

Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft

vertreten durch das

Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie

Sachgebiet: Altlasten

Abschlussbericht: Nummer: 1
Berichtszeitraum: November 2000 bis November 2001
Seitenzahl: 99
Tabellen: 22
Anlagen: 2 von 13

zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben:

Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen

Aktenzeichen: 13-8802.3523/98

von:

Dipl.-Chem. Karin Oelsner
Oelsner & Partner GbR
Sachverständigenbüro
und Analytisches Labor
Pflockenstraße 2
09376 Oelsnitz/E.

Dr. Dieter Dornig
Umweltanalytik & Forschung
GmbH Lichtenstein (UFL)
Gewerbegebiet „Am Auersberg“
Am Eichenwald 15
09350 Lichtenstein

Dr. Rüdiger Uhlemann
Bioservice Waldenburg
GmbH
Heinrich-Heine-Str. 6
08396 Waldenburg

Projektleiter: Dipl.-Chem. K. Oelsner

Datum: 2001-11-15

Unterschrift:

Inhaltsverzeichnis

Anlagenverzeichnis.....	4	
Tabellenverzeichnis.....	5	
Abbildungsverzeichnis.....	6	
Abkürzungsverzeichnis.....	7	
1	Veranlassung und Ausgangssituation.....	9
2	Zielstellung und Vorgehensweise.....	9
3	Charakterisierung der Cyanide.....	10
3.1	Allgemeine Angaben und Begriffe.....	10
3.2	Vorkommen und Verwendung.....	10
3.3	Physikochemische Eigenschaften.....	11
3.4	Struktur und chemische Bindung.....	13
3.4.1	Struktur.....	13
3.4.2	Chemische Bindung.....	16
3.5	Toxizität.....	17
3.5.1	Leicht freisetzbare Cyanide.....	17
3.5.2	Komplex gebundene Cyanide.....	18
3.6	Analytik.....	20
3.6.1	Grundlagen.....	20
3.6.2	Aufschlussbedingungen zur Cyanidzersetzung.....	21
3.7	Analytische Qualitätssicherung.....	22
3.7.1	Allgemeines.....	22
3.7.2	Richtigkeits- und Präzisionskontrolle der Feststoffanalytik.....	24
3.7.3	Richtigkeits- und Präzisionskontrolle der Wasseranalytik.....	25
4	Abbau komplexer Cyanide unter Freilandbedingungen.....	27
4.1	Charakterisierung der Beschaffenheit der Untersuchungssubstrate.....	27
4.1.1	Allgemeines.....	27
4.1.2	Zusammensetzung der untersuchten Substrate und Diskussion.....	27
4.2	Versuchsablauf.....	32
4.2.1	Aufbau und Pflege des Freilandversuches.....	32
4.2.2	Hydrologische Basisdaten.....	33
4.2.3	Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen und Diskussion.....	35
4.2.4	Cyanidbefrachtung des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum.....	38
4.2.5	Ergebnisse der Substratuntersuchungen und Diskussion.....	41
4.3	Bilanzierung der ausgetragenen Cyanidfrachten.....	41
5	Abiotische und biotische Einflussfaktoren auf das Verhalten von Eisencyanidkomplexen.....	43
5.1	Einfluss der Photolyse.....	43
5.1.1	Theoretischer Hintergrund.....	43
5.1.2	Einfluss von UV-Licht.....	43
5.1.3	Einfluss von sichtbarem Licht.....	45
5.1.4	Schlussfolgerungen.....	48
5.2	Einfluss der Hydrolyse.....	48
5.2.1	Theoretischer Hintergrund.....	48
5.2.2	Hydrolyse einer cyanidhaltigen Standardlösung.....	50
5.2.3	Hydrolyse einer realen Sickerwasserprobe.....	51
5.2.4	Schlussfolgerungen.....	53
5.3	Einfluss des pH-Milieus.....	53
5.3.1	Theoretischer Hintergrund.....	53
5.3.2	Quantifizierung der pH-abhängigen Cyanidlöslichkeit.....	53
5.3.3	Schlussfolgerungen.....	55
5.4	Einfluss des Redox-Milieus.....	56
5.4.1	Theoretischer Hintergrund.....	56
5.4.2	Redoxeinfluss auf die Komplexstabilität.....	57
5.4.3	Schlussfolgerungen.....	58
5.5	Mikrobieller Abbau.....	58
5.5.1	Cyanidabbaubarkeit nach Mikrobenzusatz.....	58
5.5.1.1	Theoretischer Hintergrund.....	58
5.5.1.2	Versuchsdurchführung.....	58

5.5.1.3	Schlussfolgerungen.....	59
5.5.2	Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit im Bodenrespiromaten	60
5.5.2.1	Aerobe Variante.....	60
5.5.2.2	Anaerobe Variante.....	61
5.5.2.3	Versuchsdurchführung.....	61
5.5.2.4	Bestimmung der Cyanide nach Abschluss des Abbautests im Bodenrespiromaten	66
5.5.2.5	Schlussfolgerungen.....	66
5.5.3	Bestimmung der potenziellen biologischen Abbaubarkeit	67
5.5.3.1	Theoretischer Hintergrund.....	67
5.5.3.2	Versuchsdurchführung.....	69
5.5.3.3	Schlussfolgerungen.....	71
6	Biologische Testverfahren	72
6.1	Allgemeines.....	72
6.2	Toxizitätstests	72
6.2.1	Bestimmung gasförmiger Phytotoxene	72
6.2.1.1	Theoretischer Hintergrund.....	72
6.2.1.2	Versuchsdurchführung.....	73
6.2.1.3	Ergebnisse und Diskussion	73
6.2.2	Lemnatest – Wasserlinsentest.....	73
6.2.2.1	Theoretischer Hintergrund.....	73
6.2.2.2	Versuchsdurchführung.....	74
6.2.2.3	Ergebnisse und Diskussion	74
6.2.3	Fischttest.....	75
6.2.3.1	Theoretischer Hintergrund.....	75
6.2.3.2	Versuchsdurchführung.....	76
6.2.3.3	Ergebnisse und Diskussion	76
6.2.4	Keimungstest	76
6.2.4.1	Theoretischer Hintergrund.....	76
6.2.4.2	Versuchsdurchführung.....	77
6.2.4.3	Ergebnisse und Diskussion	78
6.2.5	Daphnientest.....	78
6.2.5.1	Theoretischer Hintergrund.....	78
6.2.5.2	Versuchsdurchführung.....	78
6.2.5.3	Ergebnisse und Diskussion	78
6.3	Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit.....	79
6.3.1	Theoretischer Hintergrund.....	79
6.3.2	Versuchsdurchführung.....	79
6.3.3	Schlussfolgerungen.....	80
7	Gefährdungsabschätzung.....	81
8	Zusammenfassung	84

Anlagenverzeichnis

- Anlage 1 Ergebnisse der Substratuntersuchungen *
- Anlage 2 Zusammenstellung der hydrologischen Basisdaten
- Anlage 3 Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen *
- Anlage 4 Cyanidgehalte des Regen- und Sickerwassers im Beobachtungszeitraum *
- Anlage 5 Cyanidgehalte des Substrates im Beobachtungszeitraum *
- Anlage 6 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses der Photolyse *
- Anlage 7 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses der Hydrolyse *
- Anlage 8 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses des pH-Milieus *
- Anlage 9 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses des Redoxmilieus *
- Anlage 10 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses des mikrobiellen Abbaus *
- Anlage 11 Cyanidgehalte nach Behandlung im Bodenrespiromat *
- Anlage 12 Prüfergebnisse zu den biologischen Tests *
- Anlage 13 Literaturverzeichnis

* Diese Anlagen sind bei Bedarf im LfUG einzusehen.

Tabellenverzeichnis

- Tab. 1 Physikochemische Eigenschaften und charakteristische Daten ausgewählter Cyanidverbindungen (Seite 14)
- Tab. 2 Räumlicher Bau von Cyanokomplexen der Übergangsmetalle (Seite 15)
- Tab. 3 Elektronenkonfiguration von Fe im Cyanokomplex nach der VB-Theorie (Seite 17)
- Tab. 4 Stabilitätskonstanten KB einiger Cyanokomplexe in Wasser bei Raumtemperatur (Seite 19)
- Tab. 5 Aufschlussbedingungen zur Zersetzung der leicht freisetzbaren Cyanide (Seite 21)
- Tab. 6 Wiederfindung und Variationskoeffizient des Cyanidgehaltes im Sedimentstandard nach E ISO/DIS 11262 (Seite 24)
- Tab. 7 Wiederfindung und Variationskoeffizient der Cyanidgehalte im aufgestockten Boden nach E ISO/DIS 11262 (Seite 25)
- Tab. 8 Wiederfindung und Variationskoeffizient der überprüften Wasserstandards (Seite 26)
- Tab. 9 Zusammensetzung der untersuchten Substrate (Seite 29)
- Tab. 10 Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen (Seite 36)
- Tab. 11 Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen auf Cyanidgehalte (Seite 39)
- Tab. 12 Entwicklung der Nitrat- und Calciumbefrachtung des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum (Seite 40)
- Tab. 13 Ergebnisse der Substratuntersuchungen (Seite 41)
- Tab. 14 Cyanidgehalte im Sickerwasser vor und nach 14-tägiger UV-Bestrahlung (Seite 44)
- Tab. 15 Auswirkung der Hydrolyse auf die Cyanid- und Stickstoffbilanz (Seite 51)
- Tab. 16 Sickerwasserbeschaffenheit vor und nach Belichtung (Seite 52)
- Tab. 17 pH-abhängige Löslichkeit der Cyanide aus cyanoferrathaltigem Kompost (Seite 54)
- Tab. 18 pH-abhängige Löslichkeit der Cyanide aus Gasreinigermasse (Seite 55)
- Tab. 19 Entwicklung der Cyanidgehalte nach Mikrobenzusatz (Seite 59)
- Tab. 20 Vergleich der Cyanidkonzentration mit und ohne Animpfung (Seite 66)
- Tab. 21 Nachweis der cyanidabbauenden Potenz (Seite 71)
- Tab. 22 Ergebnisse der Pflanzenuntersuchungen (Seite 80)

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1 pH-abhängige Existenzbereiche des Systems HCN/CN^- bei 25 °C (Seite 12)
- Abb. 2 Struktur einfacher Cyanide (Seite 13)
- Abb. 3 Struktur des unlöslichen Berliner Blau (Seite 16)
- Abb. 4 Apparatur zur Cyanidersetzung und HCN-Abtrennung (Seite 20)
- Abb. 5 Unterbegriffe zur Genauigkeit (Seite 23)
- Abb. 6 Darstellung der monatlichen Temperaturmittelwerte von November 2000 bis September 2001 (Seite 33)
- Abb. 7 Darstellung der monatlichen Niederschlagshöhen von November 2000 bis September 2001 (Seite 34)
- Abb. 8 Monatlicher Vergleich der Niederschlagshöhen mit dem Abfluss (Seite 34)
- Abb. 9 Darstellung der mittleren Gesamtcyanidgehalte im Beobachtungszeitraum (Seite 40)
- Abb. 10 Darstellung der monatlich ausgetragenen Cyanidfrachten (Seite 42)
- Abb. 11 Darstellung des Cyanidabbaus im Substrat unter Einfluss von UV-Licht (Seite 45)
- Abb. 12 Darstellung des Cyanidabbaus im Sickerwasser unter Einfluss von sichtbarem Licht (Seite 46)
- Abb. 13 Darstellung des Cyanidabbaus im Substrat unter Einfluss von sichtbarem Licht (Seite 47)
- Abb. 14 Darstellung der oxidativen Cyanidersetzung (Seite 57)
- Abb. 15 Darstellung der Atmungsaktivität nach 14 Tagen in Aussaaterde (Seite 62)
- Abb. 16 Darstellung der Atmungsaktivität nach 14 Tagen im Südhumus (Seite 63)
- Abb. 17 Gegenüberstellung der Ergebnisse eines Doppelansatzes nach 14 Tagen in Aussaaterde (Seite 64)
- Abb. 18 Darstellung der Atmungsaktivität nach Zusatz von Cogen V (Seite 65)
- Abb. 19 Vergleichende Darstellung der Atmungsaktivität (Seite 65)
- Abb. 20 Biofilm mit Bakterien und Pilzen (Seite 68)
- Abb. 21 Bakterieller Abbau von Cyaniden mit partieller Restitution (Seite 69)
- Abb. 22 Morphologischer Situs bei Versuchsende (Seite 74)
- Abb. 23 Entwicklung der Wasserlinsen (Seite 75)
- Abb. 24 Zweckmäßige Anordnung der Senfkörnersamen (Ausschnitt) (Seite 77)

Abkürzungsverzeichnis

Ag	Silber
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
Au	Gold
BB	Berliner Blau
BLS	Blutlaugensalz
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
C	Kohlenstoff
CN	Cyanid
Co	Cobalt
CO₂	Kohlendioxid
Cs	Cäsium
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
d	Tag
DEV	Deutsche Einheitsverfahren
E_H	Redoxpotenzial (bezogen auf Standardwasserstoffelektrode)
eLF	elektrische Leitfähigkeit
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Eisen
FeCl₃	Eisen(III)-chlorid
H₂O	Wasser
HCN	Cyanwasserstoff
IR-KW	Infrarotspektrometrisch nachweisbare Kohlenwasserstoffe
K	Kalium
K₂O	Kaliumoxid
K_B	Stabilitätskonstante
K_H	Hydrolysekonstante
KCN	Kaliumcyanid

LF-Theorie	Ligandenfeld-Theorie
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Mo	Molybdän
MO-Theorie	Molekülorbital-Theorie
N	Stickstoff
Na	Natrium
NaCN	Natriumcyanid
NaCl	Natriumchlorid
NH₃	Ammonium
O₂	Sauerstoff
P₂O₅	Diphosphorpentoxid
RAL	Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen
Rb	Rubidium
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pt	Platin
s	Standardabweichung
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient 436 nm
SM	Schwermetalle (Blei, Cadmium, Chrom_{ges.}, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Thallium, Zink)
SW	Sickerwasser
t_{1/2}	Halbwertszeit
TOC	gesamter organisch gebundener Kohlenstoff
TRD	tolerierbare resorbierte Dosis
UV	ultraviolett
V	Vanadium
VB-Theorie	valence-bond-Theorie
VK	Variationskoeffizient
WFR	Wiederfindungsrate
x	Mittelwert

1 Veranlassung und Ausgangssituation

Es war der Skandal des Jahres 2000 in der Erzgebirgsgemeinde Schlema, als bekannt wurde, dass der im Kurpark zur Rekultivierung aufgebrauchte Kompost aus dem Altpapier-Recycling stark cyanidhaltig ist.

Die ermittelten Cyanidgehalte erreichten zum Teil das 20-fache des nach Bundes-Bodenschutzgesetzgebung für den Direktpfad in Park- und Freizeitanlagen geltenden Prüfwertes und indizierten somit den hinreichenden Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung.

Inwieweit von den als komplexe Verbindung vorliegenden Cyaniden tatsächlich eine Gefahr für die ordnungsrechtlichen Schutzgüter ausgeht, wurde von der Fachwelt kontrovers diskutiert.

Kenntnisdefizite gab es insbesondere hinsichtlich der Persistenz der komplex gebundenen Cyanide und der sich unter den verschiedensten Einflussfaktoren potenziell bildenden leicht freisetzbaren Cyanide, die durch eine hohe akute Toxizität charakterisiert sind.

Auf Grund der schwer kalkulierbaren Langzeitrisiken für die ökologischen Schutzgüter und die exponierten Menschen wurde angeordnet, das cyanidhaltige Substrat zu beseitigen und zu entsorgen.

Die Kosten für die kürzlich realisierte Dekontaminationsmaßnahme belaufen sich auf ca. 4,8 Millionen Mark.

Da das als „humusangereicherter Oberboden“ bzw. als „Öko-Qualitätserde“ deklarierte cyanidhaltige Substrat auch anderweitig vertrieben wurde, ist das gesamte Ausmaß der Cyanidverbreitung noch nicht zu überschauen.

Aber auch andere technische Aktivitäten können zu einer Belastung der Umwelt mit Cyaniden führen.

So finden Cyanide beispielsweise bei der Stahlhärtung, Galvanotechnik, Druckfarbenherstellung, Erzaufbereitung, Synthese verschiedener chemischer Produkte u. a. m. Anwendung.

In größerem Maße waren auch ehemalige Gaswerke und Kokereien Quelle für Cyanidverunreinigungen.

2 Zielstellung und Vorgehensweise

Auf Grund der extremen Toxizitätsunterschiede zwischen den einzelnen Cyanidspezies ist eine objektive Gefahrenbeurteilung nur in Kenntnis der vorliegenden Bindungsform und der langfristig durch natürliche Wechselwirkungsprozesse stattfindenden stofflichen Veränderungen möglich.

Während zur Gefährlichkeit und zum Reaktionsverhalten leicht freisetzbarer Cyanide umfangreiche Kenntnisse vorliegen, gibt es hinsichtlich des Stoffverhaltens der komplexen Cyanide und potenzieller Risiken für den Menschen und die Umweltmedien keine ausreichenden Informationen bzw. validen Daten.

Gegenstand des vorliegenden Forschungsvorhabens ist es, das Reaktionsverhalten der komplexen Cyanide unter den verschiedensten biotischen und abiotischen Einflussfaktoren zu untersuchen, mit dem Ziel, das Gefahrenpotenzial für die ordnungsrechtlichen Schutzgüter beurteilen zu können.

Aus aktuellem Anlass wurden die Untersuchungen an dem cyanidhaltigen Kompost aus dem Kurpark Schlema ausgerichtet.

Als weiteres technogenes Substrat wurde exemplarisch Gasreinigermasse von einem realen Gaswerkstandort in die Betrachtungen einbezogen.

Im Detail wurde der Einfluss des pH-Milieus, der Photolyse, der Hydrolyse, des Redox-milieus und mikrobiologischer Prozesse auf das Reaktionsverhalten der komplexen Cyanide untersucht und bewertet.

Um die stattfindenden Stoffumsätze umfassend charakterisieren zu können, wurden Laborexperimente mit Feldversuchen kombiniert.

Das aus den erhobenen Daten prognostizierte Risiko wurde durch biologische Tests verifiziert.

Zum besseren Verständnis des Reaktionsverhaltens der komplexen Cyanide seien den Ausführungen einige theoretische Betrachtungen zu den physikochemischen Eigenschaften, zu den Struktur- und Bindungsverhältnissen sowie zur Analytik der jeweiligen Cyanidspezies vorangestellt.

3 Charakterisierung der Cyanide

3.1 Allgemeine Angaben und Begriffe

Cyanide können als Cyanwasserstoff (Blausäure), als Cyanid-Ionen, als komplex gebundene Cyanide, als organische Verbindungen, die Cyan-Gruppen enthalten, und als Chlorcyan vorliegen.

Die Deutschen Einheitsverfahren (DEV, 1981; 1988) differenzieren zwischen leicht freisetzbaren und Gesamtcyaniden.

Zu den leicht freisetzbaren Cyaniden (alternativ: freien Cyaniden) zählen die Blausäure, ihre Alkali- und Erdalkalisalze sowie die schwach komplexen Cyanide des Cadmiums, Zinks, Silbers und Kupfers.

Eisen, Cobalt und Gold bilden starke Cyanokomplexe, die nicht zu den leicht freisetzbaren Cyaniden gerechnet werden. Die Nickel-Komplexe nehmen eine Zwischenstellung ein.

Als Gesamtcyanid werden im Sinne der DEV die Summe aus einfachen und komplex gebundenen Cyaniden sowie der organischen, Cyan-Gruppen enthaltenden Verbindungen, die unter den Bedingungen des Normverfahrens Cyanwasserstoff abspalten, bezeichnet.

Nitrile (R-CN), wie Acetonitril und Benzonitril, sowie Cyanat-Ionen (OCN-), Thiocyanat-Ionen (SCN-) und Chlorcyan (ClCN) fallen nicht unter den Begriff Gesamtcyanid.

Es handelt sich somit bei den einzelnen Cyanidspezies um verfahrensdefinierte Parameter, deren Bestimmung nach einer festgelegten Vorschrift zu erfolgen hat.

3.2 Vorkommen und Verwendung

Großtechnisch wird Cyanwasserstoff (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) durch katalytische Umsetzung von Ammoniak mit Methan, Kohlenstaub oder Kohlenmonoxid hergestellt (Hassauer & Griem, 1999).

Die Pyrolyse von Zuckerrübenmelasse dient ebenfalls der Blausäuregewinnung.

Cyanwasserstoff findet bei der Synthese von Kunststoffen und -fasern, sowie bei der Herstellung von Textilhilfsmitteln, Pharmazeutika und organischen Farbstoffen breite Anwendung.

Im Vorratsschutz wird Cyanwasserstoff in Mühlen, Schiffen, Speichern u. a. als Be-gasungsmittel verwendet.

Durch Neutralisation der Blausäure mit Natron- oder Kalilauge werden Alkalicyanide (Weltjahresproduktion: Hektotonnenmaßstab) erzeugt.

Cyanide dienen zur Herstellung von Cyanoferraten („Blutlaugensalze“), die als Oxidationsmittel zum Beispiel in Bleichbädern, in der Umkehrentwicklung von Filmen oder als anorganische Pigmentgrundstoffe (Herstellung von Berliner Blau) eingesetzt werden.

Alkalicyanide finden Verwendung in der Aufbereitung von Gold- und Silbererzen (Cyanidlaugerei), der Oberflächenhärtung (Carbonitrierung) von Stahl sowie in der Galvanotechnik (alkalische Cyanidbäder für Kupfer, Silber, Gold u. a.).

Neben diesen technischen Anwendungen kommt es allerdings auch zur unbeabsichtigten Freisetzung cyanidhaltiger Verbindungen.

So finden sich Cyanide in Automobilabgasen (Schuchmann & Laidler, 1972), in Brandgasen und im Zigarettenrauch (Bonsdorf et al., 1991) wieder.

Nach Schmelz & Hoffmann (1977) enthält der Rauch einer Zigarette 400 – 500 µg Cyanid, so dass folglich jeder Raucher inhalativ Cyanide aufnimmt.

Als unerwünschtes Nebenprodukt entstehen Cyanide weiterhin bei den Prozessen der Koks- und Roheisenerzeugung (Mansfeldt et al., 1989).

Auch auf ehemaligen Gaswerksgeländen sind Cyanide häufig verbreitet. Sie stammen in aller Regel aus der Gasreinigung und liegen als komplex gebundenes Berliner Blau vor.

Eine Vielzahl von Pflanzen und Mikroorganismen sind natürliche Cyanidquellen.

Die pflanzliche Synthese von Cyanwasserstoff (Cyanogenese) erfolgt durch enzymatische Spaltung organischer cyanidhaltiger Verbindungen (cyanogene Glykoside).

Heute sind etwa 10 000 Pflanzenarten mit cyanogenen Glykosiden bekannt.

Die wichtigsten Vertreter entstammen der Familie der Rosengewächse, zu der beispielsweise der Mandelbaum gehört. Auch Schmetterlingsblütler und Wolfsmilchgewächse, wie zum Beispiel Cassava (Maniok, Tapioka) enthalten cyanogene Glykoside (Seigler, 1975).

Die mikrobielle Cyanogenese wird von vielen Pilzen, insbesondere Basidiomyceten und Ascomyceten, sowie von heterotrophen nichtphotosynthetischen Bakterien betrieben (Knowles, 1976, 1988).

Sie erfolgt durch oxidative Decarboxylierung von Glycin und unterscheidet sich damit grundlegend von der pflanzlichen Cyanogenese.

3.3 Physikochemische Eigenschaften

Für die Beurteilung des Umweltverhaltens der Cyanide ist die Kenntnis ihrer physikochemischen Eigenschaften von besonderer Relevanz.

Cyanwasserstoff ist eine bei 25,7 °C siedende, sehr giftige und hochentzündliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch.

Infolge des relativ hohen Dampfdruckes ist reine Blausäure stark flüchtig.

Mit Wasser und Ethanol ist Blausäure beliebig mischbar.

Als schwache Säure ($K_s = 4,8 \cdot 10^{-10}$ mol/l) liegt sie, wie Abbildung 1 veranschaulicht, in sauren und neutralen Wässern als leicht flüchtiger Cyanwasserstoff, im alkalischen Bereich als Cyanid-Ion vor.

Bei einem pH-Wert von 9,2 verteilt sich der Cyanwasserstoff je zur Hälfte auf die undissoziierte und die ionische Form.

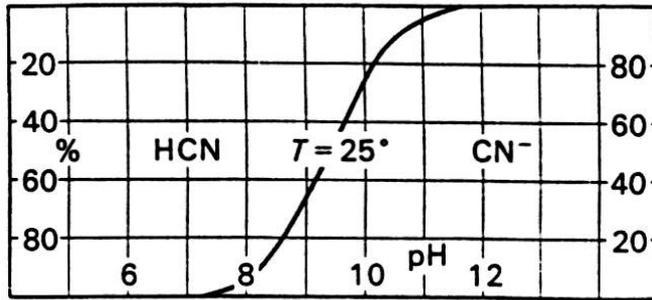


Abb. 1: pH-abhängige Existenzbereiche des Systems HCN/CN⁻ bei 25 °C (HÜTTER, 1992)

Bei pH-Werten unter 11,5 geben Cyanidlösungen Blausäure an die Luft ab, so dass zum Beispiel cyanidhaltige Galvanikbäder diesen Wert immer überschreiten müssen.

Vom Cyanwasserstoff leiten sich eine Vielzahl von Salzen ab. In Abhängigkeit von der Art der Verbindung werden sie als einfache oder komplexe Cyanide bezeichnet.

Alkali- und Erdalkalicyanide zählen zu den einfachen Cyaniden mit der allgemeinen Formel A(CN)_n, wobei A für ein Metall oder Ammonium steht und n die Valenz (Wertigkeit) des Metalls bzw. die Zahl der Cyanid-Gruppen angibt.

Die Alkali- und Erdalkalicyanide, von denen nur einige beständige Verbindungen bilden, sind farblose, sehr gut wasserlösliche und hoch toxische Verbindungen.

An feuchter Luft zersetzen sie sich langsam unter Abspaltung von Cyanwasserstoff.

Die wässrigen Lösungen reagieren alkalisch durch Hydrolyse zu Cyanwasserstoff und Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden.

Die Löslichkeit der einfachen Schwermetallcyanide differiert erheblich.

So zeigen beispielsweise die Cyanide des Cadmiums, Quecksilbers und Bleis eine sehr gute Wasserlöslichkeit, während Gold-, Silber- und Platincyanide nahezu unlöslich sind.

Das Cyanid-Ion neigt stark zur Komplexbildung. Mit den Übergangsmetallen bildet es eine Vielzahl von Cyanokomplexen, die zum Teil sehr stabil sind.

Die Übergangsmetalle fungieren als Zentral-Ion im Komplex, der sich durch die allgemeine Formel [M(CN)_n]^{m-n} beschreiben lässt. Dabei steht M für ein Übergangsmetall der Ladung (Ionenwertigkeit) + m und n für die Anzahl der Cyanid-Liganden.

Die komplexen Cyanide können als leicht- und als schwerlösliche Verbindungen vorliegen.

Die Alkalimetallcyanid-Komplexe, zu denen die Kaliumhexacyanoferrate („Blutlaugensalze“) gehören, sind alle leicht löslich.

Versetzt man eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit Eisen(III)-Salz bzw. eine Lösung des roten Blutlaugensalzes mit Eisen(II)-Salz, entsteht bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:1 ein kolloid gelöstes Berliner Blau (K[FeIIIFeII(CN)6]), das als lösliches Berliner Blau bezeichnet wird.

Die intensive Farbe ist auf die gleichzeitige Anwesenheit zweier Wertigkeitsstufen des gleichen Elements in ein und demselben komplexen Molekül zurückzuführen.

Bei Zugabe überschüssiger Eisen(III)- bzw. Eisen(II)-Ionen entsteht ein als unlösliches Berliner Blau bezeichneter Niederschlag (FeIII[FeIIIFeII(CN)6]3).

Infolge des möglichen Ladungsaustausches gibt diese Formel allerdings nur ein angenähertes Bild der tatsächlichen Zusammensetzung wieder.

In Tabelle 1 auf der nachfolgenden Seite sind wesentliche physikochemische Eigenschaften und charakteristische Daten ausgewählter Cyanidverbindungen, die Rückschlüsse auf umweltrelevante Prozesse und Reaktionen ermöglichen, überblicksmäßig zusammengestellt.

3.4 Struktur und chemische Bindung

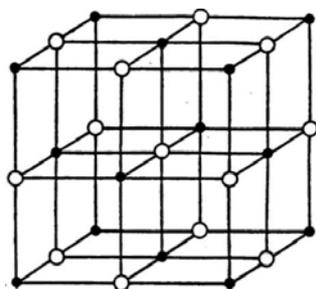
3.4.1 Struktur

Die jeweiligen Cyanidverbindungen können unterschiedlich strukturiert sein.

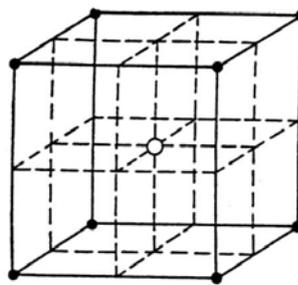
Cyanwasserstoff ist linear gebaut.

Der geometrische Bau der einfachen Cyanide leitet sich in einigen Fällen von der Ionenstruktur des Natrium- und Cäsiumchlorids ab.

In Abbildung 2a ist ein kubischer Raumausschnitt aus der „Natriumchlorid-Struktur“, wie sie beispielsweise von den Alkalicyaniden bevorzugt wird, wiedergegeben (Westermann, 1969).



(a)



(b)

Abb. 2: Struktur einfacher Cyanide

Jedes Alkalimetall ist dabei oktaedrisch von sechs Cyanid-Ionen und jedes Cyanid-Ion oktaedrisch von sechs Alkalimetall-Ionen umgeben.

In der von einigen Metallen, wie Thallium und Cäsium, bevorzugten „Cäsiumchlorid-Struktur“ (Abbildung 2b) wird jedes Metall-Ion kubisch von acht Cyanid-Ionen und jedes Cyanid-Ion von acht Metall-Ionen koordiniert.

In den Cyanokomplexen fungiert das Cyanid-Ion als Komplexlignand.

Die Konfiguration, d. h. die räumliche Anordnung der Liganden um das Metallzentrum hängt bei gegebener Koordinationszahl (Zähligkeit) von vielen Faktoren, wie der d-Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls, den elektronischen und sterischen Ligandenabstoßungen und der Zähigkeit des Liganden ab.

Mögliche Komplexkonfigurationen, in denen das Cyanid-Ion als einzähniger Ligand auftritt, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 1: Physikochemische Eigenschaften und charakteristische Daten ausgewählter Cyanidverbindungen

Einteilung	freie/leicht freisetzbare Cyanide			komplex gebundene Cyanide		
Bezeichnung	Cyanwasserstoff	Natriumcyanid	Kaliumcyanid	Kaliumhexa- cyanoferrat(III)	Kaliumhexa- cyanoferrat(II)	Eisen(III)-hexa- cyanoferrat(II)
Trivialname	Blausäure	Cyannatrium	Cyankali	rotes BLS ²⁾	gelbes BLS ²⁾	unlösliches BB ³⁾
Summenformel	HCN	NaCN	KCN	K ₃ [Fe ^{III} (CN) ₆]	K ₄ [Fe ^{II} (CN) ₆]	Fe ^{III} [Fe ^{III} Fe ^{II} (CN) ₆] ₃
Molare Masse [g/mol]	27,03	49,02	65,12	329,26	368,3	859,3
Wasserlöslichkeit (20°C) [g/l]	mischbar	583	680	315	220	schwer löslich
Siedepunkt (1013 hPa) [°C]	25,7	1497			zersetzlich	
Schmelzpunkt (1013 hPa) [°C]	-13,3	561,7	634,5	zersetzlich	70 (3 Hydrat)	
Dampfdruck (20 °C) [hPa]	830	1				
Dichte (20 °C) [g/cm ³]	0,687	1,596	1,55	1,89	1,85	1,80
Flammpunkt [°C]	-17,8					
MAK-Wert [mg/m ³]	11	5 ¹⁾	5 ¹⁾	1 ¹⁾	1 ¹⁾	
Wassergefährdungsklasse	3	3	3	1	1	

Erläuterungen: ¹⁾ Cyanid berechnet als einatembarer Aerosolanteil

²⁾ Blutlaugensalz

³⁾ Berliner Blau

Tab. 2: Räumlicher Bau von Cyanokomplexen der Übergangsmetalle

Typ	Komplexe Struktur	Beispiele
M(CN) ₂	Linear	Ag(CN) ₂ ⁻ , Au(CN) ₂ ⁻
M(CN) ₄	Tetraedrisch	Cu(CN) ₄ ³⁻ , Zn(CN) ₄ ²⁻
	Quadratisch-planar	Co(CN) ₄ ²⁻ , Ni(CN) ₄ ²⁻ , Pd(CN) ₄ ²⁻ , Pt(CN) ₄ ²⁻
M(CN) ₅	trigonal-bipyramidal	Ni(CN) ₅ ³⁻
	Quadratisch-pyramidal	Co(CN) ₅ ²⁻ , Ni(CN) ₅ ³⁻
M(CN) ₆	Oktaedrisch	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Cr(CN) ₆ ³⁻
M(CN) ₇	pentagonal-bipyramidal	V(CN) ₇ ⁴⁻
M(CN) ₈	dodekaedrisch	Mo(CN) ₈ ⁴⁻

Die realen Konfigurationen können allerdings durch Abstands- und/oder Winkelverzerrungen mehr oder weniger von den idealen Komplexgeometrien abweichen.

Die niedrigen (<4) und die hohen Koordinationszahlen (>6) werden vergleichsweise selten und nur unter besonderen Bedingungen aufgefunden. Am häufigsten vertreten sind die sechsfach koordinierten Komplexe.

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich schwerpunktmäßig auf die *Hexacyano-ferrate* als wichtigsten Vertreter der oktaedrischen Koordination.

Das ist die Bindungsform, in der die Cyanide beispielsweise im Kompost des Kurparks Schlema oder in der Gasreinigermasse vorliegen.

Die Struktur der Hexacyanoferrate leitet sich von einem einfachen Würfelgitter ab, in dem die Würfecken von Fe-Ionen und die Würfelkanten zwischen den Fe-Ionen von Cyanid-Ionen besetzt sind.

Letztere sind mit den beiden Fe-Ionen auf der einen Seite über C (stärkere Bindung), auf der anderen Seite über N (schwächere Bindung) verknüpft, so dass jedes Fe-Ion oktaedrisch von sechs CN und jedes CN-Ion diagonal von zwei Fe-Ionen umgeben ist, was einer Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CN})_{6/2} = \text{Fe}(\text{CN})_3$ bzw. $\frac{1}{2} [\text{FeFe}(\text{CN})_6]$ entspricht.

Die Struktur des unlöslichen Berliner Blau, das immer als Hydrat $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14$ bis 16 H₂O erhalten wird, leitet sich von der in Abbildung 3 veranschaulichten Struktur ab.

