

Maßnahmen zur Gefahrenabwehr bei großflächigen schädlichen Bodenveränderungen (SBV) insbesondere unter gärtnerischer Nutzung

Forschungsvorhaben im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (MUNLV)

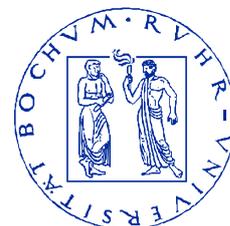
Az: IV - 6 - 1.7-29

Laufzeit: 01.10.2003 – 31.12.2008

Projektleitung:

Prof. Dr. Bernd Marschner
Bodenkunde/Bodenökologie

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM



Bearbeitung

(unter Beteiligung des Landesamtes für Natur, Umwelt- und Verbraucherschutz NRW):

Dr. Ingo Müller
Dipl.-Geogr. Rita Haag
Dipl.-Geogr. Rosel Stolz
Ingrid Stempelmann

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
1 Einleitung.....	1
2 Zielsetzung	2
3 Literaturüberblick.....	3
3.1 Wirkung von Phosphaten.....	3
3.2 Wirkung von Eisenoxiden und eisenhaltigen Rohstoffen.....	4
3.3 Wirkung anderer Oxide und Silikate.....	6
3.4 Wirkung von Kiesschlämmen und Mergel	7
3.5 Wirkung von Klärschlämmen und anderen organischen Zusatzstoffen.....	7
3.6 Zusatz von Ionenaustauschern.....	8
3.7 Einsatz von Pflanzen.....	8
4 Material und Methoden	10
4.1 Versuchsfragen und -design.....	10
4.2 Untersuchungsstandorte.....	11
4.3 Labor-Screening – Bodenzusätze zur Schwermetallfixierung	14
4.3.1 Variationen des Labor-Screenings	16
4.3.2 Mikrowellen-Druckaufschluss	17
4.4 Feldversuche.....	17
4.4.1 Analytik zur Wirkung der Bodenzusätze auf die Schwermetallmobilität im Boden (Wirkungspfad Boden-Pflanze).....	18
4.4.2 Probenahme und Analytik der Wirkung auf die Konzentrationen in Pflanzen (Wirkungspfad Boden-Pflanze)	18
4.4.3 Untersuchungen zur Wirkung auf die Bodenmikroflora (Wirkungspfad Boden-Bodenorganismen)	19
4.5 Vertiefende Untersuchungen.....	21
4.5.1 Untersuchung zur Resorptionsverfügbarkeit (Direktpfad Boden-Mensch).....	21
4.5.2 Wirkungen auf die Sickerwasserqualität (Wirkungspfad Boden-Grundwasser).....	23
4.5.3 Langzeitprognose der Wirkung von Bodenzusätzen / Versauerungsversuch (Wirkungspfad Boden-Pflanze)	24
4.5.4 Bindungsformen (sequ. Extraktion nach Zeien & Brümmer) (Wirkungspfad Boden-Pflanze)	24
4.5.5 Adsorptionsisothermen (Wirkungspfad Boden-Pflanze)	25
4.5.6 Untersuchung der verschiedenen Partikelklassen (Wirkungspfad Boden-Pflanze)	25
4.6 Statistik	26

5	Ergebnisse und Diskussion	27
5.1	Ergebnisse aus dem Laborscreening	27
5.2	Ergebnisse der Variationen des Labor-Screenings	30
5.2.1	Untersuchung der Wirkung bei unterschiedlichen Aufwandmengen	30
5.2.2	Einsatz unterschiedlicher Materialkombinationen bzw. -folgen	32
5.2.3	Auswertungen zur Abgrenzung des pH-Effekts der Zusätze und deren darüber hinaus gehenden Eigenschaften zur Metallfixierung	35
5.2.4	Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Mobilität nach Zusatz der Materialien	42
5.3	Ergebnisse der Feldversuche.....	45
5.3.1	Ergebnisse der Bodenuntersuchungen während des Feldversuchs.....	45
5.3.2	Wirkung auf die Konzentrationen in Pflanzen (Boden-Pflanze).....	60
5.3.3	Wirkung auf die Bodenmikroflora (Boden-Bodenorganismen).....	71
5.3.3.1	Zusammenfassung der mikrobiologischen Untersuchungen	79
5.4	Vertiefende Untersuchungen.....	81
5.4.1	Wirkungen auf die Resorptionsverfügbarkeit (Direktpfad Boden-Mensch)	81
5.4.2	Wirkungen auf die Sickerwasserqualität (Boden-Grundwasser).....	87
5.4.3	Bindungsformen der Schwermetalle in den Böden	92
5.4.4	Adsorptionsisothermen	95
5.4.5	Stoffgehalte in verschiedenen Partikelklassen	97
5.5	Vertiefenden Untersuchungen zu Wirkung und Mechanismen bei der Immobilisierung.....	101
5.5.1	Widerstandsfähigkeit der Mobilitätsminderung bei Versauerung	101
5.5.2	Langzeitprognose der Wirkung von Bodenzusätzen / Versauerungsversuch (Wirkungspfad Boden-Pflanze)	102
5.5.2.1	Schwermetallmobilisierung bei einem Säureeintrag von 0,25 mmol H ⁺ g ⁻¹	102
5.5.2.2	Vergleich der Schwermetallmobilisierung bei gleichem pH-Wert (pH 5,5)	104
6	Pfadübergreifende und zusammenfassende Bewertung	107
6.1	Triple superphosphat (TSP).....	107
6.2	Wasserwerksschlamm (WS und WSL)	107
6.3	Metasorb (MESO).....	108
6.4	Zeolith (ZEO)	108
6.5	Tonminerale (TON)	108
6.6	Trimercaptotriazin (TMT).....	109
7	Ausblick	111
8	Schlussfolgerungen für die Praxis	112
9	Zusammenfassung	113
10	Literaturverzeichnis	116
11	Anhang.....	120

1 Einleitung

Bislang ist das Angebot an Maßnahmen zur Gefahrenabwehr auf großflächig belasteten Kulturböden in der Praxis nur unbefriedigend. Bei dieser Art von schädlichen Bodenveränderungen (SBV) auf landwirtschaftlich und erwerbsgartenbaulich genutzten Flächen steht in der Regel der Pfad Boden-Pflanze und bei Haus- und Kleingärten zusätzlich der Direktpfad Boden-Mensch im Vordergrund. So finden sich in gartenbaulich genutzten Böden des Ruhrgebiets, insbesondere in Haus- und Kleingärten, oftmals erhöhte Schwermetallkonzentrationen, die gerade bei gleichzeitiger Relevanz beider genannter Wirkungspfade in sogenannten „Wohngärten“ Maßnahmen zur Gefahrenabwehr erforderlich machen.

In der Praxis erfolgten in derartigen Fällen bislang anstelle einer nachhaltigen Gefahrenabwehr üblicherweise nur Empfehlungen (z. B. in Form von Anbaubeschränkungen oder pH-Wert-Korrekturen). Kostengünstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen eignen sich zwar für großflächige Belastungen, sind aber nicht dauerhaft, müssen also regelmäßig wiederholt bzw. eingehalten werden und sind zudem teilweise überwachungsbedürftig. Technische Maßnahmen, wie sie typischerweise im Rahmen der Sanierung von hoch kontaminierten Altlasten Anwendung finden (Bodenaustausch oder -überdeckung, Bodenwäsche), scheiden für derartige Flächen in der Regel aus und sind – auch nach dem Gebot der Verhältnismäßigkeit – allenfalls in Einzelfällen einsetzbar. Nach derzeitigem Kenntnisstand (Marschner & Jannusch, 2002; Müller, 2003) gibt es neben diesen beiden Optionen erfolgversprechende "neue" Maßnahmenkonzepte, die auf eine **dauerhafte Verringerung der Schadstoffmobilität** abzielen und sich eher den Sicherungsmaßnahmen zuordnen lassen. Einige dieser Verfahren haben bereits das reine Forschungsstadium verlassen und sind recht weit entwickelt, stehen aber noch vor einer praktischen Einführung.

Als besonders Erfolg versprechend haben sich Verfahren zur Mobilitätsverminderung durch Zufuhr stabiler Sorbentien, wie z. B. Eisenoxide (Schirg & Schmidt, 2002) erwiesen. Einige Bodenzusätze senken zusätzlich auch die Resorptionsverfügbarkeit für den Menschen, so dass sich die Wirkung nicht nur auf den Pfad Boden-Pflanze erstreckt, sondern auch auf den Direktpfad Boden-Mensch. Bisherige Untersuchungen deuten darauf hin, dass diese Verfahren langfristig wirksam sind und Anlass zur Hoffnung geben, dass diese keine oder nur sehr geringe zusätzliche Einschränkungen durch Nutzungs- oder Verhaltensanpassungen der Flächennutzer benötigen.

Eine weitergehende Betrachtung dieser "neuen" Maßnahmen scheint daher viel versprechend. Nach gründlicher Auswertung des nationalen und internationalen Kenntnisstandes sollten diese Maßnahmengruppen auf ihre praktische Anwendbarkeit hin eingeschätzt und überprüft werden, um anschließend in einem Freilandversuch die effektivsten Maßnahmen realitätsnah einsetzen zu können. Letztlich soll dadurch erreicht werden, dass in absehbarer Zukunft das Bündel bekannter Maßnahmen ergänzt werden kann, um den Vollzugsbehörden weitere Handlungsoptionen bei der Gefahrenabwehr an die Hand zu geben.

2 Zielsetzung

Für das Vorhaben wurden verschiedene Ziele festgelegt, um die Möglichkeiten dieser „neuen“ Maßnahmen möglichst umfassend und praxisorientiert zu betrachten.

- a) Intensivierte Auswertung des nationalen und internationalen Kenntnisstandes zu den Anwendungschancen der Gruppe der "neuen" Maßnahmen (Literaturstudie).
- b) Überprüfung der Wirksamkeit besonders Erfolg versprechender Maßnahmen und Maßnahmenkombinationen im Labormaßstab bzw. in Kleingefäßversuchen.
- c) Planung und Durchführung eines Pilotversuchs zur Überprüfung besonders Erfolg versprechender "neuer" Maßnahmen unter Praxisbedingungen im Freiland

3 Literaturüberblick

In einer Vorarbeit zu dem Projekt wurden im Rahmen einer Literaturlauswertung von Marschner und Jannusch (2002) bisherige Forschungsergebnisse zu Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen zur Gefahrenabwehr bei schädlichen Bodenveränderungen zusammengefasst. Im Folgenden sollen die Ergebnisse zusammengefasst dargestellt und um Ergebnisse bis zum Jahr 2009 ergänzt werden. Ein Überblick über Verfahren zur Festlegung von Schadstoffen zur Verminderung des Transfers in Pflanzen findet sich in Feldwisch et al. (2004). Es wurden verschiedene Materialien als Zusätze zur Immobilisierung betrachtet, aber auch Methoden zur Extraktion der Schwermetalle aus Böden wie Elektro- oder Phytoremediation. Zuerst werden die verschiedenen Zusätze dargestellt und später auf weitere Methoden eingegangen:

In Kapitel 3.1 bis 3.6 werden die verschiedenen Bodenzusätze zur Immobilisierung detailliert vorgestellt. Die grundsätzliche Wirkungsweise beruht darauf, dass die Zusätze in Abhängigkeit vom jeweiligen Schwermetall einen Überschuss an geeigneten Bindungspartnern liefern, so dass die Schwermetalle adsorbiert werden, es zur Fällung kommt oder schwerlösliche Komplexe entstehen. Teilweise wirken sich die Bodenzusätze zusätzlich durch pH-Werterhöhungen positiv auf das Schwermetallverhalten aus. Die meisten dieser Zusatzstoffe fallen als Nebenprodukt bei Fertigungsprozessen oder als Reststoffe an, so dass diese kostengünstig zu erwerben sind. Die Verbesserung für den Pfad Boden-Pflanze besteht in einer verminderten Pflanzenverfügbarkeit durch die Mobilitätsminderung der Schwermetalle. Für den Pfad Boden-Mensch ist ebenfalls die Resorptionsverfügbarkeit von Relevanz, die durch einige Zusätze verringert werden kann.

3.1 Wirkung von Phosphaten

Phosphate bilden mit Schwermetallen schwerlösliche Metallphosphate, v.a. Bleiphosphate. Die Zufuhr kann als Apatit, Tripel-Super-Phosphate (TSP), Rohphosphat oder auch in anderer Form wie Phosphorgips erfolgen. Die Komplexe sind sehr stabil gegenüber pH-Änderungen. Beim Einsatz geht man in vielen Arbeiten von äquimolarer Phosphatmenge im Verhältnis zur Schwermetallbelastung aus, woraus sich Aufwandmengen von 2 bis >100 t P/ha ergeben. Allerdings wurden die meisten Versuche im Labor an hoch kontaminierten Proben durchgeführt, Feldversuche gibt es kaum. Von Chen et al. (2006) wurde durch den Zusatz von Knochenmehlen (Hydroxoapatit) in einem Gefäßversuch eine Abnahme der Bleikonzentration in Chinakohl in den oberirdischen Pflanzenteilen um 56 % und in den Wurzeln um fast 76 % erreicht. Gleichzeitig sank nach der Behandlung die pflanzenverfügbare Bleimenge im Boden und über 55 % des Bleis wurden nach einer sequentiellen Extraktion in der in Mangan- und Eisenoxiden gebundenen Fraktion gefunden. Auch Cajuste et al. konnten 2005 in einem Gefäßversuch die Verringerung von Schwermetallen in Maispflanzen (*Zea mays*) nach der Behandlung verschiedener Böden mit großen Mengen Phosphatgestein (Anteil von 25 und 50 %) in Kombination mit Biokompost aus Zuckerrohrabfällen (aus der Zuckerproduktion) feststellen. Der Schwermetallgehalt der Pflanzen sank um 30% bei Ni, 37% bei Cd und 53 % bei Blei in den Maisblättern, bei einem anderen Boden sogar um 46% bei Ni und 70% bei Pb. Bei Batch-Versuchen von Garrido et al. (2005) mit belasteten sauren Ackerböden zeigte Phosphorgips eine höhere Effektivität bei der Immobilisierung von Blei als von Cadmium im Boden. Beim Einsatz unterschiedlicher

Mengen phosphathaltigen Gesteins in Batch-Versuchen und einem Feldversuch mit bleikontaminierten Ackerböden (346-1873 mg Pb/kg) kam es zu einer Dezimierung des mit 0,1 M HCL extrahierbaren Bleis um 33-97 % nach einer Reaktionszeit von 8 Tagen. Die Reaktionszeit zeigte einen geringeren Einfluss als die Zugabemenge P-haltigen Gesteins (vgl. Lin et al., 2005).

Im künstlichen Magen-Darm-Modell (PBET-Methode) wurde unter anderem die Wirkung von Phosphat auf den bioverfügbaren Anteil bei hoch bleibelasteten Böden (1615-16273 mg Pb/kg) getestet (Sonmez und Pierzynski, 2005). Die besten Ergebnisse zeigten TSP und Phosphatgestein in Kombination mit synthetischen Mn-Oxiden wie Birnessit. Weitere positive Effekte von Phosphat auf die toxische Wirkung von Cd, Pb und Zn auf Pflanzen und Bodenmikroorganismen stellten Brown et al. (2005) in einem Laborversuch fest. Auch die pflanzenverfügbaren Anteile (NH_4NO_3 -Extraktion) der Schwermetalle im Boden sanken nach der Behandlung.

Im Regenwurmtest mit dem Kompostwurm *Eisenia foetida* zeigte die Behandlung des Bodens mit TSP (5000 mg/kg) eine höhere Verminderung der Bioverfügbarkeit von Pb und Zn als der Zusatz von Phosphatgestein (5000 mg/kg), welcher nur die Verfügbarkeit von Zn senkte (Ownby et al., 2005). Bei Behandlung mit gipsreichen Zusätzen wie Phosphorgips (aber auch „Roter Gips“, der mit Eisenoxiden angereichert ist) wurde vor allem die Blei- (um bis zu 98 %), aber auch die Kupfer- und Cadmiumkonzentration der Bodenlösung in Batch-Versuchen vermindert (Illera et al., 2004).

Als nachteilig zeigte sich bei anderen Untersuchungen, dass Phosphatkomplexe durch EDTA, das teilweise in Düngern enthalten ist, wieder frei gesetzt werden können. Im Boden gebildeter Pyromorphit kann an Wurzeln haften, was beim Anbau von Wurzelgemüse problematisch sein kann (Traina und Laperche, 1999).

Nicht geeignet ist der Zusatz von Phosphat für Böden, die mit Arsen belastet sind, da dessen Löslichkeit durch die Konkurrenz mit dem Phosphat um die Austauschplätze erhöht werden kann. Beispielsweise wurde von Codling und Ritchie (2005) in einem Gefäßversuch nach der Zugabe von Phosphat eine Zunahme des Arsengehalts in dem Gras *Tripsacum dactyloides* festgestellt. Auch Fayiga und Ma (2006) schätzen die Zugabe von Phosphat eher als geeignet zur Mobilisierung des Arsens bei der Phytoextraktion ein, denn bei der stark Arsen akkumulierenden *Pteris vittata* konnte in einem Gewächshausversuch die Aufnahme von As in die Blätter durch die Zugabe von Phosphat von 608 auf 1046 mg/kg gesteigert werden, während Pb- und Cd- Konzentrationen in den Blättern abnahmen. Ebenfalls sollte es wegen der Gefahr der Nährstoffverfrachtung durch Oberflächenabfluss und Bodenerosion nicht in Nähe von Oberflächengewässern eingesetzt werden. Mit Ausnahme von Rohphosphat wirken Phosphate stark versauernd. Die Absenkung des pH-Wertes bewirkt eine Freisetzung von schwach sorbierten Schwermetallen. Wenn diese nicht unmittelbar durch das Phosphat gebunden werden, ist dieser Effekt kritisch zu betrachten. Die so mobilisierten Metalle können in Pflanzen aufgenommen oder mit dem Sickerwasser ausgetragen werden.

Weitere Vorteile sind der günstige Preis sowie die Erfahrung mit P-Düngung und ihrer Wirkung. Der Einsatz von Phosphaten ist deshalb auch für größere Flächen geeignet.

3.2 Wirkung von Eisenoxiden und eisenhaltigen Rohstoffen

Diese Zusätze führen im Boden zur Bildung von Schwermetall-Eisenoxidkomplexen oder auch zur Fällung von Schwermetallen durch Reduzierung des Löslichkeitsprodukts. Die

Zugabe kann in Form von Eisenoxiden wie Ferrihydrit, Goethit oder Hämatit, aus Kostengründen aber eher von Reststoffen beispielsweise aus der Titanoxid-Herstellung wie „Roter Gips“ (Ferrihydrit, Goethit und Hämatit mit Gips) erfolgen. Eine effiziente Immobilisierung erfolgt fast ausschließlich bei Zn und Pb, nur teilweise bei Cd und kaum bei Cu. Zum Teil verfügen die Zusätze aus Reststoffen selbst über einen eigenen hohen Zn- und Cr-Gehalt, was zu weiteren Schwermetalleinträgen in Böden führen kann. Weitere eisenoxidhaltige Zusätze sind Wasserwerksschlämme mit etwa 35 % Fe, Rotschlämme aus der Al-Produktion (21% Fe), Eisenschrot und andere. Rot- und Wasserwerksschlämme eignen sich am besten für die Immobilisierung von Cd und Pb.

In einem Feldversuch mit eisenhaltigen Reststoffen auf landwirtschaftlichen Flächen von Müller und Pluquet (1998, 1999) zeigte Wasserwerksschlamm bei Zusatz von 1% Fe erwartungsgemäß die höchste Immobilisierung von Cd, Pb und Zn. Ein Gemisch aus Fe-Oxiden, Tonmineralen und Carbonaten konnte im Freiland eine Reduktion des mobilen Schwermetallpools sowie der Pflanzenaufnahme erzielen (Friesl, 2006). In einem weiteren Freilandversuch auf landwirtschaftlichen Flächen wurden von Wieshammer et al. (2006) Rotschlamm (RS), Kiesschlamm (KS), Ferrihydrit (FER), Biokompost (BIO) und Klärschlamm (KLS) als Zusätze einzeln oder in Kombination zur Immobilisierung von Cd, Zn, Pb, As und Cu getestet. Das pflanzenverfügbare Cd konnte je nach Boden bis maximal 50 % reduziert werden. Auch das pflanzenverfügbare Blei und der Transport in die Pflanze konnte durch alle Behandlungen verringert werden; wobei z. B. die Gehalte in Gerstenkörnern um 65 % und im Stroh um 44 % reduziert werden konnten. Bei As konnte durch keinen Zusatz eine Reduzierung der mobilen Gehalte des Halbmetalls erreicht werden. Im Stroh des angebauten Getreides erhöhte sich der Arsengehalt um 20 %. Zn und Cu zeigten keine konsistenten Ergebnisse. Alle Behandlungen verursachten ebenfalls eine Verminderung des NH_4NO_3 -extrahierbaren Bleis zwischen 17 und 39 % und in der Ammoniumacetat-Extraktion zwischen 39 und 59%. In einem vorausgegangenen Gefäßversuch erreichte die Zugabe von einem Gewichts-% Ferrihydrit eine Reduzierung von pflanzenverfügbaren Bodengehalten von Cd um 42 %, Pb um 53 % und Zn um 35 %. Wurde der Zusatz in Kombination mit Kalk appliziert konnte die Verminderung der Schwermetallmobilität noch verstärkt werden und Cd sank um 48 %, Pb um 72 % und Zn um 63 %. Im gleichen Vorversuch wurden neben Ferrihydrit auch die Zusätze Biokompost, Goethit, zwei verschiedene Kiesschlämme, Tennenrot, Ziegelmehl, Clinoptilolith, Zeolith, Tripelsuperphosphate, Thomasphosphat, zwei verschiedene Dolomite, Calcit, Düngerkalk und Rotschlamm getestet. Ferrihydrit lieferte in genannter Zugabemenge neben 0,5-Gewichts-% Zeolith als Einzelstoff die besten Ergebnisse. Auf den Einsatz von Zeolith im späteren Feldversuch wurde verzichtet, da es zur Verhärtung des Bodens führte.

Im Vergleich zur Behandlung mit Phosphat, konnte bei Eisenoxiden eine Reduzierung der Mobilität von Arsen beobachtet werden. Eine Zugabe von 0,5 % Fe-Oxid zum Boden führte in verschiedenem Gemüse (Rote Beete, Blumenkohl, Salat, Kartoffeln, Rettich) bei einem Feldversuch in Gärten zu einer Minderung des Arsengehalts in den Pflanzen um maximal 32 % (Warren et al., 2003). Bei unzureichender Kalkzugabe wurde teilweise ein Anstieg der Aufnahme von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn in die Pflanzen beobachtet, dem aber mit zusätzlicher Kalkung entgegengewirkt werden kann. Auch die Auswaschung von Arsen ins Grundwasser kann durch Zugabe von Eisenoxiden reduziert werden (Hartley, Edwards & Lepp, 2004). Goethit, Eisenschrot, Fe(II)- und -(III)-Sulfat + Kalk reduzierten die As-Konzentrationen in den Extrakten aus einem Säulenversuch signifikant, führten aber auch teilweise zur Steigerung der Mobilität von Metallen wie Pb und Cd. Bei den Zusätzen zeigte sich folgende Reihenfolge bei der Effektivität der As-Adsorption: Fe(III)- > Fe(II)-Sulfat > Eisenschrot > Goethit. Eine andere Untersuchung berichtet hingegen von einer Abnahme der Cd- und Pb-Konzentrationen in der Bodenlösung um 95 % nach Zugabe von amorphen Eisenoxiden

(Schirg, 2002). Bei Karotten und Weizen konnte im Rahmen dieses Versuchs eine Absenkung unter den Wert für Cd der EU-Kontaminaten-VO erreicht werden, was für Pb in Karotten nicht galt. Die Phosphorgehalte in den Pflanzen wurden durch die Behandlung nicht vermindert, so dass bei Böden mit pH-Werten $> 6 - 6,5$ kein Mangel an P infolge der gesteigerten Sorption im Boden zu erwarten ist (Müller, 2000).

Als Nachteil der Behandlung mit Eisenoxiden kann die Dauer bis zur Entfaltung der Wirkung sein, denn die volle Wirkung tritt oft erst nach Alterung (200 Tage +) ein.

Von Vorteil ist, dass gerade eisenhaltige Reststoffe kostengünstig sind und Entsorgungskosten ggf. gespart werden können. Die biologische Qualität der Böden bleibt erhalten, auch die Bindungsfähigkeit nimmt mit der Zeit vermutlich nicht ab. Eine Auswaschung oder Auflösung der Eisenoxide erfolgt nur unter extrem sauren oder reduzierenden Bedingungen. Unter reduzierenden Bedingungen wird Ferrihydrit schneller aufgelöst als Goethit (Petruzzelli, Celi & Ajmone-Marsan, 2005). Bei einem anderen Mikrokosmosversuch nahm die Mobilität von As durch mikrobiellen Abbau von Ferrihydrit unter reduzierenden Bedingungen zu (Tadanier, Schreiber & Roller, 2005). Daher ist der Einsatz von Fe-Oxiden unter (zeitweise) reduzierenden Bedingungen, z. B. auf grund- und stauwasserbeeinflussten Böden mit Blick auf den Erfolg der Maßnahmen kritisch zu hinterfragen.

Forschungsbedarf besteht in Beziehung auf die Wechselwirkung mit DOC in humusreichen Böden und mit anderen Substanzen sowie für Aufwandmengen, Einmischungsform und –art, was teilweise im Rahmen des Projekts berücksichtigt wurde.

3.3 Wirkung anderer Oxide und Silikate

Auch andere Metalloxide als die des Eisens können eingesetzt werden. Häufig verwendet werden als Form von Aluminium(hydr)oxiden das Aluminiumsilikat **Beringit**, ein früheres Abfallprodukt aus der Kohleaufbereitung sowie **Zeolithe**, die in natürlichen Lagerstätten v.a. als Clinoptilith vorkommen oder auch aus Flugasche gewonnenen werden können und als Waschmittelzusätze verwendet werden. Synthetische Zeolithe haben ein höheres Sorptionsvermögen, so dass immobilisierte Schwermetalle häufig nicht wieder extrahierbar sind.

Beringit immobilisiert nachweislich Ni und Cd (Vangronsveld 1995). Es ist auch in Kombination mit Eisenschrot (1%) wirksam, wirkte immobilisierend bei massiven Pb-Belastungen sowie Zn, Cd und Ni (Mench 2001). Neben Sorption erfolgt vermutlich auch Okklusion im Kristallgitter. Al-Oxid hat keinen Einfluss auf Wachstumsraten der Pflanzen. Beringit ist nach Versuchen zur Produktion derzeit nicht in großen Mengen verfügbar (mdl. Mitteilg. Vangronsveld, ConSoil 2005).

Mit Al modifizierter Montmorillonit kann Cu, Zn und Ni immobilisieren, weist aber geringe Affinität zu Pb- und Cd-Ionen auf. Ergebnisse aus Feldversuchen liegen nicht vor.

Nachteile von Zeolith sind, dass es nicht kostengünstig ist, da es sich um kein industrielles Nebenprodukt handelt sowie die Instabilität bei pH-Werten unterhalb von 6, wodurch der Einsatz in sauren Böden nicht geeignet ist. Des Weiteren wurde bei Gefäßversuchen eine Verhärtung des Bodens beobachtet (INTERLAND, 2006). Es kann auch zu unerwünschter Immobilisierung von Phosphaten kommen, die das Pflanzenwachstum in P-armen Böden verschlechtern kann.

Labor-Sorptionsversuche (Villalobos, Bargar & Sposito, 2005) belegen hohe Affinität von biogenen **Mangan-Oxiden** zur Bindung von Pb, vor allem durch die Inkorporation des Metalls in die Mn-Oxid-Struktur.

3.4 Wirkung von Kiesschlämmen und Mergel

Kiesschlämme fallen als Abfallprodukt der Kiesindustrie beim Waschen des Kieses an. Mergel stammt aus glazialen Sedimenten und ist ebenfalls carbonatreich und enthält Tonminerale. Beide Zusätze verursachen einen Anstieg des pH-Werts, der zur Verminderung der Mobilität von Schwermetallen führt. Tonminerale erhöhen zusätzlich die Kationenaustauschkapazität (KAK). Auf den Berliner Rieselfeldern, d. h. auf leichten, zur Versauerung neigenden Sandböden, wurden diese Zusätze bereits eingesetzt (Hoffmann et al., 2000b). Gut geeignet sind sie für Böden, bei denen Schwermetalle in leicht extrahierbarer oder austauschbarer Form vorliegen.

Nachteilig ist, dass sie teilweise selbst Schwermetalle enthalten. Eine pH-Erhöhung kann zur Lösung der organischen Bodensubstanz führen, was aber nur in sandigen Böden aufgrund der Wasserspeicherkapazität von höherer Relevanz sein kann, da die gleichzeitige Zufuhr von Sorbenten die Funktion der organischen Substanz als Nährstoffspeicher ausgleicht. Die Kalkwirkung kann nach einiger Zeit nachlassen, so dass möglicherweise Nachbehandlungen nötig werden. Ein Ausfällen von Ca-Phosphaten kann zum P-Mangel bei Pflanzen führen.

Vorteil ist, dass es sich um eine sanfte Sicherungsmaßnahme handelt, da nur natürliche Substrate der Bodenbildung eingesetzt werden. Kostengünstig ist sie ebenfalls, da Abfall- oder Abraumprodukte eingebracht werden.

Forschungsbedarf besteht allerdings in Bezug auf die Langzeitwirkung, Aufwandmengen sowie Ausbringverfahren. Auch Papiermühlenschlamm (aus etwa 31-54 % Silikaten, 17-39 % organischer Substanz und 3-28 % Carbonaten) wurde zur Immobilisierung von Schwermetallen eingesetzt, aber auch hier können eigene Schwermetallgehalte (Ni, Pb, Zn, Cu, Cd und Mn) zu einer weiteren Belastung in Böden führen. Vor allem der hohe Carbonatgehalt führte in Laborversuchen an Böden aus einem Bergbaug Gebiet zu einer Verminderung der bioverfügbaren Gehalte an Zn, Cu, Pb und Cd (Calace et al., 2005). Dieser positive Effekt zeigte sich auch in einem ökotoxikologischen Test zum Wachstum der Leuchtbakterienart *Vibrio fischeri*.

3.5 Wirkung von Klärschlämmen und anderen organischen Zusatzstoffen

Klärschlämme haben einen hohen Anteil an organischer Substanz und werden deswegen gerne zur Steigerung der Fruchtbarkeit von Böden eingesetzt. Allerdings wurden durch diese Behandlung, wie bei den meisten Restprodukten, Schwermetalle – teilweise in erheblichen Mengen – eingetragen. Während des Reinigungsprozesses in den Kläranlagen werden dem Wasser teilweise Eisenoxide zur Fällung von Phosphaten zugegeben, so dass solche Klärschlämme neben der Möglichkeit zur Bildung von organischen Komplexen mit Schwermetallen ein hohes anorganisches Immobilisierungsvermögen aufweisen. Für einen Einsatz sollten dennoch die im Klärschlamm bereits vorliegenden Schadstoffgehalte berücksichtigt werden. Geeignet ist der Zusatz entsprechend für mittel bis stark belastete Böden, die einen niedrigen Gehalt an organischer Substanz haben. Die Effizienz des Verfahrens ist stark vom pH-Wert der Böden abhängig, denn bei hohen pH-Werten oder Kalkung kann es zu einer gesteigerten Mobilisierung von Schwermetallen kommen (Jannusch

& Marschner, 2002) und bei zu niedrigen pH-Werten (< 6) können die Schwermetallkomplexe instabil werden und Schwermetalle freisetzen. Ein weiterer Nachteil ist, dass Klärschlamm den Anteil des resorptionsverfügbaren Bleis nicht vermindert, so also für den Direktpfad keinen Vorteil bringt.

Vorteilhaft ist aber, dass Klärschlämme in ausreichenden Mengen kostengünstig zur Verfügung stehen. Auch bestehen Langzeiterfahrungen darüber, dass durch Klärschlämme immobilisierte Schwermetalle auch über einen längeren Zeitraum nicht freigesetzt werden. Sinnvoll wäre eine Kombination mit Zusätzen, die positiv auf die Schwermetallimmobilisierung wirken wie Kalk, Eisen-, Aluminium- oder Phosphorverbindungen. Für diese Kombinationen gibt es keine Feldversuche, die ihre Wirkung untersuchen. Farfel et al. (2006) erreichten beim Einsatz von Fe- und P-reichem, mit Sägemehl und Holzabfällen kompostiertem Klärschlamm in einem Freilandversuch mit dem Anbau von *Poa pratensis* die Verminderung der Resorptionsverfügbarkeit von Blei sowie eine Verminderung der bioverfügbaren Pb-Fraktion um 64 % und 67 % in Siedlungsnähe, allerdings niedriger oder gar nicht in weniger stark belasteten Gebieten. Getestet wurden auch andere organische Zusatzstoffe wie Dikaldehyd-Stärke aus Kartoffeln, das in einem Gefäßversuch zur Verminderung der Gehalte von Zn, Pb(II), Cu(II), Cd und Ni(II) in Wurzeln und Phytomasse von *Zea mays* führte (Para & Antonkiewicz, 2005). Organische Abfälle einer Olivenmühle (kompostiert und unkompostiert) führten hingegen in einem Inkubationsexperiment mit belasteten Böden aus dem Pb- und Zn-Abbau (Gesamtgehalte von 5394 mg/kg Pb und 9607 mg/kg Zn) zur Mobilisierung von AB-DTPA-extrahierbarem Pb und Zn (Romero et al., 2005). Der Zusatz wurde deshalb zum Einsatz bei der Phytoextraktion vorgeschlagen.

3.6 Zusatz von Ionenaustauschern

Die Immobilisierung durch Ionenaustauscher erfolgt durch die Zugabe von an bestimmter Matrix gebundenen Chelat- oder Komplexbildnern, wodurch Schwermetalle in schwer zugängliche Form überführt werden können. Die gängigste Trägermatrix ist poröser Kunstharz und die gängigste Immobilisierungsreagenz ist EDTA, aber auch schwache organische Säuren wie Acetat oder Oxalat, die an Kunstharze immobilisiert sind, werden eingesetzt.

Von Nachteil ist, dass es bisher nur Laborversuche gibt, die Herstellung relativ teuer ist und Ionenaustauscher im Boden Instabilität aufweisen können und es zur Freisetzung der Komplexbildner kommen kann. Organisches Harz ist als Trägermatrix nicht geeignet, da es vermutlich mikrobiell abbaubar ist.

Vorteilhaft ist, dass Ionenaustauscher industriell in sehr reiner Form herstellbar sind. Ein zusätzlicher Eintrag von Schwermetallen in Böden ist durch sie nicht zu befürchten. Durch gezielte Auswahl der Ionenaustauscher können spezifisch Schwermetalle immobilisiert werden. Mangelerscheinungen der Pflanzen können durch Vorbeladung der Trägermatrix vermieden werden.

3.7 Einsatz von Pflanzen

Unter dem Begriff „Phytoremediation“ werden alle Verfahren zusammen gefasst, die durch den Einsatz von Pflanzen entweder die Mobilität der Schwermetalle verringern oder diese aus dem Boden entfernen.

Bei der Phytorextraktion werden die Schwermetalle in Böden durch die Aufnahme von Pflanzen und deren anschließender Ernte aus dem Boden entfernt. Dabei werden Pflanzen eingesetzt, die nicht nur tolerant gegenüber Schwermetallen sind, sondern diese auch in ihren oberirdischen Pflanzenteilen akkumulieren. In den Pflanzenzellen liegt z. B. Zink meist als Zinkphosphat und Blei als Bleicarbonat (Cerussit) vor. Nach der Ernte werden die Pflanzen kontrolliert entsorgt – meist durch Verbrennung und Rauchfilterung. Verwendet werden entweder Pflanzen mit besonders hohem Akkumulationspotential oder hoher Biomasseproduktion. Diese Strategien können durch die zusätzliche Gabe von mobilisierend wirkenden Additiven (z. B. organischen Säuren, Chelat- und Komplexbildnern) ergänzt werden, um die Aufnahme durch die Pflanzen zu steigern. Aufgenommen werden vor allem Schwermetalle aus der leicht verfügbaren Fraktion. Lediglich einige wenige Hyperakkumulatoren sind in der Lage, fester gebundene Reservoirs aufzunehmen.

Bei der Phytostabilisierung werden bewusst schwermetalltolerante Pflanzen angebaut, die nicht akkumulieren, sondern durch Bodenbedeckung und Humusanreicherung zu einer Stabilisierung der Schwermetalle im Boden beitragen. Dies dient zur Minderung der Erosion, aber auch der Gefahr über den Direktpfad auf den Menschen einzuwirken. Diese Strategien können durch die zusätzliche Gabe von immobilisierenden Additiven wie Eisenoxide ergänzt werden.

4 Material und Methoden

4.1 Versuchsfragen und -design

„Ist die Immobilisierung von Schwermetallen durch Bodenzusätze eine mögliche Option zur nachhaltigen Sicherung belasteter Böden?“

Mit Focus auf Flächen unter (klein-)gärtnerischer Nutzung möchte die vorliegende Arbeit durch die Betrachtung aller relevanten Wirkungspfade versuchen, eine möglichst umfassende Antwort auf diese zentrale Frage zu geben. Der Einsatz von verschiedenen Bodenzusätzen wurde bereits in zahlreichen Studien untersucht, zumeist in Labor- oder Gefäßversuchen, selten praxisnah im Freiland. Zudem findet sich in den Publikationen in den meisten Fällen nur die Betrachtung eines einzelnen Wirkungspfades der Belastung. Dieses praxisorientierte Vorhaben möchte gestützt auf Laborversuche und mehrjährige Untersuchungen im Freiland die Fragen zur Wirkung von Bodenzusätzen weiter fassen und dabei folgenden Aspekten nachgehen:

„Immobilisierungspotenzial“ von Bodenzusätzen in belasteten Gartenböden

Suche nach Erfolg versprechenden, praxisrelevanten Materialien (Labortests)

- unter gleichen Bedingungen für alle Materialien (Screening)
 - a. mit unterschiedlichen Aufwandmengen
 - b. mit Materialkombinationen oder –folgen
- Ergebnisse: Daten zur
 - a. Senkung der mobilen Gehalte
 - b. zeitlichen Veränderung der Mobilität
 - c. Widerstandsfähigkeit gegenüber Versauerung (Langzeitprognose)

→ Auswahl geeigneter Zusätze für die Freilandversuche

Wirkung von Bodenzusätzen im Freiland

Parzellenversuch in Gärten verschieden belasteter Kleingartenanlagen zum Einfluss der Zusätze auf

- die Mobilität
- die Konzentration in verschiedenen Gemüsepflanzen
- die Verlagerung mit dem Sickerwasser
- die Bindungsformen (sequentielle Extraktion)
- die Resorptionsverfügbarkeit (In-Vitro)
- die Bodenmikrobiologie

Aufgrund der Rahmenbedingungen legt dieses Vorhaben den Schwerpunkt auf den Wirkungspfad Boden-Pflanze. Weiterhin werden exemplarisch Untersuchungen zu den anderen Wirkungspfaden in ausgewählten Gärten durchgeführt. Durch regelmäßige Untersuchungen des Landesumweltamtes NRW (jetzt LANUV) konnten auch bodenmikrobiologische Untersuchungen in den Gärten durchgeführt werden.

4.2 Untersuchungsstandorte

Zu Beginn des Projektes konzentrierten sich die Arbeiten auf die Suche nach geeigneten Standorten für die Freilandversuche. Hierzu wurde insbesondere das Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung (FIS StoBo) herangezogen und ergänzend Untersuchungen des Landesumweltamtes NRW („Gartenprogramm“) und der Ruhr-Universität Bochum ausgewertet. Aufgrund der Belastungssituation, der bereits vorliegenden Daten und der günstigen geographischen Lage wurden vier Kleingartenanlagen (KGA) in Duisburg (KGA Biegerhof; KGA Feierabend) und Wuppertal (KGA Nützenberg; KGA Varresbeck) ausgewählt (Tabelle 1):

Die Flächen wurden Ende 2003 einer ersten Beprobung unterzogen. Die Schwermetalle Cadmium (Cd), Blei (Pb), Zink (Zn) sowie Arsen (As) erwiesen sich als Hauptkontaminanten. Die vermutlich ebenfalls vorliegende Belastung mit organischen Schadstoffen wie PAK (BaP) und PCB wurde nicht untersucht. Bei der Erstuntersuchung wurden zusätzlich die Gehalte von Chrom, Kupfer, Nickel und die Gehalte von Kalium, Phosphor und Magnesium bestimmt (Anhang Tabelle 25 bis Tabelle 28). Anhand der Belastungen und unter Einbeziehung der Kenndaten) der untersuchten Beete bezüglich der Eignung für die Durchführung von Freilandversuchen (Homogenität, Vornutzung, Flächengröße und –zuschnitt) wurden die dargestellten 18 Gärten für die Versuche ausgewählt (Tabelle 25 bis Tabelle 28 und Abbildung 85 bis Abbildung 88). Als Vergleich wurde zusätzlich für einige Untersuchungen im Labor ein Beet eines privaten Hausgartens in der Ehinger Straße in Duisburg ausgewählt, in dem der Fachbereich Immissionsschutz des Landesumweltamtes NRW ebenfalls regelmäßig Messungen durchführt. Dieser Garten liegt in unmittelbarer Emittentennähe und wies bei Voruntersuchungen des Landesumweltamtes erheblich höhere Metallkonzentrationen auf (As 49 mg/kg; Cd 20,7 mg/kg, Pb 2029 mg/kg), als in den Gärten der in der Nähe liegenden KGA Feierabend.

Die pH-Werte der Anlagen in Duisburg variierten zwischen 6,7 und 6,9. In der Anlage Feierabend waren die Phosphat-Gehalte (P_2O_5) mit 166-392 mg/kg höher als in der Anlage Biegerhof (102 bis 176 mg/100 g). Die Kaliumgehalte (K_2O) lagen in Duisburg zwischen 17 und 40 mg/100 g und die Magnesiumgehalte zwischen 7 und 17 mg/100 g.

