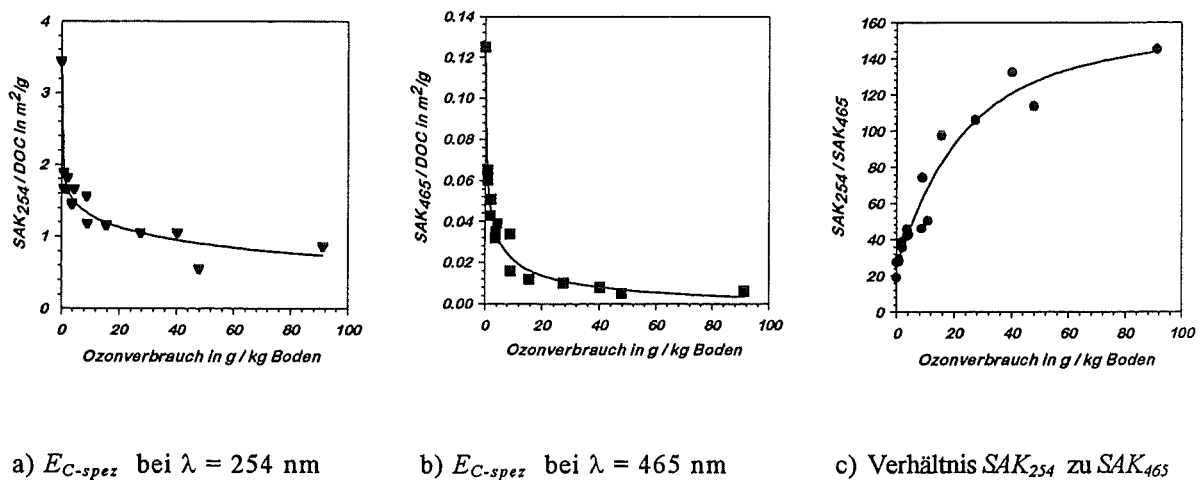
Die Änderung der Zusammensetzung der wässrigen Eluate lässt sich anhand des *CSB/DOC*-Verhältnisses abschätzen, das in Abbildung 21 b) dargestellt ist. Vor der Ozonbehandlung nimmt es den Wert 3,2 ein, was dem mittleren Oxidationsgrad eines Kohlenstoff-zu-Wasserstoff-Verhältnisses von 1 entspräche. Schon bei geringer Ozondosierung sinkt dieses Verhältnis auf etwa 2,4, was einem Oxidationsgrad entspricht, der etwas höher liegt als bei Essigsäure (2,7), Formaldehyd (2,7) oder Glucose (2,7) und etwas niedriger als bei Brenztraubensäure (2,2) oder Maleinsäure (2,0). Im weiteren Verlauf der Ozonbehandlung nimmt es langsam aber stetig ab, das heißt, es entstehen zunehmend höher oxidierte Produkte. Auch hier ist nicht zu erkennen, daß die Mineralisierung abgeschlossen ist und die Oxidation ab einer gewissen Stufe aufhört. Am Schluß erreicht das *CSB/DOC*-Verhältnis einen Wert unter 1,0, was auf das Vorliegen relativ großer Mengen an hochoxidierten Produkten wie Ameisensäure (1,3), Mesoxalsäure (0,89) oder Oxalsäure (0,67) schließen läßt. An dieser Stelle wäre es interessant, das genannte Verhältnis für die organische Bodensubstanz mit ausreichender Verlässlichkeit ermitteln zu können, um Rückschlüsse ziehen zu können, ob es sich bei dem verbleibenden nicht wasserleluierbaren organisch gebundenen Kohlenstoff um hochoxidierte Produkte oder noch nicht umgesetzte organische Bodensubstanz handelt.

### 6.2.2 Veränderung der spektralen Absorption im *UV-VIS*-Bereich

Für eine wasserchemische Betrachtung ist es auch interessant, wie sich die Absorption (*SAK*) im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ändert, da dadurch eine erste Charakterisierung der gelösten Stoffe vorgenommen werden kann (vgl. auch Kapitel 5.1).

Aufgrund der unterschiedlichen Anteile an gelösten organischen Verbindungen in den Eluaten ist es sinnvoller, die gemessenen Absorptionen auf den *DOC* zu beziehen. Hierdurch erhält man die kohlenstoffmassenbezogene spektrale Absorption  $E$ , die in Abbildung 22 a) und b) für die Wellenlängen 254 und 465 nm in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch dargestellt ist.

Es zeigt sich, daß die kohlenstoffmassenbezogenen Absorptionen sowohl im *UV*- als auch im *VIS*-Bereich beim wäßrigen Eluat des unbehandelten Bodens am höchsten sind. Sie entsprechen beim Ausgangsboden mit Werten von  $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$  im ultravioletten und  $0,13 \text{ m}^2/\text{g}$  im sichtbaren Bereich etwa den Verhältnissen, die man auch im Rheinwasser ( $2\text{-}3 \text{ m}^2/\text{g}$  bei 254 nm und  $0,1\text{-}0,3$  bei 436 nm nach [55]) vorfindet. Wie auch das zuvor diskutierte *CSB/DOC*-Verhältnis fallen sie bereits nach geringer Ozondosierung stark ab. Bei höherem Ozonverbrauch nehmen die kohlenstoffmassenbezogenen Absorptionen dann nur noch sehr langsam ab. Man kann daraus schliessen, daß im Eluat des nicht behandelten und des für kurze Zeit ozonbehandelten Bodens zunächst relativ viele Stoffe mit ungesättigten, aromatischen oder polymeren Molekülanteilen gelöst sind. Diese können zum einen schnell oxidiert werden; zum anderen kann eine Anreicherung nicht oder nur gering *UV-VIS*-aktiver Verbindungen stattfinden, die den *DOC*-Gehalt des Eluats erhöhen und dadurch den Quotienten  $E_{C\text{-spez}}$  erniedrigen.



**Abbildung 22:** Kohlenstoffmassenbezogene spektralen Absorption  $E_{C\text{-spez}}$  bei  $\lambda = 254$  und  $465 \text{ nm}$  und Verhältnis der spektralen Absorptionen bei  $254$  und  $465 \text{ nm}$

In Abbildung 22 c) ist das Verhältnis der Absorption bei  $254 \text{ nm}$  zu der bei  $465 \text{ nm}$  aufgetragen. Wie man schon bei genauer Betrachtung von Abbildung 22 a) und b) erkennen kann, reichern sich die bei einer Wellenlänge von  $465 \text{ nm}$  absorbierenden Stoffe schneller ab als diejenigen bei  $254 \text{ nm}$ .

Die nach der Ozonbehandlung erhaltenen Eluate sind zunächst dunkelbraun, gehen bei einem Ozonverbrauch um  $20 \text{ g/kg}$  Boden ins Hellgelbe über und sind ab einem Ozonverbrauch von etwa  $60 \text{ g/kg}$  Boden farblos.



### 6.2.3 Veränderung des pH-Werts und der neutralisierbaren Säureäquivalente

Bei dem verwendeten Boden handelt es sich um einen schwach sauren Ackerboden mit einer geringen Pufferkapazität gegenüber Säuren aufgrund seines geringen Carbonatgehaltes. Es war daher mit einer starken Versauerung des Bodens durch die Ozonbehandlung zu rechnen.

Abbildung 23 zeigt die Änderung des pH-Wertes des wäßrigen Bodeneluats im Verlauf der Ozonung. Der pH-Wert wurde in den nach den *DEV, DIN 38414, S 4* (vgl. Kapitel 5) hergestellten Eluaten nach Absetzen der festen Bestandteile bestimmt. Man erkennt die schnelle Abnahme des pH-Werts bis zu einem Ozonverbrauch von etwa 20 g/kg (entsprechend einer Ozonungsdauer von acht Stunden bei Verwendung von 250 g Boden). Danach erreicht der pH-Wert ein Plateau zwischen 3-3,5, bis er schließlich wieder ansteigt auf etwa 4,5.

Dieser Verlauf wird damit erklärt, daß zu Beginn der Ozonanwendung relativ schnell saure funktionelle Gruppen in die organische Bodensubstanz eingeführt werden. Im Bereich des Plateaus des pH-Wertes befindet sich auch das Maximum an wasserelulierbarem organischen Kohlenstoff. Ein pH-Wert von 3,0 würde sich beispielsweise ergeben, wenn eine 0,5 millimolare Oxalsäurelösung vorliegen würde, die entsprechend etwa 10 % des *DOC* ausmachen würde. Aber auch bei der Oxidation von organisch und anorganisch gebundenem Schwefel können Säureäquivalente entstehen, wie in Kapitel 6.6 erläutert wird.

Im Gegensatz zum *SAK* steigt der pH-Wert bei hohem Ozonverbrauch wieder an, obwohl man annehmen muß, daß es sich bei den gelösten Stoffen um starke organische Säuren handelt. Der Anstieg kann damit erklärt werden, daß schließlich auch die *C<sub>1</sub>*- und *C<sub>2</sub>*-Säuren mineralisiert werden, das heißt immer weniger gelöste Stoffe in der wäßrigen Phase vorliegen.

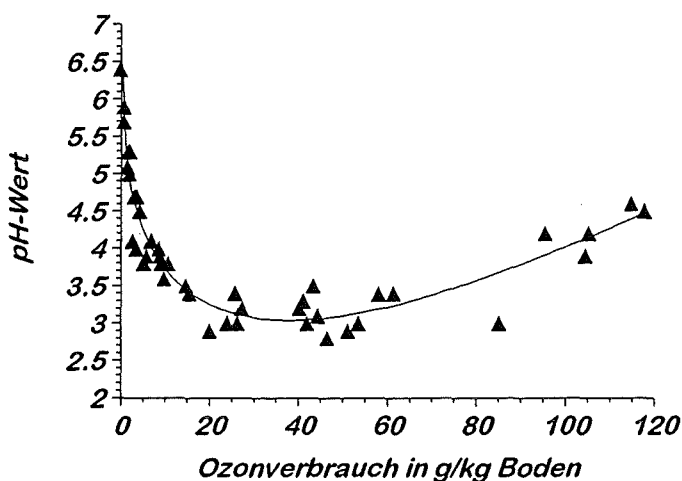
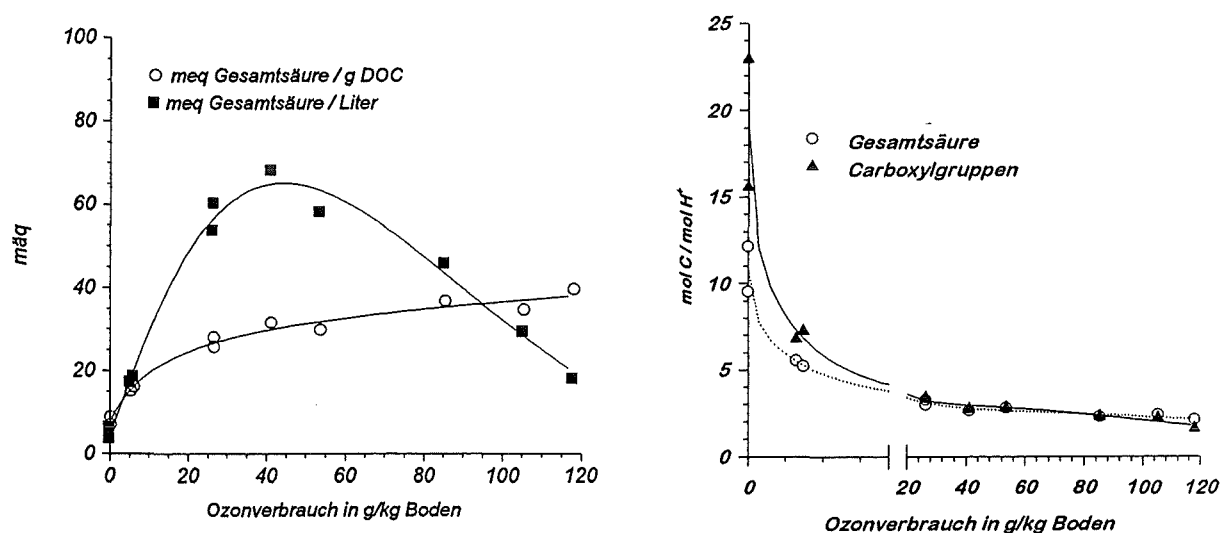


Abbildung 23: Änderung des pH-Werts des wäßrigen Bodeneluats im Verlauf der Ozonung

Die Bestimmung der neutralisierbaren Säureäquivalente des wäßrigen Eluats erfolgte nach einem von *Schnitzer* [57], [58] zur Charakterisierung isolierter Huminsäuren verwendeten Verfahren. Hierbei erfolgt die Bestimmung der neutralisierbaren Gesamtsäure durch Zusatz von Barytwasser unter Stickstoffatmosphäre und anschließender

Rücktitration des nicht umgesetzten Barytwassers. Weiterhin ist eine Unterscheidung der neutralisierbaren Carboxylgruppen möglich, indem die bei Zusatz einer Calciumacetatlösung freigesetzte Essigsäure titriert wird. Die Differenz aus titrierbarer Gesamtsäure und neutralisierbaren Carboxylgruppen entspricht dann dem Anteil an Phenolgruppen sowie dem Anteil an Metallionen, die ebenfalls Hydroxidionen verbrauchen, wie Eisen, Mangan und Aluminium. Abbildung 24 a) zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der neutralisierbaren Gesamtsäure pro Liter Eluat und bezogen auf den jeweiligen *DOC* der Lösung. Man erkennt, daß der Anteil an titrierbarer Gesamtsäure im Eluat ein Maximum bei einem Ozonverbrauch zwischen 30 und 60 g/kg Boden durchläuft, ähnlich wie *DOC* und *CSB* in Abbildung 21 auf Seite 49. Bezogen auf den *DOC* der Lösung nimmt der Anteil an titrierbarer Gesamtsäure bis zu einem Ozonverbrauch von 10 g/kg Boden stark zu und steigt danach nur noch langsam an.



a) neutralisierbare Säureäquivalente und Basenkapazität bezogen auf den *DOC*

b) molarer Anteil der sauren funktionellen Gruppen am *DOC*

**Abbildung 24:** Änderung der neutralisierbaren sauren funktionellen Gruppen im wässrigen Bodeneluat und des molaren Anteils der Gesamtsäure und der *COOH*-Gruppen am *DOC*

Bezieht man den molaren Anteil an titrierbarer Gesamtsäure und an neutralisierbaren Carboxylgruppen auf den molaren Gehalt an *DOC* der Lösung, so erhält man eine Abschätzung darüber, jedes wievielte *C*-Atom eine saure funktionelle Gruppe enthält. Dabei wird allerdings der bei der Bestimmung der Gesamtsäure ebenfalls erfaßte anorganische Anteil an hydroxidverbrauchenden Ionen nicht berücksichtigt. Im Vergleich zu den sehr hohen *DOC*-Gehalten ist dieser jedoch zu vernachlässigen (zu den Gehalten an anorganischen Bodeninhaltsstoffen siehe Kapitel 6.6). In Abbildung 24 b) sind die molaren Anteile an titrierbarer Gesamtsäure und neutralisierbaren Carboxylgruppen bezogen auf die molaren *DOC*-Gehalte aufgetragen. Im unbehandelten Boden enthält im Durchschnitt jedes 11. *C*-Atom ein Säureäquivalent und jedes 19. *C*-Atom eine Carboxylgruppe, das heißt, es müssen zu Beginn der Ozonung neben Carboxyl-

gruppen auch phenolische Gruppen vorliegen. Nach einem Ozonverbrauch von etwa 20 g/kg Boden sinkt das molare Verhältnis von *DOC* zu sowohl titrierbarer Gesamtsäure als auch neutralisierbaren Carboxylgruppen auf 3, bei längerer Ozonbehandlung auf 2. Es liegen hier offensichtlich keine oder nur sehr wenig phenolische *OH*-Gruppen vor.

Der Carboxylierungsgrad der organischen Substanzen läßt nicht darauf schließen, daß am Ende der Ozonbehandlung nur noch die als Endprodukte der Ozonisierung bekannte Oxal- und Ameisensäure vorliegt. Demnach muß auch der pH-Wert des Eluats noch durch andere schwache Säuren bestimmt werden.

#### 6.2.4 Zusammenfassung der allgemeinen Charakteristika der chemischen Veränderung der organischen Bodenmatrix

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Summenparameter *DOC*, *CSB*, *SAK*, titrierbare Säureäquivalente und pH-Wert erlauben eine erste Beurteilung der durch Ozon hervorgerufenen Veränderungen der organischen Bodensubstanz.

Es zeigt sich unter anderem, daß selbst vergleichsweise kleine Ozondosen (Ozonverbrauch unter 10 g/kg Boden) von erheblichem Einfluß sind. So sinkt das *CSB/DOC*-Verhältnis von 3,2 g *O/g C* schnell auf einen Wert um 2,4 und liegt am Ende bei ungefähr 1. Diesen Werten lassen sich Oxidationsgrade bekannter chemischer Verbindungen zuordnen. Damit wird ein erster Hinweis auf eventuell zu erwartende Verbindungen gegeben, die später in der Einzelstoffanalytik ausführlich diskutiert werden. Ein *CSB/DOC*-Verhältnis von 2,5 läßt auf die Anwesenheit von Verbindungen wie etwa Formaldehyd (2,7), Essigsäure (2,7), Brenztraubensäure (2,2), oder Glucose (2,7) schließen, wohingegen Werte um 1 auf hochoxidierte Verbindungen wie Ameisensäure (1,3), Glyoxylsäure (1,3), Mesoxalsäure (0,89) und Oxalsäure (0,67) hindeuten. Es kann also geschlossen werden, daß durch die Ozonbehandlung Carbonsäuren gebildet werden. Dies läßt sich auch am Verlauf des pH-Werts beobachten, der zunächst auf etwa 3 absinkt, bei längerer Ozonbehandlung aber wieder auf einen Wert von 4,5 ansteigt. Dieser Anstieg verläuft parallel zum Rückgang des eluierbaren organischen Kohlenstoffanteils. Dies spricht dafür, daß nach langer Ozonbehandlung die gebildeten Säuren auch wieder abgebaut werden.

Mit einem Wert von 3 liegt der minimale pH-Wert in einer Größe, die ungefähr einer 0,5 millimolaren Oxalsäurelösung entspräche oder einer 5,5 millimolaren Ameisensäurelösung. Man könnte also erwarten, daß die eluierbare organische Substanz in größerem Umfang durch solche organischen Säuren charakterisiert wird. Wie das Verhältnis von *DOC* zu titrierbaren Säureäquivalenten zeigt, das von dem für diese Säuren zu erwartenden Verhältnis von 1 verschieden ist, müssen auch noch andere Stoffe den pH-Wert des Eluats bestimmen. Denkbar wären einerseits schwache organische Säuren wie höhere Carbonsäuren, andererseits auch anorganische Säuren. Hierzu werden im folgenden Untersuchungen der anorganischen Komponenten des Eluats beschrieben.

Im Prinzip kann davon ausgegangen werden, daß sich der pH-Wert während der Ozonung in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt des Ursprungsbodens ändern wird. Man kann erwarten, daß umso mehr saure Gruppen zwischenzeitlich

gebildet werden, je höher der organische Ausgangskohlenstoffgehalt ist, so daß eventuell noch tiefere pH-Werte auftreten könnten. Von besonderer Bedeutung ist dabei auch der Carbonatgehalt des Bodens, der aufgrund seiner Pufferkapazität einen Teil der entstehenden Säureäquivalente abfangen kann und somit eine derart starke Versauerung durch die Ozonung, wie bei dem untersuchten Standardboden, verhindern könnte. Ein erhöhter pH-Wert könnte sich wiederum beschleunigend auf den oxidativen Ozonangriff auswirken (vgl. Kapitel 2), wenngleich  $CO_3^{2-}$  ein sehr effektiver Radikalfänger ist und damit den radikalischen Angriff hemmt [20]. Eine abschließende Beurteilung des Carbonateinflusses ist daher nicht möglich.

Die eluierbaren Stoffe konnten weiterhin über die Änderung der spektralen Absorption (SAK) bei den Wellenlängen 254 und 465 nm, das heißt im ultravioletten und sichtbaren Bereich, charakterisiert werden. Die Absorption nimmt bei beiden Wellenlängen bereits bei einem Ozonverbrauch unter 5 g/kg Boden drastisch ab, so daß davon ausgegangen werden kann, daß zum Zeitpunkt des pH-Wert-Minimums nur noch sehr wenige ungesättigte aromatische oder polymere Molekülanteile vorhanden sind und damit hauptsächlich gesättigte, aliphatische, nicht UV-VIS-aktive Verbindungen vorliegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Ozonbehandlung bereits bei geringen Ozondosen eine deutliche Veränderung der organischen Bodensubstanz bewirkt. Bei hohen Ozondosen muß man davon ausgehen, daß diese weitestgehend zerstört ist und vor allem die hochoxidierten Produkte die Eigenschaften des „Bodens“ bestimmen. Es hat sich aber auch gezeigt, daß nicht nur Veränderungen des organischen Kohlenstoffanteils für die beobachteten Effekte verantwortlich sein können.

### 6.3 Veränderung des Stickstoffgehalts des Bodens und des wäßrigen Eluats

Der Stickstoffgehalt eines Bodens setzt sich zusammen aus dem Anteil an organisch gebundenem Stickstoff und dem anorganischen Stickstoff, das heißt überwiegend Nitrat und Ammonium sowie in geringen Mengen Nitrit,  $N_2O$ ,  $NO$  und  $NO_2$ .

Der organisch gebundene Stickstoff macht hierbei bis zu 95 % des Gesamtstickstoffs eines Bodens aus und setzt sich aus bis zu 60 % Aminosäuren, 15 % Aminosuktern, 30 % Heterocyclen und in Spuren Harnstoff, Trimethylamin etc. zusammen [59].

Der anorganische Stickstoffanteil ist durch direkte Bestimmung zugänglich, wohingegen der organische Stickstoffgehalt erst nach Reduktion oder Oxidation zu den entsprechenden anorganischen Produkten bestimmt werden kann. Eine in der Bodenanalytik gängige Methode zur Bestimmung des organischen Stickstoffs, inklusive des Ammoniumstickstoffs, ist die Bestimmung nach *Kjeldahl*, bei der ein Großteil der organischen Stickstoffverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure und Schwermetallkatalysatoren aufgeschlossen und zu Ammonium reduziert wird. Dabei werden jedoch nicht alle organischen Stickstoffverbindungen vollständig erfaßt. So bleibt etwa Stickstoff aus aromatischen Heterocyclen wie zum Beispiel Pyridin unberücksichtigt.

Ein alternativer Weg zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs ist die vollständige Verbrennung der Probe und anschließende Reduktion der entstehenden Stickoxide  $NO_x$  zu Stickstoff  $N_2$ , wobei auch die nicht mit Schwefelsäure aufschließbaren Stoffe erfaßt werden.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffgehalts nach der *Kjeldahl*-Methode. Der Gehalt an organischem Stickstoff ergibt sich aus der Differenz des *Kjeldahl*-Stickstoffs und des Ammoniumstickstoffs. Der Ammoniumgehalt wurde photometrisch nach *DEV*, *DIN 38406-E5* bestimmt. Er setzt sich wiederum zusammen aus dem austauschbaren und dem nichtaustauschbaren Ammonium. Bei dem austauschbaren Ammonium handelt es sich um denjenigen Anteil, der durch Elution mit 2-molarer Kaliumchloridlösung extrahierbar ist. Man wählt Kaliumchloridlösung, da Ammoniumionen durch die als Ionenaustauscher fungierenden Tonmineralien gebunden werden können und durch Kaliumionen mit einem sehr ähnlichen Ionenradius gut ausgetauscht und damit eluiert werden können. Von dem nichtaustauschbaren Ammonium nimmt man an, daß es in der Matrix anorganischer Bodenbestandteile gebunden ist und nach Aufschluß aus der Kristallmatrix bestimmt werden kann. Nach *Bremner et al.* [59] wird es jedoch bei der *Kjeldahl*-Bestimmung miterfaßt, was verständlich erscheint, da beim *Kjeldahl*-Aufschluß die meisten Bodenminerale außer Sand zersetzt werden.

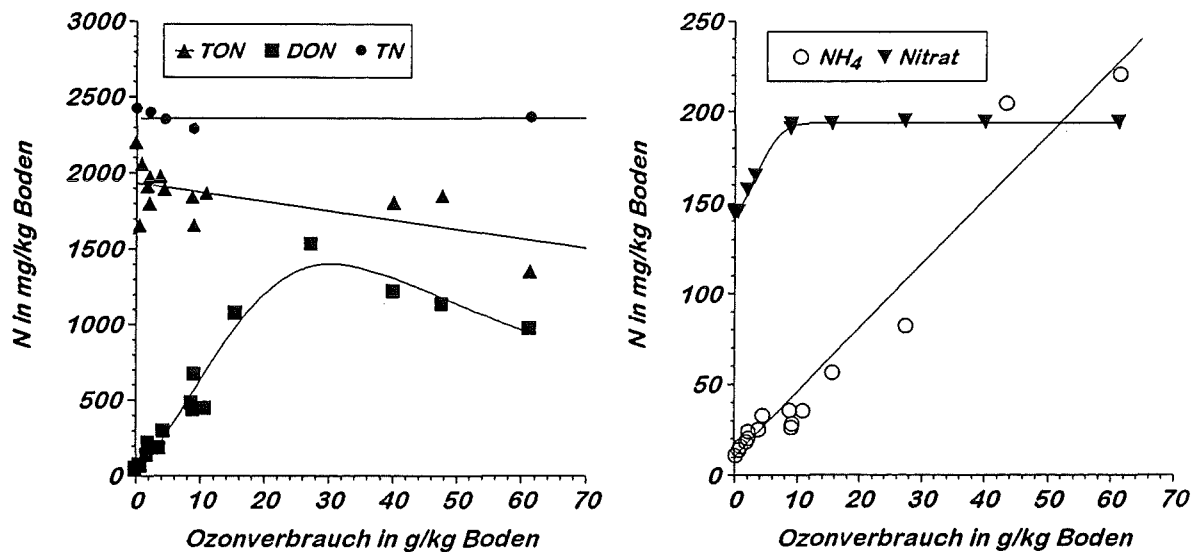
Die Bestimmung des Nitrat- und des Nitritgehalts erfolgt im wäßrigen oder im Kaliumchlorideluat. Nitrat und Nitrit werden üblicherweise bei der *Kjeldahl*-Bestimmung nicht miterfaßt. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit eines reduzierenden *Kjeldahl*-Aufschlusses unter Zusatz von Zinkpulver, bei dem der Gesamtstickstoffgehalt (unter Einschränkung der oben erwähnten, nicht aufschließbaren Heterocyclen) ermittelt wird.

Anhand von Abbildung 25 und Tabelle 9 soll nun die Stickstoffverteilung des Bodens und des Eluats mit 2 molarer Kaliumchloridlösung in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch diskutiert werden.

**Tabelle 9:** Analysenwerte zur Stickstoffbilanz des Bodens *Sp 2.2* (Mittelwerte aus mindestens 5 Einzelbestimmungen unterschiedlich lang ozonbehandelten Bodens)

Gehalte in mg/kg Bodentrockenmasse			
nichtaustauschbarer Ammonium-N	Kjeldahl-N im Boden	Summe Kjeldahl-N und Nitrat-N	Kjeldahl-N im Boden nach reduz. Aufschluß
90 ± 10	2000 ± 300	2200 ± 300	2340 ± 60

Man erkennt zunächst in Abbildung 25 a), daß der durch reduzierenden *Kjeldahl*-Aufschluß bestimmte Gesamtstickstoffgehalt (*TN*) im Verlauf der Ozonung praktisch konstant bleibt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß nichts über die Gasphase verloren geht. Auch die Summe aus *Kjeldahl*-Stickstoff des Bodens und Nitrat-Stickstoff des wäßrigen Eluats bleibt, wie Tabelle 9 zeigt, konstant und liegt in derselben Größe wie der durch reduzierenden Aufschluß bestimmte Gesamtstickstoffgehalt.



a) Anteil des organischen Stickstoffs (*TON*) am Gesamtstickstoffgehalt (*TN*) und *KCl*-elulierbarer organischer Stickstoffanteil (*DON*)

b) Ammoniumgehalt im *KCl*-Eluat und Nitratgehalt im wässrigen Eluat

Abbildung 25: Stickstoffverteilung des Bodens und des Eluats in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.

Nitrit war im Eluat nicht nachweisbar. Der Verlauf des Nitratgehalts des wässrigen Eluats und des Ammoniumgehalts des *KCl*-Eluats im Verlauf der Ozonung sind in Abbildung 25 b) dargestellt. Während der Nitratgehalt nur um etwa 50 mg bzw. 30 % bereits nach einem Ozonverbrauch von 10 g/kg Boden zunimmt, steigt der Ammoniumgehalt praktisch linear über den gesamten Ozonverbrauch von 10 mg/kg auf über 200 mg pro kg Boden.

Die Mineralisierung bleibt offensichtlich auf der Oxidationsstufe des Ammoniums stehen, obwohl aufgrund des Redoxpotentials von Ozon von 1,24 Volt eine Oxidation des Ammoniums zu Nitrat möglich wäre [60]. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist jedoch nur bei einem pH-Wert  $\geq 8$  ausreichend groß, um Ammonium zu Nitrat zu oxidieren [64]. Die geringfügige Zunahme des Nitratgehalts beruht vermutlich auf der direkten Oxidation der C-N-Bindung in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen (vgl. Kapitel 2.2.2).

Entsprechend der Zunahme des Ammoniumgehalts sinkt der organische Stickstoffgehalt im Boden um ungefähr 250 mg/kg, das heißt um die gleiche Größe, wie der Ammoniumgehalt zugenommen hat. Demgegenüber durchläuft der Gehalt an organischen gebundenem Stickstoff im *KCl*-Eluat ein Maximum.

Vergleicht man den Verlauf des *TON* in Abbildung 25 mit dem Verlauf des *TOC* in Abbildung 18 a) auf Seite 46, so zeigt sich, daß die Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs in wesentlich größerem Ausmaß stattfindet als die des organischen Stickstoffs. Ist beispielsweise bei einem Ozonverbrauch von 60 g/kg Boden bereits 50 % des organischen Kohlenstoffs mineralisiert, so sind dies erst etwa 20 % des organischen Stickstoffs. Die infolgedessen auftretende Anreicherung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen sowohl im Eluat als auch im Bodenkörper ist in Abbildung



## 6.4 Veränderung der anorganischen Hauptbestandteile des wäßrigen Eluats

Die oxidative Wirkung von Ozon schließt selbstverständlich auch die anorganischen Bodenbestandteile ein. Inwieweit die anorganische Bodenmatrix oxidiert wird, ist zunächst nicht Gegenstand dieser Arbeit, deren Schwerpunkt auf der Untersuchung der organischen Bodenbestandteile liegt. Es hat sich während der Diskussion in Kapitel 6.2 gezeigt, daß zum Beispiel nicht nur organische Verbindungen für das Auftreten eines pH-Wert-Minimums verantwortlich sein können. Weiterhin ist eine Betrachtung verschiedener anorganischer Species von Interesse, da sie zum einen als Mineralisierungsprodukte aus der Ozonisierung organischer Verbindungen hervorgehen können und zum anderen einen katalytischen Einfluß auf die Bildung der reaktiven *OH*-Radikale ausüben können, welche letztlich auch eine Oxidation von organischen Verbindungen ermöglichen, die einem direkten Ozonangriff nicht zugänglich sind.

Die Untersuchungen wurden am wäßrigen Eluat des ozonbehandelten Bodens vorgenommen. Hierbei wurde die in Kapitel 5 beschriebene Elution nach *DEV*, *DIN 38414*, *S4* angewendet.

### 6.4.1 Veränderung der Anionen des wäßrigen Eluats

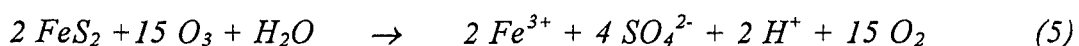
Die Bestimmung der Anionen Chlorid, Nitrat, Sulfat im wäßrigen Eluat der im Drehreaktor ozonbehandelten Bodenproben erfolgte mittels Ionenchromatographie. Silicat wurde photometrisch nach *DEV*, *DIN 38405*, *D21* bestimmt.

Auf die Zunahme des wassereluierbaren Nitratgehalts um etwa 30 % im Verlauf der Ozonung wurde bereits in Kapitel 6.3 im Zusammenhang mit der Stickstoffbilanz eingegangen.

Die Bestimmung des Chloridgehalts ergab unabhängig von der Ozondosis einen konstanten Gehalt im wäßrigen Eluat von  $7,9 \pm 0,6$  mg/L entsprechend 79 mg/kg Boden. Damit kann davon ausgegangen werden, daß Chlorid weder bei der Ozonisierung freigesetzt wird, noch in erkennbarem Ausmaß in organische Verbindungen eingebaut wird, beispielsweise in Form von *AOX* oder ähnlichem.

Abbildung 27 zeigt die Veränderungen des Sulfat- und Silikatgehalts im wäßrigen Eluat. Man erkennt in Abbildung 27 a), daß der Sulfatgehalt des wäßrigen Eluats anscheinend linear über den gesamten Ozonverbrauch von 25 mg auf fast 200 mg/kg Sulfat-S zunimmt. Es kann vermutet werden, daß die Sulfatbildung zum einen aus schwefelhaltigen organischen Verbindungen wie Aminosäuren oder schwefelhaltigen Heterocyclen erfolgt, zum anderen durch Oxidation der anorganischen Matrix.

So kann beispielsweise Pyrit mit Ozon formal nach Gleichung (5) zu Eisensulfat reagieren, wobei Säureäquivalente entstehen:





Dies zeigt, daß auch anorganische Säuren zu einem beträchtlichen Teil zu dem in Kapitel 6.2 diskutierten niedrigen pH-Wert und den neutralisierbaren Säureäquivalenten des wäßrigen Eluats beitragen. So entsprächen beispielsweise 200 mg Sulfat-S je kg Boden im wäßrigen 10:1-Eluat berechnet als Schwefelsäure einem pH-Wert von 2,9. Dies entspräche damit dem im pH-Wert-Minimum gemessenen Wert (vgl. Abbildung 23 auf Seite 51), wengleich das Minimum bereits bei einem Ozonverbrauch von ca. 40 g/kg Boden auftritt und die 200 mg  $SO_4^{2-}$ -S erst nach 100 g/kg. Nach den Ergebnissen der auf den DOC bezogenen neutralisierbaren Säureäquivalente hätte man erwarten können, daß bei längerer Ozonbehandlung etwa jedes dritte Kohlenstoffatom eine saure funktionelle Gruppe enthalten müßte, das heißt, daß nur noch sehr wenige Verbindungen als Bestandteile des wäßrigen Eluats in Frage kämen. Der nicht zu vernachlässigende anorganische Anteil an neutralisierbaren Säureäquivalenten läßt jedoch darauf schließen, daß auch länger-kettige organische Säuren im wäßrigen Eluat enthalten sind, was in Kapitel 9 näher ausgeführt wird.

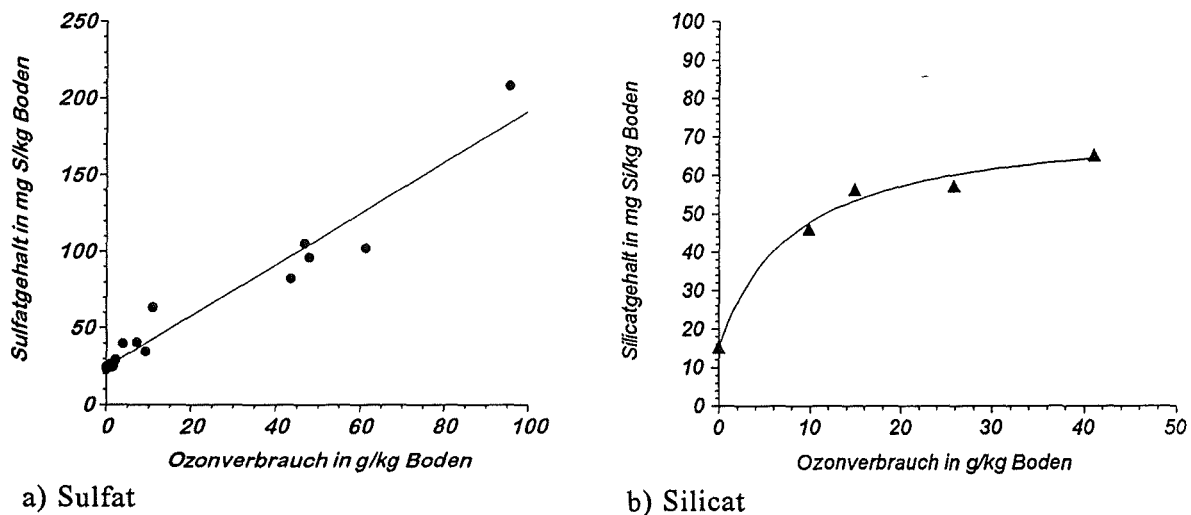


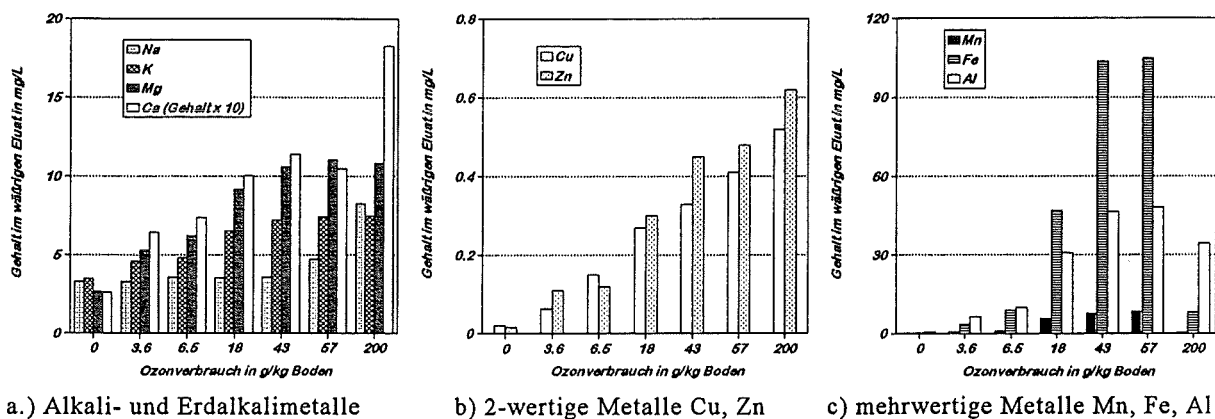
Abbildung 27: Änderung des wassereludierbaren Sulfat- und Silicatgehalts in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.

Der Verlauf des wassereludierbaren Silicatgehalts in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch ist in Abbildung 27 b) dargestellt. Er steigt bis zu einem Ozonverbrauch von ungefähr 10 g/kg Boden von 15 mg/kg Si beim Eluat des unbehandelten Bodens auf das Vierfache seines Ausgangswerts und scheint sich einem Sättigungsgehalt von ungefähr 70 mg je kg Boden zu nähern. Nach Literaturangaben liegt die Löslichkeit von Quarz bei 25 °C zwischen 1,4-3,3 mg Si/L (entsprechend 14-33 mg/kg Boden bei 10:1 Elution) und von frisch ausgefälltem, amorphem Siliciumdioxid bei etwa 60 mg Si/L [7]. Der lösliche Kieselsäuregehalt liegt damit im Bereich der für wäßrige Bodenlösungen zu erwartenden Gehalte. Die Ozonbehandlung hat demnach erwartungsgemäß keinen Einfluß auf den wassereludierbaren Silicatanteil.

## 6.4.2 Veränderung der Kationen des wäßrigen Eluats

Eine Untersuchung des wassereluierbaren Anteils der wichtigsten Kationen sowie einiger Schwermetallkationen ermöglicht die Abschätzung einer im Zuge der Ozonanwendung eventuell eingetretenen Mobilisierung aus der Bodenmatrix.

Die Bestimmung der wassereluierbaren Metallkationen erfolgte direkt aus der wäßrigen Phase der im Rührkessel durchgeführten Ozonungsversuche. Die Änderung der wassereluierbaren Gehalte der Spurenelemente Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Mangan, Eisen und Aluminium sowie der Schwermetalle Kupfer und Zink in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch ist in Abbildung 28 dargestellt.



**Abbildung 28:** Gehalte einiger Spurenelemente und Schwermetalle im wäßrigen 10:1-Eluat (Wasser/Feststoff) im Verlauf der Ozonbehandlung im Rührkessel (100 g Boden, 1 L Wasser, Rührgeschwindigkeit 800 U/min, Ozondosis 600 mg/h).

Wie Abbildung 28 zu entnehmen ist, weisen die Gehalte der untersuchten Kationen im wäßrigen Eluat prinzipiell zwei Verläufe auf. Während die in ein- bzw. zweiwertiger Form vorliegenden Alkali- und Erdalkalitionen Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium sowie die Schwermetallkationen Kupfer und Zink in Abbildung 28 a) und b) im Verlauf der Ozonung stetig zunehmen, durchlaufen die Gehalte an Mangan, Eisen und Aluminium in Abbildung 28 c) bei einem Ozonverbrauch zwischen 40 und 60 g/kg Boden ein Maximum. Die ermittelten Gehalte der Alkali- und Erdalkalitionen sind nach Ozonbehandlung etwa 2-3 Mal so hoch wie die des Eluats des Ausgangsbodens. Demgegenüber steigen die Gehalte der untersuchten toxischen Schwermetallkationen Kupfer und Zink durch die Ozonung wesentlich stärker um den Faktor 30-40 gegenüber dem nicht ozonbehandelten Boden an. Die maximal erreichten Gehalte liegen jedoch bei beiden unter einem ppm<sup>1</sup>, so daß von dem wäßrigen Eluat des untersuchten Bodens bezüglich dieser Schwermetalle noch keine toxischen Eigenschaften ausgehen.

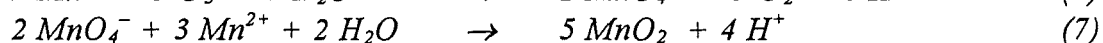
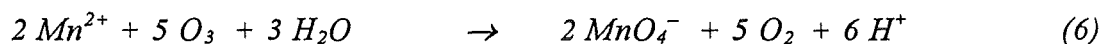
Eisen liegt unter den oxidativen Bedingungen der Ozonung in dreiwertiger Form vor. Der Verlauf der Gehalte der dreiwertigen Kationen Eisen und Aluminium entspricht

<sup>1</sup> Nach der Trinkwasserverordnung [62] ist der Grenzwert für Zink auf 2 mg/L festgelegt; für Kupfer wird ein Maximalgehalt von 3 mg/L empfohlen.

der Änderung der Löslichkeit mit dem pH-Wert, der ja wie bereits in Kapitel 6.3 diskutiert ein Minimum durchläuft (die in den Eluaten bestimmten pH-Werte sind in Tabelle B 4 im Anhang zu finden). Die erreichten Konzentrationen stimmen ausreichend gut mit den berechneten Werten überein, das heißt, die Metalle kommen bei der Elution zur Sättigung. So errechnet sich beispielsweise die Konzentration von  $Fe^{3+}$  bei dem Ozonverbrauch von 57 g/kg und dem gemessenen pH-Wert von 2,7 zu  $2,1 \cdot 10^{-3}$  mol/L entsprechend 120 mg/L, was mit dem ermittelten Gehalt von 105 mg/L gut übereinstimmt<sup>1</sup>. Darüber hinaus kann man nach den Untersuchungen von *Eberle* und *Palmer* [61] davon ausgehen, daß es sich bei dem in wäßriger Lösung nachgewiesenen Eisen nicht nur um molekular gelöstes Eisen handelt, sondern daß ein Großteil des Eisenhydroxids in Form von Kolloiden vorliegt, so daß auch deutlich höhere Eisengehalte, als sie nach dem Löslichkeitsprodukt zu erwarten sind, ermittelt werden können.

Der Verlauf des Mangangehalts im wäßrigen Eluat könnte auf einer zwischenzeitlichen Bildung von Permanganat beruhen, welches im weiteren Verlauf der Ozonung mit der in ausreichender Menge vorliegenden organischen Substanz weiterreagieren kann.

Mangan kann in der Bodenmatrix in Form von  $Mn^{2+}$ -Verbindungen sowie als drei- und vierwertige Manganoxide vorliegen [7]. Durch Ozon kann eine Oxidation des  $Mn(II)$  über  $Mn(III)$  und  $Mn(IV)$  bis zum Permanganat erfolgen, welches mit weiterem  $Mn(II)$  oder anderen reduzierenden Bodenbestandteilen zu schwerlöslichem Braunstein ( $Mn(IV)$ ) reagieren kann:

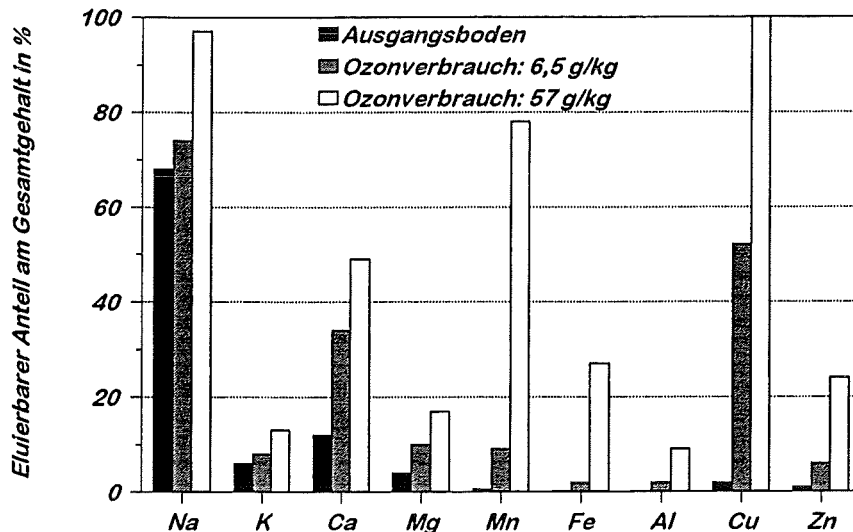


Permanganat ist selbst ein starkes Oxidationsmittel und beschleunigt den Abbau organischer Verbindungen durch Ozon [63].

Die Bildung von Permanganat konnte bei einem Ozonungsversuch im Rührkessel beobachtet werden, bei dem der Rührer über Nacht ausgefallen war, das Gemisch jedoch weiterhin mit dem Ozon/Sauerstoffgemisch begast wurde. Bei diesem Versuch hatte die überstehende Lösung eine durch Permanganat hervorgerufene tiefviolette Farbe. Auch nach Abschalten der Gaszufuhr blieb die Farbe erhalten. Beim Aufschüteln des Gemischs entfärbte sich die Lösung jedoch innerhalb weniger Sekunden.

Um das Ausmaß der Mobilisierung anorganischer Bodenbestandteile abschätzen zu können, ist ein Vergleich der in den wäßrigen Eluaten ermittelten Gehalte mit dem im Boden enthaltenen Elementvorrat sinnvoll. Dies ist in Abbildung 29 anhand einer Gegenüberstellung der Eluate des Ausgangsbodens mit denen eines mäßig und stark ozonbehandelten Bodens gezeigt. (Die zur Berechnung verwendeten Gehalte der wäßrigen Eluate und des Bodens sowie ein Vergleich mit durchschnittlichen Gehalten in Extrakten mitteleuropäischer Böden sind in Tabelle B 6 im Anhang zu finden)

<sup>1</sup>  $LP_{25^\circ C}$  von amorphem  $Fe(OH)_3$  · aq:  $2,7 \cdot 10^{-37}$  mol<sup>4</sup>/L<sup>4</sup> [121]



**Abbildung 29:** Vergleich der prozentualen Anteile einiger Kationen im wäßrigen Eluat mit dem Gesamtgehalt der einzelnen Species im Standardboden *Sp2.2* vor Ozonbehandlung sowie nach mittellanger und langer Ozonbehandlung

Wie bereits in Abbildung 28 gezeigt, weisen die ozonbehandelten Böden im Vergleich zum Ausgangsboden um ein Vielfaches höhere Gehalte an den untersuchten Kationen auf. Bei den Alkali- und Erdalkalitionen ist diese Tendenz nicht so ausgeprägt, da sie entweder wie beispielsweise Natrium bereits größtenteils löslich sind oder sich ihr Gehalt im wäßrigen Eluat durch die Ozonbehandlung lediglich verdoppelt bis verdreifacht. Wesentlich ausgeprägter ist dieses Verhalten bei Mangan und Kupfer, bei denen sich nach längerer Ozonbehandlung fast die gesamte im Boden vorliegende Menge mit Wasser eluieren läßt, während im Ausgangsboden weniger als 2 % eluierbar waren. Auch bei  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  und  $Zn^{2+}$  steigt die Eluierbarkeit im Verlauf der Ozonung deutlich an, wenngleich der mobile Anteil lediglich 10-30 % des Gesamtinventars ausmacht.

Das bedeutet, daß vor allem die mehrwertigen Kationen und die toxischen Schwermetalle durch die Ozonbehandlung in erheblichem Maße mobilisierbar sind. Als Ursache hierfür kann nun einerseits die zunehmende Zerstörung der unlöslichen organischen Bodensubstanz verantwortlich sein, da gerade die mehrwertigen Kationen im Boden häufig in organischen Komplexen vorliegen. Als weitere Möglichkeit der erhöhten Mobilisierbarkeit kann eine durch den sinkenden Boden-pH-Wert hervorgerufene Desorption von an Tonmineralen und Metalloxiden gebundenen Kationen stattfinden. Schließlich ist auch eine erhöhte Wasserlöslichkeit durch Oxidation der anorganischen Matrix nicht auszuschließen, was vermutlich zumindest teilweise für die relativ hohen Eisen- und Mangangehalte der Fall sein könnte. Welche Mechanismen im einzelnen für die Mobilisierung verantwortlich sind und in welchem Umfang eine Mobilisierung unter natürlichen Bedingungen tatsächlich stattfindet, kann hier nicht abschließend geklärt werden. Hierzu wären Freilandversuche oder Untersuchungen in Lysimetern und in eingeschränktem Maße auch eine sequentielle Elution nötig.

Festzuhalten bleibt aber, daß offensichtlich nicht nur die organische Bodensubstanz durch die Ozonbehandlung zerstört wird, sondern daß durch die teilweise erhebliche Mobilisierbarkeit toxischer Metallkationen eine weitere Gefährdung des Grundwassers eintreten kann.

## 6.5 Resümee

Die Betrachtung der durch Summenparameter zu beschreibenden Bodeneigenschaften hat ergeben, daß eine Behandlung natürlicher Böden mit Ozon abhängig von der Ozondosis mehr oder weniger drastische Änderungen verursacht und letztlich gar zur Zerstörung der organischen Bodensubstanz führt. Hierbei stellen sich jedoch nicht nur die Änderungen an der organischen Bodensubstanz als gravierend heraus, sondern auch die durch die Mobilisierung von Schwermetallen zu erwartenden Beeinträchtigungen.

So ist gerade im Hinblick auf eine Anwendung von Ozon zur Sanierung kontaminierter Böden, die häufig neben organischen Schadstoffen auch erhöhte Schwermetallgehalte aufweisen, der dabei auftretenden Mobilisierung von Schwermetallen und Spurenelementen Rechnung zu tragen. Weiterhin können erhöhte Schwermetallkonzentrationen bei einer der Ozonbehandlung nachfolgenden biologischen Behandlung zu einer erheblich verminderten Aktivität von Mikroorganismen führen.

Die einzelnen in diesem Kapitel während der Ozonbehandlung von Boden beobachteten Effekte sind in Tabelle 10 und 11 im Überblick dargestellt, wobei die Zuordnung zum Ozonverbrauch nur grob erfolgte, ein Vergleich der zeitlichen Abfolge jedoch trotzdem möglich ist.