Ein Viertel der Fe²⁺-Plätze, also etwa das Zentrum der wiedergegebenen Elementarzelle bleiben frei und drei Viertel der Fe³⁺-Ionen, also etwa alle Flächemitten, sind von nur vier Cyanogruppen und dafür zwei Wassermolekülen koordiniert: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NC})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Die verbleibenden Fe³⁺- und alle Fe²⁺-Ionen haben die Koordination $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NC})_6]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (HOLLEMANN & WIBERG, 1995).

Analoge Strukturen kommen auch den anderen komplexen Eisencyaniden zu.

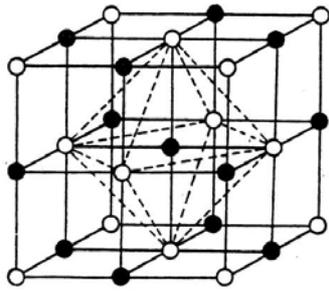


Abb. 3: Struktur des unlöslichen Berliner Blau

3.4.2 Chemische Bindung

Der in den Cyanokomplexen vorliegende Bindungszustand sowie daraus folgende Eigenschaften wie Komplexstabilität und –zusammensetzung, Koordinationsgeometrie und magnetisches Verhalten lassen sich durch verschiedene Modelle erklären.

Im Rahmen der „Valenzstruktur-Theorie“ (VB-Theorie, valence-bond-Theorie, Elektronenpaartheorie) werden die CN-Liganden und das Metallzentrum durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft und die polaren Bindungsanteile in zweiter Näherung berücksichtigt.

Die „Ligandenfeld-Theorie“ (LF-Theorie) stellt indes den elektrovalenten Anteil der Koordinationsverbindungen in den Vordergrund und untersucht die elektrostatischen Wirkungen der als punktförmige Ladungen behandelten Liganden auf die Energie der d-Valenzelektronen des Komplexzentrums.

Tatsächlich aber sind Koordinationsbindungen keinesfalls rein elektrostatischer Natur, da vielfach Kovalenzanteile eine erhebliche Rolle spielen.

Speziell bezüglich der betrachteten stark gebundenden CN-Liganden hat sich die LF-Theorie als weniger geeignet erwiesen (HOLLEMANN & WIBERG, 1995).

Die „Molekülorbital-Theorie“ (MO-Theorie), welche die wesentlichen Merkmale der Valenzstruktur- und der Ligandenfeld-Theorie in sich vereint, ermöglicht derzeit die umfassendste Deutung der Eigenschaften von Komplexen.

Dem Gewinn einer besseren Annäherung an die wahren Bindungsverhältnisse steht allerdings der Verlust an Anschaulichkeit entgegen.

Vor diesem Hintergrund sollen die Bindungsverhältnisse der Hexacyanoferrate mit der Valenzstruktur-Theorie von *Pauling* gedeutet werden.

Danach kommt es zur Bildung gerichteter kovalenter Bindungen, wenn unbesetzte Hybridorbitale des Eisenions mit einem Orbital der CN-Liganden, das mit zwei freien Elektronen besetzt ist, in Wechselwirkung treten.

Die Komplexbildungstendenz hängt in entscheidender Weise mit dem Bestreben des Eisenions zusammen, durch die Vereinigung mit dem Cyanid Edelgas-Elektronen-schalen zu erlangen („Edelgasregel“).

Beim Hexacyanoferrat(II)-Ion steuern die sechs CN-Liganden je ein Elektronenpaar zur Besetzung der Orbitale des Eisens bei. Eisen besitzt im ungeladenen Zustand 26 Elektronen. Im vorliegenden Komplexion ist es zweifach positiv geladen, hat also mit $(26-2+12=)$ 36 Elektronen die Elektronenkonfiguration des Edelgases Krypton, die dem Hexacyanoferrat(II)-Komplex eine relativ hohe Stabilität verleiht.

Der oktaedrische Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ weist hingegen eine ungerade Elektronenzahl auf (23 Elektronen vom Fe³⁺ + 12 Elektronen von 6CN⁻ = 35 Elektronen). Er ist demzufolge auch instabiler und wirkt als Oxidationsmittel, da er

sich das zur Kryptonschale noch fehlende Elektron zu beschaffen und in den oktaedrischen Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ überzugehen sucht.

Nach der VB-Theorie rücken die Einzelelektronen in den d-Orbitalen des Zentralatoms paarweise zusammen.

Hierdurch werden innere d-Orbitale frei, die nach Hybridisierung mit unbesetzten s- und p-Orbitalen der nächst höheren Schale die Ligandenelektronen aufnehmen.

Zugleich erniedrigt sich der durch die Anzahl ungepaarter Elektronen gegebene Paramagnetismus.

In der Tabelle 3 ist die Elektronenanzahl in den freien Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen und in ihren Komplexen schematisch dargestellt.

Tab. 3: Elektronenkonfiguration von Fe im Cyanokomplex nach der VB-Theorie

Freies Ion bzw. Zentral- atom	Elektronenanzahl									Zahl der ungepaarten Elektronen	Magnetismus	Räumliche Konfiguration
	3 d			4 s	4 p							
Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑					5	paramagnetisch	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1	paramagnetisch	$d^2 s p^3$, Oktaeder
Fe^{2+}	↑↓	↑	↑	↑	↑					4	paramagnetisch	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	diamagnetisch	$d^2 s p^3$, Oktaeder

Erläuterungen: Jedes Orbital ist durch ein Kästchen dargestellt. Grau unterlegte Kästchen stellen die zur Komplexbildung herangezogenen Hybridorbitale dar. Die in den Kästchen eingetragenen Pfeile symbolisieren die in den Orbitalen enthaltenen Elektronen.

Wie die Tabelle 3 zeigt, werden bei Bildung der Cyanokomplexe zwei 3d-, ein 4s- und drei 4p-Orbitale benutzt, die nach d^2sp^3 -Hybridisierung zur Oktaederkonfiguration führen (SPICE, 1971).

Koordinationsverbindungen dieses Typs werden als low-spin-Komplexe (auch inner-orbital-Komplexe, früher Durchdringungskomplexe) bezeichnet.

Das eine ungepaarte Elektron verursacht im $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Komplex schwachen Paramagnetismus. Fe^{2+} besitzt ein Elektron mehr. Nach Komplexbildung sind alle Elektronen gepaart, woraus Diamagnetismus resultiert.

3.5 Toxizität

3.5.1 Leicht freisetzbare Cyanide

Der Gesamtcyanidgehalt gestattet noch keine Aussage über die Toxizität der vorliegenden Verbindungen. Hierzu ist eine Differenzierung zwischen den einzelnen Cyanid-spezies unumgänglich.

Leicht freisetzbare Cyanide liegen im physiologischen pH-Milieu überwiegend als Cyanwasserstoff vor, der sich durch eine hohe akute Toxizität auszeichnet.

Die Effekte bei inhalativer Aufnahme als auch bei dermalen oder oraler Exposition treten in Abhängigkeit von der Dosis nach einigen Minuten bis wenigen Stunden auf.

Die Giftwirkung von Cyanwasserstoff und einfachen Cyaniden wie KCN und NaCN, die im sehr sauren Milieu des Magens fast vollständig zu Blausäure umgesetzt werden, beruht auf der Komplexbildung des dreiwertigen Eisens der Cytochromoxidase (Warburgsches Atmungsferment).

Hierdurch wird die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} und die anschließende Oxidation des Cytochrom-Eisens verhindert, so dass die Sauerstoffabgabe des Blutes an das durchströmte Gewebe und die damit verbundene intrazelluläre Atmung unterbunden wird („innere Erstickung“) (RAPOPORT, 1969).

Cyanide hemmen außerdem konzentrationsabhängig eine Reihe von weiteren wichtigen Metallenzymen der Zelle (Katalase, Peroxidase, Succinat-Dehydrogenase u. a.).

Bedeutendste Angriffspunkte des Cyanids sind die Gehirnzellen (NTP, 1993).

Die tödliche Dosis bei Stoßaufnahme durch den Menschen wird nach CHRISTENSEN (1974) mit 0,57 mg CN^-/kg Körpergewicht, nach FÜHNER (1943) und BÜCHEL (1970) mit 1,0 mg CN^-/kg Körpergewicht angegeben.

Bei einem Körpergewicht von 70 kg würde die Letaldosis demnach zwischen 40 und 70 mg CN^- liegen.

Nur ein geringer Anteil des Cyanids wird unverändert über die Nieren und die Atemwege ausgeschieden. Der mengenmäßig größere Anteil der Verstoffwechslung des Cyanids besteht in seiner Umsetzung zu Thiocyanat.

Diese Entgiftung bewirkt, dass geringe Cyanidaufnahmen auch bei chronischer Exposition in der Regel durch Bildung von Thiocyanat kompensiert werden und nicht zu gesundheitsabträglichen Wirkungen beim Menschen führen (FREIE HANSESTADT BREMEN, 1999).

3.5.2 Komplex gebundene Cyanide

Die Verfügbarkeit von Cyanid aus komplexen Verbindungen ist in Abhängigkeit von der Beständigkeit des Cyanokomplexes eingeschränkt.

Zahlenmäßig wird die Beständigkeit eines hydratisierten Komplexes durch die Stabilitätskonstante K_B (auch Bildungs- oder Assoziationskonstante) zum Ausdruck gebracht.

Je größer K_B ist desto größer ist auch die thermodynamische Beständigkeit des jeweiligen Komplexes in Wasser, desto weniger Cyanid kann unter sonst gleichen Bedingungen freigesetzt werden.

Einen Überblick über die Stabilität einiger Cyanokomplexe in Wasser gibt die folgende Tabelle.

Tab. 4: Stabilitätskonstanten K_B einiger Cyanokomplexe in Wasser bei Raumtemperatur (Holleman & Wiberg, 1995)

Komplex	$\log K_B$
$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$	10.3
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	19
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	20
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	21
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	22
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	27
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	28
$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$	30
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	31
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	37
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	39
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	44
$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$	>44

Die Cyanokomplexe von Blei, Cadmium, Zink, Silber, Nickel und Kupfer sind demnach toxischer als die von Eisen.

Widersprüchlich zu den Ausführungen der chemischen Bindung erscheint die größere Stabilitätskonstante von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (10^{44}) im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (10^{37}).

Der Hexacyanoferrat(II)-Komplex müsste vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet auf Grund der kleineren Stabilitätskonstanten instabiler sein.

Tatsächlich jedoch belegen spektroskopische Untersuchungen sowie Bestimmungen der Bindungsabstände in Übereinstimmung mit den aufgefundenen Komplexbildungs-enthalpien eindeutig die stärkeren Fe-CN-Bindungen im Eisen(II)-Komplex (HOLLE-MANN & WIBERG, 1995).

Ursächlich hierfür ist das in der Praxis eine entscheidende Rolle spielende kinetische Verhalten der Komplexe, das durch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Komplexumwandlung bestimmt wird. Infolge der beachtlich stärkeren Hydratisierung des höher geladenen Eisen(II)-Komplexes, einhergehend mit einem Verlust an molekularer Bewegungsfreiheit, ist der Hexacyanoferrat(II)-Komplex kinetisch stabiler.

Im Cyanokomplex des Eisen(III) hingegen ist ein schnellerer Ligandenaustausch möglich. Der Komplex ist kinetisch labiler. Er setzt unter sonst gleichen Bedingungen mehr Cyanid frei und ist deshalb toxischer.

Die geringe Toxizität von komplex gebundenen Eisencyan(II)-Verbindungen zeigt sich in der gemäß Zusatzstoff-Zulassungsverordnung (1981) erlaubten Verwendung in der Lebensmittelindustrie, zum Beispiel zur Erhaltung der Rieselfähigkeit bei Speisesalz oder beim Schönen von Wein.

Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) findet zudem als Antidot bei Thalliumvergiftungen therapeutische Verwendung (ALTHAUS & SCHÖSSNER, 1991).

3.6 Analytik

3.6.1 Grundlagen

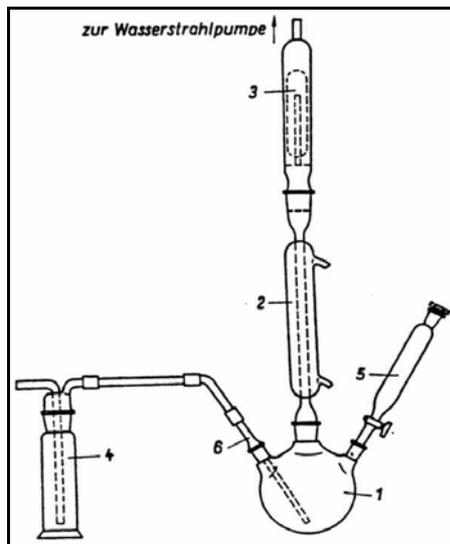
Einführend wurde bereits darauf verwiesen, dass es sich bei den Parametern Gesamtcyanid und leicht freisetzbares Cyanid um verfahrensdefinierte („operationally defined“) Parameter handelt.

Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen und insbesondere bei der Fragestellung, ob gesetzliche Grenzwerte unter- oder überschritten werden, ist deshalb die strikte Einhaltung existierender Normvorschriften von entscheidender Bedeutung.

Deutsche wie auch internationale Regelwerke versuchen der unterschiedlichen Toxizität der Cyanidverbindungen durch eine Differenzierung zwischen *freien bzw. leicht freisetzbaren Cyaniden* und *Gesamtcyaniden* gerecht zu werden.

Grundsätzlich kann die Cyanid-Analytik in einen präparativen und einen Nachweis-Schritt gegliedert werden.

Der präparative Schritt beinhaltet die Zersetzung der jeweiligen Cyanidverbindungen und die Abtrennung als Cyanwasserstoff. In Abbildung 4 ist der prinzipielle Aufbau der Apparatur zur Cyanidzersetzung und HCN-Abtrennung dargestellt.



- | | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| 1 500 ml-Dreihalsrundkolben | 4 Waschflasche |
| 2 Rückflusskühler | 5 Tropftrichter |
| 3 Absorptionsgefäß | 6 Kapillare zur Lufteinleitung |

Abb. 4: Apparatur zur Cyanidzersetzung und HCN-Abtrennung

Die Bedingungen bei der Cyanidzersetzung können je nach zu erfassender Cyanid-spezies variieren.

Der Cyanwasserstoff wird mit Hilfe eines Luftstromes ausgetrieben und in Natrium-hydroxid-Lösung absorbiert.

Der Nachweis der in der Absorptionslösung enthaltenen Cyanidionen kann auf zwei Wegen erfolgen:

- photometrisch über die Reaktion mit dem aktiven Chlor des Chloramin-T zu Cyano-chlor, das mit Pyridin-4-carbonsäure und 1,3-Dimethylbarbitursäure zu einer Farbreaktion führt, oder
- titrimetrisch gegen Silbernitrat, wobei im Überschuss vorhandene Silberionen mit 5-(4-Dimethylaminobenzyliden)-Rhodanin einen roten Silberkomplex bilden.

3.6.2 Aufschlussbedingungen zur Cyanidersetzung

Beim Vergleich der derzeit gültigen normativen Verweisungen zur Definition der *Gesamtcyanide* zeigte sich für die einzelnen Matrices (Wasser, Boden, Abfall) eine weitgehende Übereinstimmung.

Demnach werden als Gesamtcyanid die Summe der einfachen und komplexen Cyanide und außerdem diejenigen organische Cyangruppen enthaltenden Verbindungen verstanden, die im salzsauren Auszug nach einstündiger (Wasser) bzw. zweistündiger (Boden) Zersetzung bei Siedetemperatur Cyanwasserstoff abspalten.

Die vorherige Zugabe von Kupfer(II)- und Zinn(II)-Salzen katalysiert die Zersetzung komplex gebundener Cyanide.

Anders indes die Konventionen zur Bestimmung der *freien/leicht freisetzbaren Cyanide*, die sich hinsichtlich der Effektivität der Cyanidersetzung deutlich unterscheiden, was von entscheidendem Einfluss auf die Größenordnung der quantifizierten Cyanidgehalte ist.

In der folgenden Übersicht sind die den jeweiligen Regelwerken entnommenen Arbeitsbedingungen zur Cyanidersetzung und Abtrennung des Cyanwasserstoffes zusammengestellt.

Tab. 5: Aufschlussbedingungen zur Zersetzung der leicht freisetzbaren Cyanide

Verfahren/Richtlinie	Datum	Matrix	Arbeitsbedingungen	
DIN 38405-13	02/1981	Wasser	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	4 Raumtemperatur 4 Stunden
CN 2/79 LAGA	12/1983	Abfall	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	4 Raumtemperatur 4 Stunden
DIN 38405-14	12/1988	Wasser CN ⁻ <1 mg/l	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	4 Raumtemperatur 4 Stunden
E ISO/DIS 11262	12/1998	Boden	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	4 Siedetemperatur 1 Stunde
E ISO/DIS 14403	05/1998	Wasser	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	3,8 125 °C systemabhängig

Differenzen bestehen somit vordergründig bezüglich der vorgegebenen Zersetzungstemperaturen und –zeiten, was zwangsläufig Auswirkungen auf die Cyanidfreisetzung aus den jeweiligen Verbindungen hat.

Bei einem pH-Wert von 4 und Raumtemperatur werden, während einer Zeitdauer von vier Stunden, Blausäure und ihre Alkali- und Erdalkalisalze sowie die einfachen Zink- und Cadmiumcyanide vollständig erfasst.

Mit der Destillation bei Siedetemperatur und einem pH-Wert von 4 werden zusätzlich die schwach komplexen Cyanide des Zinks, Cadmiums und Kupfers angegriffen (INSTITUT FÜR WASSERWIRTSCHAFT BERLIN, 1975).

Der normgemäß zu erfolgende Zusatz von Zinksalz soll dabei die Freisetzung von Cyanidionen aus den stabilen komplex gebundenen Cyaniden, wie den Cyaniden des Nickels, Eisens und Cobalts sowie aus den organischen Verbindungen mit cyanogenen Gruppen, unterdrücken.

Für die Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide im Boden gibt die Bundes- Bodenschutzverordnung (1999) in Anlehnung an internationale Regelwerke einen einstündigen Aufschluss bei Siedetemperatur und einen pH-Wert von 4 vor (E ISO/DIS 11262).

In der Wasseranalytik ist eine Destillation bei Raumtemperatur (DIN 38405-13 und -14) als auch bei Siedetemperatur (E ISO/DIS 14403) zulässig.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde konventionell die Zersetzung der leicht freisetzbaren Cyanide im Feststoff und im Wasser unter vergleichbaren Aufschlussbedingungen vorgenommen.

Dieses Vorgehen war auch auf Grund der festgestellten Diskrepanz, dass im Feststoff nachgewiesenes leicht freisetzbares Cyanid im Eluat, unter den „milderen“ Aufschlussbedingungen der D13 nicht wieder gefunden wurde, sinnvoll.

Die zur Methodvalidierung realisierten Maßnahmen zur Qualitätssicherung werden unter Gliederungspunkt 3.7 behandelt.

3.7 Analytische Qualitätssicherung

3.7.1 Allgemeines

Exakte Messergebnisse sind die Voraussetzung zur Erlangung zuverlässiger Aussagen.

Deshalb müssen Analyseergebnisse nicht nur *repräsentativ* für einen definierten Anwendungsbereich sein, sondern auch *reproduzierbar*, *nachvollziehbar* und auf jeden Fall *richtig*.

Die Genauigkeit ist eine allgemeine qualitative Bezeichnung für die Annäherung von Messergebnissen an den wahren Wert.

Sie wird charakterisiert durch die Richtigkeit und Präzision.

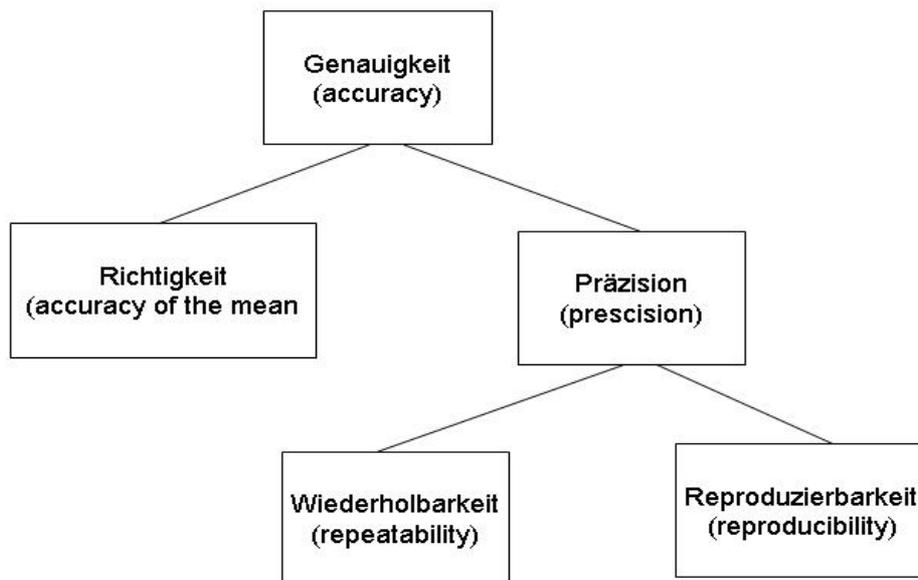


Abb. 5: Unterbegriffe zur Genauigkeit

Während die *Richtigkeit* ein Maß für die Übereinstimmung von wahren Wert und dem Mittelwert aus unablässig wiederholten Messwerten eines vorgegebenen Untersuchungsverfahrens ist, quantifiziert die *Präzision* die Übereinstimmung zwischen Ergebnissen, die bei wiederholter Anwendung eines Untersuchungsverfahrens ermittelt werden (OELSNER, 1999).

Im Feststoff erfolgte die Überprüfung der Richtigkeit des angewandten Analyseverfahrens durch Aufstockung von cyanidfreiem Boden mit bekannten Konzentrationen verschiedener Standardlösungen und Ermittlung der Wiederfindungsraten.

Gleichsam wurde in die Richtigkeitskontrolle ein zertifiziertes Referenzmaterial, also ein Material mit garantiertem Analytgehalt, einbezogen.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Wasseranalytik wurden ebenfalls zertifizierte Referenzmaterialien eingesetzt. Bei den Referenzmaterialien handelte es sich um RTC-Standards der Resource Technology Corporation, Laramie, WY 82070, USA.

Die Präzision der angewandten Verfahren wurde durch Mehrfachanalysen kontrolliert.

Für jeden der aus den Mehrfachbestimmungen ermittelten Analysedatensätze wurden die Mittelwerte \bar{x} , Standardabweichungen s , Variationskoeffizienten VK (entspricht der

relativen Standardabweichung) und die Wiederfindungsraten WFR nach folgenden Formeln berechnet (FUNK et al., 1992; NEITZEL & MIDDEKE, 1994):

Mittelwert:
$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

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

$$\text{Variationskoeffizient: } VK = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$\text{Wiederfindungsrate: } WFR = \frac{\bar{x}}{x_{soll}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Erläuterungen: N = Anzahl der Messwerte

x_i = einzelner Messwert

x_{soll} = Sollkonzentration

3.7.2 Richtigkeits- und Präzisionskontrolle der Feststoffanalytik

Zur Methodvalidierung kam ein RTC-Sediment-Standard (PR 96962) mit einer Sollkonzentration von **6,04 mg/kg** zum Einsatz.

Bei allen Überprüfungen wurden die zertifizierten Kontrollgrenzen eingehalten.

Als zusätzliche Kontrollgröße für die Beurteilung der Richtigkeit diente die Wiederfindungsrate. Die Streuung der Analyseergebnisse wurde über den Variationskoeffizienten abgeschätzt.

Aus der Tabelle 6 gehen die auf der Grundlage der E ISO/DIS 11262 ermittelten Verfahrenskenndaten hervor.

Tab. 6: Wiederfindung und Variationskoeffizient des Cyanidgehaltes im Sedimentstandard nach E ISO/DIS 11262

Parameter	Sollwert mg/kg	Messwerte				\bar{x}	s	VK	WFR
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%
Cyanid _{gesamt}	6,04	6,52	6,02	6,04	5,92	6,12	0,269	4,4	101

Die für die Gesamtcyanidbestimmung ermittelte Wiederfindungsrate von 101 % und die relative Standardabweichung von 4,4 % liegen in einem optimalen Wertebereich.

Bei den Aufstockversuchen wurde sich an dem für die praktische Versuchsdurchführung relevanten Arbeitsbereich orientiert.

In einem ersten Schritt wurde zunächst die Cyanidfreiheit des Ausgangsmaterials (Einheitserde) vor Standardzugabe überprüft.

Die Cyanidgehalte (gesamt und leicht freisetzbar) lagen unter der Bestimmungsgrenze des Verfahrens.

Nach Zugabe einer definierten Menge an Standardsubstanz in Form von Kaliumcyanid, Berliner Blau, rotem und gelbem Blutlaugensalz erfolgte eine erneute Analyse der aufgestockten Proben.

Tab. 7: Wiederfindungsraten und Variationskoeffizienten der Cyanidgehalte im aufgestockten Boden nach E ISO/DIS 11262

aufgestockte Verbindung	Sollwert		Cyanid _{gesamt}					Cyanid _{leicht freisetzbar}				
	CN _{ges.}	CN _{l.fr.}	Messwerte			VK	WF R	Messwerte			VK	WFR
	mg/kg	mg/kg	mg/kg			%	%	mg/kg			%	%
KCN	800	800	758	734	733	1,9	92,7	754	728	728	2,0	92,1
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	800	<1	531	533	606	7,7	69,6	11,1	12,6	8,2	21,0	1,3 ¹⁾
K ₃ [Fe(CN) ₆]	800	<1	765	778	712	4,7	94,0	10,5	10,7	10,2	2,4	1,3 ¹⁾
K ₄ [Fe(CN) ₆]x3H ₂ O	800	<1	762	761	798	2,7	96,7	21,0	19,9	17,4	9,5	2,4 ¹⁾

Erläuterung: ¹⁾ Prozentangabe bezieht sich auf Gesamtcyanidgehalt

Die Ergebnisse der mit Kaliumcyanid dotierten Proben zeigen, dass sich die unterschiedlichen Aufschluss- und Destillationsbedingungen bei der Bestimmung des gesamten und leicht freisetzbaren Cyanids nicht auf die Effizienz der Cyanid-Freisetzung auswirken.

Kaliumcyanid als einfache Cyanidverbindung wird bereits nach einstündiger Zersetzung bei Siedetemperatur und einem pH-Wert von 4 in einer Größenordnung von 92,1 % wiedergefunden.

Die Wiederfindungsrate der mit Kaliumhexacyanoferrat(II) und -(III) aufgestockten Proben liegt bei 96,7 bzw. 94,0 %.

Die genannten Cyanidspezies werden demnach unter den vorgeschriebenen Verfahrensbedingungen nahezu vollständig aufgeschlossen

Im Gegensatz dazu wurde der Berliner-Blau-Komplex nur zu etwa 70 % wiedergefunden, das heißt, dass nach den normativen Vorgaben die Cyanidzersetzung beim Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) nicht quantitativ ist.

Die Ergebnisse verdeutlichen darüber hinaus, dass nach einstündiger Destillation bei Siedetemperatur und einem pH-Wert von 4 aus den Eisencyankomplexen Blausäure freigesetzt wird. Die ermittelte Freisetzungsrate beträgt 1,3 bzw. 2,4 % der Gesamtcyanidkonzentration (vgl. Tab. 7).

Die größte Freisetzung zeigte sich beim gelben Blutlaugensalz. Bei einer Aufstock-Konzentration von 800 mg/kg Gesamtcyanid werden im Mittel 19,4 mg/kg als leicht freisetzbares Cyanid wiedergefunden.

Die als leicht freisetzbare Verbindungen ermittelten Cyanide sind folglich den vorgegebenen Aufschlussbedingungen zuzuschreiben und nicht auf tatsächlich im Ausgangsmaterial vorhandene leicht freisetzbare Cyanide.

3.7.3 Richtigkeits- und Präzisionskontrolle der Wasseranalytik

Als zertifizierte Referenzmaterialien gelangten zwei RTC-Wasserstandards zum Einsatz.

Es handelte sich um einen KCN-Standard (I-047-2) mit einer Sollkonzentration von 0,445 mg/l CN⁻ sowie einen K₃[Fe(CN)₆]-Standard (I-047-1) mit einer Sollkonzentration von 0,243 mg/l CN⁻.

Analysegrundlage bildete die DIN 38405-13. Die leicht freisetzbaren Cyanide wurden in Anlehnung an die Vorgaben zur Bodenuntersuchung nach einstündiger Zersetzung bei Siedetemperatur und einem pH-Wert von 4 bestimmt.

Tab. 8: Wiederfindungen und Variationskoeffizienten der überprüften Wasserstandards

Verbindung	Parameter	Sollwert mg/l	Messwerte				\bar{x}	s	VK	WFR
			mg/l				mg/l	mg/l	%	%
KCN	Cyanid _{l. freisetzbar}	0,445	0,41	0,42	0,46	0,37	0,415	0,0370	8,9	93,3
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Cyanid _{gesamt}	0,243	0,22	0,21	0,24	0,26	0,233	0,0222	9,5	95,7
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Cyanid _{l. freisetzbar}	<0,01	0,11	0,11	0,13	0,16	0,128	0,0236	18,5	52,7 ¹⁾

Erläuterung: ¹⁾ Prozentangabe bezieht sich auf Gesamtcyanidgehalt

Mit einer Wiederfindungsrate von 93,3 % und einem Variationskoeffizienten von 8,9 % liefert das angewandte Analyseverfahren zur Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide hinreichend genaue Ergebnisse.

Das trifft gleichwohl für die aus Kaliumhexacyanoferrat(III) ermittelten Gesamtcyanidgehalte zu, deren Wiederfindung bei 95,7 % und Variationskoeffizient bei 9,5 % liegt.

In Analogie zu den Feststoffen wird auch aus den in Wasser gelösten Eisencyan-komplexen unter den angewandten Aufschluss- und Destillationsbedingungen zur Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide Blausäure freigesetzt.

Der aus dem stabilen Metallcyanokomplex als leicht freisetzbares Cyanid erfasste Anteil beträgt in dem vorliegenden niedrigen Konzentrationsniveau über 50 % des Gesamt-cyanidgehaltes, wobei mit steigender Konzentration eine exponentielle Abnahme zu verzeichnen ist. Eine exakte analytische Trennung der komplexen Cyanide von tatsächlich vorhandenen leicht freisetzbaren Cyaniden ist somit nur bedingt möglich.

Die aus der vierfachen Wiederholung ermittelte relative Standardabweichung von 18,5 % ist vergleichsweise hoch.

Die relativ große Streubreite lässt Rückschlüsse auf die Robustheit des angewandten Verfahrens zu.

Eine vergleichbare Streuung der leicht freisetzbaren Cyanidgehalte wurde auch bei der mit Berliner Blau aufgestockten Bodenprobe sowie bei den weiteren Untersuchungen mit realen Substratproben registriert.

Zusammenfassend lässt sich aus den realisierten Maßnahmen zur Methodvalidierung konstatieren, dass die angewandten Verfahren in der Feststoff- und Wasseranalytik zum Erhalt reproduzierbarer und richtiger Analyseergebnisse hinsichtlich

der leicht freisetzbaren Cyanide aus den einfachen Cyaniden und
der Gesamtcyanide aus den Kaliumhexacyanoferraten

geeignet sind.

Eisenhexacyanoferrat wird nach den Vorgaben der Norm im Boden lediglich zu etwa 70 % erfasst. Die geringe Wasserlöslichkeit des Berliner Blau-Komplexes lässt eine vergleichende Betrachtung für die Wasseranalytik nicht zu.

Die Aufschluss- und Destillationsbedingungen zur Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide sind in beiden Matrices allerdings so „hart“, dass aus Eisencyanokomplexen teilweise Blausäure freigesetzt wird, was das Vorhandensein von leicht freisetzbaren Cyaniden im Untersuchungsmaterial vortäuscht.

Diese Erkenntnis ist von entscheidender Tragweite für die weiteren Versuchsdurchführungen, insbesondere zur Beurteilung der sich potenziell beim Abbau komplexer Cyanide bildenden leicht freisetzbaren Verbindungen.

4 Abbau komplexer Cyanide unter Freilandbedingungen

4.1 Charakterisierung der Beschaffenheit der Untersuchungssubstrate

4.1.1 Allgemeines

Die Untersuchungen zum Abbauverhalten der komplexen Cyanide wurden an dem als Kompost bzw. humusangereicherter Oberboden deklarierten cyanidhaltigem Substrat aus dem Papierrecycling vorgenommen, wie es im Kurpark Schlema aufgebracht wurde.

Exemplarisch wurde in die Untersuchungen darüber hinaus verbrauchte Gasreinigermasse, die von einem ehemaligen Gaswerkstandort gewonnen wurde, einbezogen.

Bei dem Kompost handelte sich um ein Gemisch aus sogenanntem Deinkingschlamm mit mehr oder weniger hohen Anteilen Grünschnitt, Abfallrinde und Rückständen aus der Humusabsiebung.

Deinkingschlämme sind Abfälle aus der Altpapierverarbeitung.

Die Bezeichnung „Deinking“ stammt aus der Papiermachersprache und bezieht sich auf ein Reinigungsverfahren bei der Herstellung von Recyclingpapieren aus bedrucktem Altpapier.

In der Deinkinganlage erfolgt durch Flotation eine Abtrennung der Farbpigmente von den Papierfasern, nachdem vorher eine Alkalibehandlung vorgenommen wurde.

Dabei lässt es sich nicht vermeiden, dass auch Faser- und Füllstoffe abgeschieden werden.

Häufig wird der abgetrennte Deinkingschlamm auch mit Schlämmen weiterer Reststoffströme aus der Recyclingpapierherstellung gemischt.

Dementsprechend indifferent können die Zusammensetzung des Schlammes und seine Anteile an Problemstoffen, wie zum Beispiel Cyaniden, Kohlenwasserstoffen, Schwermetallen und Organohalogenverbindungen sein.

Stofflich handelt es sich im Wesentlichen um organisch-mineralische Schlämme mit etwa 25 – 30 % organischer Substanz, ca. 12 % Calciumoxid, ca. 12 % Ton sowie einem geringen Anteil an Makro- und Mikronährstoffen.

Zusätzlich beinhalten die Schlämme eine Vielzahl organischer und anorganischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise Wachse, Weichmacher, Entschäumer, Stabilisatoren, Farbpigmente u. a. m. (POTHMANN, 1997).

Die Cyanide im Deinkingschlamm liegen als Berliner Blau vor, das Bestandteil der blauen Farbe im Papier ist.

Das Ausgangsmaterial für die Versuchsdurchführungen wurde von den Haufwerken auf dem Gelände der Firma Südhumus in Hartmannsdorf, dem Hersteller des cyanidhaltigen Substrates, gewonnen.

Die Gasreinigermasse stammte von einem ehemaligen Gaswerk in Zwönitz.