Bezüglich der mit Königswasser extrahierbaren Schwermetall- bzw. Metalloidgehalte waren die Gärten der Anlage Feierabend mit Ausnahme von Nickel (Ni) stärker belastet als die Anlage Biegerhof (siehe Tabelle 1/Tabelle 2). Die Arsengehalte überschritten in keinem Garten den Prüfwert für Arsen für Nutzgärten von 200 mg/kg im Königswasserextrakt. Der Maßnahmenwert für Cadmium von 0,1 mg/kg (im Ammoniumnitratextrakt) wurde ebenfalls unterschritten, der Wert für stark Cadmium akkumulierende Kulturen von 0,04 mg/kg wurde hingegen in der Anlage Feierabend mehrfach überschritten. Der Prüfwert für Blei in Nutzgärten nach der BBodSchV (0,1 mg/kg im Ammoniumnitratextrakt) wurde ebenfalls in allen Duisburger Gärten unterschritten, in Biegerhof lagen sie sogar unter der Nachweisgrenze. Da die mobilen (mit Ammoniumnitrat extrahierbaren) Gehalte von Chrom, Nickel und Kupfer niedrig waren, wurden diese bei späteren Untersuchungen nicht mehr bestimmt.

Tabelle 1: Kenndaten der Versuchsstandorte

Parameter	Biegerhof	Feierabend	Nützenberg	Varresbeck	HGW*
Fläche [ha]	1,1	3,8	2,8	1,6	
Gründungsjahr	1968	1936	nicht bekannt	1915	
Anzahl Gärten	27	89	72	32	
Untersuchte Gärten	5	10	8	7	
Bodentypen n. KA5	vergleyte Braunerden, teils Gley-Braunerden	tiefgründige Braunerden	flachgründige Braunerden, z.T. Kolluvisole (Terrassierung), teils pseudovergleyt	Kolluvisole (flachgründige Überdeckung einer Altablagerung aus Industrie- und Gewerbemüll)	
Bodenarten n. KA5	SI3	SI2	SI3	SI2	
Belastungsursache	Immissionen	Immissionen	Immissionen	Altablagerung	
Oberboden (0-30 cm) Mittelwerte ± Standardabw.					
As [KW ¹ mg/kg TM]	12,1 ± 1,5	20,0 ± 3,1	23,1 ± 6,4	42,8 ± 12,9	22,6
Cd [KW mg/kg TM]	4,78 ± 0,60	11,5 ± 1,8	1,28 ± 0,25	2,39 ± 0,40	1,66
Pb [KW mg/kg TM]	224 ± 38	508 ± 67	403 ± 98	967 ± 566	226
Zn [KW mg/kg TM]	666 ± 117	1460 ± 178	266 ± 117	769 ± 128	487
pH-Wert	6,7 ± 0,1	6,7 ± 0,1	6,4 ± 0,4	6,6 ± 0,1	
mob As [AN ² mg/kg TM]	0,064 ± 0,005	0,104 ± 0,023	<0,06	0,070 ± 0,011	
mob Cd [AN mg/kg TM]	0,023 ± 0,005	0,044 ± 0,008	0,006 ± 0,002	0,005 ± 0,001	
mob Pb [AN mg/kg TM]	<0,025	0,046 ± 0,014	0,148 ± 0,134	0,077 ± 0,070	
mob Zn [AN mg/kg TM]	0,917 ± 0,400	1,890 ± 0,402	0,117 ± 0,060	0,791 ± 0,260	

* HGW: Hintergrundwerte für Oberböden unter Gartennutzung in NRW (Ballungsgebiete, 90. Perzentil)

1 KW Konzentration im Königswasserextrakt

2 AN Konzentration im Ammoniumnitratextrakt

Tabelle 2: Auswahl der Gärten für die Teilnahme am Freilandversuch

Stadt	Kleingartenanlage	Gartennummer
Duisburg	Biegerhof	3, 13, 25
Duisburg	Feierabend	3, 6, 7, 9, 30, 47
Wuppertal	Nützenberg	26, 35, 36
Wuppertal	Varresbeck	6, 10, 12, 13, 18, 20

In den Wuppertaler Anlagen waren die Nährstoffgehalte bei Phosphat mit Werten zwischen 66 und 115 mg/100 g niedriger als in den Duisburger Gärten. Die Kaliumgehalte lagen auf einem ähnlichen Niveau (12-54 mg/100 g), ebenso wie die Magnesiumgehalte (6-15 mg/100 g). Die pH-Werte waren teilweise etwas niedriger als in Duisburg und variierten insgesamt zwischen 6,4 und 6,8.

Die in Königswasser extrahierbaren Gehalte waren bei Arsen (20-60 mg/kg), Kupfer (290-450 mg/kg in Varresbeck, 72-80 in Nützenberg), Nickel (27-68 mg/kg) und Blei (610-2200 mg/kg in Varresbeck und 360-520 mg/kg in Nützenberg) höher als in Duisburg. Die mobilen Schwermetallgehalte waren mit Ausnahme von Kupfer und Blei niedriger als bei den Duisburger Anlagen. Die Belastung mit Blei war deutlich höher und es wurde sogar teilweise der Prüfwert für Böden unter Gartennutzung überschritten (Nützenberg Garten 26 mit 0,11 mg/kg und Varresbeck 13 mit 0,22 mg/kg).

Die KGA Biegerhof und Feierabend befinden sich im Duisburger Süden. Die KGA Feierabend liegt in ca. 500 m Entfernung zum Rhein, an dessen Ufer sich ausgedehnte Industriegebiete befinden. Die über Jahrzehnte tätige schwermetallemitternde Industrie hat in den umgebenden Böden zu einem sehr starken Eintrag von Metallen geführt. Bedingt durch die Akkumulation im Oberboden haben sich deutlich erhöhte Schwermetallkonzentrationen ausgebildet. Die KGA Biegerhof liegt ca. 450 m südwestlich der Anlage Feierabend und ist damit etwas weiter von den Emittenten entfernt. Bedingt durch die Lage im Erholungspark Biegerhof ist diese Anlage umgeben von mehreren hohen und teils dichten Baum- und Buschreihen, die einen Teil der Schwermetalleinträge abgeschirmt haben. In beiden Anlagen wird vom Fachbereich Immissionsschutz des Landesumweltamtes NRW je eine Messfläche betrieben, auf der seit 1998 Messwerte für die Immissionsbelastung, die Bodenbelastung und für die daraus resultierende Belastung der angebauten Pflanzen erhoben werden.

Wuppertal erstreckt sich in NO-SW-Ausrichtung entlang der Wupper, die KGA Nützenberg und Varresbeck befinden sich im nordöstlichen Stadtgebiet. KGA Nützenberg liegt im gleichnamigen Stadtteil auf einem steilen Südhang der Wupper und hat in der Vergangenheit, bedingt durch die Industrie, in der engen Tallage Schwermetalleinträge erfahren. Die Anlage Varresbeck liegt im Stadtteil Varresbeck etwa 1,5 km nordwestlich der Anlage Nützenberg an einem SO-Hang. Hier wurde die ehemals steile Hanglage genutzt, um vor dem ersten Weltkrieg Industrie- und Gewerbeabfälle, teilweise auch Hausmüll zu verkippen. Der Abfall wurde seinerzeit nur sehr flach mit Oberboden abgedeckt und die Fläche wird bereits seit 1915 kleingärtnerisch genutzt. Der Oberboden ist durch Absammeln weitgehend von groben Fremdstoffen frei, aber ab 20 cm Tiefe liegt der anthropogene Skelettanteil aus Müll bei mehr als 50 %.

Im Rahmen mehrerer Informationsveranstaltungen wurde bei den Pächtern der Kleingartenanlagen um Mitwirkung an dem Pilotvorhaben geworben, d. h. um die Bereitschaft, für fünf

Jahre ein mindestens 10 m² großes Beet zur Verfügung zu stellen und die gärtnerischen Kulturen nach Vorgaben zu betreuen. Insgesamt 30 Pächter waren hierzu bereit; in diesen Gärten wurden zunächst Bodenuntersuchungen vorgenommen, auf welche nachfolgend die Auswahl der geeigneten Beete basiert. Eine zusammenfassende Darstellung der Untersuchungsergebnisse für den Oberboden findet sich in Tabelle 1, Einzelergebnisse im Anhang. Aufgrund der vorgefundenen Schadstoffbelastung in den Gärten konzentrierten sich nachfolgende Versuchsanstellungen auf die Elemente Arsen, Cadmium, Blei und Zink.

4.3 Labor-Screening – Bodenzusätze zur Schwermetallfixierung

Aus der Literatur, den bereits gesammelten Erfahrungen der Bearbeiter und Expertenbefragungen wurde eine Liste Erfolg versprechender Materialien zusammengestellt (Tabelle 3). Anschließend wurde versucht, möglichst viele dieser Materialien zu beschaffen und die praktische Verfügbarkeit (Menge, Preis) im Hinblick auf den Einsatz im Freiland geprüft. Dieses Vorhaben orientierte sich bei der Auswahl der möglichen Bodenzusätze an

- den Grundsätzen der Nützlichkeit und Schadlosigkeit,
- der Praxistauglichkeit (Marktpräsenz bzw. Verfügbarkeit, Mengen, Transport, Preis)
- Möglichkeiten der Ausbringung und Einarbeitung

wobei der Rahmen im Sinne der Forschung entsprechend weit gefasst wurde. Offensichtlich nicht Erfolg versprechende Materialien oder solche mit erheblichen Schadstoffkonzentrationen sowie Materialien, die nicht beschaffbar waren, erst selbst im Labormaßstab hergestellt werden müssten oder mit erheblichen Kosten verbunden wären, wurden in diesem Vorhaben in der Regel nicht berücksichtigt. Von Materialien, die in mehreren Qualitäten oder Körnungen angeboten wurden, wurde zumeist nur ein geeignet erscheinender Stellvertreter ausgewählt. Einige Materialien, die erst gegen Ende des Vorhabens bekannt und zur Verfügung gestellt wurden, konnten nur in einzelnen Versuchsabläufen berücksichtigt werden. Die im Laborversuch eingesetzten Materialien sind in Tabelle 3 näher bezeichnet.

Um ausführliche Laboruntersuchungen zur Wirkung von Bodenzusätzen auf schwermetallbelasteten Gartenböden ausführen zu können, wurden aus den für die Freilandversuche vorgesehenen Beeten zweier Gärten (F6: KGA Feierabend, Garten 6 und V13: KGA Varresbeck, Garten 13) etwa 100 kg Oberboden entnommen, luftgetrocknet, homogenisiert und <2 mm gesiebt. Mit diesem homogenen Bodenvorrat wurden Untersuchungen zur Veränderung der Mobilität der Schwermetalle und Metalloide in den Böden durch verschiedene Bodenzusätze unter weitgehend standardisierten Bedingungen vorgenommen. In diesem **Standard-Screening** wurde für einen unmittelbaren Vergleich der Bodenzusätze die nachfolgend beschriebene Verfahrensweise gewählt:

Tabelle 3: Im Laborversuch eingesetzte Materialien:

Kürzel	Material	Bemerkungen
KO	-	Unbehandelte Kontrollvariante ohne Zusätze
CA	CaCO ₃	Kohlensauer Kalk (pH-Regulierung, carbonatische Bindung)
WS4	Wasserwerksschlamm	Fe-oxidreicher Fällungsschlamm aus der Trinkwasseraufbereitung (Krefeld)
WS4 _{IMET}	Behandelter WS4	Wie WS4, aber mit dem IMETA-Verfahren behandelt (gefrietrockenes Feingranulat)
RS1	Rotschlamm	Fe-oxidreicher und tonhaltiger Rückstand aus der Al-Gewinnung aus Bauxit (VAW Stade)
MNOX	Manganoxid	Techn. Mn-Oxid, MnO ₂ (Pechiney, Frankreich)
TSP	Triple-Superphosphat	Handelsdünger mit 46% P ₂ O ₅ , davon 43% wasserlöslich
BENT	Bentonit	Naturbentonit Ca KT (Fa. Herbst)
MESO	Metasorb® Soil	Produkt der Fa. Metapro, Belgien
ZEO2	Naturzeolith	Mittlere Körnung (<0,3mm), Fa. Herbst
ZEO5	Synthetischer Zeolith	ARC, Seibersdorf, Österreich
ZEO6	Zeolith (Ungarn)	Unbehandelter Naturzeolith, Ungarn
ZEOHUM	Zeolith-Humuskomplex	Wie ZEO6, aber mit Humaten und Fulvaten behandelt (Ungarn)
TON1	Tonmehl Gelbton KT	Natürliches Tonmehl, Kärlich (Fa. Herbst)
TON3	Gemahlener Schiefer-ton	Natürlicher Schiefer-ton, gemahlen (Fa. Herbst)
KIES	Kiesschlamm	Ton- und schluffreicher Rückstand aus der Kiesgewinnung (Heinsberg)
MERGL	Mergel	Mergel aus der Sanierung der Berliner Rieselfelder
TMT15	Trimercaptotriazin®	Trimercaptotriazinrinatrium-Salz Lösung (15%), stark alkalisch (pH 12,5) – degussa
TMT15 S	TMT15 + Säure	TMT15 mit HNO ₃ auf pH 7,5 eingestellt
FE0X1	Techn. Fe-Oxide	Fe-oxide aus der Stahlverarbeitung, stark sauer, TKS Bochum, wurde im Versuch stets mit gleicher Menge an CA kombiniert, um den pH-Einfluss auszugleichen
FESO4	Eisensulfat	Düngemittel, reagiert im Boden zu Fe-Oxiden
MNSO4	Mangansulfat	Düngemittel, hier zur Bildung von Mn-Oxiden
FE	Eisenpartikel	Eisenschrot (Strahlmittel) mit Fe ⁰
X2	Kalium-Aluminium-Silikat	Firma Airia
SLOV	Slovakite®	Mineralische Mischung aus Slovenien (Dolomit, Diatomit, Smectit Basalt Tuff, Bentonit, Alginit, Zeolite), Fa. IPRES
H ⁺ _{0,15 mmol}	Säurezugabe	HNO ₃ , Zugabe von 0,15 mmol H ⁺ /g Boden zum Vergleich mit sauer wirkenden Zusätzen

100 g Boden aus dem Vorrat wurden mit 1 g (= 1 Gewichts-%) des entsprechenden Bodenzusatzes homogen vermischt und in 250 ml PE-Weithalsflachen gefüllt. Die Gewichtsangabe der Bodenzusätze bezieht sich dabei nicht auf die in den Materialien enthaltenen wirksamen Inhaltsstoffe, sondern auf das jeweilige Gesamtmaterial in der angebotenen Form, da nur in wenigen Fällen wirksame von unwirksamen Bestandteilen unterschieden werden können. Nach dem Einmischen wurde der Ansatz mit 25 ml H₂O (entmineralisiert) wieder befeuchtet und für 4 Wochen bei 20° C im Dunkeln unverschlossen gelagert. Jede Woche wurde die verdunstete Wassermenge durch Wiegen bestimmt und ersetzt. Nach 4 Wochen wurde der gesamte Ansatz entnommen und erneut homogenisiert. An Aliquoten wurden Trockenmasse bei 105°C (10 g) und die mobilen, mit 1 M NH₄NO₃-Extraktion löslichen Metalle, 3-fach an je 25 g des Ansatzes, nach DIN 19730 bestimmt. In der dabei entstehenden Suspension wurde vor der Filtration im Überstand zusätzlich der pH-Wert gemessen. In jeder Serie wurden als Standard der jeweils unbehandelte Boden F6 und V13 mit untersucht und aus 3 Serien wurde an jeweils 5 Proben als externer Laborabgleich der NH₄NO₃-Extrakt zusätzlich im Labor des Landesumweltamtes NRW untersucht, wobei in den Extrakten in Anlehnung an das relevante Kontaminationsspektrum die Konzentration der Elemente As, Cd, Pb und Zn (F6) bzw. As und Cd (V13) bestimmt wurde.

4.3.1 Variationen des Labor-Screenings

Neben dem oben beschriebenen Standardverfahren wurden für einzelne Fragestellungen bestimmte Verfahrensschritte modifiziert. So erfolgten Untersuchungen

- mit veränderten Aufwandmengen (z. B. 0,25 % / 0,5 % / 2 % / 4 %),
- mit Materialkombinationen bzw. -folgen (z. B. TSP 0,5% + WS 1 %; diese Angabe bedeutet, dass zunächst eine Zugabe von 0,5 % TSP erfolgte, dann eine Woche Wartezeit, anschließend die Zugabe der übrigen Materialien (hier von 1 % WS) mit einer Einwirkzeit bis zum Ablauf der 4 Wochen),
- zur Abgrenzung der Wirkungen der Bodenzusätze bedingt durch die aus dem Zusatz resultierende Veränderung des pH-Wertes von einem ggf. darüber hinaus gehenden Einfluss auf die Mobilität. Hierzu erfolgte eine Beurteilung der mobilen Gehalte der Varianten mit Bodenzusätzen durch einen Vergleich mit den Gehalten einer pH-Reihe erstellt aus unbehandeltem Boden, dem zur Einstellung des pH-Wertes schrittweise Säure (0,05 bis maximal 2 mmol H⁺ g⁻¹ in Form von HNO₃) bzw. Kalk (1-3 %) und NaOH (bis maximal 0,5 mmol OH⁻ g⁻¹) zugegeben wurde,
- zur stufenweisen zeitlichen Veränderung der Mobilität nach Zusatz der Materialien (1 Tag bis 120 Tage),
- zur Widerstandsfähigkeit der Mobilitätsverminderung gegenüber einer Versauerung (Langzeitprognose zum regionaltypisch stattfindenden Säureeintrag) mit zusätzlicher stufenweiser Zugabe von Säureäquivalenten (HNO₃) nach einer Woche Einwirkzeit der Materialien,

bei ansonsten gleich bleibenden Versuchsbedingungen wie im Standardverfahren.

4.3.2 Mikrowellen-Druckaufschluss

Zur Ermittlung des Schwermetallgesamtgehaltes wird die Probe feingemahlen, 0,25 g in Aufschlussgefäße eingewogen und mit 10 ml konzentrierter HNO_3 versetzt. Nach einer Einwirkzeit von etwa 12 Stunden werden die Proben in der Mikrowelle aufgeschlossen und nach dem Abkühlen mit 10 ml H_2O verdünnt. Die Filtration erfolgt über 0,45 μm Membranfilter in 50 ml PE-Flaschen.

4.4 Feldversuche

Die im Labor-Screening ausgewählten Materialien wurden nach folgender Vorgehensweise auf ihre Praxistauglichkeit im Feld geprüft:

Die Flächen wurden von evtl. Aufwuchs entfernt und in der Regel in Größen von 2 qm pro Variante unterteilt und abgesteckt. Entsprechend der Flächengröße der Varianten wurden die Materialien abgewogen. Zur möglichst homogenen Einmischung der Materialien wurde der gesamte Oberboden entweder von Hand oder mit Hilfe einer Fräse gelockert und gemischt. Die obersten 15 cm Bodenschicht wurden für alle Varianten abgetragen, wobei die P-Variante separat gelegt und ca. 40 % des Materials für diese Variante auf dem Unterboden verteilt wurde. Nach zwei bis drei Tagen Pause wurde von allen Materialien 40 % auf den Unterboden aufgebracht und eingearbeitet und anschließend der Unterboden rückverdichtet. Während des Zurückschichtens des zuvor ausgehobenen Oberbodens wurden die verbleibenden 60 % der jeweiligen Materialien portionsweise hinzu gegeben. Die Rückverdichtung des Oberbodens erfolgte nach Einmischung der Materialien je nach Möglichkeit von Hand oder mit einer Fräse. Nach einer weiteren Pause von zwei bis drei Tagen wurde mit der Bepflanzung begonnen.

Tabelle 4: Anlage der Freilandversuche

Kleingarten-anlage	Garten-Nr.	Varianten
Biegerhof	3, 13, 25	a: TSP (2,1) + WS4 (2,1) + CA (2,1) b: TON1 (8,4)
Feierabend	3, 6, 30	a: WS4 (4,2) ab 2005 b: MESO (8,4) c: WSIMET (4,2)
	7, 9, 47	a: TSP (2,1) + WS4 (4,2) b: TSP (2,1) + MESO (8,4) c: TMT ab Herbst 2005
Nützenberg	26, 35, 36	a: TSP (1,1) + WS4 (2,1) + CA (2,1) b: -
Varresbeck	6, 3, 18	a: TSP (2,1) ab Herbst 2004 + CA (8,4) b: TSP (2,1) + WS4 (4,2) aber Herbst 2004 + CA (2,1)
	10, 12, 20	a: MESO (8,4) b: ZEO (8,4)

() Aufwandmenge des Materials [kg TM/m²]

4.4.1 Analytik zur Wirkung der Bodenzusätze auf die Schwermetallmobilität im Boden (Wirkungspfad Boden-Pflanze)

Die Bodenproben wurden jeweils im Frühjahr vor der Aussaat bzw. vor dem Auspflanzen und im Anschluss an die Ernten der Nutzpflanzen entnommen.

Die Schwermetalle der mobilen Fraktion wurden mit einer 1 M Ammoniumnitratlösung nach DIN 19730 extrahiert.. Die Untersuchung wurde in zweifacher Wiederholung und je einem Blindwert pro Durchlauf durchgeführt. Der pH-Wert wurde für jede Probe nach dem Schütteln in der Extraktionslösung gemessen.

Die Messung der Konzentrationen der Schwermetalle in der Extraktionslösung erfolgte mit einer ICP OES des Typ CIROS CCD der Firma SPECTRO.

4.4.2 Probenahme und Analytik der Wirkung auf die Konzentrationen in Pflanzen (Wirkungspfad Boden-Pflanze)

Die Probenahme der Pflanzen erfolgte von Hand. Das Erntegut wurde entweder in Stoffbeutel oder für die empfindlichen Spinatblätter in verschließbare Aluschalen verpackt. Zur Ermittlung des Ertrages wurde das Erntegut jeder Variante gewogen. Da es teilweise zu Pflanzenausfällen kam, wäre der Vergleich des Gesamtgewichtes der Varianten nicht aussagekräftig gewesen, so dass bei den betroffenen Ernten eine Bonitur angelegt wurde.

Die verschiedenen Pflanzenproben wurden von der Fa. „Dr. Weßling Laboratorien GmbH“ (DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium für Umweltanalytik) auf ihre Konzentrationen an den Schwermetallen Blei, Cadmium und Zink sowie dem Halbmetall Arsen untersucht.

Dazu wurden die Proben unmittelbar nach der Ernte an das Labor für die Pflanzenanalytik geliefert, dort gekühlt gelagert und spätestens am Tag nach der Einlieferung wurde wegen der Verderblichkeit mit der Probenvorbereitung begonnen.

Pro Probe wurde aus den entnommenen Einzelpflanzen eine homogene Mischprobe erstellt, die dann küchenfertig aufgearbeitet wurde (gemäß Bekanntmachung des früheren Bundesgesundheitsamtes: "Probenvorbereitungsverfahren für die Bestimmung von Schwermetallen in und auf Lebensmitteln", Bundesgesundheitsblatt 22, Nr. 15 vom 20.07.79). Anschließend erfolgte die Gefriertrocknung des Pflanzenmaterials mit Bestimmung des Trockenmasseanteils. Die Proben wurden bis zur Pulverisierung gemahlen und in geeigneten Probebehältern gelagert, unter Nummerierung nach einer vorgegebenen Probensystematik.

Für die Extraktion im Königswasseraufschluss (nach DIN EN ISO 11885) wurden der Tabelle 5 zu entnehmenden Bestimmungsgrenzen zugrunde gelegt:

Tabelle 5: Bestimmungsgrenzen für die Pflanzenanalytik (Quelle: Wessling GmbH, Altenberge)

Element	Bestimmungsgrenze mg/kg TS
As	0,15
Cd	0,05
Pb	0,1
Zn	5,0

4.4.3 Untersuchungen zur Wirkung auf die Bodenmikroflora (Wirkungspfad Boden-Bodenorganismen)

Jeweils im Herbst 2004 sowie im Frühjahr und Herbst 2005 und 2006 erfolgten Untersuchungen von Bodenproben im bodenmikrobiologischen Labor des LANUV. Entnommen wurden Proben der Anlagen Nützenberg und Varresbeck in Wuppertal sowie der Anlagen Biegerhof und Feierabend in Duisburg aus einer Tiefe von 0 – 20 cm. Zusätzlich wurde 2005 eine hoch belastete Anlage an der Ehinger Straße in Duisburg im Rahmen einer Diplomarbeit beprobt und einmalig im Frühjahr 2005 ebenfalls im Landesumweltamt NRW analysiert.

Untersucht wurden quantitative Parameter wie mikrobielle Biomasse (C_{mik}) und die Atmung ohne Substratzugabe (Basalatmung = BAT), aber auch verschiedene Parameter, die Aussagen über die Qualität der mikrobiellen Lebensgemeinschaft und verschiedene biochemische Kreisläufe im Boden geben wie die substratinduzierte Atmung (SIR), das Verhältnis von BAT zu SIR (respiratorischer Aktivierungsquotient = Q_R) sowie die Aktivitäten der Enzyme Dehydrogenase (DHA), Arylsulfatase (ARY), Phosphatase (PHO), die Ammonifikation von Arginin (ARG) und die potenzielle Ammoniumoxidation zu Nitrit (NO_2). Die durchgeführten Parameter und deren Methoden sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Zusätzlich wurden an den Proben Wassergehalt, Wasserkapazität, C_{org} -Gehalt und pH-Wert bestimmt sowie die organische Substanz über Glühverlust. In den Kontrollen wurde zusätzlich in den Proben vom Herbst 2004 die organische Substanz mittels der LECO-Methode bestimmt. Mit dieser Methode soll es möglich sein, differenziert auf anorganischen, organischen und elementaren Kohlenstoff zu untersuchen.

Die Lagerung der Proben erfolgte bei 4 °C. Abweichend wurden die Proben für die Bestimmung der Basalatmung und der substratinduzierten Atmung eingefroren und vor der Messung zunächst 3 Tage bei 4 °C und anschließend 3 - 4 Tage bei 20 °C vorinkubiert. Die Proben für die alkalische Phosphatase-, die Arylsulfatase- und die Dehydrogenasebestimmung wurden eingefroren und eine Woche vor der eigentlichen Messung bei 4 °C gelagert.

Einige bodenchemische Auffälligkeiten, die die Nutzung des bodenmikrobiologischen Parameterspektrums nachträglich eingrenzte, zeigten sich in den Böden der Anlage Varresbeck in Wuppertal. So konnten nach der LECO-Methode relevante Mengen an elementarem Kohlenstoff (bis zu 10 %) gefunden werden. Dabei wurden aber gleichzeitig für einen Gartenboden unrealistisch niedrige bis keine Gehalte organischen Kohlenstoffs ermittelt. Es ist naheliegend, dass hier eine Störung der Mess-Reaktion vorlag, die vermutlich

durch die in der ehemaligen Deponie vorliegenden Substrate wie z. B. Schlacken verursacht wurde. Auf ähnliche methodische Probleme wiesen unplausible Messwerte bezüglich der Dehydrogenaseaktivitätsbestimmung hin, die z. B. in Böden mit sehr hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff nicht einsetzbar ist.

Tabelle 6: Mikrobiologische Untersuchungen und ihre Parameter

Potenzielle Ammoniumoxidation (NO ₂)	modifiziert nach DIN ISO 15685 (5 h statt 6 h Inkubation)
Dehydrogenaseaktivität (DHA)	DIN 19733-1
Basalatmung (BAT) bei 20 °C	DIN 19737
Substratinduzierte Respiration (SIR) bei 20 °C	DIN 14240-1
Respiratorischer Aktivierungsquotient (Q _R)	Verhältnis von BAT zu SIR
mikrobielle Biomasse (C _{mic}) über SIR bei 22 °C	DIN 14240-1
Arylsulfatase (ARY)	nach Strobl und Traunmüller beschrieben bei Schinner/ Öhlinger/ Kandeler/ Margesin (Methods in Soil Biology, 1995)
Alkalische Phosphatase (PHO)	Dinatriumphosphat-Test nach Hoffmann 1967 beschrieben bei Alef (Methodenhandbuch Bodenmikrobiologie/ ECOMED-Verlag, 1991) / ohne Toluol
Argininammonifikation (ARG)	nach Alef und Kleiner beschrieben bei Alef (Methodenhandbuch Bodenmikrobiologie/ ECOMED-Verlag, 1991)

Ein weiterer Hinweis auf besondere Bodenverhältnisse in Varresbeck, die die Sonderstellung dieser Fläche unterstreichen, stellt deren Verhältnis des pflanzenverfügbaren Kupfers zum Gesamtkupfergehalt dar. Während in den Böden der anderen Anlagen eine relativ enge Beziehung zwischen Gesamtkupfer und pflanzenverfügbarem Kupfer besteht, weisen die Varresbecker Böden bei 3-4fach höheren Gesamtgehalten keine höheren pflanzenverfügbaren Kupfergehalte auf (Abbildung 1).

Auf Grund dieser Besonderheiten war es für die Auswertung der Ergebnisse teilweise sinnvoll, neben der Betrachtung aller Anlagen auch Auswertungen unter Ausschluss der Kleingartenanlage Varresbeck in Wuppertal durchzuführen, bzw. bei parameterübergreifenden Gesamtauswertungen entsprechend auf die Ergebnisse der Dehydrogenaseaktivität zu verzichten.

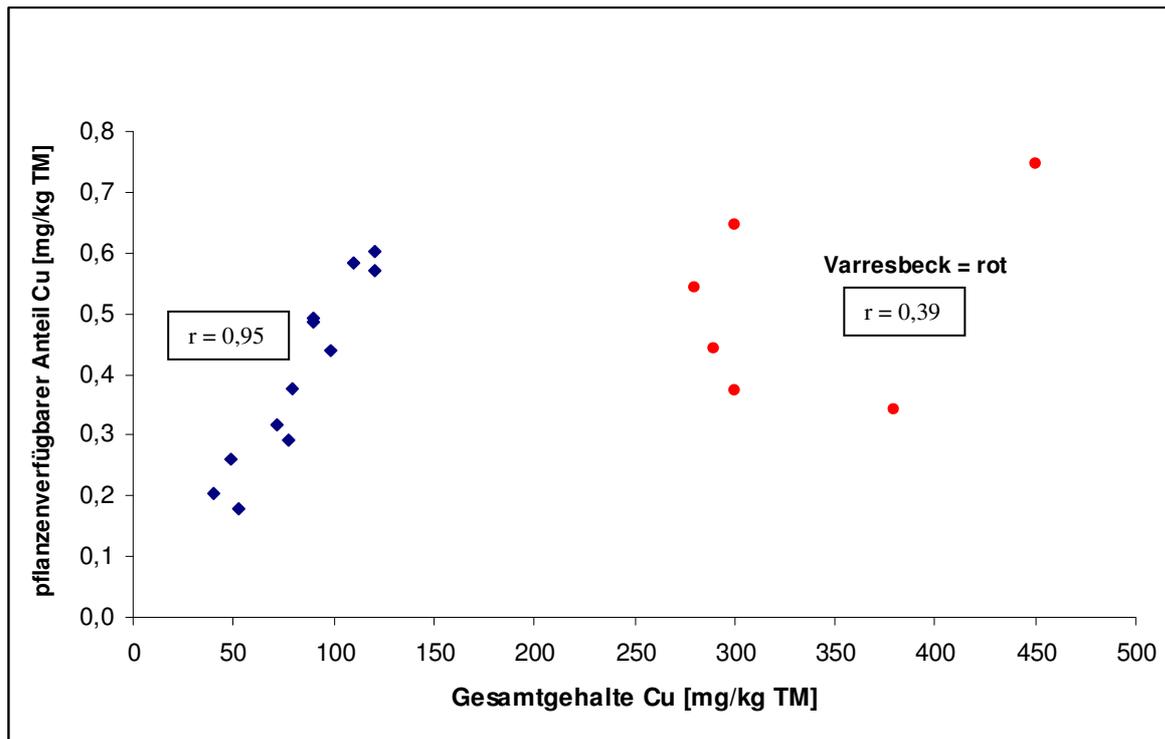


Abbildung 1: Vergleich zwischen gesamt- und pflanzenverfügbaren Kupfergehalten der Anlage Wuppertal Varresbeck und der anderen Kleingartenanlagen auf Basis der Schwermetallgehalte aus den Voruntersuchungen.

4.5 Vertiefende Untersuchungen

Es wurden verschiedene weitergehende Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt, da nicht alle Materialien auch im Feldversuch getestet werden konnten und da im Laborversuch die Zusätze unter homogenen Bedingungen geprüft werden konnten.

4.5.1 Untersuchung zur Resorptionsverfügbarkeit (Direktpfad Boden-Mensch)

Im Rahmen des Projekts wurde auch geprüft, ob der Zusatz von verschiedenen Substanzen eine Verringerung der Resorptionsverfügbarkeit bewirken würde. Diese Untersuchungen zielen darauf ab, Bodenproben einem simulierten Verdauungsprozess zu unterziehen und die im Darmtrakt potentiell resorbierbaren Schadstoffmengen von As, Pb und Zn zu bestimmen. Die Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit wurden an dem von Hack und Selenka (1992) entwickelten künstlichen Magen-Darm System, das mittlerweile als DIN-Verfahren anerkannt ist (DIN 19738), durchgeführt. Dieses Magen-Darm-Modell weist nach der Auffassung der Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin der Ruhr-Universität Bochum eine gute Anwendbarkeit auf und ist hinsichtlich einer chemischen Analyse uneingeschränkt zu diesem Zweck einsetzbar. International werden physiologenahe Magen-Darm-Modelle zur Abschätzung von Veränderungen in der Resorptionsverfügbarkeit herangezogen. Diese unterscheiden sich teilweise in ihrer Durchführung und in der Zusammensetzung der Verdauungssäfte; welche Methode jedoch die „richtige“ ist, kann nicht gesagt werden (Oomen, 2002). Es gibt ebenfalls Studien, welche in vitro Testsysteme mit in vivo Ergebnissen vergleichen und hierdurch deren Ergebnislieferung bestätigen, wie beispielsweise von Hack (2000), Brown (2003) oder Marschner et al. (2006). Unter anderem aufgrund der Tatsache, dass an einer Evaluation und Entwicklung der „geeignetsten“

Methode zur Resorptionsverfügbarkeitsabschätzung geforscht wird, sind noch keine Maßnahmewerte, sondern lediglich Prüfwerte in der BBodSchV zu finden (Scheffer, 2002).

Dazu wurden die lufttrockenen Proben gem. DIN 19738 auf < 1 mm gesiebt, da vor allem diese Größenfraktion durch spielende Kinder aufgenommen wird und in das Verdauungssystem gelangt.

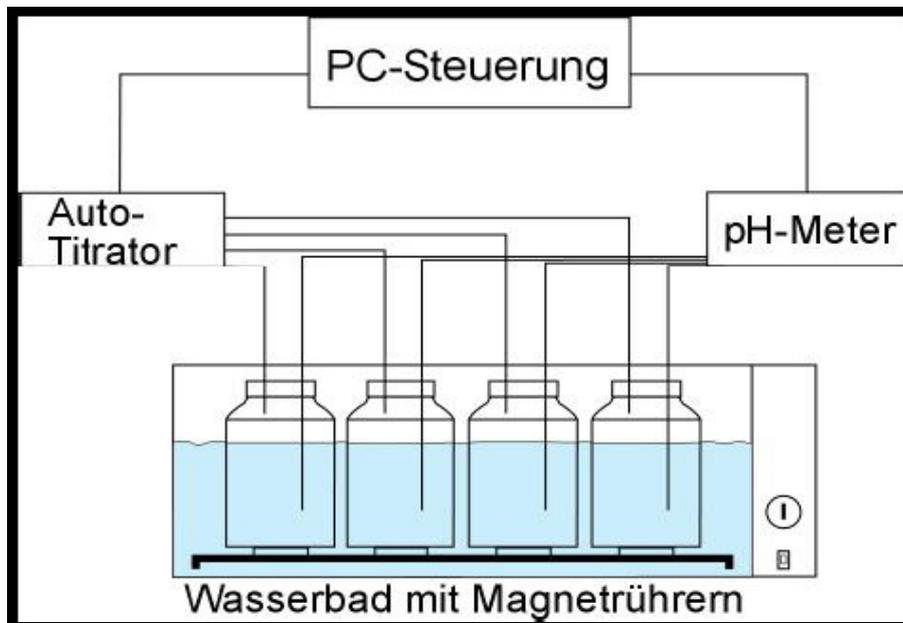


Abbildung 2: Versuchsaufbau Magen-Darm-Trakt, verändert nach Hack, 1999

Die Bodenproben wurden folgenden Analysenschritten unterzogen:

Es wurden je vier Gramm der mit Schwermetallen belasteten Böden in PE-Flaschen eingewogen und mit 200 ml synthetischem Magensaft versetzt. Diese Suspension wurde mit 10 % Salzsäure auf pH 2,0 eingestellt und im Wasserbad bei 37° C mittels Magnetrührern bei 300 U/min in Bewegung gehalten (Abbildung 2). Da die durchschnittliche Verweilzeit von Nahrung im menschlichen Magentrakt etwa zwei Stunden andauert (Hack, 1999), wurden nach dieser Zeit zu der Suspension 200 ml Darmsaft zugegeben und der pH-Wert mittels NaHCO_3 (fest) auf etwa 7,3 eingestellt. Die Feineinstellung auf den endgültigen pH-Wert von 7,5 erfolgte durch Zugabe von gesättigter NaHCO_3 -Lösung. Der Durchlauf der Darmstufe dauerte sechs Stunden. Die pH-Wert-Steuerung bzw. Einhaltung des manuell eingestellten pH-Wertes sowohl während der Magen-, als auch während der Darmstufe erfolgte anhand eines pH-Meters, welcher über einen PC mit einer Autotitrationsanlage verbunden ist.

Nach insgesamt acht Stunden wurden die Suspensionen aus dem Wasserbad genommen und unmittelbar bei 10.000 U/min für fünf Minuten zentrifugiert. Anschließend wurde das Sediment von der Testlösung durch Dekantieren getrennt. Daraufhin sind jeweils 40 ml der Testlösung mittels Vakuumfiltration ($0,45 \mu\text{m}$) filtriert worden. Die Filtrate wurden im Kühlschrank bei etwa 10°C gelagert und die Sedimente bei etwa - 18°C im Gefrierschrank.

Die Sedimente wurden gefriergetrocknet und anschließend aufgeschlossen. Die Schwermetallgehalte wurden per ICP-EOS aus den aufgeschlossenen Sedimenten sowie den Testlösungen bestimmt.

Die Summe aus resorptionsverfügbarem und nicht extrahierten Anteil sollte dem Gesamtgehalt entsprechen; nach DIN 19738 sind aber Wiederfindungsraten zwischen 80 und 120 % tolerabel. In den Versuchen betrugen die Wiederfindungsraten 85-110 % bei Pb und 90-115 % bei As.

Alle in den Extraktionslösungen gemessenen Werte wurden auf den Gehalt im Boden zurück gerechnet und in Beziehung zu den Gesamtgehalten in der Fraktion < 1 mm gesetzt.

Der auf diese Weise extrahierte prozentuale Schadstoffanteil am Gesamtgehalt des Bodens wird als **Resorptionsverfügbarkeit** bezeichnet. Die **Bioverfügbarkeit**, also der Anteil des Schadstoffs, der tatsächlich aufgenommen werden kann, ist meist viel geringer und lässt sich nur in Fütterungsversuchen mit Tieren oder mit freiwilligen Testpersonen ermitteln und kann mit den in-vitro Systemen nicht abgeschätzt werden.

4.5.2 Wirkungen auf die Sickerwasserqualität (Wirkungspfad Boden-Grundwasser)

Zur Untersuchung der Stoffverlagerung wurden in der Anlage Feierabend in den Gärten 7, 9 und 47 auf den unbehandelten Kontrollflächen und den Flächen mit Phosphat und Wasserwerksschlamm sowie mit Phosphat und MESO Sickerwassermonitorboxen eingebaut. Der Einbau dieser Sickerwassermonitorboxen (Selbst-Integrierende-Akkumulatoren [SIA]) (Abbildung 3) erfolgte im Feld durch die Firma „Gutachterbüro TerrAquat, Stuttgart“.

In den Boxen befindet sich ein spezielles Adsorber-Gemisch, welches sich der Saugspannung des Bodens anpasst, wobei das bodeneigene Sickerwasser ungestört das Messsystem durchfließen kann und sich die Schwermetalle auf den Adsorbentien akkumulieren. Die Methodik ist ausführlich bei Bischoff et al., 1998 und 1999 und Bischoff, 2007 beschrieben.

In jeder Variante wurden mit Ausnahme der Kontrollvariante im Garten 9 vier Boxen direkt unterhalb des Ah-Horizontes eingebaut und für ein Jahr, von November 2004 bis Oktober 2005, vor Ort gelassen. Im Garten 9 wurden die Boxen der Kontrollvariante tiefer eingebaut, so dass sich die Oberkante etwa 10 cm unterhalb der Horizontgrenze Ah zu Bv befand.

Die Aufarbeitung und Auswertung der SIA-Systeme erfolge nach der Expositionszeit folgendermaßen: Anhaftender Boden und die aufliegende Sandschicht wurden entfernt und anschließend nach und nach durch Abheben des Zylinders die drei unterschiedlichen Adsorber-Schichten von einander getrennt. In der ersten Schicht befinden sich üblicherweise die Schwermetalle, die mit dem Sickerwasser in die Box eingetragen werden; die zweite Schicht dient als Kontrolle, die bei ausreichender Kapazität der oberen Schicht keine Schwermetalle enthält und die untere Schicht wird gewöhnlich nicht analysiert. Das Adsorbermaterial wurde durch Aufschwemmen in deionisiertem Wasser vom Quarzsand getrennt. Nach Filtrieren des überstehenden Wassers wurde das Adsorbermaterial homogenisiert, ein Aliquot von 2 g entnommen und in eine 100 ml PE-Flasche eingewogen. Die Extraktion erfolgte mit 50 ml 10% Salpetersäure. Im Filtrat wurden die Schwermetalle per ICP-EOS gemessen und abschließend in $\text{mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ berechnet. Die Untersuchungen wurden mit einer Wiederholung durchgeführt.