**Tabelle 10:** Übersicht über die nach unterschiedlichem Ozonverbrauch auftretenden Änderungen der **anorganischen** Bestandteile des wäßrigen Eluats

Ozonverbrauch in g/kg Boden	pH-Wert	Parameter und dessen Änderung	Erklärung der auftretenden Vorgänge
10	3,5-4	Nitratgehalt erreicht Endwert	Oxidation bleibt auf Stufe des $NH_3$ stehen, lediglich direkte Oxidation organischer Verbindungen führt zu $NO_3^-$
20	3	Kieselsäuregehalt erreicht Sättigung	
40-60	2,7-3	Fe, und Al-Gehalte durchlaufen ein Maximum Mn-Gehalt durchläuft ein Maximum	pH-Wert-Minimum führt zu größerer Löslichkeit zwischenzeitliche Bildung von $MnO_4^-$
> 60	3-4,5	100 % des Cu und 30 % des Zn eluierbar	Zerstörung der komplexierenden organischen Substanz

Sehr gut erkennbar wird der Zusammenhang zwischen Abbau von organischer Matrix, pH-Änderung und der Mobilisierung von Metallionen. So führt der oxidative Angriff von Ozon zur Bildung von sauren funktionellen Gruppen. Hierdurch erhöht sich zum einen die Polarität der organischen Verbindungen, so daß eine Zunahme des DOC zu beobachten ist. Zum anderen führt dies auch zu einem Absinken des pH-Werts, wodurch eine Mobilisierung von Schwermetallen gefördert wird. In dieser Hinsicht wären weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Böden, günstigerweise solche mit höheren Schwermetallbelastungen, sinnvoll.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß der Abbau von stickstoffhaltigen Substanzen gegenüber dem von stickstofffreien langsamer verläuft, so daß eine Anreicherung derselben im wäßrigen Eluat beobachtet wird.

**Tabelle 11:** Übersicht über die in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch auftretenden Änderungen der organischen Bodensubstanz anhand verschiedener Summenparameter

Ozonverbrauch in g/kg Boden	Parameter und dessen Änderung	Erklärung der auftretenden Vorgänge
3	CSB/DOC-Verhältnis auf ca. 60 % des Anfangswerts gesunken	Ozon als starkes Oxidationsmittel führt zu rascher Umsetzung
5	wäßriges Eluat ist dunkelbraun	Huminstoffe werden zunächst mobilisiert
10	kohlenstoffmassenbezogene Absorption im VIS-Bereich sinkt auf 10 %	chromophore Gruppen und Konjugationen werden abgebaut
	kohlenstoffmassenbezogene Absorption im UV-Bereich sinkt auf 30 %	konjugierte $\pi$ - und delokalisierte Systeme werden abgebaut
	DOC/DON-Verhältnis sinkt von ursprünglich 20 auf 7	Mineralisierung des Kohlenstoffs verläuft schneller als organisch gebundener Stickstoff freigesetzt wird
20	Gesamtsäure und Carboxylgruppen	es liegen nahezu ausschließlich Carboxylgruppen vor
	wäßriges Eluat ist hellgelb	weiterer Abbau von $\pi$ -Systemen
30	DOC durchläuft ein Maximum	durch Oxidation steigt Polarität und damit Wasserlöslichkeit, hiernach ist die Mineralisierung des DOC schneller als die Freisetzung weiterer Organika aus dem Boden
	CSB durchläuft ein Maximum	durch das Lösen von Oxidationsprodukten steigt der CSB, bis diese wieder abgebaut werden
	DON durchläuft ein Maximum	Mineralisierung des organischen Stickstoffs verläuft analog zum DOC, jedoch langsamer
35	pH-Wert durchläuft ein Minimum	zunächst Anreicherung saurer funktioneller Gruppen und Bildung von anorganischen Säuren, danach $CO_2$ -Austrag
60	wäßriges Eluat ist farblos	es existieren keine im sichtbaren Licht absorbierenden Stoffe mehr, die Mineralisierung ist zu ca. 90 % abgeschlossen
> 60	Boden wird deutlich heller, Wasserkapazität sinkt auf ein Drittel des Ausgangswerts	Zerstörung der gefügebildenden organischen Makromoleküle
	50 % des verbleibenden TOC eluierbar	Rest entweder schwerlöslich oder dem Ozonangriff nur sehr langsam zugänglich

Insgesamt wurde durch die Ozonung keine vollständige Mineralisierung erreicht, sondern lediglich ein Mineralisierungsgrad von 90 %. Dies spricht einerseits dafür, daß ein Teil des organischen Kohlenstoffanteils des Bodens in Bereichen vorkommt, in denen ein Ozonangriff nicht möglich ist. Andererseits läßt die Auftragung der Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs gegen den Ozonverbrauch darauf schließen,

daß ein vollständiger Abbau möglich ist, der jedoch extrem lange Behandlungszeiten erfordern würde.

Abschließend kann erwartet werden, daß abhängig vom organischen und carbonatischen Kohlenstoffanteil eines Bodens die durch die Ozonbehandlung eintretende Versauerung zu deutlich erhöhten Schwermetallgehalten im wäßrigen Eluat führen.

## 7 Biologische Aspekte der Ozonbehandlung

In der Trinkwasseraufbereitung verwendet man Ozon zum einen aufgrund seiner desinfizierenden Wirkung, insbesondere auf Bakterien und Viren, und zum anderen wegen der günstigen Eigenschaften der entstehenden Verbindungen bei weitergehenden Aufbereitungsschritten (Flockung, bessere biologische Abbaubarkeit). Es wäre daher zu erwarten, daß auch bei der Anwendung von Ozon mit der Matrix Boden eine Verringerung der mikrobiologischen Aktivität einhergeht.

Eine Abschätzung der biologischen Aktivität des Bodens kann nun einerseits indirekt erfolgen, beispielsweise anhand der Bodenatmung durch Messung des entstandenen Kohlendioxids oder des verbrauchten Sauerstoffs, andererseits kann eine Analyse der enthaltenen Biozönose durchgeführt werden.

In der Literatur finden sich recht unterschiedliche Aussagen bezüglich der Wirkung von Ozon auf die Bodenmikroflora. Während *Weßling* [3], [4] bei der Untersuchung eines mit 11 g/kg Ozon behandelten Bodens eine mit einem hitzesterilisierten Boden vergleichbare, geringe Atmungsaktivität feststellt, stellt *Abt* [65] bei der Ozonung eines mittel humosen, lehmigen Sandbodens nach einer Ozondosis von 10 g/kg eine Steigerung der Bodenatmung um das 4–5-fache der Grundatmung fest. Als einen der wirkenden Mikroorganismen konnte er einen Pilz der Gattung *Trichoderma viride* identifizieren, ein weitverbreiteter, blaugrüner, sporenbildender Bodenpilz.

Inwieweit die entstehenden Abbauprodukte eine bessere biologische Abbaubarkeit aufweisen, oder eventuell schlechter abbaubare Produkte entstehen, ist ein weiterer Teilaspekt, der das biologische Verhalten des Bodens beeinflusst. Die Ozonung von organischen Verbindungen im Wasser führt bei hohen Ozondosen normalerweise zu Produkten, die besser biologisch abbaubar sind [66], [67], [80].

Ziel der hier diskutierten Untersuchungen war es, anhand von verschiedenen Parametern eine Aussage über den Einfluß der Ozonung von Boden auf die Keimzahl, die biologische Aktivität im Boden und im wäßrigen Bodeneluat, die biologische Abbaubarkeit sowie die Toxizität treffen zu können.

### 7.1 Keimzahl

Bei der Trinkwasseraufbereitung liegt die angewendete Ozondosis im Mittel bei 1-2 mg  $O_3$  pro mg Ausgangs-DOC, wobei zur Aufrechterhaltung der Desinfektion lediglich 0,4 mg  $O_3$ /L notwendig sind [34]. Man sollte also erwarten, daß auch bei der Ozonbehandlung von Boden eine umfangreiche Desinfektion – bei sehr hohen Ozondosen sogar eine weitgehende Sterilisation – eintreten sollte.

Um das Ausmaß der bei der Anwendung von Ozon auf den verwendeten Boden eingetretenen Abtötung der Biozönose einzuschätzen, wurde die Keimzahl unterschiedlich



lang ozonbehandelten Bodens nach einer Methode von *Torolldenier* [68] als Lebendzellzahl koloniebildender Einheiten bestimmt. Hierzu wurden Natriumpolyphosphat-Eluate unterschiedlich lange mit Ozon behandelten Bodens hergestellt und eine Verdünnungsreihe angesetzt. Die beiden Verdünnungen  $10^6$  und  $10^7$  wurden auf *Platecount Agar*, einem Universalnährmedium zur Koloniezahlbestimmung in Wasser und anderen Untersuchungsmaterialien, ausgestrichen und bei Raumtemperatur bebrütet (zur Durchführung vgl. Anhang A 15). Nach sieben Tagen erfolgte die Auszählung der durch lebende Keime gebildeten Kolonien. Nach Abzug der Koloniezahl der unter gleichen Bedingungen hergestellten Blindprobe, ergab sich für die verschiedenen Ozondosen die in Tabelle 12 angegebenen Werte.

**Tabelle 12:** Änderung der Lebendkeimzahl auf Platecount Agar im Verlauf der Ozonung

Ozonverbrauch in g/kg Boden	0	3,67	9,89	14,9	41,2
Keimzahl in $\times 10^7$ Zellen/g Boden	6	4	2	0,1	0,06

Es zeigt sich, daß auch bei dem höchsten, hier untersuchten Ozonverbrauch von 41 g/kg Boden die Lebendzellzahl im Vergleich zum unbehandelten Ausgangsboden lediglich um zwei Zehnerpotenzen abgenommen hat. Das heißt, daß der Boden durch die Ozonbehandlung keineswegs steril ist, sondern weiterhin eine hohe biologische Aktivität aufweist. Es kann sich dabei um Bakterien und Pilze handeln, die entweder in Form ozonstabiler Sporen überleben können, oder sich in Bereichen des Bodens befinden, in die das Ozon nicht vordringt.

Ein Versuch der Bestimmung der aktiven mikrobiellen Biomasse naturfeuchten Bodens mittels substratinduzierter Respiration unter Einschluß aller Glucose-verwertenden Bakterien und Pilze nach einer Methode von *Anderson, Domsch und Beck* [69],[70], wobei die Atmungsaktivität nach Zugabe von Glucose im *Sapromat*<sup>1</sup> gemessen wird, führte außer beim Ausgangsboden zu keiner gesteigerten Atmungsaktivität im Vergleich zu einem Parallelansatz ohne Glucose innerhalb von fünf Tagen. Die Biozönose ist offensichtlich dahingehend geschädigt, daß sie ein leicht abbaubares Substrat innerhalb des Untersuchungszeitraums nicht meßbar verwerten kann. Die Bakterien scheinen nach der Ozonbehandlung entweder eine Adaptationszeit zu benötigen, oder die Glucose-verwertenden Bakterien und Pilze sind bei der Ozonbehandlung weitgehend abgetötet worden. Letzteres kann jedoch wie bereits durch die oben erwähnte geringe Reduzierung der Keimzahl ausgeschlossen werden.

## 7.2 Biochemischer Sauerstoffbedarf

Der biochemische Sauerstoffbedarf bezeichnet diejenige Menge an Sauerstoff, die beim aeroben Abbau von organischen Stoffen durch Mikroorganismen in einer bestimmten Zeit verbraucht wird. Er ist ein in der Abwassertechnik angewandter Sum-

<sup>1</sup> Der *Sapromat* ermöglicht die kontinuierliche coulometrische Messung des Sauerstoffverbrauchs als Maß für die biologische Aktivität.

menparameter der ein Maß für die organischen Verbindungen darstellt, die biologisch oxidierbar sind. Der zeitliche Verlauf des *BSB* zeigt mehrere Phasen. Er beginnt mit einer Anlauf- oder *lag*-Phase, bei der ein sehr langsamer Anstieg des Sauerstoffbedarfs stattfindet. Danach folgt die *log*-Phase oder Wachstumsphase, bei der ein exponentieller Anstieg der Sauerstoffzehrung erfolgt. In der *log*-Phase setzt die Substrat-atmung ein, das heißt die Verwertung der gelösten organischen Substanz. Nach Abschluß der Substrat-atmung setzt die endogene Atmung der Bakterien ein, bei der interne Reservestoffe abgebaut werden, und die Sauerstoffzehrung etwas zurückgeht. Der Übergang zu schwächerer Sauerstoffzehrung verläuft nicht stetig. Bei 20 °C setzt nach 5-10 Tagen noch einmal eine stärkere Zehrung ein, da dann die organischen Kohlenstoffverbindungen weitgehend verbraucht sind und zunehmend Stickstoffverbindungen, insbesondere Ammonium, oxidiert werden, sofern kein Nitrifikationshemmstoff wie beispielsweise Allylthioharnstoff zugesetzt wird. In der Abwasseranalytik bestimmt man üblicherweise den *BSB*<sub>5</sub>, das heißt den biochemischen Sauerstoffbedarf nach fünf Tagen. Er beträgt etwa 70 % des Gesamt-*BSB*, der sich bei Abwasser insgesamt über etwa 25 Tage verteilt [31], [71], [119].

In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch der *BSB*<sub>10</sub> bestimmt, da zum Teil nach 5 Tagen noch nicht viel Sauerstoff umgesetzt wurde.

### 7.2.1 *BSB* des Bodens

Im folgenden wurde versucht, direkt die Sauerstoffzehrung des unterschiedlich lange mit Ozon behandelten Bodens zu bestimmen. Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs erfolgte ohne weitere Zusätze im Verlauf von zehn Tagen (*BSB*<sub>10</sub>) mit dem *Sapromat B 12* der Firma *Voith*. Der *Sapromat* arbeitet nach dem Respirometerprinzip, das heißt, der durch Veratmung von Sauerstoff und Adsorption des entstehenden Kohlendioxids an Natronkalk entstehende Unterdruck löst einen Impuls aus, durch den elektrolytisch Sauerstoff bis zum Druckausgleich erzeugt wird. Aus der verbrauchten Ladungsmenge kann direkt die verbrauchte Sauerstoffmenge abgelesen werden.

Ein Teil der *BSB*<sub>10</sub>-Bestimmungen wurde als Standversuch mit dem auf 40 % der jeweiligen Wasserkapazität eingestellten Boden durchgeführt. Ein weiterer Ansatz erfolgte in Suspension unter ständigem Rühren mit einem Boden zu Wasser Verhältnis von 1:10.

Für die *BSB*-Bestimmung mit den befeuchteten Bodenproben wurden je 100 g (entsprechend etwa 85 g Trockenmasse) eingesetzt, für die Bestimmung in Suspension 25 g Bodentrockenmasse.

Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse der *BSB*<sub>10</sub>-Bestimmung des unterschiedlich lange mit Ozon behandelten Bodens. Man erkennt zunächst bei den **befeuchteten Bodenproben** eine gesteigerte Sauerstoffzehrung derjenigen Proben, bei denen optisch ein starkes Pilzwachstum in Form punktförmiger bis großflächiger, blaugrüner Mycelien zu erkennen war. Dieses Verhalten zeigte sich besonders deutlich bei dem Parallelansatz mit einem Ozonverbrauch von 3,29 g/kg Boden, bei dem nur eine der beiden Proben Mycelien aufwies und diese nach der Meßzeit von 10 Tagen die dreifache Sauerstoffmenge benötigte.

Die zunehmende „Versauerung“ des Bodens im Verlauf der Ozonbehandlung scheint vor allem im Bereich um pH 5 ein Pilzwachstum zu begünstigen. Vermutlich handelt es sich hier, wie bei den Untersuchungen von *Abt* [65], um einen Pilz der Gattung *Trichoderma*, der sein Wachstumsoptimum im pH-Wertbereich zwischen 4,5 und 5,5 hat. Die Sauerstoffzehrung der übrigen ozonbehandelten Bodenproben lag unabhängig vom Ozonverbrauch in der Größe des Ausgangsbodens.

**Tabelle 13:** Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 10 Tagen und pH-Wert-Änderung durch die *BSB*-Bestimmung von befeuchtetem Boden (Standversuch) und von einer gerührten Bodensuspension in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.

(\* = Ausbildung blaugrüner Mycelien nach *BSB*<sub>10</sub>)

Ozonverbrauch in g/kg Boden	<i>BSB</i> <sub>10</sub> in mg O je kg Boden <sup>1</sup>	pH-Wert vor <i>BSB</i> - Bestimmung <sup>2</sup>	pH-Wert nach <i>BSB</i> - Bestimmung <sup>2</sup>
<i>BSB</i> <sub>10</sub> von 100 g befeuchtetem Boden (87 g TM, 40 % der WK)			
0	230 ± 40	6,3	6,6
0,90	290 ± 30	5,9	(7,5) <sup>3</sup>
1,80*	470*	5,3	(7,6) <sup>3</sup>
3,29	360	4,7	5,0
3,29*	1000*	4,7	5,3
3,76*	810*	4,7	(7,1) <sup>3</sup>
9,16	236 ± 2	3,8	3,8
15,6	240 ± 20	3,3	3,4
27,4	250 ± 10	3,2	3,2
40,2	218 ± 6	3,2	3,2
<i>BSB</i> <sub>10</sub> von 25 g Boden-TM, suspendiert in 250 mL Wasser			
0	680 ± 10	6,2	6,3
3,67	2280 ± 60	4,3	6,8
9,89	3000 ± 200	3,7	6,9
14,92	1920 ± 70	3,4	4,6
25,88	2300 ± 100	3,2	4,0
41,16	2110 ± 40	3,2	4,0

Die Bestimmung des *BSB*<sub>10</sub> in wäßriger Suspension führte infolge der besseren Durchmischung zu einer deutlich höheren Sauerstoffzehrung. Der Sauerstoffbedarf der ozonbehandelten Ansätze liegt im Mittel bei 2300 ± 400 mg O/kg Boden und damit etwa viermal so hoch wie der des unbehandelten Bodens. Auffällig ist, daß die vorliegende Bodenbiozönose, trotz der stark sauren pH-Bedingungen nach der Ozonbehandlung, bei den Versuchen in Suspension eine große Stoffwechselaktivität aufweist. Unter den Bakterien gibt es nur sehr wenige Gattungen, die einen pH-Wert unter 6 tolerieren (sogenannte säuretolerante Bakterien wie *Lactobacillus*, *Aceto-*

<sup>1</sup> Mittelwert und Standardabweichung  $\sigma$  aus zwei Bestimmungen

<sup>2</sup> Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte im wäßrigen Eluat der Bodenproben.

<sup>3</sup> Nach *BSB*<sub>20</sub>

bacter, Thiobacillus), wohingegen Pilze und Hefen niedrigere pH-Werte bevorzugen und bis zu einem pH-Wert von 2 wachsen können [31]. Man kann daraus schließen, daß der verwendete, leicht saure Ackerboden entweder schon eine säuretolerante Biozönose enthält, oder der gemessene biochemische Sauerstoffbedarf überwiegend durch die Stoffwechselaktivität von Pilzen hervorgerufen wird. Man könnte erwarten, daß sich der biologische Abbau bei höheren pH-Werten noch verbessern läßt.

Betrachtet man die im wäßrigen Eluat gemessenen pH-Werte vor und nach Bestimmung des *BSB*, so ist bei den Ansätzen, die eine große Sauerstoffzehrung aufweisen, auch ein deutlicher Anstieg des pH-Wertes zu beobachten. Die Biozönose des Bodens scheint bevorzugt saure Verbindungen abzubauen.

### 7.2.2 *BSB* der wäßrigen Bodeneluate

Bei diesem Versuchsansatz wurden 100 mL wäßriges Eluat eingesetzt, mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt, mit 10 mL 0,1-molarem Phosphatpuffer (pH 6,88) stabilisiert, mit 25 mL *Inoculum* aus dem Ablauf des Nachklärbeckens der FZK-Kläranlage angeimpft und auf 250 mL aufgefüllt.

Um festzustellen, welche Veränderungen durch den biologischen Abbau eintreten, wurden *DOC*, *CSB*, Nitrat-, Nitrit- und Ammoniumgehalte jeweils vor und nach Bestimmung des *BSB*<sub>10</sub> analysiert. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 14 zusammengefaßt:

Tabelle 14: Veränderung des *BSB*<sub>10</sub>, *DOC*, *CSB* und des  $\text{NH}_4^+$ -Gehalts wäßriger Bodeneluate in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.

Ozonverbrauch mg/kg	<i>BSB</i> <sub>10</sub> mg O/kg <sup>1</sup>	<i>BSB</i> <sub>10</sub> / <i>DOC</i> <sub>vor</sub> mg O/mg C	<i>BSB</i> <sub>10</sub> / <i>CSB</i> <sub>vor</sub>	<i>CSB</i> <sub>vor</sub> / <i>DOC</i> <sub>vor</sub> mg O/mg C	<i>CSB</i> <sub>nach</sub> / <i>DOC</i> <sub>nach</sub> mg O/mg C	$\text{NH}_4^+$ - Zunahme mg/kg	<i>DOC</i> Abbau %	<i>BSB</i> / <i>DOC</i> <sub>Abb</sub> mol O/mol C
0	56 ± 35	0,57	0,19	3,1	4,1	0	21	2,1
2,10	1000 ± 30	0,87	0,25	2,9	n.b.	38	35	1,9
9,02	2600 ± 500	0,73	0,40	2,4	2,9	54	36	1,5
43,36	3300 ± 600	0,72	0,55	1,9	2,7	305	52	1,0
61,38	3300 ± 400	0,74	0,72	1,0	2,4	424	57	0,98

Die Sauerstoffzehrung der **wäßrigen Eluate**, bezogen auf ein kg Bodentrockenmasse, wies einen deutlichen Anstieg bei steigendem Ozonverbrauch auf. Da bei dieser Versuchsreihe immer das gleiche Eluatvolumen von 100 mL zur Bestimmung eingesetzt wurde und somit die Gehalte an gelösten organischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen sehr unterschiedlich waren (vgl. Kapitel 4.3.2 und 4.3.4.), war es sinnvoller, den *BSB*<sub>10</sub> auf den *DOC* zu beziehen. Wie Tabelle 14 zeigt, nimmt auch der Quotient aus *BSB*<sub>10</sub> und *DOC* zu, das heißt, die wassereludierbaren Produkte des ozonbehandelten Bodens sind besser biologisch abbaubar als die des unbehandelten Bodens.

<sup>1</sup> Mittelwert und Standardabweichung  $\sigma_{n-1}$  aus vier Bestimmungen

Das *BSB/CSB*-Verhältnis erlaubt eine Aussage über die biologisch nicht abbaubaren beziehungsweise nicht abgebauten Stoffe. Bei einem Verhältnis von 1,0 ist der Sauerstoffverbrauch für den biologischen Abbau genauso groß wie für die chemische Oxidation zu Kohlendioxid und Wasser, das heißt, die Stoffe sind vollständig biologisch abbaubar. Durch die Ozonung des Bodens stieg das *BSB<sub>10</sub>/CSB*-Verhältnis der wäßrigen Eluate mit dem Ozonverbrauch von 0,19 beim Ausgangsboden auf 0,72 bei dem am längsten ozonbehandelten Boden. Die bei der Ozonung entstehenden wasserlöslichen Produkte sind demnach sehr gut biologisch abbaubar.

Die Bakterien greifen hauptsächlich die organischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen an, wie der zunehmende *DOC*-Abbau und die Bildung von Ammonium in Tabelle 14 zeigen. Es wird dabei bis zu 57 % des *DOC* mineralisiert.

Nitrit konnte auch nach Durchführung der *BSB*-Bestimmung nicht nachgewiesen werden; der Nitratgehalt blieb konstant bei 180 mg/kg Boden. Demnach war nach 10 Tagen bei den *BSB*-Bestimmungen der Eluate noch nicht die Phase der Nitrifizierung, das heißt, der Oxidation von Ammonium über Nitrit zu Nitrat, erreicht. Dies zeigte auch eine zweite Versuchsreihe der *BSB<sub>10</sub>*-Bestimmung unter Zusatz des Nitrifikationshemmstoffs Allylthioharnstoff, bei dem die Sauerstoffzehrung ebenso hoch war wie bei dem Ansatz ohne Allylthioharnstoff.

Der Vergleich des *CSB/DOC*-Verhältnisses vor und nach Durchführung der Bestimmung des *BSB<sub>10</sub>*, als Maß für den Oxidationszustand der organischen Verbindungen, ergab bei allen Proben einen deutlichen Anstieg dieses Verhältnisses nach Anwendung der Biologie. Das heißt, daß bevorzugt die hochoxidierten Verbindungen abgebaut werden. Betrachtet man das molare Verhältnis von biochemisch verbrauchtem Sauerstoff zu abgebautem Kohlenstoff, so erhält man Aufschluß darüber, wieviel Sauerstoff noch in die organischen Verbindungen eingebaut wurde, um zur höchsten Oxidationsstufe, dem Kohlendioxid, zu gelangen. Sind beim Ausgangsboden noch zwei mol Sauerstoff pro Mol mineralisiertem Kohlenstoff nötig, so sinkt dieses Verhältnis mit steigendem Ozonverbrauch auf eins ab.

### 7.2.3 Zeitlicher Verlauf des *BSB<sub>10</sub>*

Ein abschließender Vergleich des zeitlichen Verlaufs des auf drei verschiedene Arten durchgeführten *BSB* ist in Abbildung 30 dargestellt. Neben dem *BSB* des wäßrigen Bodeneluats und des suspendierten Bodens nach einem Ozonverbrauch von ca. 9 g/kg Boden sind auch die Verläufe von Boden im Standversuch, d.h. im nicht durchmischten Boden, bei unterschiedlichem Ozonverbrauch dargestellt. Es zeigte sich zunächst, daß im Standversuch der Sauerstoffverbrauch sehr viel später eintrat als bei suspendiertem Boden oder im wäßrigen Eluat. Beim Standversuch war nur dann ein merklicher biochemischer Sauerstoffverbrauch nach frühestens 7 Tagen zu beobachten, wenn gleichzeitig punktförmige Pilzkolonien mit blaugrünen Mycelien sichtbar waren. Bei allen anderen unbewegten Bodenproben war lediglich ein geringer, kontinuierlich ansteigender *BSB* zu beobachten, der nicht in einen exponentiellen Anstieg des Wachstums und damit der Sauerstoffzehrungsrate übergeht. Möglicherweise war hier die Versuchsdauer zu gering, und der Boden befand sich größtenteils noch in der *lag*-Phase.

Demgegenüber war bei Suspendierung des Bodens trotz der für ein Bakterienwachstum ungünstigen pH-Bedingungen bereits nach zwei bis drei Tagen ein steiler Anstieg der Sauerstoffzehrung zu beobachten. Der Vergleich mit dem *BSB* des wäßrigen Eluats zeigt, daß die exponentiellen Wachstumsphasen um etwa 2 Tage versetzt nahezu parallel verlaufen, im Falle des suspendierten Bodens jedoch noch nicht die Phase der zurückgehenden Zehrungsrate erreicht ist, da unter den vorliegenden Versuchsbedingungen in Suspension ein größerer Vorrat an gelöstem organischen Kohlenstoff vorlag als im wäßrigen Eluat. Prinzipiell weisen somit sowohl das wäßrige Eluat als auch der suspendierte Boden einen aus der Abwasseruntersuchung bekannten typischen zeitlichen Verlauf auf. Das gegenüber dem Eluat etwas verzögerte Eintreten des exponentiellen Wachstums kann auf die unterschiedlichen pH-Bedingungen zurückgeführt werden. Während das wäßrige Eluat bei pH 7 untersucht wurde, lag der pH-Wert in Suspension bei etwa 3,7. Wie zuvor diskutiert sind bei diesem pH-Wert nur noch sehr wenig Bakterienarten aktiv, so daß davon ausgegangen werden kann, daß der *BSB* im Falle der Suspension vor allem auf die Aktivität von Pilzen zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassend kann somit für die biologische Aktivität von ozonbehandeltem Boden geschlossen werden, daß diese im Falle einer in situ Sanierung, die im Prinzip den Standversuchen entsprechen sollte, in wesentlich geringerem Umfang und deutlich später einsetzt, wohingegen eine der Ozonbehandlung nachgeschaltete biologische Behandlung in Suspension zu ähnlichen Ergebnissen führt wie in der Abwasserbehandlung. Man kann davon ausgehen, daß die biologische Aktivität in Suspension hauptsächlich durch den wassereludierbaren Anteil bestimmt wird.

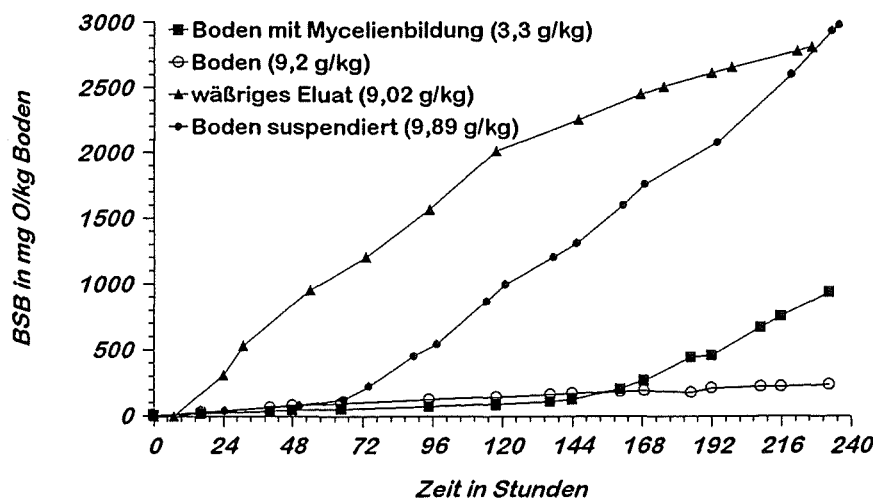


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf des *BSB* innerhalb von 10 Tagen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Die Zahlen in Klammern geben den Ozonverbrauch in g/kg Boden an)

### 7.3 Biologischer Toxizitätstest

Die zuvor geschilderten Versuche zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit anhand des biochemischen Sauerstoffbedarfs hängen oft sehr stark von der Verdünnung der eingesetzten Lösungen ab. So können trotz einer großen Sauerstoffzehrung

toxische Stoffe in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, die das Wachstum der relativ gut auch an höhere Schadstoffbelastungen adaptierten Abwasserbakterien nicht beeinträchtigen. Zur Beurteilung der ökotoxikologischen Wirkung stehen verschiedene Biotests zur Verfügung. Einen sehr empfindlichen, einfachen Nachweis toxischer Substanzen stellt der Leuchtbakterienhemmtest nach *DEV*, *DIN 38414*, *L34* dar, bei der die Hemmung der Lichtemission des Salzwasserbakteriums *Photobacterium phosphoreum* in Abhängigkeit von der jeweiligen Probenverdünnung untersucht wird. Die Anwesenheit toxischer Stoffe beeinträchtigt den Bakterienstoffwechsel, wobei es zu einer Verringerung der Biolumineszenz kommt.

Als Wirkungs-Schwellenwert ist eine 20%ige Hemmung der Lumineszenz nach einer Inkubationszeit von 30 Minuten festgelegt. Der *EC 20*-Wert gibt die effektive Konzentration des Testansatzes an, die eine 20 %-ige Hemmung der Biolumineszenz im Vergleich zur Kontrolle bewirkt.

Zur gewässertoxikologischen Bewertung wurde von *Krebs* [117] ein gewässertoxikologischer Klassifizierungsmaßstab vorgeschlagen, der *pT*-Wert (toxikologischer Exponent). Er entspricht dem negativen binären Logarithmus des ersten nicht mehr toxischen Verdünnungsfaktors in einer Verdünnungsreihe mit dem Faktor 2 und gibt somit an, um wieviel mal eine Probe im Verhältnis 1:2 zu verdünnen ist, damit sie nicht mehr toxisch wirkt.

Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse des mit den Eluaten unterschiedlich lange mit Ozon behandelten Bodens durchgeführten Leuchtbakterienhemmtests.

**Tabelle 15:** Ergebnisse des Leuchtbakterienhemmtests unterschiedlich lange mit Ozon behandelten Bodens

Ozonverbrauch in g/kg Boden	pT-Wert	EC20 Konzentration bei 20 % Hemmung	% Hemmung nach 30 min bei Verdünnung:						
			1:128 (0,87%)	1:64 (1,56%)	1:32 (3,13%)	1:16 (6,25%)	1:8 (12,5%)	1:4 (25%)	1:2 (50%)
0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
3,67	2-3	14 %	0,09	2,4	6,7	7,1	16	34	53
9,89	0	-	-	-	-	-	-	-	23
14,9	4	6,1 %	7,58	11	13	18	28	37	45
25,9	1-2	32 %	-	-	-	-	-	13	49
41,2	1-2	41 %	-	-	-	-	-	9,3	35

Die Versuche wurden am *Technologiezentrum-Wasser* in Karlsruhe nach *DEV*, *DIN 34412*, *L34* mit unterschiedlichen Probenverdünnungen durchgeführt. Die höchste getestete Verdünnung entsprach der halben Konzentration der nach dem *S4*-Verfahren erhaltenen Bodeneluat, da bedingt durch das Testverfahren bei der Vereinigung mit den Leuchtbakterien bereits eine 50 %-ige Verdünnung des Testguts vorliegt.

Wie Tabelle 15 verdeutlicht, besteht eine gewisse Hemmwirkung der wäßrigen Eluate des ozonbehandelten Bodens. Nach der Einteilung von *Kanne* [118] entsprechen die Eluate der lange mit Ozon behandelten Bodenproben mit pT-Werten zwischen eins

und zwei mäßig toxischen bis toxischen Wässern, das Eluat des am geringsten ozonbehandelten Ansatzes einem toxischen bis stark toxischen Wasser und das Eluat des Bodens mit einem Ozonverbrauch von etwa 14,9 g/kg einem sehr stark toxischen Wasser. Inwieweit diese Einteilung in Toxizitätsklassen, die anhand von Erfahrungen mit verschiedenen Abwässern aufgestellt wurden, in dieser Form auch auf wäßrige Bodeneluats übertragbar sind, deren *DOC* um ein Vielfaches höher liegt, ist anhand dieser einmalig durchgeführten Versuchsreihe nicht einschätzbar. Zur Absicherung müßten eine Reihe weiterer gängiger Toxizitätstests wie beispielsweise *Daphnientest*, *Fischtest* oder *Ames-Test* durchgeführt werden. Die Ergebnisse des Leuchtbakterienhemmtests lassen jedoch eine nicht unerhebliche Toxizität des wassereluierbaren Anteils in bestimmten Abschnitten der Ozonbehandlung vermuten.

## 7.4 Resümee

Anhand verschiedener biologischer Meßgrößen konnte gezeigt werden, daß die Ozonbehandlung von Boden einen zum Teil wesentlichen Einfluß auf die Bodenbiologie hat. Neben der Keimzahl von Bodeneluaten wurde der biochemische Sauerstoffbedarf von wäßrigen Bodeneluaten sowie von Boden in statischer und gerührter Kultur ermittelt und die Toxizität anhand des Leuchtbakterienhemmtests untersucht.

Im Vergleich zum Ausgangsboden nimmt die Keimzahl nach einem Ozonverbrauch von ca. 40 g/kg Boden zwar ab, jedoch nur um zwei Zehnerpotenzen, das heißt, es ist noch eine relativ große biologische Aktivität vorhanden. Ein nahezu keimfreier Boden, wie er nach den Erfahrungen der Trinkwasseraufbereitung hätte erwartet werden können, entsteht nicht.

Im Falle des biochemischen Sauerstoffbedarfs zeigt sich ein etwas differenzierteres Bild. Während Untersuchungen mit unbewegtem feuchten Boden nur dann einen Einfluß der Ozonung innerhalb des Untersuchungszeitraums von 10 Tagen aufweisen, wenn ein Pilzwachstum unter Ausbildung von Mycelien eintritt, ist der *BSB* im Falle suspendierten Bodens und des wäßrigen Bodeneluats deutlich erhöht. Er wird dabei in erster Linie durch den wassereluierbaren Anteil bestimmt. Die organischen Bodeninhaltsstoffe werden im Verlauf der Ozonung leichter abbaubar.

Die Ergebnisse des durchgeführten Leuchtbakterienhemmtestes lassen jedoch vermuten, daß zwischenzeitlich Produkte bei der Ozonung entstehen, die toxikologisch nicht unbedenklich sind. Die Toxizität der Eluate nimmt nach längerer Ozonanwendung wieder ab. Sie hat offenbar keine besondere Bedeutung für die biologische Abbaubarkeit, könnte aber hinsichtlich einer potentiellen Grundwassergefährdung durchaus eine Rolle spielen, wenn der Boden ohne biologische Nachbehandlung wieder zurückverbracht wird. Es ist zwar anzunehmen, daß auf dem Weg durch die ungesättigte Bodenzone noch ein Teil der Stoffe abgebaut wird, welche Mengen letztendlich ins Grundwasser gelangen, kann jedoch nicht abgeschätzt werden. Interessant wäre die Untersuchung der Toxizität nach biologischer Behandlung, was außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt.

Eine biologische Nachbehandlung sollte in jedem Fall vorgenommen werden.



## 8 Screeningversuche zur Identifizierung der Methanol- und Ether-extrahierbaren Verbindungen

Will man einen möglichst umfassenden Überblick über die im Boden vorliegenden organischen Inhaltsstoffe erhalten, bedient man sich üblicherweise der sequentiellen Extraktion des Bodens mit organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen steigender Polarität. Eine solch umfangreiche Analytik entspricht jedoch nicht dem Zweck dieser Arbeit, bei der das Hauptaugenmerk auf die bei der Ozonung entstehenden oder freigesetzten polaren Produkte gerichtet ist, welche unter natürlichen Bedingungen ins Grundwasser ausgewaschen werden können. In dem analytischen Teil dieser Arbeit wurde deshalb der Schwerpunkt auf die Identifizierung der mit Wasser eluierbaren Substanzen gelegt. Als Extraktionsmethode wurde die Kaltextraktion nach *DEV, DIN 38414, S4* [49] gewählt (vgl. Kapitel 5).

Zusätzlich wurden Ultraschallextraktionen mit den organischen Lösungsmitteln Diethylether und Methanol durchgeführt, um einen Überblick über die entstehenden mittel- bis unpolaren Produkte zu erhalten, da die für die Analyse mittels Gaschromatographie zumeist erforderliche Derivatisierung direkt mit den erhaltenen Extrakten durchgeführt werden kann. Die derivatisierten Extrakte wurden nach Filtration, Einengen zur Trockene am Rotavapor und Lösen in n-Hexan direkt für die gaschromatographische Analyse mit massenspektrometrischer Detektion (*GC/MS*) eingesetzt.

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit massenspektrometrischer Detektion als Gesamtionenchromatogramm (Total Ion Monitoring, *TIC*) durchgeführt. Diese Art der Detektion ist zwar etwa um den Faktor 100 unempfindlicher als die Detektion von ausgewählten Einzelionen (selected ion monitoring, *SIM*); man erhält jedoch bei unbekanntem Verbindungen durch die übrigen Fragment-Ionen eine zusätzliche Information über die Art der Verbindung. Die Software der *GC/MS*-Meßeinheit bietet zusätzlich die Möglichkeit, aus den Gesamtionenchromatogrammen rechnerisch ein sogenanntes „rekonstruiertes Ionenchromatogramm“ zu ermitteln, bei welchem nur diejenigen Peaks im Chromatogramm aufgezeichnet werden, die ein oder mehrere zuvor ausgewählte Fragmente in ihrem Massenspektrum enthalten.

### 8.1 Identifizierung von Verbindungen anhand der Spektrenbibliothek *NIST*

Die Auswertung aller nach Derivatisierung erhaltenen Chromatogramme erfolgte unabhängig von der angewandten Derivatisierungsmethode durch einen Vergleich der Massenspektren der Analyten mit denen der in der Software des *GC/MS*-Systems enthaltenen Spektrenbibliothek *NIST*.

Zur Quantifizierung der Übereinstimmung wird von der Software der *PBM* (*Probability Based Matching of Mass Spectra*)-Algorithmus angewandt, der eine prozentuale

Übereinstimmung von Analysen- und mehreren vorgeschlagenen Vergleichsspektren ausgibt. Kriterien für die Übereinstimmung sind sowohl Lage als auch Intensität der Massenfragmente.

Ziel war es, neben der Identifizierung anhand der Spektrenbibliothek auch eine möglichst umfangreiche Absicherung der vorgeschlagenen Verbindungen mit käuflichen Standards vorzunehmen. Leider standen nicht sämtliche identifizierten Verbindungen zur Verfügung. Von den erhältlichen Vergleichssubstanzen wurden entweder direkt die entsprechenden Methylester in Hexan gelöst und chromatographiert, oder die Standards wurden auf die gleiche Weise derivatisiert wie die entsprechenden Proben, in denen sie nach der *PBM*-Suche ausgegeben worden waren. Der Vergleich mit den Spektren der Standardverbindungen zeigte, daß im allgemeinen bei einer Übereinstimmung größer 80 % mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden kann, daß die korrekte Verbindung ausgegeben wird.

Unabhängig von den errechneten Übereinstimmungen muß eine kritische Betrachtung der Spektren der von der Bibliothek ausgegebenen Verbindungen mit den Analysenspektren durchgeführt werden, da beispielsweise bei den Dicarbonsäuredimethylestern auch niedrigere Wahrscheinlichkeiten oder auch die falschen Homologen erkannt werden. Ebenso werden bei homologen Reihen mit sehr ähnlichen Spektren, wie etwa den *n*-Alkanen und den langkettigen Fettsäuremethylestern, oft mehrere Vorschläge mit sehr hohen Wahrscheinlichkeiten ausgegeben, so daß bei solchen Verbindungen eine Überprüfung mit einem Standard oder eine Abschätzung des jeweiligen Homologen aufgrund der Siedepunkte unabdingbar ist.

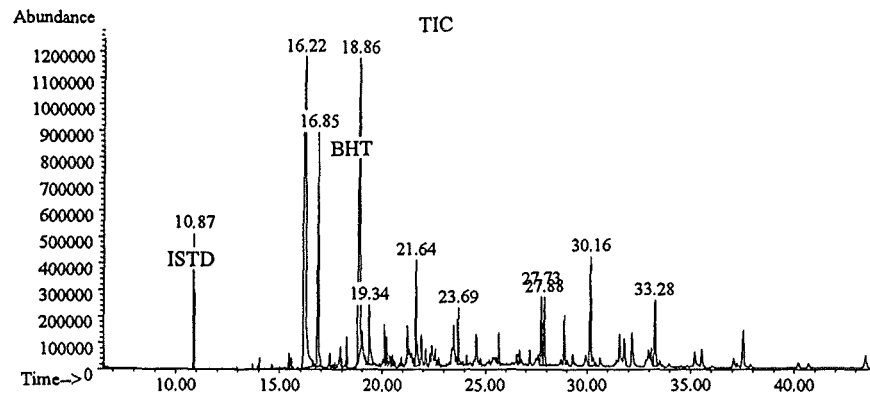
Weiterhin treten trotz hoher Übereinstimmungszahl Schwierigkeiten bei der Zuordnung von Verbindungen auf, wenn deren Massenspektren von einem intensiven Fragment-Ion dominiert werden. Beispiele hierfür sind die verschiedenen Phthalate, die trotz unterschiedlicher Alkylgruppen sehr ähnliche Spektren aufweisen.

Diese allgemeine Betrachtung zeigt, daß zur Identifikation von Substanzen die alleinige Anwendung der Spektrenbibliothek *NIST* nicht ausreicht. Vielmehr muß zu einer eindeutigen Identifikation eine Absicherung durch Vergleich mit Spektrum und Retentionszeit der entsprechenden Standardsubstanz erfolgen.

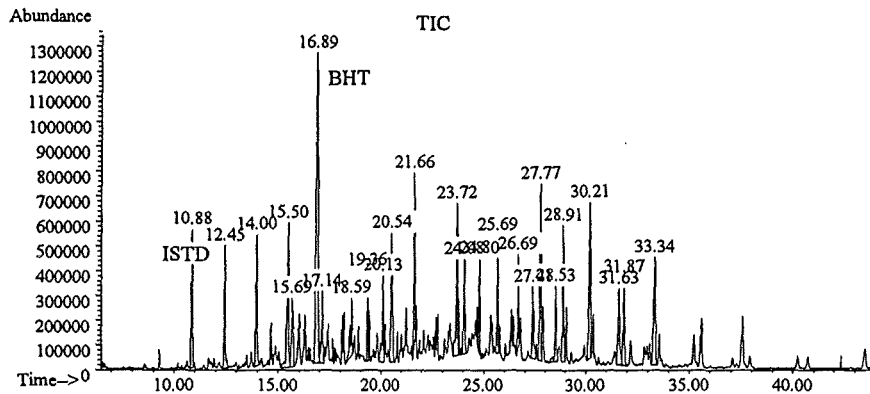
## 8.2 Etherextrakt

Zur Erfassung der weniger polaren extrahierbaren Anteile, die im Verlauf der Ozonung aus der Matrix freigesetzt oder durch Oxidation gebildet werden, wurden jeweils 10 g des unbehandelten Ausgangsbodens *Sp2.2* und mehrere unterschiedlich lang ozonbehandelte Böden nach der in Anhang A 19 beschriebenen Methode mit Diethylether extrahiert, mit Diazomethan verestert und mittels *GC/MS* analysiert.

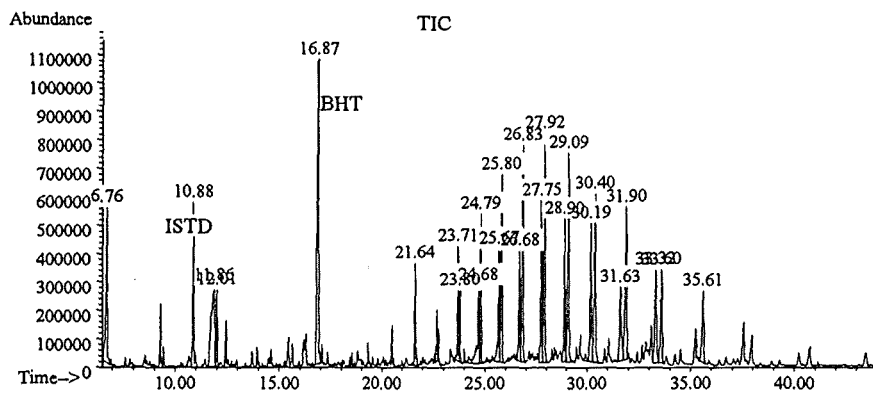
In Abbildung 31 wird anhand von vier Chromatogrammen der Etherextrakte unterschiedlich lang ozonbehandelten Bodens versucht, einen ersten Eindruck von der Veränderung der organischen Bodensubstanz im Verlauf einer Ozonung zu geben.



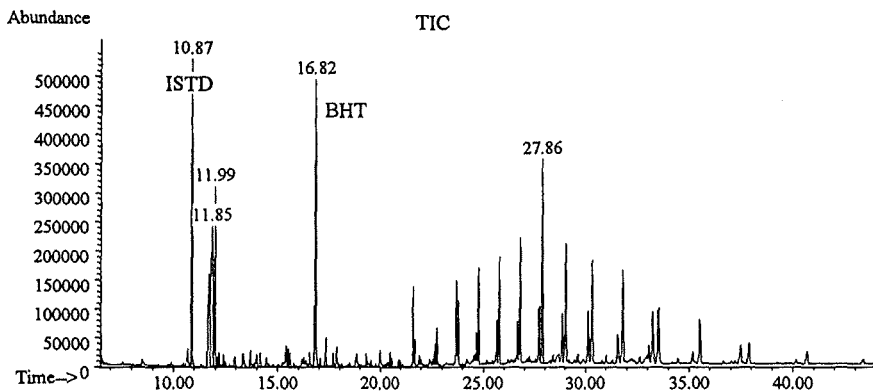
a) Ausgangsboden  
unbehandelt



b) 12 h ozonbehandelt, Ozonverbrauch:  
29g O<sub>3</sub>/kg Boden



c) 43 h ozonbehandelt, Ozonverbrauch:  
100g O<sub>3</sub>/kg Boden



d) 87 h ozonbehandelt, Ozonverbrauch:  
112g O<sub>3</sub>/kg Boden

**Abbildung 31:** Veränderung des Produktspektrums etherischer Bodenextrakte im Verlauf der Ozonung des Standardbodens *Sp2.2* (250 g Boden, 3 % Wasser, Fallmischer 70 U/min, Ozondosis 600-650 mg/h)  
*ISTD* = interner Standard, *BHT* = Butylhydroxytoluol - Antioxidants des verwendeten Diethylethers, *TIC* = Gesamtionenchromatogramm

Die Zuordnung derjenigen Peaks, für die im Zuge dieser Arbeit eine eindeutige Identifikation erfolgte, ist in Tabelle B 22 im Anhang nach steigender Retentionszeit aufgeführt.

Man erkennt aus dem Vergleich von Abbildung 31 a) und b), daß bereits nach 12 Stunden Ozonung ein deutlicher Anstieg der Zahl an etherextrahierbaren Verbindungen gegenüber dem unbehandelten Boden resultiert. Im Bereich kurzer Retentionszeiten zwischen 6 und 20 Minuten sind im Diethyletherextrakt des unbehandelten Bodens zunächst nur wenige Peaks erkennbar. Mit zunehmender Oxidation steigt auch erwartungsgemäß die Zahl an Produkten mit kleinerer molarer Masse, wie aus der steigenden Zahl an Peaks in diesem Bereich in Abbildung 31 b) deutlich wird.

Bei den mit Ether extrahierbaren Substanzen im Retentionszeitbereich über 20 Minuten bildet sich das typische Spektrum homologer Fettsäuren in natürlichen Systemen heraus, mit seiner charakteristischen Anordnung äquidistanter Peaks. Die Intensitäten der Peakgruppen nehmen dann bei sehr langen Ozonungszeiten von ungefähr  $8 \cdot 10^5$  auf  $2 \cdot 10^5$  wieder ab, ihre typische Verteilung bleibt jedoch weitgehend erhalten. Dies wird aus Abbildung 31 c) und d) ersichtlich, wenngleich darauf zu achten ist, daß die Ordinaten (Intensitäten) nicht normiert aufgetragen sind.

In Tabelle 16 sind die aus den Chromatogrammen identifizierten Verbindungsklassen im Retentionszeitenbereich bis 20 min zusammengefaßt.

Bei kurzer Ozonungsdauer sind zunächst viele aromatische Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren mit Ether extrahierbar. Diese werden weiteroxidiert unter Zerstörung des aromatischen Rings. Bei sehr langen Ozonungszeiten sind nur noch stabile aromatische Oxidationsprodukte wie das aus Pyrimidinbasen gebildete Imidazolidon [29] in den Extrakten nachweisbar.

Ungesättigte Fettsäuren sind entsprechend ihrer hohen Reaktionsgeschwindigkeiten schon nach 12 Stunden Ozonbehandlung nicht mehr nachweisbar. Sie reagieren in wäßriger Lösung, wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, sehr schnell unter Bildung von *CHO*- und *COOH*-Gruppen an der Doppelbindung zu den entsprechenden Aldehyden, Carbonsäuren und Dicarbonsäuren [81], [82].

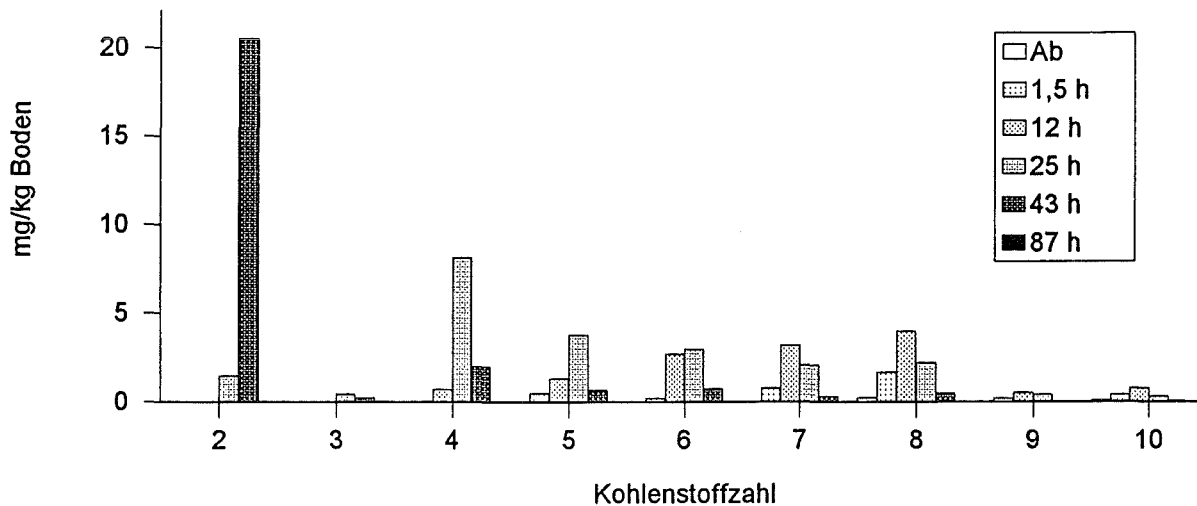
Weiterhin entstehen aliphatische Hydroxy-, Oxomono- und Oxodicarbonsäuren und die zu den Ketosäuren im Keto-Enol-Gleichgewicht stehenden ungesättigten Hydroxyalkandicarbonsäuren. Ihre Bildung läßt sich durch Reaktion von gesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit *OH*-Radikalen erklären, wobei zunächst die Hydroxysäuren gebildet werden, die dann mit weiterem Ozon zu den entsprechenden Ketosäuren oxidiert werden können [105]. Die Enolisierung dieser Ketosäuren führt wieder zu einer Doppelbindung, die bei Ozonolyse zur Bildung der entsprechenden Aldehyde, Carbonsäuren, Aldehydsäuren und Dicarbonsäuren sowie Wasser, Wasserstoffperoxid und Kohlendioxid führen kann.