Bei der Gasreinigermasse handelt es sich um Raseneisenerz ($\text{FeO}(\text{OH})$), das der Entfernung von Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff aus dem Kokereigas diente.

Die Stilllegung des Gaswerkes erfolgte bereits Anfang der 20er Jahre.

Seit dieser Zeit befindet sich die abgelagerte Gasreinigermasse im Untergrund, überdeckt von einer ca. 0,75 m mächtigen Erdstoffauffüllung.

4.1.2 Zusammensetzung der untersuchten Substrate und Diskussion

Organoleptisch war das als Kompost deklarierte Substrat charakterisiert durch eine dunkelgraue Farbe ohne auffällige Geruchsindikationen, mit mehr oder weniger großen Anteilen an Holz bzw. Rindenmulch.

Bei der Gasreinigermasse handelte es sich um ein schlackeähnliches, schwarzes Substrat von stechendem, teerartigem Geruch.

Das gewonnene Probenmaterial wurde vor den Versuchsdurchführungen ausgiebig homogenisiert.

Zur Matrixcharakterisierung wurden zusätzlich zu den bewertungsrelevanten Cyaniden (gesamt und leicht freisetzbar) im Feststoff folgende Parameter bestimmt:

pH-Wert, Glühverlust, TOC, Stickstoff gesamt, Phosphor gesamt, Eisen gesamt, Mangan, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Zink, AOX, IR-KW, Phenol(index), PAK (EPA).

Die Untersuchungen erfolgten aus der Kornfraktion ≤ 2 mm entsprechend den Vorgaben der BBodSchV.

Die Eluatuntersuchung beschränkte sich auf den *pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit* sowie die *leicht freisetzbaren und Gesamt-Cyanide*, da die Elution mit destilliertem Wasser nur das Initialstadium des Porenwassers widerspiegelt.

Zur Beurteilung der tatsächlich ausgetragenen Schadstofffrachten erfolgten alle weiteren Untersuchungen aus den unter Freilandbedingungen gewonnenen Sickerwässern.

Die Ergebnisse der Substratuntersuchungen und die angewandten Analyseverfahren gehen aus den Prüfberichten der Anlage 1 hervor.

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Beschaffenheit der untersuchten Substrate.

Tab. 9: Zusammensetzung der untersuchten Substrate

Probenbezeichnung		Kompost aus Deinkingschlamm ¹⁾	Gasreinigermasse
Parameter	Einheit	Messwerte	
<i>Feststoff</i>			
Trockenrückstand	%	53,5	67,9
Glühverlust	%	30,2	28,9
TOC	%	18,3	27,7
pH-Wert		7,3	5,5
Cyanid _{gesamt}	mg/kg	816	8 330
Cyanid _{leicht freisetzbar}	mg/kg	5,8	538
Stickstoff _{gesamt}	mg/kg	6 530	<0,5
Phosphor _{gesamt}	mg/kg	3 570	758
Eisen _{gesamt}	mg/kg	6 760	61 100
Mangan	mg/kg	300	400
Arsen	mg/kg	<1,0	55,5
Blei	mg/kg	76,0	171
Cadmium	mg/kg	0,48	0,74
Chrom _{gesamt}	mg/kg	44	12,0
Kupfer	mg/kg	249	18,7
Nickel	mg/kg	19,8	25,3
Quecksilber	mg/kg	0,08	<0,05
Zink	mg/kg	366	247
Phenol(index)	mg/kg	0,9	8,0
IR-KW	mg/kg	1 500	39
AOX	mg/kg	462	743
Σ PAK (EPA)	mg/kg	n. b. ²⁾	6 310
Eluat			
pH-Wert		7,9	5,8
eLf (25 °C)	μS/cm	400	138
Cyanid _{gesamt}	mg/l	0,12	5,48
Cyanid _{leicht freisetzbar}	mg/l	0,04	0,34

Erläuterungen: ¹⁾ arithmetische Mittelwerte aus drei Einzelbestimmungen
²⁾ nicht bestimmbar, die Gehalte liegen unter der Bestimmungsgrenze

Sämtliche Feststoffergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

Der *Wassergehalt* des als Kompost deklarierten Materials liegt bei 46,5 %, was dem hohen Wasseraufnahmevermögen des überwiegend aus Papierschlamm bestehenden Materials zuzuschreiben ist.

Das substrateigene *pH-Milieu* von 7,3 ist als schwach alkalisch anzusprechen.

Die im Feststoff und Eluat ermittelten *Redoxspannungen* von 450 bzw. 390 mV (E_H) weisen auf ein oxidierendes elektrochemisches Milieu, was im Zuge der weiteren Untersuchungen noch untersetzt werden soll.

Aus dem ermittelten *Glühverlust* ist abzuleiten, dass das Material zu ca. einem Drittel aus organischer Substanz besteht.

Der *TOC* (Total Organic Carbon) gibt summarisch den organischen Gesamtkohlenstoffgehalt wieder.

Mit einem mittleren TOC-Gehalt von 18,3 % ist das Substrat als kohlenstoffreich zu charakterisieren.

Der *Stickstoffgehalt* von ca. 0,65 % ist für einen Kompost vergleichsweise gering.

Das *C/N-Verhältnis* beträgt 28,0, was nach den Kriterien der Bundesgütegemeinschaft Kompost (1998) in einem für Kompost üblichen Wertebereich liegt.

Auch der ermittelte *Gesamtgehalt an Phosphor* entspricht den Kriterien der RAL-Richtlinie für Gütekompost (BIDLINGMEIER, 1992).

Der *Gesamtcyanid-Gehalt* liegt bei 816 mg/kg. Der Prüfwert der BBodSchV für Park- und Freizeitanlagen wird damit um das ca. 15-fache überschritten.

Cyanid leicht freisetzbar wurde in einer Konzentration von 5,8 mg/kg (0,71 %) bestimmt.

Der im Eluat ermittelte Gesamtcyanidgehalt belegt eine begrenzte Wasserlöslichkeit der vorhandenen Cyanide.

Im Feststoff als auch im Eluat finden sich methodisch bedingt geringe Konzentrationen an leicht freisetzbaren Cyaniden wieder. Die leicht freisetzbaren Verbindungen wurden im Ergebnis der vor reichlich einem Jahr durch G.E.O.S. (2000) und die Ruhr-Universität Bochum (MANSFELDT, 2000) am gleichen Substrat realisierten Untersuchungen nicht nachgewiesen.

Dieser Sachverhalt ist auf die unter Gliederungspunkt 3.6 beschriebene Änderung der Aufschlussbedingungen und nicht auf die tatsächliche Bildung leicht freisetzbarer Cyanide zurückzuführen.

Auffällig ist der hohe *Eisengehalt* im Untersuchungsmaterial.

Aus den ermittelten Eisen- und Gesamtcyanidgehalten ist stöchiometrisch zu errechnen, dass in Abhängigkeit der jeweils betrachteten Cyanidverbindung (gelbes, rotes Blutlaugensalz, lösliches oder unlösliches Berliner Blau) Eisen im ca. 10 bis 20-fachen Überschuss vorliegt.

Die geringe Löslichkeit der im Feststoff quantifizierten Gesamtcyanide, in Verbindung mit dem im Überschuss vorhandenen Eisen und den nur verfahrensbedingt erschlossenen leicht freisetzbaren Cyaniden deuten darauf hin, dass es sich bei den vorliegenden Cyanidverbindungen um Berliner Blau handelt.

Die systematisch um ca. 30 % niedrigere Wiederfindungsrate des Berliner Blau-Komplexes (vgl. Punkt 3.7.2) hat zur Konsequenz, dass die tatsächlich vorliegende Cyanidkonzentration um etwa ein Drittel höher anzusetzen ist.

Beim Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit den Richtwerten der RAL-Richtlinie für Gütekompost ist bezüglich *Kupfer* eine ca. 1,5-fache Richtwertüberschreitung festzustellen.

Die übrigen überprüften Metalle (Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Nickel, Quecksilber, Zink, Mangan) sind als unauffällig zu beurteilen.

Bezüglich der organischen Schadstoffbefrachtung des Untersuchungsmaterials sind vordergründig die in beträchtlicher Größenordnung nachgewiesenen *adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX)* zu nennen.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Organohalogenverbindungen auch biogen, zum Beispiel durch mikrobiellen Holzabbau, gebildet werden (NIEDAN et al., 1998).

Erwähnenswert sind des Weiteren die mit erhöhten Gehalten ermittelten *IR-Kohlenwasserstoffe*.

Das angewandte Prüfverfahren ISO TR 11046 erlaubt allerdings, in Analogie zu dem Parameter AOX, keine Trennung zwischen Kohlenwasserstoffen anthropogenen und biogenen Ursprungs. Aus der Fachliteratur ist bekannt, dass Kohlenwasserstoffe auch aus der Biomasse von Klärschlamm (MÜNNICH, 1992) und aus Pflanzenteilen (RIPPER et al., 1993) stammen können.

Zur Unterscheidung wären weitere gaschromatografische Untersuchungen notwendig, die jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

Anzumerken ist, dass das angetroffene aerobe Redoxmilieu günstige Voraussetzungen für einen mikrobiellen Abbau der IR-Kohlenwasserstoffe bietet.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden im Untersuchungs-material nicht festgestellt.

Auch sind die über den Parameter *Phenol(index)* erfassten oxidativ kupplungsfähigen Stoffe, wie zum Beispiel Huminstoffe, als nicht bedeutsam einzuschätzen.

Eine völlig andere Zusammensetzung weist die untersuchte Gasreinigermasse auf.

Matrixbedingt liegt ein sehr hoher *Eisenüberschuss* vor.

Charakteristisches Merkmal ist des Weiteren eine extrem hohe *Cyanidbelastung*.

Der Gegenüberstellung in Tabelle 9 ist zu entnehmen, dass die Eisen- und Gesamtcyanidgehalte in der Gasreinigermasse ca. 10-fach höher sind als im Kompost aus Deinkingschlamm.

Der Anteil der aus dem Gesamtcyanid erschlossenen *leicht freisetzbaren Cyanide* liegt bei 6,5 % und ist den angewandten Aufschlussbedingungen zuzuschreiben.

Nach vierstündiger Zersetzung bei Raumtemperatur wurden keine leicht freisetzbaren Cyanide festgestellt.

Die Eluatergebnisse weisen in dem substrateigenen schwach sauren pH-Milieu eine begrenzte Cyanidlöslichkeit aus.

Der *Glühverlust* liegt in vergleichbarer Größenordnung wie im Papierschlamm vor. Der Glühverlust ist allerdings nur begrenzt als Maß für den Anteil an organischer Substanz interpretierbar, da beim Glühen auch andere Prozesse zu einer Gewichtsänderung in der Probe führen können.

Mit einem *TOC* von 27,7 % ist das Untersuchungsmaterial als kohlenstoffreich anzusprechen.

Der Kohlenstoff stammt größtenteils aus den Teerbestandteilen der Gasreinigermasse. Naturgemäß finden sich in dem Teer sehr hohe Konzentrationen an *Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)*.

Über den Gruppenparameter *AOX* wurde eine maßgebliche Beeinträchtigung durch organische Halogenverbindungen nachgewiesen, deren Ursache allerdings nicht eindeutig interpretierbar ist (vgl. Ausführungen zum Kompost).

Mineralölkohlenwasserstoffe wurden über den Parameter *IR-KW* nur in untergeordneter Größenordnung angetroffen.

Das trifft gleichsam für die über den Parameter *Phenol(index)* erfassten oxidativ kupplungsfähigen Stoffe zu.

Die übrigen überprüften anorganischen Parameter (Stickstoff gesamt, Phosphor gesamt, Mangan, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Zink) sind als unauffällig zu bewerten.

4.2 Versuchsablauf

4.2.1 Aufbau und Pflege des Freilandversuches

Zur reellen Beurteilung der Witterungseinflüsse auf das Abbauverhalten der als komplexe Verbindungen vorliegenden Cyanide wurden mit dem Kompost aus dem Papierrecycling zwei Feldversuche angelegt und über einen Zeitraum von reichlich zehn Monaten beobachtet.

Die Abmessungen der Versuchsfelder betragen jeweils 0,70 x 0,70 m, woraus sich eine Gesamtfläche von ca. einem Quadratmeter ergab.

In die beiden Kunststoffbehältnisse wurden je 50 kg Substrat eingebracht.

Die Substratschicht war bei Einbau ca. 0,25 m mächtig, wobei innerhalb kurzer Zeit eine etwa 20%-ige Verdichtung eingetreten ist.

Das versickernde Niederschlagswasser wurde an der Sohle gefasst und in Gefäßen aufgefangen.

Am Versuchsfeld erfolgte mit einem elektronischen Regen- und Temperaturmesser eine fortlaufende Registrierung der hydrologischen Basisdaten.

Gleichsam wurde der Abfluss des Sickerwassers mengenmäßig erfasst.

Die Versuchsdurchführung begann am 22.11.2000 und endete am 30.09.2001.

In Abhängigkeit vom Niederschlagsgeschehen erfolgte eine regelmäßige Untersuchung des Sickerwassers aus den beiden Versuchsansätzen.

Parallel dazu wurden die Cyanidgehalte im Substrat kontrolliert.

Insgesamt wurden im Beobachtungszeitraum 142 Sickerwasserentnahmen mit Messung von Abflussmenge, pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit realisiert.

In den ersten beiden Monaten wurden in jeder gewonnenen Sickerwasserprobe die Gesamtcyanid- und die freien Cyanidkonzentrationen bestimmt.

Später wurde anhand der elektrischen Leitfähigkeiten als Maß für die Größenordnung der ausgetragenen Salzfrachten entschieden, welche Sickerwasserproben im konkreten Einzelfall weiter zu untersuchen sind.

Zur umfassenden Charakterisierung der Schadstoffbefrachtung des Sickerwassers und nicht zuletzt zur Erfassung potenzieller Einflussfaktoren auf den Austrag der Cyanide erfolgte darüber hinaus eine Untersuchung auf die folgenden Parameter:

Redoxpotenzial, Sauerstoff, Säurekapazität bis pH 4,3, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Chlorid, Phosphor gesamt, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen gesamt, Kupfer, CSB, AOX.

4.2.2 Hydrologische Basisdaten

Die im Beobachtungszeitraum erfassten monatlichen Temperaturmittelwerte sind in der folgenden Abbildung veranschaulicht.

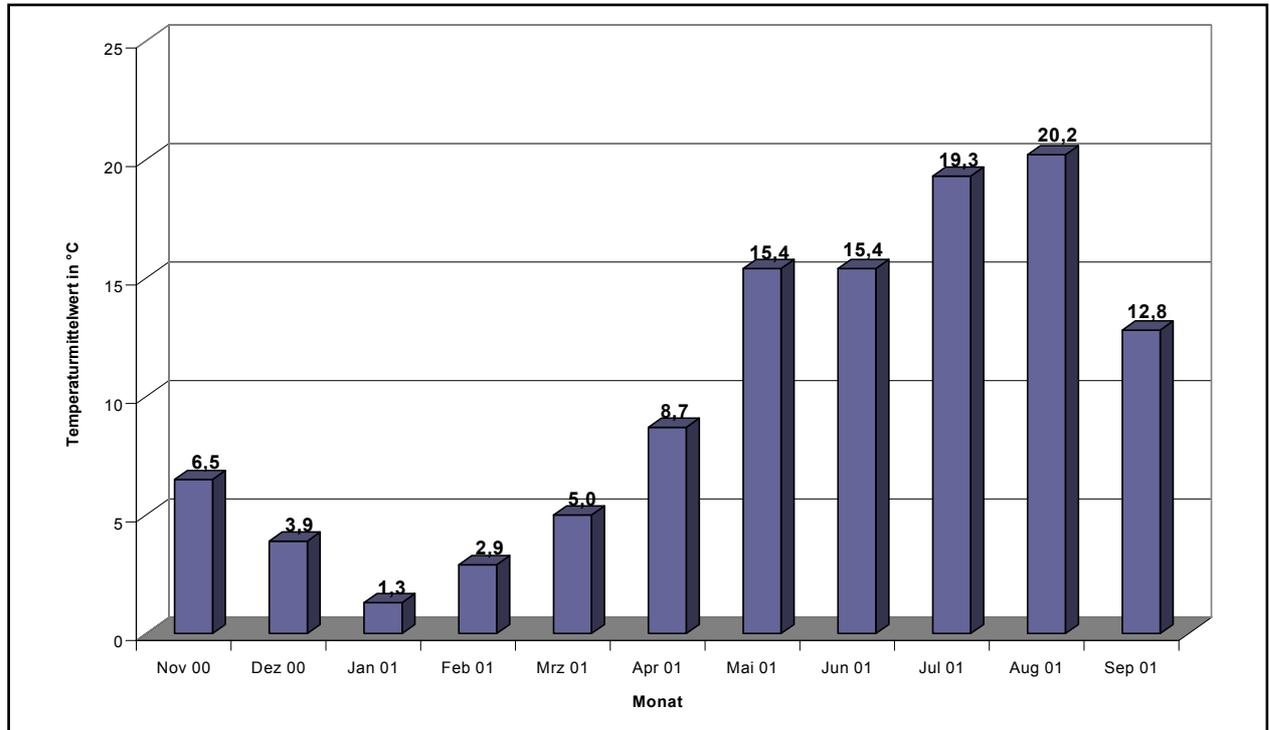


Abb. 6: Darstellung der monatlichen Temperaturmittelwerte von November 2000 bis September 2001

Die registrierten Temperaturen erreichten im Februar mit $-12,8\text{ °C}$ ein Minimum.

Die Maximaltemperaturen lagen im August mit einem Höchstwert von $33,0\text{ °C}$ vor.

Die täglichen Minimum- und Maximumwerte sowie die Niederschlagshöhen einschließlich der berechneten Trendlinien sind detailliert in der Anlage 2 aufgeführt.

Abbildung 7 gibt die monatlich ermittelten Niederschlagshöhen wieder.

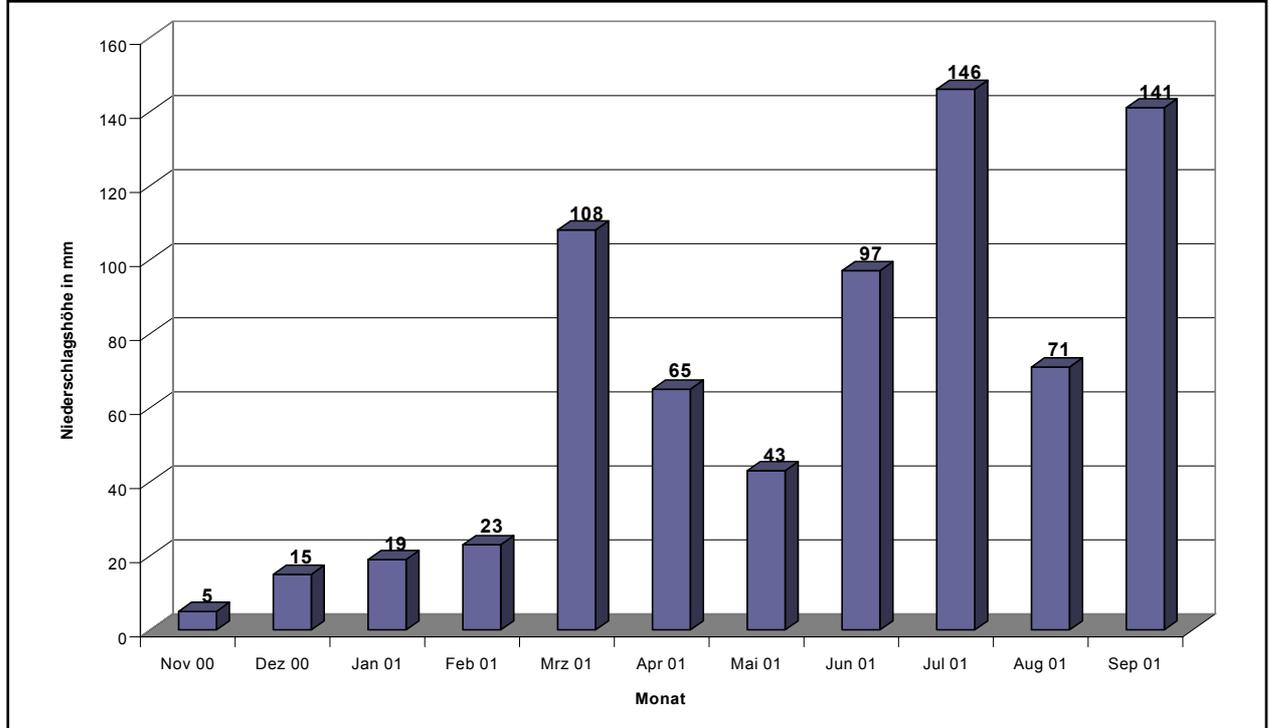


Abb. 7: Darstellung der monatlichen Niederschlagshöhen von November 2000 bis September 2001

Juli, September und März waren demnach die niederschlagsreichsten Monate im Beobachtungszeitraum.

Der Vergleich der monatlichen Niederschlagshöhen mit dem Sickerwasserabfluss lässt orientierende Rückschlüsse auf die Verdunstung zu.

Die im Versuchszeitraum ermittelte mittlere Verdunstungsrate beträgt unter Zugrundelegung des registrierten Gesamtniederschlags von 733 mm (= 733 l/qm) und Gesamtabflusses von 385 l ca. 48 %.

In der folgenden Grafik werden die monatlichen Niederschlags- und Abflussmengen gegenübergestellt.

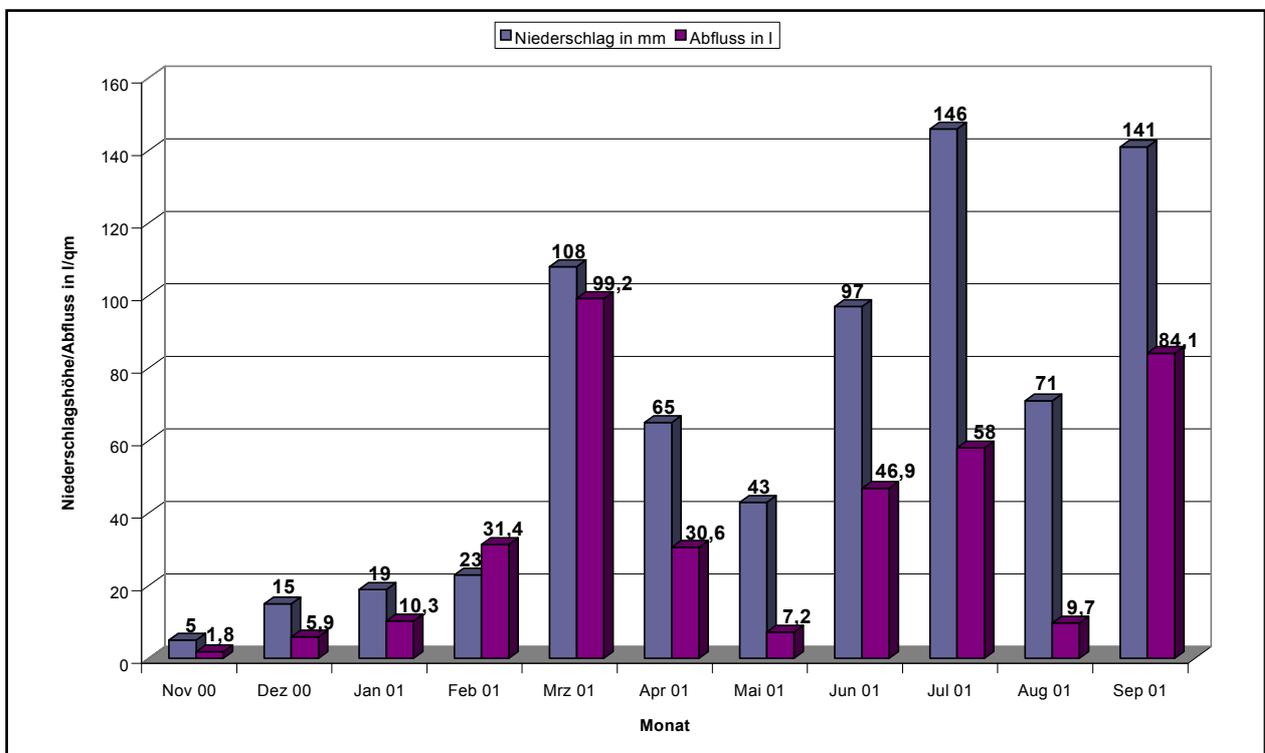


Abb. 8: Monatlicher Vergleich der Niederschlagshöhen mit dem Abfluss

In Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen ist das Verhältnis der Niederschlags- zu den Abflusshöhen deutlichen Schwankungen unterworfen.

Die höchsten prozentualen Abflussraten waren in den Monaten Februar (136 %), März (92 %) und September (60 %) zu verzeichnen.

Im Februar übersteigt der Sickerwasserabfluss durch die Schneeschmelze sogar um ca. ein Drittel die registrierte Niederschlagszufuhr.

Die im Vergleich zum Wasserdargebot geringsten Abflussraten wurden im Mai (17 %) und August (14 %) festgestellt.

Maßgebend für das Abflussregime waren nicht nur die vorherrschenden Temperaturen und die Luftbewegung zum Abtransport der infolge Verdunstung mit Wasser angereicherten Luft, sondern insbesondere auch die hohe Wasseraufnahmekapazität und das Retardationsvermögen des Substrates.

Durch Vegetation wurde das Wasserregime nicht beeinträchtigt.

4.2.3 Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen und Diskussion

Die chemische Beschaffenheit des Sickerwassers geht aus Tabelle 10 hervor.

Zur Plausibilitätskontrolle wurde das Sickerwasser aus den beiden Versuchsfeldern parallel untersucht.

Die detaillierten Messresultate und die angewandten Verfahrensvorschriften sind in der Anlage 3 aufgeführt.

Tab. 10: Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen

Parameter	Einheit	Messwerte	
		Versuchsfeld 1	Versuchsfeld 2
Sauerstoff	mg/l	9,6 ¹⁾	9,6 ¹⁾
Redoxpotenzial (E _H)	mV	380 ¹⁾	380 ¹⁾
pH-Wert		7,5	7,5
elektrische Leitfähigkeit (25 °C)	µS/cm	2 500	2 270
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/l	1,7	1,7
Cyanid _{gesamt}	mg/l	0,72	0,59
Cyanid _{leicht freisetzbar} ²⁾	mg/l	0,16	0,12
Cyanid _{leicht freisetzbar} ³⁾	mg/l	<0,01	<0,01
Ammonium	mg/l	0,67	0,44
Nitrat	mg/l	1 040	970
Nitrit	mg/l	0,18	0,12
Sulfat	mg/l	240	221
Chlorid	mg/l	42	39
Phosphor _{gesamt}	mg/l	0,38	0,21
Natrium	mg/l	91,0	83,0
Kalium	mg/l	23,5	22,5
Calcium	mg/l	349	325
Magnesium	mg/l	48,6	34,0
Eisen _{gesamt}	mg/l	1,2	1,2
Kupfer	µg/l	36	29
CSB	mg/l	375	386
AOX	µg/l	140	180

Erläuterungen: ¹⁾ vor-Ort-Messung

²⁾ Aufschluss bei Siedetemperatur

³⁾ Aufschluss bei Raumtemperatur

Die Messergebnisse spiegeln die initiale Sickerwasserbeschaffenheit zu Beginn der Versuchsdurchführung wider.

Der Sickerwasserabfluss ist charakterisiert durch ein oxidierendes *Redoxmilieu*, was mit den im Sättigungsbereich vorliegenden *Sauerstoffgehalten* konform geht.

Die substrateigene leichte Alkalität schlägt sich auch im Sickerwasser nieder.

Die gemessenen *elektrischen Leitfähigkeiten* deuten auf das Inlösunggehen von erheblichen Salzfrachten, wobei im Beobachtungszeitraum eine tendenzielle Abnahme zu verzeichnen ist (vgl. Tab. 11).

Die Untersuchungsbefunde belegen, dass als wesentliche Ursache für die Mineralstoffbefrachtung die hochgradige *Nitratbelastung* anzusehen ist.

Regulativ für die Stickstoffdynamik ist das vorherrschende oxidierende Redoxmilieu. Dementsprechend liegen die reduzierten N-Verbindungen *Ammonium* und *Nitrit* nur in geringen Konzentrationen vor.

Zu der Gesamtmineralisierung tragen darüber hinaus die vergleichsweise hohen *Calciumgehalte* bei.

Die Größenordnung der analysierten *Sulfat-, Chlorid-, Phosphat-, Alkalimetall- und Magnesiumgehalte* entspricht einer ubiquitären Hintergrundbelastung.

Aus der ermittelten *Säurekapazität bis pH-Wert 4,3* lässt sich ein gewisses Säurebindungsvermögen, das durch ausgetragene Carbonat- und Hydrogencarbonationen verursacht wird, ableiten.

Das Sickerwasser kann dadurch in bestimmtem Umfang Säureeinträge, zum Beispiel durch saure Niederschläge, abpuffern.

Die nachgewiesenen *Gesamtcyanidgehalte* belegen eine begrenzte Wasserlöslichkeit des Berliner Blau-Komplexes.

Die *leicht freisetzbaren Cyanide* werden verfahrensbedingt aus dem Cyanokomplex freigesetzt, worauf bereits mehrfach hingewiesen wurde. Die Paralleluntersuchung mit Aufschluss bei Raumtemperatur soll diesen Sachverhalt untersetzen.

Das vorliegende Eisenhexacyanoferrat wird in der einschlägigen Fachliteratur als „un-lösliches“ Berliner Blau bezeichnet.

Vollkommen unlösliche Verbindungen gibt es allerdings nicht.

Die tatsächlich gelöste Menge ist abhängig von der im Feststoff vorliegenden Ausgangskonzentration, was bereits der Vergleich der Eluatergebnisse Kompost/Gasreinigermasse verdeutlichte. Nicht zuletzt wird die Löslichkeit durch den Einfluss von Fremdionen, die im konkreten Fall reichlich vorhanden sind, durch den pH-Wert, durch das Redoxpotenzial sowie durch Kolloidbildung beeinträchtigt.

So handelt es sich auch bei dem sogenannten „löslichen“ Berliner Blau um keine echte Lösung, als vielmehr um eine fein verteilte Kolloidlösung, die selbst unter dem Mikroskop als homogen erscheint.

Eisen ist, neben dem im Cyanokomplex gebundenen Anteil, im Überschuss vorhanden, was sich bereits im Feststoff abzeichnete.

Unter den aeroben Milieubedingungen liegt das überschüssige Eisen als Fe^{3+} vor, das infolge Hydrolyse schließlich als Eisen(III)hydroxid ausfällt (Ursache für Gelbfärbung des Sickerwassers).

Das im Substrat mit erhöhten Gehalten nachgewiesene *Kupfer* ist, wie die Messresultate zeigen, nur gering wasserlöslich und damit kaum bioverfügbar.

Der Austrag organischer Stoffe aus dem Substrat schlägt sich in dem *Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB)* nieder.

Die hohen CSB-Gehalte belegen, dass beträchtliche Anteile organischer Stoffe mit dem Sickerwasser abgeführt werden.

Allerdings sagt der CSB als unspezifische summarische Kenngröße nichts über die Art und Menge der vorliegenden Substanzen aus und ist daher auch nicht als Indikator für potenziell toxische Wirkungen geeignet.

Es ist davon auszugehen, dass die im Substrat vorliegenden unpolaren Kohlenwasserstoffe (mit dem Parameter *IR-KW* werden nur unpolare Verbindungen erfasst) durch biotischen Stoffumsatz aerob abgebaut werden, wodurch polare und damit besser wasserlösliche Komponenten gebildet und mit dem Sickerwasser abgeführt werden.

Auch das durch mikrobielle Zersetzung freigesetzte Lignin als wesentlicher Holzbestandteil, das aus dem Altpapier und Rindenmulch stammt, kann die Höhe der organischen Grundlast beeinflussen.

Hervorzuheben ist desweiteren eine über den Gruppenparameter *AOX* registrierte Beaufschlagung des Sickerwassers durch organische Halogenverbindungen, die bereits im Ergebnis der Feststoffuntersuchung erkennbar war.

Es lässt sich allerdings nicht ableiten, ob die Organohalogenbelastung biogenen oder anthropogenen Ursprungs ist.

4.2.4 Cyanidbefrachtung des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum

In Tabelle 11 sind die in den sukzessiv gewonnenen Sickerwasserproben ermittelten Cyanidgehalte aufgezeigt.

Zum Nachweis der Cyanidfreiheit der natürlichen Hintergrundbelastung erfolgte zusätzlich eine Regenwasseruntersuchung.

Tab. 11: Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen auf Cyanidgehalte

Datum	Versuchsfeld 1				Versuchsfeld 2			
	pH-Wert	eLf µS/cm	CN _{ges.} mg/l	CN _{ifr.} mg/l	pH-Wert	eLf µS/cm	CN _{ges.} mg/l	CN _{ifr.} mg/l
29.11.2000	7,5	2 500	0,72	0,16	7,5	2 270	0,59	0,12
12.12.2000	7,5	2 330	0,54	0,17	7,4	2 430	0,59	0,16
16.12.2000	7,4	2 520	0,66	0,23	7,4	2 490	0,56	0,20
06.01.2001	7,5	2 140	0,58	0,16	7,5	2 050	0,50	0,15
07.01.2001	7,6	2 160	0,57	0,16	7,5	2 060	0,55	0,15
10.01.2001	7,8	2 290	0,64	0,15	7,7	2 230	0,61	0,15
29.01.2001	7,4	570	0,14	0,03	7,5	550	0,12	0,03
04.02.2001	7,4	1 200	0,26	0,08	7,4	950	0,20	0,07
05.02.2001	7,5	1 030	0,25	0,08	7,5	950	0,20	0,10
08.02.2001	7,4	1 330	0,32	0,17	7,6	1 480	0,31	0,20
13.02.2001	7,6	1 610	0,36	0,22	7,6	1 760	0,35	0,21
22.02.2001	7,6	1 720	0,37	0,11	7,6	1 910	0,40	0,15
15.03.2001	7,4	870	0,30	0,12	7,4	1 160	0,33	0,13
19.04.2001	7,7	400	0,28	0,08	7,7	420	0,29	0,10
29.05.2001	7,4	450	0,54	0,18	7,6	470	0,51	0,15
23.06.2001	7,4	450	0,41	0,10	7,6	470	0,38	0,09
17.07.2001	7,4	455	0,44	0,18	7,5	455	0,44	0,18
21.08.2001	7,3	630	1,36	0,21	7,3	590	1,20	0,29
27.08.2001	7,7	640	1,10	0,23	7,7	610	1,06	0,17
07.09.2001	7,5	660	1,02	0,22	7,5	595	0,93	0,16
10.09.2001	7,4	456	0,75	0,12	7,5	448	0,81	0,12
13.09.2001	7,6	412	0,47	0,07	7,6	410	0,58	0,10
28.09.2001	7,6	400	0,42	0,10	7,6	410	0,50	0,09

Es ist offensichtlich, dass der Cyanidaustrag jahreszeitlichen Änderungen unterworfen ist.