Ein Vergleich zwischen verschiedenen Systemen zur Erfassung des Stofftransports im Sickerwasser findet sich bei Siemens & Kaupenjohann (2004).

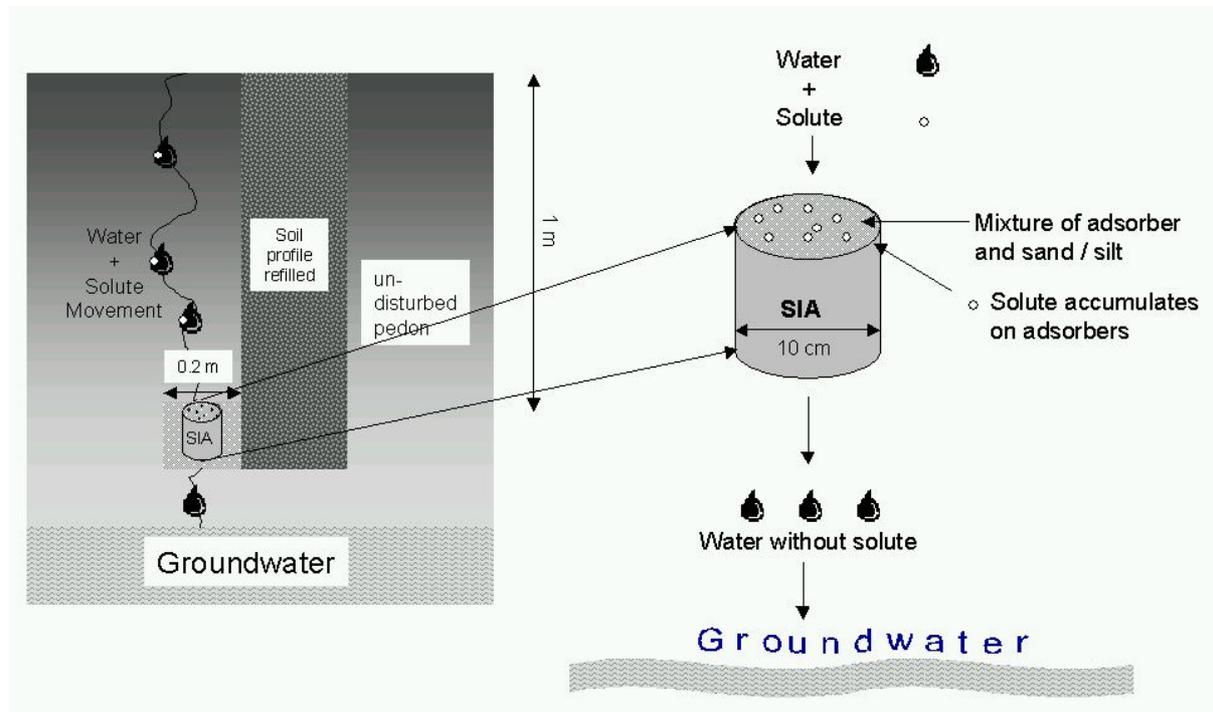


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Einsatzes und der Funktion von Sickerwassermonitorboxen (Quelle: /www.terraquat.com/index.htm, abgeändert)

4.5.3 Langzeitprognose der Wirkung von Bodenzusätzen / Versauerungsversuch (Wirkungspfad Boden-Pflanze)

Ziel dieses Versuches war es, Aussagen hinsichtlich der Wirkung von Bodenzusätzen auf die Schwermetallmobilität zu liefern, wenn der pH-Wert durch unterbleibende Kalkgaben kontinuierlich absinkt. Durch die dann eintretende Versauerung ist damit zu rechnen, dass die Mobilität insbesondere von Cd und Zn gegenüber dem derzeitigen pH-Wert wieder ansteigt. Im Hinblick auf eine positive Wirkung der Bodenzusätze wäre eine verzögerte Freisetzung der Schwermetalle bei gleichen Säureinträgen bzw. eine verminderte Mobilität bei Versauerung auf einen angenommenen pH-Wert (z. B. pH 5,5) wünschenswert. Um sich diesem Aspekt in einem Laborversuch modellhaft zu nähern, wurde der Boden aus der Anlage Feierabend, Garten Nr. 6 mit einer Auswahl der schwermetallfixierenden Materialien versetzt und mit einer unbehandelten Kontrolle schrittweise einer moderaten Säurezugabe (HNO_3) unterzogen. Die Rahmenbedingungen (Zugabemengen, Inkubation, Dauer, Feuchte etc.) wurden dabei analog zum Standardverfahren des Materialscreenings gewählt.

4.5.4 Bindungsformen (sequ. Extraktion nach Zeien & Brümmner) (Wirkungspfad Boden-Pflanze)

Um Aussagen über die Mobilität und potentielle Mobilisierbarkeit der Schwermetalle in den Böden treffen zu können, wurde neben einer regelmäßigen Untersuchung der im Ammoniumnitrat extrahierbaren Schwermetallgehalte eine sequentielle Extraktion nach Zeien und Brümmner (1989) durchgeführt.

Die Extraktion wurde an zwei Parallelansätzen à 2 g mit dem in Tabelle 7 zusammengefassten 7-stufigen sequenziellen Extraktionsverfahren durchgeführt. Hierbei wird nach jedem Extraktionsschritt der Rückstand aufgenommen und dem nächsten

Extraktionsmittel ausgesetzt. Die in diesen 7 Fraktionen gewonnen Schadstoffanteile lassen sich dann bestimmten Bindungsformen im Boden zuordnen.

Tabelle 7: Schema der sequenziellen Extraktion von Bodenproben nach Zeien & Brümmner (1989)

Stufe	Fraktion/Bindungsform	Extraktionslösung
I	mobile Fraktion wasserlöslich austauschbar organische Komplexe	1 M NH_4NO_3
II	leicht nachlieferbar spezifisch adsorbiert okkludiert CaCO ₃ -gebunden organische Komplexe	1 M NH_4 -Acetat
III	Manganoxid-gebunden	1 M Na-Acetat + 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$, pH 6
IV	organisch gebunden	NH_4 -EDTA, pH 4,6
V	Eisenoxid-gebunden (amorph)	0,2 M Oxalsäure + NH_4 -oxalat, pH, 3,25
VI	Eisenoxid-gebunden (kristallin)	0,1 M Ascorbinsäure pH 3,25; kochen
VII	Residualfraktion alkalisch gebunden	HNO_3 -Druckaufschluss

4.5.5 Adsorptionsisothermen (Wirkungspfad Boden-Pflanze)

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden 10 g trockener Boden mit jeweils einer Wiederholung in 100 ml PE-Flaschen eingewogen. Eine aus einem Schwermetallnitrat und Reinstwasser hergestellte Stammlösung wurde in verschiedenen Mengen zur Abstufung der Cadmium-Konzentration zusätzlich zu einer 0,01 M Calciumnitratlösung dem Boden zugegeben, so dass die Gesamtlösungsmenge in jeder Probe 50 ml betrug. Anschließend wurden die Proben über einem Horizontalschüttler für 24 Stunden geschüttelt. Um pH-Abweichungen einbeziehen zu können, wurden vor dem Filtrieren die pH-Werte gemessen. Nach dem Filtrieren durch die mit Reinstwasser vorgespülten 0,45 μm Membranfilter wurde das Filtrat zur Stabilisierung mit 30 μl Salpetersäure versetzt. Die Messung der Schwermetall-Konzentrationen erfolgte an dem ICP-EOS in Anlehnung an Schlichtinger et al. 1995 (Bodenkundliches Praktikum).

4.5.6 Untersuchung der verschiedenen Partikelklassen (Wirkungspfad Boden-Pflanze)

Die Schwermetallkonzentrationen der Pflanzen aus dem Freilandversuch können mit Fehlern behaftet sein, die auf der Verschmutzung der Pflanzen mit Bodenmaterial beruhen, welches sich teilweise den Reinigungsschritten der Probenaufbereitung entzieht. Dieses betrifft zumeist die Bodenanteile unterhalb der Sandfraktion. Die aufgetretenen Schwankungen bei wiederholten Bodenuntersuchungen können hingegen auf grobe Partikel zurückzuführen sein, die gerade bei geringer Einwaage nicht gleichmäßig in die Analysenprobe gelangen. Zudem

hat sich bei Rührversuchen gezeigt, dass die Böden erhebliche Anteile an Partikeln mit magnetischen Eigenschaften enthalten. Durch Magneten separierbare, eisen(oxid)haltige Partikel können sowohl eine Senke für Schwermetalle darstellen, aber auch als Quelle fungieren, wenn hochbelastete Metallpartikel verwittern und Schadstoffe freigesetzt werden. Die magnetische Suszeptibilität kann bei Bodenbelastungen durch Immissionen als ein Anhaltspunkt für die Belastungshöhe gelten (Adrian et al., 2002). Um die Einflüsse durch diese verschiedenen Partikel abschätzen zu können, wurden die Gehalte von As, Cd, Pb und Zn der Korngrößen

2	-	6,3	mm	(Feingrus)
0,63	-	2	mm	(Grobsand)
0,063	-	0,63	mm	(Fein- und Mittelsand)
kleiner		0,063	mm	(Schluff und Ton)

sowie die Gehalte der in den Böden enthaltenen magnetischen Partikel untersucht.

Dazu wurden exemplarisch die verschiedenen Partikelgrößen und die magnetischen Partikel der Bodenproben an jeweils einem Garten der Anlagen Varresbeck (Garten 13) in Wuppertal und Feierabend (Garten 6) in Duisburg separiert und getrennt untersucht. Durch Nass-Siebung wurde an einem Aliquot von 1000 g Boden aus einer Gesamtmenge von 50 kg des auf 2 mm gesiebten und homogenisierten Oberbodenmaterials (Bodenvorrat) die entsprechende Siebfraction des Feinbodens gewonnen. Da die regelmäßigen Probenahmen mit dem Lufa-Probenstecher erfolgten, beschränkte sich aus Gründen der Repräsentativität die Untersuchung des Skeletts auf die Feingrusfraction. Die Partikel mit magnetischen Eigenschaften wurden aus einer separaten Probe des homogenisierten Bodenvorrates unabhängig von der Korngröße mit einem Magneten aus einer Boden-Wasser-Suspension durch wiederholtes Aufrühren bis zur augenscheinlichen Vollständigkeit entnommen. Die Fraktionen wurden bei 105°C getrocknet und mit der Achatkugelmühle auf 150 µm gemahlen. Der Aufschluss der Fraktionen und magnetischen Partikel erfolgte im Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren mit Salpetersäure.

4.6 Statistik

Die mittels des T-Tests (Student) auf Signifikanz untersuchten Unterschiede zwischen Behandlung und Kontrolle werden ab einem Niveau von $p < 0,05$ als signifikant bezeichnet und in Abbildungen mit einem gelben Stern gekennzeichnet. Ist die Irrtumswahrscheinlichkeit höher, so wird dies gesondert angemerkt und mit einem blauen Stern markiert. Zusätzlich wurden verschiedene Parameter auf Korrelationen (Pearson) untersucht.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Ergebnisse aus dem Laborscreening

Im Rahmen der Laboranalytik hat sich herausgestellt, dass die Untersuchungsergebnisse für das mobile, mit 1 M NH_4NO_3 -extrahierbare Blei in beiden Böden F6 und V13 außerordentlich großen Schwankungen unterlagen. Daher bleibt dieses Element bei den nachfolgenden Ausführungen unberücksichtigt.

Um die unterschiedliche Wirksamkeit der Bodenzusätze im Hinblick auf eine Schwermetallfixierung beurteilen zu können, wurde im Screening zunächst eine Zugabemenge von 1 % für jedes Material getestet. Trotz der gründlichen Homogenisierung war je nach Standardabweichung eine Veränderung der mobilen Gehalte von etwa 10 % erforderlich, um die Wirkung statistisch absichern zu können. In diesem Screening zeigte sich, dass die Zusätze oft in den beiden Böden und/oder für die betrachteten Elemente nicht gleich wirksam waren (Tabelle 8 und Tabelle 9).

Für **As** wurde eine besonders effektive Mobilitätsminderung um 50-70 % durchgängig bei Zusätzen mit wenig kristallinen Fe-Oxiden (WS4, WS4IMET) oder bei Materialien, die im Boden solche Oxide bilden (FeSO_4 , FE) beobachtet. Im Boden V13, mit eher geringen mobilen As-Gehalten, sind auch Zusätze von FEOX1, SLOV und X2 wirksam gewesen. Die erwartete Erhöhung der As-Mobilität durch die Zugabe von Phosphat (TSP) wurde in beiden Böden nachgewiesen und lag bei über 400 % in F6 bzw. über 900 % in V13. Ursache hierfür ist weniger die pH-Absenkung durch den sauer wirkenden Dünger, sondern die Konkurrenz des Phosphatanions mit dem in anionischer Form vorliegenden Arsen um die Bindungsplätze im Boden. Eine reine Säuregabe führte bei ähnlicher pH-Absenkung etwa zu einer Verdopplung der mobilen As-Gehalte. Der Anstieg der As-Mobilität durch Zusatz von TMT beruht in erster Linie auf den massiven Eintrag von OH-Ionen, die ebenfalls in der Lage sind, As-Komplexe von den Bindungsplätzen zu verdrängen.

Die Veränderung der **Cd**-Mobilität konnte nur am Boden F6 untersucht werden (Tabelle 8), da im Boden V13 der mobile Cd-Gehalt bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Besonders wirksam zeigte sich für Cd der Zusatz von TMT bzw. TMT-S mit einer Verminderung der Mobilität von mehr als 90 %. Diese beruht laut Produktbeschreibung auf der Fällung extrem schwerlöslicher und nicht abbaubarer organischer Salze mit Löslichkeitsprodukten, die denen von Metallsulfiden ähneln. Andere wirksame Materialien wie WS4, RS1, ZEO5 oder MESO erbringen hingegen nur eine Verminderung um etwa 25-30 %. Erhebliche unerwünschte Zunahmen an mobilem Cd finden sich bei Zusätzen, die den pH-Wert im Boden deutlich absenken (MNSO_4) oder bei reiner Säurezugabe. Obwohl die Zugabe von TSP auch eine erhebliche Verminderung des pH-Wertes bewirkt, zeigte sich hier lediglich eine leichte, nicht signifikante Erhöhung der Konzentration an mobilem Cd. Auswertungen zur Abgrenzung der Wirkung der Inhaltsstoffe der Bodenzusätze gegenüber der mit dem Zusatz verbundenen pH-Änderung wird im nachfolgenden Abschnitt 5.2.3 dargestellt.

Auch für das Element **Zn** konnte für den Zusatz einiger Materialien eine deutliche Abnahme der Mobilität gezeigt werden. So zeigt der Zusatz von WS4, WSIMET und SLOV einen Rückgang der mobilen Zn-Gehalte um 40-60%, in je einem Boden zeigten auch MESO, FE, RS, TMT und ZEO5 einen Rückgang in ähnlicher Höhe. Ähnlich wie bei Cd war ein Anstieg

der Mobilität bei den Zusätzen zu beobachten, die den pH-Wert absenkten. Auch für Zn zeigte sich trotz des Abfalls des pH-Wertes durch TSP nur ein geringer Anstieg der Mobilität (s. Abschnitt 5.2.3).

Tabelle 8: Veränderung^a der Mobilität (nach DIN 19730) von As, Cd und Zn im Boden F6 durch unterschiedliche Bodenzusätze bei standardisierter Aufwandmenge von 1 Gew.-%[#]

Material	pH	As [% v. KO*]		Cd [% v. KO]		Zn [% v. KO]	
		Mittelwert ± SD		Mittelwert ± SD		Mittelwert ± SD	
BENT	6,7	106	±12	98	±5,0	101	±12
CA	6,7	92	±12,8	98	±5,5	99	±6,1
FE	7,0	39	±6,3	91	±7,6	72	±13,1
FEOX1	6,7	110	±4	91	±2,1	86	±4,5
FESO4	6,9	44	±6,7	112	±4	96	±4,7
H ⁺ _{0,15 mmol}	6,0	197	±35	319	±23	442	±45
KIES	6,7	135	±5	98	±5,5	103	±22
KO	6,7	100	±6,4	100	±3,3	100	±9,1
MERGL	6,7	94	±11,3	98	±10,5	85	±3,5
MESO	6,9	94	±6,8	76	±1,4	55	±2,3
MNOX	6,6	93	±23,2	93	±4,8	93	±11,7
MNSO4	6,2	128	±22	679	±76	834	±106
RS1	6,9	99	±6,8	79	±7,9	72	±21,6
SLOV	7,3	92	±5,8	69	±1,2	57	±1,1
TMT	6,9	142	±4	9	±3,0	74	±7,6
TMT S	6,7	106	±21	8	±1,8	88	±2,8
TON1	6,7	114	±15	93	±2,3	86	±1,5
TON3	6,7	96	±16,7	107	±12	103	±13
TSP	6,1	415	±32	141	±26	125	±25
WS4	7,0	38	±2,1	74	±2,6	59	±9,3
WS4 _{IMET}	7,0	38	±0,7	71	±0,2	55	±0,4
X2	6,7	83	±9,4	71	±3,1	90	±2,4
ZEO2	6,7	83	±7,9	91	±2,9	88	±0,2
ZEO5	6,8	110	±19	71	±14,3	58	±13,3
ZEO6	6,6	97	±19,4	92	±1,4	87	±13,3
ZEOHUM	6,7	132	±5	94	±1,9	91	±5,4

a Eine statistisch signifikante Veränderung (T-Test) gegenüber der unbehandelten Kontrolle ist rot/grün gedruckt.

Die Zugabemenge bezieht sich auf die eingesetzte Materialmenge, nicht auf die enthaltenen Wirkstoffe

* Angabe in % der Kontrolle; 100% entsprechen: 0,071 mg/kg TM As, 0,042 mg/kg TM Cd und 2,11 mg/kg TM Zn

Tabelle 9: Veränderung^a der Mobilität (nach DIN 19730) von As und Zn im Boden V13 durch unterschiedliche Bodenzusätze bei standardisierter Aufwandmenge von 1 Gew.-%[#]

Material	pH	As [% v. KO*]		Zn [% v. KO]	
		Mittelwert	± SD	Mittelwert	± SD
BENT	6,7	90	±25,6	86	±2,9
CA	6,7	126	±12	91	±12,5
FE	6,8	26	±9,3	79	±8,7
FEOX1	6,7	46	±5,4	66	±3,2
FESO4	7,0	57	±11,1	67	±7,3
KIES	6,7	78	±14,6	70	±4,5
KO	6,7	100	±6,0	100	±21,4
MERGL	6,7	73	±11,7	66	±2,7
MESO	6,8	104	±12	71	±12,9
MNOX	6,7	62	±7,1	75	±7,2
MNSO4	6,3	83	±10,4	360	±3
RS1	6,8	90	±9,3	56	±4,5
SLOV	7,1	23	±3,2	48	±0,4
TMT	6,8	95	±11,1	58	±10,7
TMT S	6,8	93	±20,7	62	±6,6
TON1	6,7	70	±6,8	66	±1,9
TON3	6,7	99	±1,5	69	±3,8
TSP	5,9	905	±15	143	±4
WS4	6,9	29	±7,9	50	±5,4
WS4 _{IMET}	6,9	51	±8,4	40	±2,1
X2	6,7	37	±5,9	75	±2,6
ZEO2	6,7	103	±10	105	±27
ZEO5	6,7	92	±14,6	48	±7,1
ZEO6	6,7	84	±18,3	73	±4,3
ZEOHUM	6,7	102	±17	78	±9,8

a Eine statistisch signifikante Veränderung (T-Test) gegenüber der unbehandelten Kontrolle ist rot/grün gedruckt.

Die Zugabemenge bezieht sich auf die eingesetzte Materialmenge, nicht auf die enthaltenen Wirkstoffe

* Angabe in % der Kontrolle; 100% entsprechen 0,082 mg/kg TM As und 1,12 mg/kg TM Zn

Fazit aus dem Screening:

- Fe-oxidhaltige Zusätze vermindern die As-Mobilität, WS4 und WS4_{IMET} wirken auch für Cd und Zn mobilitätsmindernd
- TMT wirkt extrem effektiv auf die Cd-Mobilität
- TSP steigert die Mobilität für As stark und für Cd und Zn nur wenig, trotz pH-Absenkung

5.2 Ergebnisse der Variationen des Labor-Screenings

5.2.1 Untersuchung der Wirkung bei unterschiedlichen Aufwandmengen

Die Untersuchungen mit einer Variation der Aufwandmenge an verschiedenen Bodenzusätzen wurde nur mit dem Boden F6 durchgeführt (Tabelle 10). Die beiden Materialien WS und WSIMET verhielten sich bei Halbierung der Standardaufwandmenge (1 %) bzw. bei einer Verdopplung sehr ähnlich. Trotz der Halbierung der Menge auf 0,5 % zeigte sich bei beiden Materialien ein deutlicher Rückgang der Mobilität, der Zusatz von 1 % bewirkte insbesondere für das As eine weitere Abnahme. Eine weitere Steigerung auf 2 % erbrachte für As keine weitere Verminderung der Mobilität, aber für Cd und Zn eine spürbar stärkere Abnahme der mobilen Gehalte. Die Aufwandmenge von ZEO2 wurde in gleicher Weise variiert, hier erbrachte eine Halbierung der Menge auf 0,5 % die gleiche Verminderung der Mobilität, wie eine Menge von 1 %. Eine Steigerung auf 2 % hingegen verschlechterte die Ergebnisse, so dass für As eine Mobilitätssteigerung zu beobachten war.

Für MESO wurde nur eine Steigerung auf Zugabemengen von 2 % und 4 % getestet, die allerdings gegenüber der Menge von 1 % keinen zusätzlichen positiven Effekt zeigten. Insbesondere bei Zugabe von 4 % MESO wurde durch die zunehmende Alkalinität die Mobilität von As und Cd nicht mehr gemindert, sondern angehoben. Die in gleicher Weise vollzogene Variation der Aufwandmenge an TON1 zeigte hingegen kaum Unterschiede in der Mobilität, lediglich Zn wurde bei großen Zugabemengen besser fixiert.

Für TSP wurden nur verminderte Aufwandmengen von 0,25 % und 0,5 % getestet, da bei Zugabe von 1 % erhebliche Mobilitätszunahmen bei As und leichte Zunahmen bei Cd und Zn zusammen mit einer erheblichen Versauerung zu verzeichnen waren. Auch bei Zugabe von 0,25 % war eine Abnahme des pH-Wertes um 0,4 Einheiten auf pH 6,3 zu beobachten. Trotz dieser Absenkung wurden keine Zunahmen der Mobilität von Cd und nur eine leichte Zunahme für Zn festgestellt. Ein ähnliches Bild zeigte die Zugabe von 0,5 %. Unterschiede zeigten sich in der Höhe der Mobilisierung von As, die aufgrund der geringeren Gaben auch geringer ausfiel, aber selbst bei einer Aufwandmenge von 0,25 % zu mehr als einer Verdopplung der mobilen As-Gehalte führte. Durch eine Verminderung der Aufwandmenge allein kann dieser negative Effekt einer Zugabe von TSP nicht behoben werden.

Die starke Cd-Fixierung von TMT-S zeigte sich auch bei einer Halbierung der Aufwandmenge auf 0,5 % mit einem Rückgang der Cd-Mobilität von mehr als 90 %. Für das stark alkalische TMT wurden im Vorfeld einer Ausbringung im Freiland geringere Dosierungen von 0,05 %, 0,1 % und 0,2 % getestet. Die alkalitätsbedingte Verdrängung von As von den Bindungsplätzen nahm mit abnehmender Dosis ebenfalls ab. Selbst bei einer Menge von 0,05 % wurde eine Verminderung der Cd-Mobilität von mehr als 55 %, bei einer Menge von 0,1 % von mehr als 80 % beobachtet. Eine effektive Festlegung von Zn durch den Zusatz von TMT erfolgt allerdings erst bei einer Dosis von 1 %.

Tabelle 10: Veränderung^{a,*} der Mobilität (nach DIN 19730) von As, Cd und Zn im Boden F6 durch ausgewählte Bodenzusätze bei Variation der Aufwandmenge

Material	Parameter	Aufwandmenge [#]				
		0,25%	0,50%	1%	2%	4%
WS4	As	-	46	38	39	-
	Cd	-	76	74	56	-
	Zn	-	61	59	41	-
	pH	-	7	7	7	-
WS4 _{IMET}	As	-	66	38	39	-
	Cd	-	85	71	59	-
	Zn	-	60	55	44	-
	pH	-	7	7	7	-
TSP	As	260	306	415	-	-
	Cd	100	108	141	-	-
	Zn	118	121	125	-	-
	pH	6	6	6	-	-
MESO	As	-	-	94	115	142
	Cd	-	-	76	83	112
	Zn	-	-	55	53	64
	pH	-	-	7	7	7
TON1	As	-	-	114	99	99
	Cd	-	-	92	92	90
	Zn	-	-	86	85	75
	pH	-	-	7	7	7
ZEO2	As	-	83	83	119	-
	Cd	-	92	91	100	-
	Zn	-	89	88	91	-
	pH	-	7	7	7	-
TMT-S	As	112	98	106	-	-
	Cd	24	9	8	-	-
	Zn	95	84	88	-	-
	pH	7	7	7	-	-
		Aufwandmenge [#]				
		0,05%	0,10%	0,20%	1%	
TMT	As	118	126	140	142	
	Cd	44	19	5	9	
	Zn	98	92	89	74	
	pH	7	7	7	7	

a Eine statistisch signifikante Veränderung (T-Test) gegenüber der unbehandelten Kontrolle ist rot/grün gedruckt.

* Angabe in % der Kontrolle; 100% entsprechen:

0,071 mg/kg TM As, 0,042 mg/kg TM Cd und 2,11 mg/kg TM Zn bei pH 6,7

Die Zugabemenge bezieht sich auf die eingesetzte Materialmenge, nicht auf die enthaltenen Wirkstoffe

Fazit zu den Aufwandmengen:

- Für WS4 und WS4_{IMET} scheint die optimale Aufwandmenge im Bereich um 1 % zu liegen
- Für Zusätze von ZEO, TON1, MESO wären Mengen von 1-2 % vorteilhaft
- TMT wirkt bereits ab einer Menge von 0,1 % effektiv senkend auf die Cd-Mobilität
- Auch bei verminderten Aufwandmengen an TSP steigt die Mobilität für As stark an

5.2.2 Einsatz unterschiedlicher Materialkombinationen bzw. -folgen

Die Untersuchungen zu Materialkombinationen konzentrierten sich auf das im Boden sauer wirkende TSP und den dazu ggf. passenden Mischungspartnern (Tabelle 11). Zum Vergleich wurden einige Partner mit einer vorhergehenden reinen Säuregabe kombiniert, um zu untersuchen, ob eine nachfolgend bessere Fixierung auf der zunächst erfolgten pH-bedingten Freisetzung der Metalle beruht.

Zunächst soll der Aspekt der Rückführung der durch TSP-Zusatz verursachten erhöhten As-Mobilität betrachtet werden. Durch den Zusatz von Fe-oxidhaltigen Materialien (WS, RS) kann die durch TSP verursachte Erhöhung der As-Mobilität deutlich zurückgedrängt werden. Eine einfache Kalkgabe zur pH-Regulierung bleibt ebenso wirkungslos, wie eine Zugabe von MESO oder MNOX. TMT kann ebenfalls die As-Mobilität wieder senken, allerdings nur bei im Vergleich zum TSP doppelter Aufwandmenge. Besonders hervorzuheben sind Kombinationen von TSP und TMT, wenn zugleich weitere Sorptionsträger wie WS, RS oder MESO zugegeben werden. Hiermit kann zumeist eine Abnahme der As-Mobilität erzielt werden, die weit über die durch TSP verursachte Erhöhung hinausgeht und somit zu einer Absenkung im Vergleich zur der unbehandelten Kontrolle führt.

Die Mobilität von Cd und Zn wird insbesondere durch die pH-Wertänderungen bedingt, die durch die Zusätze hervorgerufen werden. Darüber hinaus sind allerdings immobilisierende Wirkungen der Bodenzusätze zu beobachten. So geht die durch TSP bedingte leichte Erhöhung der Cd- und Zn-Mobilität bereits durch eine leichte Kalkgabe wieder zurück, obwohl der pH-Wert noch 0,4 Einheiten unter der unbehandelten Kontrolle liegt. Auch die meisten anderen Kombinationspartner, die auch ohne TSP eine Wirkung entfalten, zeigten eine zumeist gesteigerte Fixierung von Cd und Zn. Dass diese Wirkung nicht allein auf der Versauerung des Bodens durch TSP beruht, konnte durch den Vergleich mit einer vorangehenden Säuregabe belegt werden. Während die getesteten Materialien WS und MESO in Kombination mit TSP die Mobilität deutlich unter die Gehalte in der Kontrolle absenken konnten, war dieses bei einer voran gehenden alleinigen Versauerung nicht der Fall. Hier vermochten diese Zusätze es nicht, die pH-bedingt gelösten Metalle wieder zu fixieren.

Weitergehende Ausführungen im Hinblick auf den Einfluss des pH-Wertes finden sich im Abschnitt 5.2.3.

Tabelle 11: Veränderung^a der Mobilität (nach DIN 19730) von As, Cd und Zn im Boden F6 durch Kombinationen unterschiedlicher Bodenzusätze

Materialkombination^b und Aufwandmengen[#]	pH	As [% v. KO*]	Cd [% v. KO]	Zn [% v. KO]
TSP _{0,5%} + CA _{1%}	6,3	340	98	103
H ⁺ _{0,15mmol} + WS4 _{1%}	6,4	92	169	171
TSP _{0,5%} + WS4 _{1%}	6,3	216	69	65
TSP _{0,5%} + TMT _{0,5%}	6,3	355	11	82
TSP _{0,5%} + TMT _{1%}	6,4	92	11	49
TSP _{0,5%} + WS4 _{1%} + TMT _{1%}	6,7	56	10	26
H ⁺ _{0,15mmol} + MESO _{1%}	6,3	225	222	213
TSP _{0,5%} + MESO _{1%}	6,3	358	97	69
TSP _{0,5%} + MESO _{1%} + TMT _{1%}	6,8	92	10	28
TSP _{0,5%} + RS1 _{1%}	6,4	81	64	49
TSP _{0,5%} + RS1 _{1%} + TMT _{1%}	6,7	88	13	34
TSP _{0,5%} + MNOX _{1%}	6,1	360	93	110
TSP _{0,25%} + WS4 _{0,5%}	6,4	147	73	72
TSP _{0,25%} + WS4 _{1%}	6,6	92	62	56
TSP _{0,25%} + WS4 _{2%}	6,7	110	47	42
TSP	6,1	415	141	125
H ⁺ _{0,15 mmol}	6	197	319	442

a Eine statistisch signifikante Veränderung (T-Test) gegenüber der unbehandelten Kontrolle (100 %) ist rot/grün gedruckt.

^b Zugabe (Menge als tiefergestellte Zahl) des erstgenannten Materials – 7 Tage Einwirkzeit, dann Zugabe der folgend genannten Materialien

* Angabe in % der Kontrolle; 100% entsprechen: 0,071 mg/kg TM As, 0,042 mg/kg TM Cd und 2,11 mg/kg TM Zn

[#] Die Zugabemenge bezieht sich auf die eingesetzte Materialmenge, nicht auf die enthaltenen Wirkstoffe

Tabelle 12: Veränderung^a der Mobilität (nach DIN 19730) von As und Zn im Boden V13 durch Kombinationen unterschiedlicher Bodenzusätze

Materialkombination ^b und Aufwandmengen [#]	pH	As [% v. KO*]	Zn [% v. KO]
TSP _{0,5%} + CA _{1%}	6,2	496	77
H ⁺ _{0,15mmol} + WS _{41%}	6,5	78	133
TSP _{0,5%} + WS _{41%}	6,3	257	56
TSP _{0,5%} + TMT _{0,5%}	6,1	618	72
TSP _{0,5%} + TMT _{1%}	6,2	98	41
TSP _{0,5%} + WS _{41%} + TMT _{1%}	6,4	34	30
H ⁺ _{0,15mmol} + MESO _{1%}	6,3	113	171
TSP _{0,5%} + MESO _{1%}	6,2	455	69
TSP _{0,5%} + MESO _{1%} + TMT _{1%}	6,4	78	26
TSP _{0,5%} + RS _{1%}	6,3	71	42
TSP _{0,5%} + RS _{1%} + TMT _{1%}	6,4	67	28
TSP _{0,5%} + MNOX _{1%}	6,1	566	94
TSP	5,9	905	143

^a Eine statistisch signifikante Veränderung (T-Test) gegenüber der unbehandelten Kontrolle (100 %) ist rot/grün gedruckt.

^b Zugabe (Menge als tiefergestellte Zahl) des erstgenannten Materials – 7 Tage Einwirkzeit, dann Zugabe der folgend genannten Materialien

* Angabe in % der Kontrolle; 100% entsprechen 0,082 mg/kg TM As und 1,12 mg/kg TM Zn

[#] Die Zugabemenge bezieht sich auf die eingesetzte Materialmenge, nicht auf die enthaltenen Wirkstoffe

Fazit zu Materialkombinationen bzw. -folgen:

- Der Zusatz von WS oder RS (Fe-Oxide) nach TSP bewirkt eine Rückführung der durch TSP bedingten erhöhten As-Mobilität
- Viele Zusätze wirken in Kombination mit TSP auf die Mobilität von Cd und Zn besonders effektiv und in der Regel besser, als ohne vorangehenden Zusatz von TSP
- Diese verbesserte Wirksamkeit kann nicht über die mit TSP verbundene Absenkung des pH-Wertes erklärt werden, da eine vorangehende vergleichbare reine Versauerung die Wirksamkeit der Zusätze nicht steigerte, sondern erheblich verminderte

5.2.3 Auswertungen zur Abgrenzung des pH-Effekts der Zusätze und deren darüber hinaus gehenden Eigenschaften zur Metallfixierung

Zunächst ist festzuhalten, dass die beiden Böden F6 und V13 ein unterschiedliches Puffervermögen gegenüber Säureinträgen besitzen (Abbildung 4). Der Boden V13 setzte dabei dem Säureeintrag eine stärkere Pufferung entgegen. Dabei verlaufen die Pufferkurven für die beiden Böden annähernd parallel.

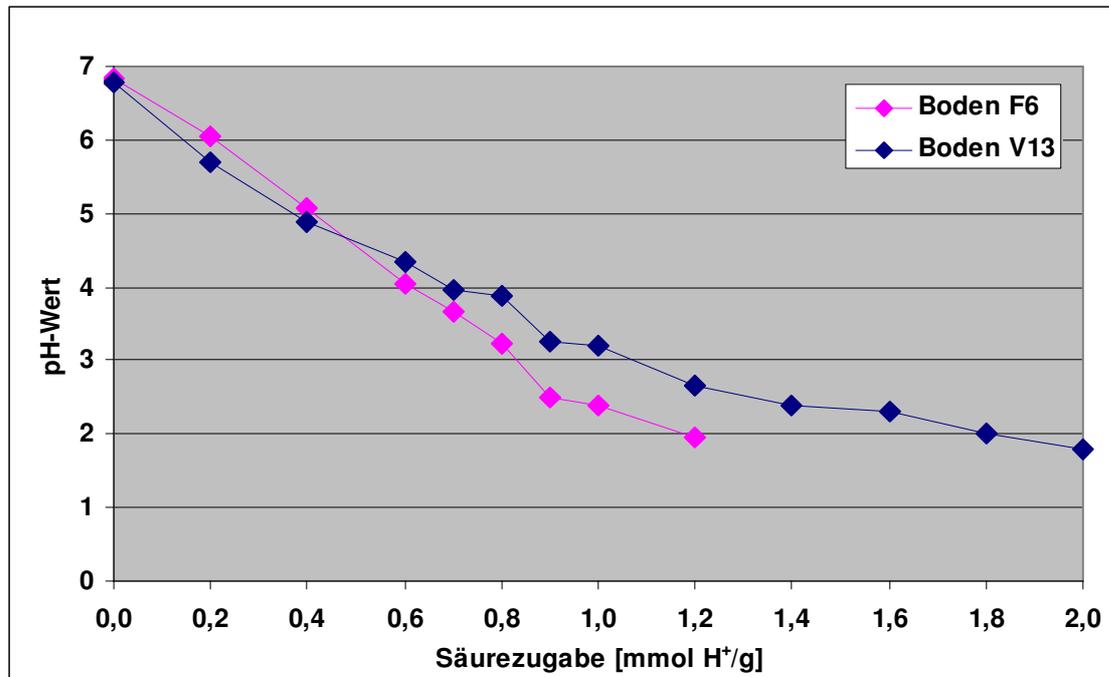


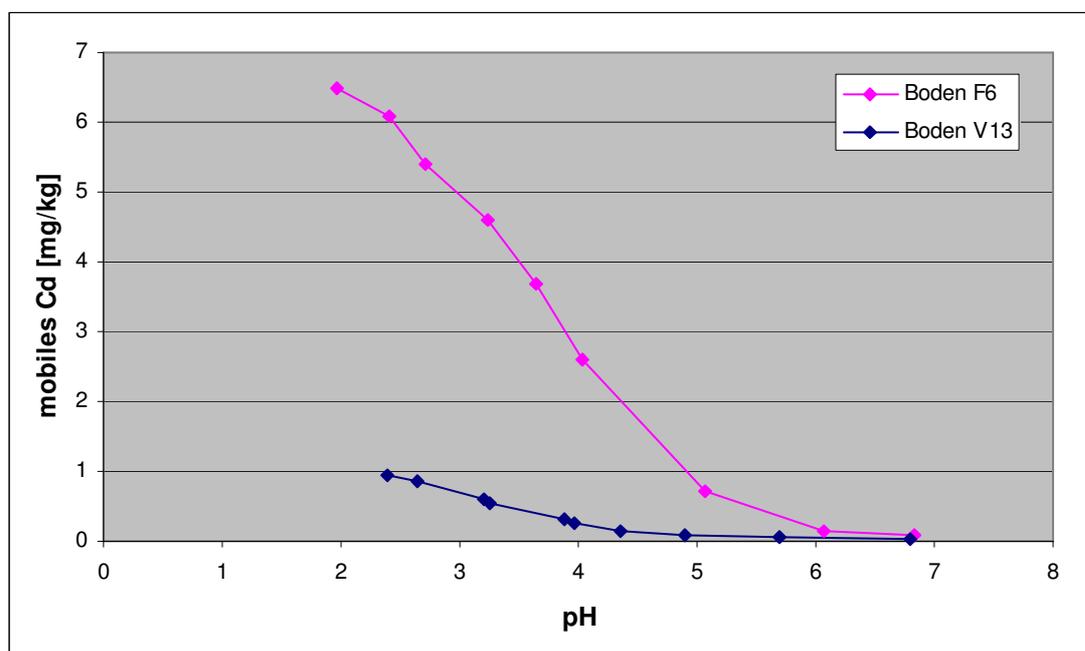
Abbildung 4: Stufenweise Versauerung der Böden F6 und V13 mit HNO₃ und der sich dadurch einstellende pH-Wert nach 4-wöchiger Inkubation

Das „Leistungsvermögen“ der einzelnen Puffersysteme lässt sich anhand der für eine Durchschreitung notwendigen Säuremenge ablesen (Tabelle 13). So zeigt der Boden V13 trotz gleichen pH-Wertes (pH 6,7) einen wesentlich mächtigeren Carbonatpufferbereich als der Boden F6. Für den nachfolgenden Silikatpufferbereich zeigte sich hingegen ein umgekehrtes Bild, so dass insgesamt zum Erreichen von pH 5 für beide Böden etwa gleiche Säuremengen benötigt wurden. Der Austauscherpufferbereich wird bei beiden Böden recht schnell durchschritten und geht dann in einen ausgeprägten Aluminiumpufferbereich über; beide Systeme sind im Boden V13 stärker ausgeprägt. Insgesamt sind bis zum Durchschreiten aller Puffersysteme bis zum pH 3,2 im Boden F6 0,8 mmol H⁺ g⁻¹ und im Boden V13 1,0 mmol H⁺ g⁻¹ notwendig. Dieser Unterschied vergrößert sich bei Betrachtung der Säuremengen bis zum Erreichen des Endpunktes der Untersuchungen (pH 2) von 1,2 bzw. 1,8 mmol H⁺ g⁻¹ für den Boden F6 bzw. V13 deutlich.

Die jeweils 4 Wochen einwirkenden Säuremengen bewirkten, verbunden mit der Absenkung des pH-Wertes, eine erhebliche Freisetzung an Cd und Zn in den beiden Böden (Abbildung 5 und Abbildung 6). Unterhalb von pH 6 beginnt für den Boden F6 mit zunehmender Versauerung eine sehr starke Zunahme der Mobilität. Für den Boden V13 beginnt die zunehmende Mobilität erst ab einem pH-Wert unterhalb von 5. Im Boden F6 sind nach Durchlaufen der untersuchten Puffersysteme bis pH 3,2 noch etwa 2/3 des Cadmiums und über die Hälfte des Zinks fest gebunden; im Boden V13 verbleiben etwa 2/3 des Zinks fixiert.