Tabelle 16: Identifizierte Verbindungsklassen im Etherextrakt von unterschiedlich lange mit Ozon behandeltem Boden nach Derivatisierung mit Diazomethan (GC-Retentionszeitenbereich bis ca. 20 min)<sup>1</sup>

Ozonungsdauer in Stunden (Ozonverbrauch in g/kg Boden)	0 (0)	1,5 (3)	12 (29)	25 (60)	43 (100)	87 (112)
<i>aliphatische Verbindungen</i>						
n-Alkane	+	+	+	+	+	+
verzweigte Alkane	+	+			+	
aliphatische Alkohole	+					
gesättigte Alkancarbonsäuren	+	+	+	+	+	+
ungesättigte Alkancarbonsäuren	+	+				
verzweigte Alkancarbonsäuren	+		+	+	+	+
Hydroxyalkancarbonsäuren		+			+	
Ketoalkancarbonsäuren		+	+	+		
Alkandicarbonsäuren	+	+	+	+	+	+
Hydroxyalkandicarbonsäuren				+	+	
ungesättigte Hydroxyalkandicarbonsäuren			+	+	+	
Ketoalkandicarbonsäuren		+	+	+	+	
Alkantricarbonsäuren				+	+	
<i>aromatische Verbindungen</i>						
Benzolcarbonsäuren		+	+	+	+	
Hydroxybenzolcarbonsäuren	+	+				
Hydroxybenzonaldehyde		+				
Hydroxybenzolketone		+		+		
Dialkylphthalate	+	+	+	+	+	
Imidazolidone		+	+	+	+	+
Pyridincarbonsäuren		+	+		+	
Furancarbonsäuren		+				

Die halbquantitative Verteilung der in den Etherextrakten identifizierten Dicarbonsäuren im Retentionszeitenbereich bis ca. 20 Minuten in Abhängigkeit der Ozonungsdauer ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Quantifizierung erfolgte über einen unter gleichen Bedingungen derivatisierten externen Standard der einzelnen Dicarbonsäuren. Die Gehalte können jedoch nur als halbquantitative Ergebnisse eingestuft werden, da infolge eines Aufkonzentrierungsschrittes bei der durchgeführten Derivatisierung sehr große Verluste an leicht flüchtigen Dicarbonsäuredimethylestern auftraten. Wiederfindungsgrade wurden bei diesen Versuchen nicht bestimmt.

<sup>1</sup> Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte mit der Spektrenbibliothek *NIST*, mit Standardverbindungen oder durch Interpretation der Massenspektren.



**Abbildung 32:** Verteilung der  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren etherischer Bodenextrakte im Verlauf der Ozonung. Legende: Ozonungsdauer in Stunden; Ab = Ausgangsboden unbehandelt (GC-Retentionszeitbereich 6,5-20 min)

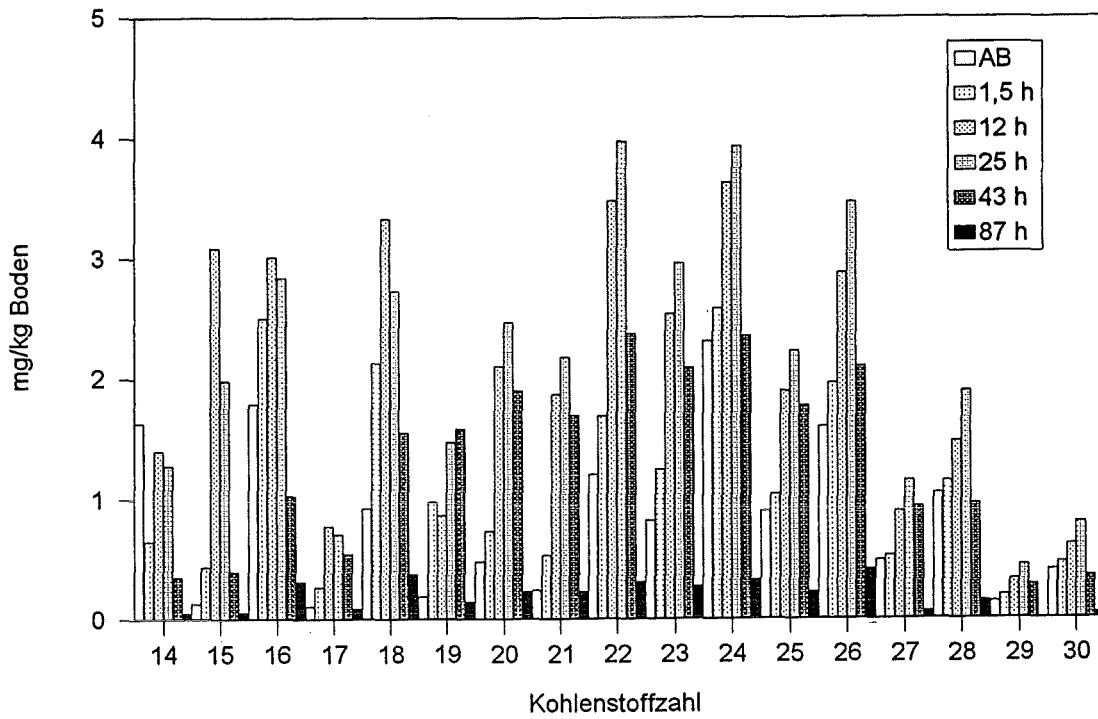
Man erkennt zunächst in Abbildung 32 das Auftreten der kurzkettigen Dicarbonsäuren  $C_2$ - $C_6$ , die im Ausgangsboden noch nicht nachweisbar waren. Im Verlauf der Ozonung verschiebt sich die mittlere Kohlenstoffzahl von 7,9 auf 2,3, das heißt, man erhält mit zunehmender Ozonungsdauer im Mittel immer kürzere Dicarbonsäurefragmente.

Miyazaki *et al.* [93] erreichten bei der Ozonisierung von Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure in Essigsäurewasser bei erhöhter Temperatur einen Umsatz von 80-95 % und konnten als Produkte Dicarbonsäuren, Mono- und Ketocarbonsäuren nachweisen. Die Ketocarbonsäuren wurden anfangs in großen Mengen gebildet und nahmen mit der Zeit ab, wohingegen die Dicarbonsäuren zunahm. Der Großteil der gebildeten Mono- und Dicarbonsäuren hatte gerade die halbe Kohlenstoffkettenlänge der Ausgangsverbindungen. Analog zu diesen Ergebnissen ist auch denkbar, daß die im Etherextrakt identifizierten  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren aus der Oxidation von langkettigen Mono- und Dicarbonsäuren hervorgegangen sein könnten.

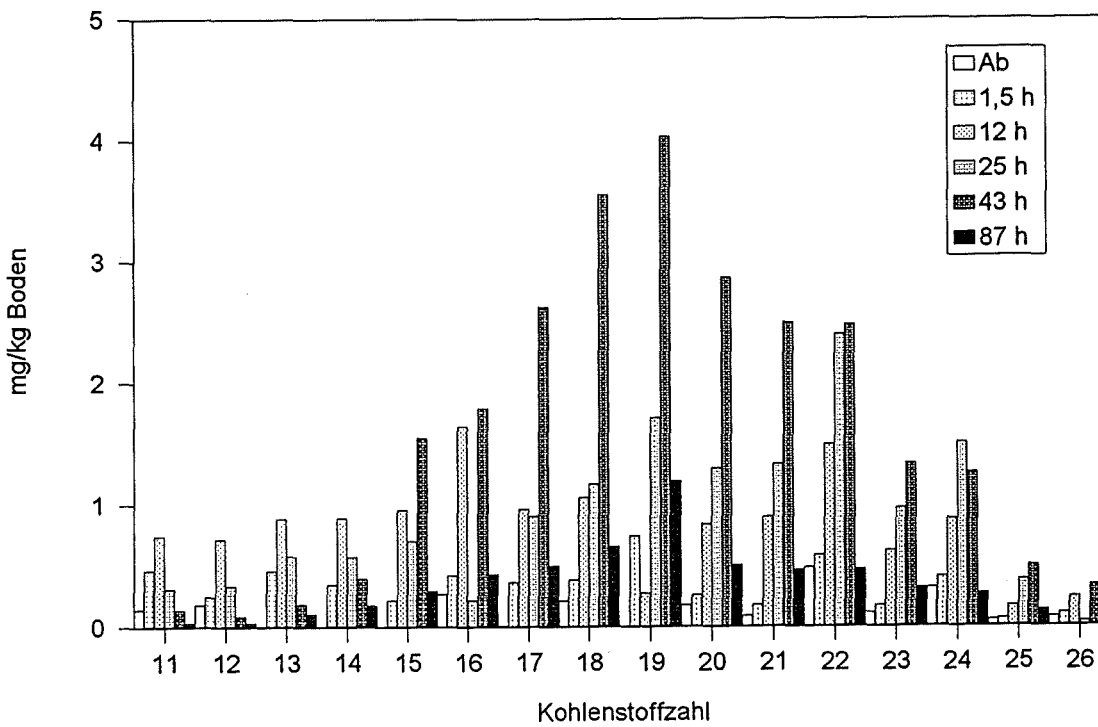
Im Retentionszeitenbereich über 20 Minuten wurden vor allem n-Alkane, aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren sowie einige Dialkylphthalate nachgewiesen.

Abbildung 33 zeigt die Verteilung der n-Alkancarbonsäuren von  $C_{14}$  bis  $C_{30}$  und der  $\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäuren von  $C_{11}$  bis  $C_{22}$  des methylierten Etherextraktes im Verlauf der Ozonung. Der Fettsäuregehalt wurde durch Multiplikation der GC-Peakflächen mit den über einen externen Standard ermittelten Responsfaktoren berechnet. Der Derivatisierungsgrad des externen Standards wurde durch käufliche Fettsäure- und Dicarbonsäuremethylester bestimmt. Er betrug bei den Monocarbonsäuren zwischen 80 und 100 % und bei den Dicarbonsäuren zwischen 30 und 50 %.

Es zeigt sich in Abbildung 33 a), daß der Gehalt an extrahierbaren Fettsäuren im Verlauf der Ozonung zunächst stark zunimmt, bei hohem Ozonverbrauch jedoch wieder abnimmt und unter den Gehalt des Ausgangsbodens sinkt. Die Fettsäureverteilung des Ausgangsbodens entspricht der für lebende Organismen und Pflanzen typischen Verteilung mit einem hohen Gehalt an Myristin- (*n*-Tetradecansäure), Palmitin- (*n*-Hexadecansäure), Stearin- (*n*-Octadecansäure), Behen- (*n*-Dicosansäure) und Lignocerin-



a.) Alkan monocarboxylic acids



b.) alpha, omega-dicarboxylic acids

Abbildung 33: Verteilung der langkettigen Mono- und alpha, omega-Dicarboxylic acids etherischer Bodenextrakte im Verlauf der Ozonung. Legende: Ozonungsdauer in Stunden; Ab = Ausgangsboden unbehandelt (GC-Retentionszeitbereich 20-45 min)

-säure (*n*-Tetracosansäure) und einer deutlichen Dominanz der geradzahligen Fettsäuren gegenüber den ungeradzahligen, wie sie sich bei der Fettsäure-Biosynthese aus Essigsäurebausteinen einstellt [8], [9]. Die charakteristische Verteilung bleibt im wesentlichen im Verlauf der Ozonung erhalten. Das Verhältnis von geradzahligen zu ungeradzahligen Fettsäuren sinkt von 3,6 beim unbehandelten Boden auf 1,5 bei den lange mit Ozon behandelten Böden.

Betrachtet man in Abbildung 33 a) exemplarisch die Veränderung des Gehalts an Palmitinsäure als Vertreter der Fettsäuren mit mittlerem C-Gehalt ( $C_{16}$ ) und Lignocerinsäure ( $C_{24}$ ) als Beispiel für die länger-kettigen Fettsäuren, so erkennt man, daß bei Palmitinsäure bereits nach 12-stündiger Ozonbehandlung entsprechend einem Ozonverbrauch von 29 g/kg Boden ein Maximum erreicht wird, wohingegen bei Lignocerinsäure der Gehalt weiter ansteigt bis zu einem Maximum nach 25 Stunden Ozonung bzw. einem Ozonverbrauch von 60 g/kg Boden. Die mittlere Kohlenstoffzahl bleibt jedoch konstant bei einem Wert von  $20,7 \pm 1,1$ .

Eine mögliche Erklärung dafür wäre eine parallel zum bevorzugten Abbau von Carbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten stattfindende Mobilisierung von Fettsäuren mit längeren Kohlenstoffketten, so daß sich die mittlere Kohlenstoffzahl gerade kompensiert. Grund für den bevorzugten Abbau von Fettsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten kann deren höhere Wasserlöslichkeit sein, wenn man davon ausgeht, daß die Reaktion des Ozons bevorzugt im Wasserfilm um das Bodenkorn stattfindet (vgl. Kapitel 4).

Betrachtet man nun in Abbildung 33 b) die Verteilung der  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren ab der Kohlenstoffkettenlänge 11, so fällt zunächst auf, daß diese bereits in geringen Mengen im unbehandelten Ausgangsboden nachgewiesen werden können. Ihr Gehalt steigt ebenfalls im Verlauf der Ozonung an, durchläuft ein Maximum und sinkt nach sehr langer Ozonbehandlung wieder.

Bei der Untersuchung verschiedener Böden durch *Kawamura et al.* [92] konnten nach Verseifung langkettige Dicarbonsäuren mit Kohlenstoffketten zwischen  $C_8$  und  $C_{32}$  nachgewiesen werden, wobei die  $C_9$ -,  $C_{16}$ -,  $C_{20}$ -,  $C_{22}$ - und  $C_{24}$ -Dicarbonsäuren den größten Anteil ausmachten. Junge Böden weisen infolge der vorherrschenden geradzahligen Fettsäuren, die bei mikrobieller terminaler Oxidation auch zu den entsprechenden geradzahligen Dicarbonsäuren führen, ein Verhältnis von geradzahligen zu ungeradzahligen Dicarbonsäuren zwischen 5–10 auf, bei gealterten Böden sinkt das Verhältnis durch weitere Oxidation auf 1,3–1,7.

Das Verhältnis geradzahlig zu ungeradzahlig betrug beim Ausgangsboden 0,6, so daß davon ausgegangen werden kann, daß der verwendete Standardboden *Sp2.2* ein gealterter Boden ist.

Auch bei den Dicarbonsäuren war das Maximum der langkettigen Säuren erst nach einer Ozonungsdauer von 43 Stunden erreicht, wohingegen die Dicarbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten zu diesem Zeitpunkt der Ozonbehandlung bereits deutlich abgebaut wurden. Auch hier blieb die mittlere Kohlenstoffzahl konstant bei durchschnittlich  $18,0 \pm 0,9$ .

Der Ursprung der höhermolekularen extrahierbaren Verbindungen ist schwer festzulegen. Prinzipiell sind jedoch zwei Erklärungen für deren Auftreten durch die Ozonbehandlung denkbar. Sie können entweder bei der oxidativen Fragmentierung der makromolekularen organischen Bodeninhaltsstoffe entstanden sein, oder es kann sich



um bereits vor der Ozonung vorliegende, in die Bodensubstanz eingeschlossene Species handeln, die bei Zerstörung des polymeren Netzwerks der bodenbildenden organischen Substanzen freigesetzt werden.

Für die letztere Möglichkeit spricht, daß eine Assoziation von *n*-Alkanen an Huminstoffen in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden ist [8], [9], [36], [83]. Eine oxidative Fragmentierung wird man für die Entstehung der identifizierten Alkane ausschließen können, da sie keine oxidierten Gruppen enthalten.

Phthalate wurden bereits in ozonbehandelten isolierten aquatischen und terrestrischen Huminstoffen identifiziert [35]. Sie treten zum einen in Pflanzen und teilweise als Metaboliten von Pilzen auf, zum anderen sind sie aber auch durch ihre vielfältige Verwendung als Weichmacher als anthropogene Umweltchemikalien verbreitet [84], [85], so daß deren Auftreten ebenfalls auf eine Freisetzung aus der Matrix zurückgeführt werden kann.

Schwieriger läßt sich das Auftreten der identifizierten Mono- und  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren erklären. So versuchten *Schnitzer et al* [8], [86] die Bausteine von Bodenhuminsäuren und Fulvinsäuren aufzuklären, indem sie diese vor der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln methylierten. Nach Methylierung konnten sie in den Extrakten dann neben Phenol- und Benzolcarbonsäuren auch *n*-Alkane von  $C_{14}$  bis  $C_{36}$ , einige unverzweigte gesättigte Fettsäuren von  $C_{16}$  bis  $C_{35}$  sowie verzweigte und ungesättigte Fettsäuren und mehrere Dialkylphthalate nachweisen. Nach *Schnitzer* kann man sich Huminstoffe als eine hydrophile polymere Struktur aus Phenol- und Benzolcarbonsäuren vorstellen, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden und so ein dreidimensionales Netzwerk bilden. In dieses Netz sind nun hydrophobe Verbindungen wie Fettsäuren, Alkane, Dialkylphthalate, aber auch organische Schadstoffe wie Pestizide eingelagert. Durch die Methylierung wird die Zahl der Wasserstoffbrücken vermindert, so daß die eingeschlossenen Substanzen leicht extrahiert werden können. Ein solches Modell könnte also das Auftreten der identifizierten Mono- und Dicarbonsäuren erklären. Weiterhin ist aber auch denkbar, daß sie aus der Oxidation von Pflanzenresten oder Mikroorganismen hervorgegangen sind. So sind langkettige Mono- ( $C_{20}$ - $C_{32}$ ) und Dicarbonsäuren ( $C_{16}$ - $C_{22}$ ) als Inhaltsstoffe der netzartigen Struktur pflanzlicher Biopolymeren wie Cutin und Suberin bekannt und liegen dadurch auch in der organischen Bodensubstanz vor [87]...[89]. Darüber hinaus sind einige Bakterien in der Lage,  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren durch terminale Oxidation von Fettsäuren und *n*-Alkanen zu bilden [90], [91].

Die Mikroflora eines Bodens macht zwischen 4–6 Gewichtsprozent an der gesamten organischen Bodensubstanz aus. Davon sind etwa 15–30 % Lipide (Zellwandbestandteile und Lipidtröpfchen im Zellplasma), wobei bakterielle Fette vor allem langkettige Fettsäuren ( $C_{14}$ - $C_{18}$ ) enthalten [7], [31]. Bei dem verwendeten Boden entspräche dies einem Lipidgehalt von etwa 100–300 mg je kg Boden, d. h. mengenmäßig könnten die Fettsäuren somit auch aus der Oxidation der Bestandteile von Mikroorganismen hervorgegangen sein.

Zusammenfassend muß festgehalten werden, daß eine Zuordnung des Ursprungs der Mono- und Dicarbonsäuren auf die möglichen Ursachen wie Einschluß in die Bodensubstanz, Oxidationsprodukte von Pflanzenresten oder von mikrobiellen Bestandteilen, nicht eindeutig möglich ist.

### 8.3 Methanolextrakt

Zur Erfassung der mittelpolaren bis polaren extrahierbaren Verbindungen wurden von den unterschiedlich lange ozonbehandelten Böden und vom unbehandelten Ausgangsboden methanolische Extrakte nach dem in Anhang A 20 beschriebenen Verfahren hergestellt. Diese wurden zum einen zur Erfassung der flüchtigen Anteile direkt mittels *GC/MS* analysiert, zum anderen wurden sie durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure mit Methanol verestert. Bei der Veresterung mit Methanol-Schwefelsäure werden in der Hauptsache aliphatische und aromatische Carboxylgruppen umgesetzt, Hydroxygruppen reagieren nicht.

In den Methanolextrakten waren direkt nur in den ozonbehandelten Bodenproben organische Verbindungen in geringen Mengen nachweisbar. Mit Hilfe der Spektrenbibliothek *NIST* konnten Essigsäure, Acetamid, Furfural, Methylfurfural und 2,5-Pyrrolidindion nachgewiesen werden, wobei die Übereinstimmungen mit den Bibliotheksspektren über 90 % betragen. Eine Quantifizierung wurde nicht durchgeführt.

Nach Veresterung waren vor allem die kurzkettigen und damit polareren Fettsäuren mit Kohlenstoffkettenlängen von  $C_5$  bis  $C_{16}$  und die  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren von  $C_9$  bis  $C_{15}$  sowie Oxal- und Bernsteinsäure nachweisbar. Die erhaltene Fettsäureverteilung in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer ist in Abbildung 34 dargestellt.

Die Gehalte wurden durch Multiplikation der Peakflächen mit den Responsfaktoren käuflicher Fettsäuremethylester ermittelt. Die Mengenangaben sind lediglich als Anhaltswerte zu sehen, da der Derivatisierungsgrad nicht bestimmt wurde. Die so erhaltene Genauigkeit ist für einen Vergleich der Gehalte der unterschiedlich lange mit Ozon behandelten Böden jedoch durchaus ausreichend.

Man erkennt in Abbildung 34, daß analog den etherischen Extrakten auch bei den methanolischen Extrakten zunächst eine Freisetzung der Mono- und Dicarbonsäuren durch die Ozonbehandlung stattfindet. Bei langen Ozonungszeiten tritt ein zunehmender Abbau ein, bis schließlich der Großteil der Fettsäuren nicht mehr nachweisbar war. Weiterhin fällt sowohl bei den Mono- als auch bei den Dicarbonsäuren nach 12-stündiger Ozonbehandlung ein sehr hoher Gehalt an den jeweils 9 Kohlenstoffatome enthaltenden Pelargon- (Nonansäure) und Azelainsäure ( $\alpha, \omega$ -Nonandisäure) auf. Eine Erklärung hierfür kann der Abbau der ungesättigten Fettsäuren sein, die, wie bereits im vorangehenden Abschnitt beschrieben, nach 12 Stunden Ozonung nicht mehr nachweisbar sind. Den Hauptbestandteil an ungesättigten Fettsäuren in natürlichen Fetten bildet Ölsäure (9-Octadecensäure) sowie geringere Mengen an Linol- (9,12-Octadecadiensäure) und Linolensäure (9,12,15-Octadecatriensäure). Ozonolyse der Doppelbindung der Ölsäure führt zur Bildung von Nonan- und Azelainsäure.

Bei den  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren ist in Abbildung 34 b) eine deutliche Anreicherung von Oxalsäure, auch bei den lange mit Ozon behandelten Böden, zu verzeichnen, das heißt, diese reichert sich, wie bereits diskutiert, zunehmend als Oxidationsprodukt an. Erst bei der höchsten angewendeten Ozondosis scheint ihre Konzentration wieder zurückzugehen.

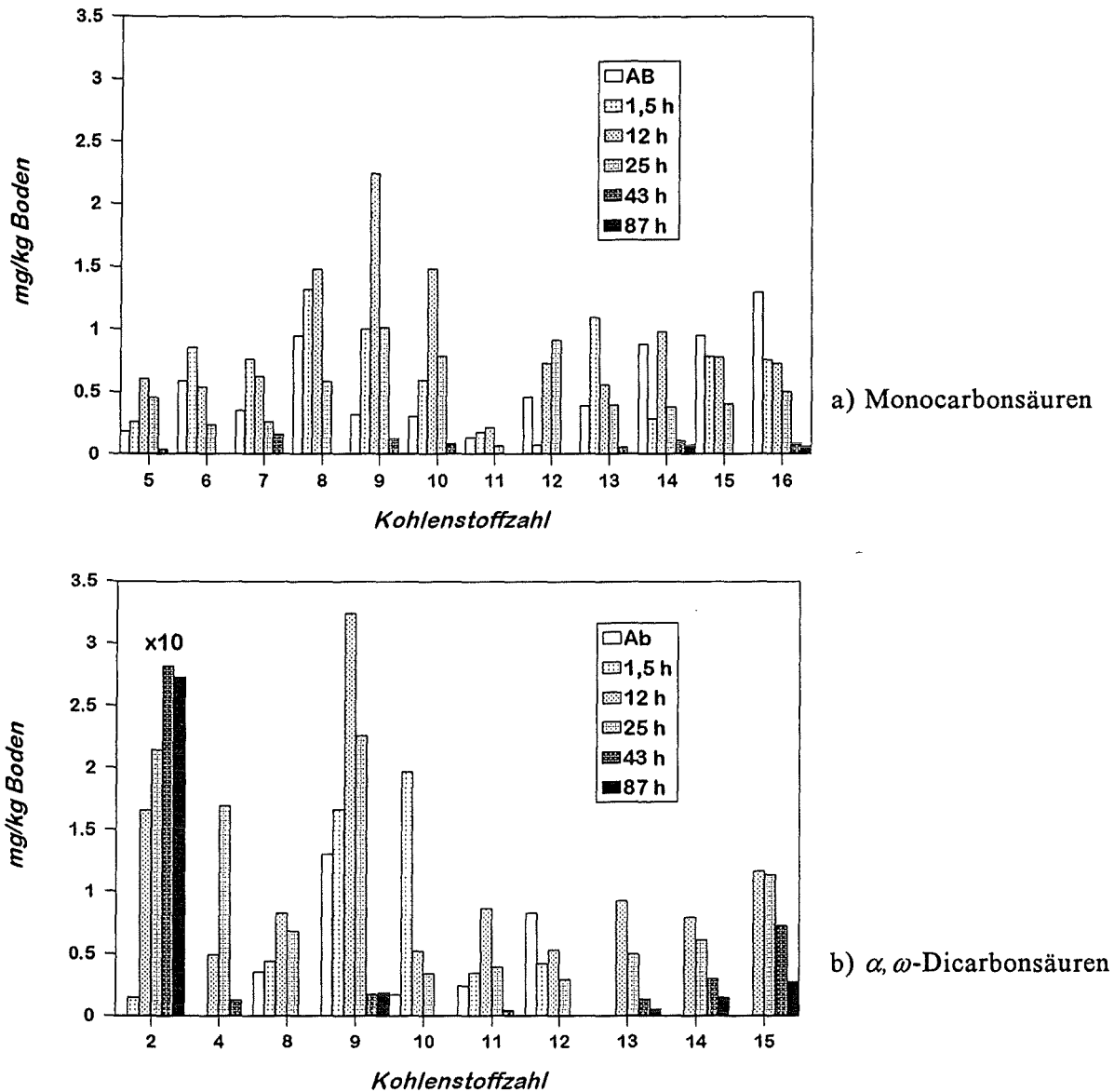


Abbildung 34: Verteilung der Mono- und  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren der methanolischen Bodenextrakte im Verlauf der Ozonung (ohne Berücksichtigung des Wiederfindungsgrades bei der Derivatisierung). Legende: Ozonungsdauer in Stunden; *Ab* = Ausgangsboden unbehandelt.

Die mittlere Kohlenstoffzahl sinkt im Verlauf der Ozonung bei den Monocarbonsäuren von 12,0 auf 5,1. Bei den Dicarbonsäuren sinkt die mittlere Kohlenstoffzahl ohne Berücksichtigung der Oxalsäure zunächst von 9,9 auf 8,2 bis zu einer Ozonungsdauer von 25 Stunden. Danach steigt sie wieder auf 11,7 nach 43 Stunden und 12,6 nach 87 Stunden Ozonbehandlung. Eine Erklärung dafür könnte wieder ein bevorzugter Abbau der wasserlöslicheren kurz- bis mittelkettigen Säuren sein und eine langsamere Mobilisierung der langkettigen Fettsäuren, die erst dann in Lösung gehen, wenn schon der größte Teil der organischen Bodensubstanz zerstört ist bzw. der *DOC* im Wasserfilm sinkt.

## 8.4 Resümee

Die Screeningversuche zur Identifizierung des zu erwartenden Produktspektrums in etherischen und methanolischen Extrakten als wenig bis gut polaren Lösungsmitteln ergaben als Hauptsubstanzklassen gesättigte Fettsäuren und  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren. Sowohl im Methanol- als auch im Etherextrakt war zunächst eine Freisetzung dieser Säuren zu beobachten. Bei langer Ozonbehandlung setzte der Abbau ein, wobei die Säuren mit mittleren Kohlenstoffzahlen ( $C_{11}$ - $C_{18}$  Monocarbonsäuren,  $C_{11}$ - $C_{14}$  Dicarbonsäuren) früher abgebaut wurden als die mit hohen, und sich gleichzeitig verstärkt kurzkettige Dicarbonsäuren, insbesondere Oxalsäure, in den Extrakten anreicherten. Die kurzkettigen Dicarbonsäuren sind offensichtlich Oxidationsprodukte der Ozonisierung; wohingegen die Herkunft der langkettigen Mono- und Dicarbonsäuren nicht eindeutig geklärt werden konnte. Sie können entweder Oxidationsprodukte des Ozonangriffs auf organische Bodeninhaltsstoffe sein, oder sie waren zuvor in die polymere Huminstoffmatrix eingeschlossen und sind durch die Ozonbehandlung freigesetzt worden. So waren die ebenfalls in den Etherextrakten nachgewiesenen *n*-Alkane und Phthalate vermutlich an der organischen Matrix adsorbiert.

In den etherischen Extrakten wurden auch einige Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Gruppen im Molekül identifiziert, die vermutlich als Zwischenprodukte der Oxidation der Fettsäuren entstehen. Weitere identifizierte Produkte im Diethyletherextrakt waren aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen mit Hydroxy-, Carbonyl- und Carboxylfunktionen, die vor allem nach kurzer Ozonbehandlungen auftraten und nach 87 Stunden Ozonung bzw. 112 g/kg Ozonverbrauch nicht mehr nachweisbar waren.

Zusammenfassend läßt sich aus den Ergebnissen der quantitativen und halbquantitativen Bestimmung der mit Diethylether und Methanol extrahierbaren Verbindungen schließen, daß bei der Ozonung von Boden nicht nur die gegenüber einem direkten Ozonangriff sehr reaktiven Verbindungen mit Doppelbindungen abreagieren, sondern auch die in wäßriger Lösung normalerweise sehr langsam reagierenden reaktionsträger gesättigten Verbindungen. Der Abbau dieser Verbindungen kann im Prinzip durch Reaktion mit *OH*-Radikalen erklärt werden. Trotz der sauren pH-Bedingungen (pH 3-5) scheinen bestimmte Bodenbestandteile den katalytischen Ozonzerfall und damit auch den Abbau reaktionsträger Verbindungen zu begünstigen. Einen solchen katalytischen Einfluß können beispielsweise die anorganische Feststoffoberfläche, Schwermetalloxide oder auch bei der Ozonolyse von Doppelbindungen entstehendes Wasserstoffperoxid ausüben.

## 9 Versuche zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Ozonungsprodukte im wäßrigen Bodeneluat und im Abgaskondensat – Einzelstoffanalytik

In den folgenden Abschnitten werden Versuche zur Identifizierung der durch die Ozonung entstehenden wassereludierbaren Verbindungen beschrieben, die im Hinblick auf eine mögliche Gefährdung des Grundwassers besonders von Interesse sind.

Da bei der Reaktion von Ozon mit natürlichen organischen Bodeneinhaltsstoffen eine Vielzahl von Organo-Sauerstoffverbindungen zu erwarten ist – wobei zusätzlich vorhandene Heteroatome das Spektrum noch stärker erweitern – galt es zunächst, ein geeignetes Analysenverfahren für die einzelnen, zu erwartenden Stoffklassen zu entwickeln. Folgende instrumentelle Analysemethoden wurden hierfür verwendet: Hochleistungsflüssigchromatographie (*HPLC*), Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (*GC/MS*) sowie Ionenchromatographie (*IC*).

Die analytischen Untersuchungen wurden im wäßrigen Bodeneluat (nach 0,45 µm Membranfiltration) aus den in Kapitel 3 beschriebenen Ozonungen im Drehreaktor sowie in den dabei im Abgasstrom gewonnenen Kondensaten durchgeführt.

Im folgenden gliedert sich dieses Kapitel nach den durchgeführten Analysemethoden und nicht nach den untersuchten Stoffklassen.

### 9.1 Bestimmung von kurzkettigen aliphatischen Säuren mittels *HPLC* und *IC*

Aus der in Kapitel 6 diskutierten Abnahme der spezifischen spektralen Absorption bei 254 nm und der Zunahme der neutralisierbaren Säureäquivalente im Eluat konnte geschlossen werden, daß gegen Ende der Ozonung immer mehr saure aliphatische Verbindungen auftreten. Niedermolekulare polare Verbindungen lassen sich analytisch leichter mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (*High Performance Liquid Chromatography – HPLC*) als mit der *GC/MS*-Technik bestimmen. Zur gaschromatographischen Bestimmung muß eine Derivatisierung mit einer großen Gruppe wie z.B. Pentafluorbenzyl-, Silyl- oder Butyl-Gruppen durchgeführt werden, um einen geeigneten Siedepunkt zu erreichen, der nicht im Bereich des Siedepunkts des Lösungsmittels liegt. Methylester sind hier zu flüchtig. Darüber hinaus bilden niedermolekulare Verbindungen bei der Ionisation im Massenspektrometer nur sehr wenige Fragmente aus, so daß eine Identifizierung durch Interpretation der Spektren oder ein Vergleich mit Literaturspektren nur in beschränktem Umfang möglich ist.

Ein Vorteil der *HPLC* besteht darin, daß der chromatographischen Trennung meist kein Derivatisierungsschritt vorangeht und man auch wäßrige Lösungen ohne weitere

Aufarbeitung analysieren kann. Als zweite Variante wurde die Ionenchromatographie (IC) eingesetzt.

### 9.1.1 Experimentelles

Zur HPLC-Analyse wurden die filtrierten wäßrigen Bodenextrakte und die Abgaskondensate nach den in Anhang A 21 beschriebenen Bedingungen mit einer speziellen Trennsäule *Aminex<sup>®</sup>HPX-87H* von *BIO-RAD* chromatographiert und mittels eines Diodenarraydetektors<sup>1</sup> bei 210 und 254 nm detektiert. Die Stoffe werden isokratisch eluiert und nach dem Prinzip des *Ion Moderated Partitioning (IMP)*, einer Kombination mehrerer Trennprinzipien (Ionenausschluß-, Ionenaustausch- und Umkehrphasenchromatographie), mit der man kleine polare organische Moleküle wie organische Säuren, Kohlenhydrate, Aldehyde und Ketone analysieren kann, getrennt.

Aufgrund der sehr niedrigen spektralen Absorptionskoeffizienten gesättigter aliphatischer Verbindungen ist eine Detektion mittels Brechungsindexdetektor oder Leitfähigkeitsdetektor gegenüber einer UV-Detektion von Vorteil, um eine höhere Nachweisempfindlichkeit zu erreichen. Die Bodenextrakte und Abgaskondensate wurden daher zusätzlich ionenchromatographisch mit Leitfähigkeitsdetektion und Unterdrückung der Untergrundleitfähigkeit mit Hilfe eines Membransuppressorsystems der Firma *Dionex*, nach den in Anhang A 13 beschriebenen Bedingungen, analysiert.

Prinzipiell ist mit dieser Verfahrungsart die Trennung einer Vielzahl von organischen Säuren möglich, sofern die apparative Möglichkeit einer Gradientenelution besteht [107]. Ein solches System stand jedoch nicht zur Verfügung, so daß mit Hilfe der Ionenchromatographie lediglich die Bestimmung der isokratisch gut trennbaren Ameisen-, Essig- und Oxalsäure durchgeführt wurde.

### 9.1.2 Ergebnisse der Untersuchungen der wäßrigen Bodeneluate

Der untersuchte Extrakt des Ausgangsbodens wies bei der HPLC-Analyse außer einem Peak bei einer Retentionszeit von 6 Minuten, der auf das UV-aktive Nitration zurückgeht, keinen weiteren Peak auf. Im Verlauf der Ozonung zeigten die Chromatogramme immer mehr Peaks im Retentionszeitenbereich von 6 bis 20 Minuten. In Abbildung B 29 im Anhang ist ein typisches Chromatogramm eines für die Dauer von 25 Stunden ozonbehandelten Bodens dargestellt, bei dem insgesamt 6 Peaks detektiert wurden.

Zur Identifizierung wurden wäßrige Lösungen der entsprechenden Einzelverbindungen mit Gehalten zwischen 50 (aromatische Verbindungen) und 500 mg/L (aliphatische Verbindungen) hergestellt und unter gleichen Bedingungen wie die Extrakte chromatographiert. Eine Komponente der Bodenextrakte gilt als eindeutig identifiziert, wenn sowohl die Retentionszeiten als auch die mit dem *DAD*-Detektor ermittelten UV-Spektren mit denen der Vergleichssubstanzen übereinstimmen.

---

<sup>1</sup> Der Diodenarraydetektor ermöglicht neben der Aufzeichnung ausgewählter Einzelwellenlängen auch die Aufnahme der Absorptionsspektren zwischen 200 und 700 nm zu jedem Zeitpunkt des Chromatogramms

Die Auswahl der Vergleichssubstanzen wurde einerseits nach aus der Literatur bekannten Oxidationsprodukten isolierter Huminstoffe vorgenommen, andererseits nach dem von der Firma *BIO-RAD* zur Verfügung gestellten Referenzsubstanzenindex [106], der eine alphabetische Liste der unter standardisierten Bedingungen ermittelten relativen Retentionszeiten, bezogen auf die Retentionszeit von Milchsäure, von über 200 Verbindungen enthält. Die verwendeten Vergleichssubstanzen sowie ihre relativen Retentionszeiten sind Tabelle B 30 im Anhang zu entnehmen.

Auf diese Weise konnten die vier Verbindungen Oxalsäure, Brenztraubensäure, Ameisensäure und Essigsäure eindeutig identifiziert werden. Ameisen- und Essigsäure lagen jedoch teilweise aufgrund ihrer kleinen spezifischen Absorptionskoeffizienten im Bereich der Bestimmungsgrenze, so daß ihre Quantifizierung mit Hilfe der Ionenchromatographie unter den in Anhang A 13 beschriebenen Bedingungen durchgeführt wurde. Weiterhin wurden Bernsteinsäure, Malonsäure und Glyoxylsäure identifiziert, deren Peaks jedoch von mindestens einer weiteren Verbindung überlagert wurden. Man kann dies durch die in der Software des *HPLC*-Systems enthaltene sogenannte *Peak Purity Funktion*, d.h. einen Vergleich der *UV*-Spektren über die gesamte Peakbreite, überprüfen. Diejenigen Peaks, die keiner der untersuchten Vergleichssubstanzen zugeordnet werden konnten, zeigten alle ein typisches *UV*-Spektrum für gesättigte aliphatische Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum bei 210 nm und keiner meßbaren Absorption über 254 nm.

Zur Quantifizierung wurden Standardlösungen der identifizierten Verbindungen im Bereich von 50-1000 mg/L hergestellt und in gleicher Weise chromatographiert. Die Korrelationskoeffizienten für die Kalibriergeraden betragen bei allen Verbindungen  $\geq 0,999$ . Die Nachweisgrenze lag aufgrund der sehr niedrigen spektralen Absorptionskoeffizienten der aliphatischen Säuren bei etwa 5–20 mg/L, die Bestimmungsgrenzen bei 15–80 mg/L<sup>1</sup>, so daß nur die in relativ großen Mengen vorliegenden Säuren erfaßt wurden.

Der Versuch einer Anreicherung eines Aliquots der wäßrigen Eluate durch Gefrier-trocknung bei pH 8,0, bei dem die Säuren als Salze vorliegen und somit kaum Verluste eintreten können, und Wiederaufnahme in einem geringeren Volumen Wasser, führte nicht zur Identifizierung weiterer Verbindungen. Durch die hohe anorganische und makromolekulare organische Matrix des Extrakts und die zum Teil in sehr großen Mengenanteilen vorliegenden Säuren war die chromatographische Trennsäule über-laden, und es konnte keine zufriedenstellende Trennung erreicht werden. Aus diesem Grund wurde auch keine Aufreinigung, beispielsweise durch Festphasenextraktion, durchgeführt.

Abbildung 35 zeigt den Verlauf der Gehalte im wäßrigen Eluat als Funktion der Ozonungsdauer. Man erkennt, daß die Gehalte der Säuren zunächst mit der Ozonungsdauer ansteigen und mit Ausnahme von Ameisensäure und Oxalsäure nach einer

---

<sup>1</sup> Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden mit Hilfe eines von der Fachhochschule Aalen nach den Richtlinien der DIN 32645 „Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen“ [104] entwickelten Basic-Programm berechnet.

Ozonungszeit von etwa 25 Stunden ein Maximum durchlaufen. Danach sinken sie schnell wieder ab und erreichen nach etwa 90 Stunden praktisch den Wert der Nachweisgrenze

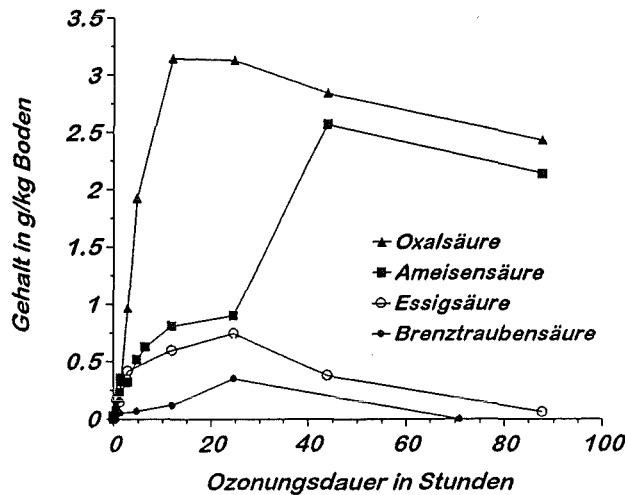


Abbildung 35: Verlauf der Gehalte der in den Bodeneluaten mittels *HPLC* und *IC* identifizierten Säuren, bezogen auf kg Bodentrockenmasse als Funktion der Ozonungsdauer (250 g Boden, 3 % Wasser, Trommelmischer 70 U/min)

Ameisensäure zeigt einen signifikant zweistufigen Verlauf, mit einem Anstieg mit abnehmender Steigung bis zu einer Ozonungsdauer von etwa 25 Stunden und einem zweiten, deutlich steileren Anstieg bis zu einem Maximum nach 45 Stunden Ozonbehandlung. Danach wird auch Ameisensäure langsam abgebaut. Die Zunahme des Ameisensäuregehalts ist deutlich größer als die Abnahme von Essig- und Brenztraubensäure, so daß daraus geschlossen werden kann, daß sie zu einem beträchtlichen Teil aus anderen Verbindungen gebildet wird.

Der Verlauf des Gehalts an Oxalsäure zeigt zu Beginn den steilsten Anstieg, durchläuft bereits nach einer Ozonungsdauer von etwa 10 Stunden ein Maximum und nimmt dann bei längerer Ozonbehandlung wieder langsam ab. Der steile Anstieg des Gehalts an Oxalsäure schon bei kurzen Ozonungszeiten läßt darauf schließen, daß Oxalsäure neben  $CO_2$  eines der ersten Hauptprodukte der Abbauprozesse der bodenbürtigen organischen Substanz ist, wohingegen Ameisensäure eher aus der Weiteroxidation primär gebildeter Zwischenprodukte hervorzugehen scheint.

### 9.1.3 Ergebnisse der Untersuchungen der Abgaskondensate

Die Kondensate wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, batchweise bei den einzelnen Ozonungen gewonnen, indem der Abgasstrom durch eine auf 5 °C gekühlte Waschflasche mit 100 ml einer 0,01 n Schwefelsäurelösung geleitet wurde. Im Verlauf der Ozonung nahm das Volumen der Schwefelsäurevorlage um bis zu 10 % zu, verursacht durch Kondensation der Feuchtigkeit des bei Raumtemperatur wassergesättigten Abluftstroms.

Die Untersuchung der Abgaskondensate auf Carbonsäuren mittels *HPLC* und *IC* ergab nur wenig Produkte. Mittels *HPLC* wurden lediglich zwei Peaks detektiert, wovon



einer als Essigsäure identifiziert werden konnte, und der andere unbekannt war. Eine Prüfung auf Butter- und Isovaleriansäure, die im Retentionszeitenbereich des unbekanntes Peaks lagen, ergab, daß es sich nicht um diese Säuren handelte. Bei dem am längsten ozonbehandelten Boden waren zusätzlich geringe Mengen an Oxalsäure nachweisbar.

Die ionenchromatographische Analyse ergab ebenfalls Essigsäure als einziges detektierbares Anion, wobei die quantitativen Ergebnisse von *HPLC* und *IC* sehr gut übereinstimmten (Abweichung  $\pm 3\%$ ). Abbildung 36 zeigt den Verlauf des Essigsäuregehalts der Kondensate und zum Vergleich der Ozonkonzentration im Abgasstrom in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch.

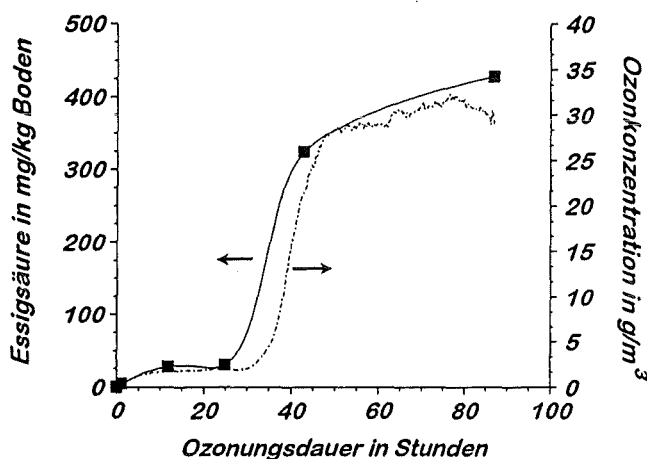


Abbildung 36: Verlauf des Essigsäuregehalts im Abgaskondensat (in mg/kg Boden) und der Ozonkonzentration im Abgasstrom (in g/m<sup>3</sup>) in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Während innerhalb der ersten 30 Stunden der Ozonbehandlung nur wenig Essigsäure in den Kondensaten nachgewiesen wird, steigt der Gehalt danach steil auf etwa das Zehnfache. Dieser Anstieg verläuft zeitlich parallel mit dem Durchbruch des Ozons im Abgasstrom. Eine Erklärung für den starken Anstieg wäre die Weiteroxidation von bereits im Kondensat enthaltenen Verbindungen wie beispielsweise Acetaldehyd oder Aceton, das nach Enolisierung unter anderem zu Acetaldehyd und weiter zu Essigsäure ozonolysiert werden kann [96], durch den ebenfalls stark ansteigenden Ozon Gehalt im Abgasstrom.

Untersuchungen im Arbeitskreis, eine Weiterreaktion der Verbindungen im Kondensat durch sofortiges Ausfrieren zu unterbinden, führten bisher nicht zum Erfolg, da sich auf der Oberfläche des Eises eine Schicht von adsorbiertem Ozon befindet, welche ständig erneuert wird und beim Auftauen sofort abreagiert [72], [73].

## 9.2 Qualitativer Nachweis von Carbonylverbindungen als 2,4-Dinitrophenylhydrazone

Die Ozonolyse von Doppelbindungen nach dem *Criegee*-Mechanismus führt in wäßriger Lösung zunächst zu einer Carbonylverbindung und einem Hydroxyhydroperoxid. Aus diesem entsteht bei der Abspaltung von Wasserstoffperoxid eine weitere Carbonylverbindung (vgl. Kapitel 2). Es ist daher bei der Ozonung von feuchtem Boden mit dem Auftreten größerer Mengen dieser toxikologisch bedenklichen Verbindungen zu rechnen.

Da besonders die niedermolekularen Aldehyde und Ketone sehr flüchtig sind, kann man davon ausgehen, daß sie durch den Gasstrom bei der Ozonung teilweise abgetragen werden. Die im folgenden Abschnitt beschriebene Prüfung auf das Vorhandensein von Carbonylverbindungen wurde daher sowohl mit wäßrigen Extrakten unterschiedlich lang ozonbehandelten Bodens, als auch mit dabei anfallenden Abgaskondensaten durchgeführt.

### 9.2.1 Experimentelles und Ergebnisse

Gesättigte und ungesättigte aliphatische und aromatische Verbindungen mit Aldehyd- oder Ketonfunktionen lassen sich durch Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin im sauren pH-Bereich bis in einen Konzentrationsbereich von einigen µg/L erfassen.

Bei Vorhandensein einer Carbonylfunktion fallen die entsprechenden gelben bis roten 2,4-Dinitrophenylhydrazone aus. Sind zwei benachbarte Carbonylgruppen vorhanden, entsteht unter Reaktion mit zwei Molekülen 2,4-Dinitrophenylhydrazin das entsprechende Osazon [98], [99].

Zur qualitativen Prüfung auf Carbonylverbindungen wurden die wäßrigen Bodenextrakte und die Abgaskondensate mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt (vgl. Anhang A 22). In allen untersuchten Bodenextrakten und den Abgaskondensaten fielen gelbe bis rote Niederschläge aus.

Die quantitative Bestimmung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone mit der verwendeten HPLC-Technik ist jedoch aufwendig und hat das Problem, daß manche Dinitrophenylhydrazone nicht getrennt werden und viele Nebenprodukte auftreten [98], [100].

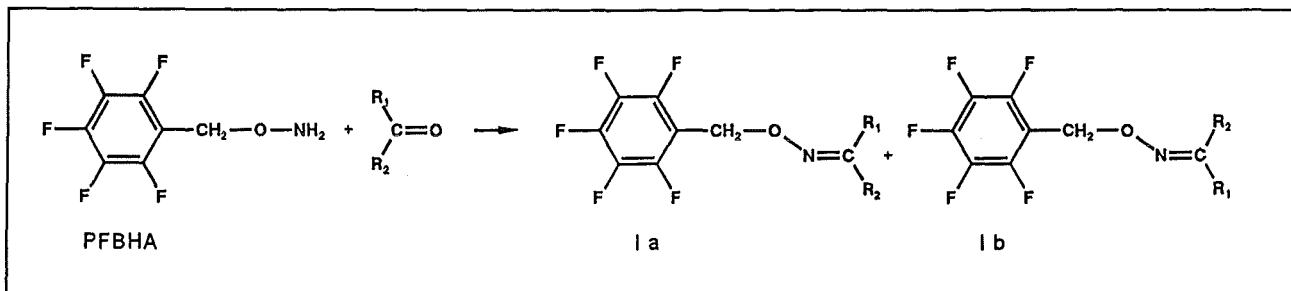
Zur Identifizierung der Carbonylverbindungen wurde daher die von *Kosy et al.* [101] beschriebene Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorbenzyl)hydroxylaminhydrochlorid (*PFBHA*) gewählt, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.

## 9.3 Gaschromatographische Bestimmung der Carbonyle als *PFBHA*-Derivate

*Yamada und Somiya* [39] verwendeten diese Methode erstmals bei ozonbehandelten Oberflächen- und Abwässern und konnten so niedermolekulare Aldehyde nachweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, diese Methode erstmalig auf wäßrige Bodeneluate anzuwenden, die eine wesentlich komplexere Matrix darstellen.