Die Gesamtcyanidgehalte differieren im Beobachtungszeitraum zwischen 0,12 mg/l (29.01.2000) und 1,36 mg/l (21.08.2001).

Die in einer Größenordnung von 0,03 bis 0,29 mg/l ermittelten leicht freisetzbaren Cyanide liegen aufschlussbedingt vor und sind nicht als tatsächlich vorhandene leicht freisetzbare Cyanide zu interpretieren.

Der jahreszeitliche Konzentrationsverlauf der monatlichen Cyanidmittelwerte geht aus der Abbildung 9 hervor.

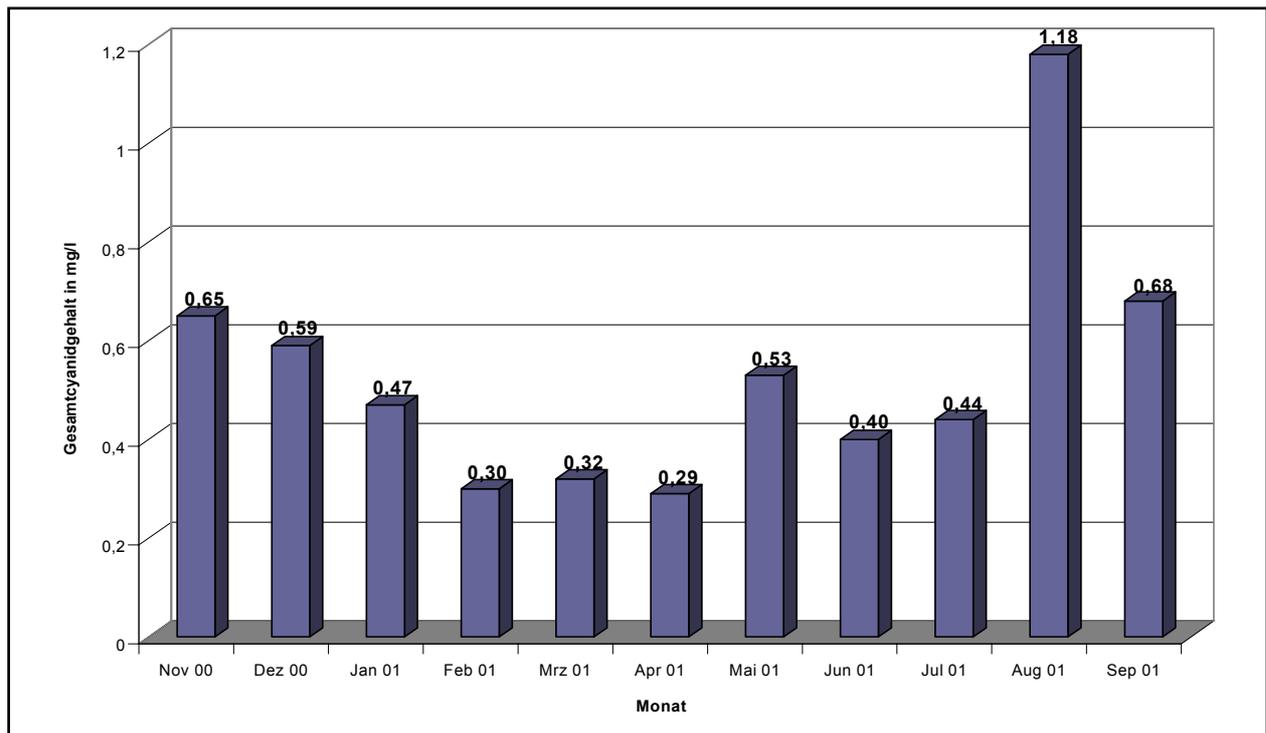


Abb. 9: Darstellung der mittleren Gesamtcyanidgehalte im Beobachtungszeitraum

Die niedrigsten Cyanidmittelwerte liegen in den Monaten Februar bis April vor.

Ein absolutes Konzentrationsminimum lässt sich am 29. Januar 2001 erkennen (vgl. Tab. 11), nachdem das Substrat längere Zeit durchfrozen war.

Die maximalen Cyanidgehalte wurden im August, im Monat mit den höchsten Temperaturen erhalten, was auf eine enge Verknüpfung der Löslichkeit mit der Temperatur deutet.

Der tatsächliche Cyanidaustrag subsumiert allerdings eine Vielzahl weiterer Einflussfaktoren, wie Verdünnung, Retardation, pH-Wert, Redoxpotenzial, Konzentration an Fremdionen u. a. m.

Der Fremdioneneinfluss änderte sich im Beobachtungszeitraum beträchtlich, was anhand der um ca. 75 % reduzierten elektrischen Leitfähigkeiten nachvollzogen werden kann.

Im Wesentlichen tragen die deutlich verringerten Nitrat- und Calciumgehalte zum Rückgang der Mineralstoffbefruchtung bei.

Tab. 12: Entwicklung der Nitrat- und Calciumbefruchtung des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum

Parameter	Einheit	29. November 2000		07. September 2001	
		Versuchsfeld 1	Versuchsfeld 2	Versuchsfeld 1	Versuchsfeld 2
eLf (25 °C)	µS/cm	2 500	2 270	660	595
Nitrat	mg/l	1 040	970	97,9	62,1
Calcium	mg/l	349	325	116	104

Bezüglich des pH- und Redoxmilieus ergaben sich im Beobachtungszeitraum keine nennenswerten Änderungen.

Die Prüfberichte zur Entwicklung der Sickerwasserbeschaffenheit und zur Cyanidfreiheit des Regenwassers sind als Anlage 4 aufgeführt.

4.2.5 Ergebnisse der Substratuntersuchungen und Diskussion

Die während der Versuchsdurchführung im Substrat der beiden Versuchsfelder ermittelten Cyanidgehalte sind in der Tabelle 13 aufgelistet.

Tab. 13: Ergebnisse der Substratuntersuchungen (mg/kg)

Datum	Versuchsfeld 1		Versuchsfeld 2	
	CN _{ges.}	CN _{lfr.}	CN _{ges.}	CN _{lfr.}
22.11.2000	816	5,8	816	5,8
10.01.2001	797	3,1	830	4,4
19.04.2001	729	5,1	819	5,8
22.05.2001	776	6,4	819	9,8
09.08.2001	834	7,8	835	7,2
04.10.2001	783	5,8	784	4,6

Die Beprobung der Teilflächen erfolgte mittels Edelstahlstecher. Es wurden jeweils zehn Einzelproben entnommen, homogenisiert und zu einer Mischprobe vereinigt.

Die Messresultate zeigen keine signifikanten Änderungen der Gesamtcyanidgehalte im Beobachtungszeitraum (Anlage 5).

Die Streuung der Untersuchungsergebnisse (VK) beträgt 4,61 % im Versuchsfeld 1 und 2,18 % im Versuchsfeld 2. Sie umfasst probenahme- als auch analysenbedingte Abweichungen und liegt in einem statistisch akzeptablen Wertebereich. Ein Trend lässt sich daraus nicht ableiten.

Ein bewertungsrelevanter Abbau der als Komplexverbindung vorliegenden Cyanide durch physikalisch-chemische Einwirkungen und/oder biologische Aktivität fand somit nicht statt.

Der Anteil der aus dem vorliegenden Berliner Blau-Komplex als leicht freisetzbare Verbindungen erschlossenen Cyanide beträgt maximal 1,2 %. Das entspricht etwa der Größenordnung, die im Ergebnis der Aufstockversuche aus Eisenhexacyanoferrat erfasst wurde.

Im Verlauf der Versuchsdurchführung lässt sich somit keine Bildung leicht freisetzbarer Cyanide feststellen.

4.3 Bilanzierung der ausgetragenen Cyanidfrachten

Der ständige Cyanidaustrag über den Sickerwasserpfad steht in scheinbarer Diskrepanz zu den unverändert gebliebenen Cyanidgehalten im Substrat. Der „Widerspruch“ lässt sich jedoch in Kenntnis der tatsächlich ausgetragenen Cyanidfrachten lösen.

Die Berechnung der Cyanidfrachten erfolgte auf der Grundlage der monatlich direkt erfassten Sickerwassermengen und der mittleren Cyanidgehalte.

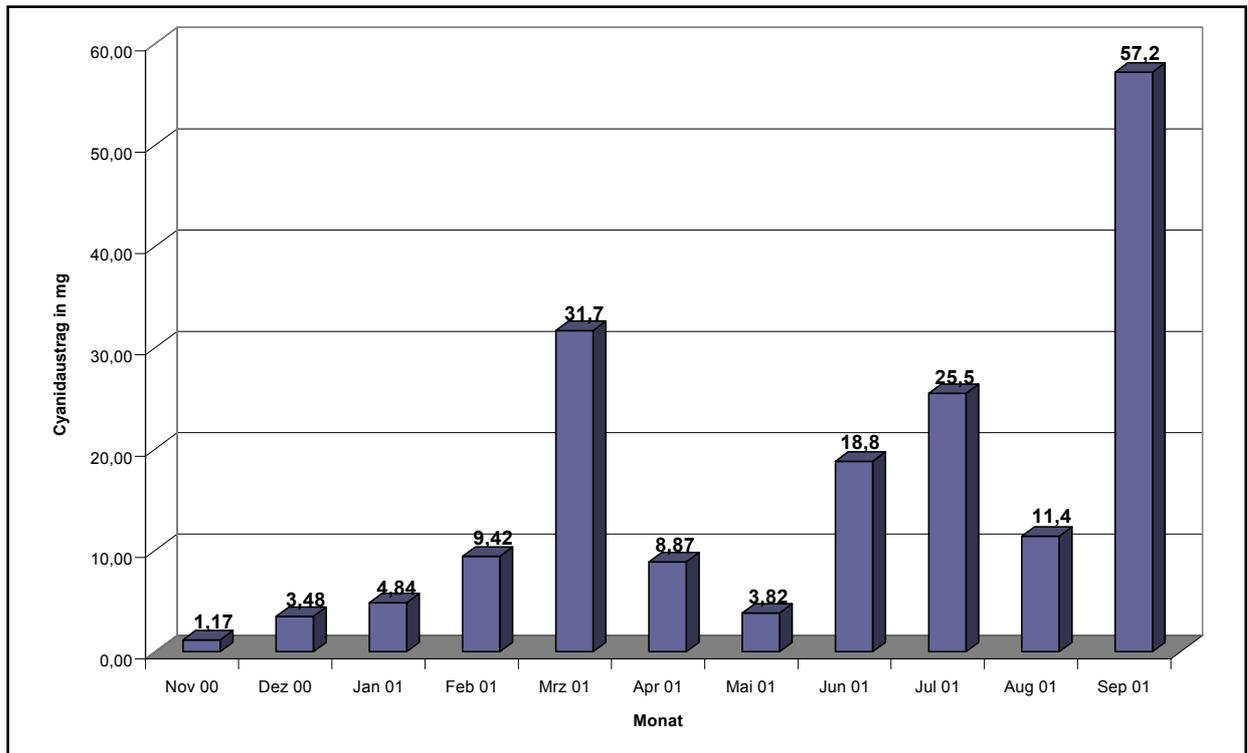


Abb. 10: Darstellung der monatlich ausgetragenen Cyanidfrachten

Es ist zu erkennen, dass die höchsten Cyanidausträge in den niederschlagsreichsten Monaten September, März und Juli stattfanden.

Das bedeutet, dass der Cyanidaustrag über den Sickerwasserpfad vordergründig mit dem Niederschlagsgeschehen korreliert.

Einflussfaktoren wie Temperatur, pH-Wert, Redoxpotenzial, Fremdionenstärke u. a. sind, langfristig betrachtet, von sekundärer Relevanz.

Ausgehend von dem im Beobachtungszeitraum ermittelten Gesamtcyanidaustrag von 176,2 mg und der eingesetzten Substratmenge vom 100 kg mit einem mittleren Cyanidgehalt von 816 mg/kg lässt sich errechnen, dass lediglich 0,22 % des vorliegenden Cyanidreservoirs mit dem Sickerwasser abgeführt wurden.

Die Größenordnung der unter den Bedingungen der Versuchsdurchführung in Lösung gegangenen und ausgetragenen Cyanide ist so gering, dass sich der Verlust im Substrat messtechnisch nicht nachweisen lässt.

Es ist also durchaus plausibel, dass sich die fortwährend stattfindenden Cyanidausträge innerhalb des knapp einjährigen Beobachtungszeitraumes nicht auf die Größenordnung der quantifizierten Cyanide auswirken.

Bei einer überschlägigen Hochrechnung des ermittelten Cyanidaustrages würde es mehrere hundert Jahre dauern, bis der nach BBodSchV geltende Prüfwert für Park- und Freizeitflächen durch natürliche Witterungseinflüsse erreicht ist.

Untersetzt werden kann dieser Sachverhalt durch die von OELSNER et al. im Abstrom des Gaswerkstandortes in Zwönitz gewonnenen Grundwasserergebnisse (1998-2001).

Es wurde der Nachweis geführt, dass über den Wasserpfad nach wie vor Cyanidausträge stattfinden, obgleich die Ablagerung der Gasreinigermasse bereits vor mehr als 80 Jahren erfolgt ist. Die im Verlauf der letzten vier Jahre ermittelten Gesamtcyanidgehalte liegen zwischen 0,11 und 0,79 mg/l.

5 Abiotische und biotische Einflussfaktoren auf das Verhalten von Eisencyanidkomplexen

5.1 Einfluss der Photolyse

5.1.1 Theoretischer Hintergrund

Aus der Literatur ist bekannt, dass gelöste Cyanoferrate unter Einwirkung von UV- und sichtbarem Licht bis 480 nm photolytisch zerstört werden können (RADER et al., 1993; MEEUSSEN et al., 1992).

Der schrittweise Zerfall führt gemäß folgender Gleichung zur Freisetzung von Cyanid-Ionen:



Damit Photolyse (Photodissoziation) stattfinden kann, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

- 1) die Photonen müssen von den Molekülen absorbiert werden und
- 2) die Photonen müssen genügend Energie besitzen, um die chemische Bindung zu spalten.

Durch Absorption von Energiequanten des kurzwelligen sichtbaren und ultravioletten Lichtes erfolgt eine Anregung äußerer Molekülelektronen. Da die Gleichgewichtslagen im Molekülgrundzustand und im elektronisch angeregten Zustand verschieden sind, ist die Elektronenanregung häufig mit einer Schwingungsanregung gekoppelt.

Ist die Schwingungsanregung groß genug, kann der Cyanokomplex als Folge der Elektronenanregung unter Cyanidfreisetzung zerfallen.

Die Anregung äußerer Molekülelektronen durch sichtbares bzw. ultraviolettes Licht erfolgt im Mittel in 10^{-15} s. Die physikalischen Molekülvorgänge gehen also sehr rasch vonstatten (SCHWABE, 1975).

Die folgenden Versuchsdurchführungen wurden zur Abschätzung der Reaktionskinetik, also der Geschwindigkeit der ablaufenden chemischen Reaktionen, realisiert.

Zu berücksichtigen ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von den verschiedensten Faktoren in komplizierter Weise beeinflusst wird und in aller Regel außerordentlich verwickelte Reaktionsmechanismen vorliegen, die im Einzelnen nicht bekannt sind.

Die Ergebnisse thermodynamischer Betrachtungen sind bei der Beurteilung der chemischen Reaktionskinetik meist wenig hilfreich (vgl. Pkt. 3.5.2).

5.1.2 Einfluss von UV-Licht

In einem ersten Untersuchungsschritt wurden das cyanoferrathaltige Substrat und das Originalsickerwasser aus dem Freilandversuch einer UV-C-Strahlung mit einer Wellenlänge von 253 nm ausgesetzt.

Zur Qualitätskontrolle erfolgten die Versuchsdurchführungen in zweifachem Ansatz.

Es wurden jeweils 2 000 ml Sickerwasser in einem Becherglas 14 Tage lang mit sehr energiereicher UV-C-Strahlung belichtet. Das Verhältnis von bestrahlter Oberfläche zu Höhe der Sickerwasservorlage betrug ca. 10:1.

Mit zunehmender Bestrahlungsdauer konnte bereits rein optisch eine intensive gelb-braune Verfärbung des Wassers beobachtet werden, was auf den Zerfall des Eisencyankomplexes und die Hydrolyse der freigesetzten Eisen(III)-Ionen deutete.

Die Untersuchungsergebnisse untersetzen den visuellen Befund.

Tab. 14: Cyanidgehalte im Sickerwasser vor und nach 14-tägiger UV-Bestrahlung

Parameter	Einheit	Ausgangszustand	Endzustand	
CNges.	mg/l	0,35	0,030	0,025
CNl.fr.	mg/l	0,10	0,015	0,013

Nach 14-tägiger UV-Einwirkung ist eine mehr als 90 %-ige Reduzierung der Gesamtcyanidkonzentration festzustellen.

Die durch Erwärmung aufgetretenen Verdunstungsverluste, in einer Größenordnung von ca. 30 – 35 %, wurden vor der Quantifizierung nicht ausgeglichen.

Das bedeutet, dass die absolute Cyanidabbaurate noch höher anzusetzen ist.

Die Abnahme der Gesamtcyanidkonzentration schlägt sich auch in den deutlich verringerten leicht freisetzbaren Cyanidgehalten nieder. Diese Feststellung ist ein Indiz dafür, dass die beim photolytischen Zerfall der Cyano-ferrate gebildeten freien Cyanide nur als Intermediärprodukt auftreten.

Die während des Versuchsablaufes registrierte pH-Erhöhung um 0,3 bis 0,4 Einheiten weist auf einen Anstieg der Hydroxydionen-Konzentration. Ursache ist die Hydrolyse der freigesetzten Cyanid-Ionen, worauf unter Punkt 5.2.1 noch näher eingegangen wird.

Auch die Belichtungsversuche mit dem eisencyanhaltigen Kompost erfolgten als Parallelansatz. Hierzu wurde eine ca. 1,0 cm starke Substratschicht auf einer Fläche von etwa 0,50 m x 0,40 m direkt dem kurzwelligen UV-C-Licht ausgesetzt. Während der Bestrahlung wurden regelmäßig die Cyanidgehalte kontrolliert.

Bei einem dritten Versuchsansatz wurde das Substrat ständig befeuchtet, da ein Einfluss des Wassergehaltes auf die Effizienz der Abbaureaktion vermutet wurde.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Grafik veranschaulicht.

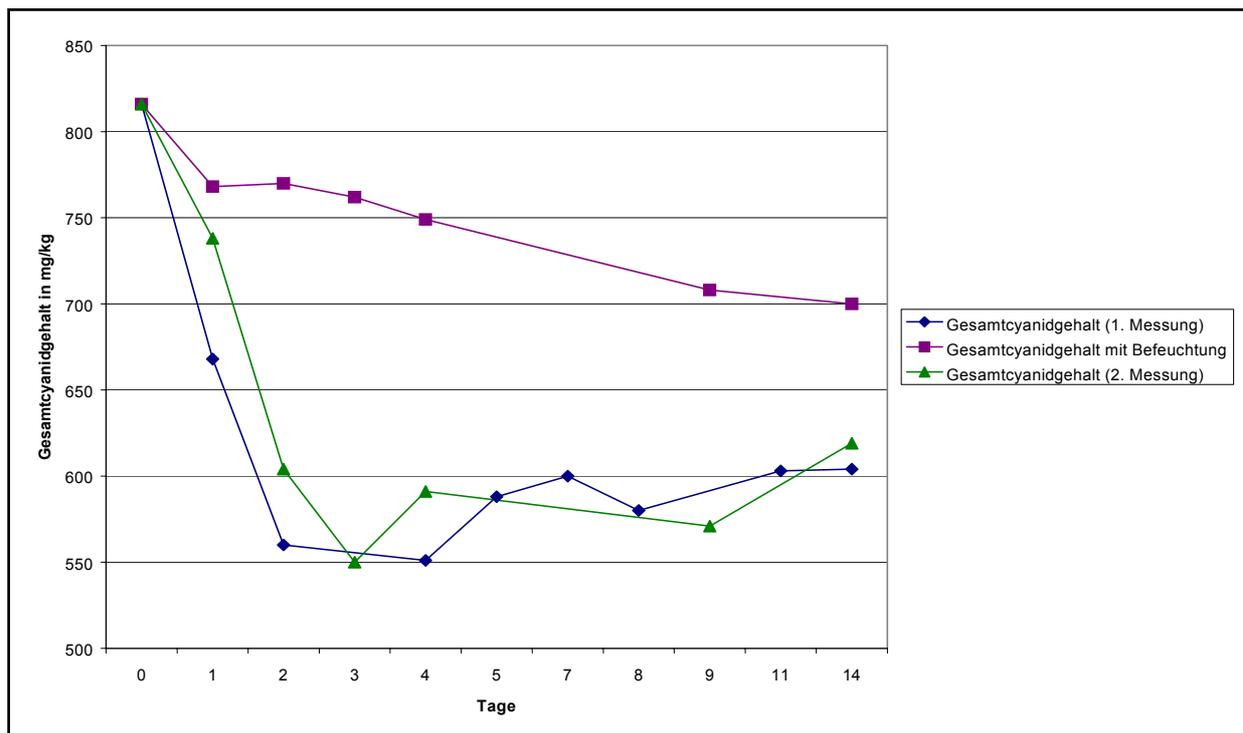


Abb. 11: Darstellung des Cyanidabbaus im Substrat unter Einfluss von UV-Licht

Die Versuchsreihen zeigen, dass trotz intensiver UV-Bestrahlung nur ein ca. 25 %-iger Abbau der Komplexverbindungen stattfindet. Der photolytisch induzierte Cyanidabbau erreichte bereits nach zwei bis drei Tagen sein Maximum. Die weitere Bestrahlungsdauer bewirkte keine bewertungsrelevante Erhöhung der Abbaueffizienz.

Die regelmäßige Befeuchtung des Substrates führte zu einer verringerten Abbaurrate, was darauf deutet, dass die Cyanidabspaltung durch sterische Effekte infolge der Einlagerung von Wassermolekülen gehemmt wird.

Es lässt sich zwar ein Trend zum Abbau der komplexen Eisencyanide beobachten, die Abnahme hebt sich allerdings statistisch nicht signifikant von der Messungenauigkeit ab.

Die im Verlauf der UV-Belichtungsversuche ermittelten Konzentrationen an leicht freisetzbaren Cyaniden liegen zwischen 2,7 und 11,0 mg/kg, einer Größenordnung, die methodisch bedingt ist.

Ogleich Cyanide photolytisch freigesetzt werden, spiegelt sich dies nicht in erhöhten Gehalten an leicht freisetzbaren Cyaniden wider.

Das spricht dafür, dass die an der Bodenoberfläche photolytisch freigesetzten Cyanide wenig stabil sind. Sie können bereits durch die Kohlensäure in der atmosphärischen Luft unter Cyanwasserstoffbildung abgeführt werden.

5.1.3 Einfluss von sichtbarem Licht

Mit dem Nachweis der prinzipiellen Abbaubarkeit der Cyanoferrate unter UV-Einwirkung rückte die Abbaueffizienz der Komplexverbindungen unter natürlichen Lichtverhältnissen in den Vordergrund der Betrachtung.

Der photolytisch induzierte Cyanidabbau unter Einwirkung von sichtbarem Licht wurde ebenfalls an realem Sickerwasser und Substrat beobachtet.

Die Versuchsdurchführungen erfolgten im Juni und Juli diesen Jahres während einer Schönwetterperiode. Zur Verifizierung der Befunde wurden die Experimente zweifach ausgeführt.

Analog zu den UV-Bestrahlungsversuchen wurde mit einer Sickerwasservorlage von jeweils 2 000 ml gearbeitet.

Als Reaktor dienten handelsübliche Fotoschalen mit einer Abmessung von 0,35 m x 0,28 m, wodurch das Verhältnis von bestrahlter Oberfläche zu Höhe der Sickerwasservorlage (490:1) optimiert wurde.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch das energieärmere sichtbare Licht eine Zersetzung der gelösten Cyanoferrate bewirken kann.

Die Cyanidabnahme beträgt innerhalb von 24 Stunden mehr als 50 %.

Nach drei Tagen lag die Abbaurate bei über 90 %. Die weitere Bestrahlung wirkte sich nicht auf die Höhe der Cyanidkonzentrationen aus, so dass die Versuchsdurchführung abgebrochen wurde.

Der zeitliche Verlauf des photochemischen Cyanidabbaus ist in der Abbildung 12 grafisch dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass zwischen der Konzentration und der Zeit ein exponentieller Zusammenhang besteht.

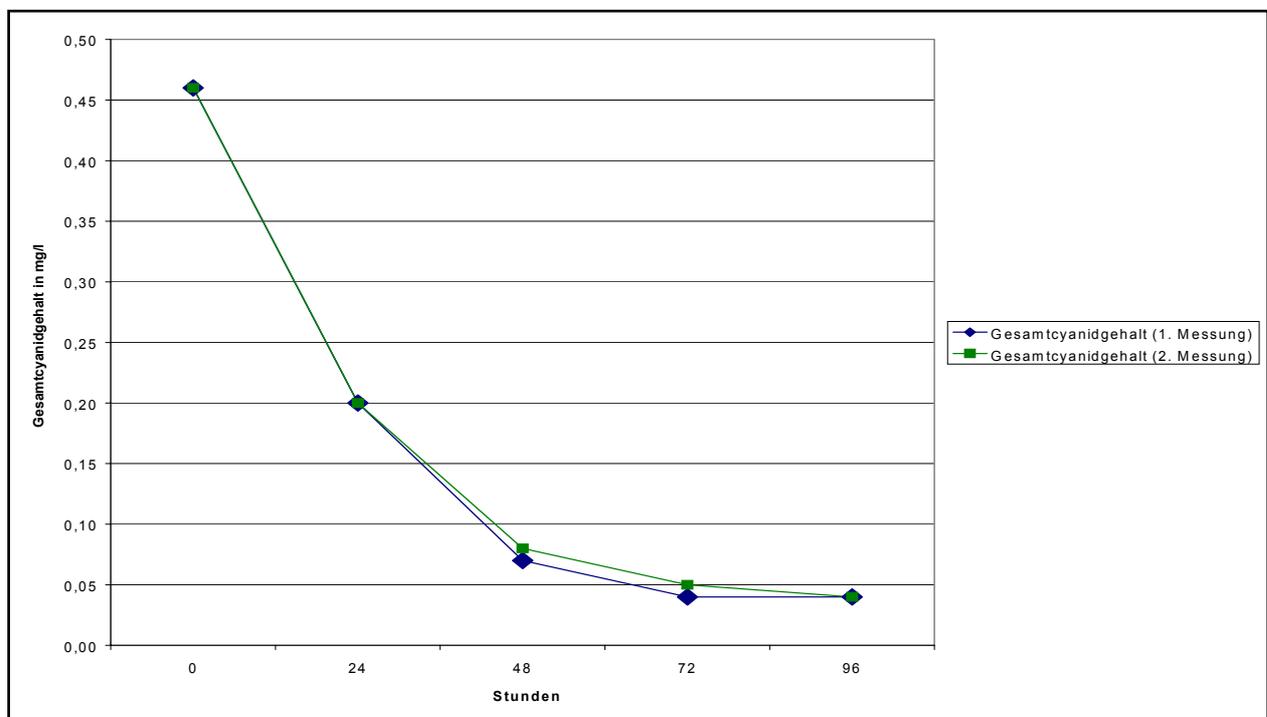


Abb. 12: Darstellung des Cyanidabbaus im Sickerwasser unter Einfluss von sichtbarem Licht

Ein Maß für die Geschwindigkeit der ablaufenden chemischen Reaktion ist die Halbwertszeit $t_{1/2}$. Darunter ist die Zeit zu verstehen, in der die Konzentration der Ausgangsverbindung auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken ist. Sie beträgt demnach für den photolytischen Zerfall der gelösten Eisencyanidkomplexe, der über im Einzelnen nicht bekannte Zwischenstufen abläuft, weniger als 24 Stunden.

Der Cyanidabbau geht, wie bereits bei der Einwirkung von UV-Licht festgestellt, mit einem merklichen *pH-Anstieg* (1,2 Einheiten) und einer deutlichen Braunfärbung durch Hydrolyse des freigesetzten Eisens einher (vgl. Pkt. 5.2.1).

Die Intensität der Färbung des Sickerwassers wurde durch Messung des *Spektralen Absorptionskoeffizienten* ($\epsilon=436$ nm) kontrolliert, wobei innerhalb von vier Tagen ein Anstieg von 1,9 auf 2,6 m^{-1} registriert wurde. Die Wellenlänge 436 nm entspricht blauem Licht, mit dem gelbe Färbungen besonders empfindlich gemessen werden können.

Bezüglich der sich beim photolytischen Zerfall bildenden freien Cyanide ist in Analogie zu den Ergebnissen der UV-Bestrahlung zu konstatieren, dass diese nur intermediär auftreten.

Sie wurden bei sämtlichen Versuchsreihen nie in einer Größenordnung, die über dem methodisch bedingten Anteil liegt, gefunden.

Die photolytisch freigesetzten Cyanide liegen in dem vorherrschenden pH-Milieu überwiegend als undissoziierter Cyanwasserstoff vor (vgl. Abb. 1, Pkt. 3.3).

Dieser ist allerdings hydrolytisch bedingt nicht persistent, da einerseits Ammoniak und Ameisensäure gebildet werden und andererseits eine Abführung als flüchtige Blausäure erfolgt. Nähere Ausführungen hierzu finden sich unter Gliederungspunkt 5.2 (Hydrolyse).

Die Ergebnisse der Bestrahlung des Substrates mit sichtbarem Licht sind vergleichbar mit den UV-Experimenten.

Das Substrat wurde als Parallelansatz auf einer Fläche von je 0,50 m x 0,40 m mit einer Stärke von etwa 1,0 cm den natürlichen Lichtverhältnissen ausgesetzt.

Die maximale Abbaurrate, die sich nach zwei Tagen einstellte, beträgt knapp 25 % der Ausgangskonzentration. Wie aus der Abbildung 13 zu ersehen ist, wirkte sich die fortgesetzte Belichtung nicht auf die Abbaueffizienz aus.

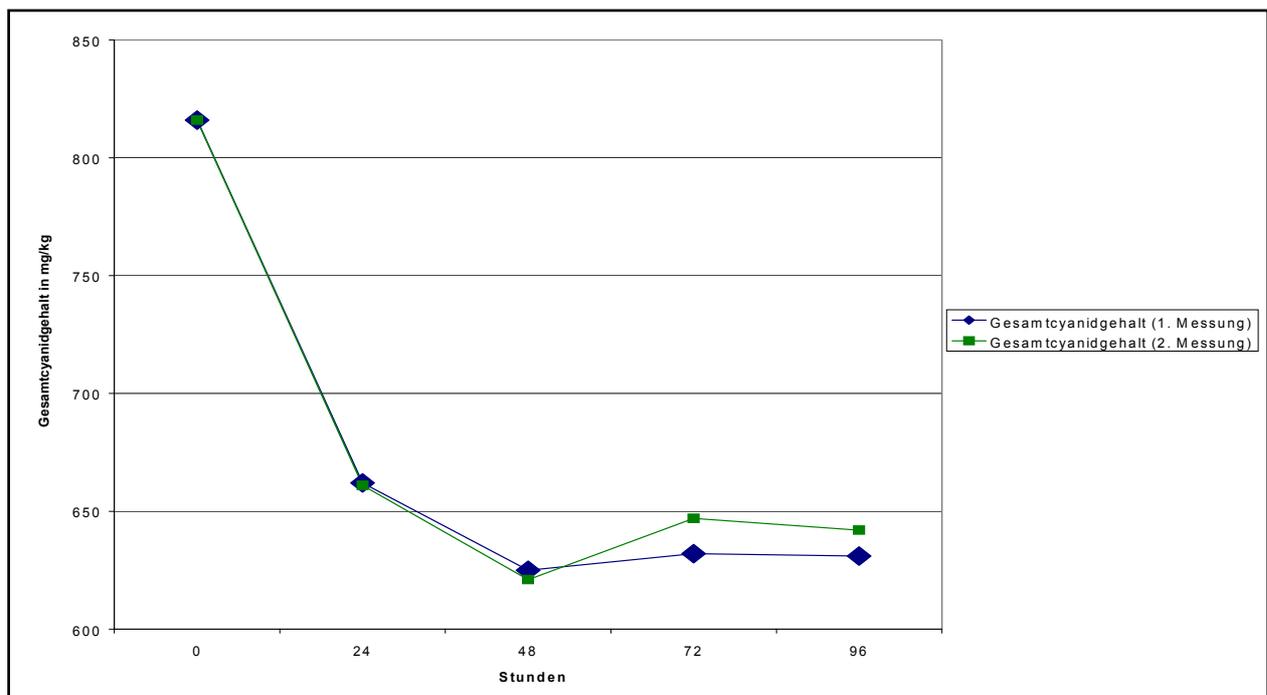


Abb. 13: Darstellung des Cyanidabbaus im Substrat unter Einfluss von sichtbarem Licht

Obleich beim photolytischen Zerfall Cyanid-Ionen freigesetzt werden, finden sich im Substrat keine erhöhten Gehalte an leicht freisetzbaren Cyaniden wieder.

Die in einer Größenordnung von 2,6 bis 8,4 mg/kg ermittelten Konzentrationen liegen aufschlussbedingt vor.

Ähnlich sieht das Ergebnis der Untersuchung des oberen 1-Zentimeter-Horizontes aus den beiden Freilandansätzen aus.

Nach einer längeren Schönwetterperiode weisen die Messresultate von 618 bzw. 658 mg/kg eine um etwa 20 % verringerte Cyanidbelastung aus.

Leicht freisetzbare Cyanide wurden in der üblichen, methodisch bedingten Größenordnung von 4,2 und 4,9 mg/kg gefunden.

Im darunter gelegenen Horizont lagen die Cyanidkonzentrationen in nahezu unveränderter Höhe vor (vgl. Tab. 13, 22.05.2001).

5.1.4 Schlussfolgerungen

Die Experimentalbefunde belegen, dass ultraviolettes wie auch sichtbares Licht die im Sickerwasser gelösten Cyanoferrate photolytisch zersetzen kann.

Die Halbwertszeit für den photolytischen Zerfall beträgt unter den Bedingungen der Versuchsdurchführung weniger als 24 Stunden.

Zur berücksichtigen ist allerdings, dass die Transformationsrate von der Eindringtiefe des Lichtes in den Wasserkörper abhängt. Die photolytisch freigesetzten Cyanid-Ionen sind nicht beständig und treten nur als Intermediärprodukt auf. Sie unterliegen der Hydrolyse und werden zum größten Teil als Cyanwasserstoff über den Luftpfad abgeführt (vgl. Punkt 5.2.1).

Ein Austrag mit dem Sickerwasser konnte witterungsbedingt ausgeschlossen werden.

Nach dreitägiger Belichtung unter natürlichen Bedingungen reduzierten sich die Gesamtcyanidgehalte auf weniger als 10 % der Ausgangskonzentration.