Tabelle 13: Leistungsfähigkeit der Puffersysteme im Boden F6 und V13

Pufferbereich	Boden	Säuremenge [mmol H ⁺ g ⁻¹]
Carbonatpufferbereich bis pH 6,2	F6	0,10
	V13	0,20
Silikatpufferbereich bis pH 5,0	F6	0,42
	V13	0,32
Austauscherpufferbereich bis pH 4,2	F6	0,05
	V13	0,09
Aluminiumpufferbereich bis pH 3,2	F6	0,23
	V13	0,36

Abbildung 5: Stufenweise Versauerung des Bodens F6 und V13 mit HNO₃ und die sich dadurch einstellenden mobilen, NH₄NO₃-löslichen Cd-Gehalte (DIN 19730) nach 4-wöchiger Inkubation

Für eine Betrachtung der Wirkungen der verschiedenen Bodenzusätze auf den pH-Wert und auf die Mobilität der untersuchten Metalle muss der Fokus auf einen wesentlich engeren pH-Bereich gelegt werden, in dem sich diese Prozesse vollziehen. Zumeist findet bei sauer wirkenden Zusätzen eine Absenkung innerhalb des Carbonatpufferbereiches statt, nur in wenigen Fällen reicht die Absenkung knapp in den Silikatpufferbereich hinein. Einige Bodenzusätze führen hingegen nicht zu einer Absenkung, sondern zu einer Anhebung des pH-Wertes, die ebenfalls im Hinblick auf die daraus resultierende Mobilitätsveränderung mit betrachtet werden muss. Daher wird der Abschnitt mit einer Bodenreaktion zwischen pH 5,8 und 7,4 für die Interpretation der Wirkung von Bodenzusätzen im Folgenden detaillierter ausgewertet (Abbildung 7). Für die Betrachtung einzelner Bodenzusätze wird dieser Abschnitt teilweise noch weiter eingengt. Die Wirkung auf die Mobilität wird für den Boden F6 exemplarisch für das Element Cd, für den Boden V13 für das Zn dargestellt. Wie bereits dargestellt, führt eine Versauerung zu einem deutlichen Anstieg der Mobilität von Cd und Zn. Ein Ansteigen des pH-Wertes durch Kalk oder NaOH bis auf pH 7,4 zeigte für Zn ein deutliches Absinken der Mobilität um 40-50% gegenüber der unbehandelten Kontrolle. Für

Cd war diese Abnahme nicht zu beobachten, hier war hingegen eine leichte Zunahme der Mobilität zu verzeichnen.

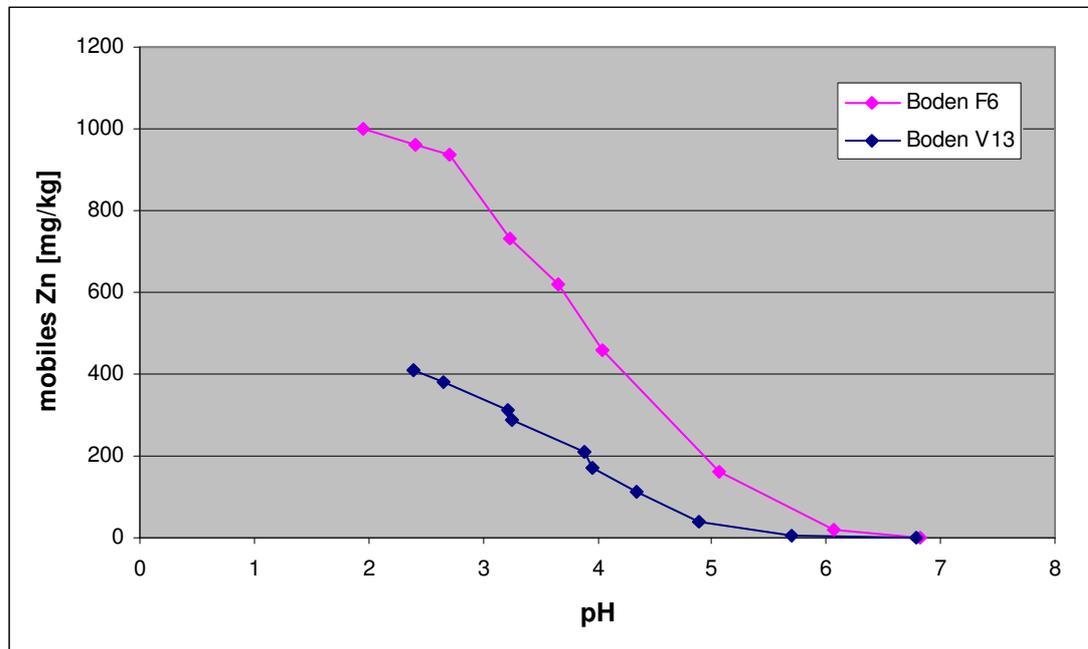


Abbildung 6: Stufenweise Versauerung des Bodens F6 und V13 mit HNO₃ und die sich dadurch einstellenden mobilen, NH₄NO₃-löslichen Zn-Gehalte (DIN 19730) nach 4-wöchiger Inkubation

Aus Abbildung 8 wird deutlich, dass für zahlreiche Bodenzusätze die Wirkung auf die Mobilität der Metalle nicht ausschließlich auf die durch den Zusatz verursachte pH-Wertänderung zurückgeführt werden kann.

Zunächst ist festzustellen, dass einige Zusätze den pH-Wert gegenüber dem unbehandelten Boden nicht verändern, wohl aber die Mobilität herabsetzen, z. B. für Cd im Boden F6 der Zusatz von TMT-S oder X2, für Zn im Boden V13 ZEO5, TON1, FEOX1 oder MERGL. Es finden durch andere Zusätze aber teils deutliche Verschiebungen der Bodenreaktion statt, zumeist im Sinne einer Anhebung des pH-Wertes, aber teilweise erfolgte auch eine Absenkung des pH-Wertes. Zu letzterem zählen die Zusätze von TSP und Kombinationen mit diesem Material, die nachfolgend separat betrachtet werden. Für eine Beurteilung sind die pH-Mobilitätsbeziehungen der Varianten mit Zusätzen denen der unbehandelten Böden gegenüberzustellen (pH-Wert-Veränderung der unbehandelten Böden in den Abbildungen als rote Kurve dargestellt). Die bei dieser Form der Darstellung auf oder in unmittelbarer Nähe dieser Kurve liegenden „Punkte“ zeigen demnach ausschließlich eine pH-bedingte Mobilitätsveränderung. Beispiele hierfür sind die Zusätze von FE für Cd im Boden F6 oder SLOV für Zn im Boden V13 (Abbildung 8). Finden sich in der Darstellung Varianten oberhalb dieser Kurve, so bedeutet dies, dass ein lediglich auf denselben pH-Wert eingestellter Boden eine geringere Mobilität aufweist, mithin also die Zusätze von ihrer Wirkung her bereinigt um den pH-Effekt als mobilitätssteigernd einzustufen sind. Auch hierfür finden sich vereinzelt Beispiele, so der Zusatz von FESO₄ für Cd im Boden F6 und auch für Zn im Boden V13. Die überwiegende Zahl der Varianten findet sich allerdings in dieser Form der Darstellung unterhalb der Kurve für die pH-Mobilitätsbeziehung. Besonders hervorzuheben sind für den Bereich einer Zunahme des pH-Wertes bei Cd im Boden F6 die

Zusätze von TMT, WS, WSIMET oder SLOV, für Zn im Boden V13 sind RS1, WSIMET und WS zu nennen. In diesen Fällen geht die immobilisierende Wirkung durch die Zusätze deutlich über den reinen pH-Effekt hinaus.

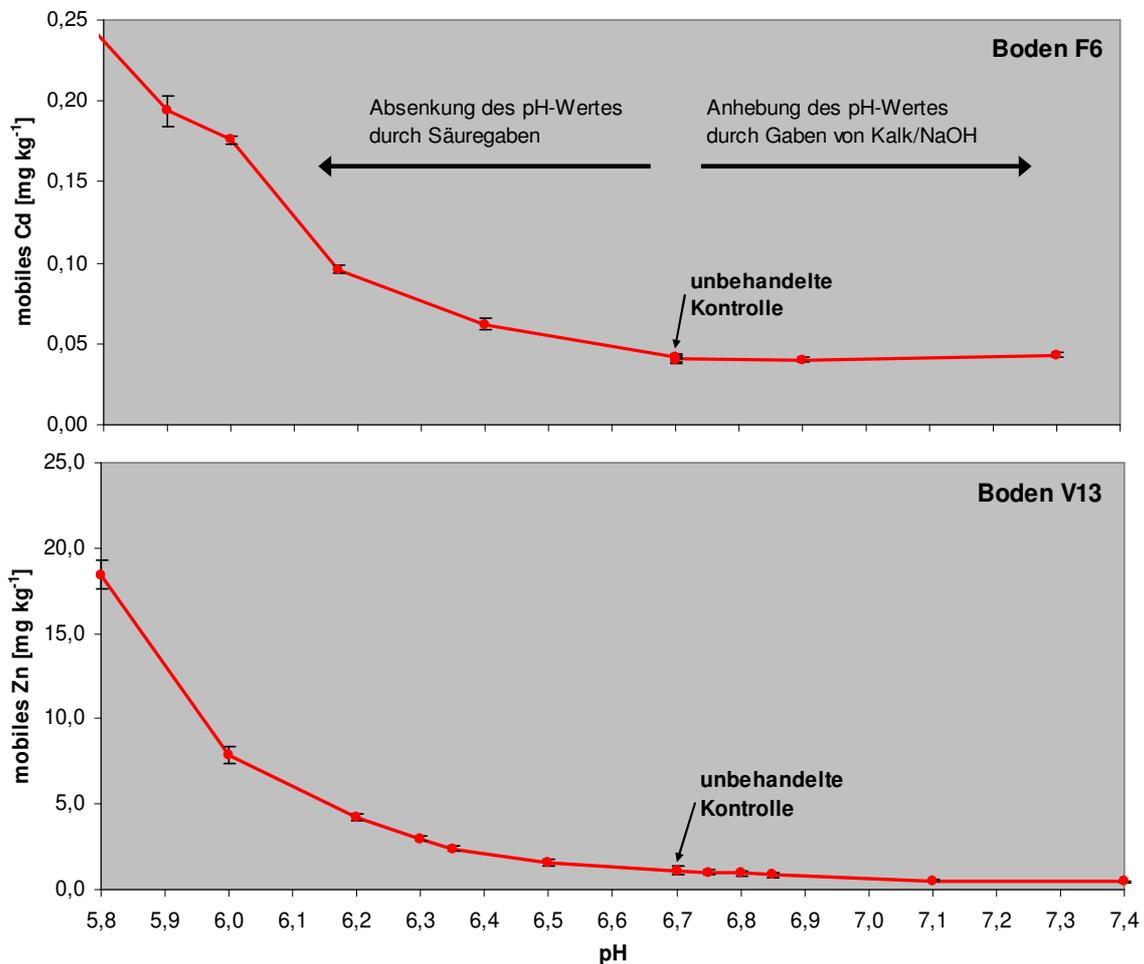


Abbildung 7: Veränderung des pH-Wertes im Boden F6 und V13 und die sich dadurch einstellenden mobilen, NH_4NO_3 -löslichen Cd- und Zn-Gehalte (DIN 19730) nach 4-wöchiger Inkubation; Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder

Einige Bodenzusätze führen im Boden zu einer Absenkung des pH-Wertes, insbesondere die Zusätze von TSP. Allein durch die Verminderung des pH-Wertes ist für Elemente wie Cd und Zn, deren Mobilität maßgeblich vom pH-Wert beeinflusst wird, mit einem erheblichen Anstieg der Mobilität zu rechnen; dieses wird aus Abbildung 9 und 15 ersichtlich.

Für die Abgrenzung der reinen pH-Wirkung der Zusätze auf die Mobilität von ggf. weiteren fixierenden Mechanismen, gilt die bereits genannte Interpretation für Zusätze, die zu einer Anhebung des pH-Wertes geführt haben: Für Zusätze, deren pH-Mobilitätsbeziehung sich in Höhe der Beziehung für den unbehandelten Boden (rote Kurve) befindet, scheint ein rein pH-bedingter Anstieg der Mobilität vorzuliegen. Bei Zusätzen mit darüber hinaus gehender Mobilität muss abzüglich des pH-Effektes von einer zusätzlichen Steigerung der Mobilität ausgegangen werden, so z. B. für MNSO_4 in beiden Böden (Cd und Zn). Besonders betrachtenswert sind hingegen Zusätze, deren Mobilität deutlich unter der für diesen pH-Wert Erwarteten liegt. Dieses ist für alle Zusätze von TSP allein oder in Kombination mit anderen

Zusätzen zu beobachten. Obwohl durch den Zusatz von TSP der pH-Wert um bis zu 0,5 (F6) bzw. 0,8 (V13) Einheiten absinkt, liegen die mobilen Cd- und Zn-Gehalte weit unter den für diesen pH-Wert eigentlich zu erwartenden Werten. Damit lässt sich belegen, dass auch bei diesen pH-Werten bedingt durch TSP eine Fällung oder spezifische Sorption stattfindet, die mobilitätsmindernd wirkt. So finden sich bei Zusatz von 1 % TSP bei pH 6,1 im Boden F6 weniger als die Hälfte des zu erwartenden mobilen Cadmiums, für den Boden V13 bei pH 5,9 etwa 90 % weniger mobiles Zn als erwartet. Dadurch werden mobile Gehalte erreicht, die kaum über die Werte des unbehandelten Bodens mit einem Ausgangs-pH-Wert von 6,7 hinausgehen.

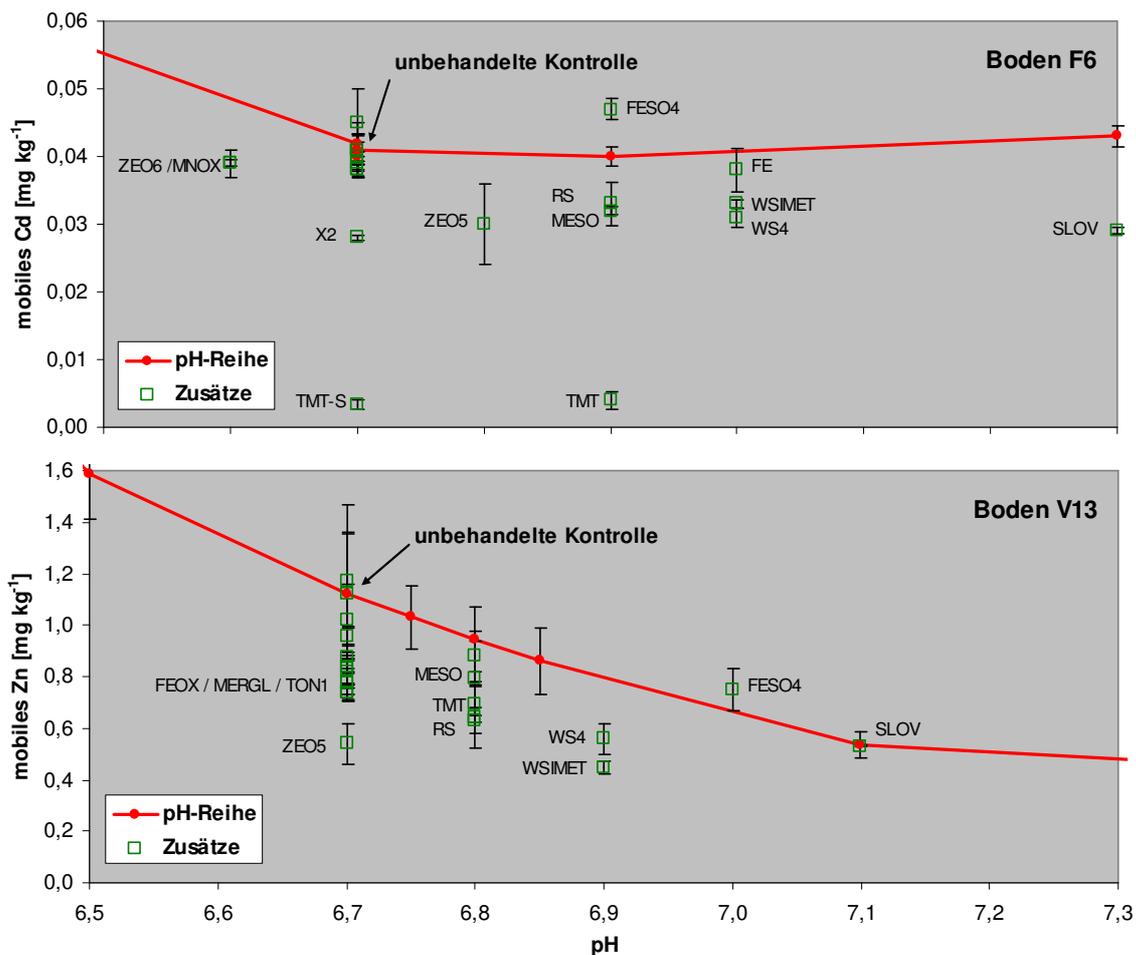


Abbildung 8: Vergleich der Wirkung einer Veränderung des pH-Wertes im Boden F6 und V13 allein oder durch immobilisierende Bodenzusätze (ohne TSP) auf die mobilen, NH_4NO_3 -löslichen Cd- und Zn-Gehalte (DIN 19730) im Laborscreening; Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder

Aufgrund der mobilitätsmindernden Wirkung auch bei abgesenktem pH-Wert erschien TSP als ein geeigneter Zusatz, um positive Effekte anderer Zusätze damit zu kombinieren. Eine reine Aufkalkung von TSP-Varianten zur Anhebung des pH-Wertes erbrachte keine Vorteile, die über den pH-Effekt hinaus gehen. Anders stellt sich der Sachverhalt dar, wenn MESO, WS, RS oder TMT zusätzlich zum TSP hinzugefügt wurden. Unabhängig vom leichten Anstieg des pH-Wertes wurde ein weiteres Absinken der mobilen Gehalte beobachtet. Dass es sich bei diesen Ergebnissen um einen echten Kombinationseffekt handelt, kann anhand der

Ergebnisse der Varianten mit einer reinen Versauerung und anschließenden Gabe von WS bzw. MESO belegt werden. Die Zugaben von WS und MESO vermochten zwar die versauerungsbedingt erhöhten mobilen Gehalte abzusenkten, allerdings ging dieser Rückgang nicht über den pH-Effekt dieser Zusätze hinaus, sondern blieb sogar dahinter zurück. Die Vermutung, dass es zur Erleichterung des Übergangs von Metallen in festere Bindungsformen und damit verbesserten Immobilisierung durch Bodenzusätze vorteilhaft wäre, den pH-Wert des Bodens vorab moderat abzusenkten, kann anhand dieser Ergebnisse widerlegt werden. Nicht nur die Wirkung von TSP allein, auch die Kombinationseffekte gehen weit über einen pH-Effekt hinaus und sind über diesen nicht erklärbar.

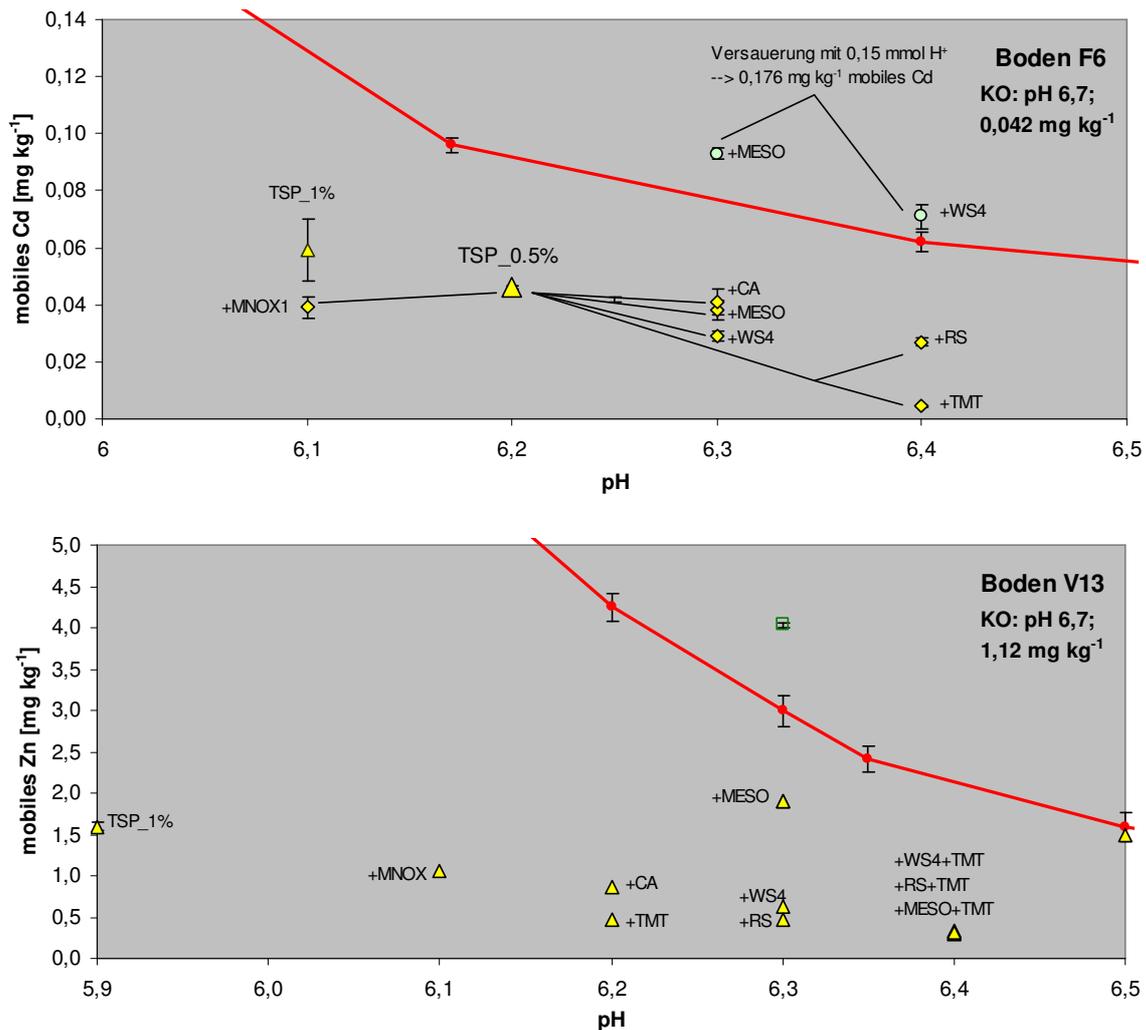


Abbildung 9 und Abbildung 10: Vergleich der Wirkung einer Veränderung des pH-Wertes im Boden F6 und V13 allein oder durch Bodenzusätze mit TSP auf die mobilen, NH_4NO_3 -löslichen Cd- und Zn-Gehalte (DIN 19730) im Laborscreening; Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder

Fazit zur Abgrenzung des pH-Effekts bei den Bodenzusätzen:

- In den Testböden führt eine Versauerung bei Cd und Zn in der Regel zu erheblich steigenden mobilen Gehalten.
- Bodenzusätze, die zu einer Anhebung des pH-Wertes führen, entfalten bis auf Ausnahmen eine mobilitätsmindernde Wirkung, die deutlich über den reinen pH-Einfluss hinausgeht.
- Zugaben von TSP führen zwar zu einer deutlichen Abnahme des pH-Wertes, doch die damit eigentlich zu erwartende Mobilitätszunahme an Cd und Zn wird nicht beobachtet. Zusätzlich zum TSP hinzugefügte Materialien bewirken auch bei geringer Pufferwirkung einen erheblichen Rückgang der Mobilität. Sowohl die Wirkung von TSP wie auch die Kombinationswirkungen lassen sich über den pH-Wert nicht erklären.

5.2.4 Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Mobilität nach Zusatz der Materialien

Untersuchungen zur Veränderung der Mobilität im Zeitverlauf wurden am Boden F6 durchgeführt. Zum einen dienten die Versuche der Überprüfung der zeitlichen Stabilität der immobilisierenden Wirkung der Bodenzusätze. Bei einigen Materialien, die sich im Boden erst umsetzen müssen (z. B. FE), stellt sich die Frage, ob die Wirksamkeit bereits nach einer Inkubationszeit von 30 Tagen hinreichend sicher beurteilt werden kann. Dieses leitet über zum methodischen Aspekt dieser Versuche im Hinblick auf die Wahl eines möglichst aussagekräftigen Untersuchungszeitpunktes und der möglicherweise auftretenden zeitlichen Variabilität im Freilandversuch. Da die Bleigehalte zum größten Teil unter der Nachweisgrenze lagen, wurden nur die Entwicklungen für Cadmium, Zink und Arsen dargestellt

Im unbehandelten Boden F6 nahm die Mobilität von As, Cd und Zn im Laufe von 120 Tagen leicht ab (Abbildung 11 bis Abbildung 13). Die meisten untersuchten Bodenzusätze folgten in der Mobilität annähernd dem Verlauf des unbehandelten Bodens und sind daher nicht dargestellt. Die Behandlung mit Phosphat (TSP) führte für alle Elemente über den gesamten Untersuchungszeitraum von 120 Tagen zu erhöhten mobilen Gehalten im Vergleich zur Kontrolle, wobei die Cd- und Zn-Gehalte während der Einwirkzeit abnahmen und nach 120 Tagen das Level der Kontrolle erreichten (Abbildung 11 bis Abbildung 13), obwohl der pH-Wert weiterhin um 0,6 Einheiten unter dem der unbehandelten Kontrolle liegt. Wie zu erwarten lagen die Arsengehalte nach Zugabe von phosphathaltigen Materialien (TSP, P+WS) während des gesamten Zeitraumes über den Werten der Kontrolle (Abbildung 13). Der Zusatz von Wasserwerksschlamm und diesem in Kombination mit Phosphat (WS und P+WS) verringerten die Cd- sowie die Zn-Gehalte gegenüber der Kontrolle während der gesamten Versuchsdauer. Stark fallende mobile Gehalte im Zeitverlauf zeigte – insbesondere in Bezug auf Cd – auch der Boden mit Zusatz von FE, welches sich im Boden vornehmlich in Ferrihydrit umwandelt (Müller, 2000). Mit dem Zusatz von TMT ist zu beobachten, dass die mobilen Cd- und Zn-Gehalte kontinuierlich ansteigen. Für Zn überschritten die mobilen Gehalte bei 120 Tagen Einwirkzeit sogar die der Kontrolle, für das stark immobilisierte Cd stiegen die Werte im Untersuchungszeitraum von etwa 4 % auf 20 % der Kontrolle.

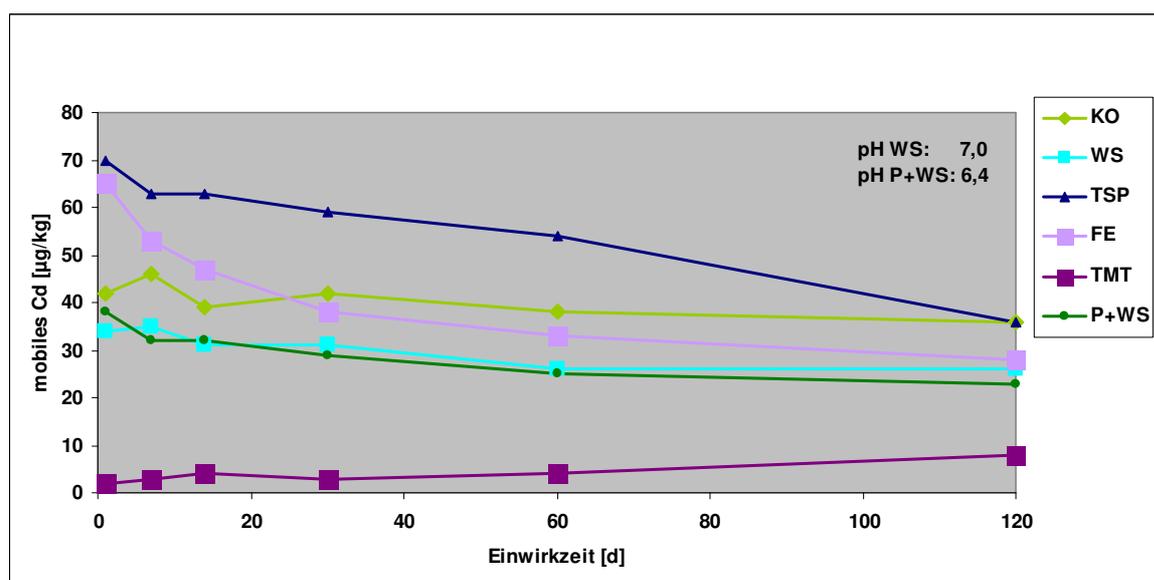


Abbildung 11: Entwicklung der mobilen Cd-Gehalte über einen Zeitraum von 120 Tagen für den Boden Feierabend 6 für die Kontrolle und nach Zusatz verschiedener Materialien

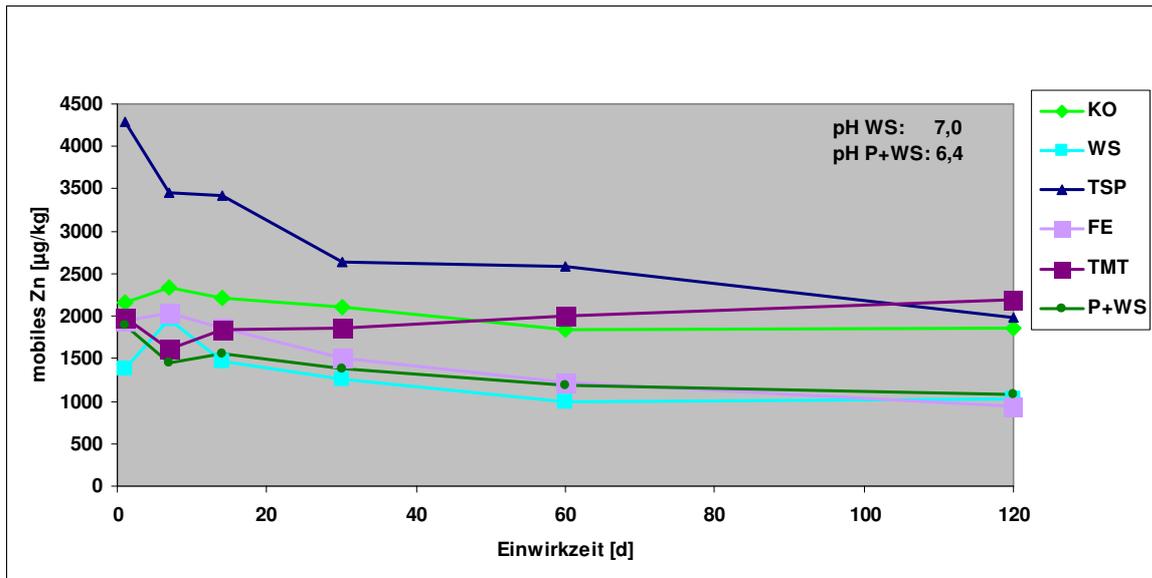


Abbildung 12: Entwicklung der mobilen Zn-Gehalte über einen Zeitraum von 120 Tagen für den Boden Feierabend 6 für die Kontrolle und nach Zusatz verschiedener Materialien

Die Diagramme in Abbildung 11 bis Abbildung 13 zeigen, dass sich die zum Teil großen zeitlichen Mobilitätsveränderungen zumeist nach 14-30 Tagen stabilisiert haben. Ein früherer Zeitpunkt als im Standardscreening gewählt, ist daher für eine Beurteilung der zu erwartenden Mobilitätsveränderungen im Freiland für viele Zusätze nicht geeignet. Zur Beantwortung der Frage, ob ein späterer Zeitpunkt Vorteile bietet, ist in Tabelle 14 die Einschätzung der Mobilitätsveränderung nach 30 Tagen der nach 120 Tagen gegenüber gestellt. Dabei ergibt sich je nach Bodenzusatz durchaus eine veränderte Beurteilung im Hinblick auf die Wirksamkeit zur Immobilisierung; in 8 Fällen findet sich eine deutlich geringere Wirksamkeit bei 120 Tagen gegenüber 30 Tagen Einwirkzeit, in 10 Fällen hingegen eine deutlich stärkere.

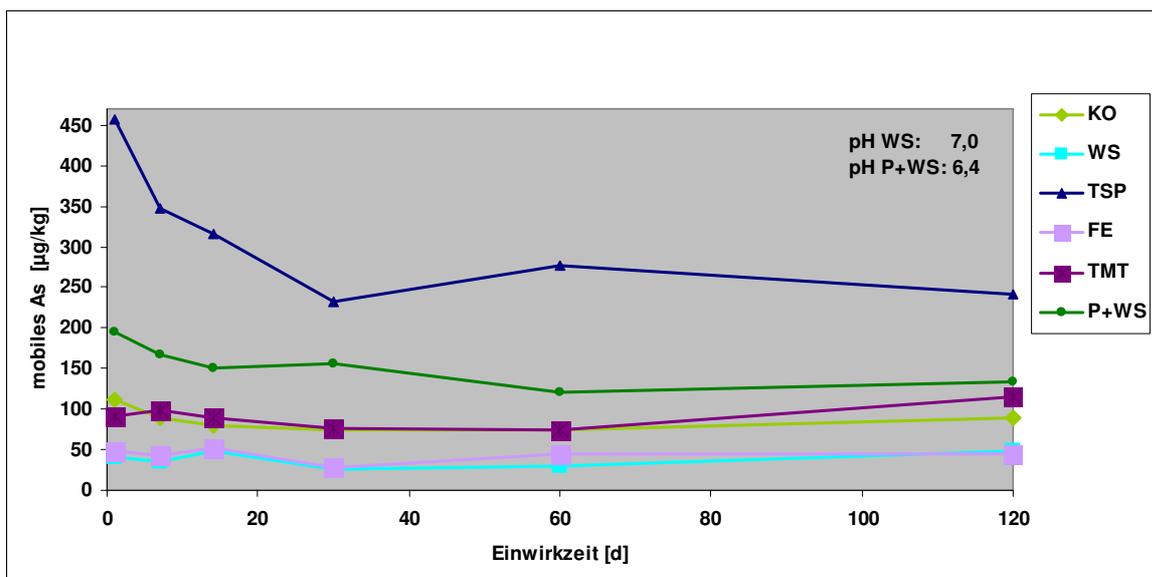


Abbildung 13: Entwicklung der mobilen As-Gehalte über einen Zeitraum von 120 Tagen für den Boden Feierabend 6 für die Kontrolle und nach Zusatz verschiedener Materialien

Eine deutlich bessere Fixierung findet sich zumeist bei Zusätzen, die sich im Boden noch in wirksame Formen umwandeln müssen (FE, FESO₄) oder deren negative Wirkung auf die Mobilität im Zeitverlauf spürbar nachlässt (TSP und deren Kombinationen). Eine durchgängig schlechtere Bewertung für alle drei Elemente findet sich nur für den Bodenzusatz TMT-S, da hier die Fixierung im Zeitverlauf selbst für das extrem gut festgelegte Cd nachlässt. Nach Herstellerangaben ist TMT nach Bildung der Salze mit den Metallen ausgesprochen schwer löslich und selbst im Belebtschlamm von Kläranlagen nicht biologisch abbaubar (Degussa 2007). Die hier im zeitabhängigen Laborversuch ablesbaren Tendenzen sind im Freiland ebenfalls zu erkennen; daher ist die Dauerhaftigkeit einer Immobilisierung durch TMT zumindest kritisch zu hinterfragen.

Tabelle 14: Vergleich der mobilen Gehalte von As, Cd und Zn nach einer Einwirkzeit von 30 bzw. 120 Tagen im Boden F6 mit und ohne Bodenzusätze

Var	As				Cd				Zn			
	30 Tage		120 Tage		30 Tage		120 Tage		30 Tage		120 Tage	
	% [*]	Rg [#]	%	Rg	%	Rg	%	Rg	%	Rg	%	Rg
KO	100	7	100	8	100	9	100	10	100	10	100	9
TSP	311	12	268	12	142	11	98,6	8	125	11	107	10
WS4	36	1	53,9	4	72,8	3	70,9	3	59,2	2	54,5	2
FESO ₄	42,8	3	45	2	113	10	103	11	95,7	9	81	5
MNSO ₄	79,1	5	40,9	1	679	12	647	12	834	12	795	12
FE	37,7	2	49,2	3	91,4	6	76,9	4	71,6	5	49,9	1
MESO	91	6	96,6	6	75,9	4	88,9	5	55	1	60,1	4
ZEO ₂	76,1	4	96,7	7	91,9	8	100	9	87,7	7	95,5	8
TON ₁	110	9	87,6	5	91,9	7	97,7	7	86,3	6	91,4	7
TMT-S	102	8	128	9	8,1	1	24,1	1	87,7	8	118	11
TSP+WS4	210	10	148	10	69,5	2	64,7	2	64,9	3	57,4	3
TSP+MESO	217	11	229	11	88,8	5	90	6	69,2	4	82,6	6

* Angabe in % der unbehandelten Kontrolle mit Bezug auf die jeweilige Einwirkzeit

entspricht dem Rang im Vergleich der 12 untersuchten Varianten

Rote Hervorhebungen bedeuten eine um mindestens 10 % höhere Mobilität als nach 30 Tagen, eine Grüne eine um mindestens 10 % geringere Mobilität

Fazit zum zeitlichen Verlauf der Mobilitätsänderungen:

- Nahezu alle Proben mit und ohne Zusatz zeigen nach dem Start des Versuchs (Befeuchtung) einen „Primäreffekt“ mit zum Teil deutlich erhöhten mobilen Gehalten.
- 14-30 Tage nach Zusatz der Materialien ist dieser Primäreffekt bei den meisten Materialien nicht mehr zu beobachten.
- Insbesondere Materialien, die sich im Boden erst umsetzen müssen (FE, FESO₄) zeigen im weiteren Zeitverlauf bis 120 Tagen eine weitere Abnahme der mobilen Gehalte. Auch die Varianten mit Zusatz von TSP zeigen nach anfänglich stark erhöhten mobilen Gehalten eine Abnahme mit der Zeit, für Cd und Zn bis auf die Werte des unbehandelten Bodens.
- Die immobilisierende Wirkung von TMT-S lässt im Zeitverlauf nach.

5.3 Ergebnisse der Feldversuche

5.3.1 Ergebnisse der Bodenuntersuchungen während des Feldversuchs

Änderungen von äußeren Bedingungen können sich auf die Mobilität von Schadstoffen auswirken. Einfluss zeigen dabei Temperatur, pH-Wert, Wassersättigung und Redox-Potential, die jahreszeitlich bedingt variieren können.

Da die pH-Werte in Böden die Mobilität von Schwermetallen beeinflussen und teilweise noch gekalkt wurde, um beispielsweise die pH-Absenkung nach Behandlung mit TSP zu verhindern, soll als erstes der Verlauf der pH-Werte der Untersuchungsflächen für den jeweiligen Untersuchungszeitraums dargestellt werden.

Die Wirkungen der Zugabestoffe auf den pH-Wert können nicht allgemeingültig bewertet werden, da die Böden der einzelnen Gartenanlagen unterschiedlich reagierten. Zum Beispiel führt die Behandlung mit P+WS in den Duisburger Anlagen Biegerhof und Feierabend zu unterschiedlichen Ergebnissen, in Biegerhof wurde der pH kontinuierlich abgesenkt, in Feierabend hingegen erhöht. Deutliche pH-Werterhöhungen über den gesamten Untersuchungszeitraum wurden durch die Zugabe von MESO, WS und WSL erreicht, hingegen führte Phosphat zu einer Absenkung. Die pH-Werte nach den Behandlungen schwanken in ihrer Höhe stark während des Untersuchungszeitraumes. Hier bilden WS und WSL eine Ausnahme. In Abbildung 14 bis Abbildung 17 sind die pH-Werte der Bodenproben nach den Ernten in den einzelnen Gartenanlagen in den Jahren 2004 bis 2008 dargestellt. Fehlende Werte nach dem Jahr 2006 bedeuten, dass die entsprechenden Flächen für die Untersuchungen nicht weiter genutzt wurden. Vermerkt ist auf den Abbildungen wann zusätzliche Kalkgaben erfolgten, um die pH-Werte zu stabilisieren.