### 9.3.1 Prinzip der Methode

*O*-(2,3,4,5,6-pentafluorbenzyl)hydroxylaminhydrochlorid (*PFBHA*) reagiert mit Carbonylverbindungen in wäßriger Lösung unter Bildung der entsprechenden Oxime. Mit den meisten Carbonylen, außer symmetrischen Ketonen und Formaldehyd, werden durch die starre *N-C*-Bindung zwei geometrische Isomere gebildet, wie im Reaktionsschema in Abbildung 37 als I a und I b gezeigt.



**Abbildung 37:** Reaktionsschema der Derivatisierung von Carbonylverbindungen mit *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylaminhydrochlorid (*PFBHA*)

Die *PFBHA*-Derivate sind leicht mit organischen Lösungsmitteln wie Hexan oder Methyl-*t*-butylether (*MTBE*) extrahierbar und können direkt gaschromatographisch bestimmt werden. Verbindungen, die neben Carbonylgruppen auch Carboxyl- oder Hydroxylgruppen enthalten, werden nach anschließender Methylierung und/oder Silylierung ebenfalls erfaßt [41].

Die massenspektrometrische Detektion bietet aufgrund der Fragmentierungsmuster zusätzlich die Möglichkeit, Informationen über die Art der Carbonylverbindung zu gewinnen.

### 9.3.2 Derivatisierung von Modellschubstanzen

In der Literatur [39]...[44], [100]...[102] werden verschiedene Bedingungen der Derivatisierung mit *PFBHA* genannt. Es wurden daher zunächst Modellverbindungen unter verschiedenen Bedingungen derivatisiert. Neben aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen wurden auch polyfunktionelle Verbindungen mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen neben Carbonylgruppen als Modellverbindungen eingesetzt. Die verwendeten Vergleichssubstanzen sind mit den Molmassen ihrer Derivate und den charakteristischen massenspektrometrischen Fragmenten in Tabelle B 32 im Anhang aufgeführt.

Die polyfunktionellen Verbindungen wurden zunächst mit *PFBHA* in wäßriger Phase derivatisiert, die entstandenen *PFBHA*-Oxime mit Methyl-*t*-butylether (*MTBE*) ausgeschüttelt und anschließend entweder mit etherischer Diazomethanlösung methyliert oder mit *N*-(*t*-butyldimethylsilyl)-*N*-methyltrifluoracetamid (*MTBSTFA*) silyliert. Die optimierten Derivatisierungsbedingungen sind in Anhang A 23 beschrieben, die gaschromatographischen Bedingungen sind in Anhang A 17 und 18 aufgeführt.

Die Derivatisierung mit *PFBHA* führt bei allen Verbindungen, die eine Carbonylfunktion enthalten, zu einem charakteristischen Fragment mit einem Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/z$ ) von 181, dem Tropyliumion ( $C_6F_5CH_2^+$ ), das jeweils den intensivsten Peak (Basispeak) im Spektrum darstellt. Eine methylierte Carboxylgruppe weist in ihrem Massenspektrum immer ein Fragment mit einem  $m/z$ -Verhältnis von 59 ( $COOCH_3^+$ ) auf. Die Silylierung mit *MTBSTFA* führt bei Anwesenheit von Hydroxy- oder Carboxylgruppen zu den Fragmenten mit  $m/z$ -Verhältnissen 75 ( $HOSi(CH_3)_2^+$ ) und 73 ( $HCOOSi^+$ ).

Die Silylierung erwies sich jedoch unter den durchgeführten Bedingungen als nicht zufriedenstellend, da bereits im Chromatogramm des Blindwerts eine Vielzahl von Peaks auftrat und auch die Derivatisierungen der polyfunktionellen Standardverbindungen keine eindeutige Zuordnung der Peaks zuließ. Auf eine Silylierung der *MTBE*-Extrakte wurde daher im folgenden verzichtet.

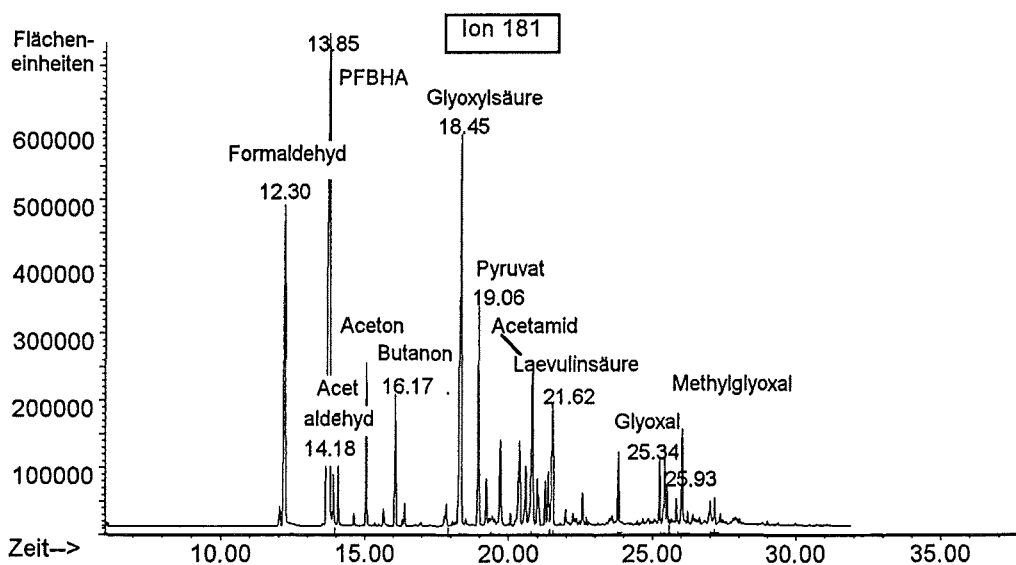
Die Methylierung mit Diazomethan führte zu den jeweiligen methylierten Isomeren, und die Chromatogramme waren frei von Verunreinigungen und Nebenprodukten.

Im folgenden wurden daher sowohl die wäßrigen Bodeneluate als auch die Kondensate zunächst mit *PFBHA* derivatisiert, in *MTBE* ausgeschüttelt und dann nach Trocknen der *MTBE*-Phase über Natriumsulfat direkt mit etherischer Diazomethanlösung methyliert. Hydroxygruppen wurden mit diesem Verfahren nur zum Teil umgesetzt.

### 9.3.3 Ergebnisse der Untersuchungen der wäßrigen Bodeneluate

Die Eluate der ozonbehandelten Bodenproben wiesen eine Vielzahl an Carbonylverbindungen auf. Während der Ausgangsboden lediglich geringe Mengen an Brenztraubensäure, Glyoxylsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton enthielt, traten bereits nach kurzer Ozonbehandlung viele carbonylische Produkte auf.

Abbildung 38 zeigt dies am Beispiel des „rekonstruierten Ionenchromatogramms“ mit der Masse 181 des wäßrigen Extraktes eines für die Dauer von 12 Stunden ozonbehandelten Bodens. Das rekonstruierte Ionenchromatogramm wird rechnerisch mit Hilfe der Software der *GC/MS*-Meßeinheit aus dem Gesamtionenchromatogramm ermittelt, so daß nur diejenigen Peaks aufgezeichnet werden, die eines oder mehrere zuvor ausgewählte Fragmente in ihrem Massenspektrum enthalten.



**Abbildung 38:** Bildung von Carbonylverbindungen durch die Ozonbehandlung; rekonstruiertes Ionenchromatogramm der *PFBHA*-Derivate mit  $m/z$ -Verhältnis 181 (250 g Boden, Ozonungsdauer 12 Stunden, Ozonverbrauch 29 g/kg Boden)

Man erkennt die Vielzahl an entstandenen Verbindungen, unter denen auch die toxiologisch bedenklichen Produkte Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Glyoxal und Methylglyoxal in größeren Mengen auftreten. Bei langen Ozonungszeiten nahm die Zahl und der Gehalt an carbonylischen Produkten wieder ab.

Ein Teil der Produkte konnte durch Vergleich mit den Retentionszeiten und Massenspektren der zuvor derivatisierten Vergleichssubstanzen (vgl. Kapitel 9.3.2) identifiziert werden. Darüber hinaus konnten durch Interpretation der Massenspektren auch Aussagen über die Art der Carbonylverbindung (z.B. aromatisch oder aliphatisch, Keton oder Aldehyd) getroffen werden.

Zur quantitativen Bestimmung wurden Standardlösungen im Konzentrationsbereich von 1-100 mg/L mit den Carbonylverbindungen Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Propanal, Hexanal, Glyoxal und Methylglyoxal sowie den Carboxycarbonylverbindungen Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Lävulinsäure, Mesoxalsäure und Oxalessigsäure mit *PFBHA* und *DAM*, wie zuvor beschrieben, derivatisiert.

Die Auswertung erfolgte nach Korrektur des Volumenfehlers mittels des internen Standards durch Addition der Flächeneinheiten der jeweils gebildeten *E*- und *Z*-*PFBHA*-Oxime. Die Quadrate der Korrelationskoeffizienten lagen für alle Derivate bei  $\geq 0,99$ . Die Nachweisgrenzen lagen im Bereich von 0,7-5 mg/L, die Bestimmungsgrenzen zwischen 2-10 mg/L.

Die Gehalte der Carbonylverbindungen der wäßrigen Extrakte wurden nach der Methode des externen Standards berechnet. Für die in der folgenden Tabelle 17 mit „\*“ gekennzeichneten Substanzen wurde keine Kalibrierung durchgeführt. Die Berechnung der Gehalte erfolgte hier durch Ermittlung des mittleren Verhältnisses zwischen Fläche und Konzentration aus den Kalibriergeraden der externen Standards. Das mittlere Verhältnis wurde zu  $4,5 \times 10^5 \pm 20\%$  berechnet.

In Tabelle 17 sind die ermittelten Gehalte der Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen der wäßrigen Bodeneluate in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch bzw. der Ozonungsdauer (bei Behandlung von 250 g Boden) aufgeführt. Bei der Interpretation dieser Gehalte muß berücksichtigt werden, daß die Extrakte vor der Derivatisierung nicht aufgereinigt wurden und daher matrixbedingt schlechte Umsätze zu erwarten sind. Der Derivatisierungsgrad wurde nicht bestimmt, so daß gerade bei den Carboxycarbonylverbindungen infolge der zweistufigen Derivatisierung mit Minderbefunden gerechnet werden muß. Die tatsächlichen Gehalte liegen daher wahrscheinlich höher und die ermittelten Konzentrationen können daher lediglich als untere Grenze der tatsächlichen Gehalte eingestuft werden. Dies zeigte sich beispielsweise bei der auch mittels *HPLC* quantifizierten Brenztraubensäure, deren Gehalte um den Faktor 4-10 höher lagen als die hier ermittelten Werte. Ein Vergleich der Mengenverhältnisse im Verlauf der Ozonung ist jedoch durchaus sinnvoll.

Es zeigt sich, daß durch die Ozonbehandlung große Mengen an Aldehyden, in der Hauptsache Formaldehyd, einige aliphatische Ketone, insbesondere Aceton als Hauptprodukt, sowie einige Carboxycarbonylverbindungen in den wäßrigen Extrakten nachgewiesen werden konnten. Mit Hilfe der *PFBHA*-Methode gelang es weiterhin, die Verbindungen mit Säureamidgruppen, Formamid und Oxamidsäure, eindeutig zu identifizieren.

Unter den unbekanntem Verbindungen wiesen mehrere ein für stickstoffhaltige Verbin-

dungen typisches Fragment der Masse 44 in ihrem Spektrum auf. Eine eindeutige Identifizierung konnte jedoch aufgrund fehlender Vergleichssubstanzen nicht vorgenommen werden. Aromatische Carbonylverbindungen mit den typischen Fragmenten 77 und 65 traten nur in geringen Mengen bei kurz mit Ozon behandeltem Boden auf.

**Tabelle 17:** Konzentrationen der in wäßrigen Bodeneluaten identifizierten Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen in mg/kg Boden in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer in Stunden bzw. dem Ozonverbrauch in g/kg Boden (\* Erläuterung siehe Text)

Verbindung	Strukturformel	0 h (0 g/kg)	1,5 h (3 g/kg)	12 h (29 g/kg)	43 h (100 g/kg)	87 h (112 g/kg)
Formaldehyd	HCHO	14	61	135	52	45
Acetaldehyd	CH <sub>3</sub> CHO	3,7	20	27	17	19
Aceton	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	40	150	93	190	15
Propanal	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	n.n.	n.n.	13	24	12
Butanon*/ Isobutanal*	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	16	25	21	33	36
Hexanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHO	n.n.	10	48	19	12
Glyoxal	(CHO) <sub>2</sub>	n.n.	46	36	2,8	< B.G. <sup>1</sup>
Methylglyoxal	CH <sub>3</sub> COCHO	n.n.	2,2	13	0,83	< B.G. <sup>1</sup>
Glyoxylsäure	COOHCHO	4,5	46	98	43	25
Brenztraubensäure	CH <sub>3</sub> COCOOH	4,9	4,0	30	23	16
Formamid*	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	n.n.	2,2	n.n.	n.n.	n.n.
Oxamidsäure*	COOHCONH <sub>2</sub>	n.n.	2,3	7,7	11	9,9
Bernsteinsemialdehyd*	CHO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	n.n.	n.n.	11	n.n.	n.n.
Lävulinsäure*	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	n.n.	6,4	36	14	9,2
4-Ketocaprinsäure*	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	n.n.	n.n.	1,6	n.n.	n.n.
Mesoxalsäure*	COOHCOCOOH	n.n.	13	90	n.n.	n.n.
nicht identif. Carbonylverbindungen*		3,7	65	240	100	40
Σ Carbonylverbindungen		68	460	1020	530	380

Bilanziert man die nicht identifizierten Carbonylverbindungen mit dem mittleren Verhältnis von Fläche und Konzentration von  $4,5 \times 10^5$  und summiert man über alle Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen, so ergibt sich, daß der Anteil an wassereluierbaren Carbonylverbindungen gegenüber dem Ausgangsboden nach einer Ozonungsdauer von 12 Stunden bzw. einem Ozonverbrauch von 29 g/kg Boden um etwa das 15-fache auf ein Maximum angestiegen ist und danach wieder langsam abnimmt. Selbst nach sehr langen Ozonungszeiten sind noch größere Mengen an Carbonylverbindungen, insbesondere an Aceton, nachweisbar.

Unter der Annahme, daß die Stoffmengenberechnung der nicht identifizierten Carbonylverbindungen ausreichend verlässlich ist, kommt man zu der Schlußfolgerung, daß rund neun Zehntel der vorliegenden Carbonylverbindungen identifiziert werden konnten.

<sup>1</sup> Bestimmungsgrenze

### 9.3.4 Ergebnisse der Untersuchungen der Abgaskondensate

Mit dem Gasstrom werden leichtflüchtige organische Verbindungen aus dem Reaktor ausgetrieben. Durch Kondensieren in Kühlfallen sind diese einer analytischen Bestimmung zugänglich.

In den Kondensaten konnte ebenso wie im wäßrigen Bodeneluat eine Vielzahl an Carbonylverbindungen nachgewiesen werden. Darauf ließ bereits der hohe *DOC*-Gehalt schließen, der zwischen 56 und 568 mg/L bzw. bezogen auf Bodentrockenmasse zwischen 22,4 und 255 mg/kg betrug, entsprechend 0,1-1,2 % des organischen Kohlenstoffgehalts des Ausgangsbodens. Allerdings ist bei der verwendeten Anordnung damit zu rechnen, daß leichtflüchtige Carbonylverbindungen wie Formaldehyd (Siedepunkt -19,2 °C) oder Acetaldehyd (Siedepunkt 20,8 °C) nicht vollständig kondensiert werden, so daß noch mehr organischer Kohlenstoff über das Abgas entweicht.

In Tabelle 18 sind die Gehalte der einzelnen, im Kondensat identifizierten Verbindungen aufgeführt. Die Quantifizierung erfolgte hier ebenfalls nach der Methode des externen Standards. Es wird davon ausgegangen, daß bei den Kondensaten keine störenden Matrix-Interferenzen auftreten, so daß die Auswertung mittels des unter gleichen Bedingungen derivatisierten externen Standardgemisches keinen Minderbefund liefern sollte. Dafür spricht auch die *DOC*-Bilanz, die teilweise zu 100 % erfüllt ist und in der Zusammenfassung in Kapitel 9.5.3 diskutiert wird.

**Tabelle 18:** Konzentrationen der in den Abgaskondensaten identifizierten Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen in mg/kg ozonbehandeltem Boden in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer in Stunden bzw. dem Ozonverbrauch in g/kg Boden

Verbindung	Strukturformel	1,5 h (3 g/kg)	12 h (29 g/kg)	25 h (60 g/kg)	43 h (100 g/kg)	87 h (112 g/kg)
Formaldehyd	HCHO	4,5	39	33	35	37
Acetaldehyd	CH <sub>3</sub> CHO	4,9	8,3	8,4	12	0,81
Aceton	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	26	43	57	55	8,3
Propanal	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	1,4	7,5	1,6	(60) <sup>1</sup>	8,1
Hexanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHO	2,2	1,9	1,1	0,87	0,40
Glyoxal	(CHO) <sub>2</sub>	0,09	0,47	10	n.n.	n.n.
Methylglyoxal	CH <sub>3</sub> COCHO	n.n.	0,44	n.n.	n.n.	0,04
Benzaldehyd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	0,72	n.n.	0,84	0,65	n.n.
Brenztraubensäure	CH <sub>3</sub> COCOOH	n.n.	2,0	1,6	1,3	1,4
Lävulinsäure	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	n.n.	1,2	n.n.	0,96	2,2
Σ Carbonylverbindungen		40	104	110	110	58

Es zeigt sich, daß die Summe der Carbonylverbindungen zunächst zunimmt, bei langen Ozonungszeiten jedoch wieder sinkt. Auch bei den Kondensaten sind Formaldehyd und Aceton als Hauptprodukte nachweisbar. Es überwiegen hier deutlich die Carbonyl-

<sup>1</sup> Gehalt wurde nicht einbezogen, da der Peak mit einer weiteren Verbindung überlagert war.

verbindungen, Verbindungen mit einer Carboxylgruppe neben einer Carbonylgruppe treten lediglich nach längerer Ozonbehandlung in geringen Mengen auf.

## 9.4 Gaschromatographische Bestimmung der in den wässrigen Bodeneluatens identifizierbaren Produkte nach Alkylierung

Bei den Produkten, die sich mit Wasser eluieren lassen, sind vor allem polare Verbindungen zu erwarten. Um diese Verbindungen der gaschromatographischen Analyse zugänglich zu machen, war es zunächst notwendig, ein geeignetes Derivatisierungsverfahren zu finden, das eine möglichst vollständige Umsetzung der verschiedenen funktionellen Gruppen gewährleistet, ohne dabei viele unerwünschte Nebenprodukte zu bilden. Gleichzeitig sollten am Ende die Derivate in völlig wasserfreiem Medium vorliegen, da Spuren von Wasser die gaschromatographische Trennsäule beeinträchtigen und die massenspektrometrische Detektion stören.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren beschrieben, um Verbindungen in die organische Phase zu überführen. Eine Möglichkeit ist die Adsorption an Festphasen, Trocknung und anschließende Elution mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln. Nachteilig dabei ist jedoch, daß die gängigen, mit organischen Lösungsmitteln eluierbaren Festphasenmaterialien wie Umkehrphasen *RP-C18* oder Cyanophasen eher für unpolare Verbindungen geeignet sind oder sich die Verbindungen bei polareren Phasen wie Silikagel und Aluminiumoxid mit organischen Lösungsmitteln nicht eluieren lassen. Andere Materialien wie Ionenaustauscherharze oder *XAD*-Harze (Styrol-Divinylbenzol-Copolymere) werden nur mit wässrigen Eluenten eingesetzt. Die Festphasenanreicherung stellt eine gute Methode für die selektive Anreicherung bestimmter Stoffe oder Stoffgruppen dar; bei dem hochkomplexen Gemisch an organischen, überwiegend hydrophilen Einzelstoffen, wie sie in den Bodeneluatens zu erwarten sind, erscheint diese Methode jedoch als ungeeignet. Darüber hinaus ist damit zu rechnen, daß die Säulen durch die bereits bei der Analytik mittels *HPLC* festgestellten, sehr unterschiedlichen Mengenverhältnisse der Produkte schnell überladen sind, bevor eine ausreichende Anreicherung der in geringeren Mengen vorliegenden Inhaltsstoffe erfolgt ist.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Flüssig-Flüssig-Extraktion dar, wobei das Verteilungsgleichgewicht durch Einstellung des pH-Werts oder durch sogenannte „Phasen-Transfer-Katalyse“ zugunsten der organischen Phase verschoben werden kann [78]. Bei der „Phasen-Transfer-Katalyse“ werden Lösungsvermittler wie Tetraalkylammoniumsalze zugesetzt, die mit der polaren Verbindung ein Ionenpaar bilden und durch ihren hydrophoben Rest die Extraktion in die organische Phase ermöglichen. Das in der organischen Phase gelöste Derivatisierungsreagenz setzt sich mit dem Analyten um, und der Carrier wird wieder freigesetzt.



### 9.4.1 Anreicherung und Derivatisierung

Wegen der zu erwartenden Vielzahl an Zwischen- und Nebenprodukten, die teilweise nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen können, war ein Anreicherungsschritt vor der Derivatisierung sinnvoll.

Dieser bestand bei den Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren in einer Vakuumverdampfung des organischen Lösungsmittels vor der Derivatisierung, bei allen anderen Verfahren in einer Gefriertrocknung bei einem pH-Wert von 7,0.

Zur Derivatisierung wurden verschiedene Alkylierungsreagenzien getestet. Bei der Auswahl stand im Vordergrund, möglichst große Alkylierungsraten der verschiedenen funktionellen Gruppen zu erreichen und gleichzeitig unter milden Bedingungen zu arbeiten, um die Zahl der Nebenprodukte gering zu halten. Des Weiteren wurden Derivatisierungen, die zu den entsprechenden Methylestern und Methylethern führten, bevorzugt angewandt, da die zur Verfügung stehende Spektrenbibliothek *NIST* eine große Zahl an Referenzspektren methylierter Verbindungen aufweist und damit die Möglichkeit geboten schien, eine Vielzahl an Verbindungen abzudecken.

Darüber hinaus wurden einige Derivatisierungsreaktionen mit größeren Alkylresten getestet, um auch niedermolekulare Verbindungen zu erfassen, da die Siedepunkte der Methyl-derivate bei diesen in den Bereich der Siedepunkte der verwendeten Lösungsmittel fallen.

Es wurden zunächst Vorversuche mit Modellsubstanzen durchgeführt, die entweder bereits als Abbauprodukte der Ozonolyse von Huminstoffen bekannt sind oder bestimmte Kombinationen funktioneller Gruppen im aliphatischen und aromatischen Gerüst haben.

Folgende Modellsubstanzen wurden teilweise in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Hexan/Aceton 50:50 Volumenteile, Ethylacetat, Methanol, Diethylether) verwendet:

- Ameisensäure
- Essigsäure
- Glyoxylsäure
- Oxalsäure
- *L*(+)-Weinsäure
- Terephthalaldehydsäure
- Vanillinäure
- Phthalsäure

Zur Derivatisierung mit *Sanger's* Reagenz (2,4-Dinitrofluorbenzol), einem Derivatisierungsreagenz, das speziell für Aminogruppen geeignet ist, wurde eine methanolische Lösung aus ca. 100 mg/L Cystin, Methionin und Glutaminsäure eingesetzt.

Die eingesetzten Derivatisierungsreagenzien, ihre Anwendung, die durchgeführte Literaturvorschrift und eine Bewertung aufgrund eigener Erfahrungen sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

**Tabelle 19:** Übersicht der in dieser Arbeit durchgeführten Alkylierungsreaktionen. Die Untersuchungen erfolgte mit Modellsubstanzen und gefriergetrockneten ozonbehandelten Bodeneluaten (zur Durchführung vgl. Anhang A 24).

Reagenzien	Anwendung	Literatur-Vorschrift <sup>1</sup>	Vorteile	Nachteile
Methanol/ Schwefelsäure	aliphatische und aromatische Säuren	[109]... [112]	schneller, hoher Umsatz, wenig Nebenprodukte	Hydroxy- und Amino- gruppen werden nicht erfaßt
n-Butanol/ Schwefelsäure	aliphatische und aromatische Säuren	[113], [114]	auch niedermoleku- lare Verb. erfaßbar	schlechter Umsatz; drastische Reaktionsbed.
n-Butanol/ Bortrifluorid	mono-, di- und tribasische Carbon- säuren, Hydroxy- fettsäuren	[109]... [111]	s.o.	s.o.
TBAH/n-Buta- nol/Acetyl- chlorid	aliphatische und aromatische Säuren	[112]	wäßrige Phase kann verwendet werden	drastische Reaktions- bedingungen, schlechter Umsatz
Diazomethan	aliphatische und aromatische Car- boxyl- und Amino- gruppen, aromati- sche Hydroxygrup- pen	[99], [103], [111]	schneller, hoher Umsatz, geringe sterische Anforderung	Nebenreaktionen mit Car- bonylgruppen, Doppel- und Dreifachbindungen; nur in aprotischen Lösungsmit- teln einsetzbar; schlecht reproduzierbarer Methy- lierungsgrad bei Polyhy- droxyverbindungen
Diazomethan/ Bortrifluorid	s.o. und aliphati- sche Alkohole	[99]	Hydroxygruppen werden besser umgesetzt	geringer Umsatz, da Diazomethan sehr schnell abreagiert
TBAH/Penta- fluorbenzyl- bromid	Carbon- und Sulfonsäuren	[115]	wäßrige Phase kann verwendet werden, auch Ameisen- und Essigsäure erfaßbar	viele Nebenprodukte, wenig Vergleichsmöglich- keiten anhand der Spektrenbibliothek
TBAH/Dime- thylsulfat	aliphatische und aromatische Car- boxyl- und Amino- gruppen, aromati- sche Hydroxygrup- pen	[108]	wäßrige Phase kann verwendet werden, schneller hoher Umsatz	viele Nebenprodukte
2,4-Dinitro- fluorbenzol	primäre und sekundäre Amine, basische Stickstoff- verbindungen	[116]	wäßrige Phase kann verwendet werden	wenig Vergleichsmöglich- keiten anhand der Spek- trenbibliothek

Zusätzlich wurden die verschiedenen Derivatisierungsreaktionen mit gefriergetrockneten wäßrigen Bodeneluaten des unbehandelten Bodens und eines für die Dauer von etwa 10 Stunden ozonbehandelten Bodens durchgeführt, um die Anwendbarkeit bei Anwesenheit der komplexen Bodenmatrix zu überprüfen.

Bereits bei der Derivatisierung der Modellsubstanzen konnten teilweise die in der Literatur angegebenen Ergebnisse nicht erreicht werden. Vielfach war der Umsatz sehr gering. Vor allem Hydroxygruppen wurden oft nicht oder nur zu einem geringen Anteil derivatisiert. Bei den Vorversuchen mit den Bodenextrakten führten weder die

<sup>1</sup> teilweise abgeändert

Butylierungen noch die Derivatisierungen mit Pentafluorbenzylbromid und Dinitrofluorbenzol zu eindeutigen Produkten. Um diese Verfahren zu optimieren, wären vermutlich Reinigungsschritte vor der Derivatisierung nötig, wie zum Beispiel eine präparative Säulenchromatographie, etwa die Gelpermeationschromatographie.

Einen guten Umsatz, auch mit den Bodenextrakten, und eine große Zahl an Produkten lieferten die Derivatisierungen mit Diazomethan in Methanol und Diethylether, mit Methanol und Schwefelsäure sowie mit Dimethylsulfat unter „Phasen-Transfer-Katalyse“ von Tetrabutylammoniumhydroxid in Dichlormethan und Wasser.

#### 9.4.2 Qualitativ identifizierte wassereludierbare Bodeneinhaltsstoffe nach Methylierung

Anhand der oben genannten angewendeten Methylierungsverfahren konnten über 100 Einzelstoffe aus einer Vielzahl an Chromatogrammen identifiziert werden. Für etwa die Hälfte der Verbindungen erfolgte die Absicherung der Identifikation durch Vergleich mit Standardsubstanzen, die im folgenden mit „\*“ gekennzeichnet sind. Die übrigen wurden anhand des *PBM*-Algorithmus (vgl. Kapitel 8.1) mit Übereinstimmungszahlen größtenteils über 80 % identifiziert. Darüber hinaus erfolgte eine kritische Überprüfung der von der Spektrenbibliothek angegebenen Verbindungen mit den jeweils zu erwartenden Retentionszeiten, beispielsweise innerhalb einer homologen Reihe oder anhand der Molmassen und Siedepunkte der jeweiligen Verbindungen.

In Tabelle B 22 im Anhang sind alle nach Methylierung und Chromatographie identifizierten Verbindungen, auch die bei den Screeningversuchen in Kapitel 8 identifizierten, zunächst nach steigender Retentionszeit aufgelistet. Da die methylierten Derivate immer unter den gleichen gaschromatographischen Bedingungen (Methode *Screen 1* im Anhang A 18) analysiert wurden, stimmten die Retentionszeiten im Bereich von etwa  $\pm 1$  Minute überein, so daß hierdurch ein bequemer Zugang zur Identifikation möglich ist.

Die hierbei identifizierten Einzelstoffe werden zusammen mit den weiteren, in den wäßrigen Eluaten identifizierten Verbindungen nach ihrem Auftreten in Abhängigkeit vom Ozonungsgrad im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

### 9.4.3 Ergebnisse der Untersuchungen der wäßrigen Bodeneluat nach Derivatisierung mit Dimethylsulfat/TBAH

Zur Quantifizierung einiger identifizierter Verbindungen in den Eluaten unterschiedlich lange ozonbehandelten Bodens wurde die Derivatisierung nach *Ramaswamy et al.* [108] mit Dimethylsulfat in einem Dichlormethan-Wasser Lösungsmittelsystem und Tetrabutylammoniumhydroxid als Ionenpaarreagenz gewählt.

Die bereits beschriebenen Vorversuche hatten ergeben, daß durch Verunreinigungen des TBAH zwar viele Nebenprodukten auftreten, jedoch eine große Zahl der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen umgesetzt wird.

Jeweils vier Proben mit einem Volumen von 40 ml wäßrigem Extrakt des unterschiedlich lange mit Ozon behandelten Bodens wurden in Kautexflaschen mit drei verschiedenen Konzentrationen einer wäßrigen Standardmischung aufgestockt, die die in Tabelle 20 aufgeführten Säuren im Konzentrationsbereich von 10-100 mg/L enthielt, und bei pH-Werten zwischen 7 und 8 gefriergetrocknet.

Die gefriergetrockneten Extrakte wurden nach dem in Anhang A 27 beschriebenen Verfahren mit Dimethylsulfat derivatisiert und gaschromatographisch analysiert. Die Auswertung erfolgte nach der Standardadditionsmethode. Die Bestimmungsgrenzen lagen zwischen 3 und 5 mg/kg Boden.

Bei der Quantifizierung traten einige Probleme auf, obwohl durch diese Methode Matrixeffekte weitgehend ausgeschlossen sein sollten. So wurden teilweise die Konzentrationen, mit denen die Proben aufgestockt wurden, zu hoch gewählt, so daß die Signalhöhen mitunter außerhalb des linearen Bereichs des Detektors lagen. Dies war teilweise unvermeidbar, da sich die zu bestimmenden Konzentrationen teilweise über fast zwei Größenordnungen erstreckten. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit waren die nötigen Optimierungen des Vorgehens nicht möglich. Ebenso konnten die im Standardgemisch auch enthaltenen Verbindungen 3,4-Dihydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzaldehyd nicht ausgewertet werden, da die Derivatisierung der Hydroxygruppen wenig reproduzierbar war und dadurch kein konzentrationsabhängiges Signal erreicht werden konnte. Mit der angewendeten Derivatisierungsmethode war daher letztlich nur eine Quantifizierung von Säuren und deren Derivaten möglich. Die ebenfalls eingesetzte 3,4-Dihydroxybenzoesäure lieferte wiederum 3 Verbindungen mit unterschiedlichem Methylierungsgrad der Hydroxygruppen in unterschiedlichen Mengenteilen, so daß auch hier keine Quantifizierung möglich war.

Tabelle 20 zeigt nun die Ergebnisse der in den Eluaten unterschiedlich lange ozonbehandelten Bodens bestimmten Gehalte. Bei den mit „-“ gekennzeichneten Feldern wurde keine Auswertung vorgenommen, da die Gerade der Aufstockung keine ausreichende Korrelation aufwies. Als Mindestkorrelation wurde ein Koeffizient von  $\geq 0,98$  gefordert.

Es zeigt sich, daß die Summe der Gehalte der insgesamt 23 quantifizierten aliphatischen und aromatischen Säuren nach 25 Stunden Ozonbehandlung bis zu einem Maximum von fast 2 g je kg Boden ansteigt. Danach sinkt der Gehalt wieder deutlich ab.

Auch nach sehr langer Ozonbehandlung sind noch relativ große Mengen insbesondere an aliphatischen  $\alpha, \omega$ -Alkandicarbonsäuren nachweisbar.

**Tabelle 20:** Konzentrationen der in den wäßrigen Eluaten identifizierten aliphatischen und aromatischen Säuren in mg/kg Boden in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer in Stunden bzw. dem Ozonverbrauch in g/kg Boden

B.G. = Bestimmungsgrenze, n.n. = nicht nachweisbar,

- = schlechte Korrelation der Ausgleichsgerade,  $r^2 < 0,98$

Verbindung	Strukturformel	Ab	1,5 h (3 g/kg)	12 h (29 g/kg)	25 h (60 g/kg)	43 h (100 g/kg)	87 h (112 g/kg)
Caprylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	<B.G.	<B.G.	9,3	7,5	<B.G.	<B.G.
Pelargonsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<B.G.	-	14	5,0	<B.G.	<B.G.
Caprinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	<B.G.	6,0	17	7,4	<B.G.	<B.G.
Laurinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	<B.G.	4,8	5,0	9,0	<B.G.	3,7
Myristinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	<B.G.	<B.G.	5,0	5,1	n.n.	n.n.
Palmitinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	3,5	11	6,5	7,2	-	8,0
Lävulinsäure	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	<B.G.	29	44	120	44	<B.G.
Malonsäure	$\text{COOHCH}_2\text{COOH}$	n.n.	54	83	130	21	5,0
Bernsteinsäure	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	n.n.	16	370	990	43	28
Maleinsäure	$\text{COOH}(\text{CH})_2\text{COOH}$	n.n.	7,7	10	-	-	-
Glutarsäure	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	<B.G.	9,6	98	220	7,0	<B.G.
Adipinsäure	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	<B.G.	<B.G.	50	39	2,7	<B.G.
Octandisäure	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	7,3	7,2	20	44	48	34
Nonandisäure	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<B.G.	10	38	19	<B.G.	<B.G.
Decandisäure	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	<B.G.	<B.G.	4,2	<B.G.	5,0	5,3
Tricarballylsäure	$\text{COOHCH}_2\text{CH}-$ $(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	n.n.	3,6	11	16	3,1	11
Benzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	-	10	32	14	4,5	n.n.
4-Hydroxybenzoessäure	$\text{OHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<B.G.	15	11	4,3	n.n.	n.n.
Phtalsäure	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	3,4	7,4	14	12	3,7	3,5
Terephthalsäure	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	<B.G.	3,2	5,0	5,2	-	<B.G.
1,2,4-Benzoltricarbonsäure	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$	n.n.	3,1	20	11	-	n.n.
1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$	n.n.	8,5	11	24	5,8	-
Mellitsäure	$\text{C}_6(\text{COOH})_6$	n.n.	-	11	33	-	<B.G.
<b>Summe der quantifizierten Säuren in mg/kg</b>		<b>14</b>	<b>206</b>	<b>889</b>	<b>1720</b>	<b>188</b>	<b>99</b>

Auch die Gehalte der einzelnen identifizierten Verbindungen durchlaufen größtenteils ein Maximum. Lediglich einige Fettsäuren ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ ) weisen unabhängig von der Ozonungsdauer konstante Gehalte auf. Auffällig ist der nach 25-stündiger Ozonbehandlung deutlich erhöhte Gehalt an Bernsteinsäure. Dies läßt darauf schließen, daß diese als Zwischenprodukt des oxidativen Abbau der organischen Bodensubstanz eine bedeutende Rolle spielt. Aber auch die übrigen quantifizierten Dicarbonsäuren sind in

größeren Mengen nachweisbar, insbesondere Malon- und Glutarsäure. Weiterhin ist auffällig, daß nahezu alle Konzentrationen zwischen 25 und 43 stündiger Ozonungsdauer stark abfallen, im Extremfall um 95 %. Allerdings hat sich in diesem Zeitraum auch die Ozondosis fast verdoppelt von 60 auf 100 g/kg Boden bzw. von 2,7 auf 4,5 g/g Ausgangskohlenstoff. Man kann davon ausgehen, daß nach 43 stündiger Ozonbehandlung von der ursprünglichen organischen Bodensubstanz fast nichts mehr vorhanden ist, wie auch schon die Farbe der Eluate in Abbildung 16 in Kapitel 5 gezeigt hat. Zu diesem Zeitpunkt überwiegt demnach die Oxidation der zunächst freigesetzten bzw. gebildeten Verbindungen.

Vergleicht man abschließend den Gehalt an Lävulinsäure, mit dem nach Derivatisierung mit *PFBHA/DAM* ermittelten Gehalt in Tabelle 17 auf Seite 97, so zeigt sich, daß diese in der gleichen Größe liegen. Die Derivatisierung mit *PFBHA/DAM* ergab jedoch etwas geringere Gehalte, was, wie bereits erwähnt, auf einen geringeren Derivatisierungsgrad zurückgeführt werden kann.

Die Veränderung des Produktspektrums im Verlauf der Ozonbehandlung wird im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert.

## 9.5 Zusammenfassung der in den wäßrigen Bodeneluaten und in den Abgaskondensaten identifizierten Produkte und Bilanzierung des *DOC*

### 9.5.1 Diskussion des Produktspektrums des wäßrigen Eluats in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch und der Ozonungsdauer

Um einen Vergleich des während der unterschiedlich lange durchgeführten Ozonungsversuche jeweilig erhaltenen Produktspektrums untereinander zu ermöglichen, wurden alle durchgeführten Versuche in fünf Bereiche eingeteilt, die in Tabelle 21 zusammengefaßt sind. Diese Einteilung erfolgte entsprechend dem Ozonverbrauch und der auf die jeweilige Bodeneinwaage bezogenen Ozonungsdauer.

Tabelle 21: Einteilung der Ozonung in Bereiche des Ozonungsgrades und der Ozonungsdauer

Bereich	0 <i>Ausgangsboden</i>	I <i>Primärumsatzung</i>	II <i>konstanter Umsatz</i>	III <i>starker Umsatzrückgang</i>	IV <i>kaum noch Umsatz</i>
<i>Ozonverbrauch in g/kg Boden</i>	0	0-5	5-30	30-60	> 60
<i>Ozonverbrauch in g/g Ausgangs-TOC</i>	0	0-0,2	0,2-1,4	1,4-2,7	> 2,7
<i>Ozonungsdauer in Stunden bei 100 g Bodeneinwaage</i>	0	0-1	1-6	6-12	> 12
<i>Ozonungsdauer in Stunden bei 250 g Bodeneinwaage</i>	0	0-2	2-12	12-24	> 24

Im einzelnen erfolgte die Einteilung der Bereiche unter Berücksichtigung des in Kapitel 4 diskutierten typischen Verlaufs von Ozonverbrauch und Kohlendioxidemission und der in Kapitel 6 nach verschiedenem Ozonverbrauch beobachteten Veränderung unterschiedlicher wasserchemischer Summenparameter.

*Bereich 0* bezeichnet den unbehandelten Ausgangsboden. *Bereich I* umfaßt die Vorgänge der primären Umsatzungen. *Bereich II* entspricht einer mittellangen Ozonungsdauer mit nahezu konstantem Umsatz, die dem Vorgang der Mobilisierung des organischen Kohlenstoffs entspricht, da nach einem Ozonverbrauch von etwa 30 g/kg der *DOC* sein Maximum erreicht hat (vgl. Kapitel 6.2). Der *Bereich III* zwischen einem Ozonverbrauch von 30 und 60 g/kg stellt einen Übergangsbereich dar, bei dem Ozonverbrauch und Mineralisierung stark zurückgehen, bis schließlich nach sehr langer Ozonbehandlung, entsprechend *Bereich IV*, ein Zustand erreicht ist, bei dem nur noch sehr wenig Ozon je Zeiteinheit umgesetzt wird und hauptsächlich Ozonungsprodukte vorliegen sollten.

In Tabelle 22 sind nun alle in den wäßrigen Extrakten ermittelten Verbindungen nach ihrem Auftreten entsprechend den in Tabelle 21 definierten Bereichen aufgeschlüsselt. Weiterhin enthält die Tabelle Angaben zu den Analysen- und Derivatisierungsmethoden und zeigt, welche Verbindungen anhand von Standardverbindungen identifiziert wurden.

Tabelle 22: Zusammenfassung der in den wäßrigen Bodeneluaten identifizierten Verbindungen, aufgeschlüsselt nach Ozonverbrauch (Erläuterung siehe Text)

Methoden: a = HPLC/IC; b = GC/MS derivatisiert mit PFBHA/DAM;

c = GC/MS derivatisiert mit DAM; d = GC/MS derivatisiert mit DMS/TBAH;

e = GC/MS derivatisiert mit MeOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

\* = Identifikation durch Standardverbindung

Verbindung <sup>1</sup>	Summenformel	MM <sup>2</sup>	Methode	0	I	II	III	IV
<i>Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe</i>								
1,3,5-Trimethylbenzol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	d	+				
α-Pinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	d	+				
3-Caren	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	d	+				
Limonen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	d	+				
Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	c, d, e	+				+
2H-2,4a-1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-Methanonaphthalin	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	d	+				
Pentadecan*	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	c, d	+				
Hexadecan	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	c, d	+				
<i>Aliphatische Alkohole, Aldehyde, Ketone und Lactone</i>								
Formaldehyd*	CH <sub>2</sub> O	30	b	+	+	+	+	+
Acetaldehyd*	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	42	b	+	+	+	+	+
Glyoxal*	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	58	b		+	+	+	+
Propionaldehyd*	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58	b			+	+	+
Aceton*	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58	b	+	+	+	+	+
Methylglyoxal*	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	72	b		+	+	+	+
Butanon / Isobutanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72	b		+	+	+	+
1-Methylcyclopanocarboxaldehyd	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72	d		+			
Hydroxypropanon	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74	e		+			
Dimethylglyoxal	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86	b			+	+	+
Butyrolacton	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86	d, e	+	+			
Glycerin	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92	e	+	+	+	+	+
Hexanal*	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	b, d				+	
3-Hexanon	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	c				+	
3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	c			+	+	
Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	d			+		
3,7-Dimethyl-6-octenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	d	+				
Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	c, e					+
3-Undecanon	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	d		+			+
3-Tridecanon	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	d				+	

<sup>1</sup> Die als Methylester und -ether identifizierten Verbindungen sind in ihrer underivatisierten Form aufgeführt

<sup>2</sup> molare Masse



Fortsetzung von Tabelle 22:

Verbindung	Summenformel	MM	Methoden	0	I	II	III	IV
<i>Aliphatische Mono-, Di und Tricarbonsäuren und deren Ester</i>								
Ameisensäure*	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46	a	+	+	+	+	+
Essigsäure*	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60	a, e		+	+	+	+
Oxalsäure*	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90	a, c, d, e		+	+	+	+
3-Methylbuttersäure	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	c, d	+	+			
Valeriansäure	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	d	+			+	
Malonsäure*	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	104	a, c, d, e		+	+	+	+
Capronsäure*	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	d, e			+	+	+
Maleinsäure*	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	116	c, d, e		+	+	+	
Methylmalonsäure	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	118	c, d	+			+	+
Bernsteinsäure*	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	118	c, d, e	+	+	+	+	+
Heptansäure*	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	d	+	+			
Methylbernsteinsäure*	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	132	c, d	+	+	+		
Glutarsäure*	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	132	c, d, e	+	+	+	+	+
Caprylsäure*	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	d, e	+		+	+	+
2,2-Dimethylbernsteinsäure	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	146	d				+	
2-Methylglutarsäure*	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	146	c, d	+	+			
Adipinsäure*	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	146	c, d, e	+	+	+	+	+
Pelargonsäure*	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	c, d, e	+	+	+	+	+
Pimelinsäure*	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	160	c, d, e		+	+	+	+
1,1,2-Ethantricarbonsäure	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	164	c, d		+	+	+	
Caprinsäure*	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	c, d, e	+	+	+	+	+
Octandisäure*	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	174	c, d, e	+	+	+	+	+
1,2,3-Propantricarbonsäure*	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	176	d		+	+	+	+
Behensäure*	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186	c, d, e	+	+	+	+	+
Nonandisäure*	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	188	c, d, e	+	+	+	+	+
1,2,4-Butantricarbonsäure	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	190	d				+	
Laurinsäure*	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	c, d, e	+	+	+	+	+
Decandisäure*	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	202	c, d, e	+	+	+		
Tridecansäure	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214	c, d				+	+
Undecandisäure*	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	216	c, d, e	+	+	+		
Myristinsäure*	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	c, d, e	+	+	+	+	+
Dodecandisäure	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	230	c	+				
Pentadecansäure*	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	c, d	+		+		
9-Methylmyristinsäure	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	c, d	+				
Palmitinsäure*	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	c, d, e	+	+	+	+	+
Heptadecansäure*	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	c, e	+		+		
14-Methylpalmitinsäure	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	c		+	+		
Linolensäure*	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278	d	+	+			
Ölsäure*	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	c, d, e	+	+			

Fortsetzung von Tabelle 22:

Verbindung	Summenformel	MM	Methoden	0	I	II	III	IV
Stearinsäure*	$C_{18}H_{36}O_2$	284	c, d, e	+	+	+	+	+
Nonadecansäure	$C_{19}H_{38}O_2$	298	d			+		
Eicosansäure*	$C_{20}H_{40}O_2$	312	c, d, e			+		
Octadecandisäure	$C_{18}H_{34}O_4$	314	d			+		
Heneicosansäure*	$C_{21}H_{42}O_2$	326	c			+		
Nonadecandisäure	$C_{19}H_{36}O_4$	328	c			+		
Docosansäure	$C_{22}H_{44}O_2$	340	d			+		
Eicosandisäure	$C_{20}H_{38}O_4$	342	c	+			+	
Tricosansäure*	$C_{23}H_{46}O_2$	354	d			+		
Heneicossandisäure	$C_{21}H_{40}O_4$	356	c	+			+	
Tetracosansäure*	$C_{24}H_{48}O_2$	368	c, d	+	+	+	+	
Hexacosansäure*	$C_{26}H_{52}O_2$	396	c, d	+	+	+	+	
Heptacosansäure	$C_{27}H_{54}O_2$	410	d			+		

*Aliphatische Hydroxy-, Aldehyd- und Ketocarbonsäuren und deren Ester und Ether*

Hydroxyessigsäure*	$C_2H_4O_3$	70	d, e	+	+	+	+	+
Glyoxylsäure	$C_2H_2O_3$	74	a, b	+	+	+	+	+
Brenztraubensäure*	$C_3H_4O_3$	88	a, b	+	+	+	+	
Bernsteinaldehydsäure	$C_4H_6O_3$	102	b		+			
2-Ketobuttersäure	$C_4H_6O_3$	102	c, d	+	+	+		+
3-Hydroxybuttersäure	$C_4H_8O_3$	104	c	+				
2-Methylbernsteinaldehydsäure	$C_5H_8O_3$	116	d			+	+	
Mesoxalsäure	$C_3H_2O_5$	118	b		+	+		
3-Hydroxy-3-methylbuttersäure	$C_5H_{10}O_3$	118	c, d	+	+	+	+	
Lävulinsäure	$C_5H_8O_3$	126	b, c, d, e		+	+	+	+
Hydroxybernsteinsäure	$C_4H_6O_5$	134	c				+	+
6-Ketoheptansäure	$C_7H_{12}O_3$	144	c			+		
3-Ketoglutarinsäure	$C_5H_6O_5$	146	d				+	
9-Ketononansäure	$C_9H_{16}O_3$	172	c, d		+	+		+
4-Ketoheptandisäure	$C_7H_{10}O_5$	174	c			+		
4-Ketooctandisäure	$C_8H_{12}O_5$	188	d			+	+	+
4-Ketononandisäure	$C_9H_{14}O_5$	202	c			+		

*Phenole und Derivate*

Phenol	$C_6H_6O$	94	f	+	+	+		
2-Hydroxymethylphenol	$C_7H_8O_2$	124	d, e		+			
4-Hydroxymethylphenol	$C_7H_8O_2$	124	e	+				

Fortsetzung von Tabelle 22:

Verbindung	Summenformel	MM	Methoden	0	I	II	III	IV
<i>Aromatische Aldehyde und Ketone</i>								
4-Hydroxybenzaldehyd*	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122	c, d	+	+	+		
3,4-Dihydroxybenzaldehyd*	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	138	c, d	+	+	+		
1-(3-Hydroxyphenyl)ethanon	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152	e		+	+		
Benzophenon	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182	d	+				
4-Phenoxyacetophenon	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	212	c	+		+	+	
<i>Aromatische Carbonsäuren und deren Ester</i>								
Benzoessäure*	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	122	c, d, e	+	+	+	+	
Benzolessigsäure	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136	d	+				
4-Hydroxybenzoessäure*	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	138	c, d	+	+	+		
4-Formylbenzoessäure*	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	150	c		+	+		
4-Hydroxybenzolessigsäure	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152	d	+	+			
3,4-Dihydroxybenzoessäure*	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	154	c, d	+	+	+	+	
4-Hydroxyzimtsäure*	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	164	c, d, e	+	+			
Phthalsäure*	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166	c, d, e	+	+	+	+	+
Terephthalsäure*	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166	c, d	+	+	+	+	+
3,4,5-Trihydroxybenzoessäure*	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	170	c, d	+	+	+		
1,2,4-Benzoltricarbonsäure*	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	210	c, d		+	+	+	
1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure*	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	254	c, d		+	+	+	+
Phthalsäuredibutylester	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	c, d	+	+	+	+	+
Benzolpentacarbonsäure	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	298	d			+	+	+
Mellitsäure*	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	342	c, d			+	+	+
Phthalsäuredi(2-ethylhexyl)ester	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	c, d		+	+	+	+
Phthalsäuredioctylester	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	c, d	+		+		
<i>aliphatische Stickstoffverbindungen</i>								
Formamid*	CH <sub>3</sub> ON	45	b		+			
Acetamid*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ON	59	e		+	+	+	+
Trimethylamin	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	59	d	+		+	+	
O-Methyl-N-methylcarbammat	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	89	d			+	+	+
Oxamidsäure	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N	89	b		+	+	+	+
N,N-Dimethylharnstoff	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub>	88	e				+	
Tetramethylmethandiamin	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	102	d					+
Methoxyiminomalonsäure	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N	117	c			+		
1,3-Dimethyl-2,4,5-Trioxoimidazolidon	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	142	c, d		+	+	+	+
Tributylamin	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	185	c, e	+	+	+		

Fortsetzung von Tabelle 22:

Verbindung	Summenformel	MM	Methoden	0	I	II	III	IV
<i>Verbindungen mit Hetero-Atomen und deren Ester</i>								
2,5-Dimethyltetrahydrofuran	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	100	c, d	+	+			+
2,3-Dihydrobenzofuran	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	e	+	+	+		
1,3,5-Trimethyl-Triazin-2,4,6-trion	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	129	c,d	+	+	+	+	+
2,6-Pyridindicarbonsäure*	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> N	143	c	+				
2,4-Furandicarbonsäure	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	156	c		+			
3,-Methyl-3,4-Furandicarbonsäure	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	170	d				+	
Zahl der identifizierten Verbindungen:				75	78	90	72	55

Die Zahl der identifizierten Einzelverbindungen in den unterschiedlichen Bereichen der Ozonbehandlung betrug zwischen 55 und 90, wobei die meisten bei mittellanger Ozonung identifiziert wurden. Dies deckt sich auch mit der Lage des *DOC*-Maximums (vgl. Kapitel 6), das sich ebenfalls in diesem Bereich befand. Bei längerer Ozonwirkung sank die Zahl an identifizierten Stoffen wieder, was nun einerseits daran liegen kann, daß nur noch bestimmte, langsam mit Ozon reagierende Verbindungen im wäßrigen Eluat vorliegen oder daß aufgrund des sinkenden *DOC* die Nachweisgrenze einiger Stoffe erreicht ist.