Im Feststoff machte sich ein photolytisch induzierter Cyanidabbau nur oberflächlich und mit geringer Effizienz bemerkbar.

Nach zweitägiger Bestrahlung mit ultraviolettem und sichtbarem Licht reduzierten sich die Ausgangscyanidgehalte um 20 bis knapp 25 %.

Ursächlich hierfür ist die mehr oder weniger starke Reflexion der Lichtstrahlen an der Feststoffmatrix, so dass selbst die sehr energiereiche UV-C-Strahlung nur in geringem Maße Photodissoziation auslösen kann.

Auch eine längere Belichtungsdauer führte zu keiner höheren Abbaurate.

Durch Wasserzutritt wird die photolytische Cyanidzersetzung zusätzlich gehemmt.

Die an der Bodenoberfläche freigesetzten Cyanide sind wenig stabil. Sie können durch die Kohlensäure der Luft als Cyanwasserstoff abgeführt werden.

Die einzelnen Prüfberichte zu den photolytischen Untersuchungen sind als Anlage 6 beigelegt.

5.2 Einfluss der Hydrolyse

5.2.1 Theoretischer Hintergrund

Bereits bei der photolytischen Zersetzung der gelösten Eisencyanokomplexe wurde darauf verwiesen, dass die freigesetzten Cyanide der Hydrolyse unterliegen.

Allgemein ist unter Hydrolyse die Reaktion eines Salzes, das aus Anionen schwacher Säuren bzw. Kationen schwacher Basen aufgebaut ist, mit Wasser zu verstehen.

Cyanide als Salze einer schwachen Säure reagieren infolge von Hydrolyse basisch, was sich an Hand der folgenden Reaktionsgleichungen erklären lässt:



Die Wassermoleküle unterliegen gemäß Gleichung (6) in äußerst geringem Maße einer elektrolytischen Dissoziation, die quantitativ durch das Ionenprodukt des Wassers

$$K_W = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} \quad (9)$$

erfassbar ist.

HCN ist eine schwache Säure, das heißt ihre Ionen können nur bis zu einem gewissen kleinen Prozentsatz neben der undissoziierten Säure existieren.

Dieser Grenzbetrag der Ionenkonzentration ist durch die Dissoziationskonstante der Säure festgelegt:

$$K_S = \frac{c_{H^+} \cdot c_{CN^-}}{c_{HCN}} = 4,8 \cdot 10^{-10} \quad (10)$$

Entsprechend Gleichung (7) treten die Cyanid-Ionen mit den Wasserstoffionen des Wassers zusammen, wodurch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers gestört wird. Es muss folglich Wasser nachdissoziieren.

Während also die Konzentration der Wasserstoffionen durch die Anwesenheit von CN-Ionen sinkt, wächst die Konzentration der Hydroxidionen an: Die Lösung reagiert basisch.

Solange die durch die Gleichgewichtskonstante der Teilreaktion (6) bedingte Wasserstoffionen-Konzentration

$$c_{H^+} = \frac{K_S \cdot c_{HCN}}{c_{CN^-}} \quad (11)$$

größer als die durch die Gleichgewichtskonstante der Teilreaktion (7) bedingte Wasserstoffionen-Konzentration

$$c_{H^+} = \frac{K_W}{c_{OH^-}} \quad (12)$$

ist, geht die Hydrolyse gemäß Gleichung (8) weiter.

Gleichgewicht tritt ein, wenn die Wasserstoffionen-Konzentrationen der Teilreaktionen (6) und (7) gleich geworden sind:

$$\frac{K_W}{c_{OH^-}} = \frac{K_S \cdot c_{HCN}}{c_{CN^-}} \quad (13).$$

Umgeformt ergibt diese Gleichung die Beziehung

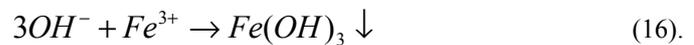
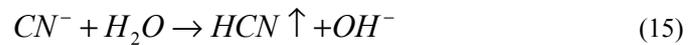
$$\frac{c_{HCN} \cdot c_{OH^-}}{c_{CN^-}} = \frac{K_W}{K_S} = K_H \quad (14)$$

die als „Hydrolysekonstante“ K_H bezeichnet wird.

Das Hydrolysegleichgewicht kann durch verschiedene Faktoren wie Verdünnung, Temperaturerhöhung oder Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte beeinflusst werden.

Insbesondere letztgenannter Faktor führt unter den Gegebenheiten des konkret vorliegenden Falles dazu, dass die Hydrolyse quantitativ verläuft.

Durch die Ausgasung des flüchtigen Cyanwasserstoffs gemäß Gleichung (15) und die Abführung der Hydroxidionen infolge Reaktion mit den im Überschuss vorhandenen Eisenionen, die entsprechend Gleichung (16) bis zur Hydroxidfällung verläuft, wird die Hydrolyse praktisch vollständig:



Bei den Komplexverbindungen wird unter Hydrolyse die Verdrängung der Komplexliganden durch Wasser verstanden.

Die Cyanoferrate sind auf Grund ihrer hohen Komplexbeständigkeit sehr hydrolyse-stabil.

Ausdruck der Beständigkeit eines hydratisierten Komplexes ist, vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet, die Stabilitätskonstante K_B . Wie unter Pkt. 3.5.2 bereits erläutert, spielt jedoch in der Praxis auch das kinetische Komplexverhalten, das durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird, eine entscheidende Rolle.

Damit aus den stabilen Eisencyankomplexen eine Substitution der Cyanidliganden durch Wasser erfolgen kann, bedarf es vorher einer Aktivierung, wie sie durch die Photolyse stattfindet (vgl. Reaktionsgleichung (5), Pkt. 5.1.1).

Photolytische Zersetzung gelöster Cyanoferrate und Hydrolyse sind also unmittelbar miteinander verknüpft.

Die aus den stabilen Eisencyankomplexen photolytisch freigesetzten Cyanid-Ionen sind, hydrolytisch bedingt, nur wenig stabil. Der Hydrolyse kommt mithin eine Schlüsselfunktion für den Grad und das Ausmaß der tatsächlichen Schädigung des Ökosystems bzw. des Menschen zu.

Die folgenden Untersuchungen wurden zur Quantifizierung des stöchiometrischen und zeitlichen Stoffumsatzes bei der Hydrolyse leicht freisetzbarer Cyanide unter natürlichen Lichtverhältnissen durchgeführt.

5.2.2 Hydrolyse einer cyanidhaltigen Standardlösung

Aus der Literatur ist bekannt, dass cyanwasserstoffhaltige Lösungen infolge von Hydrolyse wenig haltbar sind (JANDER & BLASIUS, 1979).

Gemäß Reaktionsgleichung (17) erfolgt eine Aufspaltung der Dreifachbindung unter Bildung von Ammoniak und Ameisensäure bzw. Ammoniumformiat:



Um diesen Reaktionsverlauf in messbarer Größenordnung nachvollziehen zu können, wurde eine Kaliumcyanidlösung mit einer Ausgangskonzentration von 11,0 mg/l angesetzt.

In Analogie zu den unter Pkt. 5.1.3 beschriebenen Experimenten zur Photolyse wurden je 2 000 ml Cyanidlösung in Fotoschalen einer natürlichen Belichtung ausgesetzt. Auch in diesem Fall erfolgte der Versuchsansatz in doppelter Ausführung.

Nach 20 Stunden wurde die Cyanid- und Stickstoffbilanz kontrolliert.

Leicht freisetzbares Cyanid war nach dieser Zeit nicht mehr festzustellen. Nachgewiesen wurde Ammonium, allerdings nur in geringer Konzentration.

Tab. 15: Auswirkung der Hydrolyse auf die Cyanid- und Stickstoffbilanz

Parameter	Einheit	Ausgangszustand	Zustand nach 20 Stunden	
Cyanidleicht freisetzbar	mg/l	11,0	<0,01	<0,01
Ammonium-N	mg/l	<0,03	0,13	0,13
Nitrat-N	mg/l	<0,23	<0,23	<0,23
Nitrit-N	mg/l	<0,009	<0,009	<0,009

Die Ergebnisse belegen, dass die leicht freisetzbaren Cyanide in wässriger Lösung vollständig der Hydrolyse unterliegen.

Innerhalb des Beobachtungszeitraumes von 20 Stunden kam es unter Bildung von Ammonium zur völligen Cyanideliminierung.

Eine Auswirkung auf die oxidierten Stickstoffverbindungen Nitrat und Nitrit wurde nicht festgestellt, obgleich die Hydrolyse mit einem Anstieg des Redoxpotenzials um ca. 180 mV einherging.

Zu berücksichtigen ist, dass die Hydrolysegeschwindigkeit temperaturabhängig ist. Die mittlere Temperatur betrug im Verlauf der Versuchsdurchführung (31.07.2001) 23,1 °C.

Stöchiometrisch ist der Anteil des sich zu Ammonium umgesetzten Stickstoffs aus der Ausgangslösung (11,0 mg/l CN⁻ = 5,9 mg/l N) vergleichsweise gering (2,2 %).

Das bedeutet, dass der dominierende Schritt bei der Hydrolyse der gelösten leicht freisetzbaren Cyanide die Ausgasung als Cyanwasserstoff ist.

5.2.3 Hydrolyse einer realen Sickerwasserprobe

Inwieweit sich aus der Cyanwasserstofffreisetzung über den Luftpfad tatsächlich eine Gefährdung ableiten lässt, sollte mit der folgenden Versuchsdurchführung überprüft werden.

Hierzu wurde cyanoferrathaltiges Sickerwasser aus dem Freilandversuch acht Stunden lang einer intensiven Sonnenlichtbestrahlung ausgesetzt und die HCN-Emissionen bestimmt.

Der durch Photolyse mit interferierender Hydrolyse freigesetzte Cyanwasserstoff wurde über eine Sonde mittels DESAGA-Gasprobenehmer von der Wasseroberfläche abgesaugt, durch ein mit Natriumhydroxid-Lösung beschicktes Absorptionsgefäß geleitet und anschließend analysiert.

Es wurde ein Sickerwasservolumen von 2 000 ml vorgelegt.

Die Lufttemperatur lag während der 8-stündigen Versuchsdurchführung zwischen 21,5 und 28,8 °C.

Das Verhältnis von bestrahlter Oberfläche zu Sickerwasserhöhe betrug ca. 10:1, das bedeutet, dass die dem Sonnenlicht ausgesetzte Oberfläche im Vergleich zur Höhe der Sickerwasservorlage relativ gering war.

Der Versuchsaufbau wurde bewusst so ausgelegt, um eine optimale Erfassung des sich an der Wasseroberfläche bildenden Cyanwasserstoffs sicherzustellen.

Bei der Absaugung der Luft wurde mit einem Volumenstrom von 0,3 l/min gearbeitet.

Die Versuchsbedingungen sollten gewährleisten, dass möglichst

- der gesamte Luftraum über der Wasseroberfläche erfasst wird,
- wenig Fremdluft gezogen wird und

- die Belichtung der Wasseroberfläche nur gering durch die Absaugvorrichtung beeinträchtigt wird.

Der realisierte Versuchsaufbau stellte letztendlich einen Kompromiss zur Optimierung dieser Anforderungen dar, um die Größenordnung der über den Luftpfad freigesetzten Cyanide beurteilen zu können.

Nach acht Stunden wurde der in der Absorptionsvorlage erfasste Cyanwasserstoff quantifiziert.

Auf der Grundlage des abgesaugten Luftvolumens von 144 Litern und der in der Natronlaugevorlage ermittelten Cyanidmenge von 0,37 µg kann errechnet werden, dass unter den Bedingungen der Versuchsdurchführung im Mittel nur ein verschwindend geringer Anteil von 0,0026 µg/l Cyanid als Blausäure über den Luftpfad abgeführt wurde.

Die theoretisch freisetzbare Cyanidmenge lässt sich aus dem Vergleich der Sickerwasserbeschaffenheit vor und nach der 8-stündigen Belichtung ermitteln.

Tab. 16: Sickerwasserbeschaffenheit vor und nach Belichtung

Parameter	Einheit	Ausgangszustand	Zustand nach 8 Stunden
pH-Wert		7,3	7,8
eLf (25 °C)	µS/cm	466	462
Cyanidgesamt	Mg/l	0,48	0,38
Cyanidleicht freisetzbar	Mg/l	0,12	0,19
Ammonium-N	Mg/l	0,05	0,04
Nitrat-N	Mg/l	10,6	10,5
Nitrit-N	Mg/l	0,016	0,016
SAK 436 nm	m-1	1,82	1,95

Aus der Gegenüberstellung geht hervor, dass sich die Gesamtcyanidkonzentration nach 8-stündiger Belichtung nur um ca. 20 % reduziert hat.

Die im Vergleich zu den unter Pkt. 5.1.3 realisierten Photolyseversuchen geringere Abbaurrate ist dem ungünstigeren Verhältnis von bestrahlter Oberfläche zu Sickerwasser-vorlage zuzuschreiben.

Die leicht freisetzbaren Cyanide wurden methodenbedingt erschlossen.

Wie in den vorangegangenen Untersuchungen geht der photolytisch induzierte Abbau der komplexen Cyanide auf Grund der stattfindenden Hydrolyse mit einem Anstieg des pH-Wertes und des Spektralen Absorptionskoeffizienten einher.

Auswirkungen auf die einzelnen Stickstoffspezies, speziell auf den Ammoniumgehalt, waren konzentrationsbedingt nicht zu erfassen.

Theoretisch werden bei einer Sickerwasservorlage von 2,0 Litern und einer Verringerung des Gesamtcyanidgehaltes von 0,48 auf 0,38 mg/l 200 µg Cyanid als Blausäure freigesetzt.

Unter Berücksichtigung des abgepumpten Luftvolumens von 144 Litern sind das im Mittel 1,39 µg/l Cyanid.

Tatsächlich wurden unter den experimentellen Bedingungen jedoch nur 0,0026 µg/l Cyanid erfasst, also weniger als 0,2 % der theoretisch als Cyanwasserstoff abgeführten Cyanidmenge.

Diese Feststellung spricht dafür, dass die „Lebenserwartung“ der Blausäure in der Atmosphäre gering ist.

5.2.4 Schlussfolgerungen

Die photolytisch aus den komplexen Cyaniden freigesetzten leicht freisetzbaren Cyanide sind infolge von Hydrolyse nicht persistent.

In begrenztem Umfang bildet sich Ammoniak.

Der überwiegende Teil wird als Cyanwasserstoff über den Luftpfad abgeführt.

Die Lebensdauer des Cyanwasserstoffs in der Atmosphäre („*natural lifetime*“) wird als gering eingeschätzt.

Bei der photochemischen Abbaureaktion kommt den reaktionsfreudigen Hydroxyl-Radikalen eine zentrale Rolle zu, die eine rasche Umwandlung der Blausäure zu un-schädlichen Verbindungen wie Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser bewirken können (BLIEFERT, 1997).

Nach KOCH (1995) sind die durch die UV-Strahlung der Sonne erzeugten OH-Radikale in der Lage, luftgetragene Schadstoffe in einer radikalisch verlaufenden Kettenreaktion oxidativ zu zerstören.

Auf die prinzipielle oxidative Zerstörbarkeit der Cyanide wird unter Pkt. 5.4 (Einfluss des Redox-Milieus) genauer eingegangen.

Zur Quantifizierung des photolytischen Stoffumsatzes in der Atmosphäre sollten weitere Forschungsaktivitäten initiiert werden.

Die Prüfberichte zu den Versuchsdurchführungen der Hydrolyse sind in der Anlage 7 zusammengestellt.

5.3 Einfluss des pH-Milieus

5.3.1 Theoretischer Hintergrund

Für das Verhalten der komplexen Cyanide im Boden ist die Löslichkeit in Wasser eine zentrale Steuergröße.

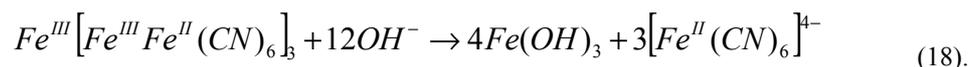
Auf die unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen Cyanidspezies wurde bereits unter Gliederungspunkt 3.3 verwiesen.

Während die Alkalimetallcyanid-Komplexe, wie das gelbe und rote Blutlaugensalz, gut wasserlöslich sind, ist das als unlösliches Berliner Blau bezeichnete Cyanoferrat schwer löslich.

Die Löslichkeit kann jedoch durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren wie pH-Wert, Redoxpotenzial, Fremdionenzusatz u. a. beeinträchtigt werden, wobei dem pH-Milieu eine entscheidende Funktion zukommt.

Nach SHIFRIN et al. (1996) nehmen die Löslichkeit und somit auch die Mobilisierbarkeit von Berliner Blau bei einem Boden-pH-Wert oberhalb von 6 zu.

Der Berliner-Blau-Komplex wird gemäß Reaktionsgleichung (18) von Alkalien unter Bildung des Hexacyanoferrat(II)-Ions angegriffen:



5.3.2 Quantifizierung der pH-abhängigen Cyanidlöslichkeit

Zur Quantifizierung der pH-abhängigen Cyanidlöslichkeit wurden mit dem cyanoferrat-haltigen Kompost und der Gasreinigermasse in Anlehnung an die Vorgaben der DIN 38414-S4 Elutionstests durchgeführt.

Zur Einstellung der pH-Werte wurden die Substrate mit destilliertem Wasser und unterschiedlichen Mengen an Säure (Salzsäure 0,5N und 0,1N) bzw. Lauge (1N) versetzt.

Auf Grund der hohen Pufferkapazität musste vor allem der Kompost zur pH-Stabilisierung mehrfach mit Säure bzw. Lauge nachtitriert werden.

Bei allen Ansätzen wurde ein Feststoff-/Wasserverhältnis von 1:10 realisiert.

Die Elutionsdauer betrug 24 Stunden.

Nach der Extraktion wurde der ungelöste Rückstand über Membranfiltration (0,45 µm) von der Flüssigphase getrennt.

Bereits an der Filtratfärbung von schwach gelb im sauren, über rötlich-braun bis dunkel-braun im alkalischen Milieu war optisch zu erkennen, dass Stoffumsätze stattgefunden haben.

Die durch den Alkalizusatz verursachte Umsetzung des Berliner Blau zu gelbem Blutlaugensalz ging mit einer Ausfällung von Eisen(III)-hydroxid einher. Die Abtrennung des Filtrates war im oberen pH-Bereich infolge Bildung von kolloidalem Eisen(III)-oxid-hydrat trotz Druckfiltration schwierig.

Die Tabellen 17 und 18 zeigen die pH-abhängige Löslichkeit der Cyanide aus dem cyanoferrathaltigem Kompost und der Gasreinigermasse.

Tab. 17: pH-abhängige Löslichkeit der Cyanide aus cyanoferrathaltigem Kompost

Farbe	pH-Wert	Cyanidges. [mg/l]	Cyanidl. freis. [mg/l]	gelöster Anteil [%]
l. gelblich	<1,0	0,04	0,04	0,05
l. gelblich	1,6	0,04	0,04	0,05
l. gelblich	2,3	0,04	0,04	0,05
l. gelblich	3,5	0,04	0,04	0,05
l. gelblich	4,2	0,04	0,04	0,05
l. gelblich	5,8	0,06	0,03	0,08
gelb	7,4	0,23	0,09	0,28
gelb	8,5	0,73	0,09	0,90
rötlich-braun	10,6	3,14	0,31	3,90
dunkelbraun	12,2	55,3	2,52	67,8

Tab. 18: pH-abhängige Löslichkeit der Cyanide aus Gasreinigermasse

Farbe	pH-Wert	Cyanidges. [mg/l]	Cyanidl. freis. [mg/l]	gelöster Anteil [%]
l. gelblich	2,2	0,16	0,12	0,02
l. gelblich	3,9	0,73	0,18	0,09
l. gelblich-grün	5,0	2,65	0,27	0,32
gelblich-grünlich	5,7	6,50	0,71	0,78
grünlich	6,0	15,6	1,25	1,87
braun	7,0	84,7	2,8	10,2
braun	7,2	232	11,0	27,9
rötlich-braun	8,1	496	14,8	59,5
dunkelbraun	10,9	754	39,2	90,5

Tendenziell ist mit Erhöhung der Alkalität eine steigende Cyanidfreisetzung in die Lösungsphase zu erkennen.

Obleich die Elution unter vergleichbaren Bedingungen vorgenommen wurde, gibt es matrixbedingte Unterschiede im Lösungsverhalten. So liegen im Kompost bei einem pH-Wert von 12,2 ca. 68 % der vorhandenen komplexen Cyanide in gelöster Form vor. Dagegen beträgt der gelöste Anteil in der Gasreinigermasse bei einem pH-Wert von 10,9 bereits über 90 %.

Die tatsächliche Cyanidlöslichkeit wird also maßgeblich durch die Substratbeschaffenheit und die vorliegende Cyanidausgangskonzentration beeinflusst.

Die Ergebnisse verdeutlichen allerdings auch, dass selbst im sauren pH-Milieu eine begrenzte Cyanidlöslichkeit gegeben ist.

Es ist mithin nicht korrekt, von „unlöslichem“ Berliner Blau zu sprechen.

Die ermittelten Gehalte an leicht freisetzbaren Cyaniden liegen methodisch bedingt vor und sind nicht als tatsächlich vorhandene leicht freisetzbare Cyanide zu interpretieren.

Diese Aussage ist im Hinblick auf die Freisetzung von Cyanwasserstoff im sauren pH-Milieu des Magensaftes von entscheidender Tragweite.

Zur Simulation der Vorgänge bei oraler Exposition wurde im cyanoferrathaltigen Kompost mittels Salzsäure ein pH-Wert von <1 eingestellt.

Nach vierstündiger Säureeinwirkung und Destillation bei Raumtemperatur konnte in der Natronlaugevorlage kein freigesetztes Cyanid quantifiziert werden.

Eine Zersetzung des Eisencyankomplexes unter Freisetzung von Blausäure findet im sauren pH-Milieu erst bei Siedetemperatur statt, so wie es bei der Analysedurchführung gemäß E ISO/DIS 11262 vorgesehen ist.

Die detaillierten Prüfergebnisse zum Einfluss des pH-Wertes auf die Cyanidlöslichkeit sind als Anlage 8 beigelegt.

5.3.3 Schlussfolgerungen

Die Löslichkeit und mithin die Mobilisierbarkeit der im Kompost und in der Gasreinigermasse vorliegenden Eisencyankomplexe nehmen mit steigender Alkalität beträchtlich zu.

Als Primärreaktion findet durch den Alkalizusatz eine Transformation des Berliner Blau zu gelbem Blutlaugensalz statt, das eine gute Wasserlöslichkeit ausweist. Das Hexa-cyanoferrat(II)-Ion bleibt bei dem Lösungsvorgang erhalten, ohne dass leicht freisetzbare Cyanid gebildet wird.

Auf die tatsächliche Cyanidfreisetzung in die Lösungsphase wirken sich interferierend auch die Matrixbeschaffenheit und die Ausgangskonzentration aus.

Im sauren pH-Milieu weist der Berliner Blau-Komplex eine begrenzte Löslichkeit aus.

Eine Zersetzung des Komplex-Ions, verbunden mit einer Freisetzung von Cyanwasserstoff findet allerdings, auch unter den sehr sauren Bedingungen wie im Magensaft, nicht statt.

5.4 Einfluss des Redox-Milieus

5.4.1 Theoretischer Hintergrund

Im Folgenden soll der Einfluss des Redoxmilieus auf das Stabilitätsverhalten der komplexen Cyanide untersucht und diskutiert werden.

Bereits unter Punkt 4.1.2 und 4.2.3 wurde darauf verwiesen, dass im cyanoferrat-haltigen Substrat und im Sickerwasser oxidierende Redoxverhältnisse vorliegen.

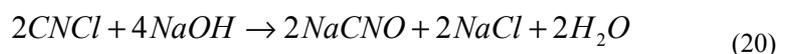
Das gemessene Potenzial setzt sich aus den Einzelpotenzialen einer Vielzahl beteiligter organischer und anorganischer Redoxsysteme zusammen. Das bedeutet, dass das konkret vorliegende Redoxmilieu von der jeweiligen Matrix abhängig ist.

Von wesentlichem Einfluss auf die ausgelösten Redoxprozesse ist der Gehalt an zer-setzbarer organischer Substanz und die damit einhergehende mikrobielle Aktivität.

Bei Eingriff eines Oxidations-/Reduktionsmittels in ein etabliertes Redoxsystem können durch Elektronenübergänge zahlreiche Umsetzungen ablaufen.

Aus der Abwassertechnologie ist bekannt, dass Cyanide prinzipiell oxidativ zerstört werden können.

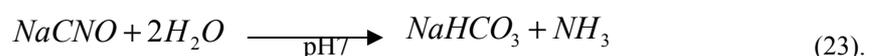
Durch Zugabe eines starken Oxidationsmittels, wie beispielsweise Natriumhypochlorit (NaOCl), erfolgt über das als Zwischenprodukt gebildete Chlorcyan (CNCl) und Cyanat (NaCNO) im alkalischen Milieu eine vollständige Cyanideliminierung bis zum Stickstoff und Hydrogencarbonat:



Der Ablauf der Reaktionen erfordert einen pH-Wert ≥ 10 (KIMMEL, 1974).

Die Bildung von Chlorcyan (19) und Cyanat (20) verlaufen bei Alkalicyaniden sehr rasch. Die oxidative Cyanatzerstörung (21) dauert gegebenenfalls mehrere Stunden.

In der Praxis ist es daher zweckmäßig, die Reaktion nur bis zum Cyanat ablaufen zu lassen, das in neutraler Lösung nach folgender Reaktionsgleichung zerfällt:



Die Oxidation von 1,0 g Cyanid bis zum Cyanat erfordert theoretisch 2,85 g NaOCl. Bis zur vollständigen Zersetzung werden 7,15 g benötigt.

Nach HORSTKOTTE & PETZOLDT (1999) sind die komplex gebundenen Cyanide durch herkömmliche Oxidationsverfahren nicht oder nur teilweise zu zerstören.

5.4.2 Redoxeinfluss auf die Komplexstabilität

Zur Quantifizierung der oxidativen Ligandeneliminierbarkeit aus den Cyanokomplex wurde der cyanoferrathaltige Kompost mit einer definierten Menge an Natriumhypochlorit (Chlorbleichlauge) versetzt und kräftig durchmischt. Die Reaktionszeit wurde auf 24 Stunden limitiert.

In einem ersten Versuch wurde mit einem zweifachen Überschuss der theoretisch benötigten Entgiftungsmenge gearbeitet.

In einem Parallelansatz erfolgte mittels Natronlauge eine vorherige Anhebung des pH-Wertes auf >12.

In beiden Fällen konnten trotz der von außen aufgezwungenen Änderung des „Elektronendruckes“ keine Cyanide aus dem Substrat entfernt werden.

Im nächsten Untersuchungsschritt wurde die theoretisch erforderliche Menge an Chlorbleichlauge auf das 10-, 20-, 30- bzw. 40-fache erhöht. Eine zusätzliche pH-Regulierung wurde auf Grund der hohen Alkalität der Hypochloritlauge nicht vorgenommen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Grafik veranschaulicht.

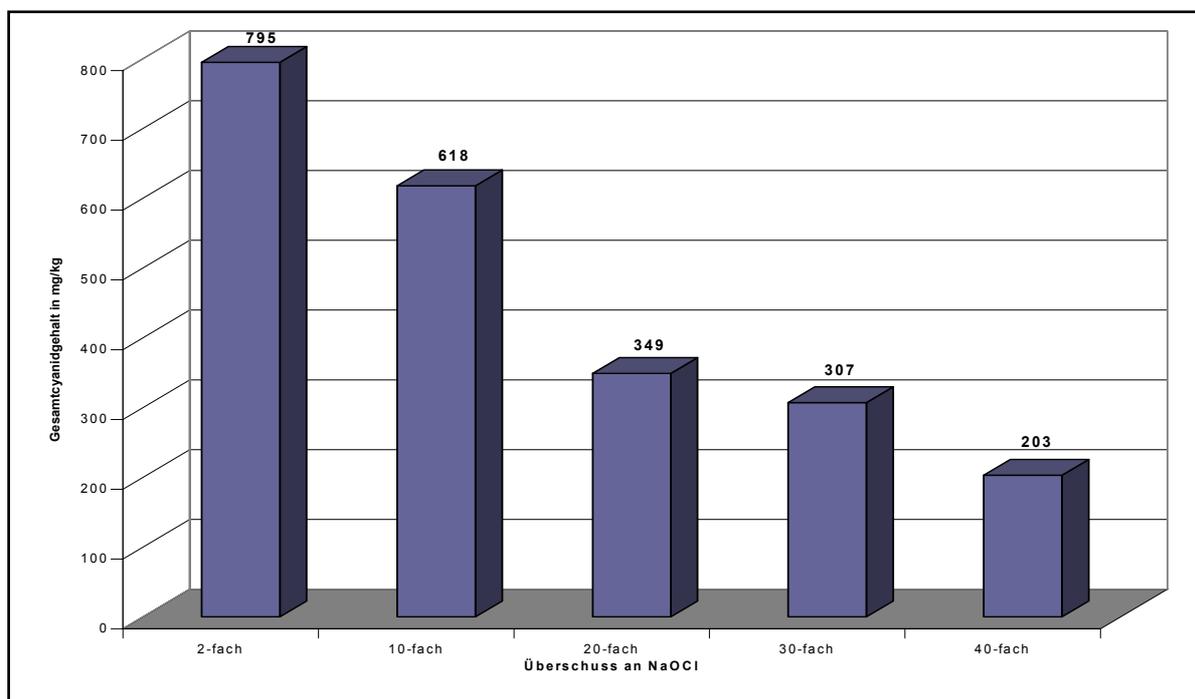


Abb. 14: Darstellung der oxidativen Cyanidzerstörung

Die Messresultate belegen, dass die im Kompost vorliegenden sehr stabilen Eisencyanokomplexe prinzipiell oxidativ zerstört werden können.

Die Erhöhung der Oxidationsmittelmenge hatte Einfluss auf die Cyanideliminierungsrate.

Bei einem 40-fachen Überschuss der theoretisch benötigten Menge an Chlorbleichlauge wurde eine ca. 75 %-ige Cyanidentgiftung erreicht.

Während des Versuchsablaufs wurde eine Verschiebung des pH-Milieus vom Alkalischen (>10) in den Neutralbereich festgestellt. Die redoxbedingt stattfindenden Elektronenübergänge gehen folglich mit einem Protonentransfer einher. Das bedeutet, dass die ablaufenden Redoxreaktionen auch an Säure-/Base-Reaktionen gekoppelt sind.

Eine reduktive Cyanideliminierbarkeit ist nach der einschlägigen Fachliteratur nicht bekannt.

Zur Überprüfung wurde das cyanoferrathaltige Substrat mit Hydroxylaminhydrochlorid (NH_2OHEHCl) versetzt. Durch den Reduktionsmittelzusatz wurde keine Verringerung der Cyanidkonzentration erzielt.

Die Prüfberichte zu den realisierten Versuchsdurchführungen sind als Anlage 9 beigefügt.

5.4.3 Schlussfolgerungen

Prinzipiell ist durch chemische Oxidation eine Cyanideliminierung aus dem sehr stabilen Berliner Blau-Komplex möglich.

Die Effektivität der Cyanidersetzung wird durch die eingesetzte Menge an Oxidationsmittel beeinflusst.

Obleich mit erheblichem Oxidationsmittelüberschuss gearbeitet wurde, verläuft die Cyanidersetzung nicht quantitativ.

Die im Rahmen der Versuchsdurchführungen simulierten Redoxverhältnisse reflektieren allerdings nicht die realen Umweltbedingungen. Sie erlauben nicht einmal eine Aussage zum so genannten „worst-case“, da ein derartig extremer Redoxeinfluss unter Praxisbedingungen indiskutabel ist.

Aus den Versuchsergebnissen ist abzuleiten, dass Eisenhexacyanoferrat, wie es im Kompost und in der Gasreinigermasse vorliegt, durch natürlich ablaufende Redoxreaktionen nicht destabilisiert werden kann.

5.5 Mikrobieller Abbau

5.5.1 Cyanidabbaubarkeit nach Mikrobenzusatz

5.5.1.1 Theoretischer Hintergrund

Unter natürlichen Umweltbedingungen wurde im Substrat aus Hartmannsdorf kein Abbau der als Komplexverbindung vorliegenden Cyanide festgestellt (vgl. Pkt. 4.2.5).

Im Falle einer Degradation ist es generell schwierig zwischen physikochemischer Elimination und biologischem Abbau zu differenzieren.

Durch Zugabe gezüchteter Mikroorganismen kann die Stoffwechselaktivität und damit die biologische Abbauleistung gefördert werden.

Inwieweit ein biologischer Abbau der persistenten Eisencyanokomplexe durch Zugabe spezieller cyanidabbauender Mikroben der Firma KATHAR BIO-TECHNOLOGIE SERVICE aus den USA möglich ist, sollte im Rahmen eines Freilandversuches überprüft werden.

5.5.1.2 Versuchsdurchführung

Am 20.03.2001 wurden auf Veranlassung der Firma Südhumus auf ihrem Betriebsgelände in Hartmannsdorf zwei Versuchsmieten mit Abmessungen von ca. 5,0 x 2,5 x 1,0 m angelegt. Die Verantwortlichkeit für die Versuchskonzeption, Durchführung und den Verlauf lag bei der Firma Südhumus. Der Versuchsablauf sollte im Rahmen des FundE-Vorhabens kontrollierend begleitet werden.

Der Boden der Mieten wurde mit Folie ausgekleidet. Der Auslauf der Mieten wurde über einen Überlaufschacht in den Zulaufgraben einer Pflanzenkläranlage eingebunden.

Der Abstand der Mieten zueinander betrug ca. 200 m, um eine gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden.

Eine Miete wurde als Kontrollansatz mit ca. 8,0 cbm unbehandeltem Substrat befüllt.

Das Substrat der zweiten Miete wurde vor Einbringung mit cyandestruktiven Mikroorganismen („Cogen V“) beimpft. Es handelte sich hierbei um ein auf Maisstärke angereichertes Trockenpräparat, das durch Rehydrieren wieder aktiviert wurde.

Dem 8,0 cbm Ansatz wurden über die Düngemitteldosiereinrichtung der Firma Südhumus 2,75 kg Mikroben zugesetzt.

Der Abbauperlauf sollte über die Gesamtcyanidgehalte verfolgt werden.

Die Ergebnisse der Kontrolluntersuchungen sind in der folgenden Tabelle aufgezeigt.

Tab. 19: Entwicklung der Cyanidgehalte nach Mikrobenezusatz

Zeitpunkt	Datum	Cyanid _{ges.} [mg/kg]	Cyanid _{l.freis.} [mg/kg]
Ausgangszustand	20.03.2001	826 ¹⁾	5,4
nach vier Wochen	17.04.2001	820	10,2

Erläuterungen: ¹⁾ arithmetischer Mittelwert aus drei Einzelbestimmungen

Nach 4-wöchigem Beobachtungszeitraum konnte kein befriedigendes Abbauergebnis erzielt werden.