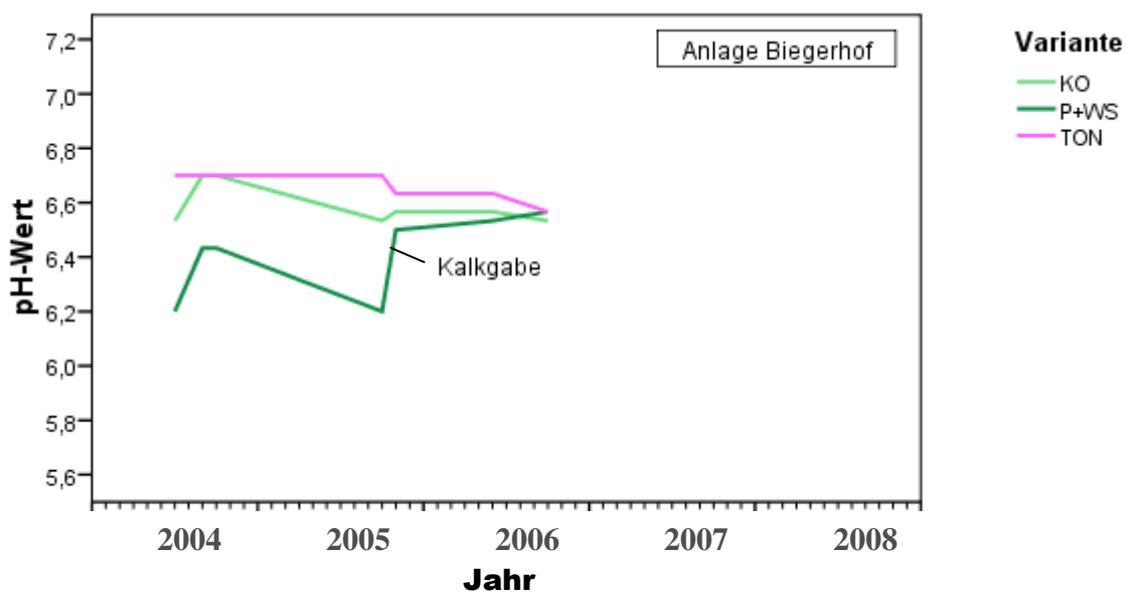


Abbildung 14: Entwicklung der pH-Werte im Boden nach den Behandlungen; Mittelwerte je Variante aller Gärten der Anlage Biegerhof während eines Probenahmetermins (Probenahme nach jeweiliger Ernte)

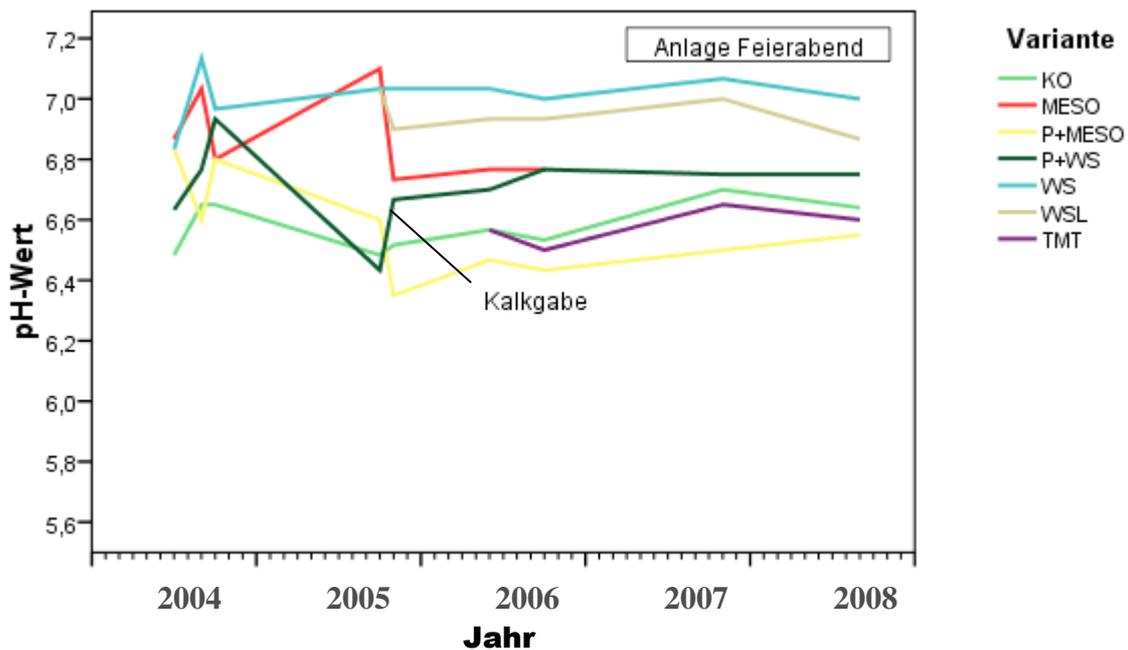


Abbildung 15: Entwicklung der pH-Werte im Boden nach den Behandlungen; Mittelwerte je Variante aller Gärten der Anlage Feierabend während eines Probenahmetermins (Probenahme nach jeweiliger Ernte)

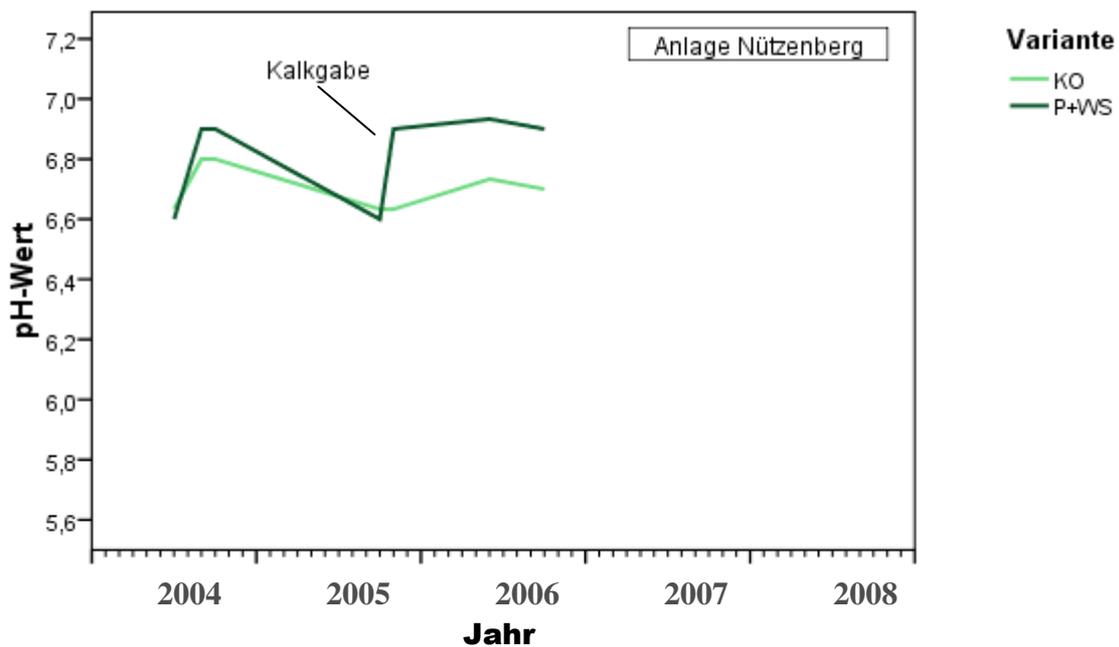


Abbildung 16: Entwicklung der pH-Werte im Boden nach den Behandlungen; Mittelwerte je Variante aller Gärten der Anlage Nützenberg während eines Probenahmetermins (Probenahme nach jeweiliger Ernte)

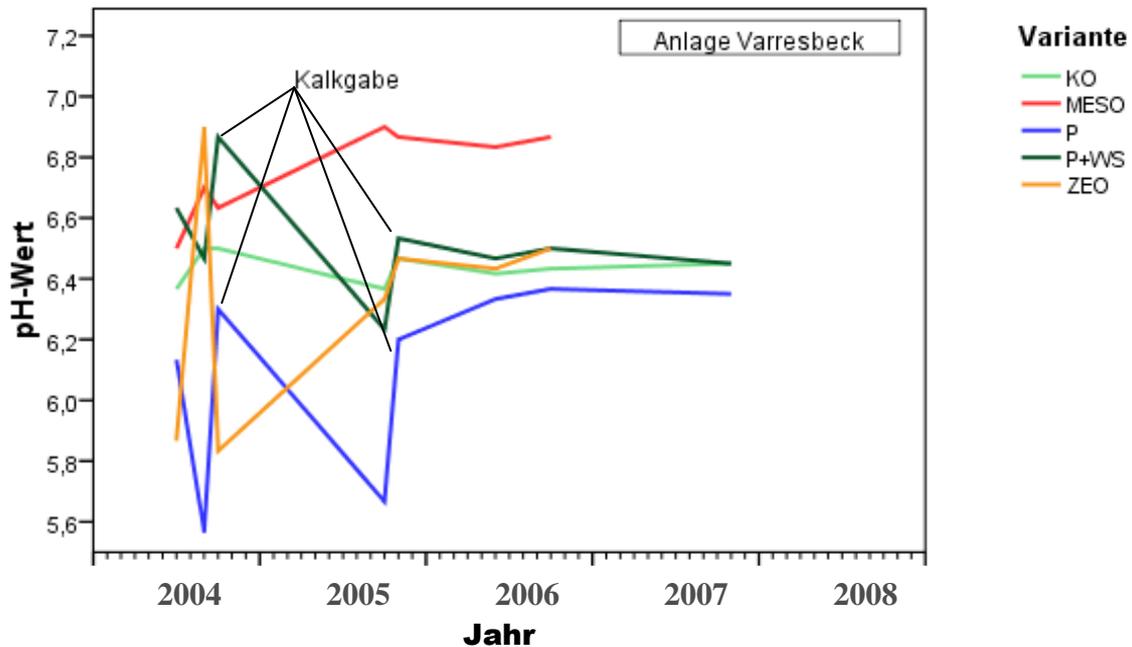


Abbildung 17: Entwicklung der pH-Werte im Boden nach den Behandlungen; Mittelwerte je Variante aller Gärten der Anlage Varresbeck während eines Probenahmetermins (Probenahme nach jeweiliger Ernte)

Um Aussagen über die abnehmende Mobilität und Mobilisierbarkeit der Schwermetalle auf den behandelten Flächen treffen zu können, wurden auch regelmäßig die unbehandelten Kontrollen untersucht. Bei den Freilanduntersuchungen wurden nach der Ernte der Pflanzen gleichzeitig die Bodenproben für die Bestimmung der mobilen Bodengehalte entnommen. Die folgenden Abbildungen zeigen die mobilen Bodengehalte der jeweiligen Gartenanlagen (Mittelwerte aller Gärten einer Gartenanlage) nach allen Ernteterminen der Elemente Cd, Zn und As zum einen absolut und zum anderen relativ im Bezug auf die Kontrollen. Da die meisten Bleikonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze lagen, sind diese nicht dargestellt.

Bei **Cadmium** zeigten sich sowohl bei den absoluten, als auch den relativen Gehalten Unterschiede bei den einzelnen Varianten. Die Anlagen Nützenberg und Varresbeck sind nicht dargestellt, da kaum mobiles Cadmium gemessen werden konnte. Sowohl die relativ niedrigen mobilen Cadmiumgehalte in der Anlage Biegerhof, als auch die höheren mobilen Gehalte in der Anlage Feierabend konnten durch die Behandlung mit P+WS, P+MESO, WS und WSL positiv beeinflusst werden.

In der Anlage Biegerhof (Abbildung 19) konnten die relativen mobilen Cadmiumgehalte nach einer Kalkung durch den Zusatz von P+WS ab September 2005 statistisch signifikant um 56 bis 63 % verringert werden.

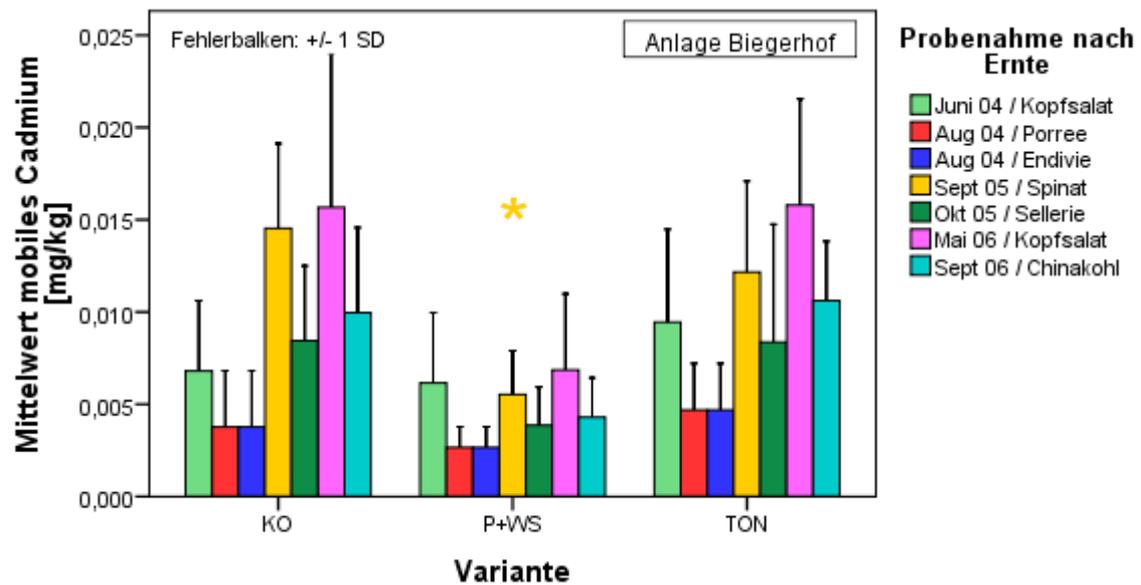


Abbildung 18: Mobile Cadmiumgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

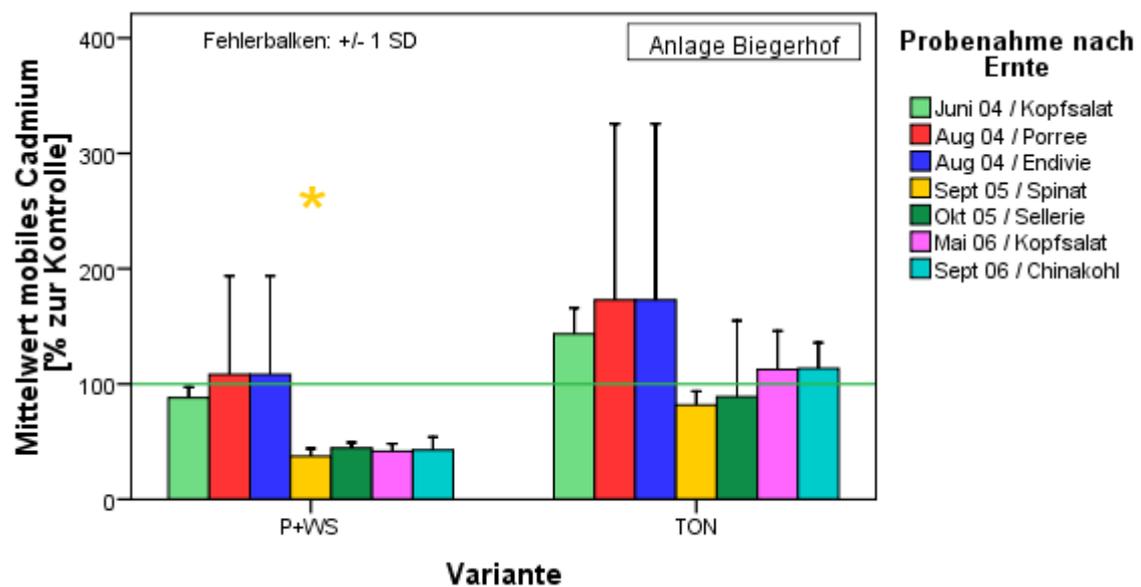


Abbildung 19: Mobile relative Cadmiumgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

In der Anlage Feierabend erkennt man nach der Behandlung mit P+WS bei den Relativwerten (Abbildung 21) ebenfalls die signifikante positive Wirkung auf die Immobilisierung von Cadmium um bis zu 73 %. Zu signifikanten immobilisierenden Wirkungen gegenüber der Kontrolle in der Anlage Feierabend führen ebenso die Behandlungen mit P+MESO, WS und WSL. Nach Zugabe von P+MESO verringerten sich die mobilen Cadmiumgehalte im Untersuchungszeitraum um 22 bis 53 %, nach WS um 36 bis 59 %, nach WSL um 24 bis 46 %.

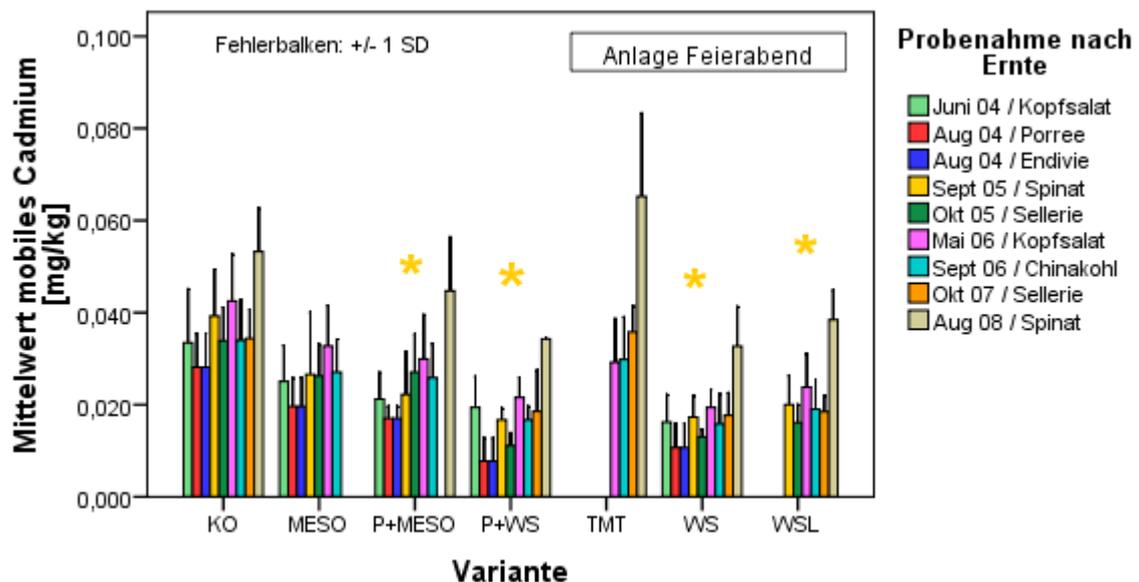


Abbildung 20: Mobile Cadmiumgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

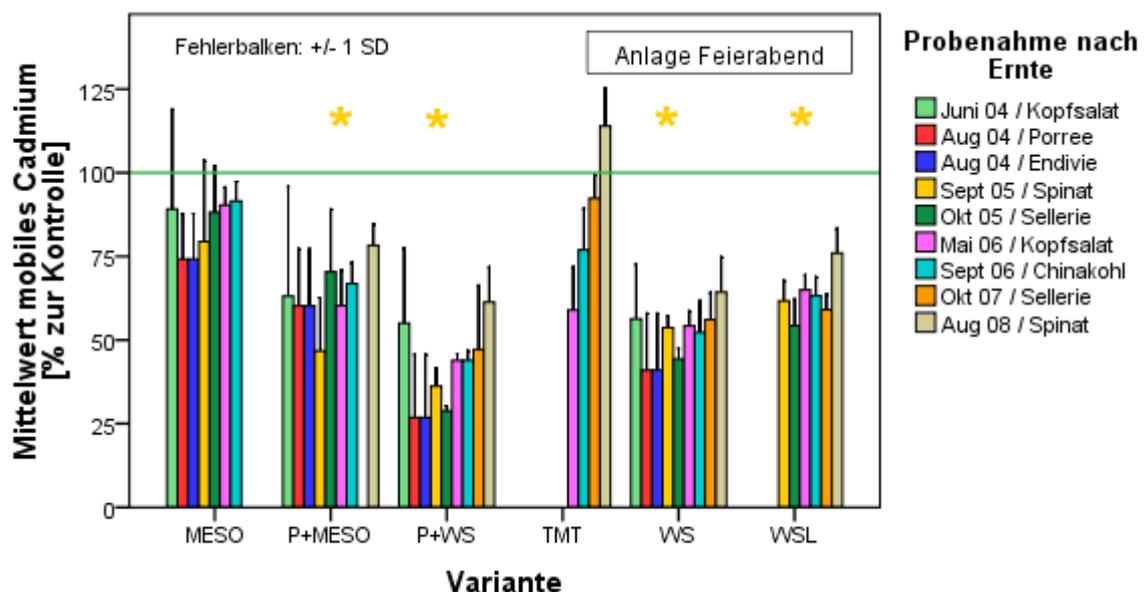


Abbildung 21: Mobile relative Cadmiumgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

Bei der Darstellung der mobilen **Zinkgehalte** wurde die Anlage Nützenberg ausgelassen, da bei dieser die mobilen Zinkgehalte bereits ohne Behandlung sehr niedrig waren. Aber auch hier führte P+WS zu im Mittel 12 % signifikant niedrigeren mobilen Zn-Gehalten (ohne Abbildung) als bei den Kontrollen, was einen Zinkmangel bei den Pflanzen verursachen könnte. Gegen diesen möglichen Mangel sprechen aber die Ergebnisse aus den Ertragsmessungen. Abbildung 22, Abbildung 24 und Abbildung 26 zeigen die mobilen Zinkgehalte im Ammoniumnitrat-Extrakt nach jeder Ernte, während in Abbildung 23, Abbildung 25 und Abbildung 27 wieder der Zusammenhang zu den entsprechenden Kontrollen dargestellt ist.

In der Anlage Biegerhof führt die Behandlung mit P+WS und zeitweise auch die Behandlung mit Ton zur Immobilisierung des mobilen Zinks, die mobilen Zinkgehalte konnten im Untersuchungszeitraum durch die Zugabe von P+WS um 15 bis 48 % verringert werden, durch Ton um 5 bis 19 %.

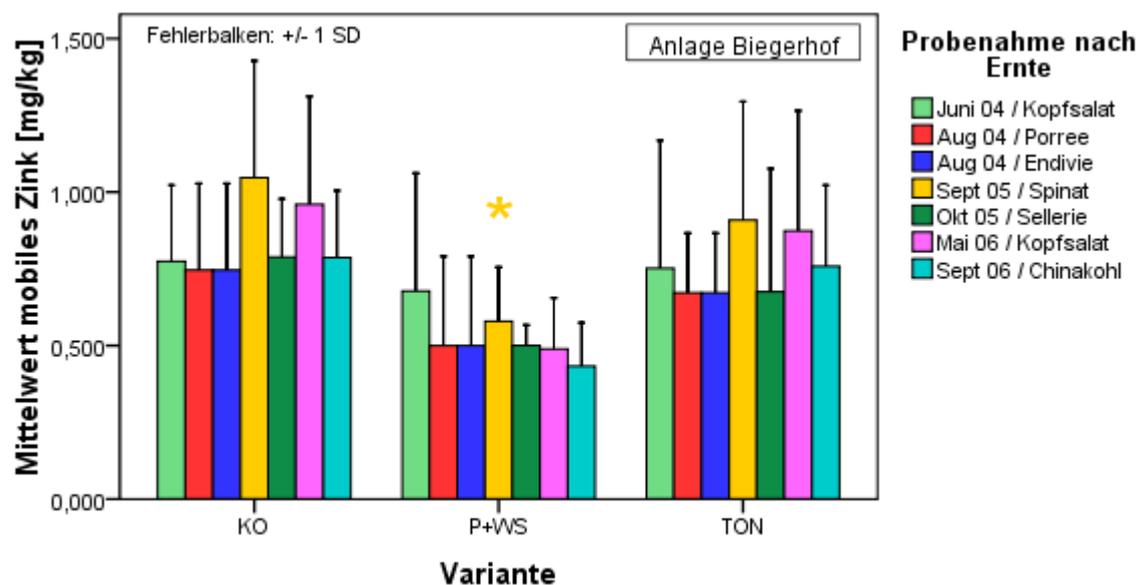


Abbildung 22: Mobile Zinkgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

In der Anlage Feierabend führten während des gesamten Untersuchungszeitraumes die Behandlungen mit MESO, P+MESO, P+WS, WS und WSL sowohl bei den Absolut- (Abbildung 24), als auch bei den Relativwerten (Abbildung 25) zu signifikanten Verringerungen der mobilen Zinkgehalte. Die relativen Abnahmen gegenüber den unbehandelten Flächen betragen nach dem Zusatz von MESO zwischen 29 und 49 %, nach P+MESO 37 bis 67 %, nach P+WS 54 bis 73 %, nach WS 52 bis 78 % und nach WSL 41 bis 81 %. Der Einsatz von TMT seit Mai 2006 führt auf diesen Flächen zum Teil zu höheren mobilen Gehalten gegenüber den unbehandelten Kontrollen.

In den Kontrollproben sowie nach Behandlung mit TMT sind außer im Oktober 07 die Prüfwerte der BBodSchuV von 2 mg/kg Trockenmasse im Hinblick auf Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen überschritten. Anhand der Ertragsmessungen lässt sich jedoch kein verringertes Pflanzenwachstum feststellen.

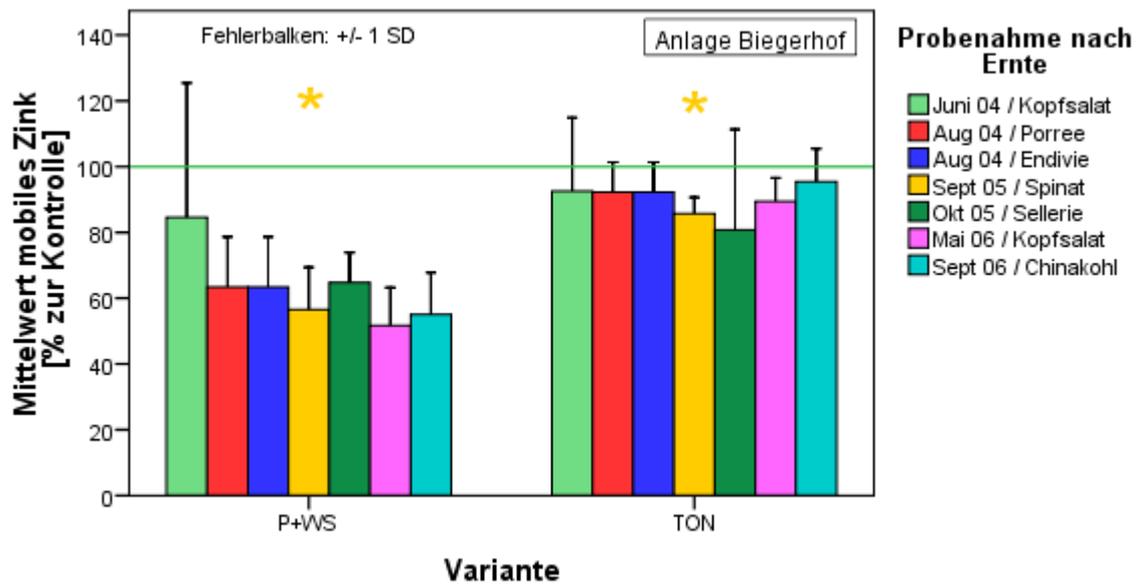


Abbildung 23: Mobile relative Zinkgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

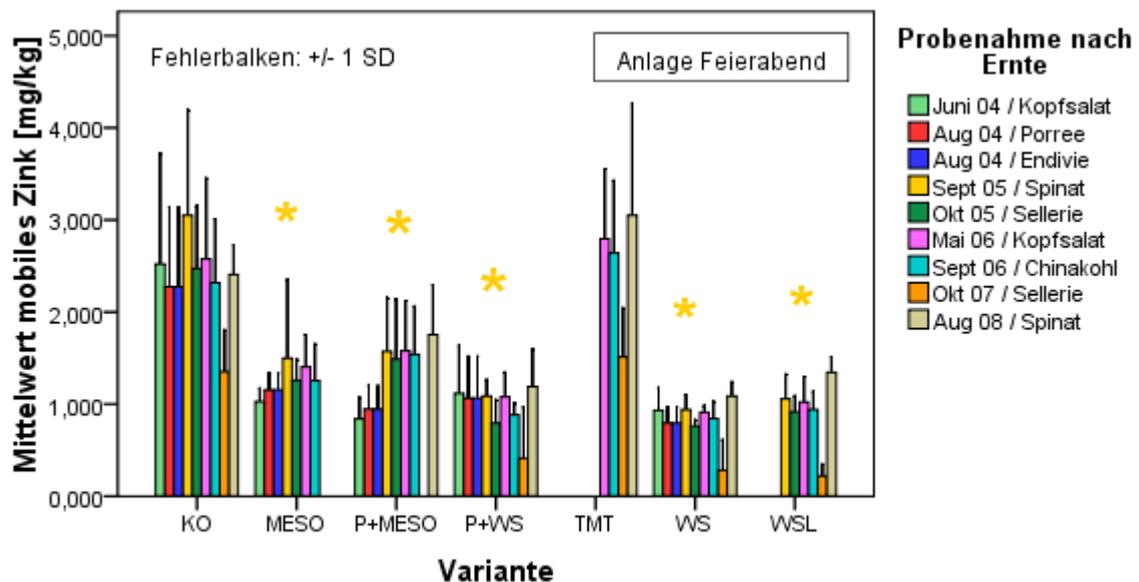


Abbildung 24: Mobile Zinkgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

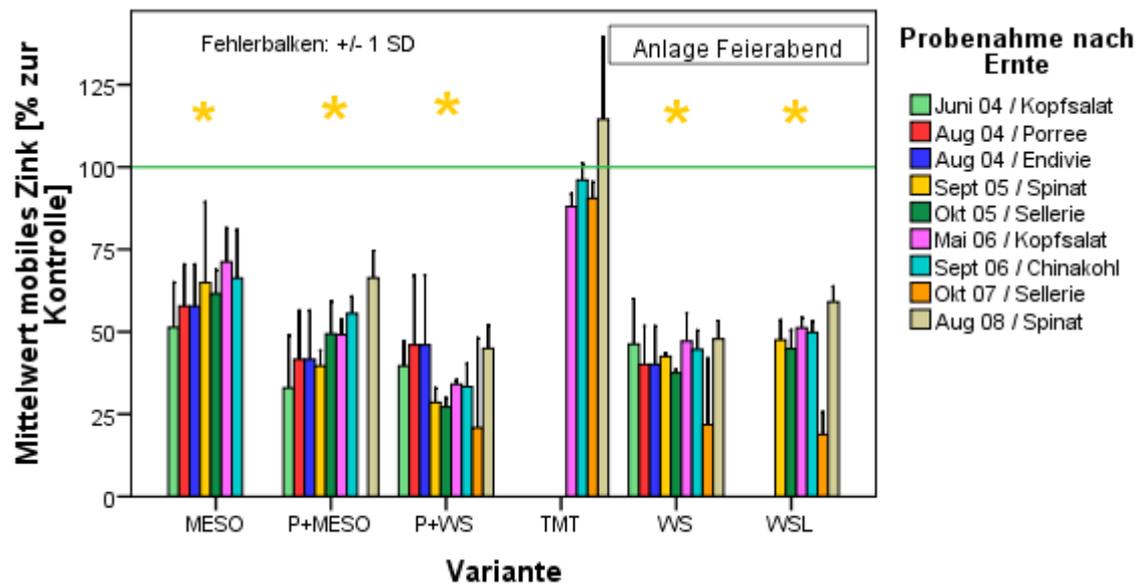


Abbildung 25: Mobile relative Zinkgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

Die ebenfalls in der Gartenanlage Varresbeck durchgeführten Behandlungen mit MESO und P+WS führten absolut (Abbildung 26) und relativ (Abbildung 27) betrachtet zu signifikanten Verringerungen mobiler Zinkgehalte.

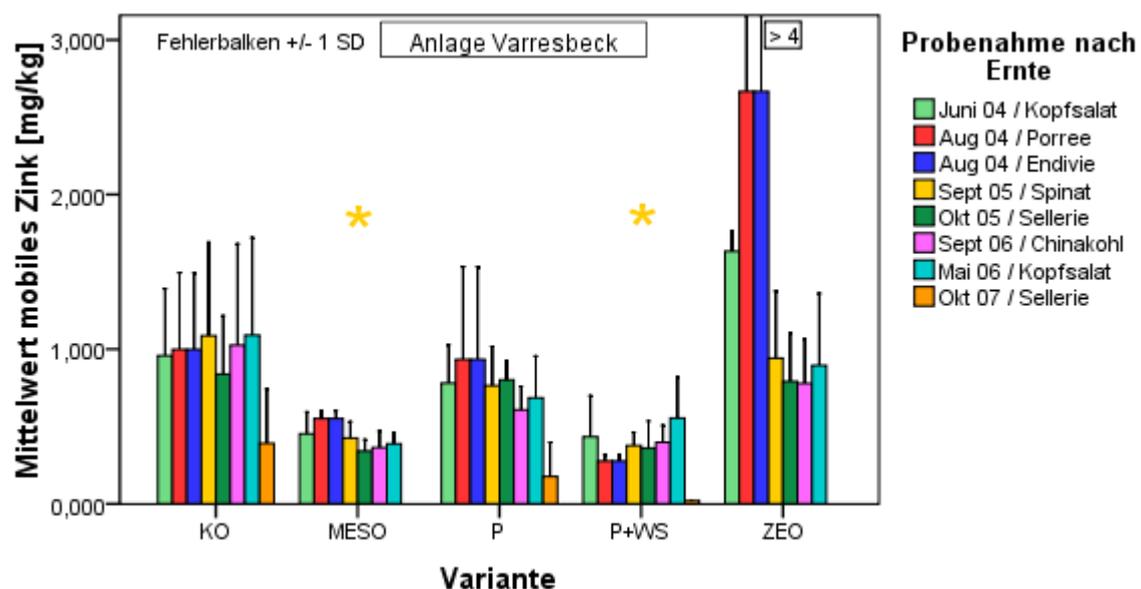


Abbildung 26: Mobile Zinkgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

Für MESO bewegt sich die Reduzierung während des Untersuchungszeitraumes zwischen 39 und 63 %, für P+WS zwischen 38 und 91 %. Die Behandlung mit ZEO führte über den

gesamten Untersuchungszeitraum zu signifikanten Mobilitätssteigerungen zwischen 111 und 179 % gegenüber den unbehandelten Flächen (Abbildung 27) und ist damit zur Immobilisierung von Zink nicht geeignet. Der Zusatz von P führt hingegen nur während des ersten Untersuchungsjahres zu erhöhter Zinkmobilität, während die Gehalte nach einer Kalkung ab September 05 zwischen 18 und 67 % unter denen der Kontrolle liegen.

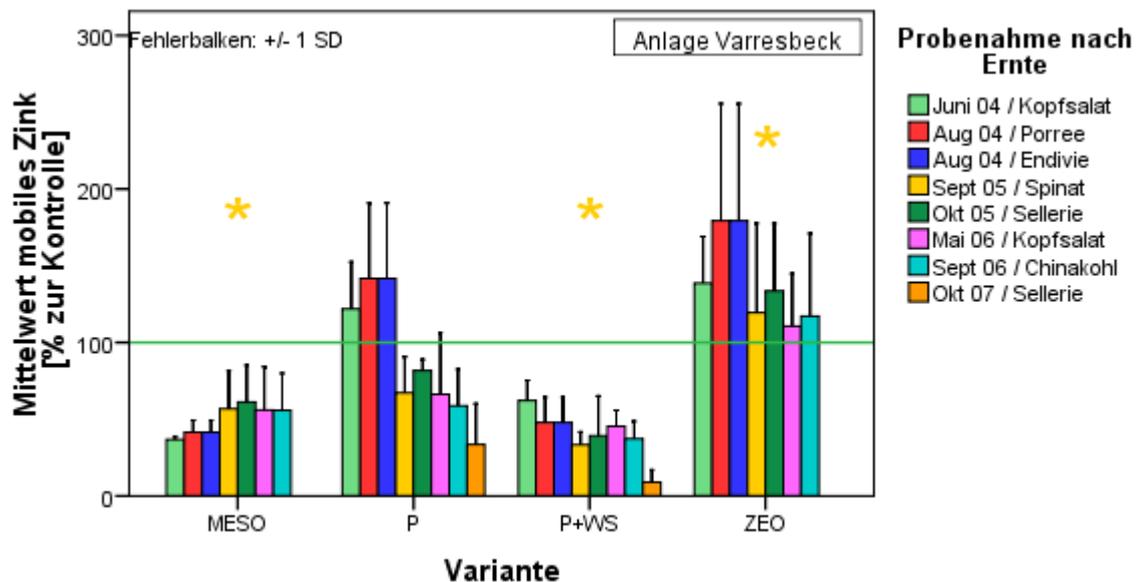


Abbildung 27: Mobile relative Zinkgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

Die mobilen **Arsengehalte** lagen in allen vier Gartenanlagen (Abbildung 28 bis Abbildung 35) in allen Kontrollen sowie in vielen der behandelten Flächen während der ersten drei Probenahmeterminen in 2004 mit nur geringen Ausnahmen über den Werten der nachfolgenden Beprobungen. Das in der Anlage Varresbeck eingesetzte Phosphat (P) (Abbildung 35) führte bis auf eine Ausnahme (Okt 07) zu signifikanten Mobilisierungen des Arsens durch die Konkurrenz von P und As um Austauschplätze an der Bodenmatrix. Im Vergleich zur Kontrolle lagen die Gehalte zwischen 68 und 855 % höher. Entsprechend führten auch die Kombinationen aus P und WS und P+MESO zu einer nicht so starken, aber dennoch signifikanten Mobilisierung von Arsen im Boden. Eine Ausnahme macht hier die Behandlung mit P+WS auf den Flächen Feierabend (Abbildung 30 und Abbildung 31), welche die Mobilität signifikant teilweise bis auf 26 % gegenüber der Kontrolle einschränkte. Auch der in Varresbeck erprobte Zeolith (ZEO) wirkte sich mit Werten bis zu 490 % stark mobilisierend auf Arsen aus. Positiv auf das Arsenverhalten im Boden zeigten sich die Zusätze WS und WSL in der Anlage Feierabend; die relative Arsenmobilität wurde signifikant durch WS um 40 bis 78 % eingeschränkt und durch WSL um 17 bis 78 %.

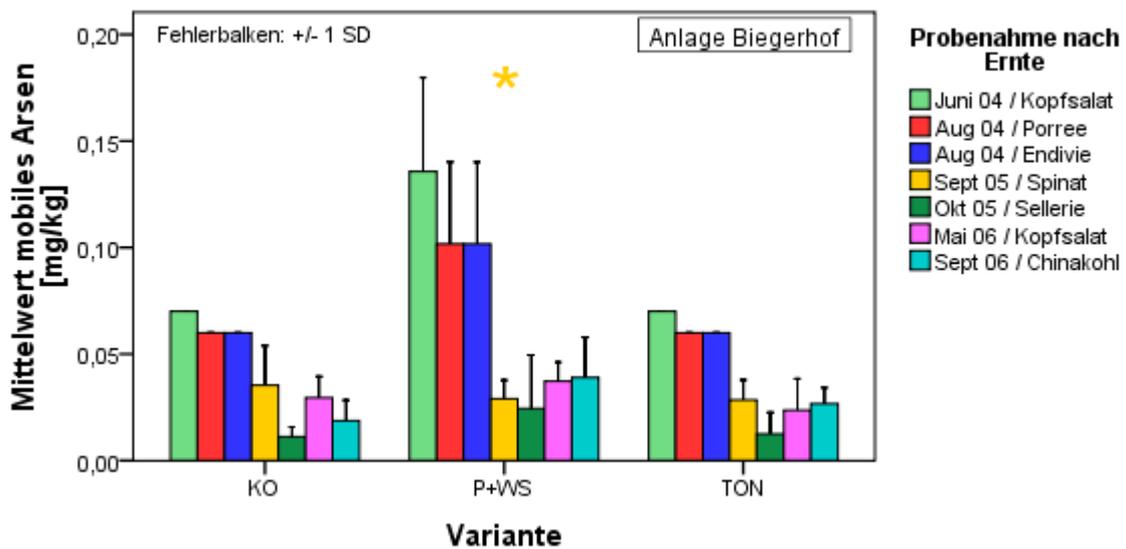


Abbildung 28: Mobile Arsengehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

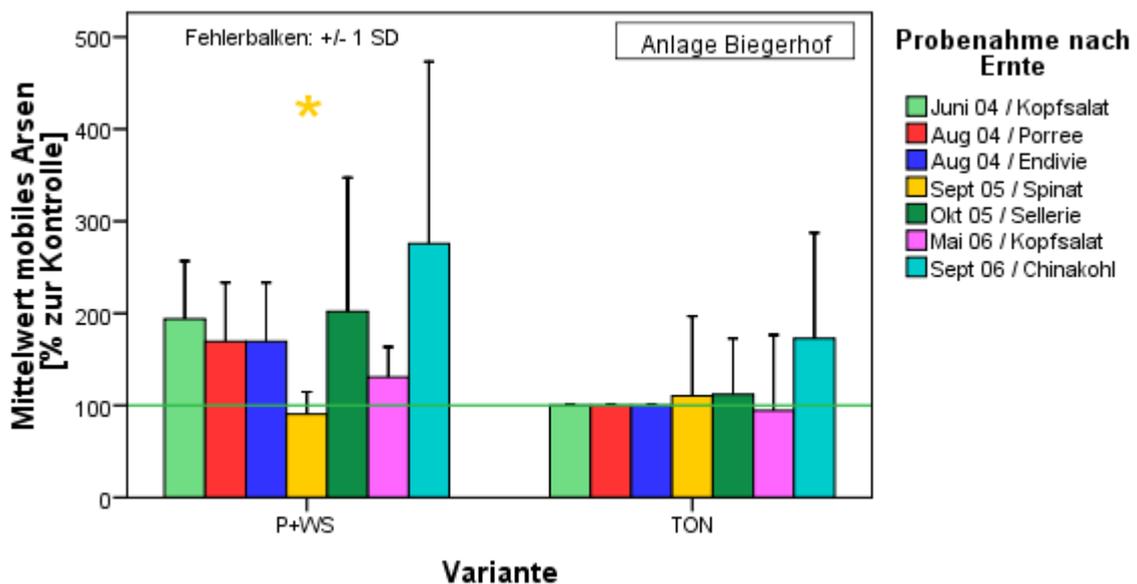


Abbildung 29: Mobile relative Arsengehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

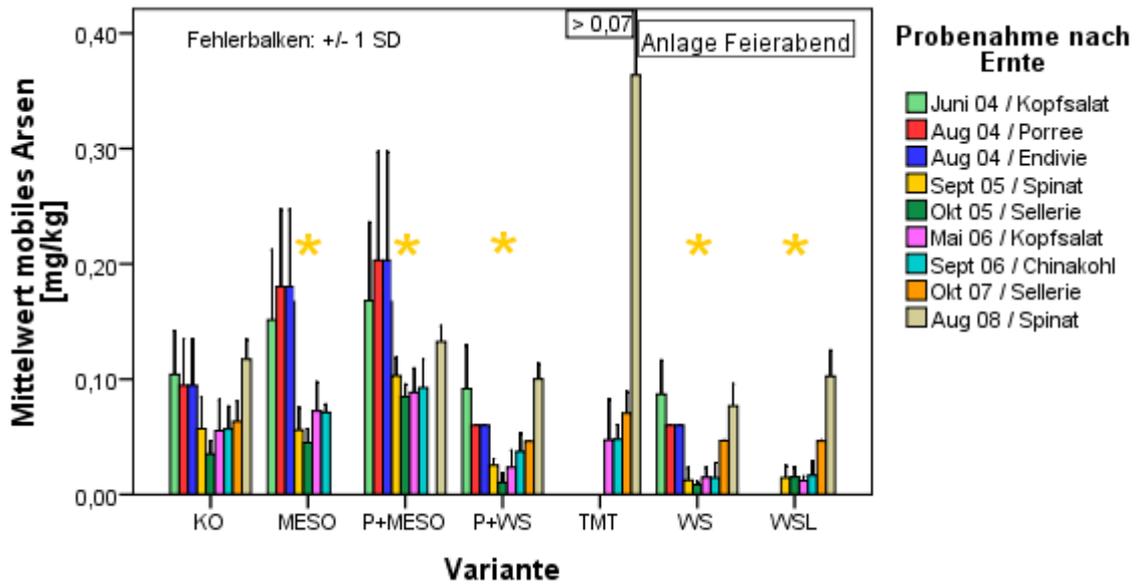


Abbildung 30: Mobile Arsengehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

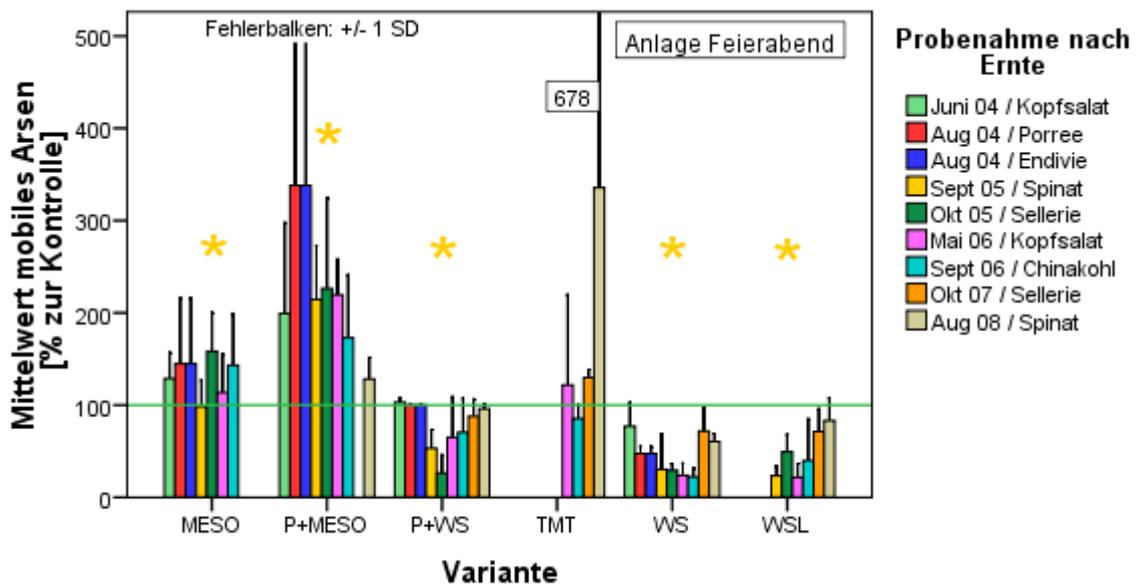


Abbildung 31: Mobile relative Arsengehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

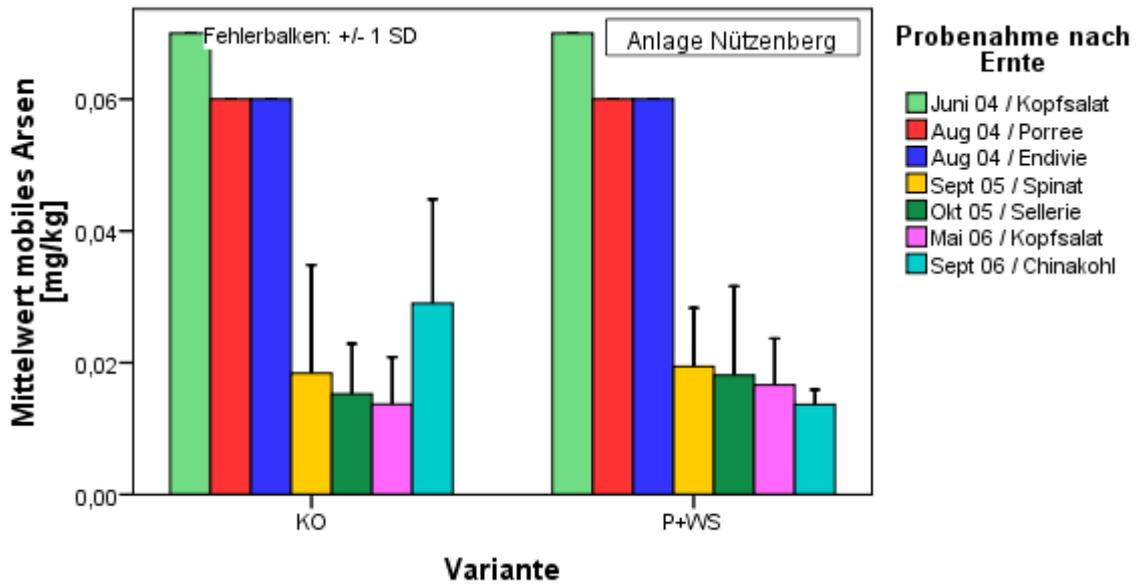


Abbildung 32: Mobile Arsengehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Nützenberg.