Im einzelnen wurden in den wäßrigen Eluaten neben aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen erwartungsgemäß auch viele sauerstoffhaltige Verbindungen wie aliphatische Alkohole, Aldehyde, Ketone, Lactone, Carbonsäuren, Hydroxy-, Aldehyd- und Ketocarbonsäuren, Phenole, aromatische Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren gefunden. Auch einige aliphatische Stickstoffverbindungen sowie einige Heteroaromaten konnten nachgewiesen werden. Insgesamt addiert sich die Zahl an identifizierten Einzelstoffen auf 139, wovon mit 61 fast die Hälfte durch Vergleich mit den entsprechenden Standardverbindungen bestätigt wurden.

Erstaunlicherweise konnten Kohlenhydrate und Eiweiße bzw. deren Bausteine nicht nachgewiesen werden, obwohl diese nach Literaturangaben [7] im Boden in größeren Mengen vorliegen sollten. Weiterhin wurden relativ wenige heterocyclische Verbindungen identifiziert, die aufgrund der Ergebnisse von Untersuchungen der Bausteine isolierter Huminstoffe von *Schulten et al.* [12], [13] mittels *Pyrolyse-GC/MS* in größerer Zahl hätten erwartet werden können. Wahrscheinlich wurden die genannten Stoffe bei der durchgeführten Anreicherung und Derivatisierung nicht miterfaßt.

In Abbildung 39 ist nun die zahlenmäßige Verteilung der Verbindungen auf die verschiedenen Stoffgruppen gezeigt. Hierbei wurde darauf verzichtet, nach dem Auftreten in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch aufzuschlüsseln. Diese Einteilung erfolgt in einem späteren Abschnitt dieses Kapitels.

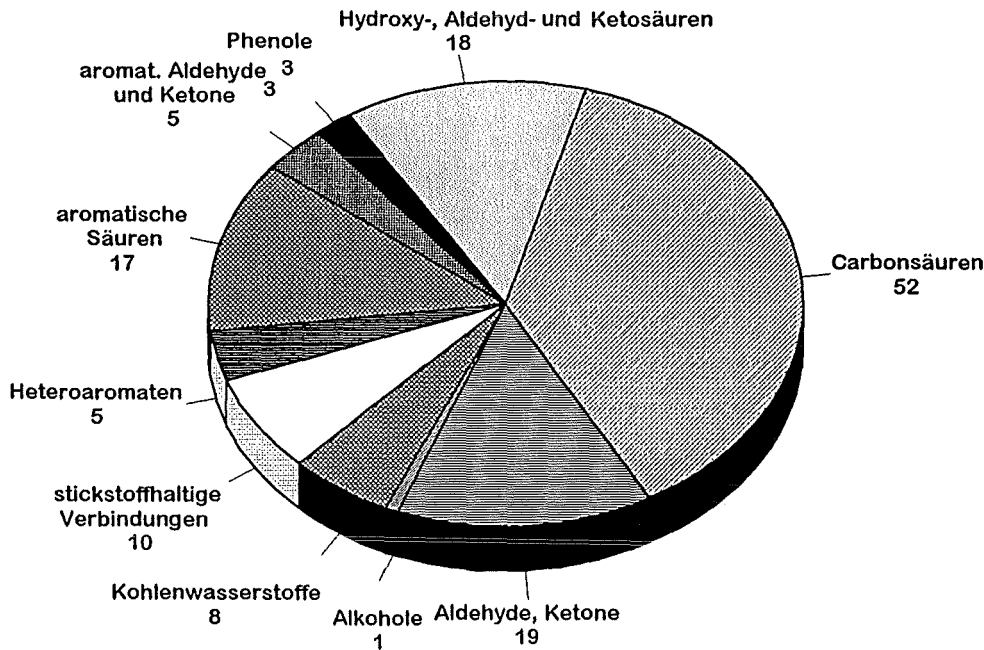


Abbildung 39: Anzahl der in den wäßrigen Bodeneluaten unterschiedlich stark ozonbehandelten Bodens identifizierten Einzelverbindungen, geordnet nach Stoffgruppen

Zunächst fällt an Abbildung 39 auf, daß mit über 75 % der identifizierten Verbindungen der Anteil der Aliphaten gegenüber den Aromaten deutlich höher ist. Dies kann auch erwartet werden, wenn man sich vor Augen hält, daß durch einen Ozonangriff an aromatischen Strukturen, wie sie teilweise in der organischen Bodensubstanz vorliegen, schließlich hochoxidierte aliphatische Verbindungen gebildet werden. Dementsprechend kann auch die Beobachtung, daß sehr viele Carbonylverbindungen nachgewiesen werden konnten und etwa die Hälfte der Aliphaten Mono-, Di- und Tricarbonsäuren waren, auf die oxidative Wirkung des Ozons zurückgeführt werden.

Viele der in dieser Arbeit nach Ozonung des Bodens identifizierten Verbindungen sind mit denen identisch, deren Auftreten nach Ozonung von isolierten Humin- und Fulvinsäuren in der Literatur (vgl. Tabelle 2) beschrieben werden. Dies muß allerdings nicht zwangsläufig bedeuten, daß es sich hierbei um Ozonisierungsprodukte handelt, vielmehr besteht auch die Möglichkeit, daß es sich um adsorbierte Substanzen oder freigesetzte Bestandteile der Huminstoffe handelt, wie dies bereits im Kapitel 8 anhand der charakteristischen Fettsäureverteilung diskutiert wurde. Im allgemeinen kann aber davon ausgegangen werden, daß mit steigender Ozonungsdauer bzw. steigendem Ozonverbrauch in der Hauptsache Ozonisierungsprodukte identifiziert werden.

### 9.5.1.1 Bewertung der identifizierten Verbindungen

Bis heute ist die genaue Struktur und Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz nicht bekannt. Trotzdem soll nun versucht werden, das aus Tabelle 2 ablesbare zeitliche Auftreten eines Teils der identifizierten Verbindungen im Zusammenhang mit ihrem möglichen Ursprung zu diskutieren.

Da die meisten Verbindungen nach Methylierung identifiziert wurden, kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, ob in den ozonbehandelten Proben eventuell bereits methylierte funktionelle Gruppen vorgelegen haben. Bei der Diskussion wird aber von den underivatisierten Verbindungen ausgegangen.

Zunächst fällt auf, daß aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe fast ausschließlich im unbehandelten Ausgangsboden nachgewiesen werden konnten. Hierunter befanden sich auch einige Terpene, bei denen davon ausgegangen werden kann, daß es sich dabei um natürliche Bodenbestandteile handelt, die bereits nach kurzer Ozonbehandlung abgebaut werden. Neben diesen Verbindungen enthalten die wäßrigen Eluate des Ausgangsbodens auch aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, sowie einige ungesättigte Fettsäuren, die, wie bereits in Kapitel 8 diskutiert, natürlichen Ursprungs sind.

Die ebenfalls in den Eluaten des Ausgangsbodens identifizierten Hydroxy- und Keto-säuren Brenztraubensäure, Glykolsäure, Hydroxy- und Ketobuttersäure sind bekannte Zwischenprodukte des mikrobiellen Stoffwechsels [31]. Demgegenüber sind viele der in den ozonbehandelten Proben nachgewiesenen Aldehyd- und Ketosäuren möglicherweise als Zwischenprodukte des bereits in Kapitel 8 diskutierten Abbaus der Mono- und Dicarbonsäuren einzustufen. Ähnliches kann auch für die nachgewiesenen tribasischen Säuren angenommen werden. Diese bilden sich vermutlich bei der Oxidation verzweigter aliphatischer Strukturen.

Die kurzkettigen Carbonsäuren Essig-, Oxal-, Malon- und Maleinsäure wurden ausschließlich in den Extrakten der ozonbehandelten Bodenproben nachgewiesen, was vermuten läßt, daß diese Zwischenprodukte der Mineralisierung der organischen Substanz darstellen. Maleinsäure ist ein bekanntes Zwischenprodukt bei der Ozonolyse aktivierter Aromaten, das heißt, solche mit elektronenschiebenden funktionellen Gruppen, die zunächst unter Ringöffnung zur Bildung von Muconsäurederivaten und anschließend unter anderem zu Malein- und Oxalsäure führen. Diese reagiert dann weiter zu Ameisen- und Oxalsäure. Auch Bernsteinsäure, ein weiteres  $C_4$ -Fragment, entsteht vermutlich als Zwischenprodukt der Ozonung, da sie bei mittleren Behandlungszeiten in sehr großen Mengen auftritt.

Viele der nachgewiesenen aromatischen Verbindungen sind ebenfalls bereits im Originalboden enthalten. Dabei handelt es sich in der Hauptsache um Phthalate, die entweder mikrobiellen oder anthropogenen Ursprungs sein können (vgl. Kapitel 8), und um pflanzliche Phenol- und Zimtsäurederivate, die als Bestandteile von Lignin und anderen Gerüstsubstanzen auch im Boden in größeren Mengen zu finden sind [89].

Auffällig ist, daß mit Ausnahme von Benzoe-, Phthal- und Terephthalsäure sämtliche Benzolcarbonsäuren erst nach Ozonbehandlung nachweisbar sind. Es kann sich dabei entweder um Produkte handeln, die durch Oxidation von aliphatischen Seitenketten aromatischer Kerne entstanden sind, oder aber um Bausteine von Huminstoffen, die erst durch die Zerstörung der organischen Bodensubstanz freigesetzt wurden. Das Gleiche gilt für die identifizierten Furan- und Pyridincarbonsäurederivate.

Man erkennt, daß der größte Teil der Phenolderivate, aromatischen Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren relativ schnell durch die Ozonbehandlung abgebaut wurden. In Bereich III waren fast nur noch Phthalate und Benzolcarbonsäuren nachweisbar und in Bereich IV schließlich nur noch einige Phthalate sowie Benzoltetra-, Benzolpenta- und

Benzolhexacarbonsäure, welche offensichtlich nur noch sehr langsam weiteroxidiert werden, was einerseits an der zunehmenden Desaktivierung des aromatischen Kerns und andererseits an der sterischen Hinderung eines weiteren Ozonangriffs liegen könnte [123].

Unter den identifizierten aliphatischen, stickstoffhaltigen Verbindungen waren vor allem die Säureamide auffällig, die lediglich in den ozonbehandelten Bodenproben nachgewiesen wurden und vermutlich Oxidationsprodukte von *N*-haltigen Heterocyclen (vgl. *Klinger* [125]) oder Peptiden sind. Die *C-N*-Bindung der Säureamide läßt sich aufgrund der benachbarten *C=O*-Doppelbindung leicht durch Wasser, Säuren oder Alkalien in Ammoniak und die entsprechende Säure aufspalten [122]. Es wäre daher denkbar, daß diese in größeren Mengen vorliegen, durch die durchgeführten Anreicherungs und Derivatisierungsschritten jedoch größtenteils in die entsprechende Säure und Ammoniak verseift wurden. Die ebenfalls nur in Eluaten ozonbehandelten Bodens nachgewiesene stickstoffhaltige Parabansäure (1,3-Dimethyl-2,4,5-Trioxoimidazolidon) ist vermutlich ein Ozonungsprodukt. So konnte *Gilbert* [120] Parabansäure als Produkt der Ozonung von Pyrimidinderivaten nachweisen. Das in allen Proben nachgewiesene Triazinderivat ist vermutlich, ähnlich wie die Phthalate, anthropogenen Ursprungs aufgrund seiner vielfältigen Verwendung beispielsweise in Herbiziden, optischen Aufhellern oder Duroplasten.

Abschließend sei noch auf die wichtige Gruppe der Carbonylverbindungen eingegangen, deren Zahl zunächst ansteigt und im weiteren Verlauf der Ozonung wieder abnimmt. Auch nach sehr langer Ozonung waren diese noch nachweisbar, was aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften zu einer Beeinträchtigung des Grundwassers führen könnte.

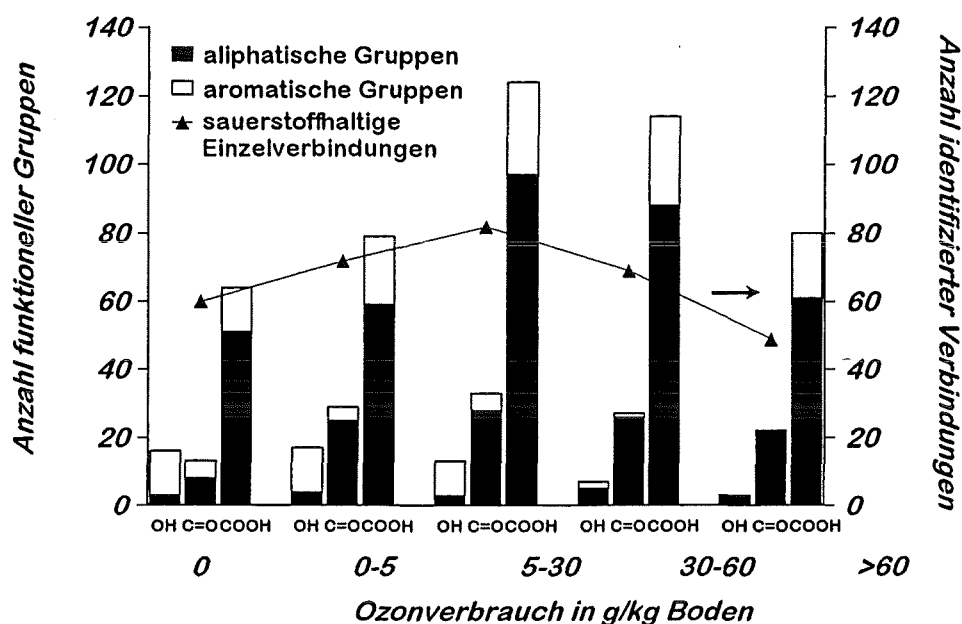
Zusammenfassend ergibt sich aus der alleinigen Analyse der qualitativ identifizierten Einzelverbindungen ein sehr komplexes Bild. Eine eindeutige Aussage bezüglich eines natürlichen Ursprungs oder einer oxidativen Bildung ist bei den meisten der identifizierten Verbindungen nicht möglich, da bereits die stoffliche Zusammensetzung des Ausgangsprodukts „organische Bodensubstanz“ nicht vollständig bekannt ist.

Bereits im unbehandelten Ausgangsboden konnten einige Stoffe nachgewiesen werden, die toxikologisch als bedenklich einzustufen sind, wie Formaldehyd oder Aceton. Andererseits sind viele der in den ozonbehandelten Bodenproben nachgewiesenen Produkte auch als Inhaltsstoffe natürlicher Systeme bekannt, wie sowohl kurzkettige als auch langkettige Mono- und Dicarbonsäuren.

### ***9.5.1.2 Veränderung des Oxidationsgrades der identifizierten Verbindungen im Verlauf der Ozonung***

Grundgedanke dieses Kapitels ist es, anhand des Oxidationsgrades der identifizierten Verbindungen den Angriff von Ozon auf die natürliche organische Bodensubstanz im Laufe der Ozonung verfolgen zu können. Ein zunehmender Oxidationsgrad der Organika läßt sich am besten anhand des Auftretens sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen (*-OH*, *-C=O*, *-COOH*) bei den identifizierten Verbindungen verfolgen. Dies

ist in Abbildung 40 gezeigt. Hierin sind diese funktionellen Gruppen von allen identifizierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch summiert. Zusätzlich wurde nach Aromaten und Aliphaten unterschieden. Da einzelne Verbindungen mitunter mehrere funktionelle Gruppen besitzen, tragen sie in der in Abbildung 40 gewählten Darstellungsweise mehrfach zur Summierung bei. Die Zahl der insgesamt identifizierten sauerstoffhaltigen Verbindungen ist daher kleiner als die Zahl auftretender funktioneller Gruppen.



**Abbildung 40:** Häufigkeit des Auftretens aliphatischer und aromatischer sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen in den verschiedenen Bereichen der Ozonung und Summe der insgesamt identifizierten Verbindungen mit diesen Gruppen

Betrachtet man zunächst die Anzahl an identifizierten sauerstoffhaltigen Einzelverbindungen (durchgezogene Linie), so fällt auf, daß bereits der Ausgangsboden über 60 solcher Verbindungen aufweist. Dabei handelt es sich, wie Tabelle 22 zeigt, überwiegend um aliphatische Carbonsäuren und einige aromatische Verbindungen, aber auch um höher oxidierte Verbindungen kleiner molarer Masse, die eigentlich als Abbauprodukte der Ozonung zu erwarten sind, wie Formaldehyd, Aceton oder Glyoxylsäure.

Im Verlauf der Ozonung nimmt die Zahl an identifizierten sauerstoffhaltigen Verbindungen zunächst bis zu mittellangen Behandlungszeiten auf über 80 zu und sinkt danach wieder, bis nach sehr langer Ozonung nur noch 48 Einzelstoffe in den wäßrigen Eluaten nachgewiesen werden können.

Bei der Summe der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen zeigt sich ein differenzierteres Bild. Während die Zahl an Hydroxygruppen mit steigendem Ozonverbrauch stetig abnimmt, durchläuft die Zahl an Carbonyl- und Carboxylgruppen ebenfalls bei mittellangen Behandlungszeiten ein Maximum. Der Vergleich der Zahl an Carbonyl- und Carboxylgruppen mit der Zahl an Einzelverbindungen zeigt deutlich die Tendenz, wonach die organischen Moleküle immer mehr dieser hochoxidierten funktionellen Gruppen enthalten.



Ein ähnliches Bild erhält man auch bei den Aromaten. So nimmt erwartungsgemäß die Menge der aromatischen *OH*- und *C=O*-Gruppen deutlich ab, wohingegen die aromatischen Carbonsäuren immer etwa 20 % der insgesamt identifizierten Carboxylgruppen ausmachen. Dies ist auf die Benzolpolycarbonsäuren zurückzuführen, die, wie bereits erwähnt, aufgrund sterischer und elektronenziehender Effekte langsam reagieren und so auch noch nach sehr langer Ozonbehandlung nachweisbar sind.

Zusammenfassend kann anhand der Gegenüberstellung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen die bereits bei den wasserchemischen Summenparametern in Kapitel 6 diskutierte Veränderung der stofflichen Zusammensetzung der wässrigen Bodeneluats durch die Ozonbehandlung in Richtung von zunehmend höheroxidierten, überwiegend aliphatischen Verbindungen bestätigt werden. Die quantitative Veränderung dieser den *DOC* des Eluats bestimmenden Verbindungen wird im anschließenden Kapitel ausgeführt.

### 9.5.2 Bilanzierung und Diskussion der quantitativ bestimmten Verbindungen im wässrigen Bodeneluat

Im folgenden wird der Anteil der quantifizierten Verbindungen am jeweiligen *DOC* des Bodeneluats im zeitlichen Verlauf der Ozonbehandlung diskutiert. Abbildung 41 zeigt den jeweiligen Anteil der mittels *GC/MS* nach Derivatisierung mit *PFBHA/DAM* quantifizierten Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen (abzüglich Brenztraubensäure), der mittels *HPLC* und *IC* bestimmten Oxal-, Ameisen- und Essigsäure sowie der mittels *GC/MS* nach Derivatisierung mit *TBAH/DMS* ermittelten Anteile der Fettsäuren, Di- und Tricarbonsäuren sowie der aromatischen Carbonsäuren am jeweiligen *DOC* in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer.

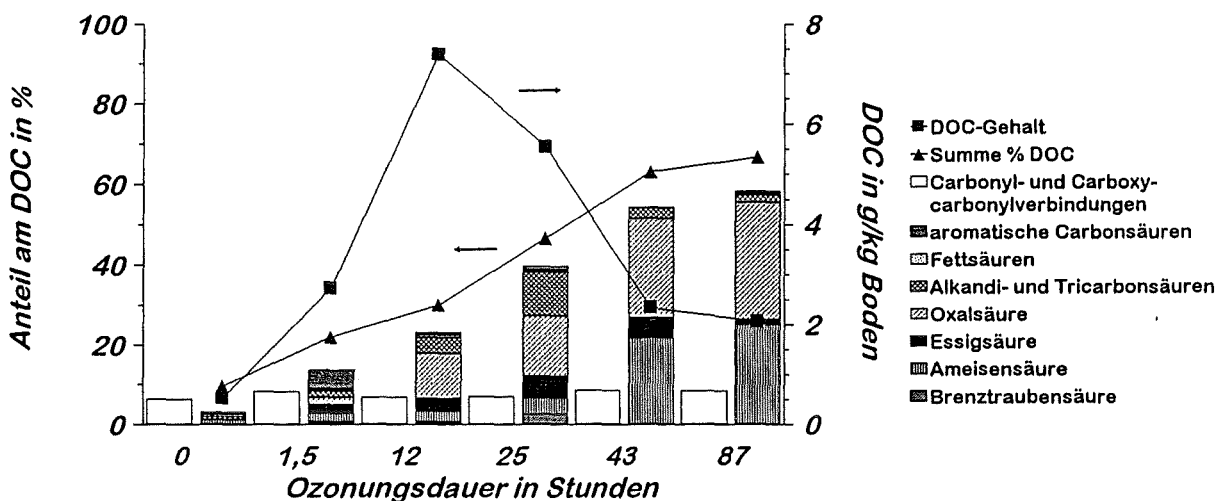


Abbildung 41: Anteil der quantitativ bestimmten organischen Verbindungen am jeweiligen *DOC* des Bodeneluats in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer (Ozonung von 250 g Boden im Trommelmischer, Drehzahl 70 U/min, Ozondosis 650 mg/h)

Betrachtet man zunächst die Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen, so zeigt sich, daß deren Anteil am *DOC* über den gesamten Verlauf der Ozonung praktisch konstant bei etwa 8 % bleibt. Offensichtlich verläuft deren absolute Menge parallel zu der jeweiligen *DOC*-Zu- und Abnahme. Es findet jedoch keine Anreicherung im Verlauf der Ozonung statt, so daß geschlossen werden kann, daß es sich dabei in der Hauptsache um Stoffe handelt, die nur als Zwischenprodukte auf dem Weg zur Mineralisierung der organischen Bodensubstanz auftreten. Demgegenüber steigt der Anteil von Oxal- und Ameisensäure deutlich an. Diese beiden Säuren machen bei langen Behandlungszeiten über 50 % des *DOC* des wäßrigen Eluats aus, das heißt, sie reichern sich zunehmend an. Diese Anreicherung kann auch erwartet werden, da der weitere Abbau zu  $CO_2$  und Wasser unter diesen Bedingungen sehr langsam verläuft (vgl. Kapitel 2). Die aromatischen Carbonsäuren haben bei sehr kurzer Ozonbehandlung (1,5 Stunden bzw. 3 g/kg Ozonverbrauch) mit ca. 5 % den maximalen Anteil am *DOC* und nehmen danach deutlich ab. Die schnelle Abnahme der aromatischen Systeme deckt sich auch mit den Ergebnissen der in Kapitel 6 diskutierten Untersuchungen der spektralen Absorption im *UV-VIS*-Bereich, die bezogen auf den *DOC*, bereits nach einem Ozonverbrauch von 10 g/kg Boden -etwa auf 20 % des Ausgangswerts gesunken war. Alle übrigen quantifizierten Säuren durchlaufen ein Maximum bei mittleren bis langen Behandlungszeiten und nehmen am Ende wieder langsam ab.

Insgesamt betrug der quantifizierte Anteil am *DOC* zwischen 10 % im Ausgangsboden und fast 70 % bei den am längsten ozonbehandelten Böden. Der geringe quantifizierte Anteil zu Beginn der Ozonung kann damit erklärt werden, daß zu diesem Zeitpunkt noch relativ viele makromolekulare Huminsäuren und Fulvinsäuren gelöst sind, die den verwendeten analytischen Methoden nicht zugänglich sind (vgl. *SAK* in Kapitel 6). Bei mittleren Ozonungszeiten liegen dann sehr viele Zwischenprodukte des Abbaus der organischen Substanz in relativ kleinen Mengen vor, wie die große Zahl an identifizierten Einzelverbindungen in Tabelle 22 gezeigt hat. Eine umfangreichere Einzelstoffanalytik ist in diesem Bereich (12-25 Stunden) wahrscheinlich mit einem sehr großen Aufwand verbunden. Schließlich reichern sich die hochoxydierten, langsam mineralisierbaren Produkte im wäßrigen Eluat an.

Die fehlenden nicht quantifizierten 30 % des *DOC* könnten nun verschiedene Verbindungen einschließen. So ist aufgrund der Ergebnisse des löslichen organisch gebundenen Stickstoffanteils (*DOM*), der sich gegenüber dem *DOC* zunehmend im Eluat anreichert, bis nach einem Ozonverbrauch von 10 g/kg Boden bereits auf jedes siebte Mol Kohlenstoff ein Mol Stickstoff kommt, zu erwarten, daß auch sehr viele aliphatische Stickstoffverbindungen im Eluat vorhanden sind. Als mögliche Verbindungen kämen dabei einerseits die nicht nachgewiesenen Aminosäuren bzw. deren Oxidationsprodukte wie Monohydroxylamine, Oxime oder Amide in Frage, andererseits die Produkte der Oxidation heterocyclischer Huminstoffbestandteile. Säureamide wurden zwar in geringen Mengen nachgewiesen, werden aber wahrscheinlich bei den durchgeführten Anreicherungs- und Derivatisierungsmethoden größtenteils zersetzt.

Von den zu erwartenden sauerstoffhaltigen Produkten wurden die kurzkettigen Alkanmonocarbonsäuren von  $C_4$  bis  $C_7$  nicht mit den durchgeführten analytischen Bestimmungsmethoden erfaßt. Auch der Nachweis von Kohlenhydraten konnte nicht erbracht werden, was vermutlich auf die unzureichende Umsetzung von Hydroxygruppen bei

den verwendeten Derivatisierungsmethoden zurückzuführen ist. Aus dem gleichen Grund wurden vermutlich Hydroxysäuren wie Milch-, Wein- oder Äpfelsäure, die als mikrobielle Stoffwechselprodukte zumindest im Ausgangsboden vorkommen müßten, nicht erfaßt.

Darüber hinaus wären einige Zwischenprodukte der Oxidation von Aromaten wie Chinone oder Muconsäure zu erwarten. Auch die als Zwischenprodukte der Ozonolyse auftretenden Hydroperoxide konnten nicht nachgewiesen werden.

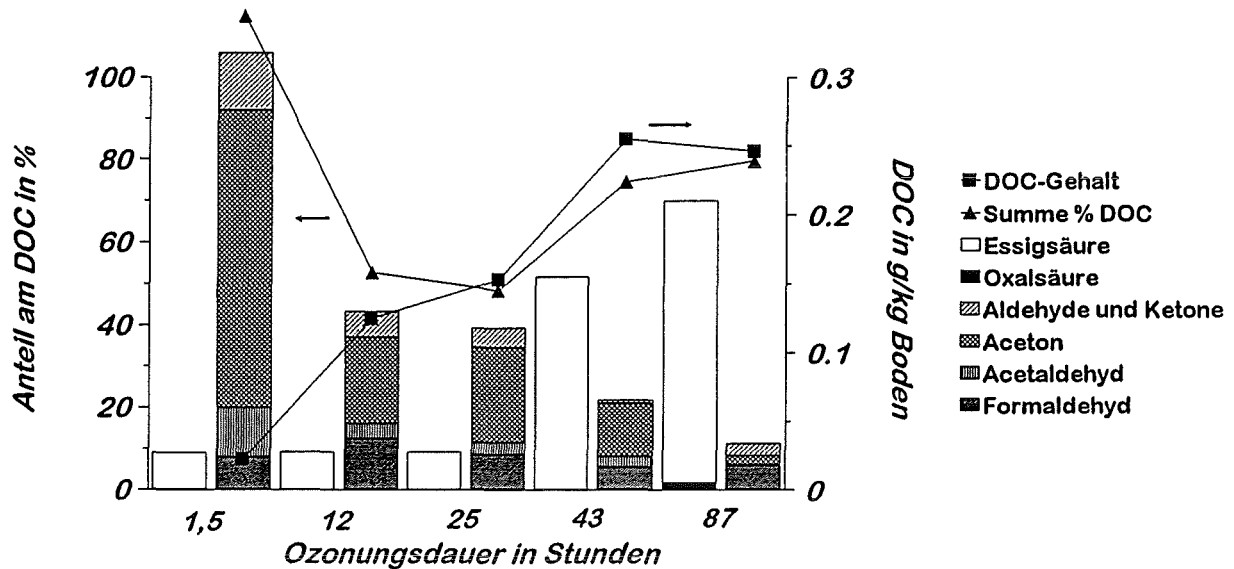
Bezüglich der Quantifizierung sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß die bei der gaschromatographischen Bestimmung nach Derivatisierung mit *PFBHA/DAM* ermittelten Gehalte der Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen vermutlich zu gering sind, da lediglich über den externen Standard ausgewertet wurde und keine Wiederfindung in Anwesenheit der Bodenmatrix bestimmt wurde. Insbesondere die Carboxycarbonylverbindungen Glyoxylsäure und Mesoxalsäure, bei denen infolge des zweifachen Derivatisierungsschrittes mit noch größeren Verlusten als bei den Carbonylverbindungen zu rechnen ist, liegen vermutlich in größeren Mengen als hier bestimmt vor.

Abschließend kann aufgrund der Ergebnisse der Einzelstoffanalytik wie zuvor auch schon anhand der Ergebnisse der Veränderung wasserchemischer Summenparameter (Kapitel 6) und des vorausgegangenen Kapitels gesagt werden, daß sich das Spektrum der den organischen Kohlenstoffanteil des Bodeneluats bildenden Stoffen mit steigender Ozonungsdauer hin zu kurzkettigen Carbonsäuren verschiebt, letztendlich zu Ameisensäure und Oxalsäure.

### 9.5.3 Bilanzierung und Diskussion der quantitativ bestimmten Verbindungen im Abgaskondensat

In Abbildung 42 ist in analoger Weise wie im vorausgegangenen Kapitel für die wäßrigen Bodeneluats gezeigt die Konzentration der Summe der bestimmten Carbonsäuren, Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen sowie deren jeweiliger Anteil am *DOC* des Kondensats als Funktion der Ozonungsdauer aufgetragen. Darüber hinaus ist der jeweilige *DOC*-Gehalt der einzelnen Kondensate eingetragen.

Betrachtet man zunächst den Anteil der Carbonsäuren am *DOC*, der hier fast ausschließlich Essigsäure beinhaltet, so zeigt sich, daß dieser trotz steigenden *DOC*-Gehalts zunächst konstant bei etwa 10 % bleibt und bei längerer Ozonbehandlung stark ansteigt, bis zu einem Anteil von 70 %. Der Anstieg des Essigsäuregehalts verläuft, wie bereits erwähnt, zeitlich parallel zum Durchbruch des Ozons im Abgas. Demgegenüber sinkt der Anteil der Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen mit steigender Ozonungsdauer kontinuierlich. Die prozentuale Abnahme der identifizierten Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen kann nun einerseits damit erklärt werden, daß zunehmend andere flüchtige organische Verbindungen den *DOC* des Kondensats erhöhen, andererseits kann auch eine Weiteroxidation der Aldehyde Grund für deren Abreicherung im *DOC* sein.



**Abbildung 42:** Anteil der quantitativ bestimmten organischen Verbindungen am jeweiligen *DOC* des Abgaskondensats in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer (Ozonung von 250 g Boden im Trommelmischer, Drehzahl 70 U/min, Ozondosis 650 mg/h)

Die Carbonylverbindungen setzen sich überwiegend aus Aceton, Formaldehyd und Acetaldehyd zusammen. Betrachtet man noch einmal deren Absolutmengen in Tabelle 18 auf Seite 97, so zeigt sich, daß diese bis zu einer Ozonungsdauer von 43 Stunden ansteigen. Danach nimmt sowohl die Menge an Aceton als auch an Acetaldehyd deutlich ab, während der Formaldehydgehalt konstant bleibt. Eine Oxidation dieser Verbindungen zu Essigsäure ist demnach durchaus denkbar.

Insgesamt betrug der Anteil am quantifizierten löslichen organischen Kohlenstoffanteil zwischen 50 und 100 %. Zu Beginn ergab die Summe der identifizierten Verbindungen mehr als 100 %, was darauf zurückgeführt wird, daß hier der *DOC* sehr gering ist, so daß bei der Quantifizierung kleine Meßfehler bereits stark ins Gewicht fallen. Bei mittleren Ozonungszeiten konnten noch etwa 50 % und bei langer Ozonung wieder 80 % des *DOC* identifiziert werden. Offensichtlich wurden einige, bei mittleren Ozonungszeiten vorhandene Bestandteile des *DOC* im Abgaskondensat durch die durchgeführte quantitative Analytik nicht erfaßt. Dabei kann es sich entweder um Zwischenprodukte des Abbaus der Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen handeln, wie etwa organische Peroxide, von denen zu erwarten ist, daß sie in den gekühlten, wäßrigen Eluaten über einen gewissen Zeitraum stabil sind, oder es handelt sich um andere, unbekannte, leichtflüchtige Substanzen. In Frage kämen dabei die mit der durchgeführten Analytik nicht erfaßten Stickstoffverbindungen, beispielsweise die bereits erwähnten Säureamide.

## 10 Abschlußdiskussion und Ausblick

Für eine Anwendung von Ozon zur Sanierung organisch kontaminierter Böden lassen sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit die im folgenden erläuterten Schlußfolgerungen ziehen. Gerade hinsichtlich der durch die Ozonung eintretenden, teilweise erheblichen Schädigung der natürlichen organischen Bodensubstanz muß eine Art Nutzenabschätzung erfolgen, inwieweit die ozonbedingte Dekontamination in einem „gesunden“ Verhältnis zur Zerstörung des Bodens steht.

Ein wesentlicher Befund ist, daß der Abbau der organischen Bodensubstanz zu einer gesteigerten Löslichkeit von organischer Substanz führt, so daß bis zu 50 % des Rest-*TOC* in die wäßrige Phase übergehen. Der natürliche organische Kohlenstoffgehalt wird demnach in großem Ausmaß mobilisiert. Es kann zwar erwartet werden, daß ein Teil des *DOC* bei der Passage der ungesättigten Bodenzone biologisch abgebaut wird; welche Mengen letztlich ins Grundwasser gelangen, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht abgeschätzt werden. Eine weitere biologische Selbstreinigung im Boden könnte darüber hinaus durch toxische Produkte beeinträchtigt werden.

Der Nachweis einer Vielzahl an Carbonylverbindungen, auch nach sehr langer Ozonbehandlung, läßt erwarten, daß im Bodenwasser auch schwerer abbaubare, teilweise sogar toxische Produkte als Folge der Ozonisierung enthalten sind. Erste Hinweise darauf gab der durchgeführte Leuchtbakterienhemmtest.

Das Auftreten der identifizierten toxischen Verbindungen durchlief im Laufe der Ozonung ein Maximum. Hieraus kann gefolgert werden, daß durch eine geeignete Ozonungsdauer eine Minimierung dieses Problems möglich ist. Hilfreicher zur abschließenden Bewertung der möglichen Auswirkung einer Ozonbehandlung auf die natürliche organische Bodensubstanz wäre anstelle einer umfangreichen Einzelstoffanalytik die Abschätzung des möglicherweise ausgehenden Gefährdungspotentials durch geeignete Toxizitätstests, die sowohl den kurzfristigen als auch den langfristigen Einfluß der entstandenen Produkte auf lebende Organismen zeigen.

Aufgrund des großen Anteils an löslichen organischen Verbindungen, insbesondere der nachgewiesenen toxischen Produkte, sowie der ebenfalls in größeren Mengen vorliegenden nicht identifizierten organischen Stickstoffverbindungen ist eine biologische Nachbehandlung des wassereluierten organischen Kohlenstoffanteils im Hinblick auf eine eventuelle Gefährdung des Grundwassers in jedem Fall empfehlenswert. Bei einer solchen Nachbehandlung sollte der Boden gut durchmischt und belüftet werden, um günstige Reaktionsbedingungen für die Mikroorganismen und damit hohe Abbaugeschwindigkeiten zu erreichen. Es kann erwartet werden, daß hierbei zusätzlich das aus dem Abbau organischer Stickstoffverbindungen in größeren Mengen anfallende Ammonium biologisch entfernt wird<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Durch Nitrifikation zu Nitrat und anschließende Denitrifikation des Nitrats zu N<sub>2</sub>

Neben den organischen Bestandteilen, die durch die Ozonbehandlung in die wäßrige Phase gelangen können, sind aber auch die anorganischen Komponenten zu berücksichtigen. Je nach Schwermetallinventar und Kohlenstoffzusammensetzung des zu sanierenden Bodens ist unter Umständen mit einer erheblichen Auswaschung von Schwermetallen zu rechnen. Grund dafür kann einerseits die Zerstörung der hochmolekularen komplexierenden organischen Bodensubstanz sein, aus der Schwermetalle in zunehmendem Maß freigesetzt werden, andererseits die stark erhöhte Löslichkeit der Metallkationen infolge einer durch die Ozonbehandlung eintretenden Versauerung des Bodens. Je nach Ausgangskohlenstoffgehalt und Gehalt an puffernd wirkendem anorganischen Kohlenstoff ist im Laufe der Ozonbehandlung mit sauren Boden-pH-Werten zu rechnen. Darüber hinaus wirken auch viele der entstehenden wasserlöslichen organischen Säuren komplexierend auf Metallkationen.

Eine solche mit der Ozonbehandlung einhergehende Freisetzung von Schwermetallen muß somit bei Sanierungsfällen mit anorganischer Schadstoffbelastung berücksichtigt werden, da ein eventueller Transport dieser Schwermetalle ins Grundwasser unerwünscht ist.

Das bei der Ozonbehandlung anfallende Abgas kann ebenfalls ein Gefährdungspotential darstellen und bedarf daher einer gesonderten Behandlung. So enthält dieses erhebliche Gehalte an Carbonylverbindungen, die durch eine nachgeschaltete Oxidation des Abgases wiederum mit Ozon oder eventuell mit einer Kombination von Ozon und  $H_2O_2$  behandelt werden könnten.

In chemisch-technischen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die Wahl eines geeigneten Reaktors (Suspensionsreaktor) den Umsatz des organischen Kohlenstoffs vermindert. Dies kann ausgenutzt werden, um vergleichsweise bodenschonende Ozonbehandlungen durchzuführen. Ein weiterer Vorteil des Suspensionsreaktors liegt in der leicht zu realisierenden Möglichkeit, durch Temperaturerhöhung oder Tensidzugabe im Falle unpolarer Schadstoffe die Selektivität zugunsten des Schadstoffabbaus zu beeinflussen.

Ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten des Instituts, die den Abbau PAK-kontaminierter Feststoffe zum Inhalt hatten, zeigt, daß keine signifikanten Unterschiede im Produktspektrum nach Ozonbehandlung bestehen. Auch die zu erwartende Veränderungen der Bodeneigenschaften zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen natürlichem und kontaminiertem Boden. So konnte Seidel [5] beim Abbau von künstlich mit Naphthalin, Anthracen und Pyren kontaminiertem Quarzsand nach einem Ozonverbrauch zwischen 1,2 und 2,1 g/g Ausgangs-TOC mit Ausnahme des als stabiles Zwischenprodukt entstehenden Anthrachinons nur solche Abbauprodukte nachweisen, die, wie in dieser Arbeit gezeigt, auch bei der Ozonung von unbelastetem Boden entstehen.

Bei der Untersuchung des bei der Ozonung von Gaswerksboden nach einem Ozonverbrauch von ca. 2 g/g Ausgangs-TOC anfallenden Abgaskondensats durch König [124] wurden mit Ausnahme von Ameisen-, Malon- und Milchsäure ebenfalls nur solche Produkte nachgewiesen, die auch nach Ozonung der natürlichen Bodensubstanz identifiziert wurden. Bei diesen Säuren ist ebenfalls davon auszugehen, daß sie aus der natürlichen organischen Bodensubstanz entstanden sind.

Damit muß nun zusammenfassend geschlossen werden, daß die Ozonbehandlung organisch kontaminierter Böden durchaus eine Sanierung ermöglicht, daß aber mit der Zerstörung der natürlichen organischen und anorganischen Bodenstruktur ein Gefährdungspotential aufgrund von gebildeten oder freigesetzten toxischen Produkten verbunden ist.

## 11 Zusammenfassung

Die Sanierung von mit organischen Schadstoffen kontaminierten Böden unter Einsatz von Ozon führt nicht nur zum oxidativen Abbau dieser Stoffe, sondern beeinträchtigt auch die komplexe Bodenmatrix selbst. Ziel dieser Arbeit war es nun, die Auswirkungen einer Ozonbehandlung auf die natürliche organische Bodensubstanz aufzuzeigen.

Hierzu wurden Untersuchungen mit einem Standardboden *Sp 2.2* der *LUFÄ Speyer* (schwach lehmiger Sandboden, 2,2 % Kohlenstoff davon 0,003 % anorganisch, 0,2 % Stickstoff) sowohl in wäßriger Suspension im Rührkessel als auch in Feststoffschüttung im Trommelmischer durchgeführt. Die dabei verbrauchten Ozonmengen lagen im Bereich von 0 bis 100 g Ozon je kg Boden. Die Bodenfeuchte des Schüttgutes wurde auf Werte zwischen 3-4 Gew.% entsprechend 5-10 % der Wasserkapazität eingestellt.

Eine eigens entwickelte Meßdatenerfassung ermöglichte die *on line* Beobachtung der momentanen Konzentrationen von Ozon im Zu- und Abgas, der Kohlendioxidkonzentration sowie der jeweils verbrauchten Ozonmenge und der gebildeten Kohlendioxidmenge während der Versuche.

Ein Vergleich der beiden Reaktortypen zeigte, daß abhängig vom verwendeten Reaktortyp mit einer unterschiedlich starken Schädigung der organischen Bodensubstanz gerechnet werden muß. Die Ozonung in Suspension verläuft schonender als die in rieselfähiger Schüttung. Der Kohlenstoffumsatz von 100 g Boden liegt nach 30 Stunden Ozonbehandlung im Rührkessel bei nur 60 % gegenüber 80 % im Trommelmischer.

Demgegenüber wurde im Rührkessel für den gleichen Kohlenstoffumsatz mehr Ozon verbraucht. Für einen 70%-igen Kohlenstoffumsatz benötigt man 4,9 g Ozon je g Kohlenstoff im Trommelmischer und 5,2 g  $O_3/g C$  im Rührkessel.

Eine Variation der Temperatur zwischen 20 und 60 °C bei Ozonung im Rührkessel hatte keinen Einfluß auf den Kohlenstoffumsatz im untersuchten Bereich von 0-60 % Mineralisierung.

Grundgedanke bei der Untersuchung der Veränderungen an der Bodenmatrix war, daß im Prinzip nur solche Auswirkungen der Ozonung als relevant betrachtet wurden, die einen direkten Einfluß auf die Einbringung von Stoffen in das Grundwasser haben könnten. Deshalb wurden in der Hauptsache Untersuchungen mit dem wäßrigen Bodeneluat in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer bzw. dem Ozonverbrauch durchgeführt. Verschiedene Elutionsversuche hatten ergeben, daß die Elution nach *DEV*, *DIN 38414, S4* die durch die Ozonbehandlung entstehenden oder freiwerdenden polaren Produkte weitgehend erfaßt.



Die Auswirkungen der Ozonung auf die organische Bodenmatrix und die Zusammensetzung des wäßrigen Eluats wurden anhand der Veränderung wasserchemischer Summenparameter, mittels biologischer Verfahren und durch eine umfangreiche Einzelstoffanalytik festgestellt.

Folgende Summenparameter wurden im wäßrigen Eluat bestimmt: *DOC*, *DON*, *CSB*, *SAK<sub>254</sub>/SAK<sub>465</sub>*, neutralisierbare Säureäquivalente und pH-Wert. Daneben wurden *TOC*, *TN*, *TON* des Bodens sowie die Wasserkapazität verfolgt.

Die Einzelstoffanalytik umfaßte die anorganischen Species<sup>1</sup> *Cl<sup>-</sup>*, *SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>*, *SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>*, *K<sup>+</sup>*, *Na<sup>+</sup>*, *Mg<sup>2+</sup>*, *Ca<sup>2+</sup>*, *Zn<sup>2+</sup>*, *Cu<sup>2+</sup>*, *Al<sup>3+</sup>*, *Fe<sup>3+</sup>* und *Mn<sup>n+</sup>*. Die organische Einzelstoffanalytik umfaßte vor allem sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Carbonyl- und Carboxylverbindungen.

Im einzelnen ergaben sich aus den summenparametrischen Untersuchungen folgende Aussagen:

- Der maximal erreichte Mineralisierungsgrad beträgt bei den durchgeführten Versuchen 90 %, bei einem kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauch von 5,5 g *O<sub>3</sub>*/g *C*
- Die Wasserkapazität sinkt durch die Ozonbehandlung von 42 auf 26 %
- Der *DOC* des wäßrigen Bodeneluats durchläuft ein Maximum bei einem Ozonverbrauch von etwa 30 g/kg Boden und steigt dabei etwa auf das zehnfache seines Ausgangswertes. Danach bleibt der Anteil des *DOC* am verbleibenden *TC* des Bodens konstant 50 %.
- Der Oxidationsgrad des eluierbaren Kohlenstoffanteils steigt erwartungsgemäß mit fortschreitender Ozonung an. Das hierfür maßgebliche Verhältnis von *CSB* zu *DOC* sinkt von anfänglich 3,2 auf einen Wert unter 1 ab (zum Vergleich: Abwasser ca. 2-3), so daß am Ende überwiegend niedermolekulare sauerstoffreiche Säuren den *DOC* bestimmen.
- Die auf den *DOC* bezogene Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich sinkt bereits bei sehr geringem Ozonverbrauch (ca. 10 g/kg Boden) stark ab. Nach kurzer Behandlungszeit liegen somit nur noch relativ wenig ungesättigte, aromatische, konjugierte oder polymere Strukturen vor.
- Der pH-Wert des Bodeneluats durchläuft ein Minimum. Im Falle des verwendeten Bodens mit 2,2 % Kohlenstoffanteil liegt dieses bei ca. pH 3. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß bei höherem organischen Kohlenstoffgehalt noch tiefere pH-Werte erreicht werden, sofern keine größeren Mengen an Carbonat vorhanden sind. Die fortschreitende Mineralisierung der Organika bewirkte einen Wiederanstieg auf einen Wert von pH 4,5.
- Die auf den *DOC* bezogenen neutralisierbaren Säureäquivalente steigen durch die Ozonbehandlung von ungefähr 5 meq/g *DOC* auf etwa 35 meq/g *DOC*. Neben den hauptsächlich hierfür verantwortlichen organischen Säuren, sind ebenfalls gebildete anorganische Säuren beteiligt.

---

<sup>1</sup> Die Bestimmung der Kationen erfolgte mittels *ICP-AES*, so daß keine Speciation hinsichtlich der Oxidationsstufe möglich war.

- Die Mineralisierung des organisch gebundenen Stickstoffs im Boden führt in der Hauptsache zu Ammonium. Nitrat wird nur in sehr geringen Anteilen gebildet. Bei einem Ozonverbrauch von 60 g/kg betrug der Ammoniumgehalt bereits über 200 mg N je kg Boden, der Nitratgehalt lediglich 50 mg N/kg. Die Mineralisierung des organisch gebundenen Stickstoffs verläuft deutlich langsamer als die der Kohlenstoffverbindungen, so daß sich organische stickstoffhaltige Verbindungen gegenüber stickstofffreien im Eluat anreichern.
- Durch die Ozonung steigt der Sulfatgehalt im Eluat von 2,5 auf 25 mg Sulfat-S/L, der Chloridgehalt bleibt unverändert .
- Eisen, Mangan und Aluminium erfahren eine erhöhte Mobilisierbarkeit, die im pH-Wert-Minimum maximal wird. Die ermittelten Maximalgehalte im wäßrigen Eluat betragen bei einem Ozonverbrauch von 60 g/kg Boden 105 mg/L (Eisen), 45 mg/L (Aluminium) und 10 mg/L (Mangan). Die Oxidation des Mangans führt zur Bildung von Permanganat als Zwischenprodukt.
- Die Gehalte der Schwermetalle Kupfer und Zink im Eluat steigen mit zunehmender Ozonbehandlung von < 0,05 mg/L auf ungefähr das Zehnfache. Im Falle des Kupfers wird bei einem Ozonverbrauch von 57 g/kg Boden der gesamte im Boden vorhandene Vorrat mobilisiert, bei Zink lediglich ca. 25 %.
- Der Gehalt der Alkali- und Erdalkalimetalle im Eluat steigt auf etwa das Doppelte bis Dreifache.

Die Auswirkung der Ozonung auf biologische Parameter wurde anhand der Bestimmungen der Keimzahl, des biochemischen Sauerstoffbedarfs innerhalb von 10 Tagen ( $BSB_{10}$ ) sowie durch den Leuchtbakterienhemmtest untersucht.

Die Keimzahl des wäßrigen Bodeneluats sinkt nach einem Ozonverbrauch von 40 g/kg Boden um zwei Zehnerpotenzen auf einen Wert von  $6 \times 10^7$  Zellen je g Boden. Ein keimfreier Boden entsteht somit nicht.

Die Untersuchung des  $BSB_{10}$  des wäßrigen Bodeneluats zeigte, daß durch die Ozonbehandlung die organischen Bodeninhaltsstoffe, insbesondere der wassereluierbare Anteil, eine bessere biologische Abbaubarkeit aufweisen.

Demgegenüber zeigten Untersuchungen, in denen der  $BSB_{10}$  des feuchten Bodens bestimmt wurde, daß eine Erhöhung der mikrobiellen Atmungsaktivität nur dann erfolgt, wenn ein sichtbares Pilzwachstum (Mycelienbildung) auftritt. Das mikrobielle Wachstum setzte hierbei erst nach 7 Tagen ein. Eine Suspendierung des Bodens wiederum führte nach ein bis zwei Tagen zum im gleichen Maße gesteigerten biologischen Abbau wie im Fall des Bodeneluats.

Eine erste Untersuchung der Toxizität anhand des Leuchtbakterienhemmtests läßt vermuten, daß zwischenzeitlich bei der Ozonbehandlung durchaus Oxidationsprodukte entstehen, die toxisch auf bestimmte Mikroorganismen wirken. Nach langer Ozonung nimmt die Toxizität jedoch wieder ab.

Bei der mittels *HPLC*, *IC* und *GC/MS* durchgeführten organischen Einzelstoffanalytik konnte neben der Identifikation von mehr als 130 Verbindungen auch eine quantitative

Abschätzung der Zusammensetzung des *DOC* im wäßrigen Bodeneluat und im Abgaskondensat durchgeführt werden.

Das nach Ozonung des Bodens erhaltene Produktspektrum im wäßrigen Eluat stimmt größtenteils mit demjenigen überein, das aus der Ozonung isolierter Humin- und Fulvinsäuren bekannt ist. Überraschenderweise waren mehr als die Hälfte der identifizierten Verbindungen bereits im Ausgangsboden nachweisbar. Typische Verbindungen, die ausschließlich in den Eluaten ozonbehandelten Bodens nachgewiesen werden konnten, waren mehrere Carbonylverbindungen, kurzkettige Dicarbonsäuren und Benzolpolycarbonsäuren. Organische Endprodukte der Ozonbehandlung sind Oxal- und Ameisensäure, die nach einem Ozonverbrauch von 100 g/kg Boden 60 % des Rest-*DOC* ausmachen.

Im einzelnen wurden Vertreter der folgenden Stoffklassen identifiziert:

- aliphatische Kohlenwasserstoffe (8)
- aliphatische Alkohole, Aldehyde und Ketone (20)
- aliphatische Carbonsäuren (52)
- aliphatische stickstoffhaltige Verbindungen (10)
- aliphatische Hydroxy-, Aldehyd- und Ketocarbonsäuren (18)
- Phenole (3)
- aromatische Aldehyde und Ketone (5)
- aromatische Carbonsäuren (17)
- Heteroaromaten (5)

Die durchgeführte Quantifizierung erklärt zwischen 10 und 70 % des *DOC* im wäßrigen Bodeneluat. Im Falle des Abgaskondensats konnten zwischen 60 und 100 % des *DOC* quantifiziert werden. Hierbei zeigte sich auch, daß bei der Ozonbehandlung ungefähr 1 % des Kohlenstoffgehalts in Form flüchtiger Verbindungen über das Abgas entweicht. Dabei handelt es sich überwiegend um Carbonylverbindungen, die von Restozon im Abgas weiter oxidiert werden.