Die Versuchsdurchführung wurde abgebrochen, da sich in der Miete durch zu wenig Gefälle bei der Sickerwasserabführung Stauwasser angesammelt hatte.

Es kann dennoch eine Aussage über die Abbaueffizienz nach neun Wochen getroffen werden, da aus dem beimpften Substrat eine Mindermenge von 15,0 kg entnommen und als Kleinster Versuch parallel unter Freilandbedingungen beobachtet wurde.

Doch auch nach dieser Zeit wurde mit einem Gesamtcyanidgehalt von 841 mg/kg keine Biodegradation festgestellt.

Es erfolgte am 02.05.2001 ein Neuansatz, wobei die Oberfläche der Miete zur Abführung des Niederschlagswassers mit Folie abgedeckt wurde.

Auch der zweite Ansatz führte nach 14-tägiger Kontrolle zu keinem anderen Ergebnis.

Mit einem Gesamtcyanidgehalt von 810 mg/kg war keine Verstoffwechslung der Kontaminanten erkennbar.

Die detaillierten Prüfergebnisse zu den Versuchsdurchführungen sind in der Anlage 10 aufgeführt.

5.5.1.3 Schlussfolgerungen

Die zugesetzten Mikroorganismen und die autochthone (standorteigene) Mikroflora erbrachten nicht die erwarteten Abbauleistungen.

Das ist einerseits darin begründet, dass das im Substrat vorliegende Eisencyanoferrat nur gering wasserlöslich und damit kaum bioverfügbar ist.

Andererseits enthält das Substrat verhältnismäßig gut abbaubare organische Bestandteile (Papier, Rindenmulch), die von den Mikroorganismen konkurrierend als Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt werden können.

Die Mikroorganismen „desadaptieren“ infolge des hohen Angebotes an leichter verwertbaren Stoffen, so dass komplexe Cyanide nicht als Nährstoffquelle akzeptiert werden.

Die Befunde korrelieren mit den mittels Bodenrespiromat gewonnenen Ergebnissen.

Entgegen den Freilandversuchen lagen hier ideale Abbaubedingungen, wie konstante Temperatur, gleich bleibender Wassergehalt und ausreichende Sauerstoffversorgung vor.

Nach einer Testdauer von 24 und 46 Tagen konnte keine Veränderung der Cyanidgehalte festgestellt werden.

5.5.2 Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit im Bodenrespiromaten

5.5.2.1 Aerobe Variante

Der Boden ist eine sehr komplexe Matrix und im Gegensatz zum Wasser und zur Luft experimentell schwer zugänglich und befolgt eigene Gesetzmäßigkeiten als Produktionsmedium, Puffer, Speicher und natürlicher Filter.

Durch Atmungsmessungen kann auf eine gesunde oder gestörte Populationsdynamik des Bodens geschlossen werden.

Die Respirationsrate (Sauerstoffverbrauch oder Kohlendioxidproduktion) ist ein Indikator für die mikrobielle Bodenaktivität.

In der Regel werden kohlenstoffhaltige Verbindungen auf ihr Abbauverhalten untersucht, indem sie dem konkreten Abbaumedium (Boden) zugemischt werden und Glucose als maximal abbaufähige Referenzsubstanz mitbewertet wird.

In diesem Fall handelt es sich um anorganische Verbindungen, wobei die Kohlenstoffquelle in der toxischen freien oder komplex gebundenen Cyanidgruppe gebunden ist. Einschränkend muss eingeflochten werden, dass gerade der Kohlenstoff der Cyanidgruppe einer der mikrobiologisch schwer zugänglichsten ist und in der Nährstoffkette nur dann angetastet wird, wenn alle anderen weniger persistenten C-Quellen aufgebraucht sind.

Es gilt:

zugesezte Komponente	>	Bodengrundatmung	biologisch mineralisierbar
zugesezte Komponente	=	Bodengrundatmung	biologisch inert
zugesezte Komponente	<	Bodengrundatmung	biologisch hemmend
zugesezte Komponente	<<	Bodengrundatmung	biologisch giftige Wirkung.

Zum Einsatz kam ein Bodenrespiromat, der in einer Braunglasflasche 50,0 g Boden enthält. Er wird mit Wasser und Nährstoffen in Anlehnung an die Vorgaben der DIN 54900-2 zu einer maximalen Wasserhaltekapazität von 50 ± 10 % ergänzt und auf genau $20,0 \pm 0,2$ °C temperiert.

Das bei der mikrobiellen Atmung entstandene Sauerstoffdefizit ergibt ein Vakuum, das mit sehr empfindlichen Drucksensoren im 1-Stunden-Rhythmus vermessen wurde. Das dabei gebildete Kohlendioxid wurde an n/5 NaOH absorbiert.

Die Daten wurden mit einem 4-Kanaldatalogger aufgenommen.

Das Kohlendioxid reagiert mit gelöstem Bariumchlorid und fällt als Bariumcarbonat aus.

Die Menge an CO₂ wird durch Titration des verbleibenden Natriumhydroxids mit n/10 Salzsäure bestimmt.

Bei der Auswertung der Atmungsaktivität ist zu berücksichtigen, dass die Sauerstoff-Kohlendioxid-Bilanz durch folgende Sachverhalte gestört werden kann:

Zum einen kann über anorganische Reaktionen Sauerstoff verbraucht werden (Ammonium reagiert zu Nitrat), der dann für die CO₂-Bildung nicht mehr zur Verfügung steht.

Zum anderen setzen kalkhaltige Böden bei pH-Wechsel in den sauren Bereich Kohlendioxid frei.

Im ersten Fall würde die Atmungsaktivität erniedrigt werden, im zweiten Fall erhöht. Diese beiden gegenläufig verlaufenden Prozesse sind aber keiner mikrobiellen Aktivität, sondern abiotischen Reaktionen zuzuschreiben.

Zur Ermittlung der substratinduzierten Atmung wurde zu einer Variante Glucose als leicht abbaubare Kohlenstoffquelle zugegeben. Diese Variante zeigt damit die maximal mögliche mikrobiologische Aktivität an.

5.5.2.2 Anaerobe Variante

Diese Prozesse können in tieferen Erdschichten bei Sauerstoffmangel ablaufen. In diesem Fall wurde der Boden analog zu Punkt 5.5.2.1 vorbereitet, die Braunflasche mit Stickstoff sauerstofffrei gespült und der Pluspol des Sensors mit der Flasche verbunden.

Da nun anaerob ein Überdruck entstehen muss, wurde jede Variante unterteilt in:

- ohne Kohlendioxidabsorption: Methan und Kohlendioxid
- mit Kohlendioxidabsorption: Methan.

Damit waren Methan und Kohlendioxid, die nun einen Überdruck verursachen, getrennt erfassbar.

5.5.2.3 Versuchsdurchführung

Zunächst wurde Floragard-Aussaaterde eingesetzt. Diese hat einen pH-Wert von 6,2, einen Salzgehalt <1,5 g/l und weist folgenden Nährstoffgehalt auf:

- 50,0 - 300 mg/l Stickstoff
- 80,0 - 300 mg/l P₂O₅
- 80,0 - 400 mg/l K₂O.

Der Test lief in der Zeit vom 31.10. - 14.11.2000 (14 Tage mit Nährstoffzugabe laut DIN 54900) und umfasst folgende Varianten:

- Floragard-Aussaaterde mit Nährstoffzugabe
- Floragard-Aussaaterde mit Nährstoffzugabe und 100 mg Glucose (substratische Atmung)
- Floragard-Aussaaterde mit Nährstoffzugabe und 100 mg gelbes Blutlaugensalz
- Floragard-Aussaaterde mit Nährstoffzugabe und 100 mg rotes Blutlaugensalz
- Floragard-Aussaaterde mit Nährstoffzugabe und 50,0 mg gelbes Blutlaugensalz
- Floragard-Aussaaterde mit Nährstoffzugabe und 25,0 mg Kaliumcyanid
- Floragard-Aussaaterde mit Nährstoffzugabe und 100 mg Kaliumcyanid.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung veranschaulicht.

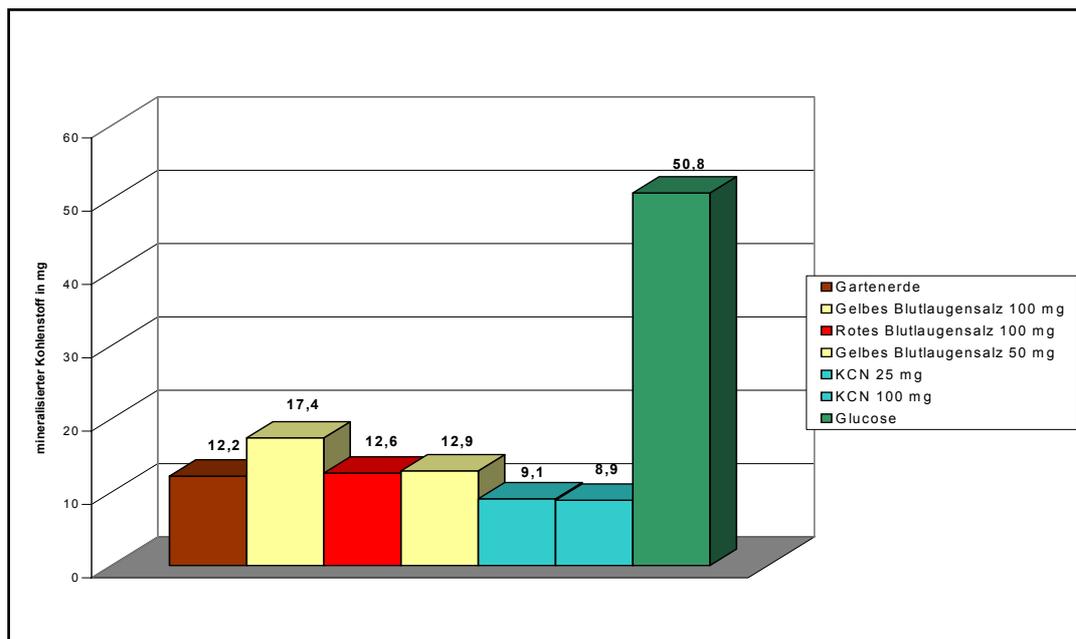


Abb. 15: Darstellung der Atmungsaktivität nach 14 Tagen in Aussaaterde

Es ist zu erkennen, dass die Glucose mit weitem Abstand mikrobiell verwertet wird. Zugewetzte freie Cyanide wirken inhibierend, sie bleiben deutlich unter der Bodengrundatmung zurück. Der Zusatz von Eisencyanokomplexen wirkt sich nicht auf die Atmungsaktivität aus.

Der nächste Test startete am 05.12.2000 und endete am 19.12.2000 mit folgenden Varianten (14 Tage):

- Südhumus ohne Zusatz
- Südhumus auf pH-Wert 4 eingestellt
- Südhumus auf pH-Wert 10 eingestellt
- Südhumus mit 50,0 mg gelbes Blutlaugensalz
- Südhumus mit 50,0 mg rotes Blutlaugensalz
- Südhumus mit 50,0 mg unlösliches Berliner Blau
- Südhumus mit 100 mg Glucose.

Auf Grund des ermittelten guten C/N/P-Verhältnisses von 52:1,9 1 wurde auf eine weitere Nährstoffzugabe verzichtet.

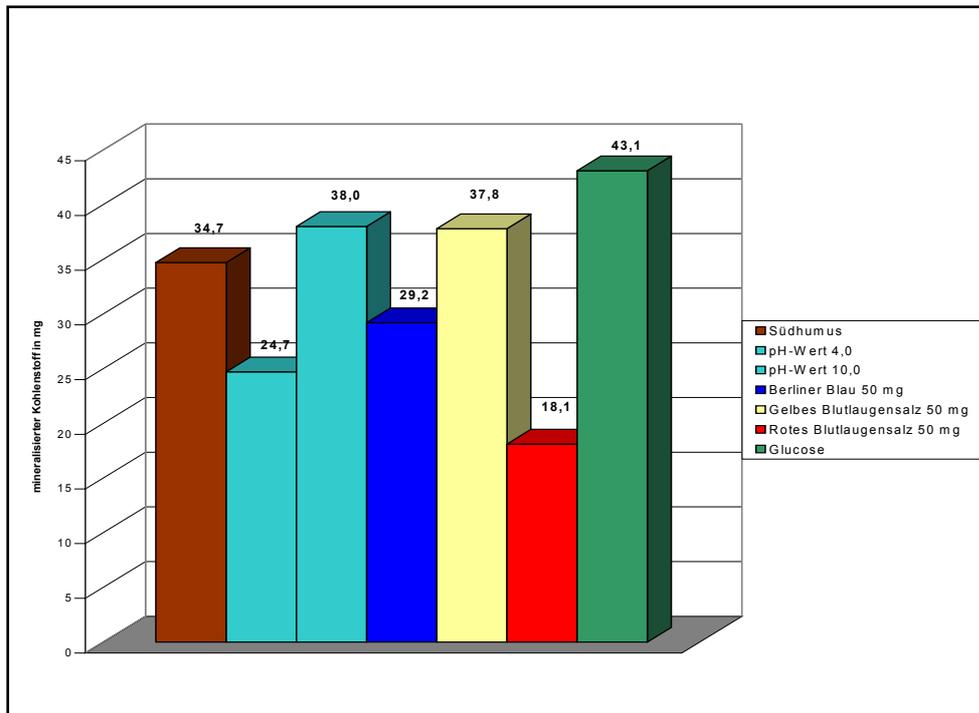


Abb. 16: Darstellung der Atmungsaktivität nach 14 Tagen im Sühhumus

Es ist ersichtlich, dass sich das pH-Milieu auf die Atmungsaktivität auswirkt.

Wird das Substrat alkalisch eingestellt, geht das Berliner Blau in Lösung und es laufen sauerstoffverbrauchende Prozesse ab, die im sauren Milieu unterbleiben.

Da der Zusatz von komplexen Cyaniden zu cyanidfreier Aussaaterde keine hemmende Wirkung auf die Atmungsaktivität zeigte, müssen die durch die einzelnen Cyanidspezies verursachten Differenzen chemischen Prozessen zugeschrieben werden.

Zu berücksichtigen sind verfahrensbedingte Messungenauigkeiten, was aus der folgenden Grafik hervorgeht.

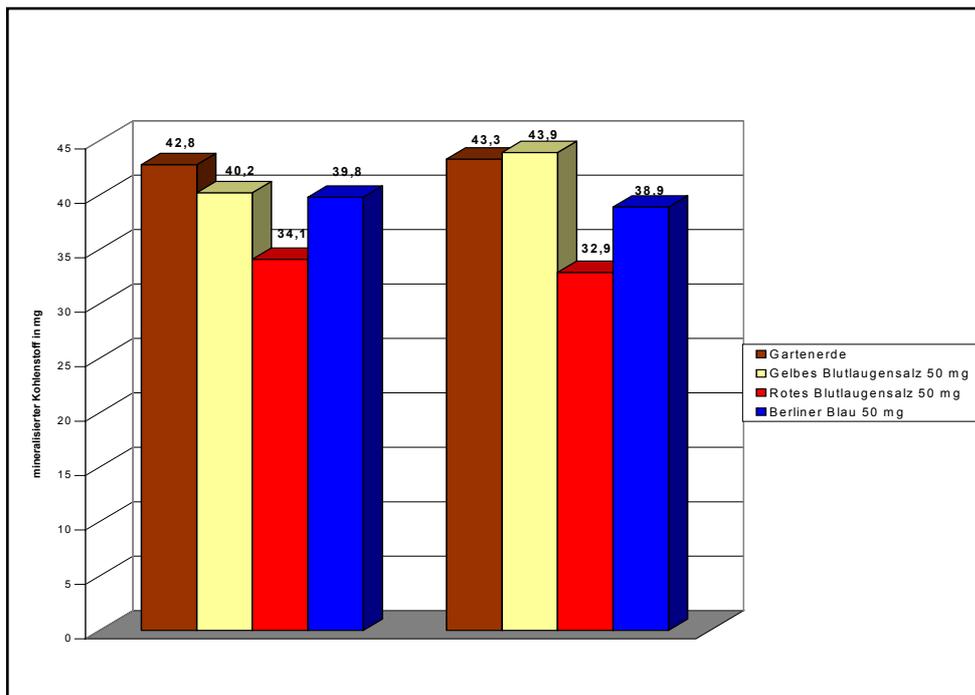


Abb. 17: Gegenüberstellung der Ergebnisse eines Doppelansatzes nach 14 Tagen in Aussaaterde

Der Test wurde vom 20.08. – 05.09.2001 durchgeführt und enthielt folgende Varianten:

- Doppelbestimmung mit Floragard- Aussaaterde ohne Zusätze
- Doppelbestimmung mit 50,0 mg komplex gebundenes Cyanid aus gelben Blutlaugensalz
- Doppelbestimmung mit 50,0 mg komplex gebundenen Cyanid aus rotem Blutlaugensalz
- Doppelbestimmung mit 50,0 mg komplex gebundenen Cyanid aus Berliner Blau.

Von einer toxischen Wirkung der Prüfsubstanz wird ausgegangen, wenn der prozentuale Abbaugrad der Referenzsubstanz im Ansatz am Testende <40 % ist.

Gelbes Blutlaugensalz erreicht 93 – 102 % der Bodengrundatmung, gefolgt vom Berliner Blau (90 – 92 %) und rotem Blutlaugensalz (76 – 79 %).

Im Vergleich zur ersten Messreihe wurde beim roten Blutlaugensalz eine geringere Atmungsaktivität festgestellt.

Der nächste Test, der in der Zeit vom 19.02 - 06.03.2001 abließ, diente zur Erfassung des anaeroben Abbaues.

Folgende Varianten kamen zum Einsatz:

- Kompost Südhumus ohne Zusatz mit und ohne Kohlendioxidbindung
- Kompost Südhumus mit 50,0 mg gelben Blutlaugensalz mit und ohne Kohlendioxidbindung
- Kompost Südhumus mit 50,0 mg rotem Blutlaugensalz mit und ohne Kohlendioxidbindung
- Kompost Südhumus mit 50,0 mg Berliner Blau mit und ohne Kohlendioxidbindung.

Unter anaeroben Bedingungen findet bei den Hexacyanoferraten keine Veränderung statt. Nur die Glucose wird anaerob mineralisiert.

Damit wird deutlich, dass in tieferen Bodenschichten keine Veränderungen zu erwarten sind.

Der nachfolgende Test (24.03. - 02.04.2001) war ein Vorgriff zu den Versuchen mit Cogen V im Freilandversuch. Als Labortest wurde zunächst unter idealen Bedingungen, wie ausgeglichener Wasserhaushalt und gleich bleibende Temperatur, ein Abbautest durchgeführt.

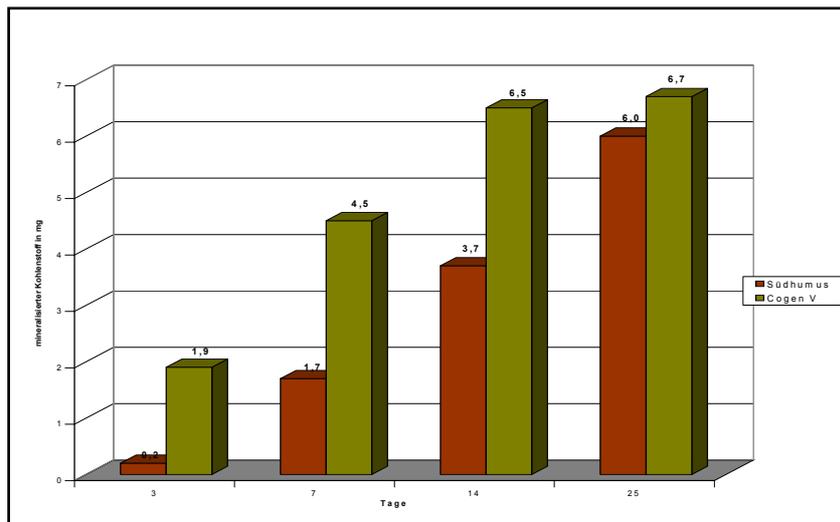


Abb. 18: Darstellung der Atmungsaktivität nach Zusatz von Cogen V

Mit dem Animpfen durch Cogen V ist eine deutlich gesteigerte mikrobielle Aktivität im Substrat von Südhumus zu verzeichnen, die zum Start sehr ausgeprägt ist und dann nach 25 Tagen abflacht.

Aus diesem Verlauf wurde zunächst vermutet, dass ein Cyanidabbau stattfindet. Da jedoch die Ausgangskonzentration an Gesamtcyanid nach dem Abbautest erhalten blieb, hat Cogen V nur die Populationsdichte auf der Grundlage des reichhaltigen Nährstoffangebotes am Standort erhöht.

Der nachfolgende Test lief in der Zeit vom 04.05 - 21.05.2001 und bezog die Gasreinigermasse in die Betrachtungen ein:

- drei Proben Kompost Südhumus, nicht angeimpft
- drei Proben Kompost Südhumus, mit Cogen V angeimpft
- zwei Proben Gasreinigermasse.

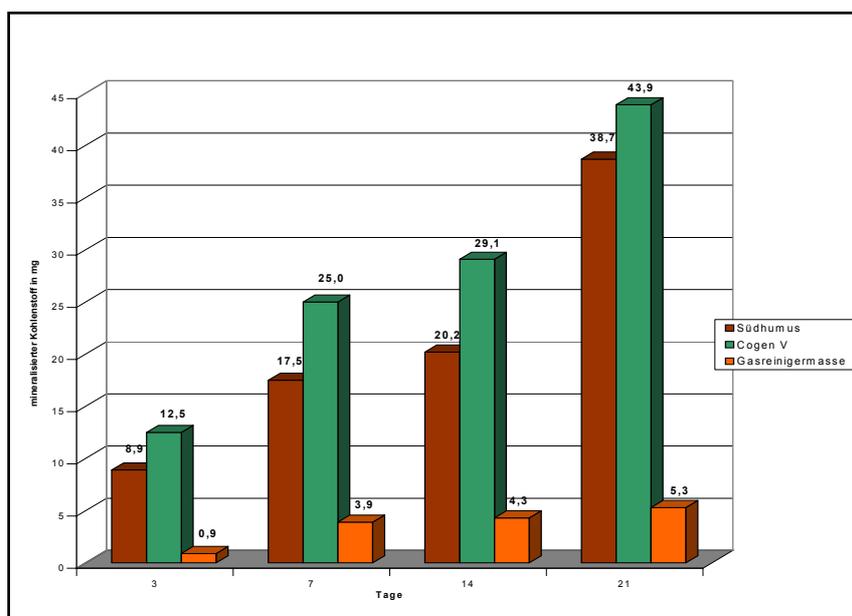


Abb. 19: Vergleichende Darstellung der Atmungsaktivität

Auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede nach Animpfung mit Cogen V. Auffällig ist das starke Zurückbleiben der Gasreinigermasse in der Mineralisation, bedingt durch die zum Teil toxische Wirkung der Prüfsubstanz (PAK, Phenole).

5.5.2.4 Bestimmung der Cyanide nach Abschluss des Abbautests im Bodenrespiromaten

Nach Abschluss der Abbautests im Bodenrespiromaten erfolgte eine Quantifizierung der Cyanidgehalte in den einzelnen Ansätzen.

Es wurden insgesamt drei Testreihen gefahren mit einer durchschnittlichen Abbauzeit von 20 Tagen unter idealen Bedingungen von Temperatur und Feuchte.

Statt Cogen V wurden in einer Variante Noggies eingesetzt, die dafür bekannt sind, dass sie freie Cyanide im Abwasser eliminieren können. Aus der folgenden Tabelle ist zu entnehmen, dass bei allen Testläufen der ursprüngliche Gesamtcyanidgehalt erhalten geblieben ist. Cogen V und Noggies sind für die Hexacyanoferrate wirkungslos geblieben.

Tab. 20: Vergleich der Cyanidkonzentration mit und ohne Animpfung

Variante	Testzeitraum	Cyanid _{ges.} [mg/kg]	Cyanid _{l. freis.} [mg/kg]
Südhumus - ohne Zusatz	19.04. - 05.06.01	852	8,3
Südhumus - Cogen V	19.04. - 05.06.01	823	9,6
Südhumus - Cogen V	08.05. - 06.06.01	858	15
Südhumus – Noggies	08.05. - 06.06.01	839	15
Gasreinigermasse	08.05. - 06.06.01	7 950	642
Südhumus - ohne Zusatz	24.03. - 18.04.01	843	4,4
Südhumus - Cogen V	24.03. - 18.04.01	941	7,1

5.5.2.5 Schlussfolgerungen

Der angewandete Abbautest mittels Bodenrespiromat zielt auf den Nachweis der grundsätzlichen Abbaubarkeit von kohlenstoffhaltigen Substanzen.

Die Bedingungen dieser Prüfung erlauben allerdings keine Unterscheidung, ob es sich um chemische Reaktionen oder biologische Abbauvorgänge handelt. Insofern müssen die Ergebnisse mit größter Vorsicht interpretiert werden.

Aus den Versuchsdurchführungen ist abzuleiten, dass sich der Zusatz freier Cyanide in Form von KCN hemmend auf die Atmungsaktivität auswirkt.

In der cyanidfreien Aussaaterde ist die mikrobielle Aktivität deutlich geringer als im Kompost der Südhumus GmbH.

Der Kompost der Firma Südhumus hat ein sehr ausgewogenes Nährstoffverhältnis von C/N/P 52:1,9:1. Folge war eine sehr kurze lag-Phase bei allen Laborversuchen, die eine aktive standortspezifische Population anzeigt und die nur durch Glucose übertroffen werden konnte. Auf Grund des reichhaltigen und nicht limitierten Nährstoffangebotes dürfte der im Cyanid gebundene Kohlenstoff der am letzten mineralisierbare sein.

Ganz gering ist die Atmungsaktivität der Gasreinigermasse, was insbesondere der Toxizität der Matrix (PAK, Phenole) zuzuschreiben ist.

Anaerob ist gar keine mikrobielle Aktivität zu verzeichnen.

Der Zusatz von gelösten Hexacyanoferraten zu cyanidfreier Aussaaterde wirkte sich nicht auf die Atmungsaktivität aus.

In einem zweiten Versuchsansatz wurde bei rotem Blutlaugensalz eine verringerte Bodenatmung festgestellt.

Differenzen ergaben sich bei der Aufstockung des cyanoferrathaltigen Kompost mit den einzelnen Cyanidspezies.

Ursächlich hierfür sind chemische Reaktionen, die nicht auf eine fördernde/hemmende Wirkung der Atmungsaktivität zurückzuführen sind.

Die Versuchsdurchführungen mit gezüchteten Mikroben der Amerikaner (Cogen V) weisen anfänglich auf eine höhere Atmungsrate, die sich später wieder angleicht.

Ursachen hierfür sind

- der Abbau der Maisstärke als Speichersubstrat und
- die generell höhere Populationsdichte durch das Animpfen.

Entscheidend für die Bewertung des mikrobiellen Abbaus der Eisencyanoferrate sind die Ergebnisse der chemischen Analytik. Trotz einer höheren mikrobiellen Aktivität konnte kein Cyanidabbau nachgewiesen werden, denn die Cyanidabbauer werden in diesem Kompost desadaptiert.

5.5.3 Bestimmung der potenziellen biologischen Abbaubarkeit

5.5.3.1 Theoretischer Hintergrund

Cyanide können durch Mikroorganismen im Boden und Abwasser abgebaut werden (DSMZ, 2001; HOWE, 1965).

Bakterien, Pilze und Algen spielen bei diesen Stoffwechselfvorgängen nur im aeroben Milieu eine Rolle (KNOWLES, 1976; GEWITZ, 1974).

Dabei beeinflusst der Nitratgehalt den Cyanidabbau, indem das Nitrat als Stickstoffquelle bevorzugt wird, ehe die Cyanide metabolisiert werden. Außerdem spielt die Wasserlöslichkeit und damit die Bioverfügbarkeit eine entscheidende Rolle.

Das geschieht nur in Gegenwart von Sauerstoff, außer bei den Archaea als Extrem-ophile (GEWITZ, 1974).

Archaeobakterien (Archaea), wie sie von der Firma KATHAR eingesetzt wurden (zum Beispiel: *Thermococcus profundus*), scheiden in psychro- und mesophilen Temperaturbereichen trotz ihrer cyandestrutiven Potenz sogar unter anaeroben Bedingungen, in Gegenwart von Sulfat und Carbonat als Sauerstoffquellen, für die Betrachtungen aus, weil sie nur im

- hypersalinen Milieu und
- oberhalb von 80,0 °C als Hyperthermophile,

stoffwechselaktiv sind und durch organische Substanzen gehemmt werden, ähnlich wie *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* (BRAUNE & UHLEMANN, 1968).

Cyanide können auch biogen durch Pflanzen, Pilze, Algen synthetisiert werden.

Cyanidabbauende Enzyme können induziert werden, das heißt, Adaption der Mikroorganismen durch Selektion eines eisenfreien Flavoprotein-Enzym-Systems für die Atmung (MÖLLER, 1954).

Dabei können die cyanidbildenden Mikroorganismen diese Verbindungen auch wieder abbauen, ähnlich der Ammonifikation und Nitrifikation von *Escherichia coli*.

Die Richtung des Abbaues von Cyanidkomplexen wird von der Elimination des Eisens aus dem System durch hydrostatische Auswaschung bestimmt, indem eine erneute Synthese durch den inzwischen verringerten Eisengehalt zu immer weniger neu gebildeten Eisencyankomplex verhindert wird.

An Cyanidabbau adaptierte Bakterien werden durch ihre Stoffwechselprodukte gehemmt, wenn nicht für den Abtransport durch andere biofilmassoziierte Organismen gesorgt wird.

Cyanidmetabolisierende Bakterien gibt es bei den Bacteriaceae unter den Pseudomonaden, Cyanobakterien, Achromobacterien und Enterobacteriaceae (FEY, 1959; DSMZ, 2001).

Der Metabolismus beim Abbau der löslichen Cyanidverbindungen verläuft unter aeroben Bedingungen bis zum Kohlendioxid und Eisenhydroxid bzw. Eisenhydrogencarbonat.

Diesen Vorgang bezeichnet man auch als biogene Erzbildung, zum Beispiel von Raseneisenerz.

Wird das Eisen nach den Ferrocyanidabbau nicht beseitigt, kommt es zur erneuten Synthese durch andere Mikroorganismen.

In Reinkulturen ohne Eisenelimination kommt daher der Abbau der Eisencyanidkomplexe zum Erliegen, weil das gebildete Nitrat besonders auf Pseudomonaden toxisch wirken kann.

Deshalb findet der optimale Abbau aerob in mikrobiell aktiven durchsickerten Böden, oder an Biofilmen mit hoher mikrobieller Artendichte statt.



Abb. 20: Biofilm mit Bakterien und Pilzen

Die Methodik des Nachweises des Abbaus von Cyanid beruht darauf, dass den Mikroorganismen als einzige Kohlenstoff- und Stickstoffquelle komplex gebundenes Cyanid angeboten wird.

Solche Nährböden bezeichnet man als Selektiv- bzw. Mangelmedien.

Hergestellt werden diese Nährmedien, indem ein Bodendekot (wässriger sterilisierter Auszug des Bodens nach dem Prinzip der Zubereitung von Espresso) hergestellt wird, der die Nährbodengrundlage bildet (PEPPER et al., 1995).

Die Flüssigkulturmedien werden mit den nativen Bodenproben beimpft und auf den Petrischalen mit den Testkulturen ausgespatelt. Nach aerober mesophiler Inkubation erfolgt der chemische Nachweis des Abbaues der Cyanidverbindungen durch Besprühen mit 0,1 %-iger Eisen-III-chlorid-Lösung.

Die Nährböden in den Petrischalen färben sich blau.

Um die cyanidabbauenden Bakterien herum bildet sich ein hellerer Hof, weil durch den Abbau die Cyanide zerstört werden, also keine Berliner Blau-Reaktion stattfinden kann.

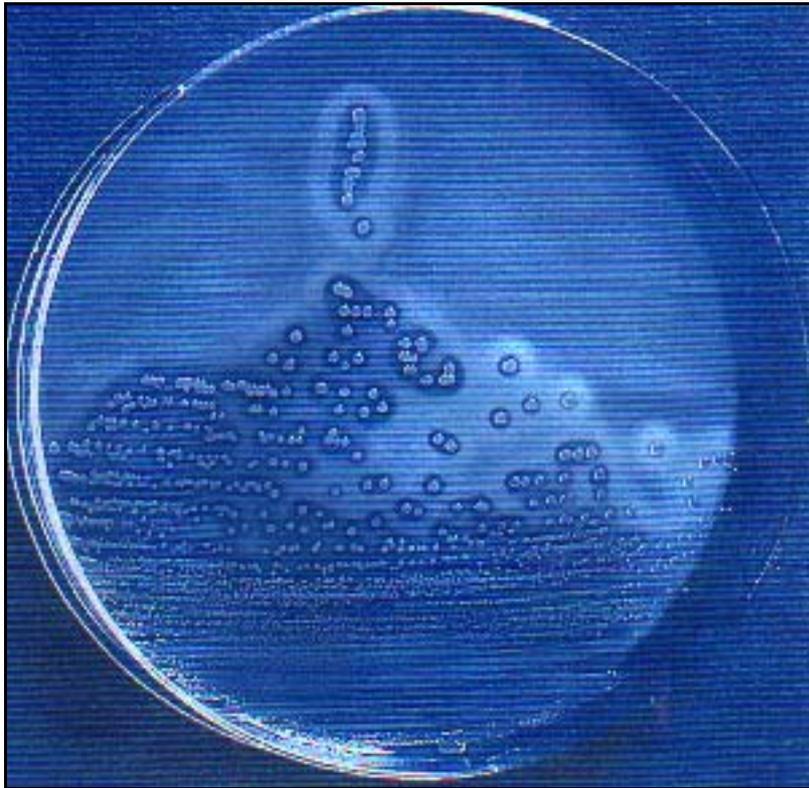


Abb. 21: Bakterieller Abbau von Cyaniden mit partieller Restitution

5.5.3.2 Versuchsdurchführung

Material:	acht Bodenproben
Eingang:	15.11.2000
angesetzt:	18.11.2000
ausgewertet:	28.12.2000
Probe 1	Substrat Hartmannsdorf
Probe 2	Bodengrundatmung 1 neutral
Probe 3	Bodengrundatmung 2 neutral
Probe 4	50,0 g neutraler Boden + 100 mg $K_4[Fe(CN)_6]$
Probe 5	50,0 g neutraler Boden + 25,0 mg KCN
Probe 6	50,0 g neutraler Boden + 100 mg KCN
Probe 7	50,0 g neutraler Boden + 150 mg Glucose
Probe 8	50,0 g neutraler Boden + 50,0 mg $K_3[Fe(CN)_6]$

Kulturgefäße:	– Freudenreichkölbchen für Flüssigkulturen
	– Petrischalen
Kulturmedien:	– Selektionsmedien: Bodendekoktbroth und Bodendekoktagar mit 1 % $K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$
	– Erhaltungsmedien: Peptonbroth - und Peptonagar 1%
	– Blähton Seramis als Carrier
Biochemische Differenzierungsmedien nach dem Abbau der Substrate:	– NO_3 Nitratspaltung
	– TRP Tryptophandeaminase
	– GLU Glukosespaltung
	– ADH Arginine Dihydrolase
	– URE Urease
	– ESC Esculine / Esculinspaltung
	– GEL Gelantinase
	– PNP GPara-Nitro-Phenyl-(beta) D-Galactopyranosidase
	– ARA Arabinosespaltung
	– MNE Mannose
	– MAN Mannitspaltung
	– NAG N. Acetylglucosaminspaltung
	– MAL Maltosespaltung
	– CY Cyanidspaltung
Inkubationstemperaturen:	– 4,0 °C
	– 21,0 °C
	– 37,0 °C
Inkubationszeit:	– vier Wochen

Mikrobiologie:

- Leerwert: eingefrorene Flüssigkulturen, sofort nach Beimpfung.
- Beimpfen der sterilisierten flüssigen Bodendekoktmedien (10 % Bodenanteil) mit 0,1 g frischen Bodenpartikeln
 - Inkubation aerob (siehe oben)
 - Beimpfen der Bodendekoktplatten (10 % Bodenanteil) mit 0,1 g frischen Bodenpartikeln und Fraktionierung; Inkubation aerob
 - Lederberg'sches Stempelverfahren auf Peptonagar
 - Biochemische Differenzierung der ferrocyanidabbauenden Bakterien (Indikator: $FeCl_3$)

Nachweis der potenziellen Abbaubarkeit löslicher Eisencyanidkomplexe:

Tab. 21: Nachweis der cyanidabbauenden Potenz

Inkubationstemperatur	4,0 °C	21,0 °C	37,0 °C
Probe 1	(+)	+	+
Probe 2	NN	NN	NN
Probe 3	NN	NN	NN
Probe 4	(+)	+	+
Probe 5	NN	NN	NN
Probe 6	NN	NN	NN
Probe 7	NN	NN	NN
Probe 8	(+)	+	+

Erläuterungen: NN: Fe - Cyanidkomplexe nicht metabolisiert
(+): Fe - Cyanidkomplexe verzögert abgebaut
+: Abbau nach einer Woche nachweisbar

Die im Substrat der Firma Südhumus vorkommenden cyanidabbauenden Bakterien haben die gleiche metabolische Potenz wie *Pseudomonas fluoreszens* und *Pseudo-monas putida*.