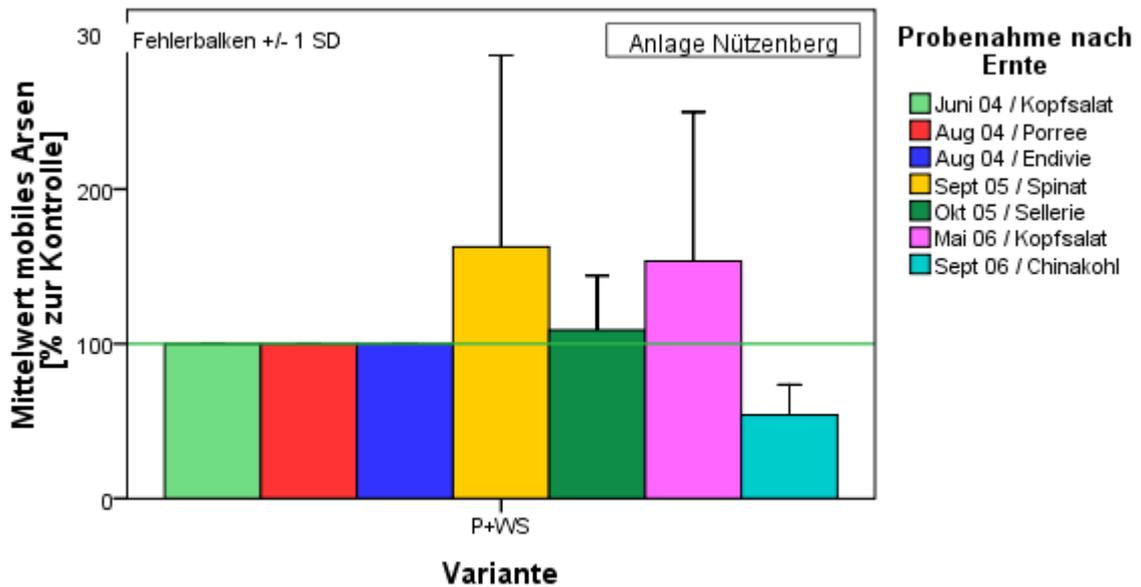


Abbildung 33: Mobile relative Arsengehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Nützenberg.

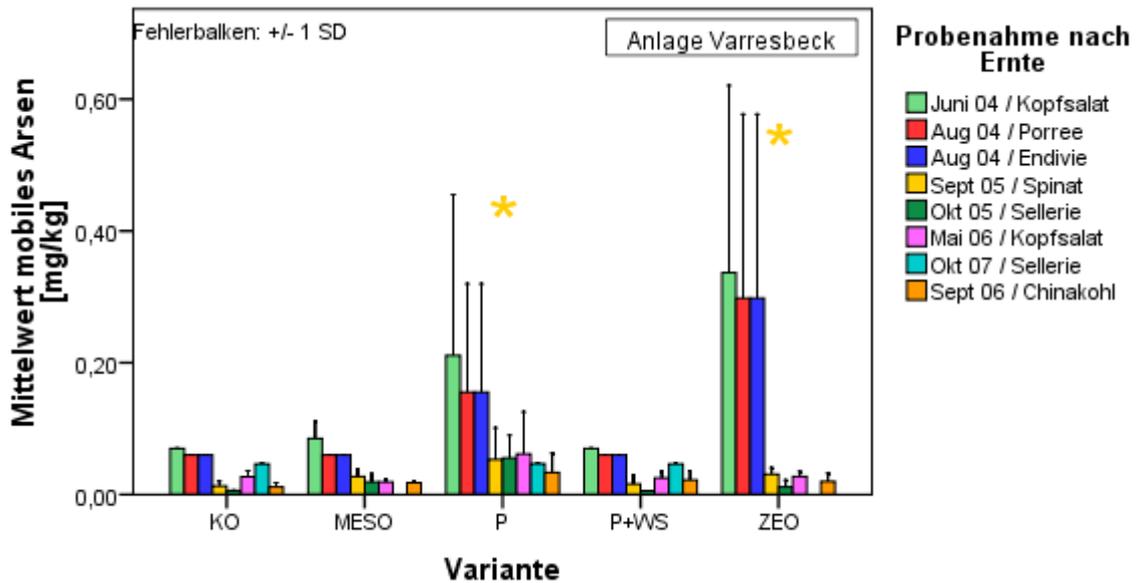


Abbildung 34: Mobile Arsengehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

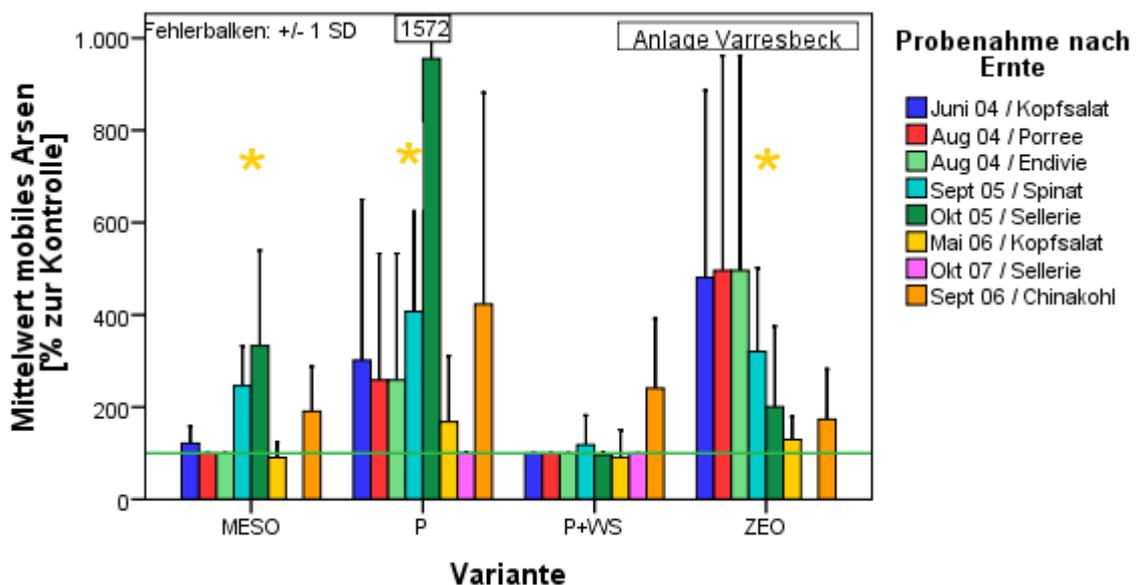


Abbildung 35: Mobile relative Arsengehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

Bei 11 Varianten (ein Garten in jeder Anlage) wurden neben den Ernteterminen zusätzlich im Frühjahr Bodenproben entnommen und auf die mobilen Gehalte von Cd, As, Zn und Pb untersucht. Im Folgenden sind die zeitlichen Verläufe relativ zu den Werten der unbehandelten Kontrollen dargestellt (Abbildung 36 bis Abbildung 37). Der zeitliche Verlauf der mobilen Bleigehalte wird aufgrund zu großer Unsicherheiten nicht dargestellt.

Bei den mobilen **Cd-Gehalten** erkennt man in Abbildung 36 deutlich die Wirkung von WS über den gesamten Untersuchungszeitraum, die nur im Jahresverlauf Schwankungen zeigt,

welche aber nicht den Jahreszeiten zuzuordnen sind. WSL zeigt seit seinem Einsatz einen ähnlichen Verlauf, aber auf einem etwas höheren Niveau. Bei den anderen Varianten gibt es im zeitlichen Verlauf starke Schwankungen. In Biegerhof zeigt die Variante P+WS ab Herbst 2005 aber auch eine deutliche positive Wirkung auf die Cd-Mobilität.

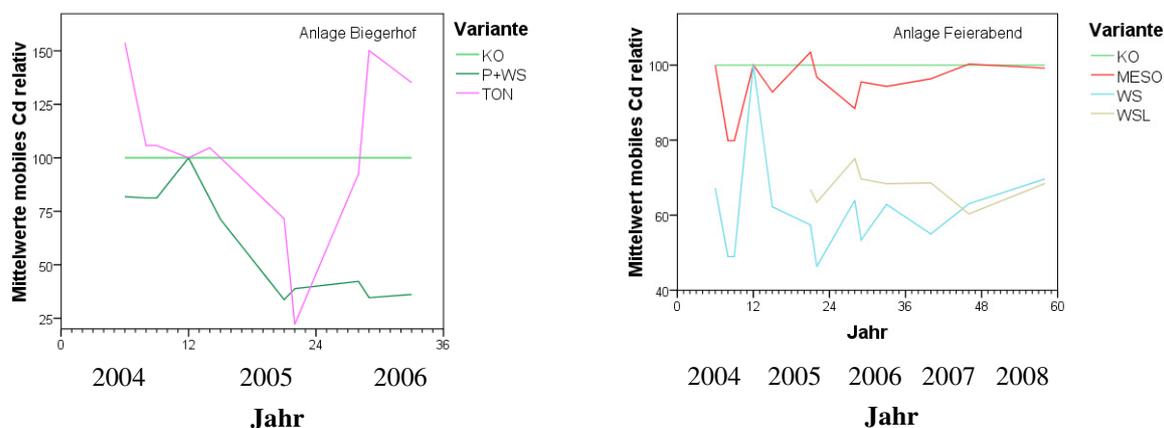
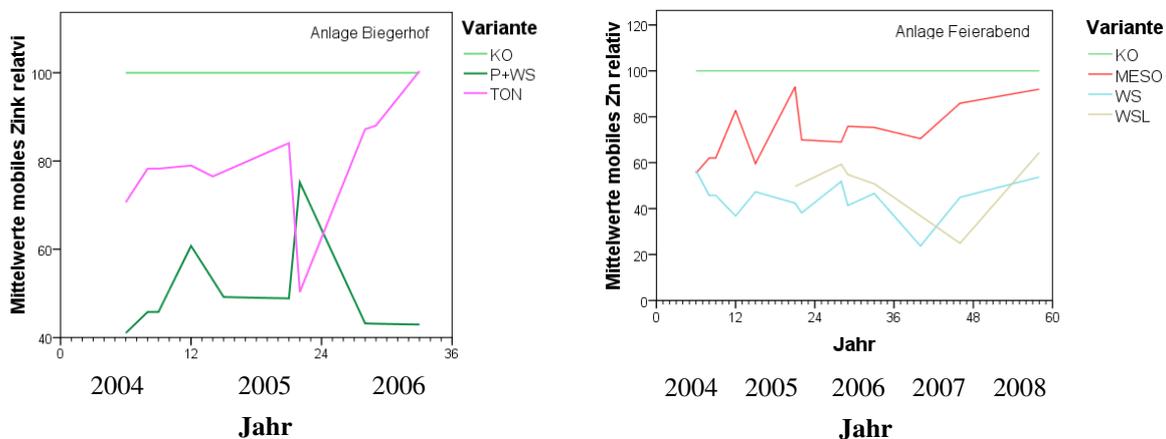


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf (11 Proben im Frühjahr und Herbst) der relativen mobilen Cadmiumgehalte nach Behandlungen im Vergleich zur Kontrolle für die Anlagen Biegerhof und Feierabend

Die Zinkmobilität wird in den Anlagen Biegerhof und Feierabend durch die Zusätze P+WS, MESO, WS und WSL über den gesamten Untersuchungszeitraum vermindert (Abbildung 37). In der Anlage Varresbeck führt nur der Zusatz von P+WS zu anhaltend verminderten mobilen Zinkgehalten.

WS und WSL scheinen also auch über einen längeren Zeitraum ihre Wirkung beizubehalten, da keine Tendenz zur Angleichung an die Kontrolle ersichtlich wird.



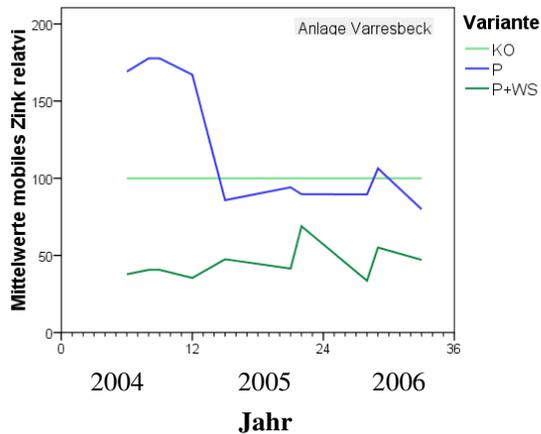


Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf (11 Proben im Frühjahr und Herbst) der relativen mobilen Zinkgehalte nach Behandlungen im Vergleich zur Kontrolle für die Anlagen Biegerhof, Feierabend und Varresbeck

Fazit der Wirkung der Zusätze auf die mobilen Schwermetall- und Arsengehalte:

- Die Zusätze P+WS, WS und WSL verringern die Mobilität von Cd und Zn über den gesamten 5-jährigen Untersuchungszeitraum
- Zu signifikanten Verringerungen kommt es bei Cadmium nach Zugabe von P+WS.
- Zu signifikanten Verringerungen kommt es bei Zink nach Zugabe von MESO, P+MESO, P+WS, WS und WSL.
- Phosphat und Kombinationen mit Phosphat erhöhen die Arsenmobilität und sind somit als Zusatz für Arsen belastete Böden nicht geeignet.

5.3.2 Wirkung auf die Konzentrationen in Pflanzen (Boden-Pflanze)

Insgesamt zeigten sich bei den Pflanzen geringere Minderungen durch die verschiedenen Behandlungen als bei der Mobilität im Boden. Diesen Unterschied zwischen den Effekten auf Mobilität und Pflanzengehalt fanden auch Müller & Pluquet (1999). Dass diese Parameter wenig korrelieren, kann damit zusammenhängen, dass die Pflanze möglicherweise für ihre Versorgung mit Nährstoffen wie Calcium und Magnesium über die Wurzeln Protonen in Form saurer Wurzelexsudate abgeben. So könnten lokal nicht nur die gewünschten Nährstoffe, sondern auch Schwermetalle mobilisiert werden, die ebenfalls aufgenommen werden, obwohl die Mobilität über den Indikator mit Ammoniumnitrat extrahierbaren Anteils eigentlich niedrig ist. Ein weiterer Faktor ist die heterogene Verteilung der Bodenzusätze, die zwar durch die Zusammenstellung einer Mischprobe zur Messung der mobilen Schadstoffanteile in jedem Fall Bereiche mit Bodenzusätzen beinhaltet, was aber für die häufig geringe Wurzelmasse – insbesondere bei zeitlich kurzen Kulturen – nicht immer zutrifft. Im Folgenden wird die Wirkung der Zusätze auf die Pflanzenaufnahme über den gesamten Zeitraum der Untersuchung dargestellt.

Bei den **Cadmiumgehalten** der Pflanzen kam es in den Duisburger Anlagen zu Überschreitungen der Grenzwerte nach der EU-Kontaminantenverordnung für Lebensmittel; für Porree wurde der Grenzwert von 0,05 mg/kg FM (Abbildung 38) und für Sellerie und Spinat der Grenzwert von 0,2 mg/kg FM überschritten (Abbildung 39). Nach Behandlung des Bodens mit dem Zusatz WS in frischer und gefriergetrockneter Form (WSL) waren die Cadmiumgehalte bis auf zwei Ausnahmen (Porree 8/04 und Spinat 8/08) über den gesamten Zeitraum der Untersuchung signifikant niedriger (WS um bis zu 47 % und WSL um bis zu 33 %) (Abbildung 40). Die Behandlung mit P führte in den Wuppertaler Anlagen zu einer signifikanten Steigerung der Cadmiumgehalte um bis zu 283 % im Vergleich zu den Pflanzen der Kontrollfläche. Auch der Zusatz P+WS führte dort teilweise zu erheblichen Steigerungen im Vergleich zu den Pflanzen der unbehandelten Flächen.

Überschreitungen der Cadmiumgehalte in den Pflanzen nach der EU-Kontaminantenverordnung traten in den Anlagen Feierabend und Biegerhof bei Sellerie (Abbildung 39) nach jeder Behandlung auf, auch wenn die Selleriegehalte bei vielen Behandlungen niedriger waren als in der Kontrolle. Auch bei den Spinatpflanzen der Duisburger Anlagen gab es Überschreitungen. Die Gehalte der Ernte im September 05 bewegen sich nah um den Grenzwert herum, der im August 08 geerntete Spinat enthält weit über den Grenzwert hinausgehende Cadmiumgehalte, wobei wahrscheinlich davon auszugehen ist, dass die hohen Anreicherungen auf die verspätete Ernte von geschossenen Pflanzen zurückzuführen ist. Hier führen die Behandlungen (mit Ausnahme WS) zu noch höheren Gehalten im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle. Die Cd-Gehalte von Porree (Abbildung 38) überschritten ebenfalls bei allen Varianten die Grenzwerte.

Entsprechend der niedrigen mobilen Bodengehalte gab es in Wuppertal in den Kontrollen keine Überschreitungen der EU-Kontaminantenverordnung bei den Cadmiumgehalten der Pflanzen (Abbildung 41).

In den Wuppertaler Anlagen führte die Behandlung mit Phosphat in den Selleriepflanzen zu Überschreitungen des Grenzwertes von 0,2 mg/kg FM (Abbildung 41), ebenso wurden die relativen Cadmiumgehalte nach Phosphatgabe signifikant erhöht (Abbildung 42). Auch in der Kombination mit WS kam es teilweise zu deutlich höheren Cadmiumgehalten als in der Kontrolle (Abbildung 42).

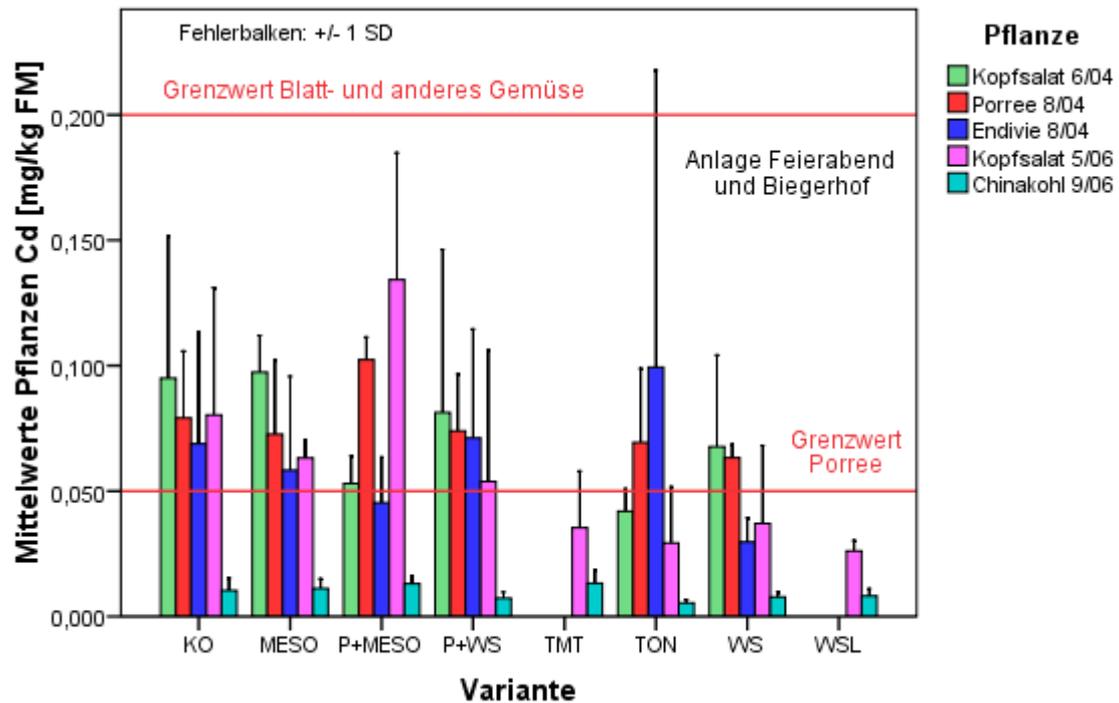


Abbildung 38: Cadmiumgehalte (mg/kg Frischmasse) in Kopfsalat, Porree, Endivie und Chinakohl unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Cadmium in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO

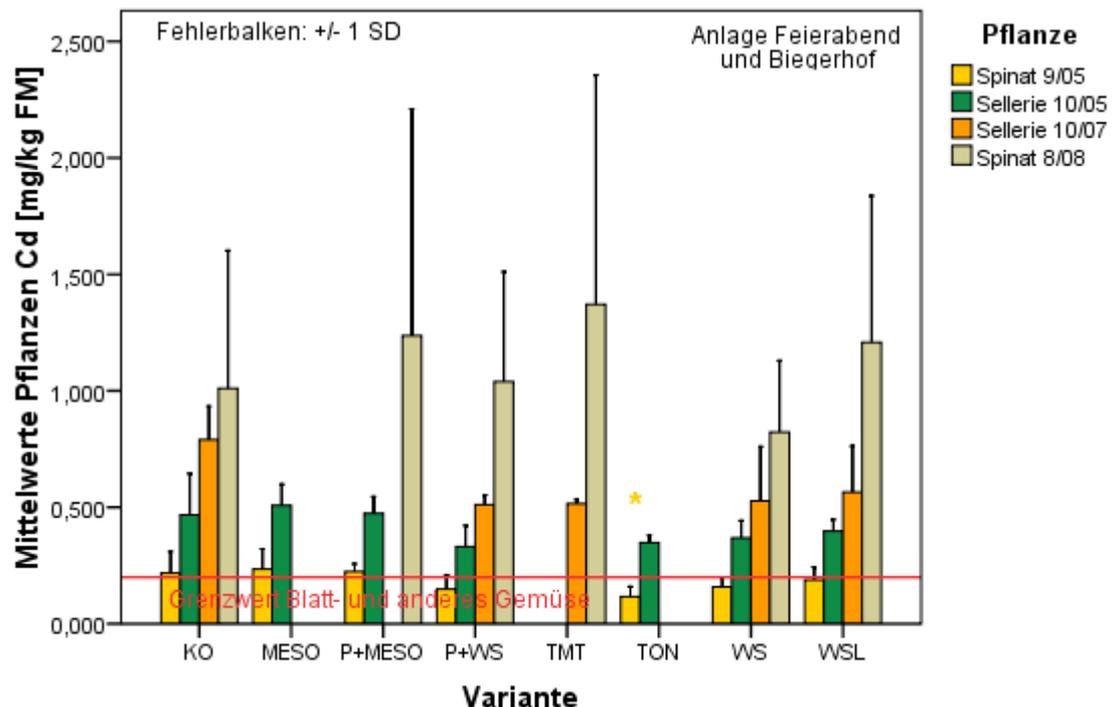


Abbildung 39: Cadmiumgehalte (mg/kg Frischmasse) in Spinat und Sellerie unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Cadmium in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

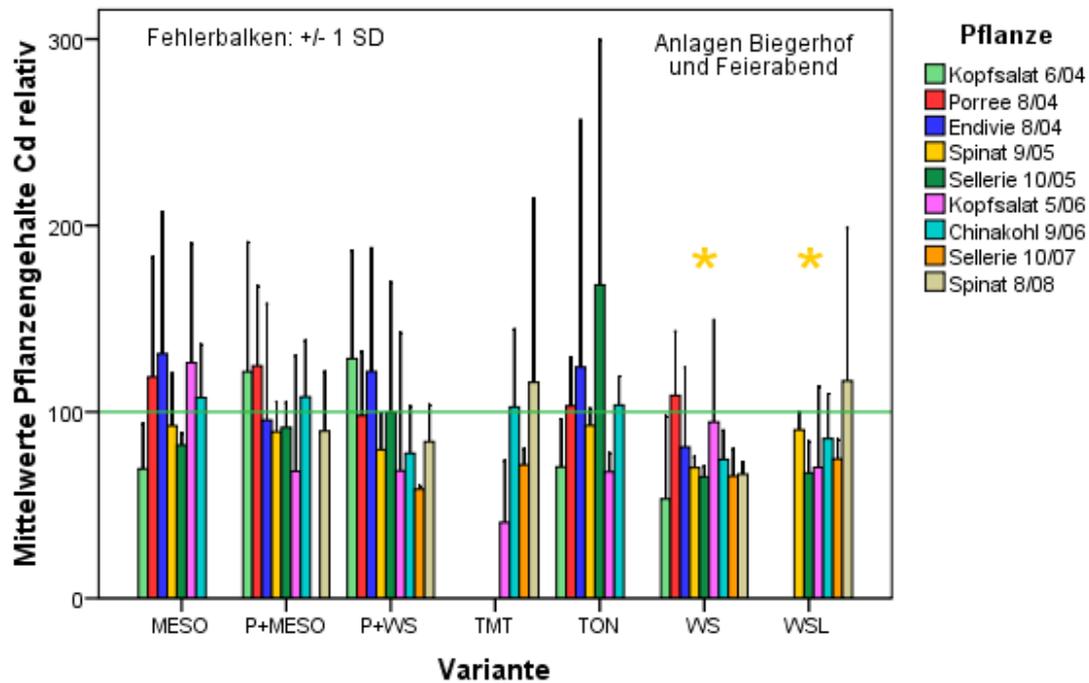


Abbildung 40: Relative Cadmiumgehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

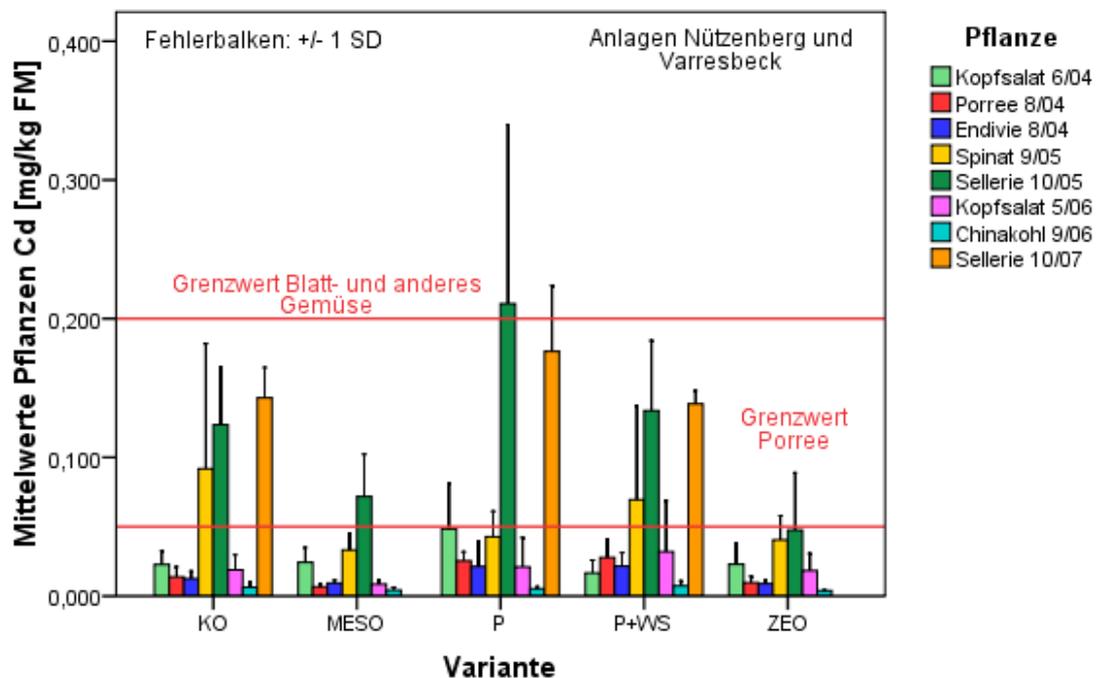


Abbildung 41: Cadmiumgehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen unter verschiedener Bodenbehandlung in den Wuppertaler Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Cadmium in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO

Insgesamt gab es zwischen Cadmium in den Pflanzen nur schwache Korrelationen zu den mobilen ($r=0,26$) und in Königswasser ($r=0,46$) löslichen Cadmiumgehalten im Boden.

Die **Bleigehalte** in den Anlagen Biegerhof und Feierabend überschritten den Grenzwert der EU-Kontaminantenverordnung von 0,1 mg/kg FM für Porree (Abbildung 43). Ebenfalls kam es zu Überschreitungen des Grenzwertes von 0,3 mg/kg FM in Kopf- und Endiviensalat (Abbildung 43) sowie in den Spinatpflanzen (Abbildung 44). Wie in den Abbildungen ersichtlich, treten auch nach den Behandlungen für die Pflanzen Porree, Kopf- und Endiviensalat und Spinat Grenzwertüberschreitungen auf, teilweise mit Erhöhungen gegenüber der Kontrolle. Auffällig sind die stark erhöhten Pb-Gehalte im Spinat im Jahr 2008, die um das bis zu 6-fache höher waren als im Jahr 2005 (Abbildung 44). Dies wird darauf zurück geführt, dass der Spinat 2008 erst sehr spät gepflanzt werden konnte und bei der Ernte bei sehr geringen Erträgen teilweise schon geschossen war. Dieses untypische Wuchsverhalten führte offensichtlich auch zu einer starken Schwermetallanreicherung in den Blättern.

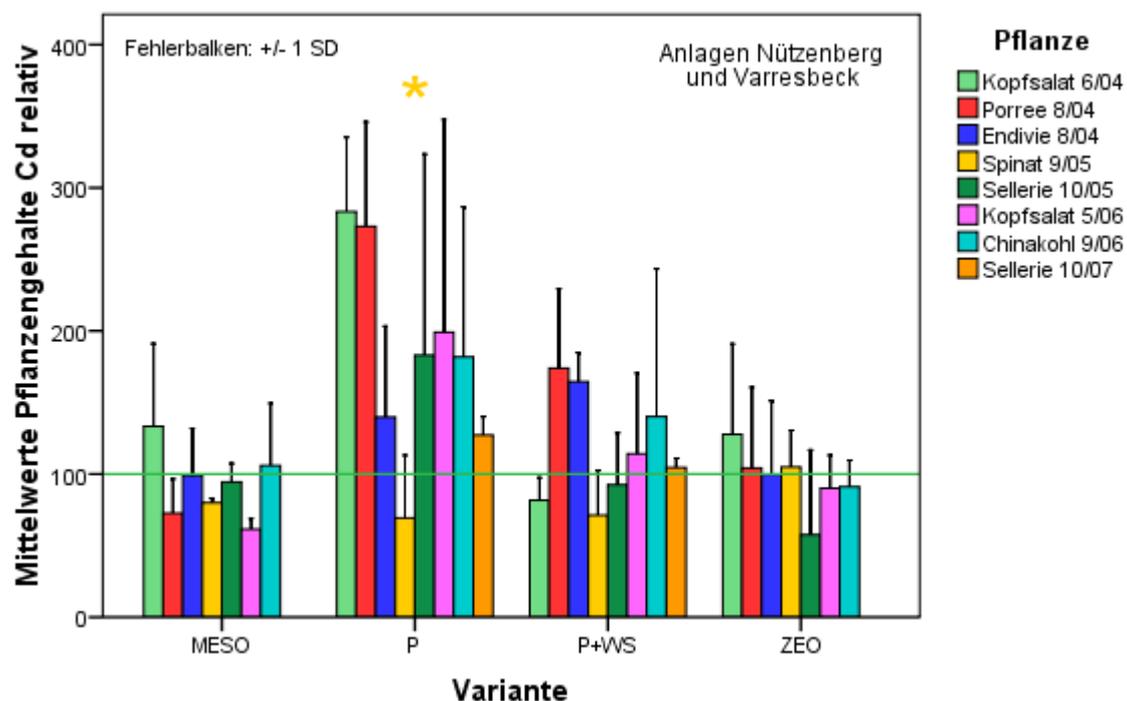


Abbildung 42: Relative Cadmiumgehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck

In den Anlagen Varresbeck und Nützenberg kam es in den Kontrollen bei Porree und Kopfsalat zu Grenzwertüberschreitungen. Nach den Behandlungen mit P und ZEO kam es zu besonders hohen Bleigehalten im Kopfsalat im Juni 2004 (Abbildung 45). Bei der P-Behandlung ist dies vermutlich darauf zurück zu führen, dass die pH-Werte trotz Kalkung zu Beginn der Versuche noch vermindert waren. Bei der Ernte des Kopfsalats lagen sie nur noch 0,3 Einheiten unter den Werten der Kontrollen.

Die relativen **Bleigehalte** aller Pflanzen konnten weder in den Duisburger, noch in den Wuppertaler Anlagen durch die Zusätze signifikant gemindert werden (Abbildung 46 und Abbildung 47), wobei zu beachten ist, dass einzelne Pflanzen – wie besonders Kopfsalat und Spinat – durch teilweise extrem hohe Werte auffallen. Die Anreicherung von Blei wird in

einzelnen Pflanzen durchaus durch unterschiedliche Zusätze im Vergleich zur Kontrolle gemindert. In den Duisburger Anlagen fällt besonders der Zusatz WSL positiv auf, es konnten um bis zu 36 % verringerte Bleigehalte gegenüber der Kontrolle gemessen werden (Abbildung 46). In den Anlagen Biegerhof und Feierabend (Abbildung 46) lässt sich erkennen, dass nicht nur die Behandlungen die Bleiaufnahme in die Pflanzen steuern, sondern dies auch in Abhängigkeit von der Art der Pflanze geschieht; da bis auf eine Ausnahme (Spinat 9/05 nach Behandlung mit TON) die Bleigehalte in Spinat 9/05 und Sellerie 10/05 deutlich unter denen der Kontrolle liegen. In den Anlagen Nützenberg und Varresbeck führte die Behandlung mit P mit Ausnahme der ersten beiden und der letzten Kultur zu verringerten Bleigehalten in den Pflanzen, aber auch die anderen Behandlungen führen während einzelner Kulturen immer wieder zu einer niedrigeren Bleiaufnahme gegenüber der Kontrolle.

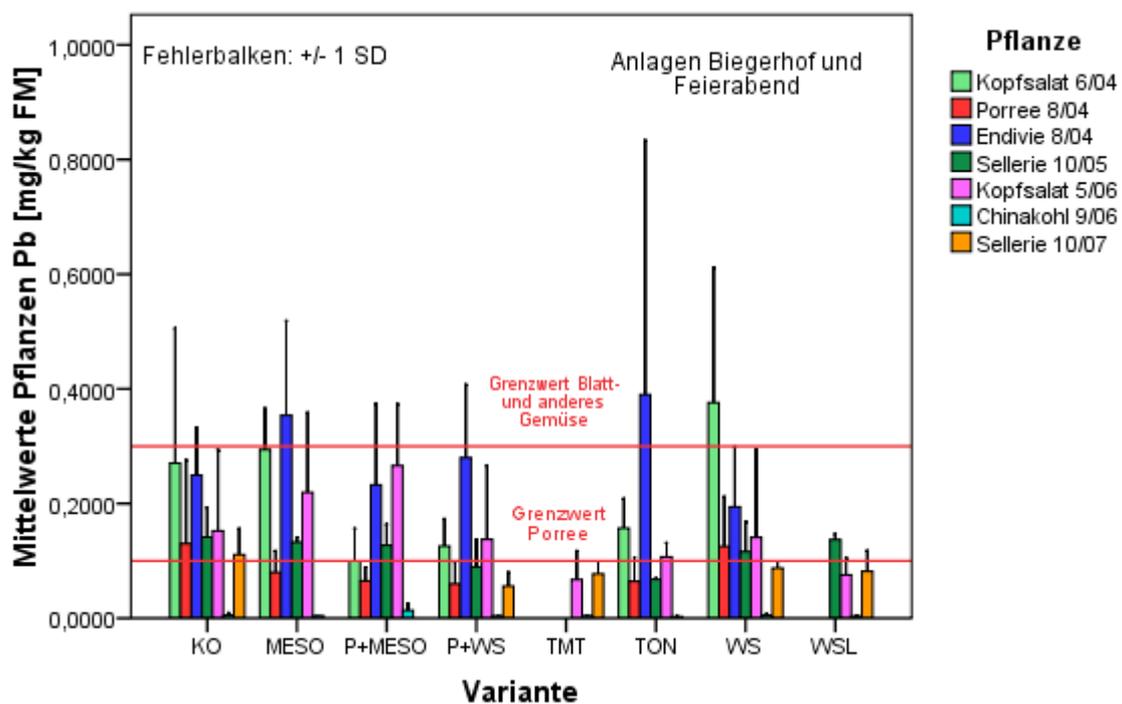


Abbildung 43: Bleigehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen (außer Spinat) unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Blei in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO

Der Zusatz P zeigt auf die Aufnahme von Blei und Cadmium in die Pflanzen unterschiedliche Wirkung, da die Gehalte von Pb meist vermindert, die von Cd aber signifikant erhöht werden.

Für **Zinkgehalte** in Gemüse gibt es keine Grenzwerte nach der EU-Kontaminantenverordnung. Aus Abbildung 48 und Abbildung 49 sind die Zinkgehalte in mg/kg Frischmasse zu entnehmen. Mit besonders hohen Schwermetallanreicherungen fällt auch hier wieder Spinat auf, der in den Duisburger sowie auch in den Wuppertaler Anlagen mit Abstand die höchsten Zinkgehalte in den Kontrollen und nach den Behandlungen aufweist, wobei die Aufnahme auf den Duisburger Flächen noch um einiges höher ist. Wie schon erwähnt, sind die extrem hohen Werte der Spinaternte 8/08 wahrscheinlich durch die geschossenen Pflanzen zustande gekommen. Bei der vergleichenden Betrachtung der beiden Gartenanlagen fällt besonders das ähnliche Verhältnis der Zinkgehalte der einzelnen Kulturen

innerhalb der Varianten auf: Die Kontrollen sowie die Varianten MESO und P+WS – obwohl auf unterschiedlichem Niveau – zeigen beim Vergleich der Pflanzen zueinander fast identische Verhältnisse. Eine Ausnahme bildet der in 9/06 geerntete Chinakohl; dieser hat in Wuppertal trotz geringer Zinkgehalte im Boden wesentlich mehr Zink angereichert als in Duisburg.