## 12 Literatur

- [1] **Nagel G.** (1982): Grundwasserschutz durch Ozon  
*DVGW-Schriftenreihe* 104: 97-108.
- [2] **Nagel G., Sontheimer H., Kühn W., Werner P.** (1986): Das „Karlsruher Verfahren“ zur aktivierten aeroben Grundwassersanierung.  
Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Heft 29.
- [3] **Weßling E.** (1992): Patentschrift DE 39 05 958 C2, Zusatz zu Patentschrift DE 38 15 164 C1: Verfahren zum Reinigen von mit hydrophoben organischen Substanzen verunreinigten Böden.
- [4] **Weßling E.** (1991): Erfahrungen bei der Entwicklung und der Anwendung der Ozontechnik zur Zerstörung organischer Schadstoffe an der festen Phase in situ und on site. *Erzmetall* 44, 4, 196-200.
- [5] **Seidel J.-P.** (1995): Über die Anwendung von Ozon zum oxidativen Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden.  
Dissertation Universität Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5509.
- [6] **Gilbert E.** (1990): Die Wirkung der Ozonung bei der Trinkwasseraufbereitung.  
Berichte aus Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Nr. 95, 14. Wassertechn. Seminar, TU München, 26.-27. Okt. 1989, 119-146.
- [7] **Scheffer F., Schachtschabel P.**: Lehrbuch der Bodenkunde.  
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 13. Auflage 1992.
- [8] **Schnitzer M., Khan S.U.**: Humic Substances in the Environment.  
Mc Laren A.D. (Edt.), Marcel Dekker New York 1972.
- [9] **Stevenson F.J.**: Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions.  
John Wiley & Sons, New York 1982.
- [10] **Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E.**: Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substances. In: Soil Components, Volume I: Organic Components. Springer Verlag Heidelberg 1975, 237-263.
- [11] **Schnitzer M.**: Organic Matter Characterization. In **Page A. L.**: Methods of Soil Analysis, Part 2. Agronomy No. 9. American Society of Agronomy, 2nd Edition, 1982, 582-585.

- [12] **Schulten H.-R.** (1995): The Three-dimensional Structure of Humic Substances and Soil Organic Matter studied by Computational Analytical Chemistry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 351, 62-73.
- [13] **Schulten H.-R., Schnitzer M.** (1993): A State of the Art Structural Concept for Humic Substances. *Naturwissenschaften* 80, 29-30.
- [14] **Frimmel F. H., Greywitz J.** (1983): Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 316, 582-588.
- [15] Patentschrift DE 40 22 795 A1 (1992): Verfahren zum Detoxifizieren von Wasser und Mittel hierzu.
- [16] **Masten S.J.** (1990): Ozonation of VOC's in the Presence of Humic Acid and Soils. *Ozone Sci. & Eng.* 13, 287-311.
- [17] **Langlais B., Reckhow D.A. and Brink D.R.** Ozone in Water Treatment - Application and Engineering. Lewis Publishers, Inc., Denver 1991.
- [18] **Decoret C. et al.** (1984): Experimental and Theoretical Studies of the Mechanism of the Initial Attac of Ozone on Some Aromatics in Aqueous Medium. *Envir. Technol. Letters* 5, 207.
- [19] **Hoigné J. and Bader H.** (1985): Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. III: Inorganic Compounds and Radicals. *Water Res.* 19, 993.
- [20] **Hoigné J. and Bader H.** (1983): Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. I. Non-Dissociating Organic Compounds. *Water Res.* 17, 173.
- [21] **Hoigné J. and Bader H.** (1983): Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. II. Dissociating Organic Compounds. *Water Res.* 17, 185.
- [22] **Hoigné J. and Bader H.** (1979): Ozonation of Natural Waters: Selectivity and Rate of Oxidations of Solutes. *Ozone Sci. & Eng.* 1, 73.
- [23] **Barker M.R., Jones A.R.** (1988): Treatment of Malodorants in Air by the UV/Ozone Technique. *Ozone Sci. & Eng.* 10, 405.
- [24] **Rothweiler B.** (1992): Untersuchungen zur Kinetik des Ozonzerfalls an bodenbildenden Mineralien. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.

- [25] **Etrich B.** (1996): Chemisch-technische Untersuchungen zur Ozonbehandlung von Feststoffen am Beispiel Teer-kontaminierter Böden. Dissertation Universität Karlsruhe
- [26] **Quentin K.E. et al.** (1978): Elimination of Phenoxy Acetic Acid Pesticides in Water by Ozone. *Z. Abwass. Forsch.* 11, 118.
- [27] **Stähelin J., Hoigné J.** (1985): Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promotors and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Envir. Sci. Technol.* 19, 120-126.
- [28] **Munter R., Preis S., Kamenev S., Siirde E.** (1993): Methodology of Ozone Introduction into Water and Wastewater Treatment. *Ozone Sci. & Engnr.* 15, 149-165.
- [29] **Bailey P.S.**: Ozonation in Organic Chemistry – Volume II. Academic Press New York 1982.
- [30] **Nultsch W.**: Allgemeine Botanik. Thieme Verlag Stuttgart, 7. Auflage 1982.
- [31] **Schlegel H.G.**: Allgemeine Mikrobiologie. Thieme Verlag Stuttgart, 7. Auflage 1992.
- [32] **Haag W.R., Hoigné J.** (1983): Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate. *Envir. Sci. Technol.* 17, 261.
- [33] **Gilbert E.** (1980): Einwirkung von Ozon auf Huminsäuren in wäßrigen Lösungen. *Vom Wasser* 55, 1-13.
- [34] **Gilbert, E.** (1987): Chemische Oxidation. *DVGW-Schriftenreihe Wasser*, 206, 9.13-9.18
- [35] **Lawrence J., Tosine H., Onuska F.I., Comba M.E.** (1980): The Ozonation of Natural Waters: Product Identification. *Ozone Sci. & Engnr.* 2, 55-64.
- [36] **Killops S.D.** (1986): Volatile Ozonization Products of Aqueous Humic Material. *Wat. Res.* 20, 153-165.
- [37] **Benoit F.M., Helleur R., Malaiyandi M., Ramaswamy S., Williams D.T.** (1993): Soil Fulvic Acid Degradation in Aqueous Medium. *Ozone Sci. & Engnr.* 15, 19-38.
- [38] **Anderson L.J., Johnson J.D., Christman R.F.** (1985): The Reaction of Ozone with Isolated Aquatic Fulvic Acid. *Anal. Geochem* 8, 65-69.

- [39] **Yamada H., Somiya I.** (1989): The Determination of Carbonyl Compounds In Ozonated Water By The PFBOA Method. *Ozone Sci. & Engnr.* 11, 127-141.
- [40] **Cancilla D.A., Que Hee S.S.** (1992): O-(2,3,4,5,6-Pentafluorophenyl) methylhydroxylaminehydrochloride: a Versatile Reagent for the Determination of Carbonyl-containing Compounds. *J. Chromatogr.* 26, 1-16.
- [41] **Le Lacheur R.M., Sonnenberg L.B., Singer P.C., Christman R.F., Charles M.J.** (1993): Identification of Carbonyl Compounds in Environmental Samples. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2745-2753.
- [42] **Miltner R.J., Shukairy H.M., Summers R.S.** (1992): Disinfection By-product Formation and Control by Ozonation and Biotreatment. *Journal AWWA*, 84-11, 53-62.
- [43] **Weinberg H.S., Glaze W.H., Krasner S.W., Scilimenti M.J.** (1993): Formation and Removal of Aldehydes in Plants That Use Ozonation. *Journal AWWA*, 85-5, 72-85.
- [44] **Glaze W.H., Koga M., Cancilla D.** (1989): Ozonation Byproducts. 2. Improvement of an Aqueous-Phase Derivatisation Method for the Detection of Formaldehyd and Other Carbonyl Compounds Formed by the Ozonation of Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* 23, 838-847.
- [45] **Jakob T.** (1993): Untersuchungen zum Einfluß der Ozonung auf die Remobilisierbarkeit von auf bodenbildenden Mineralien aufgetragenem Kupfersulfid. Diplomarbeit Universität Karlsruhe.
- [46] **Vauck W.R.A., Müller H.A.**: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 7. Auflage 1987.
- [47] **Joschek H.J.**: Reaktoren für Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen. In: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 3. Verlag Urban und Schwarzenberg, 4. Auflage 1973, 494-518.
- [48] VDI-Richtlinie 3490, Blatt 7. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5. VDI-Verlag 1980.
- [49] DIN 38 414, Teil 4: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser.
- [50] AlfaWeb: Altlasten-Fachinformationen der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg im world wide web.  
<http://www.iai.fzk.de/~weideman/lfu/berichte>.

- [51] Entwurf zur DIN 19730 (1996): Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung.
- [52] **Obermann, P., Cremer, S.** (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. In: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 6. Landesamt für Wasser und Abfall NRW, 78-83.
- [53] **Jakob, G., Brassler, T.** (1992): Schwermetallverbindungsformen in ausgewählten Abfallarten. *Müll und Abfall*, 1, 17-22.
- [54] Wastewater Technology Centre, Environment Canada (1991): Investigations of test methods for solidified waste evaluation. Report EPS 3/HA/8.
- [55] Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.: Jahresbericht 1994. ISSN 0343-0391.
- [56] **Becker R.** (1992): Summenparameter in der Wasseranalytik. Manuskript zum Vortrag im Rahmen der Fortbildungsveranstaltung „Die Analytik von Schadstoffen und Spurenelementen in der Umwelt“. KfK, FTU Manuskript-Nr. 352.
- [57] **Schnitzer M.**: Organic Matter Characterization. In: **Page, A.L., Miller, R.H., Keeney D.R.**(Hrsg.): Methods of Soil Analysis, Part 2. Agronomy, Second Edition, 1982, 586-593.
- [58] **Schnitzer M. and Khan S.U.** (Hrsg): Soil Organic Matter. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, Oxford, New York 1978.
- [59] **Bremner, J.M., Mulvaney, C.S.**: Nitrogen-Total. In: **Page, A.L., Miller, R.H., Keeney D.R.** (Hrsg.): Methods of Soil Analysis, Part 2. Agronomy, Second Edition, 1982, 595-622.
- [60] Handbook of chemistry and physics. CRC Press Inc. Cleveland Ohio. 56<sup>th</sup> edition, 1975-76, D 141/143.
- [61] **Eberle S.H., Palmer W.** (1986): Über die Partikelgrößenverteilung und die Löslichkeit des Eisen(III) im Rheinwasser. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch* 19, 213-218.
- [62] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung) vom 5. 12. 1990. *BGBl. I*, 2612.
- [63] **Schlegel V.** (1994): Einfluß von Manganverbindungen auf die Elimination von organischen Verbindungen auf festen Matrices. Praktikumsbericht Fachhochschule für Technik Mannheim.



- [64] **Ruck, M.** (1993): Die Ozonung von biologisch gereinigtem Abwasser. *Vom Wasser* 80, 253-272.
- [65] **Abt T.** (1992): Ermittlung von Methoden zur Bestimmung der biologischen Aktivität auf verschiedenen Bodenmaterialien, auf Modellmatrices und ozonten Böden. Diplomarbeit Universität Karlsruhe.
- [66] **Gilbert E.** (1987): Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by Example of Substituted Aromatic Substances. *Wat. Res.* 21, 1273-1278.
- [67] **Sontheimer H., Heilker E., Jekel M., Nolte H., Vollmer F.H.** (1978): The Mullheim process. *J. AWWA.* 70, 393-369.
- [68] **Schinner F., Öhlinger R., Kandeler E., Margesin R.**: Bodenbiologische Arbeitsmethoden. Springer Verlag Berlin, 2. Auflage 1993.
- [69] **Anderson, J.P.E., Domsch, K.H.** (1978): A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. *Soil. Biochem.* 10, 215-221.
- [70] **Beck Th.** (1984): Mikrobiologische und biochemische Charakterisierung landwirtschaftlich genutzter Böden. I. Mitteilung: Die Ermittlung einer Bodenmikrobiologischen Kennzahl. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 147, 456-466.
- [71] **Bischof W.**: Abwassertechnik. B.G. Teubner Verlag Stuttgart, 9. Auflage 1989.
- [72] **Chen Y-Y.** (1996): Untersuchungen zur Aufnahme und Reaktion von Ozon mit Stoffen an Eis. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- [73] **Gremmels J.** (1995): Ozonung von organischen Stoffen in Eis. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- [74] **Malcom R. L.**: Geochemistry of Stream Fulvic and Humic Substances. In: **Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., McCarthy P.** (Hrsg.): Humic Substances in Soil, Sediment and Water, S. 181-209. John Wiley and Sons, New York 1985.
- [75] **Legube B. et Al.** (1987): Ozonation of Aqueous Solution of Nitrogen Heterocyclic Compounds: Benzotriazoles, Atrazine and Amitrole. *Ozone Sci. Engrg.* 9, 23.
- [76] **Griffith S. M. and Schnitzer M.**: Oxidative Degradation of Soil Humic Substances in: **Hayes M. H. B., MacCarthy P., Malcolm R. L., Swift R. S.**: Humic Substances II (Hrsg.). John Wiley & Sons, New York 1989, 93-105.

- [77] **Stähelin J., Hoigné J.** (1982): Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Envir. Sci. Technol.* 16, 676.
- [78] **Roempp:** CD Chemie Lexikon, Version 1.0. Thieme Verlag Stuttgart 1995.
- [79] **Edwards M., Benjamin M.M.** (1992): Transformation of NOM by Ozone and its Effect on Iron and Aluminium Solubility. *Journal AWWA* 6, 56-66.
- [80] **Narkis N., Schneider-Rotel M.** (1984): Evaluation of Ozone induced Biodegradability of Waste Water Treatment Plant Effluent. *Wat. Res.* 14, 929-939.
- [81] **Reynolds G., Corless C., Graham N., Perry R.** (1989): Aqueous Ozonation of Fatty Acids. *Ozone Sci. & Engnr.* 11, 143-154.
- [82] **Killops S.D.** (1986): Action of Ozone on Methyl octadec-9-enoate in Polar Solvents – a Model for Aqueous Ozonization of Organic Compounds *Wat. Res.* 20, 167-171.
- [83] **Baker B.L.** (1974): Generation of Alkane and Aromatic Hydrocarbons from Humic Material in Arctic Marine Sediments. In **Tissot B, Bienner F:** Advances in Organic Chemistry. Editions Technip, Paris 1973, 137-152.
- [84] **Hayashi S., Asakawa Y., Ishida T., Matsuura T.** (1967): Phthalate Esters of *Cryptotaenia Canadensis* DC. Var. *Japonica* Makino (Umbelliferae). *Tetrahedron* 50, 5061-5063.
- [85] **Autian J.** (1973): Toxicity and Health Threats of Phthalate Esters. *Env. Health Persp.* 4, 3-27.
- [86] **Khan S.U., Schnitzer M.** (1971). *Soil Sci.* 112, 231
- [87] **Kolattukudy P.E.** (1980). *Science* 208, 990.
- [88] **Kolattukudy P.E.** (1981). *Ann. Rev. Plant Physiol.* 32, 539.
- [89] **Strasburger E., Noll F., Schenck H., Schimper A.F.W.:** Lehrbuch der Botanik. VEB Gustav Fischer Verlag Jena, 32. Auflage 1983.
- [90] **Kester A.S., Foster J.W.** (1963). *J. Bacteriol.* 85, 859.
- [91] **Holloway P.J.** (1972). *Chem. Phys. Lipids* 9, 158
- [92] **Kawamura K., Gagosian R.B.** (1990): Atmospheric Transport of Soil-derived Dicarboxylic Acids over the North Pacific Ocean. *Naturwissenschaften* 77, 25-27.

- [93] **Miyazaki S., Suhara Y.** (1986): Ozone Oxidation of Saturated Fatty Acids. *Yukagaku* 35, 9, 756-761.
- [94] **Granstein W.C., Cromack K., Sollins P.** (1977). *Science* 198, 1252.
- [95] **Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L., Swift R.S.:**  
Humic Substances II. John Wiley & Sons, New York 1989.
- [96] **Rakovski S., Cherneva D.** (1989): Kinetics and Mechanism of the Reaction of Ozone with Organic Compounds. 1. Interaction of Aliphatic Ketones with Ozone. *Oxidation Communications* 12, No 3-4, 108-114.
- [97] DIN 38 407, Teil 14: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischen Verfahren nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung.
- [98] **Fung K., Grosjean D.** (1981): Determination of Nanogram Amounts of Carbonyls as 2,4-Dinitrophenylhydrazones by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 53, 168-171.
- [99] Autorenkollektiv: Organicum. 16. Auflage,  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.
- [100] **Yu J., Jeffries H.E., Le Lacheur R.M.** (1995): Identifying Airborne Carbonyl Compounds in Isoprene Atmospheric Photooxidation Products by Their PFBHA Oximes Using Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1923-1932.
- [101] **Kosy K.T., Kaiser D.G., Van Der Slik A.L.** (1975).  
*J. Chromatogr. Sci.* 13, 97-104.
- [102] **Xie Y., Reckhow D.A.** (1992): Formation of Ketoacids in Ozonated Drinking Ozone *Sci. Eng.* 14, 269-275.
- [103] **Nick K., Schöler H.F.** (1993): Bestimmung von Nitrophenolen mittels GC und GC-MS nach Derivatisierung mit Diazomethan.  
*GIT Fachz. Lab.* 5, 393-397.
- [104] DIN 32645: Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen.
- [105] **Reynolds G., Corless C., Graham N., Perry R.** (1989): Aqueous Ozonation of Fatty Acids. *Ozone Sci. & Eng.* 11, 143-154.
- [106] Firmeneigener Index von *BIO-RAD*, US/EG-Bulletin 1847

- [107] **Baziramakenga R., Simard R.R., Leroux G.D.** (1995): Determination of Organic Acids in Soil Extracts by Ion Chromatography. *Soil Biol. Biochem.* 27-3, 349-356.
- [108] **Ramaswamy S., Malaiyandi M.**(1985): Phase-Transfer-Catalyzed Methylation of Hydroxyaromatic Acids, Hydroxyaromatic Aldehydes and Aromatic Poly carboxylic Acids. *Environ. Sci. Technol.* 19, 507-512.
- [109] **Chemical Methods in Gaschromatography: Journal of Chromatography, Library Vol. 24** , S45-56. Elsevier Amsterdam 1983.
- [110] **Chemical Derivatization in Gaschromatography: Journal of Chromatography, Library Vol. 19**, S. 54-199. Elsevier Amsterdam 1983.
- [111] **Knapp D.R.** (Hrsg.): Handbook of Analytical Derivatization Reactions. John Wiley and Sons, New York 1979.
- [112] **Wanke T., Eberle S.H.** (1992): Die gaschromatographische Bestimmung von Diethylentriaminpentaessigsäure in Oberflächenwasser. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 20, 192-196.
- [113] **Morinaga S., Ishiwatari R.** (1987): Gas chromatographic determination of C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> low-molekular-weight organic acids in alkaline permanganate oxidation produkts of humic substances. *Journal of Chromatography* 403, 225-231.
- [114] **Molnar-Perl I., Pinter-Szakacs M.** (1986): Modifications in the chemical derivatization of carboxylic acids for their gaschromatographic analysis. *Journal of Chromatography* 365, 171-182.
- [115] **Klockow D.** (1978): Die gaschromatographische Bestimmung von Spuren niederer Carbonsäuren und Sulfonsäuren in wäßrigen Lösungen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 292, 385-390.
- [116] **Grohmann K.** (1994): Anreicherung und Identifizierung polarer und unpolarer Stickstoffverbindungen niederer molarer Masse in Abläufen kommunaler Kläranlagen mit biologischer Reinigungsstufe. Dissertation Universität Karlsruhe.
- [117] **Krebs F.** (1988): Der pT-Wert, ein gewässertoxikologischer Klassifizierungsmaßstab. *GIT-Fachz. Lab.* 32, 293-296.
- [118] **Kanne R.** (1989): Biologische Toxizitätstests - Gegenwärtig zur Verfügung stehende Testverfahren. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 3, 23-26.
- [119] **Höll K.:** Wasser: Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie. Walter de Gruyter Verlag Berlin, 7. Auflage 1986.

- [120] **Gilbert E., Hoffmann-Glewe S.** (1992): Ozonation of Pyrimidines in Aqueous Solution. *Wat. Res.* 11, 1533-1540.
- [121] **Holleman A.F., Wiberg E.**: Lehrbuch der Anorganischen Chemie- Walter de Gruyter Verlag Berlin, 33. Auflage 1985.
- [122] **Beyer H., Walter W.**: Lehrbuch der Organischen Chemie. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 20. Auflage 1984.
- [123] **Sykes P.**: Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie. VCH-Verlag Weinheim, 8. Auflage 1986.
- [124] **König T.**(1994): Untersuchungen des Abgaskondensates bei der Ozonung eines mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (*PAK*) kontaminierten Gaswerksbodens. Diplomarbeit Universität Karlsruhe.
- [125] **Klinger J.**(1994): Untersuchungen des Abgaskondensates bei der Ozonung eines mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (*PAK*) kontaminierten Gaswerksbodens. Diplomarbeit Universität Karlsruhe.

## Anhang

### Anhang A: Experimentelle Verfahren

#### A 1 Bestimmungen zum Wassergehalt des Bodens

##### *a) Bestimmung der Restfeuchte des Bodens*

Zur Bestimmung der Restfeuchte wurden etwa 10 - 20 g Boden eingewogen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Wasserverlust wurde gravimetrisch bestimmt und im Verhältnis zur Trockenmasse des Bodens angegeben.

##### *b) Bestimmung der Wasserkapazität des Bodens*

Für die Ermittlung der Wasserkapazität wurden ca. 20 g Boden in ein vorgewogenes zylindrisches Glasrohr mit Fritte am unteren Ende (Durchmesser 2 cm, Höhe 15 cm) eingewogen und dann bis zu 1 cm über der Fritte in ein Wasserbad gestellt. Nach zwei Stunden war der Boden mit Wasser gesättigt und die Glasgefäße mit dem feuchten Boden wurden gewogen. Sodann wurde bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und das Ergebnis als Verhältnis von Wasserverlust zur Trockenmasse angegeben.

#### A 2 Herstellung der Bodeneluat

##### *a) Wäßriger Auszug des Bodens*

Für den wäßrigen Auszug wurden in Anlehnung an *DEV, DIN 38409, S4* Wasser und Bodentrockenmasse im Verhältnis 10:1 gemischt und über Nacht auf dem Horizontal-Schütteltisch der *Firma Edmund Bühler* mit 200 Rüttelbewegungen je Minute geschüttelt. Danach wurde für 10 min bei 10000 U/min zentrifugiert und die überstehende Lösung durch einen Celluloseacetatfilter (*Firma Sartorius*) mit einer Porenweite von 0,45 µm filtriert.

##### *b) KCl-Auszug des Bodens*

Ammoniumionen werden gut in das Kristallgitter von Silicaten eingelagert und dort fixiert. Desweiteren können sie im Randbereich der Zwischenschichten von Tonmineralien adsorbiert werden. Da Kaliumionen die gleiche Ladung und etwa den gleichen Radius haben wie Ammoniumionen, lassen sich die adsorbierten Ammoniumionen gut gegen Kaliumionen austauschen. Die im Kristallgitter fixierten Ammoniumionen sind allerdings nicht austauschbar.

Die Extraktion erfolgt nach *Bremner et al. [59]* mit 2 molarer *KCl*-Lösung, um das austauschbare Ammonium in Lösung zu bringen. Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgte in der gleichen Weise, wie beim wäßrigen Eluat.

### A 3 Gewinnung der Abgaskondensate

Die Abgaskondensate wurden durch Durchleiten des Abluftstromes der Ozonungsanlage durch eine auf 10 °C gekühlte, vorgewogene Waschflasche mit einer Vorlage von 100 mL einer 0,001 molaren Salzsäurelösung aufgefangen. Nach Versuchsende wurde das Volumen der Vorlage durch Wägung unter Annahme einer Dichte von 1,000 kg/L bestimmt.

### A 4 Kaskadenelution zur Bestimmung der maximalen Auslaugbarkeit

Zur Bestimmung der maximalen Auslaugbarkeit wurde unterschiedlich lange ozonbehandelter Boden mehrmals in vorgewogene 250 mL Kautexflaschen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1:1 eluiert. Hierzu wurden jeweils 170 g Bodentrockenmasse mit 170 mL bidest. Wasser versetzt, 20 Stunden lang auf dem Schütteltisch durchmischt und danach bei 3000 U/min 20 Minuten lang zentrifugiert. Der Überstand wurde in vorgewogene Erlenmeyerkolben dekantiert. Die Volumenbestimmung der einzelnen Fraktionen erfolgte durch Wägung unter der Annahme einer Dichte von 1 kg/L. Der Rückstand wurde dann mit 170 mL Wasser zurück in die Kautexflaschen gespült, das Gesamtgewicht ermittelt und erneut 20 Stunden lang eluiert. Nach Zentrifugieren und Abdekantieren der zweiten Fraktion erfolgte die erneute Zugabe von 170 mL Wasser. Die Elution wurde insgesamt fünfmal wiederholt. In den einzelnen Fraktionen erfolgten die Bestimmung von *DOC*, Oxalat, Formiat, Nitrat, Sulfat sowie der spektralen Absorption bei 254 und 436 nm.

Die Berechnung der jeweiligen Stoffmenge an *DOC* und den genannten Anionen, der bei dem jeweiligen Elutionsschritt zusätzlich eluiert wurde, ergibt sich wie folgt:

1. Fraktion:

$$\text{Stoffmenge in mg} = \frac{GV_1 \cdot M_1}{1000}$$

alle weiteren Fraktionen (1+n), mit  $n = 1, 2, \dots$ :

$$\text{Stoffmenge in mg} = \frac{GV_{1+n} \cdot M_{1+n}}{1000} - \frac{M_n \cdot (GV_n - V_n)}{1000}$$

mit:  $GV_n$  = Gesamtflüssigkeitsvolumen (angegeben in mg):  $GV_n = 170$  mg;

$$GV_2 = (170 + (170 - V_1)); \quad GV_3 = (170 + (170 - V_1) + (170 - V_2)); \dots$$

$V_n$  = Volumen der abdekantierten n-ten Fraktion (angegeben in mg)

$M_n$  = Meßwert der n-ten Fraktion in mg/L (*DOC*, *CSB*...)

Die zum Vergleich durchgeführte 3:1 (Gewichtsanteile Wasser zu Boden) Elution erfolgte durch Zusatz von 510 mL Wasser zu 170 g Bodentrockenmasse, 20 stündigem Durchmischen, Zentrifugieren und Abdekantieren.

### A 5 Bestimmung des pH-Werts

Die Bestimmung des pH-Werts erfolgte mit Glaselektrode und pH-Meter der Firma *Hanna Instruments*, Modell *HI 8817* nach Einpunktkalibration mittels Pufferlösung

pH 6,88. Die Messung erfolgte üblicherweise in den filtrierten Bodeneluaten. Bei den Bestimmungen des  $BSS_{10}$  des Bodens und der Bodensuspension sowie bei den Ozonungsversuchen im Rührkessel wurde der pH-Wert direkt in Suspension nach Absetzen des Feststoffanteils bestimmt. Ein Vergleich mit pH-Werten des filtrierten Eluats zeigte, daß das filtrierte Eluat im Durchschnitt etwa 0,3 pH-Einheiten über dem pH-Wert des suspendierten Bodens lag.

## A 6 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts

### a) Anorganischer Kohlenstoff (IC) im Boden

Die Bestimmung des carbonatisch gebundenen Kohlenstoffanteils des Bodens erfolgte mit dem *Coulomat 701 SO* der Firma *Ströhlein*. Es wurden 5 bis 10 g Boden in einen 50 mL Dreihalsrundkolben mit Gaseinleitungsrohr, Gasabgang und Tropftrichter eingewogen, in etwas Wasser unter Rühren mittels Magnetrührer suspendiert. Durch Zugabe von 0,1 molarer  $HClO_4$  aus dem Tropftrichter wird der anorganische Kohlenstoffanteil als  $CO_2$  ausgetrieben und gelangt mit dem Sauerstoffträgergasstrom in den Kathodenraum eines Absorptionsgefäßes. Dieses enthält eine Bariumperchloratlösung mit einem pH-Wert von 10. Im Anodenraum (abgetrennt durch ein Diaphragma) befindet sich neben Bariumperchlorat auch festes Bariumcarbonat. Beim Einleiten von  $CO_2$  in die Kathodenlösung sinkt der pH-Wert durch Bildung von Bariumcarbonat. Es wird nun automatisch so lange  $H_2O$  elektrolysiert, bis im Kathodenraum wieder der pH-Wert von 10 erreicht ist. Im Anodenraum wird dabei Säure erzeugt, die letztlich aus Bariumcarbonat  $CO_2$  freisetzt. Die zur Elektrolyse benötigte Ladungsmenge ist dabei zur  $CO_2$ -Menge proportional.

Die Kalibration erfolgt mittels getrocknetem Calciumcarbonat.

### b) Gesamt-Kohlenstoffs (TC) im Boden

Etwa 200-1000 mg der zu bestimmenden Probe werden in ein zuvor ausgeglühtes Tonschiffchen eingewogen und bei 1300 °C im Ofen verbrannt. Dabei entsteht aus allen organischen und anorganischen Verbindungen  $CO_2$ . Der untersuchte Boden enthält jedoch nahezu keinen anorganischen Kohlenstoff (0,0027 %), so daß der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) in etwa dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) entspricht. Das entstandene  $CO_2$  wird in einer Perhydritvorlage von störenden schwefelhaltigen Abgasen gereinigt und, wie zuvor bei der IC-Bestimmung beschrieben, in der Adsorptionslösung aufgefangen und coulometrisch bestimmt.

Die Kalibration erfolgt mittels Stahlproben mit bekanntem Kohlenstoffgehalt.

### c) Gelöster organischer Kohlenstoff im wäßrigen Eluat (DOC)

Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffgehalts erfolgte mit Hilfe des *Shimadzu TOC-5000* mit automatischem Probengeber. Hierbei wird zunächst der anorganische Kohlenstoff durch Zugabe von Salzsäure (50 µL 2 molarer  $HCl$  auf 5 mL Probe) im Sauerstoffstrom einige Minuten ausgestrippt. Ein Aliquot der Probe wird an einem mit Platin bedampften  $Al_2O_3$ -Katalysator bei 680 °C zu  $CO_2$  verbrannt und IR-spektrometrisch bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgte mit Oxalsäurelösungen im Konzentrationsbereich von 0-100 mg C/L



### A 7 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Die Bestimmung des CSB erfolgte mit Reaktionsküvettentests der Firma WTW, Weilheim. Die Küvetten enthalten bereits die Reagenzienmischung, die aus schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung besteht, sowie einen Bodensatz aus Silbersulfat als Katalysator und Quecksilbersulfat zur Komplexbildung von störenden Chloridionen. Bei der chemischen Oxidation der Probe wird das Dichromat der Chromschwefelsäure zu Chrom-III reduziert. Der Meßbereich liegt zwischen 15-160 mg/L CSB. Die Kalibrierung erfolgte mittels Oxalsäurelösungen im Konzentrationsbereich von 0-100 mg C/L.

Zur Bestimmung wurden 2 mL des verdünnten wäßrigen Eluats (DOC 10-50 mg/L) direkt in die Einmal-Küvetten pipettiert, verschlossen und zwei Stunden lang bei 148 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Mischung wird das gebildete  $Cr^{3+}$  in einem Mikroprozessor-Photometer MPM 1500 der Firma WTW bei einer Wellenlänge von 445 nm quantifiziert.

### A 8 Bestimmung des Stickstoffgehalts nach Kjeldahl

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wird der organisch gebundene Stickstoff zunächst mit heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Schwermetallkatalyse aufgeschlossen und in Ammonium überführt. Das Ammonium wird dann nach Zugabe von Lauge in eine Borsäurelösung wasserdampfdestilliert und das entstandene Ammoniumborat mit Salzsäure rüchtitriert. Diese Methode erfaßt den  $NH_4-N$  und alle organischen Stickstoffverbindungen, die unter den gegebenen Bedingungen zu  $NH_4$  aufgeschlossen werden. Nitrat, Nitrit, Nitroso- Oxim- und Hydroxylamingruppen werden als  $HNO_3$  ausgetrieben und nicht miterfaßt. Azo-, Azino-, Diazo-, Hydrazo- und Hydrazingruppen spalten  $N_2$  ab und werden damit ebenfalls nicht erfaßt. Darüber hinaus werden einige stickstoffhaltige Heterocyclen nicht oder nur unvollständig aufgeschlossen. Bei reduzierendem Aufschluß werden auch Nitrat und Nitrit miterfaßt.

Der Aufschluß erfolgte in einer Apparatur der Firma Büchi, Typ 425 bestehend aus einem Heizblock mit vier elektrisch beheizten Kochstellen und vier Aufschlußkolben, die über eine Absaugvorrichtung an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen sind, um entweichendes  $SO_2$  abzuziehen. Die Destillation erfolgte mit einer Destillationseinheit (Büchi 323). Die Titration wurde mit Hilfe des Titroprozessors 670 der Firma Metrohm als dynamische Titration durchgeführt. Aus dem Salzsäureverbrauch läßt sich der Stickstoffgehalt nach folgender Formel berechnen:

$$\text{mg N/kg Boden} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot f \cdot F \cdot 14,01 \cdot 1000}{E}$$

- mit:  $V_1$  = Verbrauch an Säure für die Probe in mL  
 $V_2$  = Verbrauch an Säure für den Blindwert in mL  
 $N$  = Normalität der Säure  
 $f$  = Faktor der Säure  
 $F$  = Faktor der Extraktion bei Bestimmung in den Bodeneluat  
 $E$  = Einwaage in mL Wasser bzw. g Boden

### a) Kjeldahl-Stickstoff im Boden

Als *Kjeldahl*-Stickstoff wird hier die Summe aus Ammonium- und organischem Stickstoff bezeichnet. Man erhält den organischen Stickstoffgehalt im Boden (*TON*) durch Differenz des extrahierbaren und nicht-extrahierbaren Ammoniums vom *Kjeldahl*-Stickstoff im Boden. Der organische Stickstoff wird in einem Schwefelsäure-Aufschluß mit Redoxkatalysator zu Ammoniumhydrogensulfat reduziert. Für den Schwefelsäure-Aufschluß wurden 2-5 g Boden eingewogen, mit 20-25 mL konzentrierter Schwefelsäure und einer Katalysatortablette (Firma *Merck*: 95,4 %  $K_2SO_4$ , 2,8 %  $TiO_2$ , 1,8 %  $CuSO_4$ ) versetzt. Durch die Siedepunktserhöhung ( $K_2SO_4$ ) und die Redoxkatalysatoren wird die Aufschlußdauer auf wenige Stunden verkürzt. Die Mischung wurde im Aufschlußapparat etwa zwei Stunden lang aufgeschlossen.

Nach dem Abkühlen erfolgten die Destillation und Titration unter folgenden Bedingungen:

H <sub>2</sub> O-Zugabe:	50 ml
NaOH-Zugabe:	90 ml
Delay:	5 sec
Destillation:	6 min
Vorlage:	100 ml Borsäure, 2 % mit 3 Tropfen <i>Merck Mischindikator Nr.5</i>
Titration:	dynamische Titration des gesamten Destillats mit 0,1 molarer <i>HCl</i> , Ausgabe des Verbrauchs bis zum Äquivalenzpunkt

### b) Gesamt-Stickstoff im Boden (*TN*)

Für die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs wurden zunächst Nitrat und Nitrit zu Ammonium reduziert. Auf 1 g Boden wurden etwa 50 ml einer 10 %-igen  $SnCl_2$ -Lösung, 1 g *Ferrum reductum* und 20 ml konzentrierte  $H_2SO_4$  gegeben und mehrere Stunden lang aufgeschlossen. Die Lösung sollte dabei klar werden.

Nach Erkalten erfolgten die Destillation und Titration wie zuvor beschrieben.

### c) Gesamt-Stickstoff im wäßrigen und *KCl*-Eluat

Bei den wäßrigen Proben erfolgte lediglich die Bestimmung des *Kjeldahl*-Stickstoffgehalts bei oxidierendem Aufschluß ohne Erfassung von Nitrit und Nitrat. Für den Aufschluß wurden 50-100 mL Lösung eingesetzt, mit 30 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt und in der gleichen Weise wie die Bodenproben behandelt. Durch Subtraktion des extrahierbaren Ammoniumgehalts vom *Kjeldahl*-Stickstoff im *KCl*-Extrakt erhält man den Gehalt des organischen Stickstoff (*DON*) im *KCl*-Extrakt.

## A 9 Bestimmung des Ammoniumgehalts nach *DEV*, *DIN 38405*, *E 5*

### a) Vorversuche zur Methodenauswahl

Zur Bestimmung des Ammoniumgehalts wurden zunächst einige Vorversuche durchgeführt, um verschiedene Bestimmungsmethoden auf ihre Anwendbarkeit mit ozonbehandeltem Boden zu überprüfen.

Verglichen wurden hierbei die direkte Ammoniumbestimmung durch Wasserdampfdestillation bei anschließender Rücktitration des Destillats, wie bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts beschrieben, mit der photometrischen Ammoniumbestimmung nach *DEV*, *DIN 38405*, *E 5* und dem  $NH_4$ -Küvettest der Firma *WTW*, Weilheim.

Der Küvettentest beruht auf dem Nachweis von Ammoniak als Indophenolblau, welches photometrisch im Photometer *MPM 1500* (Firma *WTW*) bei 690 nm bestimmt wird<sup>1</sup>. Der Meßbereich liegt zwischen 0,20 und 8,00 mg/L  $NH_4-N$ .

Die *DIN*-Methode beruht auf der Reaktion von Ammoniak mit Hypochlorit-Ionen und Salicylat-Ionen bei pH 13 unter Anwesenheit von 2-Nitroprussid-Natrium als Katalysator zu einem farbigen Komplex, der photometrisch bestimmt wird.

Die Destillationsversuche mit ozonbehandelten Bodenproben und deren wäßrigen Eluaten hatten ergeben, daß mit zunehmender Destillationsdauer immer mehr Ammonium in die Vorlage überführt wurde. Die ermittelten Gehalte lagen ein Vielfaches über denen der photometrischen Bestimmung nach *DIN* in den *KCl*-Eluaten. Es lag die Vermutung nahe, daß durch die Behandlung mit heißer 30 %-iger Natronlauge Ammoniak in erheblichem Umfang aus organischen Stickstoffverbindungen freigesetzt wird.

Die Gehalte des Küvettentests der Firma *WTW* waren gegenüber der *DIN*-Methode ebenfalls etwas erhöht.

Auch die beiden photometrischen Bestimmungen laufen im Alkalischen (pH 13) ab, so daß mit einem Mehrbefund bei leicht Ammoniak abspaltenden organischen Verbindungen, wie beispielsweise den als Produkte der Ozonbehandlung in dieser Arbeit nachgewiesenen Säureamide, zu rechnen ist.

In weiteren Versuchen wurden daher Ammoniumstandardlösungen mit unterschiedlichen Gehalten an Harnstoff, Oxamsäure und Leucin, als Vertreter der Säureamide und Aminosäuren, aufgestockt und mit den drei beschriebenen Verfahren analysiert.

Es zeigte sich, daß durch die Wasserdampfdestillation teilweise ein erheblicher Mehrbefund an Ammonium zu verzeichnen war, das heißt, daß die zugegebenen Stickstoffverbindungen Ammoniak abgespalten hatten. Während bei Zugabe von Harnstoff in 100fachem Überschuß nur etwa 3 % des zugegebenen Harnstoff-*N* in Form von Ammonium nachgewiesen wurden, wurde die zugegebene Oxamsäure bei 5-20fachem Überschuß zu 80-100 % zersetzt. Valin lag mit etwa 7 % Mehrbefund bei 10fachem Überschuß dazwischen.

Die Bestimmung mittels Küvettentest wurde bereits durch relativ kleine Mengen an Oxamsäure und Isoleucin gestört. Die Mehrbefunde an Ammonium lagen zwischen 10 und 30 % des zugesetzten organischen Stickstoffgehalts bei doppeltem Überschuß. Harnstoff störte selbst als 20.000facher Überschuß nicht.

Am unempfindlichsten gegenüber einer Störung durch stickstoffhaltige organische Matrix erwies sich die photometrische Ammoniumbestimmung nach *DIN*. Hierbei störte lediglich Oxamsäure bei Zugabe in großem Überschuß. Ein 100facher Überschuß führte zu einem Mehrbefund an  $NH_4$  von 3 % des zugesetzten Oxamsäure-*N*.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im Folgenden lediglich die photometrische Methode nach *DEV*, *DIN 38405*, *E5* angewendet. Nachteil dieser Methode ist aber die hohe Probenverdünnung aufgrund des geringen Meßbereichs (0,1-1,0 mg/L).

---

<sup>1</sup> Ammoniak wird dabei bei pH 13 mit Hypochlorit zu Monochloramin umgesetzt, welches unter Katalyse von Di-Natrium-Pentacyano-Nitrosylferrat-III mit Thymol zu N-Chlor-2-isopropyl-5-Methylchinonmonoimin reagiert, welches mit einem weiteren Thymolmolekül zu Indophenolblau reagiert

### b) Extrahierbares Ammonium im KCl-Eluat

Ausgehend von einer Ammonium-Stammlösung mit einem Gehalt von 1 g/L  $NH_4-N$  wurden zur Kalibration 10 Verdünnungen im Bereich von 0,1 und 1,0 mg/L  $NH_4-N$  hergestellt. Auch von den jeweiligen Probenlösungen wurden mehrere Verdünnungen angesetzt.

Die Bestimmung erfolgte im Mikromaßstab, indem 1/20 der Menge der Proben- und der Reagenzienlösungen der *DIN*-Vorschrift direkt in Einmal-Küvetten pipettiert wurden. Nach 1 - 3 h erfolgte die Messung der Extinktionen am Photometer *Shimadzu UV-1201* bei 655 nm gegen eine ammoniumfreie Reagenzien-Mischung.

### c) nicht extrahierbares Ammonium

Ein Teil des Ammoniumgehalts eines Bodens ist auch durch Ionenaustausch mit Kaliumionen nicht extrahierbar. Bei silikathaltigen Böden ist Ammonium in das Gitter von Dreischichtmineralien eingebaut, so daß es nur nach Zerstörung des Kristallgitters zugänglich ist.

Soll ausschließlich das nicht-extrahierbare Ammonium bestimmt werden, muß zunächst das austauschbare Ammonium und der organisch gebundene Stickstoff entfernt werden. Dazu eignet sich eine alkalische Hypobromidlösung. Die organischen Bestandteile werden zerstört, und der Stickstoff liegt dann als Ammonium und Nitrat vor. Bis auf den nicht-extrahierbaren Anteil wird sämtliches Ammonium als Ammoniak ausgetrieben. Anschließend wird durch Behandeln mit einer Mischung aus Flußsäure und Salzsäure das Silikatgerüst zersetzt. Das freigesetzte Ammonium kann nun nach Destillation maßanalytisch bestimmt werden.

*Durchführung des Silikataufschlusses nach Bremner et al. [59]:*

#### *Kaliumbromatlösung:*

2,244 g *KOH* wurden in 20 mL  $H_2O$  gelöst. Unter Rühren und Kühlen gibt man aus einem Tropftrichter 0,6 ml Brom zu.

#### *HF/HCl-Säuremischung:*

Zur Herstellung der *HF-HCl*-Säuremischung (5 mol/L *HF*, 1 mol/L *HCl*) werden 5 mL 40%ige *HF* und 2 mL konzentrierte *HCl* mit  $H_2O$  auf 20 mL aufgefüllt.

Zu 1 g Boden gibt man 20 mL Kaliumbromatlösung und läßt 2 h stehen. Anschließend wird die Mischung mit 60 mL  $H_2O$  versetzt und 5 min lang zum Sieden erhitzt. Danach wird zentrifugiert und der Rückstand mit 0,5 molarer *KCl*-Lösung gewaschen. Der Rückstand wird mit 20 mL Säuremischung versetzt und 24 h in *PE*-Gefäßen geschüttelt. Nach Umfüllen in die *Büchi*-Kolben kann die Destillation direkt durchgeführt werden.

## A 10 Nitratbestimmung im wäßrigen Eluat

### a) Nitratbestimmung, ionenchromatographisch

Die ionenchromatographische Nitratbestimmung erfolgte mit dem Ionenchromatographen 2000i der Firma *Dionex*. Der Nachweis der getrennten Ionen erfolgt mittels

Leitfähigkeitsdetektion unter Zuhilfenahme einer chemischen Suppressorreaktion zur Unterdrückung der Untergrundleitfähigkeit des Eluenten. Die Auswertung der Meßsignale erfolgte mit dem Datenprozessor *C-R4A Chromatopac* der Firma *Shimadzu*.

Technische Daten:

Injektionsschleife:	50 µL
Vorsäule:	HPIC-AS 4A (4 mm)
Trennsäule:	HPIC-AS 4A (4 mm)
Eluent:	Natriumhydrogencarbonat (1,7 mmol/L) und Natriumcarbonat (1,8 mmol/L)
Fluß:	2 mL/min
Säulentemperatur:	Raumtemperatur
Supressorsäule:	ASRS-I
Supressorregenerent:	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 mmol/L), suprapur
Fluß:	3 mL/min
Detektor:	Leitfähigkeitsmeßzelle
Kalibrierbereich:	1-100 mg/L

*b) Nitratbestimmung, photometrisch*

In Anlehnung an *DIN 38405, D9-2* der Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung wird das Nitration photometrisch als 4-Nitro-2,6-Dimethylphenol (4-Nitro-2,6-Xylenol) bestimmt.

Der aktivierte Aromat 2,6-Dimethylphenol wird durch Nitrationen in schwefelsaurer Lösung in etwa 5 min quantitativ nitriert. Die photometrische Bestimmung erfolgte in Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm bei 324 nm am *Shimadzu UV-1201*. Für die quantitative Bestimmung wurde jeweils parallel eine Kalibriergerade im Konzentrationsbereich von 0,5-25 mg/L NO<sub>3</sub>-N erstellt. Die Bestimmung erfolgte im Mikromaßstab, indem 1/20 der Menge der Proben- und der Reagenzienlösungen der *DIN*-Vorschrift direkt in Einmal-Küvetten pipettiert wurden.

## A 11 Spektrale Absorptionskoeffizienten bei 254 nm und 465 nm

Für die Messung der spektralen Absorption bei 254 nm wurden *UV*-durchlässige Quarzküvetten verwendet, die zuvor mit Wasser gegeneinander abgeglichen wurden. Die Messung bei 465 nm erfolgte in Einwegküvetten aus Polystyrol. Die Messung erfolgte nach Ansäuern aller Proben mit 10 µL konzentrierter Salzsäure gegen ebenfalls angesäuertes bidest. Wasser mit einem Photometer der Firma *Shimadzu, UV-1201*.

## A 12 Bestimmung der neutralisierbaren Säureäquivalente im wäßrigen Eluat

*a) Gesamtsäure*

Zur Bestimmung der neutralisierbaren Gesamtsäure wurden 10 mL des wäßrigen Eluats in einem 25 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff mit 10 mL einer 0,05 molaren Bariumhydroxidlösung unter Stickstoffatmosphäre versetzt, der Kolben verschlossen

und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde mit 0,1 molarer *HCl* auf pH 8,4 titriert. In gleicher Weise wurde ein Blindversuch mit 10 mL Wasser angesetzt. Aus dem Salzsäureverbrauch lassen sich die neutralisierbaren Säureäquivalente wie folgt berechnen:

$$\text{meq/L} = \frac{(V_{BW} - V_{Pr}) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{V}$$

mit:  $V_{BW}$  = Verbrauch an Säure für den Blindwert in mL  
 $V_{Pr}$  = Verbrauch an Säure für die Probe in mL  
 $N$  = Normalität der Säure  
 $f$  = Faktor der Säure  
 $V$  = Probenvolumen

#### b) Carboxylgruppen

Zur Bestimmung der neutralisierbaren Carboxylgruppen wurden 10 mL Probelösung mit 10 mL einer 0,05 molaren Calciumacetatlösung versetzt. Carboxylsäure setzen dabei Essigsäure aus dem  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  frei, welche mit 0,1 n Natronlauge auf pH 9,8 rücktitriert wird. In gleicher Weise wurde wieder ein Blindwert mit 10 mL Wasser durchgeführt. Die Berechnung der neutralisierbaren *COOH*-Gruppen erfolgt dann nach:

$$\text{meq/L} = \frac{(V_{Pr} - V_{BW}) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{V}$$

### A 13 Ionenchromatographische Bestimmung der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat, Oxalat und Formiat

Die ionenchromatographische Bestimmung der Anionen erfolgte direkt bzw. nach geeigneter Verdünnung mit den wäßrigen Bodeneluat und den Abgaskondensaten nach den unter A 10 a) beschriebenen Bedingungen.

### A 14 Bestimmung der Kationen Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Kupfer, Zink, Aluminium, Mangan und Eisen mittels ICP/AES

#### a) Bestimmung der Kationen im Ausgangsboden nach Königswasseraufschluß

Zur Bestimmung der Gesamtmenge der genannten Kationen im Ausgangsboden mußte dieser zunächst vollständig aufgeschlossen werden. Hierzu wurden 0,5 g der getrockneten Bodenprobe in spezielle *PTFE*-Behälter (*HPS-100/110* der Firma *MLS*) eingewogen, mit 9 mL suprapurer *HCl* (Firma *Merck*) und 3 mL suprapurer, 65%iger *HNO<sub>3</sub>* (Firma *Merck*) versetzt, unter Druck verschlossen (Hochdruckrotor *HPR-1000/6* Fa. *MLS*) und im Mikrowellensystem (*MLS-1200* mit Absaugeinheit *EM-30*) aufgeschlossen. Der Aufschluß wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

250 W → 4 Minuten  
 0 W → 0,5 Minuten  
 250 W → 10 Minuten

450 W → 2 Minuten

Die aufgeschlossene Probe wurde quantitativ in einen 50 mL Meßkolben überführt, der *PTFE*-Behälter mit 0,5 molarer Salpetersäure nachgespült und der Kolben mit bidestilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. In der gleichen Weise wurde ein Blindversuch ohne Bodeneinwaage durchgeführt, um Falschbefunde durch eventuelle Kontaminationen der Geräte und Matrixeffekte bei der *ICP/AES* auszuschließen. Die anschließende Bestimmung erfolgte mit einem *ICP/AES*-System der Firma *Jobin Yvon*, Typ *JY38S*.

Technische Daten:

Spektrometer:	Czerny-Turner, Argon gespült
Brennweite:	1 m
Gitter:	doppelseitig 4320/1800 Striche/mm
Auflösung:	165-400 nm: < 7 pm 400-860: < 16 pm
Spaltbreiten:	Eingang: 20 µm, Ausgang: 25 µm
<i>ICP</i> -Anregung:	Frequenz: 40,68 Mhz Leistung: 1000 W
Zerstäuber:	Cross-Flow
Probenansauggeschwindigkeit:	1 mL/min
Argonfluß:	außen: 12 L/min Hilfsfluß: 0,2 L/min Zerstäubergas: 0,730 L/min

*b) Bestimmung der Kationen im wäßrigen Eluat*

Die Bestimmung der Kationen erfolgte in den wäßrigen Lösungen der in Suspension durchgeführten Ozonungsversuche. Sie wurden durch Membranfilter der Porenweite 0,45 µm filtriert, mit einigen Tropfen suprapurer Salpetersäure angesäuert und mittels *ICP/AES* unter den oben genannten Bedingungen gemessen.

**A 15 Bestimmung der Keimzahl als Lebendzellzahl koloniebildender Einheiten**

Von den unterschiedlich lang ozonbehandelten Bodenproben wurde zunächst ein Natriumpolyphosphatextrakt hergestellt, indem jeweils 10 g Boden mit 90 mL 0,3 %iger ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub>-Lösung in Polypropylenfläschchen für 24 Stunden auf dem Schütteltisch geschüttelt, zentrifugiert und durch Einweg-Membranfilter (0,45 µm) filtriert wurden. Parallel wurde ein Blindwert mit 100 mL Natriumpolyphosphatlösung angesetzt.