Teststämme mit bekannter Fähigkeit zum Fe - Cyanidkomplex – Abbau

- *Pseudomonas putida* DSM 12 735 ATCC 17 514
- *Pseudomonas fluoreszens* DSM 50 090

Nährsubstrat aerob: Selektive Bodendekoktplatten mit 1 % Fe – Cyanidkomplex

Inkubationstemperatur: 21,0 °C und 37,0 °C

Inkubationszeit: sechs Wochen

Methodik: Ausspateln der Stämme

Nach 14 Tagen Bebrütung biochemische Detektion des Fe-Cyanidabbaus.

Pseudomonas putida und *Pseudomonas fluoreszens* sind in der Lage, lösliche Eisencyanidkomplexe abzubauen.

Die gleiche Methode erfolgte auch an neutralen Bodenproben.

Da nach der Detektion der Cyanidstoffwechsels die Mikroorganismen auf den Petri-schalen durch die Salzsäure der FeCl₃-Lösung nicht mehr lebensfähig sind, erfolgte zuvor das Lederberg'sche Stempelverfahren.

Damit lassen sich topografisch die vitalen Cyanidabbauer unterscheiden und isolieren.

5.5.3.3 Schlussfolgerungen

Der Abbau von Cyaniden ist mikrobiologisch über verschiedene metabolische Path-ways möglich. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es auch in der Natur eine Cyanidproduktion in unbelasteten Substraten gibt.

Bei dem Nachweis aller einzelnen Cyanidverbindungen ist nicht klar, ob sie durch Synthese oder den Abbau aus Gesamtcyaniden entstanden sind.

Auch die Frage des Anteils biogener und abiogener Herkunft der Cyanidverbindungen ist nur anhand vergleichender Untersuchungen von sterilisierten und nativen Proben möglich.

Ob das freie Cyanid im Intermediärstoffwechsel der Mikroorganismen nur in Millisekunden auftritt oder auch als extracellulär abgebende Substanz, ist noch unklar.

Beim Arbeiten mit Reinkulturen kann es zur Anhäufung von Stoffwechselprodukten kommen, die bei Mischkulturen sofort weiter metabolisiert werden.

Da im Boden partikelgebundene Biofilmassoziationen vieler Mikroorganismen vorliegen, können weitere quantitative Untersuchungen nur an Mischkulturen sinnvolle Ergebnisse liefern.

6 Biologische Testverfahren

6.1 Allgemeines

Biologische Testverfahren („Biotests“) sind geeignet, die Wirkung chemischer und physikalischer Einflussgrößen unter den im Experiment festgelegten Bedingungen auf die jeweiligen Testorganismen zu bestimmen.

Die Wirkung ist prinzipiell nicht mit Hilfe der chemischen Analytik festzustellen. Wirkungen sind entweder fördernd oder hemmend. Sie können durch die Reaktion der Organismen festgestellt werden, wie zum Beispiel durch Tod, Wachstum, Vermehrung, morphologische, physiologische und histologische Veränderungen. Hemmwirkungen können durch toxische Inhaltsstoffe oder andere Noxen ausgelöst werden.

Die Effekte können sich auf verschiedene Ebenen beziehen, zum Beispiel beginnend mit Wirkungen, die an zellulären Strukturen oder Enzymsystemen ansetzen; Wirkungen, die den Gesamtorganismus betreffen und gegebenenfalls Folgewirkungen auf überorganismischer, biozönotischer Ebene.

Die in biologischen Testverfahren messbare Toxizität ist das Resultat einer Wechselwirkung zwischen Stoff und biologischem System.

Ergebnisse von biologischen Testverfahren beziehen sich vor allem auf die im Test verwendeten Organismen und die festgestellten Untersuchungsbedingungen.

Grundsätzlich gibt es keinen Organismus und keine Biozönose, die eingesetzt werden kann, um alle möglichen Effekte auf das Ökosystem unter den verschiedenen Zuständen abiotischer oder biotischer Bedingungen zu untersuchen.

Lediglich wenige „Model“Spezies, die relevante ökologische Funktionen repräsentieren, können in der Praxis getestet werden.

Zu den biologischen Testverfahren gehören außer den Toxizitätstests auch Pflanzenverfügbarkeitsuntersuchungen. Bei den realisierten Toxizitätstests handelt es sich um Kurzzeittests, die Auskunft über die akute Toxizität einer Testsubstanz unter den gegebenen Versuchsbedingungen geben.

6.2 Toxizitätstests

6.2.1 Bestimmung gasförmiger Phytotoxine

6.2.1.1 Theoretischer Hintergrund

Gasförmige, phytotoxisch wirkende Substanzen können über einen Keimpflanzenversuch mit Kresse, die innerhalb der Gasphase über dem Substrat wächst, nachgewiesen werden.

Die Prüfung erfolgte gemäß den Vorgaben der BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST (1998), die im Methodenbuch zur Analyse vom Kompost festgelegt ist.

Die Durchführung des Keimpflanzenversuches wurde insbesondere vor dem Hintergrund der Verbreitung des cyanidhaltigen Substrates als „Öko-Qualitätserde“ für sinnvoll erachtet.

6.2.1.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde als Parallelansatz durchgeführt.

Dazu wurden jeweils 250 ml Substrat in ein Glasgefäß gefüllt. Auf einer mit befeuchteter Watte versehenen Aufhängevorrichtung aus Gittergewebe wurden 0,5 g Kresse gesät. Die Aufhängevorrichtung wurde 2,0 – 3,0 cm über der Substratoberfläche eingehängt.

Das Gefäß wurde mit einem Glasdeckel abgedeckt, wobei ein ca. 1,0 mm großer Lüftungsspalt belassen wurde.

In gleicher Weise wurde eine cyanidfreie Vergleichsprobe behandelt.

Die Gefäße wurden einem klimatisierten Raum einer Belichtung von täglich 12 Stunden bei einer Beleuchtungsstärke von 3 000 Lux ausgesetzt.

Über eine Messung der Frischsubstanz wurde nach sechs Tagen das Aufwuchsergebnis bestimmt.

6.2.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Die detaillierten Untersuchungsergebnisse sind in der Anlage 12 aufgeführt.

Das ermittelte Ertragsergebnis der Cyanidvariante erreicht 102 % des Frischsubstanzenertrages des Vergleichssubstrates.

Es wird in diesem Fall davon ausgegangen, dass aus dem cyanidhaltigen Substrat keine gasförmigen, phytotoxisch wirkenden Verbindungen emittiert wurden.

6.2.2 Lemnatest – Wasserlinsentest

6.2.2.1 Theoretischer Hintergrund

Der Test wurde gemäß DEV - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung / Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L):

Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser und Wasserinhaltsstoffen auf Wachstum und Vermehrung von Wasserlinsen (*Lemna minor*, *Lemna gibba*)

vorgenommen.

Als Modellorganismus dienten die Wasserlinsen *Lemna minor* und *Lemna gibba*.

Wasserlinsen sind monokotyle, angiosperme Wasserpflanzen und werden innerhalb der Unterklasse der Areidae den Arales zugeordnet. Wasserlinsen sind sehr schnell wachsende höhere Pflanzen, die in stehenden Gewässern von den Tropen über die gemäßigte bis in die arktische Zone weltweit verbreitet sind.

In ihrer ökologischen Funktion steht diese Art als Primärproduzent am Anfang der Nahrungskette für Wasservögel, Fische und Kleintiere. Außerdem dient sie vielen kleinen Wirbellosen als Substrat und Habitat.

Als Maß für die Wirkung von Wasserinhaltsstoffen dient die Angabe einer Konzentration bzw. Verdünnungsstufe des Testgutes, in der nach Ablauf der Testzeit das Wachstum zu einem bestimmten Prozentsatz gegenüber der Kontrolle gehemmt worden ist.

6.2.2.2 Versuchsdurchführung

Herkunft der Stammkultur:	Feuerlöschteich, Oberdorf bei Waldenburg
Kontrollkultur neutral:	Wasser des Feuerlöschteiches
Kontrollkultur toxisch:	Wasser des Feuerlöschteiches mit 2 % NaCl
Versuchsgefäße:	20,0 l Vollglasaquarien mit Originalsickerwasser aus Freilandversuch
Position:	im Freien, sonnig mit Glasplatte abgedeckt
Inokulum:	5,0 x 5,0 cm (25,0 cm ²)
Fläche an Wasserlinsen:	265 blattbildende Einheiten
Versuchsbeginn:	05.06.2001
Versuchsende:	17.06.2001



Abb. 22: Morphologischer Situs bei Versuchsende

6.2.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Sickerwasser:	Habitus der Wasserlinsen, keine Chlorose und nekrotische Erscheinungen zu beobachten
Bewertung:	in drei Tagen fand eine Verdoppelung der mit Lemna besiedelten Fläche statt
Kontrolle neutral:	wie Sickerwasser
Kontrolle toxisch:	stark fortschreitende Chlorose, keine Vermehrung, totale Nekrose nach fünf Tagen

Es konnte keine phytotoxische bzw. phytozide Wirkung an den Wasserlinsen im Lemnatest festgestellt werden.

Unter optimalen Bedingungen verdoppeln sich Wasserlinsen in 48 Stunden. Die im Versuch festgestellte Verdopplungszeit von 72 Stunden weist noch gute wachstumsfördernde Bedingungen ohne jeglichen Anhalt auf Toxizität auf.

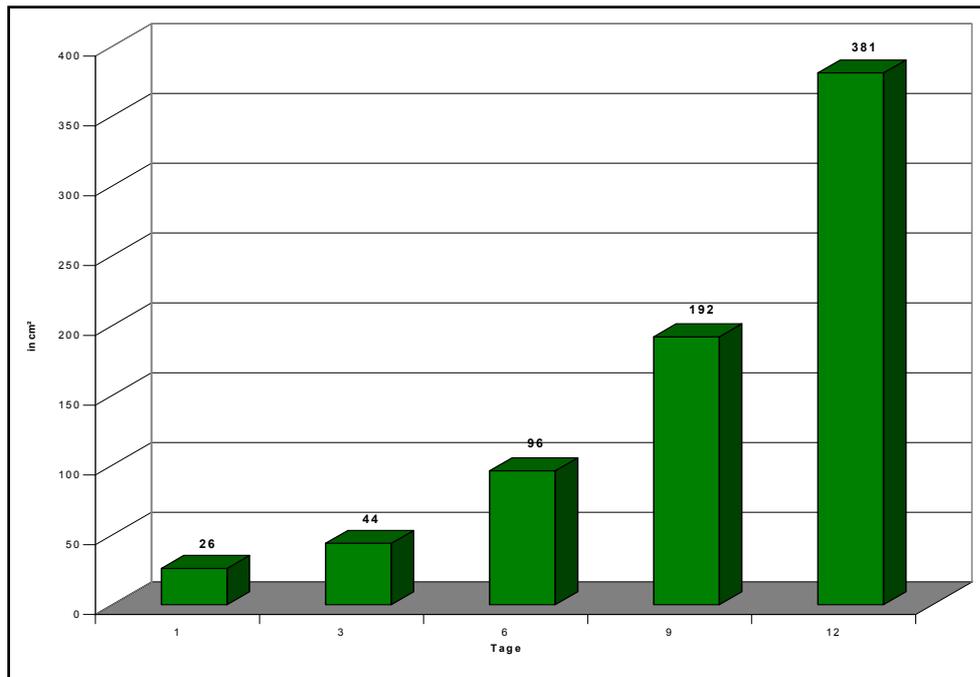


Abb. 23: Entwicklung der Wasserlinsen

6.2.3 Fischttest

6.2.3.1 Theoretischer Hintergrund

Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der DIN 38412, Teil 15.

Der Fisch ist Endglied der aquatischen Nahrungskette. Er reagiert sehr empfindlich auf Veränderungen seiner Umwelt. Verschlechtert sich die Qualität des Wassers, so kann es zu Schädigungen kommen, die an verschiedenen Symptomen zu erkennen sind, wie zum Beispiel Luftschnappen, Taumeln, Verlust der Orientierung und Lethargie. Diese Schädigungen können zum Tode führen.

Das Verfahren wird zur Bestimmung der akuten, innerhalb von 48 Stunden eintretenden letalen Wirkung von im Wasser enthaltenen Substanzen und Substanzgemischen auf den Testfisch angewendet.

Als Testfisch diente die Goldorfe.

Das Verfahren schließt die Veränderung des Wassers durch das Testgut (zum Beispiel: pH-Wert, Sauerstoffkonzentration) und die Veränderung des Testgutes durch das Wasser (zum Beispiel: Abbau) unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit ein.

Die Fische können durch Wasserinhaltsstoffe geschädigt werden, zum Beispiel durch Verkleben und Verschleimen der Kiemenblättchen bzw. durch Aufquellen und Zerstörung des respiratorischen Epithels. Neben der unmittelbaren Wirkung auf die Kiemen ist in vielen Fällen eine Aufnahme von Schadstoffen über die Kiemen, die Haut oder den Verdauungstrakt möglich, ehe es zu Vergiftungen kommt.

6.2.3.2 Versuchsdurchführung

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Testfische: | – Goldorfen (<i>Idus melanotus</i> var. aur.) |
| | – einsömmrig |
| | – ca. 8,0 cm lang |
| Versuchsbedingungen: | – 20,0 l Glasaquarium, Belüftung, Abdeckung mit dunkler Kunststoffscheibe zur Vermeidung von Stress |
| | – Standort im Freien, halbschattig, SO-Lage |
| Untersuchungsgang als Doppelansatz: | – Kontrollwasser aus Feuerlöschteich Oberdorf: mit <i>Chlorella</i> und <i>Scenedesmus</i> |
| | – pH-Wert 7,2 |
| | – 12,0 ° Gesamthärte |
| | – Untersuchungswasser: unverdünntes originales Sickerwasser |
| | – Besatzdichte: 20 Goldorfen pro Aquarium |

6.2.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Versuchswasser 1 alle Fische überleben

Versuchswasser 2 alle Fische überleben

Kontrollwasser alle Fische überleben

Im Fischttest konnte nach 48 Stunden keine Toxizität im Sickerwasser beobachtet werden.

Der Fischttest liefert als komplexer Toxizitätstest unter anderem Aussagen über cyto-chromoxidasehemmende Substanzen (Atmungsenzym).

6.2.4 Keimungstest

6.2.4.1 Theoretischer Hintergrund

Der Keimungstest ist ein Toxizitätstest, in welchem keimfähige Samen von *Sinapis alba* L. (Weißer Senf) bzw. *Lepidium* (Gartenkresse) als Testobjekt zur Prüfung der akuten Giftigkeit von Wasserinhaltsstoffen verwendet werden.

Der Keimungstest wird besonders zur Toxizitätsprüfung von Bewässerungswasser für landwirtschaftliche Nutzflächen empfohlen, entweder um bei unverdünntem Bewässerungswasser ein Maß für dessen Schädwirkung im Pflanzenbau zu erhalten oder um das Verdünnungsverhältnis eines Abwassers zu ermitteln, das keine Schäden bei der Verwendung als Bewässerungswasser befürchten lässt.

Toxische Substanzen können die Keimung durch Blockade von Enzymen verhindern oder die Keime sofort nach der Keimung abtöten (Phytocide). Bei Keimungshemmung oder Phytocide von mehr als 50 % ist das Wasser zu beanstanden.

Das Saatgut ist durch Kontrollansatz auf seine Keimfähigkeit zu überprüfen; sie sollte wenigstens 80 % betragen. Material mit geringerer Keimfähigkeit ist ungeeignet. Als gekeimt gelten alle Samen, deren Samenschale von der Keimwurzel durchbrochen ist.

Zur Versuchsauswertung wird nach drei, vier oder fünf Tagen die Zahl der gekeimten Samen festgestellt und zu den Werten der Blindprobe ins Verhältnis gesetzt.

Dabei ist das Ergebnis der Versuchsansätze in Prozenten des Ergebnisses der Kontrollprobe zu bestimmen.

Wenn alle Samen, einschließlich der Blindprobe, keimen und die Wurzeln im Vergleich zum Hypokotyl schneller wachsen, kann das geprüfte Wasser für die Bewässerung als geeignet angesehen werden.

6.2.4.2 Versuchsdurchführung

In jeder Schale werden 100 Samen der Versuchspflanze (*Lepidium*) gleichmäßig auf das Filterpapier verteilt. Dieses geschieht ohne Zählen der Samen durch Auflegen eines Samens auf jedes zweite der 100 aufgestempelten Quadrate.

Die zugesetzte Flüssigkeitsmenge darf die Samen nicht bedecken, weil die Keimfähigkeit durch Luftabschluss sinkt. Die geschlossenen Petrischalen werden bei +20,0 °C im Gewächshaus aufbewahrt. Die Versuchsdauer beträgt fünf Tage.

Versuchsbeginn: 07.05.2001

Versuchsende: 12.05.2001

Kontrollproben: Wasser des Feuerlöschteiches Oberdorf bei Waldenburg

	○		○		○		○		○
○		○		○		○		○	
	○		○		○		○		○
○		○		○		○		○	
	○		○		○		○		○
○		○		○		○		○	
	○		○		○		○		○
○		○		○		○		○	
	○		○		○		○		○
○		○		○		○		○	

Abb. 24: Zweckmäßige Anordnung der Senfsamenkörner (Ausschnitt)

6.2.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Prozentsatz der gekeimten Samen nach fünf Tagen:

Kontrollprobe 1 (Teichwasser)	96
Kontrollprobe 2 (Teichwasser)	92
Testprobe Sickerwasser 1	98
Parallelprobe Sickerwasser 2	94

Es konnte im Sickerwasser keine keimhemmende Wirkung und Phytozideinfluss auf die Keime festgestellt werden.

Durch die atoxische Wirkung des Untersuchungswassers konnte auf eine Verdünnung verzichtet werden.

6.2.5 Daphnientest

6.2.5.1 Theoretischer Hintergrund

Der Daphnientest ist ein Toxizitätstest, in welchem die Cladocere *Daphnia magna* STRAUS (Großer Wasserfloh) als Testobjekt zur Prüfung der akuten Giftigkeit von Wasserinhaltsstoffen verwendet wird.

Der Daphnientest gilt als sehr empfindlich und ist besonders für die Prüfung der Giftigkeit von Cholinesterasehemmern von Bedeutung.

6.2.5.2 Versuchsdurchführung

Der Test wurde in Anlehnung an die Vorgaben der DIN 38412, Teil 11 durchgeführt:

Versuchsbedingungen:	20,0 l Glasaquarium bei 25,0 °C auf Wärmematte im Gewächshaus bei diffusem Licht
Untersuchungsgang:	<i>Daphnia magna</i> aus Feuerlöschteich Oberdorf bei Waldenburg mit <i>Chlorella</i> und <i>Scenedesmus</i> als Futteralgen
Versuchsdauer:	24 Stunden
Besatzdichte:	ca. 250 Individuen pro Liter
Kontrollwasser:	Heimatgewässer der Daphnien
Versuchsbeginn:	07.05.2001
Versuchsende:	08.05.2001

6.2.5.3 Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse nach 8 und 24 Stunden:

Kontrollprobe 1	keine Toxinwirkung feststellbar
Kontrollprobe 2	keine Toxinwirkung feststellbar
Testprobe Sickerwasser 1	keine Toxinwirkung feststellbar
Testprobe Sickerwasser 2	keine Toxinwirkung feststellbar

Es konnte im Daphnientest keine toxische Wirkung im unverdünnten Sickerwasser und den Kontrollproben festgestellt werden. Deshalb wurde auf eine Verdünnung verzichtet.

Der empfindliche Daphnientest dient der Beurteilung enzymblockierender Substanzen auf Arthropoden.

Durch die gleich bleibende Vitalität der Daphnien im Sickerwasser ist eine Toxinwirkung auf diese Organismengruppe auszuschließen.

6.3 Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit

6.3.1 Theoretischer Hintergrund

Der Schadstofftransfer vom Boden zur Nutzpflanze ist generell über systemische Aufnahme (über die Wurzeln) als auch über den Verschmutzungspfad möglich.

Die Pflanzenverfügbarkeit eines Schadstoffes wird von seiner Bindungsintensität im Boden bestimmt und damit primär von den Boden- und Schadstoffeigenschaften.

Die unter den extremen Bedingungen des Aufschlussverfahrens im Substrat ermittelten Cyanidgehalte können über die Schadstoffverfügbarkeit und das reelle Risikopotenzial für den Wirkungspfad Boden – Pflanze keine Auskunft geben.

Zu beachten ist, dass hinsichtlich der Schadstoffaufnahme erhebliche artspezifische Unterschiede bestehen und dass in Abhängigkeit von Witterung und Jahreseinflüssen auch bei gleichen Pflanzenarten deutliche Schwankungen im Schadstoffgehalt auftreten können.

6.3.2 Versuchsdurchführung

Als Testpflanzen wurden Arten mit relativ hohem Anreicherungsvermögen gewählt (Möhren, Radieschen).

Der Samen der Versuchspflanzen wurde auf dem Substrat von Hartmannsdorf ausgesät.

Als Kontrollansatz erfolgte eine Aussaat auf cyanidfreier Gartenerde.

Versuchsgefäße: Edelstahlbehältnisse mit Ablauf und einer Abmessung von je 0,35 x 0,35 m

Position: im Freien

Versuchsdauer: 30.06. – 03.09.2001

Im frühen Wachstumsstadium wurden zwischen den Ansätzen keine Unterschiede festgestellt.

Nach einer Vegetationsdauer von drei bis vier Wochen zeigten sich bei den auf Cyanid-kompost angesäten Radieschen Wachstumsdepressionen.

Nach einer etwa 10-wöchigen Vegetationsdauer waren die Knollen nur gering ausgebildet und die oberirdischen Pflanzenteile geschossen.

Von Einfluss auf das Wachstum war neben der Substratbeschaffenheit mit vergleichsweise hohem Organikanteil vermutlich auch die Verdichtung des Substrates, die nur eine ungenügende Sauerstoffdiffusion ermöglichte.

Bei dem Ansatz mit Möhren wurden diese Symptome nicht festgestellt.

Die Untersuchung der Pflanzen erfolgte in der Verzehrform, das bedeutet, dass die Möhren und Radieschen im gewaschenen Zustand analysiert wurden.

Die Messresultate gehen aus der Tabelle 22 hervor.

Tab. 22: Ergebnisse der Pflanzenuntersuchungen

Pflanzenart/Substrat	Cyanid _{ges.} [mg/kg]
Möhren	
Südhumus	0,21
Südhumus	0,15
Gartenerde	0,15
Radieschen	
Südhumus	0,70
Gartenerde	0,71
Einkaufsmarkt	0,40
Einkaufsmarkt	0,59

Erläuterungen: Die Ergebnisse sind bezogen auf die Frischsubstanz.

Im Falle des Radiesansatzes auf cyanoferrathaltigem Substrat war das Ertragsergebnis so gering, dass keine Doppelbestimmung vorgenommen werden konnte.

Da es bei beiden Aufwuchsvarianten positive Befunde im Pflanzgut gab, wurde zusätzlich eine Untersuchung von Radieschen aus dem Einkaufsmarkt vorgenommen.

Die Radieschen weisen allesamt geringe Cyanidgehalte aus, was darauf deutet, dass es sich um Cyanide natürlichen Ursprungs handelt.

Die in den Möhren analysierten Gesamtcyanidgehalte liegen unter der Bestimmungsgrenze des Verfahrens von 0,30 mg/kg.

Die Bestimmungsgrenze wurde nach der Blindwertmethode aus den verfahrensabhängigen Blindwerten ermittelt. Es handelt sich hierbei um die geringste Konzentration, die mit ausreichender statistischer Sicherheit quantitativ noch bestimmt werden kann.

Die in den Pflanzen nachgewiesenen Gehalte an leicht freisetzbaren Cyaniden liegen im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens. Sie sind aufschlussbedingt begründet, worauf in den vorangegangenen Kapiteln bereits mehrfach verwiesen wurde.

6.3.3 Schlussfolgerungen

Im Ergebnis der Pflanzenuntersuchungen wurde keine Bioverfügbarkeit der im Kompost vorliegenden komplexen Cyanide festgestellt.

Zur Bewertung der Pflanzenergebnisse werden in der Regel die Höchstgehalte der Futtermittel-Verordnung sowie die Lebensmittel-Richtwerte des Bundesgesundheitsamtes herangezogen.

Die Höchstgehalte bzw. Richtwerte sind als Orientierungshilfe für die Einschätzung der Größenordnung einer Belastung anzusehen. Sie sind im Vergleich zu Grenzwerten ohne gesetzliche Aussagekraft.

Die Lebensmittel-Richtwerte markieren eine Risikoschwelle im Hinblick auf das Schutzziel menschliche Gesundheit.

Speziell für die betrachteten Cyanide sind keine Lebensmittel-Richtwerte festgelegt.

Die in der Futtermittel-Verordnung geregelten Höchstgehalte an unerwünschten Stoffen sollen einen Eintrag von Problemstoffen in die Nahrungskette begrenzen und damit Gesundheitsschäden von Mensch und Tier abwehren.

Zu den in der Futtermittel-Verordnung geregelten Stoffen zählt unter anderem auch Blausäure.

Die angegebenen Höchstwerte differieren von 10 mg/kg (Alleinfuttermittel für Küken) bis 350 mg/kg (Leinextraktionsschrot) und beziehen sich auf freies Cyanid, das im Ergebnis der Pflanzenuntersuchungen nicht nachgewiesen wurde.

Die Höhe der tatsächlichen Schadstoffaufnahme wird entscheidend von der Wasserlöslichkeit beeinflusst. Das im Substrat vorliegende Eisenhexacyanoferrat ist nur gering wasserlöslich und damit kaum bioverfügbar.

Zwar können pH- und/oder redoxbedingte Milieüänderungen das Löslichkeitsverhalten beeinträchtigen, jedoch bleibt hierbei das Komplex-Ion erhalten, ohne dass freie Cyanide gebildet werden.

Eine Hemmung der Schadstoffaufnahme über die Wurzeln erfolgt nicht zuletzt durch die höhere Molekülgröße des Komplex-Ions.

7 Gefährdungsabschätzung

Von einer Beeinträchtigung des Bodens durch Schadstoffeinträge wird nach den Maßstäben der Bundes-Bodenschutzgesetzgebung ausgegangen, wenn der Schadstoff in der Lage ist, die Bodenfunktion nachhaltig zu stören oder zu einem nicht tolerierbaren Austrag in andere Umweltkompartimente beizutragen (BACHMANN et al., 1998).

Schädliche Bodenveränderungen im Sinne des BBodSchG (1998) sind Beeinträchtigungen der Bodenfunktion, die geeignet sind, Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den Einzelnen oder die Allgemeinheit herbeizuführen.

Ob und inwieweit es sich durch die Anwesenheit von Cyaniden im Boden um eine schädliche Bodenveränderung handelt, hängt nicht nur von der Art der vorliegenden Cyanidspezies und der Konzentration ab, sondern wird maßgeblich vom Ausbreitungsverhalten der jeweiligen Verbindung und der konkreten Schutzgutexposition bestimmt.

Für eine Schädigung ist letztlich immer die am Wirkort verfügbare und reaktionsfähige Schadstoffmenge und ihre Verweildauer von Bedeutung.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen zum Verhalten der komplexen Cyanide in abiotischen und biotischen Strukturen von Hydro-, Pedo- und Atmosphäre können für die Wirkungspfade Boden – Mensch und Boden – Grund-/Oberflächenwasser folgende Ableitungen getroffen werden:

Wirkungspfad Boden – Mensch

Bezüglich des Direktpfades sind diejenigen Schadstoffe relevant, die durch Ingestion des Bodenmaterials und Inhalation des Feinbodenanteils aufgenommen werden.

Bei der inhalativen Aufnahme wird neben der partikulären auch die Exposition mit gasförmigem Cyanwasserstoff berücksichtigt.

Als dritter Aufnahmepfad sei die perkutane Aufnahme, die sich aus dem dermalen Direktkontakt ergeben kann, erwähnt.

Für *kurzfristige orale Exposition* mit leicht freisetzbaren Cyaniden geben EIKMANN et al. (1999) einen TRD-Wert von

20 µg/kgEd

an.

Für *kurzfristige inhalative Exposition* beträgt die Referenzkonzentration

2 mg/m³.

Bei *langfristiger oraler bzw. inhalativer Belastung* werden TRD-Werte von

10 µg/kgEd

vorgeschlagen.

TRD-Werte (tolerierbare resorbierte Dosis) sind tägliche, resorbierte Körperdosen eines Gefahrenstoffes, bei denen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit bei Einzelstoffbetrachtung nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis keine nachhaltigen Effekte auf die menschliche Gesundheit erwartet werden bzw. bei denen nur ein geringes Risiko für Erkrankungen angenommen wird. Kombinationswirkungen werden dabei nicht berücksichtigt.

Der TRD-Wert bezeichnet dabei die pfadspezifisch resorbierte Körperdosis, also die täglich ausschließlich über den betrachteten Pfad resultierende innere Belastung, die gerade noch zu tolerieren ist.

Zur Berücksichtigung der Unsicherheiten, die aus der Verwendung von tier-experimentellen Daten oder ungenügenden Humandaten resultieren, werden bei der Ableitung der TRD-Werte Sicherheitsfaktoren angewendet.

In Ausnahmefällen, wie im Falle der inhalativen Belastung bei lokaler Wirkung auf den Atemtrakt, werden nach Vorschlag des Umweltbundesamtes Referenzkonzentrationen angegeben.

Es ist zu berücksichtigen, dass bei inhalativer Aufnahme partikulärer Stoffe (Alkalicyanide) von einer geringeren Resorption (50 %) im Vergleich zu gasförmig vorliegenden Cyanwasserstoff auszugehen ist.

Für die kurz- und langfristige dermale Exposition können auf Grund der unsicheren Datenlage keine TRD-Werte abgeleitet werden.

Auf der Grundlage der angegebenen TRD-Werte kann folglich mit hinreichender Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass ein Erwachsener von 70,0 kg Körpergewicht langfristig täglich 0,7 mg leicht freisetzbare Cyanid oral bzw. inhalativ aufnehmen kann, ohne dass nachhaltige Effekte für seine Gesundheit zu erwarten sind.

Die Ergebnisse des Freilandversuches und der Untersuchungen zum abiotischen und biotischen Abbauverhalten des Eisencyanoferrats, wie es im Deinkingschlamm und in der Gasreinigermasse vorliegt, belegen eine sehr hohe Persistenz dieser Komplexverbindung.

Ausdruck dafür sind die im Beobachtungszeitraum unverändert gebliebenen Cyanidgehalte. In die Größenordnung reißen sich auch die seit Anfang 2000 gewonnenen Messresultate anderer Institutionen (G.E.O.S., 2000, MANSFELDT, 2000) ein.

Stofftransformationen unter Freisetzung von Blausäure wurden unter umweltrelevanten Bedingungen nur durch Photolyse festgestellt. Redox- und pH-Veränderungen sowie Bioabbau gehen nicht mit der Bildung von Cyanwasserstoff einher.

Es wurde der Nachweis geführt, dass ultraviolettes wie auch sichtbares Licht Cyanoferrate photolytisch zersetzen kann.

Der Abbau machte sich im Feststoff allerdings nur oberflächlich und mit geringer Wirksamkeit von etwa 20 bis 25 % bemerkbar.

Auch eine längerfristige Belichtungsdauer führte zu keiner höheren Abbaurate.

Die Kinetik der photolytischen Umsetzungen unterliegt witterungsbedingten Schwankungen.

Durch Wasserzutritt wird die photolytische Cyanidzersetzung gehemmt. Auch die Intensität der Sonnenstrahlung beeinträchtigt die Effizienz der Photodissoziation.

Die an der Oberfläche gebildeten leicht freisetzbaren Cyanide treten nur als Intermediärprodukt auf. Sie wurden bei keiner der zahlreichen Untersuchungen in einer Größenordnung nachgewiesen, die über dem methodisch bedingten Anteil liegt.

Die freigesetzten Cyanid-Ionen können bereits durch die Kohlensäure der Luft als Cyanwasserstoff abgeführt werden, wobei eine starke Verdünnung eintritt.

In Atemhöhe ist nach RETTENBERG mit einer Verdünnung um den Faktor 10^4 zu rechnen (1978).

In der Atmosphäre findet durch photolytische Reaktionen eine weitere Transformation des Cyanwasserstoffs bis zum Kohlendioxid und Stickstoff statt.

Neben der Verflüchtigung ist die mikrobielle Verstoffwechslung der sich gebildeten freien Cyanide von Bedeutung.