Die relativen **Zinkgehalte** in einzelnen Kulturen konnten durch mehrere Zusätze erfolgreich vermindert werden. Zusammenfassend wurden in den Duisburger Anlagen Biegerhof und Feierabend signifikante Minderungen im Vergleich zur Kontrolle durch den Zusatz WS um bis zu 35 % erreicht sowie separat in der Anlage Feierabend auch durch P+WS um bis zu 26 % (Abbildung 50).

Auch in den Anlagen Nützenberg und Varresbeck (Abbildung 51) führen die Behandlungen in verschiedenen Pflanzen zu deutlichen Minderungen der Zinkgehalte. Für alle Pflanzen signifikant zeigte sich in Wuppertal die Behandlung mit MESO bei Minderungen um bis zu 30 %, bei P+WS und P dagegen nur für den Spinat.

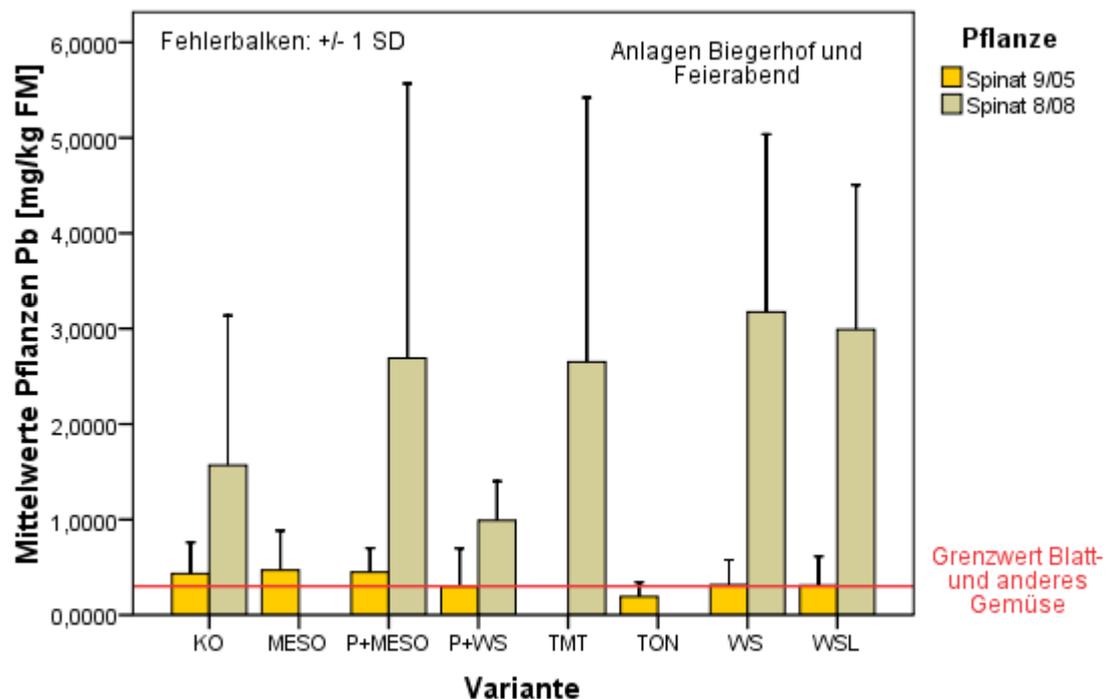


Abbildung 44: Bleigehalte (mg/kg Frischmasse) in Spinat unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen in den Jahren 05 und 08; eingezeichnet sind die Grenzwerte für Blei in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO

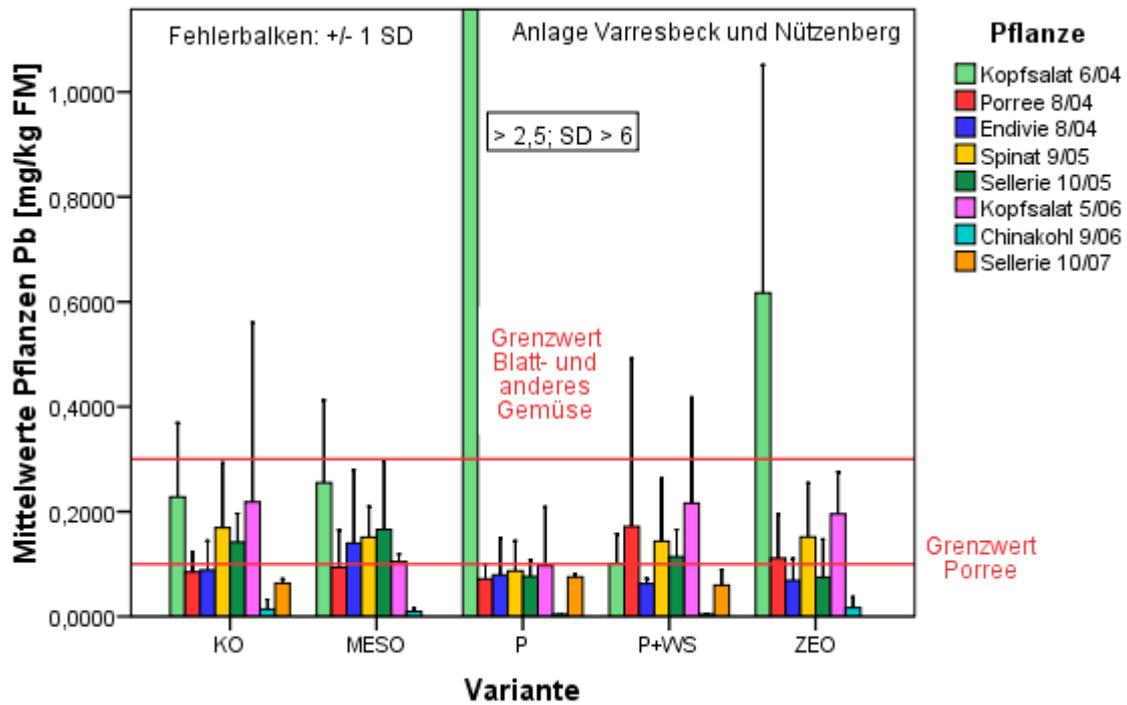


Abbildung 45: Bleigehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen unter verschiedener Bodenbehandlung in den Wuppertaler Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Blei in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO

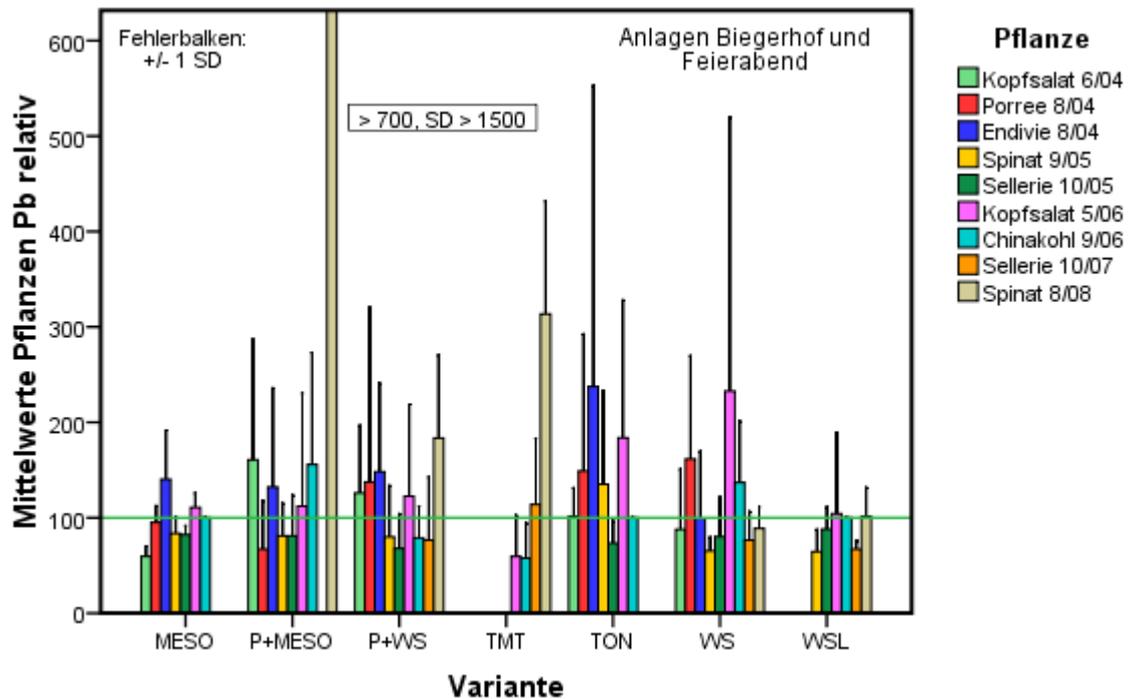


Abbildung 46: Relative Bleigehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend

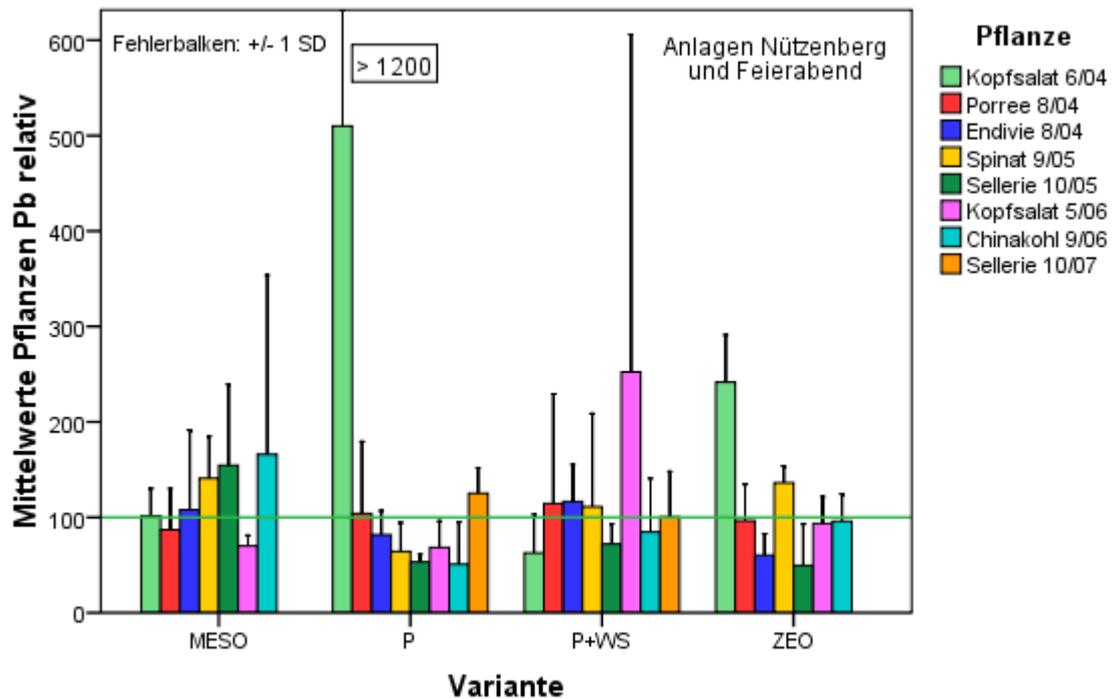


Abbildung 47: Relative Bleigehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck

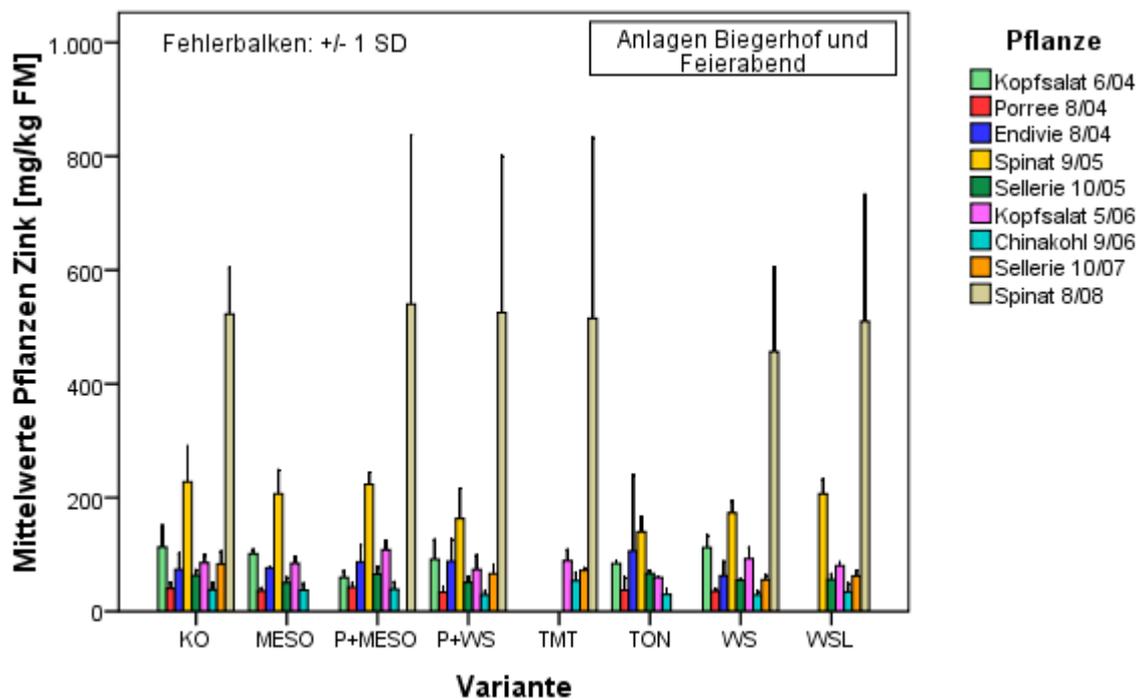


Abbildung 48: Zinkgehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen

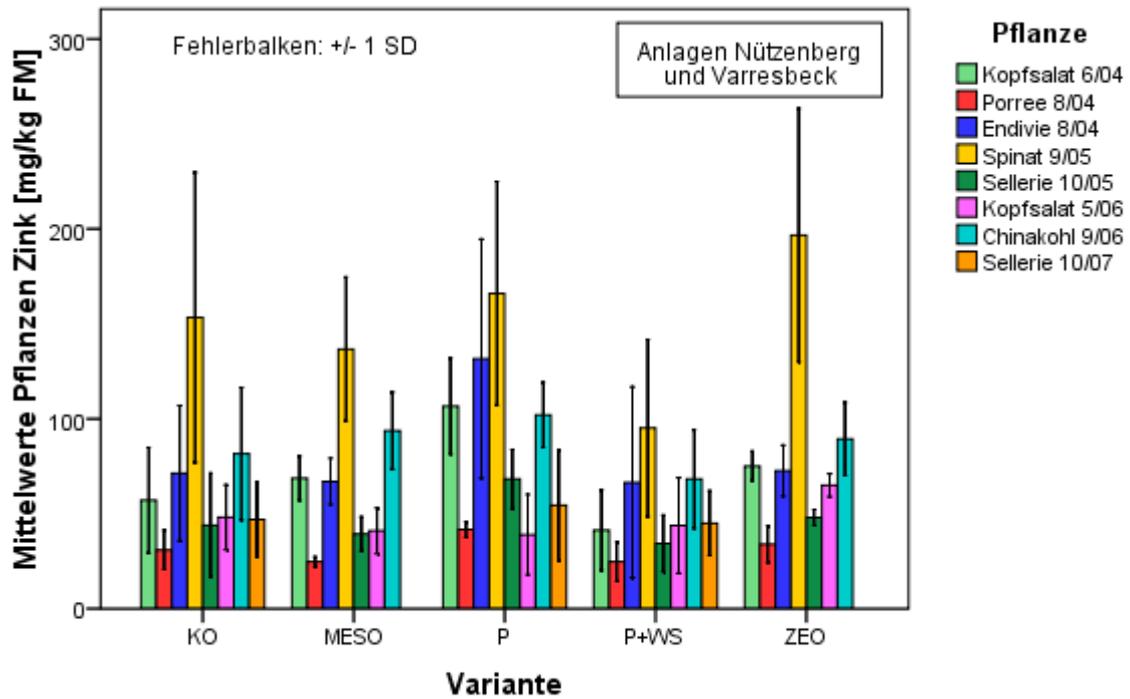


Abbildung 49: Zinkgehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen unter verschiedener Bodenbehandlung in den Wuppertaler Kleingartenanlagen.

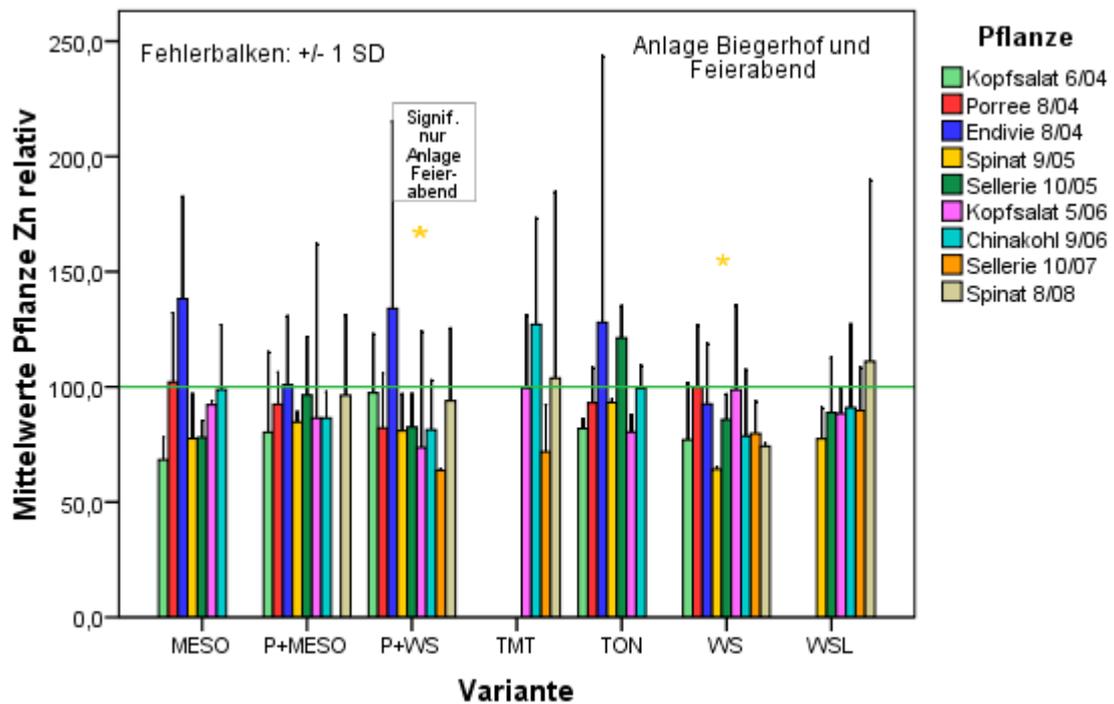


Abbildung 50: Relative Zinkgehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

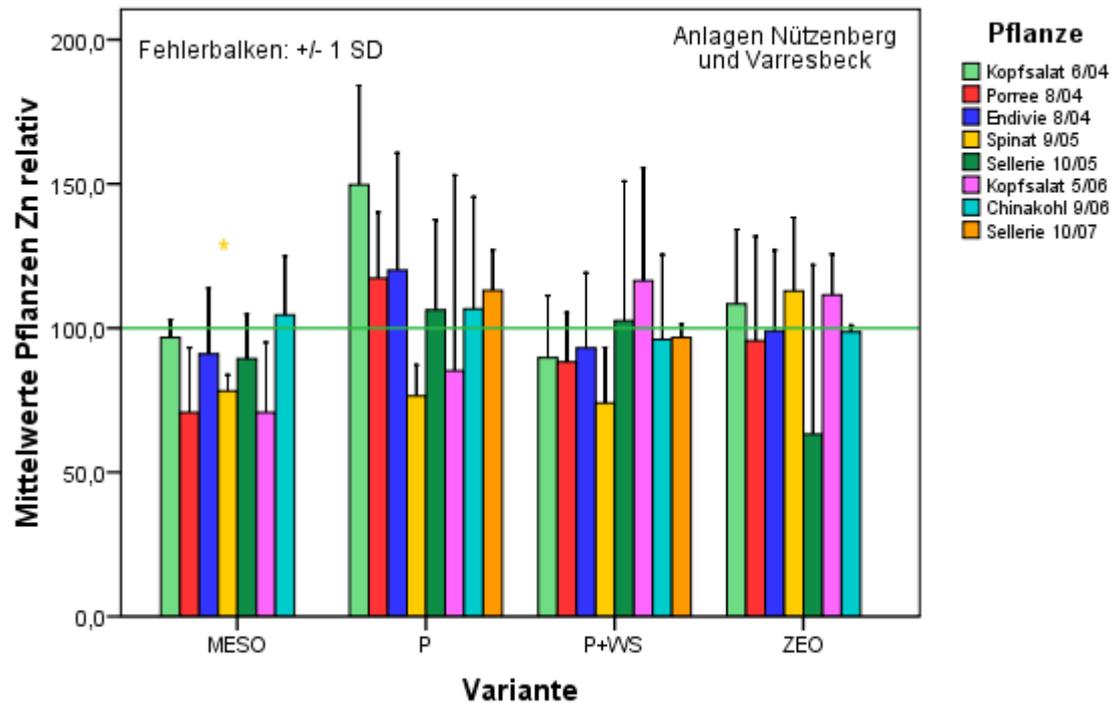


Abbildung 51: Relative Zingehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).

Bei einigen Kulturen wurden Ertragsmessungen durchgeführt, und zwar bei Kopfsalat 6/04, 5/06, Endivie und Porree 8/04 und Sellerie 10/05. Auch diesbezüglich zeigten die Zusätze teilweise positive Ergebnisse (Abbildung 52). Zur signifikanten Minderung des Ertrags kam es durch keinen Zusatz, allerdings waren die Erträge mit einer Ausnahme (Kopfsalat/5/06) bei der mit Tonmehl behandelten Fläche niedriger als ohne Behandlung. P+WS führte durchweg zu Ertragssteigerungen gegenüber der Kontrolle, die Frischmasse wurde signifikant um durchschnittlich 15,8 % gesteigert. Kein weiterer Zusatz bewirkte eine generelle Steigerung des Ertrages, auffällig ist aber die Wirkung der Zusätze auf die verschiedenen Kulturen. So führte z. B. mit Ausnahme von Phosphat jeder Zusatz zu teilweise beträchtlich größerem Wuchs bei Kopfsalat 5/05 oder z. B. P, P+WS, WSL und ZEO wirkten sich positiv auf das Pflanzenwachstum von Porree und Sellerie aus. Bei Spinat liegt nur eine Beurteilung der Bonität vor. Diese zeigte, dass die Erträge durch die Bodenzusätze nur unwesentlich beeinflusst wurden. Eine Ausnahme machte die Variante mit Zusatz von WSL, die ein verbessertes Wachstum bewirkte.

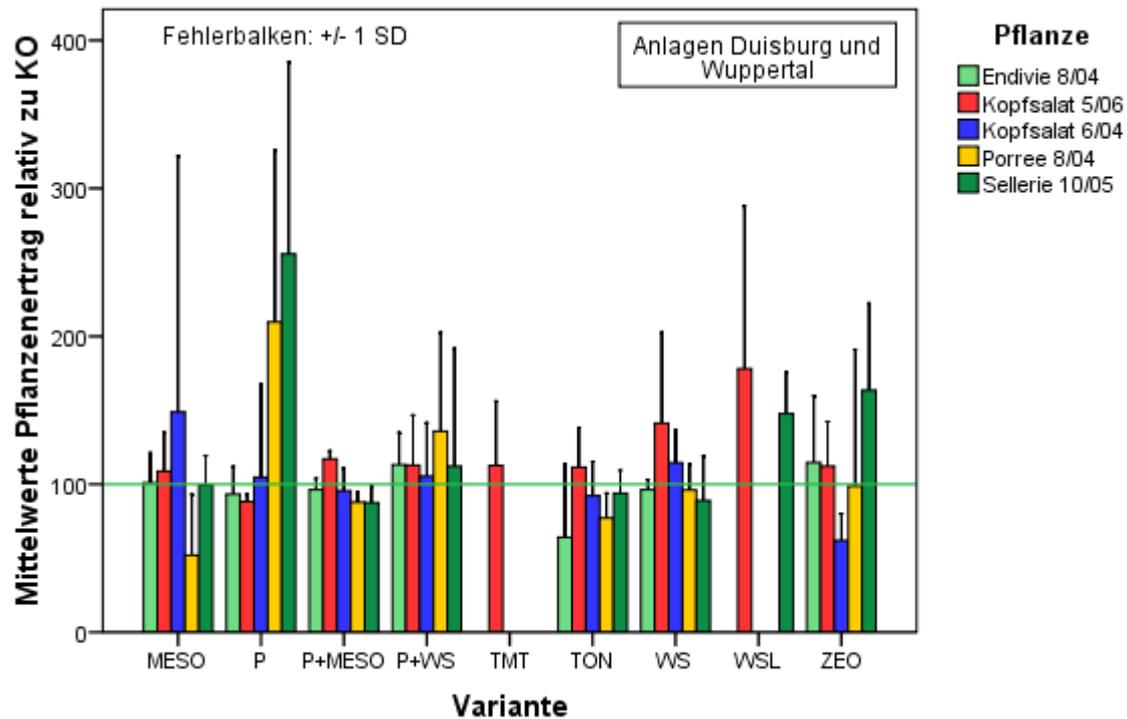


Abbildung 52: Relativer Ertrag auf den behandelten Flächen im Vergleich zu den unbehandelten Flächen aller Anlagen.

Fazit der Wirkung der Zusätze auf die Konzentrationen in den Pflanzen:

- Es bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Effekten der Behandlungen auf die Pflanzengehalte und die Mobilität im Boden
- WS und WSL führen zu verringerten Cadmiumgehalten in den Pflanzen
- P, auch in Verbindung mit WS, führt zu stark erhöhten Cadmiumgehalten
- Die Bleigehalte können durch keine Behandlung kontinuierlich über den Untersuchungszeitraum gemindert werden; die Behandlung mit WSL und P vermindert die Bleianreicherung in verschiedenen Pflanzen
- Die Zinkaufnahme in die Pflanzen wird durch WS, P+WS und MESO vermindert
- Es wurden nur vereinzelt Ertragsminderungen festgestellt, häufiger aber Ertragssteigerungen durch die Bodenzusätze.

5.3.3 Wirkung auf die Bodenmikroflora (Boden-Bodenorganismen)

Die meisten Maßnahmen zur Sicherung oder Sanierung schwermetallbelasteter Standorte zielen darauf ab, das Risiko eines Schwermetalltransfers in den menschlichen Organismus, die Nahrungskette oder ins Grundwasser zu minimieren. Bodenbiologische Untersuchungen bieten sich zusätzlichen zu den chemischen Analysen zur Bestätigung erfolgreich durchgeführter Maßnahmen an, da die Mikroorganismen und ihre Aktivitäten sowohl direkt als auch indirekt durch anorganische Schadstoffe beeinträchtigt werden. Darüber hinaus können additive Wirkungen, z. B. verschiedener Schwermetalle auf Pflanzen oder Bodentiere festgestellt werden. Um die Leistungs- und Funktionsfähigkeit belasteter Böden wieder herzustellen, sollten die Maßnahmen aber auch dazu beitragen, die Diversität und Aktivität der Bodenbiozönose zu erhalten und zu erhöhen. (Puschenreiter, 2008: S. 75 ff, Kap. 6.4.2)

Dieses Kapitel beinhaltet die zusammenfassende Auswertung der Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen.

Die Ergebnisse der Anlage Varresbeck wurde aufgrund auffälliger Werte – wie in Kapitel 4.4.3 näher erläutert – teilweise in die Ergebnisauswertung und -darstellung nicht mit einbezogen.

So bestanden Korrelationen in unterschiedlich starker Ausprägung zwischen den pflanzenverfügbaren Gehalten von Arsen, Cadmium, Kupfer, Nickel, Blei und Zink und den mikrobiologischen Parametern. Die potenzielle Ammoniumoxidation, die Arylsulfataseaktivität und die alkalische Phosphataseaktivität (Enzymaktivitäten des Stickstoff-, Schwefel- bzw. Phosphorkreislaufs) erwiesen sich dabei als besonders empfindlich, wie anhand der Tabelle 15 zu erkennen ist.

Die gemessenen, relativ niedrigen bodenmikrobiologischen Aktivitäten des zusätzlich untersuchten Gartens an der Ehinger Straße schienen die hemmenden Wirkungen hoher Schwermetallgehalte noch zu bestätigen. Als besonders auffällig ist hier der hohe Gehalt an pflanzenverfügbarem Zink von 19 mg/kg TM zu erwähnen. Hier lag die potenzielle Ammoniumoxidation auf einem sehr niedrigen Niveau von 611 ng N/g TM x 5 h. In den untersuchten 4 Kleingartenanlagen konnten vergleichsweise Werte in einer Größenordnung zwischen 3000 bis 7000 ng N/ g TM x 5 h gemessen werden.

Wird die Anlage Varresbeck (Begründung: siehe Material und Methoden) nicht mit in die Berechnungen einbezogen (Tabelle 16) steigt vor allem für Cadmium und Arsen der Zusammenhang noch deutlich an.

Zu den mit Königswasser extrahierbaren „Gesamtgehalten“ und den genannten mikrobiologischen Enzymaktivitäten bestanden ebenfalls negative Korrelationen, wie aus Tabelle 17 ersichtlich wird. Dabei konnte hier auch ein Zusammenhang zwischen den Bleigehalten und den mikrobiologischen Parametern festgestellt werden.

Auch bei der Dehydrogenaseaktivität war die Beziehung zu den Gesamtgehalten für Cadmium, Blei und Zink enger als zu den pflanzenverfügbaren Gehalten. Ähnlich wie bei den Pflanzen scheint also auch hier der mit Ammoniumnitrat extrahierbare mobile Gehalt nicht allein für die Wirkung auf die mikrobiellen Parameter ausschlaggebend zu sein.

Tabelle 15: Korrelationskoeffizienten zwischen pflanzenverfügbaren Elementgehalten (NH₄NO₃-Extrakt nach DIN 19730) der Kontrollen aller Anlagen und verschiedenen mikrobiologischen Aktivitätsparametern auf Basis der Ausgangsuntersuchungen

Parameter	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Potentielle Ammoniumoxidation	-0,51*	-0,47	-0,61**	-0,66**	-0,28	-0,62**
n	18	18	18	18	18	18
Arylsulfataseaktivität	-0,41	-0,45	-0,63**	-0,48*	-0,29	-0,62**
n	18	18	18	18	18	18
alkalische Phosphataseaktivität	-0,48**	-0,57**	-0,51*	-0,47	-0,39	-0,70**
n	18	18	18	18	18	18

Bei diesen Korrelationen nach Pearson bedeuten:

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

Tabelle 16: Korrelationskoeffizienten zwischen pflanzenverfügbaren Elementgehalten (NH₄NO₃-Extrakt nach DIN 19730) der Kontrollen aller Anlagen ohne Varresbeck und verschiedenen mikrobiologischen Aktivitätsparametern auf Basis der Ausgangsuntersuchungen

Parameter	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Potentielle Ammoniumoxidation	-0,78**	-0,83**	-0,79**	-0,71**	-0,39	-0,77**
n	12	12	12	12	12	12
Arylsulfataseaktivität	-0,59*	-0,79**	-0,72**	-0,44	-0,22	-0,72**
n	12	12	12	12	12	12
alkalische Phosphataseaktivität	-0,74**	-0,85**	-0,79**	-0,59*	-0,39	-0,78**
n	12	12	12	12	12	12

Bei diesen Korrelationen nach Pearson bedeuten:

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

Tabelle 17: Korrelationskoeffizienten zwischen mit Königswasser extrahierbaren Elementgehalten der Kontrollen aller Anlagen ohne Varresbeck und verschiedenen mikrobiologischen Aktivitätsparametern auf Basis der Ausgangsuntersuchungen

Parameter	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Potentielle Ammoniumoxidation	-0,26	-0,88**	-0,71*	-0,67*	0,49	-0,61*	-0,90**
n	12	12	12	12	12	12	12
Arylsulfataseaktivität	-0,33	-0,81**	-0,66*	-0,62*	0,44	-0,64*	-0,82*
n	12	12	12	12	12	12	12
alkalische Phosphataseaktivität	-0,32	-0,90**	-0,76**	-0,68**	0,61*	-0,72**	-0,90**
n	12	12	12	12	12	12	12

Bei diesen Korrelationen nach Pearson bedeuten:

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant

Insgesamt besteht in den unbehandelten Kontrollen eine negative Beziehung zwischen mikrobiellen Aktivitäten und den Schwermetallgehalten. Dies ist eine wichtige Basis, um die Zusatzstoffe aus bodenbiologischer Sicht bewerten zu können.

Dabei nahmen die Korrelationen der Schwermetallgehalte zur Mikrobiologie in folgender Reihe für den pflanzenverfügbaren Anteil ab: Cd, Cu > Zn > As > Ni > Pb und für den Gesamtgehalt in der Folge Cd, Zn > Cr, Pb > Cu > Ni > As ab. Als am besten für die Bewertung der Auswirkung von Schwermetallen auf bodenbiologische Funktionen geeignet zeigten sich die potenzielle Ammoniumoxidation, alkalische Phosphatase und Arylsulfatase sowohl im Bezug auf die mit Ammoniumnitrat - als auch die mit Königswasser extrahierbaren Gehalte.

Mit abnehmender Empfindlichkeit erwiesen sich die Parameter ARG > DHA > Cmik > SIR > BAT > Q_R für die mit Ammoniumnitrat extrahierbaren Anteile und DHA > Cmik > ARG > BAT > SIR > Q_R für die mit Königswasser extrahierten Gehalte entsprechend der Reihenfolge als zunehmend geringer geeignet.

Betrachtet man nun den Boden nach Einarbeitung der Bodenzusätze, so wirkten sich diese in den einzelnen Anlagen unterschiedlich aus. Dabei zeigten die standortspezifischen Unterschiede Auswirkungen. Während in den weniger stark belasteten Anlagen Duisburg Biegerhof und Wuppertal Nützenberg die Aktivitäten infolge der meisten Behandlungen eher gehemmt wurden, zeigte sich bei den stärker belasteten Anlagen Duisburg Feierabend und Wuppertal Varresbeck eine weniger negative oder sogar positive Wirkung von P+WS auf die mikrobiologischen Parameter, wie Tabelle 18 zusammenfasst:

Tabelle 18: Anzahl der - 28 Monate nach Behandlungsbeginn - mit P+WS geförderten (+) und gehemmten (-) mikrobiologischen Parameter der einzelnen Kleingartenanlagen auf Basis der Daten vom Sept. 2006 (die DHA und PHO wurden hier nicht berücksichtigt)

Anlage	+	-	Summe
Biegerhof	1	5	-4
Nützenberg	1	0	+1
Varresbeck	5	0	+5
Feierabend	6	0	+6

Durch die Einarbeitung der unterschiedlichen Zuschlagstoffe kam es teilweise zu Änderungen der pH-Werte der Böden. So ergaben sich, bezogen auf den gesamten Versuchszeitraum, signifikante Korrelationen der pH-Werte zur potentiellen Ammoniumoxidation mit 0,28 für die Parzellen auf Feierabend und 0,51 für die Parzellen in Varresbeck. Nachfolgend dargestellte Reaktionen der bodenmikrobiologischen Aktivität auf die Bodenzusätze sind zum Teil auch darauf zurückzuführen.

In den folgenden Abbildungen wird die Wirkung des in allen Anlagen eingesetzten Zusatzstoffes P+WS auf alle untersuchten mikrobiologischen Parameter getrennt nach

Kleingartenanlage dargestellt. Dabei wird nochmals die unterschiedlich ausgeprägte Wirkung auf die Bodenmikrobiologie in Abhängigkeit von der standortspezifischen Ausgangssituation deutlich. Aber auch innerhalb der Anlagen gab es relativ hohe Aktivitätsunterschiede, die jedoch nicht nur auf Belastungssituation zurückzuführen sind, sondern auch auf die unterschiedlichen gärtnerischen Behandlungen wie die Zugabe von Kompost, Mist oder anderen Substanzen. Dabei wurden während der Projektlaufzeit keine zusätzlichen Behandlungen durch die Gärtner durchgeführt. Zum Verständnis der Abbildungen soll weiterhin noch erwähnt werden, dass der Parameter Q_R bei sinkenden Werten positiv zu bewerten ist. Da es sich hierbei um einen Verrechnungsparameter aus der Basalatmung und der substratinduzierten Respiration handelt, der die Effizienz der mikrobiellen Leistung widerspiegelt, ergeben sich umso niedrigere Verhältniszahlen umso günstiger die Bodenverhältnissen sind.

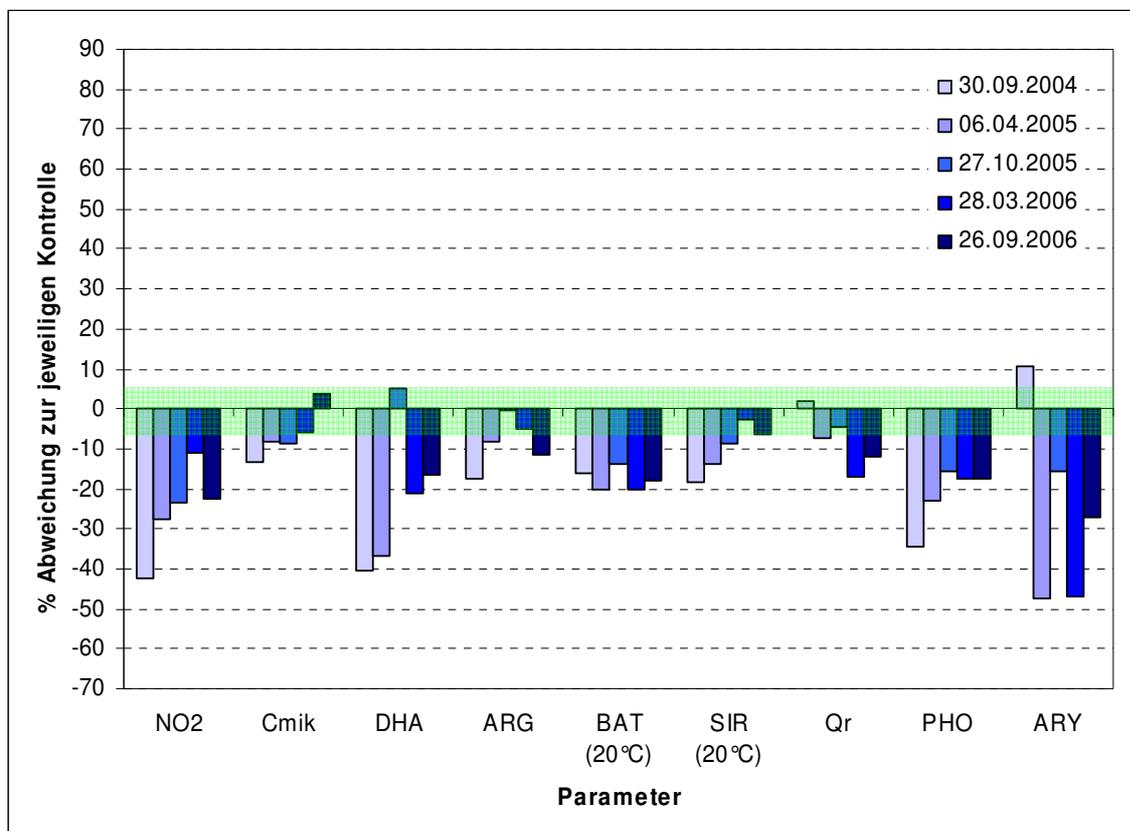


Abbildung 53: Effekte des Zusatzes **P+WS** auf die mikrobiologischen Parameter in der Anlage **Duisburg Biegerhof** in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen)

In der nur wenig mit Schwermetallen belasteten Anlage Biegerhof (Abbildung 53) wirkte sich der Zusatz P+WS generell eher negativ auf die mikrobiologischen Parameter aus, was allerdings im Laufe des Untersuchungszeitraums nachließ.

In den Anlagen Nützenberg und Varresbeck zeigten sich dagegen kaum hemmende oder fördernde Wirkungen von P+WS auf mikrobiologische Parameter (nicht dargestellt).

In der Anlage Feierabend sind ebenfalls nur weniger Wirkungen von P+WS erkennbar (Abbildung 54), allerdings weisen einige Parameter wie NO₂, Cmik, SIR, Q_R, PHO und ARY einen eher positiven Trend ab Herbst 2005 auf.