Von den Bodenextrakten und dem Blindwert wurden die Verdünnungen  $10^{-6}$  und  $10^{-7}$  pro mL hergestellt, indem zunächst jeweils 1 mL der Extrakte in zuvor mit Chromschwefelsäure und frisch hergestelltem bidestilliertem Wasser gespülte 100 mL Meßkolben (halbsterile Bedingungen) pipettiert wurden und mit bidestilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt wurden. Von dieser Zwischenverdünnung ( $10^{-3}$ ) wurden dann jeweils 0,1 und 1 mL in gereinigten 100 mL Meßkolben verdünnt, wodurch sich die Verdünnungen  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  ergaben. Von diesen Verdünnungen wurden dann jeweils 100 µL (Faktor  $10^{-1}$ ) mit ausgeglühten, gebogenen Glasstäben auf sterilisierten Platecount Agarplatten (5,0 g/L Trypton, 1,0 g/L Dextrose, 2,5 g/L Hefeextrakt, 9,0 g/L Agar,

pH 7,0) ausgestrichen und bei Raumtemperatur bebrütet. Die Auszählung der Kolonien erfolgte nach 7 Tagen. Nach Abzug der Zellzahl des Blindwerts erfolgt die Angabe des Ergebnisses in Zellen je g Boden durch Multiplikation mit dem Extraktionsfaktor 10.

### **A 16 Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB)**

Der biochemische Sauerstoffverbrauch wurde nach dem Respirometerprinzip mit dem *Sapromat B 12* der Firma *Voith* gemessen. Bei konstantem Volumen wird die zur Aufrechterhaltung des Druckes benötigte Sauerstoffmenge durch Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung nachgeliefert, während das entstehende  $CO_2$  durch Absorption an Natronkalk entfernt wird. Die für die Elektrolyse benötigte Ladungsmenge ist proportional zur entwickelten Sauerstoffmenge. An der Meßdatenerfassung wird automatisch von einer Probenmenge von 250 mL auf 1L umgerechnet, was bei der Umrechnung in mg O je kg Boden berücksichtigt werden muß. Die Messungen werden in speziellen Weithalserlenmeyerkolben (wahlweise 250 oder 500 mL Volumen) unter Thermostatisierung bei 20 °C durchgeführt.

Der *Sapromat B 12* ist zwar für *BSB*-Messungen in Lösung konzipiert, läßt sich aber auch zur Messung von Boden oder Bodensuspensionen einsetzen.

#### *a) Boden-BSB*

Zur direkten Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs der unterschiedlich lang ozonbehandelten Bodenproben wurden jeweils 100 g der auf 40 % der jeweiligen Wasserkapazität (vgl. Abbildung B 2) eingestellten Böden in 250 mL Weithalserlenmeyerkolben eingewogen und der *BSB* ohne weitere Zusätze 10 bzw. 20 Tage lang gemessen. Von jeder Probe wurde ein doppelter Ansatz gemessen.

#### *b) BSB-Bestimmung in Suspension*

Für die Bestimmung des *BSB* in wäßriger Suspension wurden speziell für den *Sapromat B 12* angefertigte Rührer der Firma *DMT* verwendet, bei denen der Magnetrührfisch von oben durch einen drehbar gelagerten Stab eintaucht und dadurch die Suspension optimal durchmischt, ohne eine mechanische Zerkleinerung der Bodenbestandteile zu bewirken.

Für die Messungen in Suspension wurden jeweils 25 g Bodentrockenmasse in 250 mL Weithalserlenmeyerkolben mit 250 mL bidest. Wasser versetzt und ohne weitere Zusätze der *BSB* im Verlauf von 10 Tagen bestimmt. Auch in Suspension wurde ein doppelter Ansatz gemessen.

#### *c) BSB-Bestimmung im wäßrigen Eluat*

Zur *BSB*-Bestimmung der wäßrigen Eluate wurden jeweils 100 mL Probenlösung in 500 mL Weithalserlenmeyerkolben eingewogen und mit 0,1 molarer Natronlauge auf pH 7 eingestellt. Nach Zugabe von 10 mL 0,1 molarem Phosphatpuffer (pH 6,88) und 25 mL *Inoculum* aus dem Biologieablauf des Nachklärbeckens der *FZK*-Kläranlage wurde auf 250 mL aufgefüllt, ein Rührfisch zugesetzt und der *BSB*<sub>10</sub> bestimmt.

Ein zweiter Ansatz erfolgte unter Zusatz von 3 mL einer 0,05 %igen Lösung des Nitrifikationshemmstoffs Allylthioharnstoff (*ATH*), um festzustellen, ob eventuell ein Teil des biochemischen Sauerstoffbedarfs für die Nitrifikation, das heißt, die Oxida-



tion von Ammonium zu Nitrat, verbraucht wurde. Die Ansätze mit Allylthioharnstoff wiesen im Rahmen der Fehlergrenzen von  $\pm 20\%$  die gleichen  $BSB_{10}$ -Werte auf, wie diejenigen ohne *ATH*, das heißt es fanden keine Nitrifikationsprozesse in größerem Umfang statt.

#### A 17 Verwendete Geräte und Meßbedingungen für die GC/MS

Technische Daten:

Gaschromatograph:	HP 5890, Firma Hewlett Packard
MS-Detektor:	MSD 5972, Firma Hewlett Packard
Scan-Modus:	20-650 amu
Injektor:	Split/Splitless
Injektionsvolumen:	2 $\mu$ l Splitless mit Autosampler
Trennsäule:	HPI, 50 m; 0,2 mm ID; 0,33 $\mu$ m Filmdicke
Trägergas:	Helium, 2 ml/min
Säulenvordruck:	150 kPa

#### A 18 Methode „SCREEN1“

Injektortemperatur:	250 °C
Temperaturprogramm:	60 °C (2 min), 30 °C/min, 120 °C (1 min), 10 °C/min, 310 °C (20 min)
Solvent Delay:	4-6 min

#### A 19 Herstellung der etherischen Bodenextrakte und Derivatisierung mit Diazomethan

10 g Boden wurden mit 10 mL 1 molarer Salzsäure versetzt und dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether vier Stunden lang im Ultraschallbad extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden unter einem schwachen Stickstoffstrom auf 1 mL eingeeengt und mit frisch hergestellter etherischer Diazomethanlösung nach *Nick et al.* [103] 12 Stunden lang bei 2 °C verestert. Danach wurde der Ether im Stickstoffstrom vollständig abgeblasen, der Rückstand in 0,5 mL Hexan mit internem Standard Decafluorbiphenyl aufgenommen und mittels GC/MS nach Methode „Screen1“ (vgl A 18) analysiert.

#### A 20 Herstellung der methanolischen Bodenextrakte und Derivatisierung mit Methanol / Schwefelsäure

5 g Boden wurden mit 10 mL Methanol versetzt und 4 Stunden lang im Ultraschallbad extrahiert. Es wurde 1 mL des methanolischen Extrakts entnommen und durch *Anotrop*-Einwegfilter der Firma *Merck* mit einem Porendurchmesser von 0,2  $\mu$ m filtriert. Das Filtrat wurde direkt zur GC/MS eingesetzt.

Zu der verbleibenden methanolischen Bodensuspension wurden 3 mL konzentrierte Schwefelsäure gegeben, und die Mischung wurde 8 Stunden lang im Ultraschallbad derivatisiert. Danach wurde die Mischung zentrifugiert, 8 mL des Überstandes entnommen, mit 2 ml bidest. Wasser gewaschen. Schließlich wurden die Methylester mit 1 mL Hexan mit internem Standard Decafluorbiphenyl ausgeschüttelt, die Hexanphase

durch Zugabe einer Spatelspitze Natriumsulfat getrocknet und mittels *GC/MS* analysiert (abgewandelt nach *DEV, DIN 38407, F14, [97]*).

### A 21: Verwendete Geräte und Meßbedingungen für die *HPLC*

Technische Daten:

Meßgerät:	<i>HP 1090, Firma Hewlett Packard</i>
Detektor:	Dioden-Array-Detektor
Detektionswellenlänge:	210nm, 254 nm
Trennsäule:	<i>Aminex HPX-87H, Firma BIO-RAD</i>
Solvent:	0,05 molare $H_2SO_4$
Solventfluß:	0,6 ml/min isokratisch
Säulentemperatur:	40 °C
Injektionsvolumen:	25 µl
Analysendauer:	70 min
Detektionswellenlängen DAD:	210 nm, 254 nm

### A 22 Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Je 5 mL der wäßrigen Bodeneluat und der Abgaskondensate wurden mit 1 mL einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30 %iger Schwefelsäure versetzt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurden über Blaubandfilter filtriert, mit Wasser gewaschen und in ca. 1 mL Essigester aufgelöst. Mit dieser Lösung wurden Vorversuche zur Trennung mittels *HPLC* und *GC/MS* durchgeführt.

### A 23 Derivatisierung mit Pentafluorbenzylhydroxylaminhydrochlorid (*PFBHA*)

Ca. 40 ml der Bodenextrakte und 50 ml der Abgaskondensate wurden mit 0,1 molarer Natronlauge auf pH 7 eingestellt, dann mit 4 mL 0,1 molarem Phosphatpuffer (pH 6,88) und mit 5 mL einer 0,1 %igen *PFBHA*-Lösung versetzt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen *PFBHA*-Oxime wurden durch Zugabe von 1 molarer Salzsäure (pH-Wert < 1,5) aufgelöst und mit zweimal 2 mL Methyl-*t*-buthylether (*MTBE*) mit zugesetztem internen Standard Decafluorbiphenyl ausgeschüttelt. Die Trennung der beiden Phasen erfolgte über einen Mikroseparator. Nach Trocknen der *MTBE*-Phase über  $Na_2SO_4$  *sicc.* wurde entweder direkt die *MTBE*-Phase zur *GC/MS* eingesetzt, oder es erfolgte anschließend eine weitere Veresterung mit Diazomethan (*DAM*) oder Methyl-*t*-butyl-silyl-trimethyltrifluoracetamid (*MTBSTFA*). Die Derivatisierungen wurden zunächst mit verschiedenen Standardsubstanzen getestet, die in Tabelle B 26 zusammen mit ihren typischen massenspektrometrischen Fragmentationen aufgelistet sind.

Durch den internen Standard können eventuelle Volumenverluste oder -zunahmen infolge der mehrstufigen Aufarbeitungsschritte korrigiert werden. Eine Bestimmung des Derivatisierungsgrades wurde nicht durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte über einen unter gleichen Bedingungen derivatisierten externen Standard, der verschiedene Carbonyl- und Carboxycarbonylverbindungen im Konzentrationsbereich von 1-100 mg/L enthielt.

*a) Derivatisierung der PFBHA-Derivate mit Diazomethan*

Zur Methylierung mit Diazomethan wurden 2 mL der erhaltenen *MTBE*-Extrakte mit 0,5 mL etherischer Diazomethanlösung nach [103] versetzt und bei 2 °C ca. 4 Stunden lang verestert. Danach wurde bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in 1 mL *n*-Hexan aufgenommen und zur *GC/MS* eingesetzt. Auch hier erfolgte die Quantifizierung über einen unter gleichen Bedingungen aufgearbeiteten externen Standard.

*b) Derivatisierung der PFBHA-Derivate mit MTBSTFA*

Zur Silylierung der *OH*-Gruppen wurde 1 mL der *MTBE*-Extrakte mit 200 µL *MTBSTFA*-Lösung (Firma *Aldrich*) versetzt und 30 Minuten lang im Wasserbad bei 60 °C derivatisiert. Nach dem Abkühlen wurde diese Lösung direkt zur Analyse mit der *GC/MS* verwendet.

## A 24 Vorversuche zur Alkylierung von Modellsubstanzen

Durch die Ozonbehandlung gebildete oder freigesetzte Produkte mit polaren funktionellen Gruppen müssen vor der Analytik mittels *GC/MS* derivatisiert werden, um ausreichend flüchtige Verbindungen zu erhalten. In Vorversuchen mit Modellsubstanzen wurden daher zunächst einige Alkylierungsmethoden getestet. Am günstigsten erwiesen sich die Methylierung mit Dimethylsulfat und Tetrabutylammoniumhydroxid als Ionenpaarreagenz, mit methanolischer Schwefelsäure und mit etherischer Diazomethanlösung, die im folgenden getrennt beschrieben werden. Eine Quantifizierung erfolgte lediglich nach Derivatisierung mit Dimethylsulfat/*TBAH*, da bei dieser Methode die Reproduzierbarkeit am besten war.

Als Modellsubstanzen wurden Ameisen-, Essig-, Oxal-, Glyoxyl-, Terephthalaldehyd-, Phthal-, *L*(+)-Wein- und Vanillinsäure in den Lösungsmitteln Ethylacetat, Methanol, Diethylether, Aceton/Hexan-Mischung (50:50 Volumenteile) und Wasser eingesetzt. Die Verbindungen wurden zum einen einzeln eingewogen, zum anderen wurden je Lösungsmittel jeweils drei Standardgemische im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 0,7 g/L angesetzt.

Für die Derivatisierung mit 2,4-Dinitrofluorbenzol wurde eine methanolische Lösung mit jeweils 100 mg/L der Aminosäuren Cystin, Methionin und Glutaminsäure eingesetzt.

*a) Derivatisierung mit n-Butanol/Schwefelsäure*

Je 2 mL der wässrigen Standardlösungen wurden mit 0,5 mL einer 1 molaren Natronlauge gelöst und im Sandbad bei ca. 90 °C unter einem schwachen Stickstoffstrom bis zur Trockene eingengt. Die Rückstände wurden anschließend mit 2 mL *n*-Butanol, 0,5 mL konzentrierter  $H_2SO_4$  und 1 g  $Na_2SO_4$  *sicc.* versetzt und 1 Stunde lang im Wasserbad bei 100 °C verestert. Nach dem Abkühlen wurde dreimal mit 2 mL *n*-Hexan ausgeschüttelt, im Stickstoffstrom auf 1 mL eingengt und zur *GC/MS* verwendet.

*b) Derivatisierung mit n-Butanol/Bortrifluorid*

Je 3 mL der Standardlösungen in allen fünf Lösungsmitteln wurden mit 0,3 mL einer Mischung aus *n*-Butanol und 14 %iger  $BF_3$ /Ether-Lösung (1:1 Volumenteile) versetzt,

20 Sekunden lang im Ultraschallbad durchmischt und anschließend 3 Stunden lang bei 75 °C im Wasserbad derivatisiert. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit 2 mL einer Mischung aus 6,6 mL Acetonitril in 100 mL Wasser und 3 mL *n*-Hexan versetzt. Das Zweiphasensystem wurde kräftig geschüttelt und die wäßrige Phase nach dem Entmischen abpipettiert. Die organische Phase wurde dann über *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sicc.* getrocknet und zur *GC/MS* eingesetzt.

*c) Derivatisierung mit TBAH/n-Butanol/Acetylchlorid*

Je 5 mL der wäßrigen Standardlösungen wurden mit 1 mL Tetrabutylammoniumhydroxid (*TBAH*) versetzt und im Stickstoffstrom bei 90 °C im Sandbad eingeeengt. Der Rückstand wurde mit 2 mL einer Mischung aus Acetylchlorid und *n*-Butanol (1:10 Volumenteile) versetzt und 2-3 Stunden lang im Wasserbad bei 80 °C derivatisiert. Nach dem Abkühlen erfolgte der Zusatz von 1 mL 1 molarer Natronlauge, 5 mL Wasser und 2 mL *n*-Hexan. Nach kräftigem Schütteln wurde die Hexanphase abgetrennt, getrocknet (*Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sicc.*) und zur *GC/MS* eingesetzt.

*d) Derivatisierung mit Diazomethan/Bortrifluorid*

Je 2 mL der Probenlösungen in allen fünf Lösungsmitteln wurden in graduierten Spitzbodengläschen in einer Wasser/Eis-Mischung auf ca. 2 °C gekühlt und mit soviel etherischer Diazomethanlösung versetzt, bis die Gelbfärbung der Mischung ca. 30 Minuten lang anhielt. Danach erfolgte die Zugabe einiger Tropfen einer 20 %igen methanolischen *BF<sub>3</sub>*-Lösung. Die Mischung wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das überschüssige Diazomethan wurde im Stickstoffstrom abgeblasen und die Lösung wurde auf 1 mL eingeeengt. Nach dem Trocknen über *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* erfolgte die gaschromatographische Messung.

*e) Derivatisierung mit TBAH/Pentafluorbenzylbromid*

Zu je 2 mL der wäßrigen Standardlösungen erfolgte der Zusatz von 0,5 mL einer 20 %igen *TBAH*-Lösung. Nach dem Abblasen im Stickstoffstrom zur Trockene (Sandbad, 90 °C) wurde der Rückstand in 1 mL einer 10 %igen Lösung von Pentafluorbenzylbromid in Aceton aufgenommen und bei 40 °C im Wasserbad für die Dauer von 2-3 Stunden derivatisiert. Nach dem Trocknen über *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sicc.* wurde diese Lösung zur Analytik mittels *GC/MS* eingesetzt.

*f) Derivatisierung mit 2,4-Dinitrofluorbenzol*

Zu 2 mL der methanolischen Aminosäurestandardlösung erfolgte der Zusatz von 100 µL Dinitrofluorbenzol. Die Mischung wurde für die Dauer von 45 Minuten im Wasserbad bei 85 °C derivatisiert und nach dem Abkühlen ohne weitere Aufarbeitung zur *GC/MS* eingesetzt.

## **A 25 Derivatisierung mit Methanol/Schwefelsäure**

Zum qualitativen Nachweis der Verbindungen im wäßrigen Bodeneluat des unterschiedlich lang ozonbehandelten Bodens wurden je nach *DOC*-Gehalt zwischen 20 und 100 mL der Eluate in 100 mL Kautexgefäßen mit 0,1 molarer Natronlauge auf einen pH-Wert von 7-8 eingestellt, in der Gefriertruhe gefroren und in einer Gefrier-trockenapparatur der Firma *Christ*, Modell *LMC-1* gefriergetrocknet. Der Rückstand wurde in 5 mL einer Mischung von 10 mL konzentrierter Schwefelsäure in 100 mL

Methanol aufgenommen und 2 Stunden lang im Ultraschallbad derivatisiert. Die Methylester wurden dann mit 2 mL *n*-Hexan ausgeschüttelt und der Hexanextrakt nach Trocknen über  $Na_2SO_4$  *sicc.* zur *GC/MS* eingesetzt.

#### A 26 Derivatisierung mit Diazomethan

Zur Derivatisierung mit Diazomethan wurden zum einen gefriergetrocknete wäßrige Bodenextrakte (siehe A 25) eingesetzt, die mit 5 mL etherischer Diazomethanlösung versetzt wurden und über Nacht im Kühlschrank derivatisiert wurden. Danach wurde der Ether im schwachen Stickstoffstrom bei Raumtemperatur abgeblasen, der Rückstand in 2 mL *n*-Hexan aufgenommen und nach Trocknung zur *GC/MS* eingesetzt.

Bei einem zweiten Ansatz wurden die gefriergetrockneten Eluate mit 2 mL 1 molarer Salzsäure versetzt und 3 mal mit 5 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden im Stickstoffstrom auf ca. 1 mL eingengt und mit soviel etherischer Diazomethanlösung versetzt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Zuletzt wurde wieder der Ether abgeblasen, in 1 mL Hexan aufgenommen und nach Trocknung chromatographiert.

#### A 27 Derivatisierung mit Dimethylsulfat/Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH)

Jeweils 4 mal 40 ml der wäßrigen Bodeneluate unterschiedlich lange ozonbehandelten Bodens wurden in 100 mL Kautexgefäßen mit 0,1 molarer Natronlauge auf einen pH-Wert von 7-8 eingestellt, in der Gefriertruhe gefroren und in einer Gefrier-trocken-apparatur der Firma *Christ*, Modell *LMC-1* gefriergetrocknet. Jeweils drei der Ansätze waren zuvor mit unterschiedlichen Mengen der zu quantifizierenden Einzelstoffe aufgestockt worden.

Zu den gefriergetrockneten Proben wurden 10 mL Dichlormethan, 20 mL Wasser, 3 mL 20%ige *TBAH*-Lösung (Firma *Merck*) und 3 mL Dimethylsulfatlösung gegeben. Die Derivatisierung erfolgte über Nacht bei Raumtemperatur unter kräftigem Schütteln auf einem Horizontal-Schütteltisch. Danach wurden die Proben zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats mit 1,5 mL 25%iger Ammoniaklösung versetzt und erneut eine Stunde lang geschüttelt. Die Methylester wurden dann 3 mal mit je 15 ml Ethylacetat ausgeschüttelt und die vereinigten Ethylacetatextrakte mehrmals mit je 10 ml Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Nach Trocknung über Natriumsulfat *sicc.* wurde der Essigester bei 40 °C und 150-160 Torr fast vollständig abgezogen und der Rückstand mit wenig *n*-Hexan mit internem Standard Decafluorbiphenyl zur Volumenkorrektur aufgenommen. Die Lösung wurde in 2 mL Meßkölbchen überführt, mit *n*-Hexan zur Marke aufgefüllt und zur *GC/MS* eingesetzt.

Zur Auswertung wurden die erhaltenen Flächeneinheiten nach Volumenkorrektur mittels des internen Standards gegen den Gehalt an zugegebener Standardlösung in mg/L aufgetragen. Aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der x-Achse erhält man direkt den Gehalt der Probe in mg/L. Zur Auswertung kamen nur solche Ausgleichsgeraden mit einem Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,98. Die Umrechnung auf mg/kg Boden erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor 0,5 (Extraktfaktor Wasser zu Boden = 10, dividiert durch Anreicherungs-faktor 40 mL auf 2 mL Endverdünnung, ergibt 20)

## Anhang B: Ergänzende Abbildungen, Tabellen und Berechnungen

Tabelle B 1: Gesamt-Kohlenstoffgehalt des Standardbodens *Sp2.2* in verschiedenen Korngrößenbereichen

Korngröße in mm	< 0,063	0,063-0,125	0,125-0,4	0,4-2,0
Gesamtkohlenstoffgehalt in g/kg Bodentrockenmasse	103,3	25,1	3,1	3,0

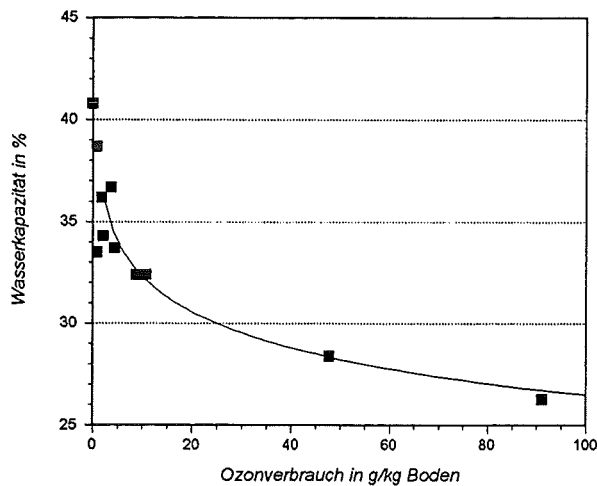


Abbildung B 2: Änderung der Wasserkapazität des verwendeten Bodens in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch

Tabelle B 3: Analysendaten des Standardbodens *Sp2.2* der *LUFA* Speyer vom 23.3.92

Abschlämmbare Teile (<0,02 mm) in %	Schüttvolumen in g/1000 ml	Kationenaustauschkapazität in mval/100 g
10,1 ± 1,1	1272,5	9,7 ± 0,3

Tabelle B 4: pH-Werte der wässrigen Eluate aus den Suspensionsversuchen (zu Kapitel 6.4.2)

Ozonverbrauch in g/kg:	3,6	6,5	18	43	57	200
pH-Wert:	4,2	3,9	3,4	2,7	2,7	4,7



```

2780 PAUSE
2790!!!! TO-TIMEDATE IANFANGSZEIT-TATSACHL.ZEIT
2800!!!! Tback=TO
2810 GOSUB Grafik
2820 OUTPUT 701;" Mess-Zeit CO2 CO2gas O3-Eing. O3-Ausg. Gasfluss O3vga:
2830 OUTPUT 701;" in sec in g/m3 in mg in g/m3 in g/m3 in ml/min in m
2840 OUTPUT 701;"-----
2850 OUTPUT 701;"
2860 TO-TIMEDATE IANFANGSZEIT-TATSACHL. ZEIT
2870 Tback=TO
2880 Druckalt=TO IGEHEBETE ZEIT DES JEWILS LETZTEN DRUCKINTERVALLS
2890 ON CYCLE Ky GOSUB Datauf I BESTIMMT MESSZYKLUS
2900 IF Wmarke<1 THEN Integral=0
2910 GOSUB Datauf
2920! WARTESCHLEIFE DAMIT ER WAHREND DER XY SEC ETWAS ZU TUN HAT
2930 IF (TIMEDATE-TO)/60*Wschel AND Wmarke=0 THEN
2940 Wmarke=1 I MARKE FUER WECHSEL; 1 -> WECHSEL VORGANGQUER
2950 Ky=Ky2
2960 OUTPUT 701;"WECHSEL AUF NEUES ZEITINTERVALL ";Ky;" s"
2970 GOTO 2890
2980 END IF
2990 GOTO 2920
3000!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
3010!
3020!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
3030!
3040 Datauf: I DATENAUFNAME
3050 I OUTPUT 709;"BEEP OFF"
3060 I OUTPUT 709;"AC02" I CO2
3070 I ENTER 709;V I
3080 I OUTPUT 709;"AC00" I O3-EINGANG
3090 I ENTER 709;V2 I
3100 I OUTPUT 709;"AC09" I O3-AUSGANG
3110 I ENTER 709;V3 I
3120 I OUTPUT 709;"AC05" I GASFLUSS
3130 I ENTER 709;V4 I
3140 I!!!!Umwrechnung mV in CO2, O3-Eingang, O3-Ausgang, O3-Verbrauch
3150 I!!!! und Gasfluss
3160 Co2=M*V*B
3170 O3a=M2*V2*B2-Korr
3180 O3a=M3*V3*B3
3190 O3v=O3a-O3a I KORRIGIERTE FORM
3200 Gas=M4*V4*B4
3210 GOTO 3270
3220 PRINT TABXY(10,4);"CO2 IN Volt: ";V;" usgar: ";Co2;" in mg/l
3230 PRINT TABXY(10,5);"O3a IN Volt: ";V2;" usgar: ";O3a;" in mg/l
3240 PRINT TABXY(10,6);"O3a IN Volt: ";V3;" usgar: ";O3a;" in mg/l
3250 PRINT TABXY(10,7);"Gas IN Volt: ";V4;" usgar: ";Gas;" in ml/min
3260 I DISP co2,O3a,O3a,Gas
3270 I!!!!Umwrechnungzeit!!!!!!
3280 I TIMEINTE=TO I Zeit in sec
3290 Vt(Idatauf)=T I JEDER MESSWERT WIRD IN DEN ZUGEHORIGEN
3300 Vco2(Idatauf)=Co2 I VEKTOR GESCHICKT
3310 Vo3e(Idatauf)=O3a I jeweils in mg/l
3320 Vo3a(Idatauf)=O3a I
3330 Vo3v(Idatauf)=O3v I
3340 Vgas(Idatauf)=Gas I in ml/min
3350 I=Idatauf-1
3360 Ico2=Ico2+(Vt(I+1)-Vt(I))*(Vco2(I)+.5*(Vco2(I+1)-Vco2(I)))"Gas
3370 I Ico2 in mg
3380 Ico3v=Ico3v+(Vt(I+1)-Vt(I))*(Vo3v(I)+.5*(Vo3v(I+1)-Vo3v(I)))"Gas
3390 Ico3v
3400 Vico2(Idatauf)=Ico2 I
3410 IF Ico3v-Vio3v(Idatauf-1)<0 THEN Ico3v=Vio3v(Idatauf-1)
3420 Ico3v(Idatauf)=Ico3v I
3430 PLOT T,Co2 I ZZEICHENDEFINIEREN
3440 Zahl=Zahl+1 I
3450 IF Zahl MOD C=0 AND Dmarke=0 THEN I -- JEDER C. WERT WIRD OEDR
3460 OUTPUT 701 USING "6D,6D,DD,7D,DD,6D,6D,6D,7D,6D,6D";T,Co2,Ico
3470 e,O3a,Gas,Ico3v
3480 END IF
3490 IF (TIMEDATE-Druckalt)>Dzeit AND Dmarke=1 OR (Idatauf=1 AND Dmeri
3500 ) THEN
3510 Druckalt=TIMEDATE
3520 OUTPUT 701 USING "6D,6D,DD,7D,DD,6D,6D,6D,7D,6D,6D";T,Co2,Ico:
3530 e,O3a,Gas,Ico3v
3540 END IF
3550 Idatauf=Idatauf+1
3560 I
3570 I!!!!!!FILESICHERUNG!!!!!!
3580 I
3590 IF TIMEDATE-Tback>Dtback THEN
3600 GOSUB Store
3610 Tback=Tback+Dtback
3620 Vn=Vn+1
3630 Vt(0)=Vt(Idatauf-1)
3640 Vco2(0)=Vco2(Idatauf-1)
3650 Vo3v(0)=Vo3v(Idatauf-1)
3660 Idatauf=1
3670 Ico2=0
3680 Ico3v=0
3690 CLEAR SCREEN
3700 GOSUB Grafik
3710 OUTPUT 701;"
3720 OUTPUT 701;"
3730 OUTPUT 701;"
3740 OUTPUT 701;"
3750 OUTPUT 701;" Mess-Zeit CO2 CO2gas O3-Eing. O3-Ausg. Gasfluss
3760 OUTPUT 701;"
3770 vgas"
3780 OUTPUT 701;" in sec in g/m3 in mg in g/m3 in g/m3 in ml/ml
3790 n mg"
3800 OUTPUT 701;"-----
3810
3820 OUTPUT 701;"
3830 END IF
3840 RETURN
3850 I
3860 I!!!!!!ABSPEICHERN!!!!!!
3870!
3880 Store: I
3890 OUTPUT 701;"
3900 I OUTPUT 701 USING "6D,15D,DD,7D,DD,6D,6D,6D,7D,6D,6D";T/60,Ico2,Ico3e,I
3910 Ico3v
3920 MASS STORAGE IS "1,1402,0" I = FESTPLATTE
3930 Idat=8*(Idatauf-1)+1 I FUER JEDES DATUM WERDEN
3940 I ANZ=INT((Idat)*16/252+1) I 7 WERTE GESPEICHERT
3950 ANZ=INT((Idat)*16/252+1) I GROSSENVEREINBARUNG DES FILES
3960 FIS=F$VAL$(Vn) I Vn IST LAUFENDE NUMMER DER TEILFILES FUER DEI
3970 REUCHE
3980 CREATE ASCII FIS;"1,1402,0",ANZ I ERZEUGUNG
3990 ASSIGN @Path_1 TO FIS I WEGVEREINBARUNG
4000 FOR I=1 TO Idatauf-1
4010 OUTPUT @Path_1;Vt(I),Vco2(I),Vo3e(I),Vo3a(I),Vo3v(I),Vgas(I),Vic
4020 ),Vio3v(I) I ABGESCHICKT
4030 NEXT I
4040 OUTPUT @Path_1;33333 I STOPPER WERT
4050 ASSIGN @Path_1 TO " I SCHLIESSEN DES FILES
4060 COPY FIS;"1,1402,0" TO F$;"1,1402,1" I KOPIE AUF DISKETTE
4070 OUTPUT 701;"
4080 DUMP DEVICE IS 701
4090 KEY LABELS OFF
4100 DUMP GRAPHICS I AUCH GRAPHIK WIRD GEDRUCKT
4110 KEY LABELS ON
4120 RETURN
4130 I
4140 I!!!!!!PAUSE!!!!!!
4150!
4160!
4170!
4180!
4190!
4200!
4210!
4220!
4230!
4240!
4250!
4260!
4270!
4280!
4290!
4300!
4310!
4320!
4330!
4340!
4350!
4360!
4370!
4380!
4390!
4400!
4410!
4420!
4430!
4440!
4450!
4460!
4470!
4480!
4490!
4500!
4510!
4520!
4530!
4540!
4550!
4560!
4570!
4580!
4590!
4600!
4610!
4620!
4630!
4640!
4650!
4660!
4670!
4680!
4690!
4700!
4710!
4720!
4730!
4740!
4750!
4760!
4770!
4780!
4790!
4800!
4810!
4820!
4830!
4840!
4850!
4860!
4870!
4880!
4890!
4900!
4910!
4920!
4930!
4940!
4950!
4960!
4970!
4980!
4990!
5000!
5010!
5020!
5030!
5040!
5050!
5060!
5070!
5080!
5090!
5100!
5110!
5120!
5130!
5140!
5150!
5160!
5170!
5180!
5190!
5200!
5210!
5220!
5230!
5240!
5250!
5260!
5270!
5280!
5290!
5300!
5310!
5320!
5330!
5340!
5350!
5360!
5370!
5380!
5390!
5400!
5410!
5420!
5430!
5440!
5450!
5460!
5470!
5480!
5490!
5500!
5510!
5520!
5530!
5540!
5550!
5560!
5570!
5580!
5590!
5600!
5610!
5620!
5630!
5640!
5650!
5660!
5670!
5680!
5690!
5700!
5710!
5720!
5730!
5740!
5750!
5760!
5770!
5780!
5790!
5800!
5810!
5820!
5830!
5840!
5850!
5860!
5870!
5880!
5890!
5900!
5910!
5920!
5930!
5940!
5950!
5960!
5970!
5980!
5990!
6000!
6010!
6020!
6030!
6040!
6050!
6060!
6070!
6080!
6090!
6100!
6110!
6120!
6130!
6140!
6150!
6160!
6170!
6180!
6190!
6200!
6210!
6220!
6230!
6240!
6250!
6260!
6270!
6280!
6290!
6300!
6310!
6320!
6330!
6340!
6350!
6360!
6370!
6380!
6390!
6400!
6410!
6420!
6430!
6440!
6450!
6460!
6470!
6480!
6490!
6500!
6510!
6520!
6530!
6540!
6550!
6560!
6570!
6580!
6590!
6600!
6610!
6620!
6630!
6640!
6650!
6660!
6670!
6680!
6690!
6700!
6710!
6720!
6730!
6740!
6750!
6760!
6770!
6780!
6790!
6800!
6810!
6820!
6830!
6840!
6850!
6860!
6870!
6880!
6890!
6900!
6910!
6920!
6930!
6940!
6950!
6960!
6970!
6980!
6990!
7000!
7010!
7020!
7030!
7040!
7050!
7060!
7070!
7080!
7090!
7100!
7110!
7120!
7130!
7140!
7150!
7160!
7170!
7180!
7190!
7200!
7210!
7220!
7230!
7240!
7250!
7260!
7270!
7280!
7290!
7300!
7310!
7320!
7330!
7340!
7350!
7360!
7370!
7380!
7390!
7400!
7410!
7420!
7430!
7440!
7450!
7460!
7470!
7480!
7490!
7500!
7510!
7520!
7530!
7540!
7550!
7560!
7570!
7580!
7590!
7600!
7610!
7620!
7630!
7640!
7650!
7660!
7670!
7680!
7690!
7700!
7710!
7720!
7730!
7740!
7750!
7760!
7770!
7780!
7790!
7800!
7810!
7820!
7830!
7840!
7850!
7860!
7870!
7880!
7890!
7900!
7910!
7920!
7930!
7940!
7950!
7960!
7970!
7980!
7990!
8000!
8010!
8020!
8030!
8040!
8050!
8060!
8070!
8080!
8090!
8100!
8110!
8120!
8130!
8140!
8150!
8160!
8170!
8180!
8190!
8200!
8210!
8220!
8230!
8240!
8250!
8260!
8270!
8280!
8290!
8300!
8310!
8320!
8330!
8340!
8350!
8360!
8370!
8380!
8390!
8400!
8410!
8420!
8430!
8440!
8450!
8460!
8470!
8480!
8490!
8500!
8510!
8520!
8530!
8540!
8550!
8560!
8570!
8580!
8590!
8600!
8610!
8620!
8630!
8640!
8650!
8660!
8670!
8680!
8690!
8700!
8710!
8720!
8730!
8740!
8750!
8760!
8770!
8780!
8790!
8800!
8810!
8820!
8830!
8840!
8850!
8860!
8870!
8880!
8890!
8900!
8910!
8920!
8930!
8940!
8950!
8960!
8970!
8980!
8990!
9000!
9010!
9020!
9030!
9040!
9050!
9060!
9070!
9080!
9090!
9100!
9110!
9120!
9130!
9140!
9150!
9160!
9170!
9180!
9190!
9200!
9210!
9220!
9230!
9240!
9250!
9260!
9270!
9280!
9290!
9300!
9310!
9320!
9330!
9340!
9350!
9360!
9370!
9380!
9390!
9400!
9410!
9420!
9430!
9440!
9450!
9460!
9470!
9480!
9490!
9500!
9510!
9520!
9530!
9540!
9550!
9560!
9570!
9580!
9590!
9600!
9610!
9620!
9630!
9640!
9650!
9660!
9670!
9680!
9690!
9700!
9710!
9720!
9730!
9740!
9750!
9760!
9770!
9780!
9790!
9800!
9810!
9820!
9830!
9840!
9850!
9860!
9870!
9880!
9890!
9900!
9910!
9920!
9930!
9940!
9950!
9960!
9970!
9980!
9990!
1000!

```



**Tabelle B 6: Vergleich der Gehalte einiger Kationen im wäßrigen Bodeneluat des unbehandelten Bodens und eines ozonbehandelten Bodens (Ozonverbrauch 57 mg/kg Boden) mit den durchschnittlichen Gehalten im Sättigungsextrakt<sup>1</sup> von Böden (Gehalte in mg/kg Boden) und prozentualer Anteil der eluierten Kationen am Gesamtgehalt der einzelnen Species im Standardboden Sp2.2. (zu Abb. 19)**

	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	Cu	Zn
<i>durschnittlicher Gehalt des Sättigungsextrakts<sup>1</sup> von Böden</i>	2-63	1-90	1-610	2-32	0,01-12	0,01-0,45	k.A.	0,005-0,072	0,001-1,1
<i>Gehalt des 10:1 Eluats des unbehandelten Standardbodens Sp2.2</i>	33	35	261	27	0,6	0,6	6	0,6	0,2
<i>Gehalt des 10:1 Eluats des ozonbehandelten Bodens Sp 2.2</i>	47	74	1050	110	83	1050	482	4,1	4,8
<i>Gesamtgehalt des Bodens Sp 2.2 nach Königswasseraufschluß</i>	48,7	581	2160	645	106	3930	-5340	2,9	20,2
<i>prozentualer Anteil am Gesamtgehalt unbehandelt</i>	68 %	6 %	12 %	4 %	0,6 %	0,02 %	0,1 %	2 %	1 %
<i>prozentualer Anteil am Gesamtgehalt Ozonverbrauch 6,5 g/kg</i>	74 %	8 %	34 %	10 %	9 %	2 %	2 %	52%	6 %
<i>prozentualer Anteil am Gesamtgehalt Ozonverbrauch 57 g/kg</i>	97 %	13 %	49 %	17 %	78 %	27 %	9 %	~100%	24 %

**Tabelle B 7: Auszug<sup>2</sup> der Meßwerte<sup>3</sup> aus den Ozonungsversuchen im Trommelmischer (zu Abbildung 10 a)**

Zeit in Stunden	CO <sub>2</sub> in g/m <sup>3</sup>	Ozoneingang in g/m <sup>3</sup>	Ozонаusgang in g/m <sup>3</sup>	Ozonverbrauch in g/m <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> in mg	Ozonverbrauch in mg
0	0.1372	28.1429	0.0698	28.0731	0	0
0.9920889	13.55149	28.1317	1.3681	26.7636	290.5761	519.1778
1.992089	13.38637	28.3415	1.637412	26.70409	558.7685	1055.91
2.992089	13.78988	28.7528	1.977472	26.77533	833.7678	1594.476
3.992086	14.54771	28.7632	2.44922	26.31398	1121.511	2128.22
4.992086	15.46145	28.9241	2.81311	26.11099	1427.443	2655.062
5.992086	16.38031	28.9659	3.00463	25.96127	1752.089	3177.823
6.992086	17.08003	29.0494	3.12116	25.92824	2091.53	3699.011
7.992086	17.49407	29.0575	3.18466	25.87284	2441.093	4218.867
8.992089	17.79517	29.0372	3.24625	25.79095	2797.442	4737.877
9.992086	18.06082	29.1927	3.34576	25.84694	3159.148	5256.522
10.99209	18.34073	29.1318	3.41354	25.71826	3525.559	5750.833
11.99209	18.38482	29.1627	3.44019	25.72251	3894.603	6309.167
12.99209	18.42580	29.2418	3.42213	25.81967	4265.109	6811.667

<sup>1</sup> Der Wassergehalt des Sättigungsextrakts entspricht der zweifachen Feldkapazität, d.h. bei einem schluffigen Sandboden etwa 90 Gew.% Wasser. Die Literaturwerte wurden daher mit einem Faktor von 0,9 auf Bodentrockenmasse umgerechnet.

<sup>2</sup> Jeder 20. Meßwert ist aufgeführt

<sup>3</sup> Originaldaten der Meßdatenerfassung, auf eine Rundung der Zahlenwerte wurde verzichtet.

Fortsetzung von Tabelle B 7:

Zeit in Stunden	CO <sub>2</sub> in g/m <sup>3</sup>	Ozoneingang in g/m <sup>3</sup>	Ozонаusgang in g/m <sup>3</sup>	Ozonverbrauch in g/m <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> in mg	Ozonverbrauch in mg
13.99209	16.95800	29.2364	4.70147	24.53493	4614.3	7314.167
14.99209	16.34059	29.269	5.33119	23.93781	4946.001	7816.667
15.99209	15.64841	29.3208	5.47236	23.84844	5266.174	8263.333
16.99209	14.18929	29.3117	6.30281	23.00889	5560.402	8765.833
17.99209	12.96356	29.2674	7.82954	21.43786	5806.667	9212.5
19.11709	11.80473	29.2543	9.31076	19.94354	6085.833	9659.167
20.11709	10.76247	29.2778	11.09697	18.18083	6309.167	10050
21.11709	9.76945	29.4017	12.84305	16.55865	6532.5	10385
22.11709	8.61056	29.4171	14.69464	14.72246	6700	10720
23.11709	7.897905	29.3713	15.92065	13.45065	6867.5	10999.17
24.15043	6.613458	29.4159	18.59164	10.82426	6999.374	11255.66
25.0254	5.714196	29.44683	20.33191	9.11492	7107.495	11430.26
26.0254	4.842545	29.54016	21.85581	7.68435	7213.714	11599.36
27.0254	4.110002	29.5018	22.96169	6.54011	7303.52	11742.26
28.02541	3.475571	29.51231	23.9796	5.53271	7379.591	11862.87
29.0254	3.063438	29.46884	24.60736	4.86148	7445.154	11966.57
30.0254	2.690711	29.48229	25.22511	4.25718	7502.904	12057.62
32.0254	2.135072	29.40478	26.11452	3.29026	7598.893	12207.29
34.0254	1.68522	29.40729	26.76	2.64729	7675.078	12325.89
36.02541	1.335917	29.44635	27.33804	2.10831	7735.679	12421
38.0254	1.124333	29.4461	27.64463	1.80147	7784.745	12498.6
39.02541	1.051124	29.48244	27.8364	1.64604	7806.528	12533.24
40.0254	1.001511	29.43005	27.86114	1.56891	7827.079	12565.82
41.0254	0.9517168	29.45476	27.97596	1.4788	7846.648	12597.02
42.02541	0.9185035	29.55771	28.09325	1.46446	7865.401	12627.38
43.0254	0.8869355	29.53568	28.10275	1.43293	7883.493	12656.93
44.0254	0.8455453	29.58436	28.17083	1.41353	7900.96	12685.57
45.0254	0.8305859	29.52683	28.14815	1.37868	7917.822	12713.29
46.02541	0.8092627	29.54699	28.20237	1.34462	7934.185	12740.42
47.0254	0.7740862	29.49367	28.20195	1.29172	7950.213	12766.83
48.15041	0.7710603	29.5172	28.25095	1.26625	7967.735	12793.31
49.02541	0.7539757	29.53792	28.25821	1.27971	7981.099	12815.38
50.0254	0.7455342	29.61361	28.3367	1.27691	7996.224	12840.79
51.02541	0.7415089	29.61146	28.34264	1.26882	8011.178	12865.97
52.02541	0.7247344	29.63897	28.40185	1.23712	8025.868	12890.84
53.02541	0.7084043	29.59436	28.43363	1.16073	8040.301	12914.94
54.0254	0.6914342	29.58317	28.44086	1.14231	8054.441	12938.53
55.0254	0.6834271	29.58426	28.43729	1.14697	8068.277	12961.86
56.0254	0.673129	29.56603	28.43443	1.1316	8081.92	12984.78
57.02541	0.6602888	29.61293	28.48279	1.13014	8095.345	13007.33
58.02541	0.6482012	29.59501	28.51764	1.07737	8108.551	13029.52
59.0254	0.6372908	29.57114	28.49085	1.08029	8121.466	13051.21
60	0.6198072	29.64019	28.6398	1.00039	8134.078	13072.42

**Tabelle B 8: Auszug<sup>1</sup> der Meßwerte<sup>2</sup> aus den Ozonungsversuchen im Trommelmischer  
(zu Abbildung 10 b)**

Zeit in Stunden	CO <sub>2</sub> in g/m <sup>3</sup>	Ozoneingang in g/m <sup>3</sup>	Ozонаusgang in g/m <sup>3</sup>	Ozonverbrauch in g/m <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> in mg	Ozonverbrauch in mg
0	0.322	30.342	0.0073	30.3347	0	0
1.008483	8.987851	31.442	10.1224	21.3196	126.3078	414.899
2.000297	10.38904	29.761	7.8677	21.8933	320.4349	839.3515
3.0003	10.62107	28.322	7.5313	20.7907	530.7482	1265.67
4.0003	10.83602	29.269	7.9052	21.3638	743.6416	1685.618
5.000303	11.33481	30.519	8.387	22.132	963.419	2112.217
6.000294	11.68737	30.724	8.9934	21.7306	1193.063	2550.345
7.000294	11.77865	31.059	9.1966	21.8624	1425.273	2978.54
8.000294	12.28098	31.916	9.9064	22.0096	1665.039	3422.48
9.000292	12.70852	33.49	10.4487	23.0413	1912.833	3878.158
10.0003	13.05931	34.4	10.4918	23.9082	2169.762	4349.67
11.0003	13.02633	33.958	10.5264	23.4316	2429.333	4819.786
12.0003	12.93328	33.912	10.6955	23.2165	2687.874	5289.257
13.0003	12.48709	33.188	11.0346	22.1534	2943.318	5750.984
14.0003	11.59786	33.096	11.249	21.847	3183.026	6187.443
15.00026	10.50643	32.738	12.745	19.993	3403.58	6605.902
16.00026	9.510598	32.708	14.218	18.49	3602.492	6992.05
17.00026	8.389725	31.85	15.496	16.354	3780.498	7338.234
18.00026	7.62651	31.159	16.402	14.757	3940.519	7648.935
19.00026	7.102193	30.946	17.34	13.606	4086.886	7931.024
20.00026	6.328575	31.645	18.234	13.411	4220.682	8183.313
21.00026	5.741245	29.172	18.542	10.63	4342.144	8409.938
22.00026	5.352571	28.602	19.85	8.752	4451.854	8617.057
23.00026	4.808231	28.906	20.203	8.703	4552.998	8806.015
24.00026	4.490618	30.06	21.346	8.714	4644.9	8981.366
25.06692	4.196757	31.319	22.844	8.475	4736.119	9156.685
26.06693	3.982397	31.706	23.642	8.064	4818.452	9316.018
27.06693	3.66871	30.912	23.753	7.159	4894.327	9459.224
28.06692	3.457491	30.48	24.099	6.381	4964.964	9595.382
29.06692	3.275324	30.026	25.093	4.933	5030.978	9725.846
30.06693	2.991278	30.523	24.276	6.247	5092.649	9843.054
32.06692	2.690939	32.36	26.387	5.973	5204.163	10077.35
34.06693	2.389226	33.748	27.828	5.92	5305.68	10321.35
36.06697	1.897573	33.124	27.674	5.45	5391.073	10557.48
38.06696	1.54386	32.212	27.217	4.995	5458.785	10764.35
40.06696	1.373334	32.52	27.751	4.769	5516.728	10955.19
42.06696	1.225815	31.829	27.735	4.094	5568.426	11127.17
44.06696	1.045455	32.21	26.692	5.518	5613.898	11270.95
46.06696	0.9808522	30.3	26.772	3.528	5654.35	11403.98
48.03363	0.9264575	30.376	26.526	3.85	5691.53	11532.42
50.06696	0.8984258	28.749	25.706	3.043	5728.26	11662.75
52.06697	0.8347658	29.304	25.676	3.628	5762.246	11785.98
54.06696	0.8488601	30.439	27.381	3.058	5795.51	11922.51
56.06696	0.8252059	31.457	27.846	3.611	5828.266	12059.4
58.06696	0.8667038	33.697	30.228	3.469	5861.819	12213.98
60	0.8510783	33.654	29.72	3.934	5887.232	12325.99

<sup>1</sup> Jeder 20. Meßwert ist aufgeführt

<sup>2</sup> Originaldaten der Meßdatenerfassung, auf eine Rundung der Zahlenwerte wurde verzichtet.

Tabelle B 9: Umsatz-Zeit-Verhalten<sup>1</sup> im Trommelmischer und im Rührkessel (zu Abbildung 11)

Ozonungs- dauer in Stunden	TC-Umsatz Trommel- mischer in %	Ozonungs- dauer in Stunden	TC-Umsatz Trommel- mischer in %	Ozonungs- dauer in Stunden	TC-Umsatz Rühr- kessel in %	Ozonungs- dauer in Stunden	TC-Umsatz Rühr- kessel in %
0.0000	0.0000	23.0003	56.4421	0.0000	0.0000	22.9921	72.2365
0.5085	0.4639	24.0003	57.5813	0.4838	1.6246	24.1504	73.6236
1.0085	1.5658	25.0669	58.7122	0.9921	3.0565	25.0254	74.7609
2.0003	3.9723	26.0669	59.7328	1.9921	5.8775	26.0254	75.8781
3.0003	6.5795	27.0669	60.6734	2.9921	8.7701	27.0254	76.8228
4.0003	9.2187	28.0669	61.5491	3.9921	11.7967	28.0254	77.6229
5.0003	11.9432	29.0669	62.3674	4.9921	15.0147	29.0254	78.3126
6.0003	14.7900	30.0669	63.1319	5.9921	18.4295	30.0254	78.9200
7.0003	17.6687	32.0669	64.5144	6.9921	22.0000	32.0254	79.9297
8.0003	20.6410	34.0669	65.7728	7.9921	25.6769	34.0254	80.7310
9.0003	23.7128	36.0670	66.8314	8.9921	29.4252	36.0254	81.3685
10.0003	26.8979	38.0670	67.6708	9.9921	33.2298	38.0254	81.8846
11.0003	30.1157	40.0670	68.3891	10.9921	37.0839	40.0254	82.3299
12.0003	33.3207	42.0670	69.0300	11.9921	40.9658	42.0254	82.7330
13.0003	36.4874	44.0670	69.5937	12.9921	44.8630	44.0254	83.1070
13.5003	37.9995	46.0670	70.0952	13.9921	48.5360	46.0254	83.4565
15.0003	42.1931	48.0336	70.5561	14.9921	52.0250	47.9004	83.7690

Tabelle B 10: Meßwerte und mittleres Fehlerintervall des molaren Verhältnisses von umgesetzttem Ozon zu mineralisiertem Kohlenstoff im Rührkessel (zu Abbildung 12 a)

Ozonungs- dauer in Stunden	Mol Ozon/ Mol CO <sub>2</sub>	Fehler- intervall	Ozonungs- dauer in Stunden	Mol Ozon/ Mol CO <sub>2</sub>	Fehler- intervall	Ozonungs- dauer in Stunden	Mol Ozon/ Mol CO <sub>2</sub>	Fehler- intervall
0	0	0	23	1,77	+ 0,13	47	1,85	+ 0,20
0,5	5,30	+ 0,001	24	1,77	+ 0,13	48	1,85	+ 0,21
1	3,01	+ 0,002	25	1,77	+ 0,13	49	1,86	+ 0,21
2	2,41	+ 0,08	26	1,77	+ 0,13	50	1,86	+ 0,21
3	2,19	+ 0,09	27	1,77	+ 0,13	51	1,87	+ 0,22
4	2,08	+ 0,10	28	1,77	+ 0,14	52	1,87	+ 0,22
5	2,01	+ 0,10	29	1,76	+ 0,14	53	1,88	+ 0,22
6	2,01	+ 0,10	30	1,76	+ 0,14	54	1,88	+ 0,23
7	1,96	+ 0,10	31	1,76	+ 0,15	55	1,89	+ 0,23
8	1,91	+ 0,10	32	1,77	+ 0,15	56	1,89	+ 0,23
9	1,85	+ 0,10	33	1,77	+ 0,16	57	1,90	+ 0,24
10	1,83	+ 0,11	34	1,78	+ 0,16	58	1,90	+ 0,24
11	1,81	+ 0,11	35	1,78	+ 0,16	59	1,91	+ 0,25
12	1,80	+ 0,11	36	1,79	+ 0,16	60	1,92	+ 0,25
13	1,79	+ 0,11	37	1,79	+ 0,17	61	1,92	+ 0,25
14	1,78	+ 0,11	38	1,80	+ 0,17	62	1,93	+ 0,26
15	1,78	+ 0,11	39	1,81	+ 0,18	63	1,94	+ 0,26
16	1,78	+ 0,11	40	1,81	+ 0,18	64	1,94	+ 0,26
17	1,78	+ 0,11	41	1,82	+ 0,18	65	4,95	+ 0,27
18	1,78	+ 0,11	42	1,82	+ 0,19	66	1,96	+ 0,27
19	1,78	+ 0,11	43	1,83	+ 0,19	67	1,96	+ 0,27
20	1,77	+ 0,12	44	1,83	+ 0,19	68	1,97	+ 0,28
21	1,77	+ 0,12	45	1,84	+ 0,20	69	1,98	+ 0,28
22	1,77	+ 0,12	46	1,84	+ 0,20	70	1,99	+ 0,28

<sup>1</sup> Ungerundete Werte, berechnet aus den Originaldaten der Meßdatenerfassung; jeder 20. Wert ist in der Tabelle angeführt.