Im Falle einer oralen Aufnahme der als Eisenhexacyanoferrat vorliegenden Cyanide kann eine formelle Überschreitung der TRD-Werte, vor allem bei vegetationsfreier Fläche, möglich sein, allerdings nicht bezüglich der leicht freisetzbaren Cyanide, auf die sich die TRD-Werte beziehen.

Aus dem stabilen Cyanokomplex wird, selbst unter den sehr sauren pH-Bedingungen wie sie im Magen vorliegen, keine Blausäure freigesetzt.

Die Gefahr der Hautresorption ist bei Exposition gegenüber Alkalicyaniden oder HCN in flüssiger Form gegeben, nicht bei dem nahezu unlöslichen Eisencyanoferrat.

Auf Grund dieser Erkenntnisse lassen sich aus der Ablagerung von Eisencyanokomplexen, wie sie im Kompost von Hartmannsdorf vorliegen, keine Gefahren über den Direktpfad ableiten.

Bei der Gasreinigermasse muss neben der Berliner Blau-Problematik die Matrixbeschaffenheit, die charakterisiert ist durch eine sehr hohe PAK-Belastung mit zum Teil kanzerogenen Einzelverbindungen, Berücksichtigung finden.

Das bedeutet, dass es prinzipiell bei der Gefährdungsabschätzung keinen Automatismus geben kann und die Gegebenheiten des Einzelfalls zu berücksichtigen sind.

Wirkungspfad Boden - Grund-/Oberflächenwasser

Die Untersuchungsbefunde belegen, dass physikalisch-chemische Reaktionen oder Bioabbau nur einen eingeschränkten Einfluss auf die Stabilität der Komplexverbindung haben.

Bei der Ablagerung von eisencyanoferrathaltigen Substraten kommt es dadurch zur Ausbildung von Stoffdepots. Diese können infolge der begrenzten Wasserlöslichkeit zu Langzeiteinträgen kleiner Stoffmengen in das Grundwasser bzw. Oberflächenwasser führen.

Zentrale Steuergröße für die im Boden stattfindenden Transport- und Verteilungsprozesse ist der pH-Wert.

Die Löslichkeit des an sich schwer löslichen Berliner Blau-Komplexes erhöht sich mit steigender Alkalität.

Bei dem Lösungsvorgang findet eine Transformation zu gut wasserlöslichem gelben Blutlaugensalz statt, ohne dass Cyanwasserstoff gebildet wird.

Auf die tatsächliche Löslichkeit wirken sich zudem eine Vielzahl weiterer Einflussfaktoren wie Matrixbeschaffenheit, Ausgangskonzentration, Redoxpotenzial, Niederschlagsmenge, Temperatur u. a. m. aus.

Im gelösten Zustand liegt der Komplex als höherwertiges negativ geladenes Ion vor. Dieses wird von potenziellen Sorbenten wie Tonmineralen, Hydroxiden und organischer Substanz stärker adsorbiert als leicht freisetzbare Cyanide.

Prinzipiell ist jedoch nicht auszuschließen, dass gelöste Eisencyanverbindungen mit dem Sickerwasser bis ins Grundwasser oder gegebenenfalls bis ins Oberflächenwasser verfrachtet werden.

In Abhängigkeit der Gegebenheiten des Einzelfalles kann mithin eine Prüfwertüberschreitung hinsichtlich des Parameters Gesamtcyanid am Ort der Beurteilung auftreten.

Die unter natürlichen Bedingungen im Grundwasser ablaufenden chemischen, physikalischen und biologischen Vorgänge vermögen allerdings nicht, den stabilen Komplex unter Freisetzung von Cyanwasserstoff zu zerstören.

Erst bei Zutage treten an die Oberfläche können photolytische Zersetzungsreaktionen stattfinden.

Die Transformationsrate hängt von der Eindringtiefe des Lichtes in den Wasserkörper ab (Farbe, Gehalt an suspendierten Stoffen u. a.).

Die aus den stabilen Eisencyankomplexen durch Photodissoziation gebildeten Cyanid-Ionen sind nur wenig stabil.

Bevorzugter Abbaumechanismus im Wasser ist die Hydrolyse. Durch Ausgasung des flüchtigen Cyanwasserstoffs und Ausfällung der vorhandenen Eisenionen als Hydroxid verläuft die Hydrolyse praktisch quantitativ.

Regulativ für die Hydrolysegeschwindigkeit sind die vorliegende Konzentration und die Temperatur.

Außerdem ist freies Cyanid von einer Reihe von Mikroorganismen verwertbar. Es kann von einigen Bakterien als Stickstoff- und als Kohlenstoffquelle genutzt werden.

Im Falle einer photolytisch induzierten Cyanwasserstoffbildung erfolgt also durch natürlicherweise im Wasser ablaufende Prozesse („*natural attenuation*“) in Form von Hydrolyse und Bioabbau eine Eliminierung der freien Cyanide aus dem Wasserkreislauf.

Auf Grund dieser Erkenntnisse lassen sich aus der Ablagerung von Eisencyankomplexen, wie sie im Kompost von Hartmannsdorf vorliegen, keine Gefahren für die Pfade Boden – Grundwasser oder Boden – Oberflächenwasser ableiten.

Unteretzt werden kann diese Aussage durch die realisierten Biotests, die keine Hinweise auf akute phytotoxische oder letale Wirkungen des cyanoferrathaltigen Sickerwassers auf die überprüften Organismen und Testsubstanzen erbrachten.

Einschränkend ist allerdings anzumerken, dass auch das Migrationsverhalten und die Toxizität anderer Substratbestandteile bei der Gefahrenbeurteilung einzubeziehen sind (zum Beispiel: PAK, Phenole in der Gasreinigermasse).

8 Zusammenfassung

Gegenstand des Forschungsvorhabens war es, das Reaktionsverhalten der komplexen Cyanide unter den verschiedensten biotischen und abiotischen Einflussfaktoren zu untersuchen, mit dem Ziel, das Gefahrenpotenzial für die ordnungsrechtlichen Schutzgüter beurteilen zu können.

Es wurde der Einfluss des pH-Milieus, der Photolyse, der Hydrolyse, des Redoxmilieus und mikrobiologischer Prozesse, auf das Reaktionsverhalten der Eisenhexacyanoferrate, wie sie im Deinkingschlamm und in der Gasreinigermasse vorliegen, untersucht und bewertet.

Das aus den gewonnenen Daten für die Wirkungspfade prognostizierte Risiko wurde durch biologische Tests verifiziert.

Zusammenfassend lassen sich folgende Feststellungen treffen:

Eisencyanoferrat, wie es im Deinkingschlamm und in der Gasreinigermasse vorliegt, ist sehr persistent.

Stofftransformationen unter Freisetzung von Blausäure wurden unter umweltrelevanten Bedingungen nur durch Photolyse festgestellt.

Die Abbaueffizienz im Feststoff ist gering.

Die gebildeten Cyanid-Ionen werden durch die Kohlensäure der Luft abgeführt bzw. unterliegen einem mikrobiellen Abbau.

Redox- und pH-Veränderungen sowie Bioabbau gehen nicht mit der Bildung von Cyanwasserstoff einher.

Auf Grund der pH-bedingten Löslichkeit ist eine Verfrachtung der Eisencyanoferrate bis ins Grundwasser bzw. Oberflächenwasser möglich.

Bei Zutreten an die Oberfläche kann durch Photodissoziation Cyanwasserstoff freigesetzt werden.

Durch „*natural attenuation*“ in Form von Hydrolyse und Bioabbau erfolgt eine Eliminierung der freien Cyanide aus dem Wasserkreislauf.

Es wurde keine Pflanzenverfügbarkeit der Eisencyanoferrate festgestellt. Ursächlich hierfür ist die geringe Wasserlöslichkeit und höhere Molekülgröße.

In die Gefährdungsabschätzung ist die gesamte Matrix einzubeziehen. Ohne Berücksichtigung der Gegebenheiten des Einzelfalles ist eine Beurteilung des Gefahrenpotenzials für die ordnungsrechtlichen Schutzgüter nicht möglich.

Anlage 2

Hydrologische Basisdaten

Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
22.11.2000	2,8	8,9	5,9	0	
23.11.2000	1,5	6,5	4,0	0	
24.11.2000	1,9	8,4	5,2	0	
25.11.2000	0,2	5,9	3,1	0	
26.11.2000	2,7	9,8	6,3	0	
27.11.2000	3,9	10,3	7,1	0	
28.11.2000	3,2	19,5	11,4	4	
29.11.2000	3,1	11,5	7,3	1	1,83
30.11.2000	4,6	11,3	8,0	0	
November	0,2	19,5	6,5	5	1,83
01.12.2000	3,4	10,8	7,1	0	
02.12.2000	2,3	12,5	7,4	0	
03.12.2000	3,5	8,8	6,2	0	
04.12.2000	2,0	8,4	5,2	0	
05.12.2000	2,4	11,5	7,0	0	
06.12.2000	1,2	8,2	4,7	0	
07.12.2000	1,5	10,8	6,2	0	
08.12.2000	6,3	13,2	9,8	1	
09.12.2000	7,5	12,0	9,8	1	
10.12.2000	4,5	9,3	6,9	2	
11.12.2000	5,9	9,9	7,9	3	
12.12.2000	8,2	12,6	10,4	0	2,03
13.12.2000	10,9	12,9	11,9	1	
14.12.2000	6,0	9,6	7,8	2	
15.12.2000	4,1	7,9	6,0	2	
16.12.2000	1,4	4,6	3,0	1	3,91
17.12.2000	0,7	2,6	1,7	1	

18.12.2000	-0,2	3,2	1,5	0	
19.12.2000	-0,1	2,8	1,4	0	
20.12.2000	-4,9	1,0	-2,0	0	
21.12.2000	-6,4	-0,9	-3,7	0	
22.12.2000	-10,6	-1,9	-6,3	0	
23.12.2000	-9,6	2,7	-3,5	0	
24.12.2000	-0,2	7,1	3,5	0	
25.12.2000	0	4,9	2,5	0	
26.12.2000	-2,7	1,6	-0,6	0	
27.12.2000	-0,5	7,7	3,6	1	
28.12.2000	1,0	6,1	3,6	0	
29.12.2000	-0,6	3,0	1,2	0	
30.12.2000	-2,5	1,6	-0,5	0	
31.12.2000	-1,1	0,8	-0,2	0	
Dezember	-10,6	13,2	3,9	15	5,94
01.01.2001	-7,6	4,4	-1,6	0	
02.01.2001	2,1	7,2	4,7	3	
03.01.2001	3,5	6,9	5,2	0	
04.01.2001	0,3	8,4	4,4	0	
05.01.2001	4,3	8,1	6,2	0	
06.01.2001	5,1	10,8	8,0	1	3,25
07.01.2001	4,2	7,4	5,8	1	4,10
08.01.2001	2,8	6,3	4,6	0	
09.01.2001	-0,7	3,8	1,6	0	
10.01.2001	-2,2	3,4	0,6	0	1,50
11.01.2001	0,3	3,3	1,8	2	
12.01.2001	-4,7	0,9	-1,9	0	
13.01.2001	-8,7	-0,5	-4,6	0	
14.01.2001	-8,7	0	-4,4	0	
15.01.2001	-6,3	0	-3,2	0	
16.01.2001	-7,2	-1,3	-4,3	0	
17.01.2001	-7,6	1,5	-3,1	0	

18.01.2001	-6,6	-0,8	-3,7	0	
19.01.2001	-6,9	1,5	-2,7	0	
20.01.2001	-2,6	2,1	-0,3	0	
21.01.2001	-2,4	2,6	0,1	0	
22.01.2001	-3,7	2,6	-0,6	1	
23.01.2001	1,7	5,9	3,8	3	
24.01.2001	2,3	9,7	6,0	0	
25.01.2001	2,7	8,2	5,5	4	
26.01.2001	1,5	6,3	3,9	4	
27.01.2001	1,2	6,3	3,8	0	
28.01.2001	0,9	4,9	2,9	0	
29.01.2001	-0,3	4,0	1,9	0	
30.01.2001	-0,1	3,2	1,6	0	
31.01.2001	-1,5	1,1	-0,2	0	1,41
Januar	-8,7	10,8	1,3	19	10,3
01.02.2001	-2,9	1,4	-0,8	0	
02.02.2001	-4,6	0,1	-2,3	0	
03.02.2001	-3,7	-0,4	-2,1	0	
04.02.2001	-2,2	4,6	1,2	4	4,2
05.02.2001	2,3	8,4	5,4	11	12,7
06.02.2001	6,9	12,1	9,5	1	8,5
07.02.2001	9,4	15,1	12,3	0	
08.02.2001	7,8	13,8	10,8	0	1,94
09.02.2001	5,9	12,3	9,1	0	
10.02.2001	1,1	6,2	3,7	0	
11.02.2001	-0,6	10,5	5,0	0	
12.02.2001	7,5	13,0	10,3	0	
13.02.2001	3,3	11,6	7,5	4	2,18
14.02.2001	2,3	6,6	4,5	0	
15.02.2001	-0,9	9,2	4,2	0	
16.02.2001	-1,8	11,4	4,8	0	
17.02.2001	-0,9	2,9	1,0	0	

18.02.2001	-1,8	1,8	0	0	
19.02.2001	1,6	5,2	3,4	0	
20.02.2001	1,2	5,4	3,3	1	
21.02.2001	2,2	4,7	3,5	1	
22.02.2001	1,7	4,2	3,0	1	1,86
23.02.2001	-3,0	4,1	0,6	0	
24.02.2001	-8,4	-2,5	-5,5	0	
25.02.2001	-12,8	-0,3	-6,6	0	
26.02.2001	-6,0	1,5	-2,3	0	
27.02.2001	-6,3	2,5	-1,9	0	
28.02.2001	-4,8	4,6	-0,1	0	
Februar	-12,8	15,1	2,9	23	31,4
01.03.2001	-3,4	4,8	0,7	1	
02.03.2001	-0,4	5,0	2,3	3	
03.03.2001	-3,2	4,0	0,4	1	
04.03.2001	-0,8	5,5	2,4	8	
05.03.2001	-0,7	4,1	1,7	2	
06.03.2001	-5,1	3,6	-0,8	0	3,84
07.03.2001	-4,8	8,4	1,8	2	7,65
08.03.2001	3,7	12,4	8,1	1	7,67
09.03.2001	6,4	11,7	9,1	7	13,7
10.03.2001	7,1	14,7	10,9	0	
11.03.2001	8,2	13,3	10,8	2	2,08
12.03.2001	9,5	16,0	12,8	2	8,90
13.03.2001	4,4	11,9	8,2	16	2,11
14.03.2001	2,9	7,9	5,4	1	
15.03.2001	2,7	6,2	4,5	4	2,20
16.03.2001	2,1	12,1	7,1	0	
17.03.2001	5,8	10,2	8,0	7	2,60
18.03.2001	3,0	10,4	6,7	6	8,00
19.03.2001	0,9	11,1	6,0	1	
20.03.2001	-2,7	2,4	-0,2	0	

21.03.2001	-1,5	2,2	0,4	1	
22.03.2001	0,3	9,6	5,0	1	11,50
23.03.2001	3,4	8,5	6,0	8	
24.03.2001	5,3	15,2	10,3	0	4,90
25.03.2001	2,7	11,9	7,3	17	13,40
26.03.2001	-2,4	5,1	1,4	8	
27.03.2001	-4,4	0,7	-1,9	0	
28.03.2001	-3,7	6,3	1,3	6	
29.03.2001	1,6	9,1	5,4	0	8,45
30.03.2001	3,0	8,6	5,8	2	
31.03.2001	2,1	13,1	7,6	1	2,20
März	-5,1	16,0	5,0	108	99,2
01.04.2001	6,1	16,3	11,2	0	1,56
02.04.2001	5,5	19,0	11,8	0	
03.04.2001	6,4	19,9	13,2	0	
04.04.2001	5,6	18,9	12,3	0	
05.04.2001	5,1	19,8	12,5	1	
06.04.2001	5,0	13,6	9,3	1	
07.04.2001	8,7	13,1	10,9	1	
08.04.2001	5,4	12,2	8,8	5	
09.04.2001	4,6	12,1	8,4	0	
10.04.2001	5,3	13,1	9,2	1	
11.04.2001	5,9	12,3	9,1	2	
12.04.2001	3,3	11,4	7,4	5	4,20
13.04.2001	-0,8	8,5	3,9	1	
14.04.2001	-1,3	3,8	1,3	1	
15.04.2001	-0,1	4,4	2,2	8	8,20
16.04.2001	3,0	8,4	5,7	9	
17.04.2001	3,3	7,6	5,5	6	9,60
18.04.2001	1,8	8,9	5,4	0	
19.04.2001	0,5	8,9	4,7	2	1,82
20.04.2001	-0,6	8,8	4,1	0	

21.04.2001	2,2	8,3	5,3	6	3,30
22.04.2001	1,2	5,4	3,3	4	1,95
23.04.2001	0,7	13,1	6,9	0	
24.04.2001	4,0	16,8	10,4	0	
25.04.2001	8,2	21,9	15,1	0	
26.04.2001	6,9	19,4	13,2	6	
27.04.2001	4,7	15,0	9,9	0	
28.04.2001	7,7	15,2	11,5	2	
29.04.2001	8,6	16,6	12,6	4	
30.04.2001	9,0	23,9	16,5	0	
April	-1,3	23,9	8,7	65	30,6
01.05.2001	10,5	24,9	17,7	0	
02.05.2001	10,3	25,0	17,7	0	
03.05.2001	13,6	26,6	20,1	0	
04.05.2001	15,0	26,8	20,9	0	
05.05.2001	8,1	17,6	12,9	5	1,51
06.05.2001	6,3	8,8	7,6	7	2,20
07.05.2001	5,5	8,2	6,9	4	2,20
08.05.2001	6,5	13,1	9,8	1	
09.05.2001	9,6	20,4	15,0	0	
10.05.2001	7,7	22,5	15,1	0	
11.05.2001	9,4	21,9	15,7	0	
12.05.2001	6,5	20,0	13,3	0	
13.05.2001	7,4	22,6	15,0	0	
14.05.2001	11,0	26,1	18,6	0	
15.05.2001	13,5	23,7	18,6	0	
16.05.2001	11,8	22,8	17,3	0	
17.05.2001	12,1	21,8	17,0	2	
18.05.2001	12,1	19,7	15,9	0	
19.05.2001	9,2	16,0	12,6	1	
20.05.2001	6,7	17,9	12,3	0	
21.05.2001	6,4	18,9	12,7	0	

22.05.2001	6,5	17,6	12,1	0	
23.05.2001	6,8	21,4	14,1	0	
24.05.2001	7,5	24,1	15,8	0	
25.05.2001	9,5	22,8	16,2	0	
26.05.2001	8,3	23,8	16,1	0	
27.05.2001	14,3	23,3	18,8	0	
28.05.2001	16,1	22,1	19,1	14	1,25
29.05.2001	16,6	23,2	19,9	1	
30.05.2001	11,1	22,7	16,9	0	
31.05.2001	12,4	21,3	16,9	8	
Mai	5,5	26,8	15,4	43	7,2
01.06.2001	9,5	15,0	12,3	6	
02.06.2001	9,1	15,1	12,1	1	6,80
03.06.2001	6,9	14,1	10,5	5	
04.06.2001	6,1	13,2	9,7	17	11,00
05.06.2001	8,9	15,8	12,4	1	
06.06.2001	7,8	19,8	13,8	0	1,61
07.06.2001	10,7	20,5	15,6	1	
08.06.2001	9,4	18,3	13,9	3	
09.06.2001	7,9	16,7	13,3	1	
10.06.2001	11,6	16,6	14,1	5	2,20
11.06.2001	9,3	13,0	11,2	12	7,80
12.06.2001	8,5	18,3	13,4	3	
13.06.2001	8,6	20,6	14,6	0	
14.06.2001	9,6	22,6	16,1	0	
15.06.2001	11,7	25,0	18,4	0	
16.06.2001	15,4	23,5	19,5	0	1,68
17.06.2001	12,1	21,6	16,9	2	
18.06.2001	12,2	18,8	15,5	19	5,95
19.06.2001	11,1	18,7	14,9	3	2,70
20.06.2001	12,1	19,8	16,0	0	
21.06.2001	11,2	20,4	15,8	3	

22.06.2001	11,3	17,7	14,5	1	
23.06.2001	8,6	15,4	12,0	13	7,20
24.06.2001	12,1	21,2	16,7	0	
25.06.2001	10,3	23,2	16,8	0	
26.06.2001	11,2	23,8	17,5	0	
27.06.2001	12,6	28,2	20,4	0	
28.06.2001	17,9	28,2	23,1	1	
29.06.2001	14,5	24,1	19,3	0	
30.06.2001	16,7	26,8	21,8	0	
Juni	6,1	28,2	15,4	97	46,9
01.07.2001	14,9	26,2	20,6	1	
02.07.2001	14,2	20,1	17,2	0	
03.07.2001	12,2	21,1	16,7	0	
04.07.2001	12,9	25,3	19,1	0	
05.07.2001	13,5	27,1	20,3	0	
06.07.2001	15,4	28,4	21,9	0	
07.07.2001	18,5	28,8	23,7	0	
08.07.2001	15,3	27,9	21,6	85	26,00
09.07.2001	15,1	18,8	17,0	8	5,00
10.07.2001	13,0	23,5	18,3	0	
11.07.2001	16,3	23,4	19,9	2	
12.07.2001	13,5	22,4	18,0	0	
13.07.2001	14,5	22,0	18,3	0	
14.07.2001	12,9	25,0	19,0	0	
15.07.2001	16,5	24,0	20,3	0	
16.07.2001	11,7	16,9	14,3	43	23,00
17.07.2001	11,0	17,0	14,0	6	4,00
18.07.2001	9,2	22,0	15,6	0	
19.07.2001	11,6	22,1	16,9	0	
20.07.2001	11,9	22,0	17,0	0	
21.07.2001	13,9	20,3	17,1	0	
22.07.2001	11,4	25,0	18,2	0	

23.07.2001	14,2	27,7	21,0	1	
24.07.2001	15,0	27,7	21,4	0	
25.07.2001	15,3	26,1	20,7	0	
26.07.2001	15,5	26,3	20,9	0	
27.07.2001	15,4	26,9	21,2	0	
28.07.2001	15,3	29,3	22,3	0	
29.07.2001	17,5	28,6	23,1	0	
30.07.2001	15,0	27,0	21,0	0	
31.07.2001	17,5	28,6	23,1	0	
Juli	9,2	29,3	19,3	146	58,0
01.08.2001	16,5	27,2	21,9	11	
02.08.2001	12,4	25,7	19,1	0	
03.08.2001	19,2	26,6	22,9	0	
04.08.2001	16,4	24,0	20,2	9	
05.08.2001	14,1	22,3	18,2	1	
06.08.2001	18,0	23,1	20,1	1	
07.08.2001	16,7	22,6	19,7	1	
08.08.2001	15,1	23,8	19,5	0	
09.08.2001	14,9	23,4	19,2	4	
10.08.2001	14,9	22,0	18,5	0	
11.08.2001	10,5	19,1	14,8	1	
12.08.2001	10,1	23,0	16,6	0	
13.08.2001	15,2	22,4	18,8	0	
14.08.2001	15,7	29,0	22,4	0	
15.08.2001	17,2	33,0	25,1	0	
16.08.2001	18,2	29,8	24,0	4	
17.08.2001	18,2	25,9	22,1	0	
18.08.2001	18,3	25,9	22,1	0	
19.08.2001	17,3	27,9	22,6	0	
20.08.2001	15,8	25,6	20,7	0	
21.08.2001	16,2	24,1	20,2	28	9,00
22.08.2001	17,1	21,7	19,4	2	

23.08.2001	15,8	26,6	21,2	1	
24.08.2001	16,8	27,9	22,4	0	
25.08.2001	18,2	29,0	23,6	0	
26.08.2001	17,9	30,4	24,2	0	
27.08.2001	16,2	30,1	23,2	6	0,68
28.08.2001	10,3	18,8	14,6	0	
29.08.2001	11,2	18,3	14,8	0	
30.08.2001	8,8	23,4	16,1	0	
31.08.2001	14,5	25,9	18,2	2	
August	8,8	33,0	20,2	71	9,7
01.09.2001	13,7	18,0	15,9	11	
02.09.2001	12,2	17,6	14,9	1	3,8
03.09.2001	14,3	20,6	17,5	1	
04.09.2001	12,9	19,5	16,2	13	4,0
05.09.2001	10,7	15,7	13,2	8	
06.09.2001	11,7	16,8	14,3	1	7,2
07.09.2001	11,5	16,0	13,8	4	
08.09.2001	11,2	16,9	14,1	19	10,0
09.09.2001	7,8	13,0	10,4	8	6,2
10.09.2001	8,2	10,6	9,4	23	12,5
11.09.2001	9,4	12,9	11,2	10	
12.09.2001	9,2	12,4	10,8	10	14,2
13.09.2001	8,7	14,3	11,5	4	2,4
14.09.2001	10,8	14,9	12,9	2	2,2
15.09.2001	8,7	15,1	11,9	2	
16.09.2001	9,9	14,5	12,2	0	
17.09.2001	9,4	14,0	11,7	0	
18.09.2001	7,8	13,2	10,5	7	2,2
19.09.2001	7,9	17,2	12,6	2	2,2
20.09.2001	10,3	14,8	12,6	3	
21.09.2001	10,5	14,1	12,3	5	
22.09.2001	8,6	14,9	11,8	1	5,2

23.09.2001	5,8	17,6	11,7	0	
24.09.2001	9,9	16,3	13,1	1	2,2
25.09.2001	10,2	11,7	11,0	0	
26.09.2001	10,2	13,4	11,8	1	2,2
27.09.2001	8,0	14,8	11,4	2	4,4
28.09.2001	12,8	14,9	13,9	0	2,0
29.09.2001	9,3	18,8	14,1	0	
30.09.2001	12,6	18,3	15,5	2	1,2
September	5,8	20,6	12,8	141	84,1

Anlage 13

Literaturverzeichnis

- ALTHAUS, H.; SCHÖSSNER, H., 1991: Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Cyaniden. *In: Die Trinkwasserverordnung*. Hrsg.: K. Aurand et al., Berlin: Erich Schmidt Verlag, 204-206.
- BIDLINGMEIER, W., 1992: Das RAL-Gütezeichen für Kompost – die neue Richtlinie der Bundesgütegemeinschaft Kompost. *In: Gütesicherung und Vermarktung von Biokompost*. Hrsg.: M. Wiemer & M. Kern.
- BLIEFERT, C., 1997: Umweltchemie. Weinheim: Wiley-VCH, 141-143.
- BONSDORF, H.; WILL, W.; ZOBEL, A., 1991: Chronische Blausäure- und Cyanidvergiftungen durch Galvanikarbeiten? *Arbeitsmedizin Sozialmedizin Präventivmedizin* 26 (1), 12-16.
- Braune, W.; Uhlemann, R., 1968: Studien zum Einfluss der Temperatur auf Ammonifikation und Nitrifikation im Flusswasser; *Int. Revue ges. Hydrobiol.* 53, 453-468.
- BRIERLEY, C. L., BRIERLEY, J. A., 1997: Microbiology for the Metal Mining Industry, *Manual of Environmental Microbiology*. 93, 830-837.
- BUNDES-BODENSCHUTZ- UND ATTLASTENVERORDNUNG (BBodSchV) vom 12.07.1999, BGBl. I, Jahrgang 1999, 36, 1554-1582.
- BUNDES-BODENSCHUTZGESETZ (BBodSchG) vom 17.03.1998, BGBl. I, Jahrgang 1998, 16.
- BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST E. V., 1998: Methodenbuch zur Analyse von Kompost. Stuttgart: Verlag Abfall NOW e. V.
- BÜCHEL, K. H., 1970: Weitere Insektizide verschiedener Stoffklassen. *In: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. Hrsg.: R. Wegler, Berlin: Springer Verlag, Bd. 1, 454-496.
- CHRISTENSEN, H. E. et al., 1974: The Toxic Substances List 1974 Editions. US-Dept. Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center of Disease Control, Natl. Inst. Occupat. Safety and Health, Rockville, Maryland, 412.
- DIN 38414-S4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. 10/1984.
- DIN 55350-12, 1987-07: Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik. Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen.
- EIKMANN, T.; HEINRICH, U.; HEINZOW, B. & KONIETZKA, R., 1998: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Berlin: Erich Schmidt Verlag.
- EN ISO 13530, 1999-10: Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik.
- FREIE HANSESTADT BREMEN, 1999: Empfehlung zur Bewertung von Bodenverunreinigungen mit Cyaniden im Land Bremen. *In: Schriftenreihe Umweltbezogener Gesundheitsschutz*. Bd. 14, Bremen, 5-6.
- FUNK, W.; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G., 1992: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. Weinheim: Wiley-VCH.
- G.E.O.S. FREIBERG INGENIEURGESELLSCHAFT MBH, 2000: Kurzbericht zur Analytik von Bodenproben auf rekultivierten Flächen der Gemarkung Schlema.
- Gewitz, H. J. et al., 1974: Presence of HCN in *Chlorella vulgaris* and its possible role in controlling the reduction of nitrate. *Nature* 249, May 3, 79.
- HASSAUER, M.; GRIEM, P., 1999: Überarbeitung, Aktualisierung und Abstimmung der Basisdaten Toxikologie zum Bodenschutzgesetz. Cyanide. *In: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen*. Hrsg.: T. Eikmann et al., Berlin: Erich Schmidt Verlag, 2-3.

- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E., 1995: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter, 1518-1521, 1219-1221, 1271.
- HORSTKOTTE, D.; PETZOLDT, M., 1999: Entwicklung eines Kombinationsverfahrens zur chemisch-biologischen Behandlung cyanidbelasteter Abwässer. Abschlussbericht, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Az: 10157.
- HOWE, R. H. L., 1965: Bio-Destruction of Cyanide Wastes-Advantages and Disadvantages. *Int. J. Air Wat. Poll.* Pergamon Press 9, 463-478.
- HÜTTER, L. A., 1992: Wasser und Wasseruntersuchungen. Frankfurt am Main: Otto Salle Verlag, 363.
- INSTITUT FÜR WASSERWIRTSCHAFT BERLIN, 1975: Methoden der Wasseruntersuchung. Bd. 1, Jena: Gustav Fischer Verlag, 198-208.
- JANDER, G.; BLASIUS, E., 1989: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Leipzig: S. Hirzel Verlag, 221-225.
- KIMMEL, P., 1974: Die Abwässer der galvanischen Oberflächenbehandlung. *In: VEM-Handbuch Galvanotechnik*, Hrsg.: VEB Galvanotechnik Leipzig, Berlin: VEB Verlag Technik, 573-574.
- KNOWLES, C. J., 1976: Microorganisms and Cyanide. *Bacteriological Reviews* 40 (3), 652-680.
- KNOWLES, C. J., 1988: Cyanide utilization and degradation by microorganisms. *In: Advances in Microbial Physiology*, London: Academic Press, 73-106.
- KOCH, R., 1995: Umweltchemikalien. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 24-25.
- MANSFELDT, T.; GEHRT, S. B. & FRIEDL, J., 1989: Cyanides in a soil of a former coking plant site. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 161, 229-234.
- MANSFELDT, T., Ruhr-Universität Bochum, 2000: Gutachten zur Cyanidbelastung von Deinkingschlämmen.
- MEEUSSEN, J. C. L.; KEIZER, M. G. & DE HAAN, F. A. M., 1992: Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions. *Environ. Sci. Technol.* 26 (3), 511-516.
- Möller, V., 1954 : Diagnostic use of the braun KCN Test within the enterobacteriaceae. *Acta path. microbiol. scand.* 34, 115.
- MÜNNICH, A., 1992: Untersuchungen über den Kohlenwasserstoffgehalt in Klärschlamm. Eberhard-Karls-Universität; Tübingen.
- NEITZEL, V.; MIDDEKE, K., 1994: Praktische Qualitätssicherung in der Analytik. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- NIEDAN, V.; KEPPLER, F.; AHLSDORF, B.; SCHÖLER, H. F., 1998: Bildung von Organo-halogenen in einer kommunalen Kläranlage. *In: Vom Wasser*. Bd. 91, Hrsg: K. Haberer, Weinheim: Wiley-VCH, 175-184.
- NTP, NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, 1993: NTP Technical Report on Toxicity Studies of Sodium Cyanide Administred in Drinking Water to F 344/N Rats and B6C3F. Mce. U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service.
- OELSNER, K. et al., 1998 - 2001: Orientierende Erkundung des Altstandortes „Ehemalige städtische Gasanstalt“ in Zwönitz und Grundwassermonitoring von 1998 – 2001.
- OELSNER, K., 1999: Validierung von Analyseergebnissen. *In: Tagungsbeiträge 5. Tagung des Arbeitskreises „Probenahme“*. Hrsg.: W. Rasemann, Freiberg: Medizinzentrum der TU Bergakademie Freiberg.
- Pepper, I. L. et al., 1995: *Environmental microbiology*. San Diego: Chapter 6 and 8.
- POTHMANN, D., 1997: Altpapierverarbeitung in der Papierfabrik. *In: Müll-Handbuch*, Bd. 7, Hrsg.: G. Hösel, Berlin: Erich Schmidt Verlag.

- RADER, W. S. et al., 1993: Sunlight-induced photochemistry of aqueous solutions of hexa-cyanoferrate(II) and – (III)-ions. *Environ. Sci. Technol.* 27 (9), 1875-1879.
- RAPOPORT, S. M., 1969: Medizinische Biochemie. Berlin: Verlag Volk und Gesundheit, 235-237.
- RETTENBERG, G. 1978: Entstehung, Folgen, Erfassung und Verwertung von Deponiegas, Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft. Bd. 9, Berlin: Erich Schmidt Verlag.
- RIPPER, R. et al., 1993: Bewertung von Bodenbelastungen mit Mineralölkohlenwasserstoffen. *Terra Tech* 1, 35-29.
- SCHUCHMANN, H. P.; LAIDLER, K. J., 1972: Nitrogen compounds other than NO in automobile exhaust gas. *J. Air Pollut. Control Ass.* 22, 52-53.
- SCHMELTZ, I.; HOFFMANN, D., 1977: Nitrogen-containing compounds in tobacco and tobacco smoke. *Chem. Rev.* 77, 295-311.
- SCHWABE, K., 1975: Physikalische Chemie. Bd. 1. Berlin: Akademie-Verlag, 571-592.
- SEIGLER, D., 1975: Isolation on characterization of naturally occurring cyanogenic com-pounds. *Photochemistry* 14, 9-29.
- SHIFRIN, N. S. et al., 1996: Chemistray, toxicology and human health risk of cyanide compounds in soils at manufactured gas plantsites. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 23, 106-116.
- SPICE, J. E., 1971: Chemische Bindung und Struktur. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 115-121.
- WESTERMANN, K.; NÄSER, K.-H.; GRUHL, K.-H., 1969: Anorganische Chemie. Leipzig: VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 217-220.
- ZUSATZSTOFF-ZULASSUNGSVERORDNUNG (ZZULV): Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln vom 22.12.1981. BGBl. I, 1633.