**Tabelle B 11: Meßwerte des molaren Verhältnisses von umgesetztem Ozon zu mineralisiertem Kohlenstoff im Trommelmischer (zu Abbildung 12 b)**

Ozonverbrauch in g/kg Boden	Mol Ozon/ Mol CO <sub>2</sub>	Ozonverbrauch in g/kg Boden	Mol Ozon/ Mol CO <sub>2</sub>	Ozonverbrauch in g/kg Boden	Mol Ozon/ Mol CO <sub>2</sub>	Ozonverbrauch in g/kg Boden	Mol Ozon/ Mol CO <sub>2</sub>
0	0	3,76	1,77	24,2	1,80	53,3	1,54
0,59	2,02	4,43	1,73	24,6	1,72	53,6	1,65
0,90	2,16	5,16	1,90	25,9	1,81	60,3	1,46
0,92	2,15	5,42	1,91	26,1	1,72	61,4	1,46
1,51	1,80	5,96	2,10	26,3	1,90	85,3	1,45
1,80	1,73	7,00	1,56	26,4	1,80	91,2	1,31
2,10	1,81	8,74	1,79	27,4	1,79	97,5	1,39
2,12	1,89	9,02	1,66	29,3	1,55	99,9	1,45
2,75	1,91	9,16	1,89	40,2	1,64	104	1,61
2,77	1,95	9,89	1,92	41,0	1,71	105	1,56
2,88	2,12	10,9	1,61	41,2	1,67	112	1,48
3,02	1,94	11,7	2,02	44,1	1,71	113	1,47
3,29	1,87	14,9	1,87	46,6	1,44	118	1,59
3,48	1,98	15,6	1,78	47,8	1,36	128	1,64
3,68	2,04	16,1	1,74	51,2	1,59	132	1,50

**B 12 Fehlerrechnung zum molaren Verhältnis von umgesetztem Ozon zu mineralisiertem Kohlenstoff (zu Abbildung 12)**

Aus der Fortpflanzung der Einzelmeßfehler der Meßgeräte, die jeweils 2 % des Meßwerts betragen, errechnet sich der Gesamtfehler des Verhältnisses von molarem Ozonverbrauch zu molarer Kohlendioxidproduktion nach:

$$\Delta \left( \frac{O_3}{CO_2} \right) = \Delta V \cdot \frac{c_{O_3ver}}{c_{CO_2}} + \frac{V}{c_{CO_2}} \cdot \Delta c_{O_3Ein} + \frac{V}{c_{CO_2}} \cdot \Delta c_{O_3Aus} + c_{O_3ver} \cdot \frac{\Delta c_{CO_2} \cdot V}{c_{CO_2}^2}$$

mit:  $V$  = Volumenstrom in L/h

$c_{CO_2}$ ,  $c_{O_3Ein}$ ,  $c_{O_3Aus}$  = Massenkonzentrationen in g/m<sup>3</sup>

$c_{O_3ver} = c_{O_3Ein} - c_{O_3Aus}$  in g/m<sup>3</sup>

Durch Integration des jeweiligen Gesamtfehlers über die Versuchszeit nach der Trapezformel (vgl. Datenerfassungsprogramm in Anhang B 5) und Addition bzw. Subtraktion zur Stoffmenge an verbrauchtem Ozon und gebildetem CO<sub>2</sub> ergibt sich der Fehlerbereich nach oben und nach unten.

**Tabelle B 13: Meßwerte zum TC-Umsatz in Suspension bei verschiedenen Temperaturen**  
(zu Abbildung 13)

Ozonungs- dauer in Stunden	TC-Umsatz in % bei 20 °C	Ozonungs- dauer in Stunden	TC-Umsatz in % bei 40 °C	Ozonungs- dauer in Stunden	TC-Umsatz in % bei 60 °C
0	0	0	0	0	0
1	1,54	1	1,57	1	1,43
2	3,96	2	3,97	2	3,72
3	6,59	3	6,58	3	6,13
4	9,39	4	9,22	4	8,77
5	12,4	5	11,9	5	11,7
6	15,6	6	14,8	6	14,7
7	18,9	7	17,7	7	17,9
8	22,2	8	20,6	8	21,2
9	25,6	9	23,7	9	24,5
10	28,9	10	26,9	10	27,7
11	32,3	11	30,1	11	30,8
12	35,7	12	33,3	12	34,0
13	39,2	13	36,5	13	37,1
14	42,6	14	39,5	14	40,3
15	45,8	15	42,2	15	43,3
16	48,0	16	44,7	16	46,3
17	49,9	17	46,9	17	49,2
18	51,5	18	48,8	18	51,9
19	52,9	19	50,7	19	54,5
20	54,2	20	52,3	20	56,9

Tabelle B 14: DOC-Gehalte und Volumenanteile in den einzelnen Fraktionen der Kaskadenelution (zu Abbildung 14 und Anhang A 4)

Ozonverbrauch in g/kg Boden	0	1,51	7,00	46,6	95,6
<b>Fraktion 1: <math>M_1</math> (mg/L)</b>	198	981	2540	5580	1960
$GV_1$ (mg)	170	170	170	170	170
$V_1$ (mg)	99,8	101	108	119	127
eluierte Stoffmenge (mg)	33,6	167	431	948	332
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	37,8	65,2	61,2	79,0	74,1
<b>Fraktion 2: <math>M_2</math> (mg/L)</b>	210	487	104	1790	741
$GV_2$ (mg)	240	239	232	221	213
$V_2$ (mg)	165	163	164	161	160
eluierte Stoffmenge (mg)	35,5	48,4	84,7	112	73,6
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	40,0	18,9	12,0	9,3	16,4
<b>Fraktion 3: <math>M_3</math> (mg/L)</b>	63,8	216	497	611	272
$GV_3$ (mg)	246	247	239	230	224
$V_3$ (mg)	196	170	166	168	163
eluierte Stoffmenge (mg)	0	16,0	47,0	34,0	21,1
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	0	6,3	6,7	2,8	4,7
<b>Fraktion 4: <math>M_4</math> (mg/L)</b>	52,9	113	443	402	131
$GV_4$ (mg)	220	246	243	232	230
$V_4$ (mg)	164	163	166	163	159
eluierte Stoffmenge (mg)	8,4	11,4	71,4	55,4	13,8
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	9,5	4,5	10,1	4,6	3,1
<b>Fraktion 5: <math>M_5</math> (mg/L)</b>	62,2	90,1	423	320	70
$GV_5$ (mg)	226	253	247	239	241
$V_5$ (mg)	157	160	157	160	164
eluierte Stoffmenge (mg)	11,2	13,4	70	48,8	7,6
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	12,6	5,2	9,9	4,1	1,7
<b>insgesamt eluierter DOC in mg</b>	<b>88,7</b>	<b>256</b>	<b>704</b>	<b>1200</b>	<b>448</b>
eluierte Stoffmenge (mg) der 3:1-Elution	45,6	215	581	1060	406
eluierte Stoffmenge 3:1 in % des insgesamt eluierten DOC	51,4	83,9	82,5	88,4	90,7

Tabelle B 15: SAK/DOC im UV-VIS-Bereich in den einzelnen Fraktionen der Kaskadenelution (zu Abbildung 15)

Ozonverbrauch in g/kg Boden	SAK/DOC bei 254 nm					SAK/DOC bei 436 nm				
	Frakt. 1	Frakt. 2	Frakt. 3	Frakt. 4	Frakt. 5	Frakt. 1	Frakt. 2	Frakt. 3	Frakt. 4	Frakt. 5
0	1,63	2,35	12,9	18,6	18,4	0,085	0,254	1,41	1,32	2,67
1,51	1,39	2,00	7,90	5,57	8,55	0,055	0,129	0,645	0,581	0,959
7,00	1,15	1,36	1,84	3,25	2,98	0,041	0,062	0,124	0,281	0,296
46,6	1,24	1,28	1,59	1,66	2,13	0,030	0,032	0,050	0,082	0,141
95,6	0,61	0,55	0,61	0,90	0,97	0,018	0,038	0,010	0,025	0,013

**Tabelle B 16: Gehalte der quantifizierten Anionen in den einzelnen Fraktionen der Kaskadelenution nach einem Ozonverbrauch von 46,6 g/kg Boden (zu Tabelle 7 und Anhang A 4)**

	Ameisensäure	Oxalsäure	Nitrat	Sulfat
<b>Fraktion 1:</b> $M_1$ (mg/L)	2690	3500	465	257
$GV_1$ (mg)	170	170	170	170
$V_1$ (mg)	119	119	119	119
eluierte Stoffmenge (mg)	458	595	79,1	43,7
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	86	84	96	88
<b>Fraktion 2:</b> $M_2$ (mg/L)	837	1010	108	73,0
$GV_2$ (mg)	221	221	221	221
$V_2$ (mg)	161	161	161	161
eluierte Stoffmenge (mg)	48,4	46,5	0,28	3,10
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	9,1	6,6	0,3	6,2
<b>Fraktion 3:</b> $M_3$ (mg/L)	309	422	32,5	25,6
$GV_3$ (mg)	230	230	230	230
$V_3$ (mg)	168	168	168	168
eluierte Stoffmenge (mg)	20,9	36,5	1,02	1,53
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	3,9	5,2	1,2	3,1
<b>Fraktion 4:</b> $M_4$ (mg/L)	117	252	18,4	13,6
$GV_4$ (mg)	232	232	232	232
$V_4$ (mg)	163	163	163	163
eluierte Stoffmenge (mg)	76,4	27,8	2,26	1,57
eluierte Stoffmenge in % des insgesamt eluierten DOC	1,5	3,9	2,7	3,1
<b>insgesamt eluierter DOC in mg</b>	<b>535</b>	<b>706</b>	<b>82,7</b>	<b>49,9</b>
eluierte Stoffmenge (mg) der 3:1-Elution	537	697	84,4	54,3
eluierte Stoffmenge 3:1 in % des insgesamt eluierten DOC	100	99	102	109

**Tabelle B 17: Meßwerte zu Kohlenstoffbilanz, CSB und pH-Wert; Gehalte in mg/kg Boden (zu den Abbildungen 18, 19, 21 und 23)**

$O_3$ -Verbrauch	pH-Wert	TOC	C aus $CO_2$	C-Summe	DOC	unlösl. Anteil des TOC	DOC in % des Rest-TOC	CSB	CSB/DOC
0	6,4	22,0	0	22,0	0,68	21,3	3,09	2,17	3,20
0,59	-	21,7	0,07	21,8	0,53	21,4	2,42	-	-
0,90	5,9	19,9	0,10	20,0	0,95	21,0	4,34	-	-
0,92	5,7	18,0	0,11	18,1	1,25	20,6	5,71	3,19	2,55
1,51	5,1	-	0,21	-	1,26	20,5	5,78	3,3	2,62
1,80	5,3	23,6	0,26	23,8	1,42	20,3	6,53	3,32	2,34
2,10	5,0	20,6	0,29	20,9	1,14	20,6	5,25	3,31	2,90
2,12	5,3	21,4	0,28	21,7	1,88	19,8	8,66	4,92	2,62
2,75	4,1	21,5	0,36	21,9	3,01	18,6	13,9	7,17	2,38
2,77	-	20,3	0,36	20,7	-	-	-	-	-



Fortsetzung von Tabelle B 17:

$O_2$ -Verbrauch	pH-Wert	TOC	C aus $CO_2$	C-Summe	DOC	unlös. Anteil des TOC	DOC in % des Rest-TOC	CSB	CSB/DOC
2,88	-	22,5	0,34	22,8	2,79	18,9	12,9	6,38	2,29
3,02	-	-	0,39	-	2,74	18,9	12,7	-	-
3,29	4,7	23,4	0,44	23,8	1,63	19,9	7,56	3,76	2,31
3,48	-	-	0,44	-	-	-	-	-	-
3,68	-	22,4	0,45	22,9	-	-	-	-	-
3,76	-	24,2	0,53	24,7	2,17	19,3	10,1	4,92	2,27
4,43	4,5	19,9	0,64	20,5	2,45	18,9	11,5	5,70	2,33
5,16	3,8	-	0,68	-	3,58	17,7	16,8	8,40	2,35
5,42	3,8	21,1	0,71	21,8	3,55	17,7	16,7	8,23	2,32
5,96	3,9	18,9	0,71	19,6	3,60	17,7	16,9	8,48	2,36
7,00	4,1	-	1,12	-	3,20	17,7	15,3	7,92	2,48
8,74	4,0	18,8	1,22	20,1	-	-	-	-	-
9,02	3,9	21,1	1,36	22,5	3,52	17,1	17,1	8,28	2,35
9,16	3,8	21,4	1,21	22,6	3,79	17,0	18,2	8,38	2,21
9,89	3,6	-	1,29	-	-	-	-	-	-
10,9	3,8	20,0	1,69	21,7	-	-	-	-	-
11,7	-	-	1,44	-	-	-	-	-	-
14,9	3,5	21,3	1,99	23,3	-	-	-	-	-
15,6	3,4	16,8	2,19	19,0	5,52	14,3	27,9	12,0	2,17
16,1	-	-	2,31	-	-	-	-	-	-
24,2	3,0	20,9	3,35	24,2	5,19	13,5	27,8	11,3	2,18
24,6	-	-	3,57	-	-	-	-	-	-
24,9	-	18,7	3,58	22,3	-	-	-	-	-
26,1	-	-	3,79	-	-	-	-	-	-
26,4	3,0	16,9	3,47	20,4	7,41	12,5	40,4	13,4	1,81
27,4	3,2	16,8	3,68	20,5	6,78	11,4	37,3	12,7	1,87
29,3	-	17,3	3,83	21,1	7,39	-	42,8	-	-
40,2	3,2	16,1	4,73	20,8	6,26	9,61	39,4	11,6	1,85
41,0	-	16,0	6,13	22,1	6,85	9,14	42,8	12,6	1,84
41,2	3,3	16,3	6,01	22,3	-	-	-	-	-
44,1	3,1	-	6,17	-	-	-	-	-	-
46,6	2,8	-	6,46	-	6,4	-	46,0	9,13	1,43
47,8	-	-	8,08	-	-	-	-	-	-
51,2	2,9	13,7	8,76	21,8	5,97	7,98	42,8	11,3	1,89
53,3	-	13,1	8,05	21,7	-	7,81	-	-	-
53,6	3,0	-	8,65	-	6,09	-	43,8	11,4	1,87
60,3	-	-	8,10	-	5,55	-	47,4	-	-
61,4	3,4	9,60	10,3	20,1	-	-	-	-	-
85,3	3,0	8,84	10,5	23,5	3,97	3,35	54,2	6,98	1,76
91,2	-	6,50	14,7	23,9	2,52	2,10	54,5	3,36	1,33
97,5	4,2	8,13	17,4	-	-	-	-	-	-
99,9	-	5,75	17,3	23,0	3,06	-	-	-	-
105	3,9	5,38	16,3	21,7	2,54	3,17	44,5	2,69	1,06
106	4,2	-	16,9	-	2,63	2,53	51,0	2,79	1,06
112	-	-	18,9	-	2,22	-	-	-	-
113	4,6	-	19,2	-	2,22	-	-	-	-
118	4,5	3,67	18,6	22,2	-	2,02	41,1	1,47	1,04
128	-	2,99	19,6	22,6	1,41	0,73	69,3	1,29	0,78
132	-	3,00	22,0	25,0	1,65	-	-	-	-

Tabelle B 18: Änderung der spektralen Absorption im *UV-VIS*-Bereich (zu Abbildung 22)

Ozonverbrauch in g/kg Boden	$SAK_{254} \cdot 100 / DOC$	$SAK_{465} \cdot 100 / DOC$	$SAK_{254} / SAK_{465}$
0	4,05	0,184	37,2
0,90	1,68	0,060	27,9
0,92	1,90	0,065	29,2
1,80	1,67	0,043	38,8
2,12	1,83	0,051	35,9
3,67	1,46	0,032	45,6
3,76	1,47	0,035	42,1
4,43	1,67	0,039	42,8
8,74	1,57	0,034	46,2
9,02	1,19	0,016	74,4
15,6	1,17	0,012	97,5
27,4	1,06	0,010	106
40,2	1,06	0,008	133
47,8	0,569	0,005	114
91,2	0,872	0,006	145

Tabelle B 19: Neutralisierbare Säureäquivalente und molarer Anteil der sauren funktionellen Gruppen am *DOC* (zu Abbildung 24)

Ozonverbrauch in g/kg Boden	meq Gesamtsäure/ Liter	meq Gesamtsäure/ g <i>DOC</i>	Mol C/ Mol Gesamtsäure	Mol C/ Mol Carboxylgruppe
0	6,50	6,86	12	23
0	3,70	8,73	9,5	16
5,16	17,3	15,0	5,6	6,8
5,96	18,6	16,0	5,2	7,2
26,3	53,8	27,9	3,0	3,4
26,4	60,3	25,6	3,3	3,4
41,0	68,2	31,4	2,7	2,7
53,6	58,1	29,7	2,8	2,8
85,3	45,8	36,6	2,3	2,3
105	29,4	34,6	2,4	2,2
118	18	39,5	2,1	1,6



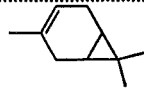
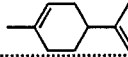
Tabelle B 20: Meßwerte zur Stickstoffbilanz, Gehalte in mg/kg Boden (zu Abbildung 25 und 26)

$O_3$ -Verbrauch	TN	TON	DON	DOC	DOC/DON	TOC/TON	$NH_4^+$	$NO_3^-$
0	2420	2200	50	186	20,4	8,6	12,1	145
0,59	-	1660	76	-	-	11,2	13,6	145
0,90	-	2060	67	-	-	9,1	15,5	-
1,80	-	1920	139	-	-	9,7	18,0	-
2,10	-	1800	217	-	-	10,3	20,0	157
2,12	2390	1970	186	-	-	9,4	23,7	-
3,76	-	1980	185	2080	9,7	9,3	24,8	165
4,43	2350	1900	292	-	-	9,7	32,5	-
8,74	2280	1840	479	4670	6,9	9,7	35,4	-
9,02	-	1660	437	-	-	10,7	26,0	191
9,16	-	-	669	-	-	-	28,0	193
10,9	-	1870	444	-	-	9,3	35,2	-
15,6	-	-	1070	6920	6,4	-	56,0	193
27,4	-	-	1530	8240	5,4	-	81,8	195
40,2	-	1810	1220	7840	5,3	7,5	-	194
43,4	-	-	-	-	-	-	204	-
47,8	-	1850	1140	-	-	6,1	-	-
61,4	2360	1350	972	-	-	7,3	220	194
65	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle B 21: Konzentrationen der Metallkationen in mg/L (zu Abbildung 28)

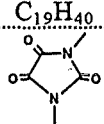
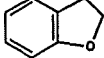
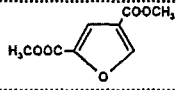
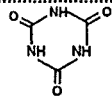
$O_3$ -Verbrauch in g/kg	Element								
	Na	K	Mg	Ca	Cu	Zn	Mn	Fe	Al
0	3,3	3,5	2,7	26	0,02	0,02	0,06	0,06	0,61
3,60	3,3	4,6	5,3	65	0,06	0,11	0,54	3,6	6,5
6,50	3,6	4,8	6,2	74	0,15	0,12	0,91	8,8	10
18	3,6	6,5	9,2	101	0,27	0,30	5,7	47	31
43	3,6	7,2	11	114	0,33	0,45	7,7	104	47
57	4,7	7,4	11	105	0,41	0,48	8,3	105	48
200	8,3	7,4	11	183	0,62	0,62	0,44	8,0	35

**Tabelle B 22:** Identifizierte Verbindungen in wäßrigen Eluaten ozonbehandelten Bodens geordnet nach steigender Retentionszeit im Gaschromatogramm (ÜZ gibt die durch den PBM-Algorithmus berechnete Übereinstimmungszahl zwischen Literatur- und Analytenspektrum an)

$t_{\text{RET}}$ [min]	Substanzname	Formel <sup>1</sup>	ÜZ
6.2	2,5-Dimethyltetrahydrofuran	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	90
6.3	Essigsäure	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	80
6.3	1-Hydroxy,2-Propanon	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{OH}$	58
6.3	2-Oxobuttersäure	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-COOH}$	80
6.4	(Z)-2-Butenal	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$	93
6.6*	Glycolsäuremethylester*	$\text{HO-CH}_2\text{-COOCH}_3$	58
6.9	3-Hexanon	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO-C}_2\text{H}_5$	86
6.9	Hexanal	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-CHO}$	72
6.9*	Oxalsäuredimethylester*	$\text{COOCH}_3\text{-COOCH}_3$	72
7.1*	Methoxyessigsäuremethylester*	$\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-COOCH}_3$	72
7.4	Acetamid	$\text{CH}_3\text{-CONH}_2$	91
7.8*	Dimethoxyessigsäuremethylester*	$\text{CH(OCH}_3)_2\text{-COOCH}_3$	72
7.8	3-Hydroxybuttersäuremethylester	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-COOCH}_3$	50
7.9	3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon	$\text{CH}_3\text{-(OH)C(CH}_3)_2\text{-CO-CH}_3$	72
8.0	3-Hydroxy-3-methyl-buttersäuremethylester	$\text{CH}_3\text{-(OH)C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$	86
8.2	1,1,2,2-Tetramethoxyethan	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH-CH(OCH}_3)_2$	72
8.3	Butyrolacton		74
8.6*	Caprinsäuremethylester*	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-COOCH}_3$	83
8.7*	Malonsäuredimethylester*	$\text{COOCH}_3\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$	72
8.9	$\alpha$ -Pinen		76
9.1	Methylmalonsäuredimethylester	$\text{COOCH}_3\text{-CH(CH}_3)_2\text{-COOCH}_3$	90
9.3*	Lävulinsäuremethylester*	$\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_4\text{-COOCH}_3$	97
9.2*	Capronsäuremethylester*	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-COOCH}_3$	64
9.3	Glycerin	$\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$	90
9.6	1,3,5-Trimethylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_3$	55
9.6*	Maleinsäuredimethylester*	$\text{COOCH}_3\text{-CH=CH-COOCH}_3$	91
9.8*	Bernsteinsäuredimethylester*	$\text{COOCH}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-COOCH}_3$	83
10.0	3-Caren		97
10.0	N,N-Dimethylharnstoff	$\text{CO(NHCH}_3)_2$	59
10.1	Decan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	91
10.2	Limonen		91
10.2	3-Methylbuttersäuremethylester	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$	83
10.5*	Methylbernsteinsäuredimethylester*	$\text{COOCH}_3\text{-CH(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$	72
10.7	Trimethylamin	$\text{N(CH}_3)_3$	83

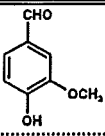
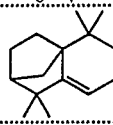
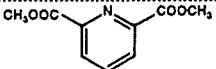
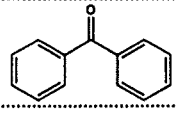
<sup>1</sup> Bei den hier verwendeten Formeln handelt es sich zum einen um an die Summenformel angelehnte Strukturformeln und zum anderen um reine Strukturformeln.

Fortsetzung von Tabelle B 22:

$t_{RET}$ [min]	Substanzname	Formel <sup>1</sup>	ÜZ
10.8	Methoxybernsteinsäuredimethylester	$COOCH_3-CH(OCH_3)-CH_2-COOCH_3$	83
10.9*	Benzoesäuremethylester*	$C_6H_5-COOCH_3$	98
11.0	2-Methoxyphenol	$CH_3O-C_6H_4-OH$	90
11.3*	Caprylsäuremethylester*	$C_7H_{15}-COOCH_3$	86
11.3*	Glutarsäuredimethylester*	$COOCH_3-C_3H_6-COOCH_3$	91
11.4	Methoxyimminomalonsäuremethylester	$COOCH_3-CH_2-C(OCH_3)=NH$	87
11.8*	2-Methylglutarsäuredimethylester*	$COOCH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_2-COOCH_3$	87
11.9	Benzoesäure	$C_6H_5-COOH$	89
12.0	Tributylamin	$N(C_4H_9)_3$	90
12.1*	Benzollessigsäuremethylester*	$C_6H_5-CH_2COOCH_3$	90
12.2*	Undecan*	$C_{19}H_{40}$	99
12.3	1,3-Dimethyl-2,4,5,-trioximidazolidon		86
12.4	6-Oxoheptansäuremethylester	$CH_3-CO-C_4H_8-COOCH_3$	72
12.6*	2,3-Dihydrobenzofuran*		72
12.8*	Pelargonsäuremethylester*	$C_8H_{17}-COOCH_3$	91
12.8*	Adipinsäuredimethylester*	$COOCH_3-C_4H_8-COOCH_3$	91
13.2	Dodecan	$C_{12}H_{26}$	87
13.3*	4-Methoxybenzaldehyd*	$CH_3O-C_6H_4-CHO$	91
13.6	1,1,2-Ethantricarbonsäuretrimethylester	$(COOCH_3)_2CH-CH_2-COOCH_3$	64
13.7	Tridecan	$C_{13}H_{28}$	91
13.8	2-Hydroxy-1-phenylethanon	$C_6H_5-CO-CH_2OH$	83
14.2	1-(3-Methoxyphenyl)ethanon	$CH_3O-C_6H_4-CO-CH_2OH$	72
14.2	Tridecan	$C_{13}H_{28}$	98
14.3*	Caprinsäuremethylester*	$C_9H_{19}-COOCH_3$	91
14.3	4-Methoxybenzoesäuremethylester	$CH_3O-C_6H_4-CH_2-COOCH_3$	78
14.4*	Pimelinsäuredimethylester*	$COOCH_3-C_5H_{10}-COOCH_3$	91
14.6*	4-Hydroxybenzaldehyd*	$HO-C_6H_4-CHO$	94
14.7	2,4-Furandicarbonsäuredimethylester		73
14.9	1,3,5-Triazin-2,4,6-trion		96
15.1*	4-Methoxybenzoesäuremethylester*	$C_6H_4-(OCH_3)-COOCH_3$	91
15.2	Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	95
16.0	4-Oxoheptandisäuredimethylester	$COOCH_3-C_2H_4-CO-C_2H_4-COOCH_3$	53
16.1*	Cyclododecan*	$C_{12}H_{24}$	91

<sup>1</sup> Bei den hier verwendeten Formeln handelt es sich zum einen um an die Summenformel angelehnte Strukturformeln und zum anderen um reine Strukturformeln.

Fortsetzung von Tabelle B 22:

$t_{\text{RET}}$ [min]	Substanzname	Formel <sup>1</sup>	ÜZ
15.3	Vanillin		90
15.3*	1,2,3-Propantricarbonsäuretrimethylester*	$\text{C}_3\text{H}_5\text{-(COOCH}_3)_3$	85
15.4	4-Ethoxybenzoesäuremethylester	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_3$	91
15.4	2H-2,4a-1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-Methanonaphthalin		95
15.5	4-Hydroxybenzolethanol	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{OH}$	90
15.5*	3,4-Dimethoxybenzaldehyd*	$\text{CHO-C}_6\text{H}_3\text{-(OCH}_3)_2$	87
15.8	1-Dodecanol	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{-CH}_2\text{OH}$	91
15.8*	4-Formylbenzoesäuremethylester*	$\text{CHO-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_3$	91
15.8	Behensäuremethylester*	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-COOCH}_3$	72
15.8	4-Methoxymethylphenol	$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	50
15.9*	4-Hydroxybenzoesäuremethylester*	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_3$	80
15.9*	Octandisäuredimethylester*	$\text{COOCH}_3\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-COOCH}_3$	91
16.1*	Dimethylphthalat*	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(COOCH}_3)_2$	91
16.9*	Terephthalsäuredimethylester*	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(COOCH}_3)_2$	91
17.1*	Pentadecan*	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	97
17.3*	Laurinsäuremethylester*	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{-COOCH}_3$	91
17.4*	Nonandisäuredimethylester*	$\text{COOCH}_3\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{-COOCH}_3$	91
17.5	4-Oxononandisäuredimethylester	$\text{COOCH}_3\text{-C}_4\text{H}_8\text{-CO-C}_2\text{H}_4\text{-COOCH}_3$	87
17.6*	2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester*		87
17.7	Hexadecan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	96
17.8*	3,4-Dimethoxybenzoesäuremethylester*	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-COOCH}_3$	99
17.9	Diethylphthalat	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(COOC}_2\text{H}_5)_2$	95
18.7	Tridecansäuremethylester	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-COOCH}_3$	98
18.8	Benzophenon		87
18.8*	Decandisäuredimethylester*	$\text{COOCH}_3\text{-C}_8\text{H}_{16}\text{-COOCH}_3$	91
18.9	Heptadecan	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	95
19.1*	4-Methoxyzimtsäuremethylester	$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-COOCH}_3$	95
19.5*	3,4,5-Trimethoxybenzoesäuremethylester*	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-COOCH}_3$	99
29.4	Nonadecandisäuredimethylester	$\text{COOCH}_3\text{-C}_{17}\text{H}_{34}\text{-COOCH}_3$	74
29.5	Docosansäuremethylester	$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{-COOCH}_3$	99
29.7	Eicosandisäuredimethylester	$\text{COOCH}_3\text{-C}_{18}\text{H}_{36}\text{-COOCH}_3$	94

<sup>1</sup> Bei den hier verwendeten Formeln handelt es sich zum einen um an die Summenformel angelehnte Strukturformeln und zum anderen um reine Strukturformeln.

Fortsetzung von Tabelle B 22:

$t_{RET}$ [min]	Substanzname	Formel <sup>2</sup>	ÜZ
29.9*	Dicyclohexylphthalat*	$C_6H_4-(COOC_6H_{11})_2$	95
29.5*	Tricosäuremethylester*	$C_{22}H_{45}-COOCH_3$	97
29.8*	Mellitsäurehexamethylester*	$C_6-(COOCH_3)_6$	91
30.9*	Tetracosäuremethylester*	$C_{23}H_{47}-COOCH_3$	97
32.4	Pentacosäuremethylester	$C_{24}H_{49}-COOCH_3$	94
32.6	Docosandisäuredimethylester	$COOCH_3-C_{20}H_{40}-COOCH_3$	74
34.2*	Hexacosäuremethylester*	$C_{25}H_{51}-COOCH_3$	97
34.9*	Tricosandisäuredimethylester*	$COOCH_3-C_{20}H_{40}-COOCH_3$	74
38.5	Heptacosäuremethylester	$C_{26}H_{53}-COOCH_3$	83
41.8*	Ocatacosäuremethylester*	$C_{27}H_{55}-COOCH_3$	97
47.8	Triacotansäuremethylester	$C_{29}H_{59}-COOCH_3$	98

Tabelle B 23: Verteilung der kurzkettigen  $\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäuren im etherischen Bodenextrakt (zu Abbildung 32)

$\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäure in mg/kg Boden	Ozonungsdauer in Stunden					
	0	1,5	12	25	43	87
<i>Oxalsäure</i>	n.n.	n.n.	n.n.	1,5	21	n.n.
<i>Malonsäure</i>	n.n.	n.n.	n.n.	0,47	0,27	n.n.
<i>Bernsteinsäure</i>	n.n.	n.n.	0,71	8,1	2,0	n.n.
<i>Glutarsäure</i>	n.n.	0,53	1,4	3,1	0,71	n.n.
<i>Adipinsäure</i>	n.n.	0,21	2,7	3,0	0,75	n.n.
<i>Pimelinsäure</i>	0,23	0,78	3,2	2,1	0,34	0,03
<i>Suberinsäure</i>	0,27	1,7	4,0	2,2	0,51	n.n.
<i>Nonandisäure</i>	0,08	0,20	0,55	0,41	n.n.	n.n.
<i>Decandisäure</i>	0,61	0,54	0,99	0,41	0,10	n.n.

<sup>2</sup> Bei den hier verwendeten Formeln handelt es sich zum einen um an die Summenformel angelehnte Strukturformeln und zum anderen um reine Strukturformeln.

**Tabelle B 24: Verteilung der Monocarbonsäuren im etherischen Bodenextrakt**  
(zu Abbildung 33 a)

Monocarbonsäuren in mg/kg Boden	Ozonungsdauer in Stunden					
	0	1,5	12	25	43	87
<i>Myristinsäure</i>	1,6	0,65	1,4	1,3	0,35	0,05
<i>Pentadecansäure</i>	0,13	0,44	3,1	2,0	0,40	0,06
<i>Palmitinsäure</i>	1,8	2,5	3,0	2,8	1,0	0,32
<i>Margarinsäure</i>	0,11	0,27	0,78	0,71	0,55	0,09
<i>Stearinsäure</i>	0,93	2,1	3,3	2,7	1,6	0,38
<i>Nonadecansäure</i>	0,19	0,98	0,87	1,5	1,6	0,15
<i>Eicosansäure</i>	0,48	0,73	2,1	2,5	1,9	0,23
<i>Heneicosansäure</i>	0,24	0,53	1,9	2,2	1,7	0,23
<i>Docosansäure</i>	1,2	1,7	3,5	4,0	2,4	0,31
<i>Tricosansäure</i>	0,83	1,2	2,5	3,0	2,1	0,28
<i>Tetracosansäure</i>	2,3	2,6	3,6	3,9	2,3	0,33
<i>Pentacosansäure</i>	0,90	1,0	1,9	2,2	1,8	0,23
<i>Hexacosansäure</i>	1,6	2,0	2,9	3,5	2,1	0,42
<i>Heptacosansäure</i>	0,49	0,53	0,90	1,2	0,93	0,15
<i>Octacosansäure</i>	1,0	1,1	1,5	1,9	0,96	0,15
<i>Nonacosansäure</i>	0,15	0,20	0,33	0,44	0,29	n.n.
<i>Triacotansäure</i>	0,41	0,47	0,62	0,80	0,36	0,05

**Tabelle B 25: Verteilung der  $\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäuren im etherischen Bodenextrakt**  
(zu Abbildung 33 b)

$\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäure in mg/kg Boden	Ozonungsdauer in Stunden					
	0	1,5	12	25	43	87
<i>Undecandisäure</i>	0,25	0,46	0,75	0,31	0,14	0,04
<i>Dodecandisäure</i>	0,08	0,25	0,72	0,34	0,09	0,03
<i>Tridecandisäure</i>	0,72	0,46	0,89	0,58	0,19	0,11
<i>Tetradecandisäure</i>	0,20	0,35	0,89	0,57	0,39	0,17
<i>Pentadecandisäure</i>	0,09	0,22	0,96	0,71	1,6	0,30
<i>Hexadecandisäure</i>	0,13	0,42	1,6	0,22	1,79	0,43
<i>Heptadecandisäure</i>	0,07	0,36	0,97	0,91	2,6	0,50
<i>Octadecandisäure</i>	0,21	0,39	1,1	1,1	3,6	0,67
<i>Nonadecandisäure</i>	1,2	0,74	0,28	1,7	4,0	1,2
<i>Eicosandisäure</i>	0,15	0,26	1,2	1,3	2,9	0,50
<i>Heneicosandisäure</i>	0,05	0,17	1,2	1,3	2,4	0,47
<i>Docosandisäure</i>	0,48	0,58	2,1	2,4	2,4	0,47
<i>Tricosandisäure</i>	0,12	0,17	0,86	0,97	1,3	0,32
<i>Tetracosandisäure</i>	0,32	0,40	1,2	1,5	1,2	0,27
<i>Pentacosandisäure</i>	0,05	0,06	0,23	0,38	0,32	0,09
<i>Hexacosandisäure</i>	0,07	0,11	0,33	0,03	0,32	0,09



Tabelle B 26: Verteilung der Monocarbonsäuren im methanolischen Extrakt  
(zu Abbildung 34 a)

Monocarbonsäuren in mg/kg Boden	Ozonungsdauer in Stunden					
	0	1,5	12	25	43	87
<i>Valeriansäure</i>	0,18	0,26	0,61	0,46	0,04	n.n.
<i>Capronsäure</i>	0,59	0,89	0,54	0,24	n.n.	n.n.
<i>Heptansäure</i>	0,35	0,76	0,63	0,26	0,17	n.n.
<i>Caprylsäure</i>	0,95	1,3	1,5	0,58	n.n.	n.n.
<i>Pelargonsäure</i>	0,32	1,0	2,2	1,0	0,13	n.n.
<i>Caprinsäure</i>	0,30	0,60	1,48	0,79	0,09	n.n.
<i>Undecansäure</i>	0,14	0,18	0,21	0,07	n.n.	n.n.
<i>Laurinsäure</i>	0,46	0,08	0,73	0,92	n.n.	n.n.
<i>Tridecansäure</i>	0,39	1,1	0,56	0,40	0,06	n.n.
<i>Myristinsäure</i>	0,88	0,29	0,98	0,38	0,11	0,08
<i>Pentadecansäure</i>	0,95	0,79	0,78	0,41	n.n.	n.n.
<i>Palmitinsäure</i>	1,3	0,76	0,73	0,50	0,09	0,06

Tabelle B 27: Verteilung der  $\alpha, \omega$ -Alkandicarbonsäuren im methanolischen Bodenextrakt  
(zu Abbildung 34 b)

$\alpha, \omega$ -Alkandicarbonsäure in mg/kg Boden	Ozonungsdauer in Stunden					
	0	1,5	12	25	43	87
<i>Oxalsäure</i>	n.n.	1,5	17	21	28	27
<i>Bernsteinsäure</i>	n.n.	n.n.	0,49	1,7	0,13	n.n.
<i>Octandisäure</i>	0,35	0,44	0,83	0,68	n.n.	n.n.
<i>Nonandisäure</i>	1,3	1,7	3,2	2,3	0,17	0,19
<i>Decandisäure</i>	0,17	2,0	0,52	0,34	n.n.	n.n.
<i>Undecandisäure</i>	0,24	0,35	0,86	0,39	0,04	n.n.
<i>Dodecandisäure</i>	0,83	0,42	0,53	0,29	n.n.	n.n.
<i>Tridecandisäure</i>	n.n.	n.n.	0,93	0,50	0,14	0,06
<i>Tetradecandisäure</i>	n.n.	n.n.	0,79	0,61	0,30	0,15
<i>Pentadecandisäure</i>	n.n.	n.n.	1,2	1,1	0,72	0,28

Abbildung B 28: Typisches HPLC-Chromatogramm eines wäßrigen Extrakts  
(250g Boden, 25 Stunden ozonbehandelt, Ozonverbrauch 60 g/kg)

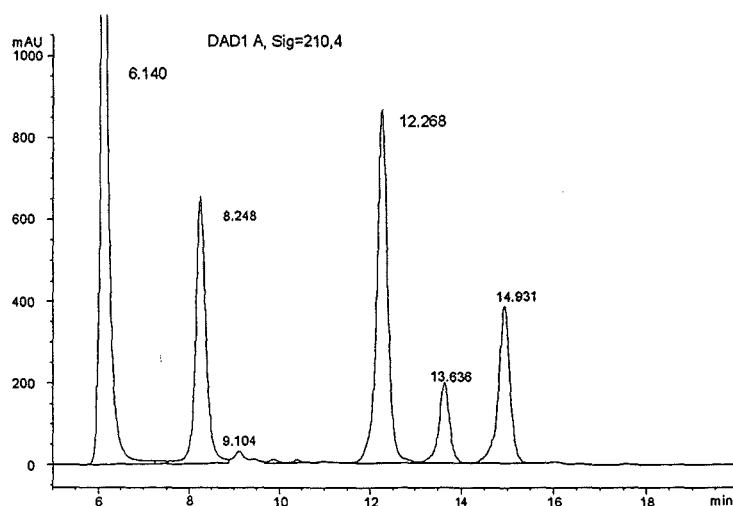


Tabelle B 29: Bei der HPLC verwendete Vergleichssubstanzen für die qualitative Bestimmung organischer Säuren

Vergleichssubstanz	Formel	Retentionszeit rel. zu Milchsäure
Harnstoff	$\text{CO}-(\text{NH}_2)_2$	0,135
Benzylamin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	0,200
D,L-Alanin	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$	0,457
Mesoxalsäure	$\text{COOH-CO-COOH}$	0,567
Muconsäure	$\text{COOH}-(\text{CHOH})_4\text{-COOH}$	0,591
Oxalsäure	$\text{COOH-COOH}$	0,618
Tartronsäure	$\text{COOH-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$	0,622
Zitronensäure	$(\text{COOH-CH}_2)_2\text{-C}(\text{OH})\text{-COOH}$	0,634
Gluconsäure	$\text{CH}_2\text{OH-CH}(\text{OH})_4\text{-COOH}$	0,682
L-Weinsäure	$\text{COOH}-(\text{CH}(\text{OH}))_2\text{-COOH}$	0,686
Glyoxylsäure	$\text{CHO-COOH}$	0,747
D,L-Äpfelsäure	$\text{COOH-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$	0,756
Maleinsäure	$\text{COOH-CH=CH-COOH}$	0,820
Malonsäure	$\text{COOH-CH}_2\text{-COOH}$	0,827
D,L-Glycerinsäure	$\text{CH}_2\text{OH-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$	0,842
Brenztraubensäure	$\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$	0,848
Bernsteinsäure	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_2\text{-COOH}$	0,935
Oxamsäure	$\text{COOH-CONH}_2$	0,938
Glycolsäure	$\text{COOH-CH}_2\text{OH}$	0,963
L-Milchsäure	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$	1,00
3-Hydroxybuttersäure	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$	1,08
Ameisensäure	$\text{H-COOH}$	1,09
Ölsäure	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-CH=CH}-(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$	1,09
Glutarsäure	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$	1,12
Fumarsäure	$\text{COOH-CH=CH-COOH}$	1,18
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	1,19
Lävulinsäure	$\text{CH}_3\text{-CO}-(\text{CH}_2)_2\text{-COOH}$	1,32
Adipinsäure	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4\text{-COOH}$	1,33
Propionsäure	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$	1,41
Malonamid	$\text{COOH-CH}_2\text{-CONH}_2$	1,52
Buttersäure	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH}$	1,70
Pimelinsäure	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_5\text{-COOH}$	1,83
Azelainsäure	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$	1,98
Gallussäure	$(\text{OH})_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-COOH}$	2,07
1,2,4-Benzoltetracarbonsäure	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(COOH)}_3$	2,37
Phthalsäure	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(COOH)}_2$	2,45
Palmitinsäure	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{-COOH}$	2,54
Korksäure	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_6\text{-COOH}$	2,75
Caprinsäure	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-COOH}$	3,72
3,4-Dihydroxybenzoesäure	$(\text{OH})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-COOH}$	4,23
p-Hydroxybenzoesäure	$\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	5,02
Benzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	6,66

Tabelle B 30: Mittels *HPLC* und *IC* quantifizierte Säuren (zu Abbildung 35)

Ozonungsdauer in Stunden:	Ameisensäure in mg/kg	Essigsäure in mg/kg	Oxalsäure in mg/kg	Brenztraubensäure in mg/kg
0	27	n.n.	n.n.	n.n.
0,64	72	167	130	n.n.
1,3	233	143	184	-
1,5	353	300	322	49
3	319	417	967	-
4,8	518	-	1925	66
6,6	630	-	-	109
12	810	598	3146	120
18	-	-	4240	-
25	899	744	3128	352
44	2565	376	2841	-
88	2136	59	2428	-

Tabelle B 31: Vergleichssubstanzen und typische Fragmente der Massenspektrometrie bei der Derivatisierung mit *PFBHA*, *PFBHA/DAM* und *PFBHA/MTBSTFA*

Substanz	Formel	Molekulargewicht	Molekulargewicht des Derivats	charakteristische Fragmente
<i>PFBHA-Derivate</i>				
PFBHA	$C_6F_5-CH_2-N-OH$	212	-	213, 195, 181, 161
Formaldehyd	H-CHO	30	225	225, 195, 181, 161
Acetaldehyd	$CH_3-CHO$	44	239	239, 209, 181, 168, 162
Formamid	$NH_2-CHO$	45	240	240, 223, 195, 181, 161
Aceton	$CH_3-CO-CH_3$	58	253	253, 236, 223, 206, 181, 72
Propanal	$CH_3-CH_2-CHO$	58	253	253, 236, 223, 181
Butanal	$CH_3-(CH_2)_2-CHO$	72	267	267, 240, 181, 161
Isobutanal	$(CH_3)_2-CH-CHO$	72	267	267, 250, 195, 181
Pentanal	$CH_3-(CH_2)_3-CHO$	86	281	281, 264, 239, 181
Hexanal	$CH_3-(CH_2)_4-CHO$	100	295	295, 267, 239, 181
Heptanal	$CH_3-(CH_2)_5-CHO$	114	309	309, 281, 239, 181
Decanal	$CH_3-(CH_2)_8-CHO$	156	351	334, 323, 239, 181
Undecanal	$CH_3-(CH_2)_9-CHO$	170	365	365, 348, 239, 181
Benzaldehyd	$C_6H_5-CHO$	106	301	301, 271, 181, 77, 65
Anisaldehyd	$CH_3O-C_6H_4-CHO$	136	331	331, 301, 288, 181, 95, 77, 65
Phthaldialdehyd	$C_6H_4-(CHO)_2$	134	524 / 329	327, 313, 181, 132, 116
Glyoxal	$(CHO)_2$	58	448	448, 418, 343, 329, 181
Methylglyoxal	$CH_3-CO-CHO$	72	462	462, 445, 343, 329, 265, 181
Acetylaceton	$CH_3-CO-(CH_2)_2-CO-CH_3$	100	295 490	295, 253, 181, 98, 72, 43 490, 470, 293, 181, 98

Substanz	Formel	Molekulargewicht	Molekulargewicht des Derivats	charakteristische Fragmente
<i>PFBHA- und DAM-Derivate</i>				
Glyoxylsäure	COOH-CHO	74	283	283, 252, 211, 181, 195, 59
Oxamidsäure	COOH-CONH <sub>2</sub>	75	312	313, 195, 181, 59
Brenztraubensäure	CH <sub>3</sub> -CO-COOH	88	297	297, 280, 181, 59
D,L-Glycerinaldehyd	CH <sub>2</sub> OH-CHOH-CHO	90	285/313	256, 181, 74
Bernsteinsemi-aldehyd	CHO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	102	311	311, 280, 181, 130, 59
Lävulinsäure	CH <sub>3</sub> -CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	116	325	325, 294, 181, 144, 112, 99, 59
Mesoxalsäure	COOH-CO-COOH	118	341	341, 310, 211, 181, 59
4-Hydroxybenzaldehyd	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	122	331	331, 301, 288, 181, 95, 77, 65
			317	317, 287, 274, 181, 65
Oxalessigsäure	COOH-CO-CH <sub>2</sub> -COOH	132	327	297, 280, 181
			355	355, 338, 324, 293, 181, 59
4-Carboxybenzaldehyd	CHO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	150	359	359, 329, 300, 181, 147, 59
Benzoylameisensäure	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-COOH	150	359	359, 342, 299, 181, 103, 77, 59
<i>PFBHA- und Silyl-Derivate</i>				
Terephthalaldehydsäure	CHO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	150	474	n.n
p-Hydroxybenzoesäure	OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	138	386	309, 265, 235, 73

Tabelle B 32: Sauerstoffhaltige aliphatische und aromatische funktionelle Gruppen der identifizierten Verbindungen (zu Abbildung 40)

Ozonverbrauch in g/kg Boden	0	0-5	5-30	30-60	>60
<i>aliphatische OH-Gruppen</i>	3	4	3	5	3
<i>aliphatische C=O-Gruppen</i>	8	25	28	26	22
<i>aliphatische COOH-Gruppen</i>	51	59	97	88	61
<i>aromatische OH-Gruppen</i>	13	13	10	2	0
<i>aromatische C=O-Gruppen</i>	5	4	5	1	0
<i>aromatische COOH-Gruppen</i>	13	20	27	26	19
<i>insgesamt identifizierte sauerstoffhaltige Verbindungen</i>	60	72	82	69	49

Tabelle B 33: DOC-Bilanz der wäßrigen Eluate (zu Abbildung 41)

Stoff bzw. Stoffgruppe	Ozonungsdauer in Stunden					
	0	1,5	12	25	43	87
<i>Ameisensäure in %</i>	1,3	2,2	2,8	4,2	22	25
<i>Essigsäure in %</i>	n.n.	2,1	3,1	5,4	4,9	1,1
<i>Oxalsäure in %</i>	n.n.	1,8	11	15	25	29
<i>Brenztraubensäure in %</i>	n.n.	0,73	0,66	2,6	n.n.	n.n.
<i>Fettsäuren in %</i>	0,49	0,60	0,56	0,54	n.n.	0,42
<i>Alkandi- und -tricarbonsäuren in %</i>	0,75	1,6	4,0	11	2,6	1,9
<i>aromat. Carbonsäuren in %</i>	0,75	4,7	0,69	0,88	0,28	0,57
<i>Carbonyl- und Carboxy-carbonylverbindungen in %</i>	6,4	8,3	6,9	7,1	8,7	8,5
<i>Summe % DOC</i>	9,7	22	30	47	63	67
<i>DOC-Gehalt in g/kg Boden</i>	0,54	2,74	7,39	5,55	2,35	2,07

Tabelle B 34: DOC-Bilanz der Abgaskondensate (zu Abbildung 42)

Stoff bzw. Stoffgruppe	Ozonungsdauer in Stunden				
	1,5	12	25	43	87
<i>Essigsäure in %</i>	9,1	9,3	9,2	52	69
<i>Oxalsäure in %</i>	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,6
<i>Formaldehyd in %</i>	8,0	13	8,6	5,5	6,0
<i>Acetaldehyd in %</i>	12	3,6	3,0	2,6	0,18
<i>Aceton in %</i>	72	21	23	13	2,1
<i>Aldehyde in %</i>	14	5,2	4,3	0,40	2,2
<i>Ketone in %</i>	0	1,2	0,40	0,40	0,70
<i>Summe % DOC</i>	115	53	49	74	82
<i>DOC-Gehalt in g/kg Boden</i>	0,022	0,125	0,153	0,255	0,246