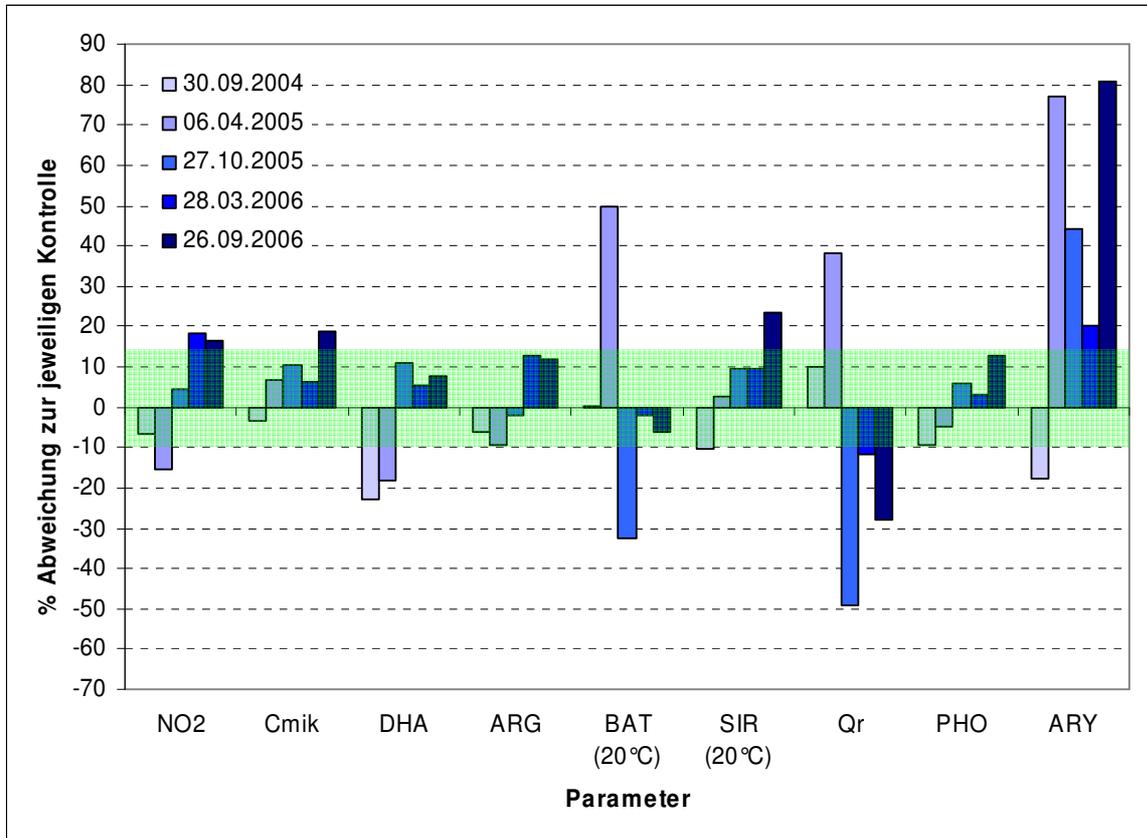


Abbildung 54: Effekte des Zusatzes **P+WS** auf die mikrobiologischen Parameter in der Anlage **Duisburg Feierabend** in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen)

Bei der Erstuntersuchung zeigten auch die Zusätze Ton, ZEO und MESO teilweise einen leicht negativen Einfluss, was aber bei späteren Untersuchungen, bei denen sich die Mikroorganismen dann bereits an die neuen Bedingungen adaptiert hatten, nicht mehr erkannt werden konnte.

Bei den mit Wasserwerksschlamm behandelten Varianten zeigten sich hingegen Aktivitätssteigerungen im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle. Dies ist positiv zu bewerten, wie auch die Abnahmen des Stressindicators Q_R zeigen. Reiner Wasserwerksschlamm wurde nur in der Anlage Feierabend eingesetzt, die folgende Abbildung zeigt alle untersuchten mikrobiologischen Parameter, die bei dieser Variante über den gesamten Zeitraum untersucht worden sind.

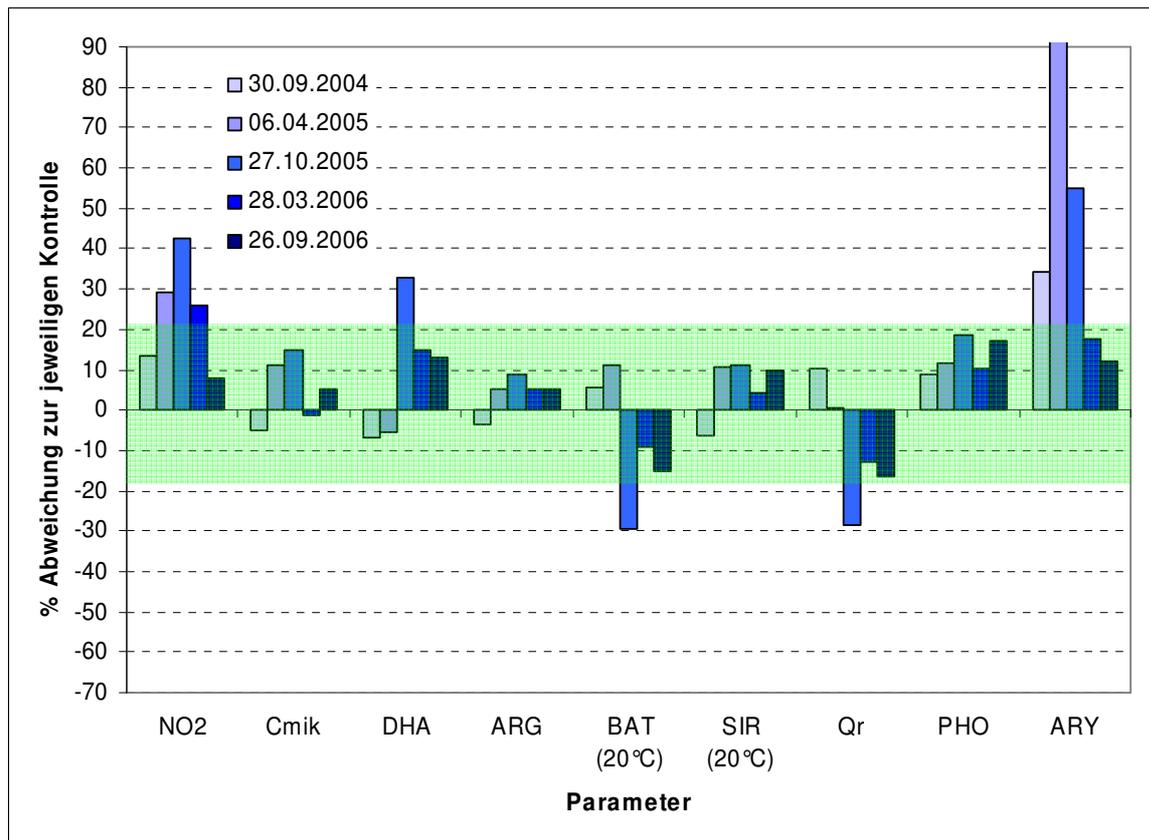


Abbildung 55: Wirkung der Behandlung mit **Wasserwerksschlamm** auf mikrobiologische Parameter in der Anlage **Duisburg Feierabend** in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen/ Der Wert der Arylsulfatase lag am 06.04.2005 bei 104 %)

Bei einigen Zusätzen waren eindeutige **Aktivitätshemmungen** zu erkennen. Dazu zählten TMT, ebenso P und die Kombination aus P+MESO. Abbildung 56 zeigt die stark negative Wirkung der Zugabe von TMT in der Anlage Duisburg Feierabend. Hier gibt es nur Ergebnisse von Untersuchungen nach ca. 4 - 5 Monaten Einwirkzeit und nach ca. 10 - 11 Monaten Einwirkzeit, weil dieser Zusatz später als die anderen Zusätze eingebracht wurde. Mit Ausnahme der Basalatmung und der Arylsulfatase in den Proben vom Herbst 2006 lagen alle Aktivitätsraten deutlich unter der natürlichen Aktivitätsschwankung der unbehandelten Kontrolle. Der respiratorische Aktivierungsquotient, der bei Zunahme des Wertes ein Indikator für Stress ist, stieg im Vergleich zur Kontrolle um etwa 40 bzw. 20 % an.

Das mit 3 Sulfiden (an Position 2, 4 und 6) substituierte 1,3,5-Triazabenzol (TMT) zeigte offensichtlich, zumindest innerhalb des ersten halben Jahres nach Einbringung eine biozide Wirkung im Boden. Eine Auswirkung auf den pH-Wert des Bodens konnte hierbei nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse aus der Untersuchung im Herbst 2006 zeigten zwar einen Rückgang des negativen Effektes, aber dennoch konnten selbst zu diesem Zeitpunkt, ca. 10 – 11 Monate nach Ausbringung, noch die stärksten Hemmwirkungen auf die bodenmikrobiologischen Aktivitäten im Vergleich zu allen anderen Varianten registriert werden. Ob sich diese negative Wirkung weiter fortsetzt, oder sich die mikrobielle Biomasse wieder erholt, konnte an Hand der vorliegenden Daten nicht geklärt werden. Dennoch wurde hier deutlich, dass die bodenbiologische Aktivität noch ein Jahr nach Einbringung von TMT weiterhin gravierend in ihrer Funktion beeinträchtigt war. Wenn die Mineralisationsprozesse im Boden

nicht über einen längeren Zeitraum gestört werden sollen, scheint TMT deshalb zur Behandlung nicht geeignet.

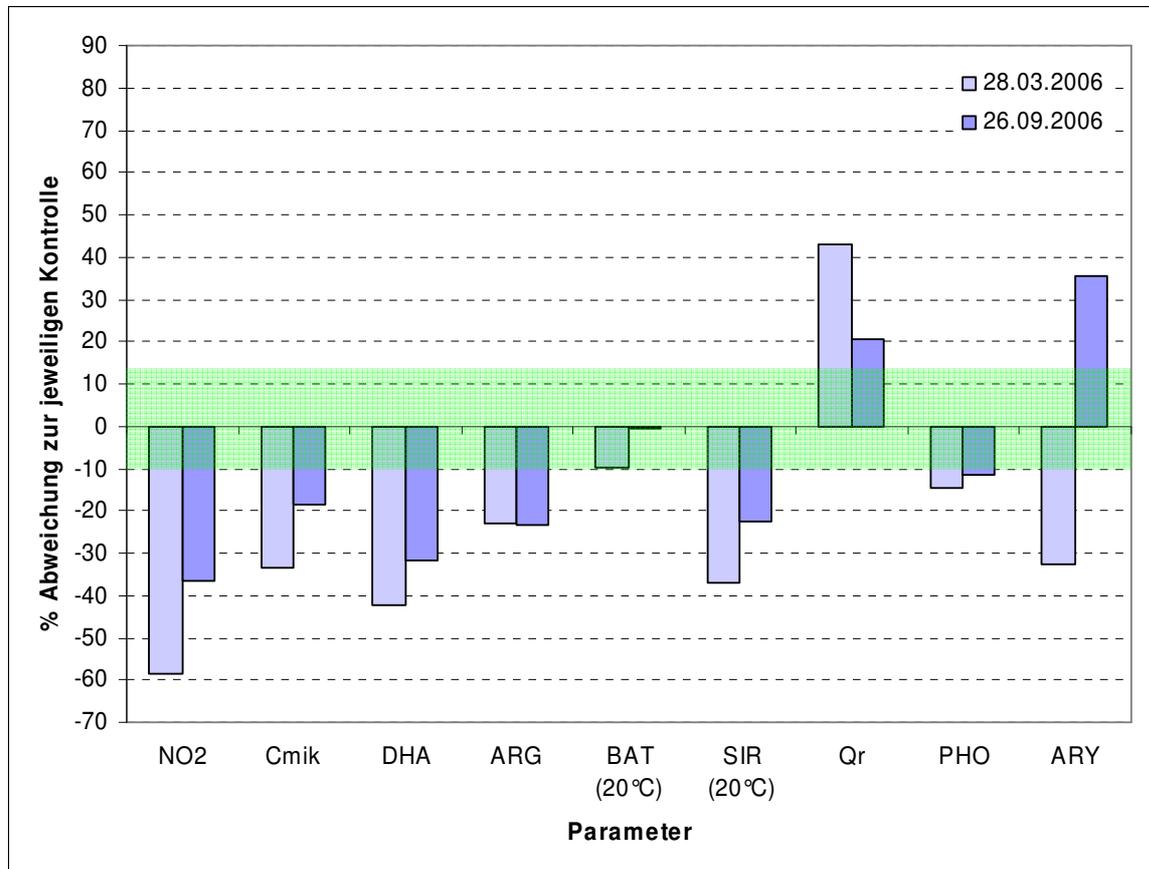


Abbildung 56: Wirkung der Behandlung mit **Trimercaptotriazin (TMT)** auf mikrobiologische Parameter in der Anlage **Duisburg Feierabend** im Frühjahr 2006, 4-5 Monate nach Einarbeitung, und Herbst 2006 in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (CMik) auf den Kontrollflächen)

Die anfänglich stark negative Wirkung des Phosphats in Form des Düngers Triple-Superphosphat ist wahrscheinlich auf die damit verbundene pH-Wert-Absenkung zurückzuführen. Der pH-Wert selber konnte zwar durch Aufkalkungsmaßnahmen bereits in den Proben der 2. Probenahme wieder von anfänglich ca. pH 6,0 auf ein Niveau von 6,6 angehoben werden, der negative Effekt auf die bodenmikrobiologische Aktivität war aber selbst nach etwa 2,5 Jahren noch gut zu erkennen (siehe Abbildung 57). Sinnvoll wäre bei dieser Behandlung eine zeitgleiche Kalkung, um die negative Wirkung zu verringern oder ganz zu vermeiden.

Phosphat in Kombination mit Metasorb führte ebenfalls zur Verminderung der mikrobiellen Aktivitäten (Abbildung 58). Grund ist vermutlich auch hier die Absenkung des pH-Werts, der durch die Wirkung des Metasorbs nicht ausgeglichen werden konnte. Allerdings war der negative Effekt weniger deutlich als bei TMT oder Phosphat.

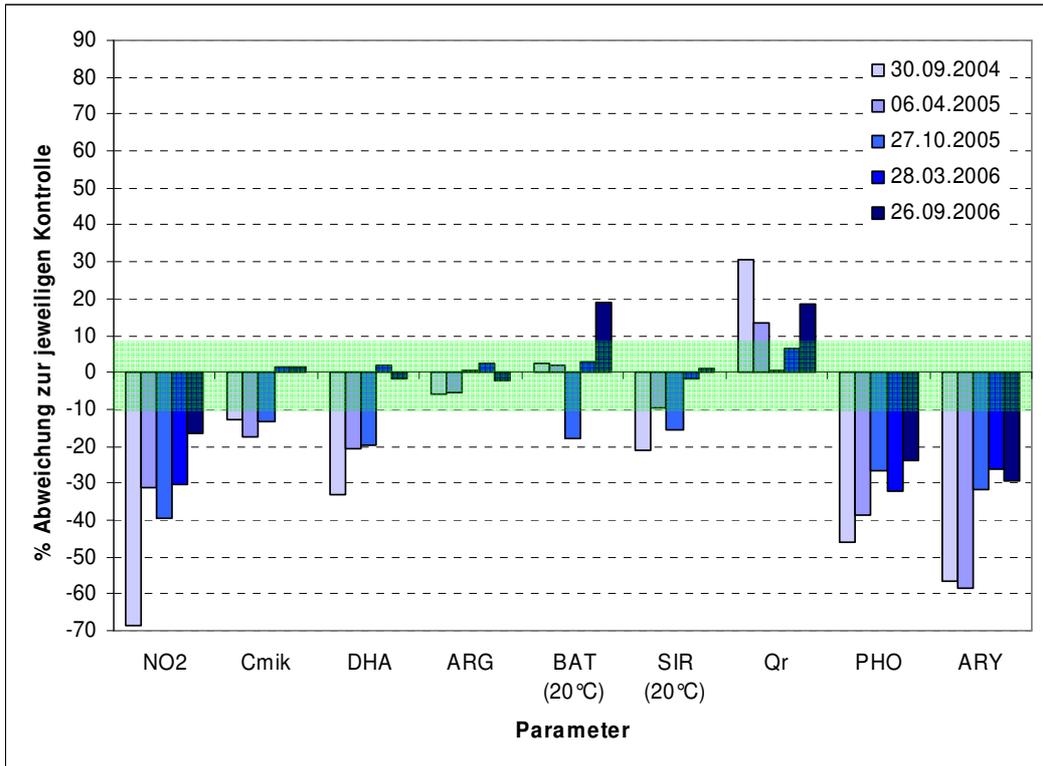


Abbildung 57: Wirkung der Behandlung mit **Phosphat** auf mikrobiologische Parameter in der Anlage **Wuppertal Varresbeck** in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen).

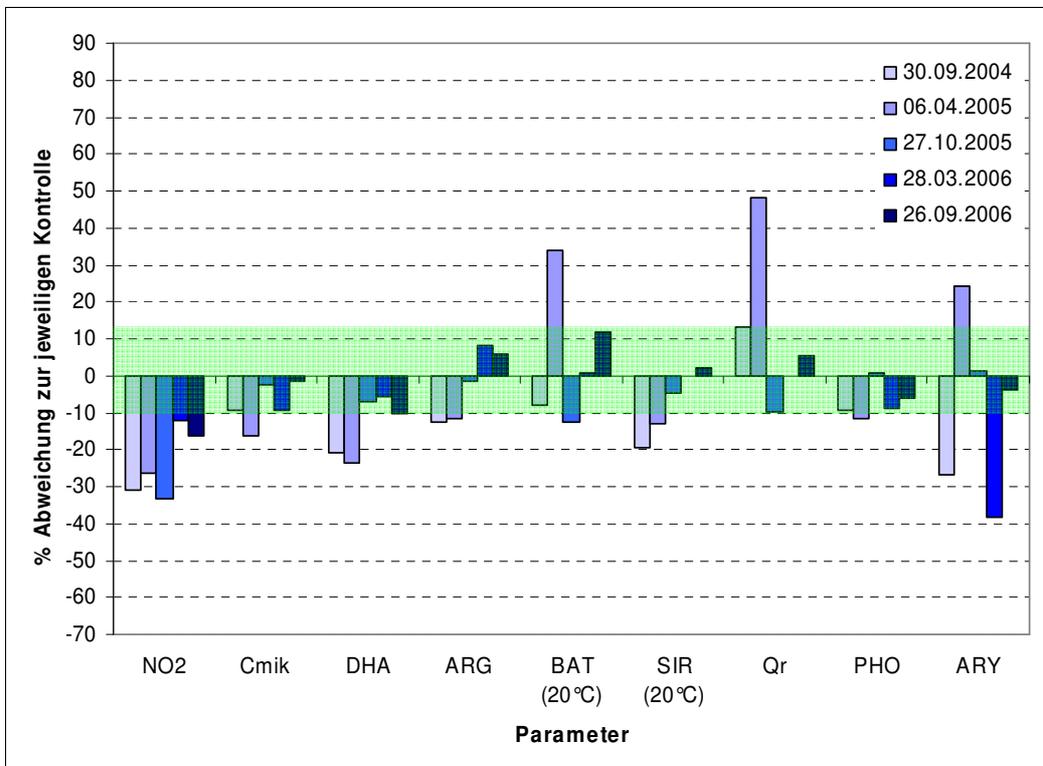


Abbildung 58: Wirkung der Behandlung mit **Phosphat und Metasorb (P+MESO)** auf mikrobiologische Parameter in der Anlage **Duisburg Feierabend** in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen)

5.3.3.1 Zusammenfassung der mikrobiologischen Untersuchungen

Der unterschiedliche Belastungsgrad der Gartenanlagen spiegelte sich in der mikrobiellen Biomasse und den Enzymaktivitäten wider, die bei hoher Belastung mit Schwermetallen niedriger waren. Dabei zeigten sich vor allem enge Korrelationen zwischen den pflanzenverfügbaren Anteilen an Cu, Cd und Zink und den mikrobiologischen Parametern potenzielle Ammoniumoxidation, Arylsulfataseaktivität und alkalische Phosphataseaktivität (Enzymaktivitäten des Stickstoff-, Schwefel- bzw. Phosphorkreislaufs). Oft konnte ein positiver Effekt der Behandlungen vor allem bei den Gärten mit stärkerer Belastung beobachtet werden. Um eine zusammenfassende Übersicht der Auswirkungen der Zusatzstoffe auf die Bodenmikrobiologie zu ermöglichen wurde aus den prozentualen Abweichungen der verschiedenen Parameter zu den Kontrollflächen je Anlage und Behandlung ein bodenmikrobiologischer Aktivitätswert ermittelt (Abbildung 59). Dabei wurden die mikrobiologischen Parameter, die sich bezüglich ihrer Sensibilität auf Schwermetalle besonders geeignet erwiesen, stärker gewichtet. Hierdurch wird einerseits eine Verzerrung der Ergebnisse durch weniger präzise Parameter abgeschwächt, andererseits wird gewährleistet, dass dennoch möglichst viele Messdaten mit in die vergleichende Auswertung einfließen können. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich dabei natürlich um eine starke Vereinfachung handelt. Zusätzlich wurde die Dehydrogenaseaktivität wegen der methodischen Probleme in den Böden der Anlage Varresbeck und die alk. Phosphatase wegen der evtl. Beeinflussung durch die Zugabe von Phosphat nicht mit einbezogen. Da zu TMT nur Daten aus 2 Beprobungsterminen und zu WSL nur Daten aus 3 Beprobungen vorlagen, sind deren Ergebnisse nicht direkt mit denen der übrigen Varianten vergleichbar. Nach 2 Beprobungen ließ sich nach dieser Auswertungsmethodik für TMT ein Durchschnittswert von -23,1 und für WSL nach 3 Beprobungen ein Wert von 24,8 im Vergleich zur Kontrolle ermitteln.

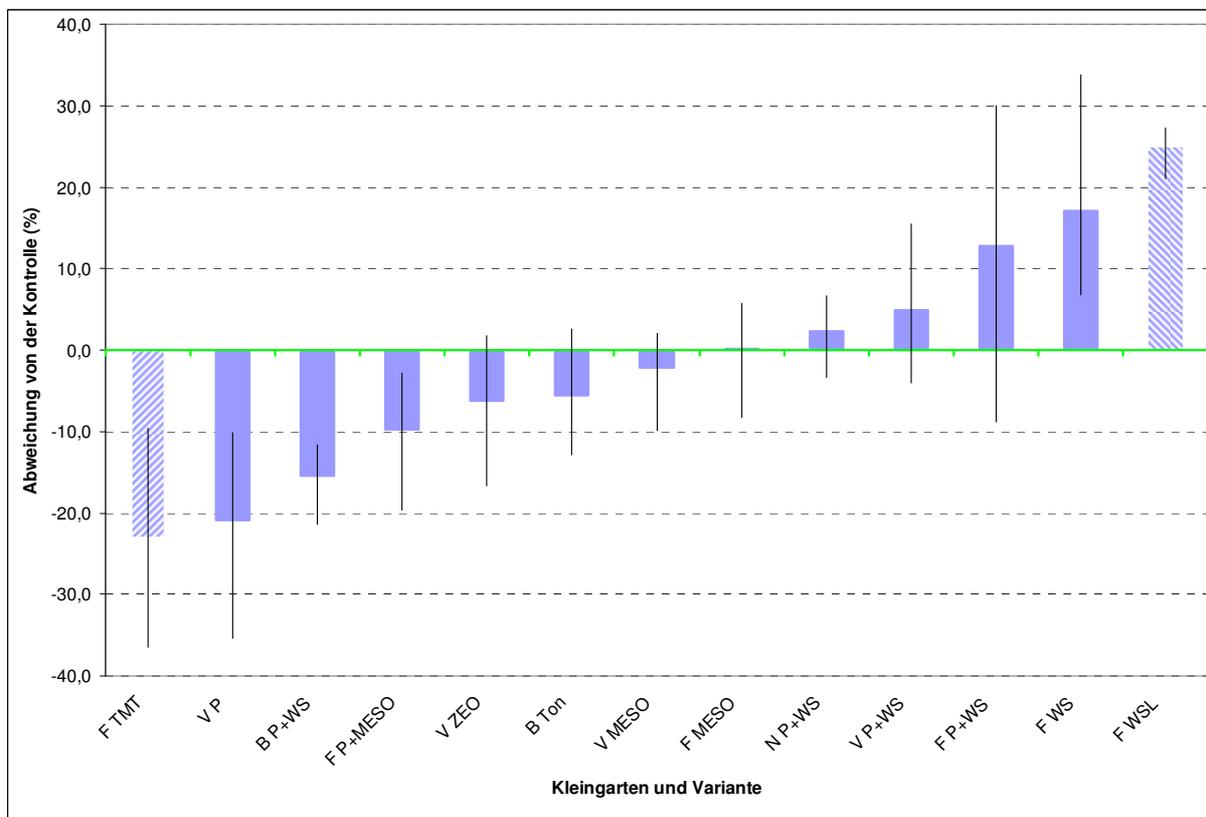


Abbildung 59: Gewichteter Durchschnitt der prozentualen Abweichung im Mittel aller 5 Beprobungen zu den jeweiligen Kontrollen. Die Spannweite zeigt den Minimal- und den Maximalwert an.

Da die Bodenbiologie auch vom pH-Wert beeinflusst wird, wirkten sich hier die Bodenzusätze, die den pH-Wert beeinflussten meist auch entsprechend positiv oder negativ auf die mikrobiologische Aktivität aus. Metasorb und Wasserwerksschlamm wirkten hier eher pH-anhebend und Triple-Superphosphat eher pH-senkend. Bei Gefahr einer evtl. pH-Wert-Absenkung durch Einarbeitung eines Zuschlagstoffes, ist ein Ausgleich, z. B. mittels einer ausreichenden Aufkalkung, daher unbedingt zu empfehlen.

Viele Zusätze zeigten keine eindeutigen Wirkungen. P und TMT verursachten eine stark bis sehr stark negative Wirkung. Dazu sollte erwähnt werden, dass die negativen Auswirkungen auf die mit P behandelten Parzellen vor allem auch mit den infolge der Behandlung abnehmenden pH-Werten verbunden sind, und dass diese Variante nur in der Anlage Varresbeck eingerichtet wurde. Dennoch kommt es zu einer insgesamt negativen Bewertung dieses Zuschlagstoffes, da selbst nach Ausgleichen des pH-Wertes durch Kalkung hier die Werte der Kontrollen im Laufe des Versuchszeitraumes von zweieinhalb Jahren nicht erreicht werden konnten. Eine zeitgleiche Kalkung während des Einarbeitens des Zusatzes könnte hier möglicherweise Abhilfe schaffen. TMT scheint im Boden eine biozide Wirkung zu haben, denn fast alle mikrobiellen Aktivitäten waren selbst nach 10 bis 11 Monaten noch deutlich gehemmt. Wegen der kurzen Verweildauer des Zusatzes im Boden ist eine Aussage über Langzeitwirkungen hier nicht möglich.

Positive Wirkung auf Quantität und Qualität der mikrobiellen Biomasse zeigten die Zusätze WS und WSL.

Fazit der Wirkung der Zusätze auf mikrobiologische Aktivitäten:

- WS und WSL wirken sich förderlich aus.
- Die Wirkung von P+WS ist nicht eindeutig, je nach Kleingartenanlagen kann der Zusatz sowohl positiv, als auch negativ bewertet werden.
- Durch den Einsatz von P oder TMT konnte teilweise eine Reduzierung der mikrobiologischen Aktivität festgestellt werden.
- Durch das Einarbeiten von TON, MESO oder ZEO können hier keine relevanten Auswirkungen auf die bodenmikrobiologische Aktivität festgestellt werden.

5.4 Vertiefende Untersuchungen

5.4.1 Wirkungen auf die Resorptionsverfügbarkeit (Direktpfad Boden-Mensch)

Schwermetalle können vom menschlichen Organismus über die Nahrungskette, die Haut sowie durch Einatmen aufgenommen und über den Magen-Darm-Trakt adsorbiert werden. Bei den Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit wird in dieser Untersuchung besonderer Wert auf die Elemente Blei und Cadmium gelegt, da diese schwere gesundheitliche Schädigungen hervorrufen können; insbesondere gilt dies für die Direktaufnahme von stark belastetem Boden bei spielenden Kindern.

Die Versuche zur Resorptionsverfügbarkeit wurden an mit verschiedenen Zusätzen behandelten Laborproben sowie an Freilandproben durchgeführt. Die Laborversuche fanden an Proben aus der Duisburger Anlage Feierabend statt, die Freilandproben stammen aus Duisburger und Wuppertaler Gärten.

Die resorptionsverfügbaren Anteile für Cadmium am Gesamtgehalt der im Darmsaft gemessenen Schwermetalle liegen im Untersuchungszeitraum 2006 bis 2008 zwischen 2 und 66,8 %, in den meisten Fällen aber deutlich über 20% (Tabelle 19). Die für Blei ermittelten Werte liegen bis auf zwei Ausnahmen (eine Probe der Anlage Feierabend und eine Probe der Anlage Nützenberg) bei unter 10 %. Eine höhere Resorptionsverfügbarkeit von Cd gegenüber Pb ist auch aus anderen Untersuchungen bekannt (Marschner et al. 2006).

Tabelle 19: Absolute Resorptionsverfügbarkeit für Cd und Pb in % vom Gesamtgehalt des Darmsaftes in den Anlagen Feierabend und Varresbeck für die Jahre 2006 bis 2008 und Nützenberg für das Jahr 2006 im Freiland

Kleingartenanlage	Cd [% von gesamt]	Pb [% von gesamt]
Feierabend	2,0 - 40,5	1,6 - 24,5
Varresbeck	4,6 - 32,7	1,4 - 8,5
Nützenberg	59,9 - 66,8	7,2 - 11,8

Im Laborversuch war bei zahlreichen Zusätzen eine deutliche Minderung der Resorptionsverfügbarkeit für **Cadmium** erkennbar. So zeigten die Zusätze TMT, FE, P+WS+TMT, WS sowie P+TMT Minderungen zwischen 36 und 12 % (Abbildung 60) (aufgeführt sind nur Zusätze mit positiver Wirkung).

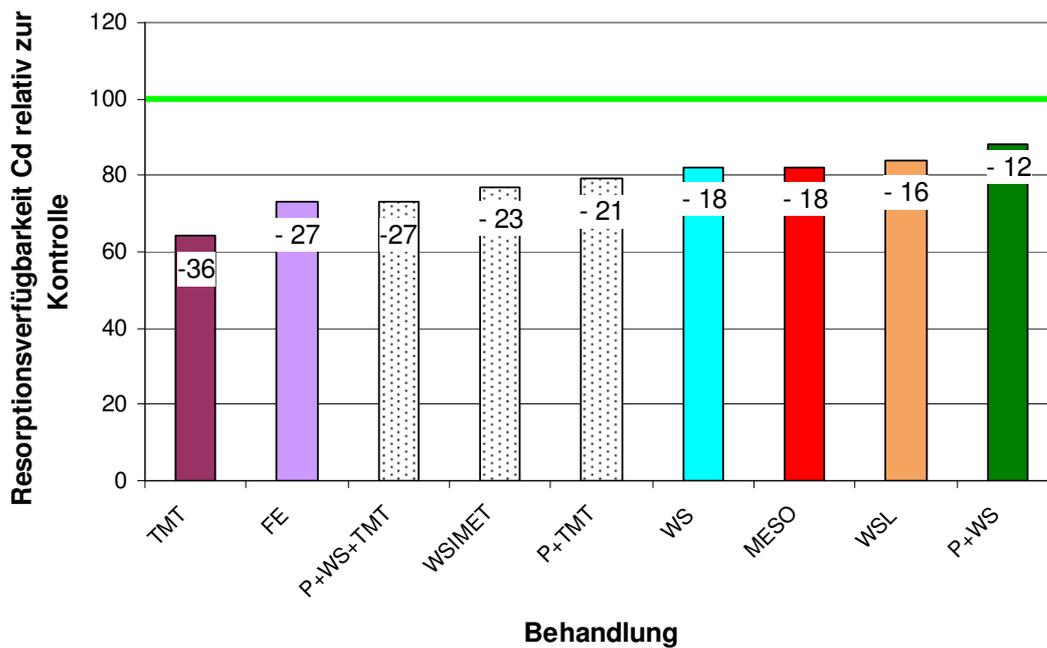


Abbildung 60: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 für Cadmium nach Behandlung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle unter kontrollierten Laborbedingungen

Die Resorptionsverfügbarkeit für Cadmium aus dem Feldversuch ist in Abbildung 61 nur für die Jahre 2006 und 2008 dargestellt, da im Jahr 2007 in den Kontrollen sowie den behandelten Proben die Cadmiumgehalte unter der Nachweisgrenze lagen. Die Zugabe von Wasserwerksschlamm führte – vor allem, wenn der Zusatz mit Phosphat (+P) kombiniert eingebracht worden war – im Mittel zur Minderung der Resorptionsverfügbarkeit, im Jahr 2006 zu einer Verringerung von 16 % und im Jahr 2008 um 27 %. Bei der Behandlung mit P+MESO kommt es dagegen teilweise zu starkem Anstieg der Resorptionsverfügbarkeit.

Bei den Freilandproben aus den Wuppertaler Gärten, bei denen im Jahr 2006 die Flächen Varresbeck 13 und Nützenberg 26 untersucht wurden, führte der Zusatz P+WS mit 6 % in V13 und 10 % in N26 zu einem geringeren Rückgang der Resorptionsverfügbarkeit für Cadmium als in den Duisburger Anlagen. Nach Behandlung mit P konnte im Vergleich zur Kontrolle 7 % weniger resorptionsverfügbares Cadmium gemessen werden (Abbildung 62).

Die Minderung von resorptionsverfügbarem **Blei** war teilweise noch stärker. TMT führte im Laborversuch zu einer Verringerung um 48 %, aber auch die Zusätze FE, MESO, WSL, WSIMET, P+WS+TMT, WS und P+WS zeigten um 35 – 5 % niedrigere resorptionsverfügbare Bleigehalte (Abbildung 63).

Die Resorptionsverfügbarkeit von Blei der Feldversuche wird in Abbildung 64 für die Jahre 2006 bis 2007 dargestellt und zeigt vor allem für die Behandlung von Wasserwerksschlamm in Kombination mit Phosphat durchgehend starke Verminderungen, im Jahr 2006 um 32 %, 2007 um 35 % und 2008 um 36 %. WS allein zeigte keine eindeutige Minderung und MESO führte, wie auch bei Cadmium, teilweise zu stark erhöhter Resorptionsverfügbarkeit.

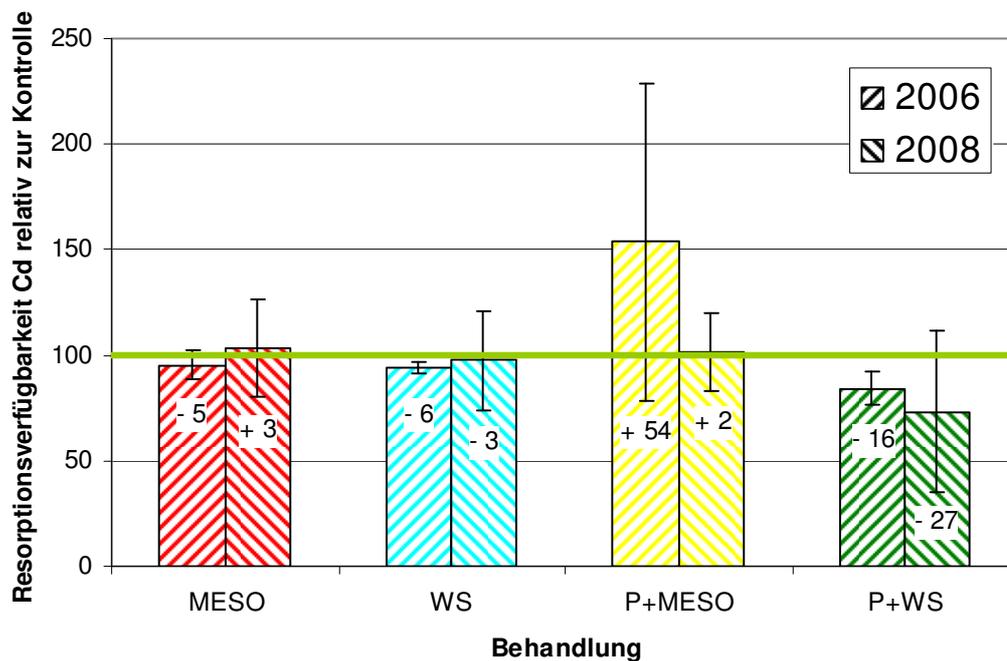


Abbildung 61: Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 von Cadmium in den Gärten der Anlage Duisburg Feierabend mit und ohne Behandlung, Streubalken zeigen Standardabweichungen

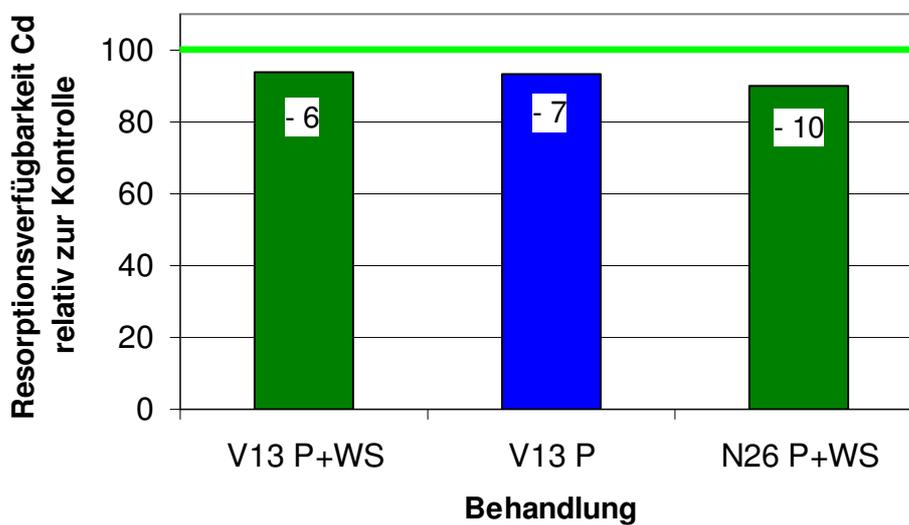


Abbildung 62: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 der Herbstproben 2006 von Cadmium in den Gärten der Anlage Wuppertal Varresbeck und Nützenberg mit und ohne Behandlung

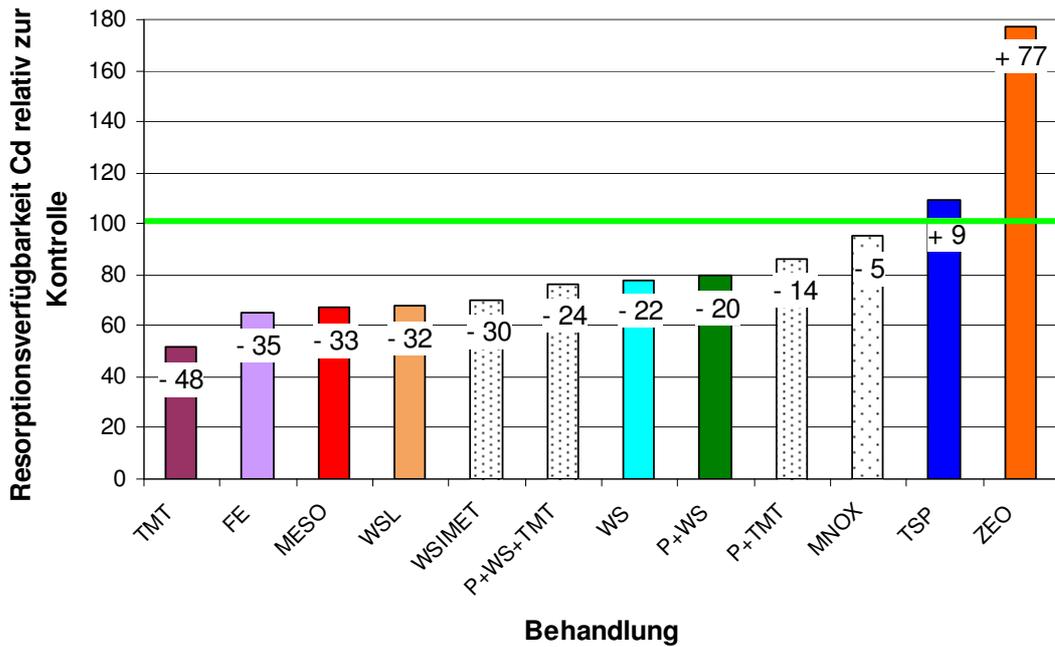


Abbildung 63: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 für Blei nach Behandlung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle unter kontrollierten Laborbedingungen

Die resorptionsverfügbaren Anteile von Pb und Cd unterscheiden sich deutlich voneinander. Dieses ist auf die unterschiedlichen Arten der Bindung der Schwermetalle in Böden bzw. an Bodenbestandteile zurückzuführen. Blei ist im Allgemeinen an Eisen-, Aluminium- oder Manganoxide gebunden, jedoch auch Tonminerale und organische Substanzen gelten als Sorbenten; Blei ist somit unter natürlichen Bedingungen relativ immobil (Litz, 2005).

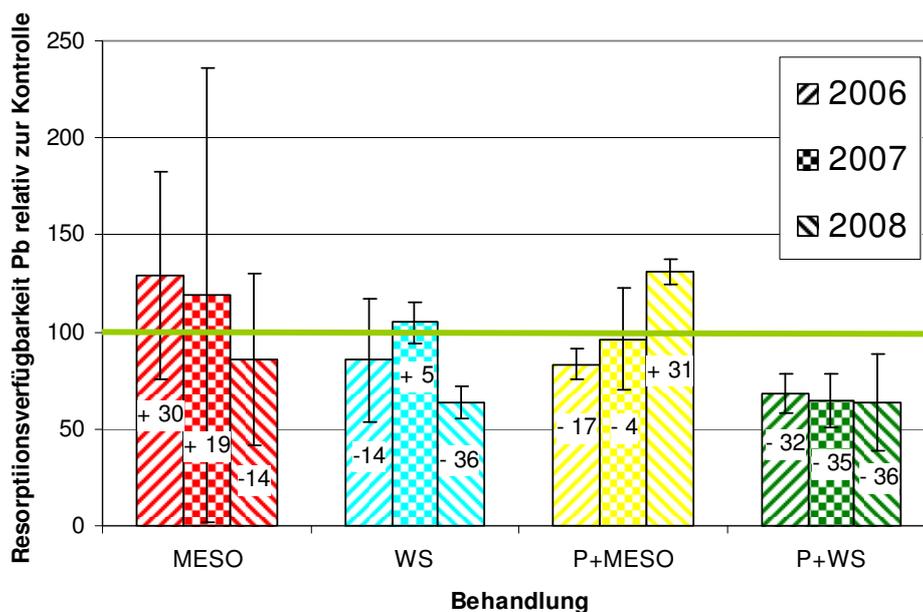


Abbildung 64: Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 von Blei in den Gärten der Anlage Duisburg Feierabend mit und ohne Behandlung; Streubalken zeigen Standardabweichungen

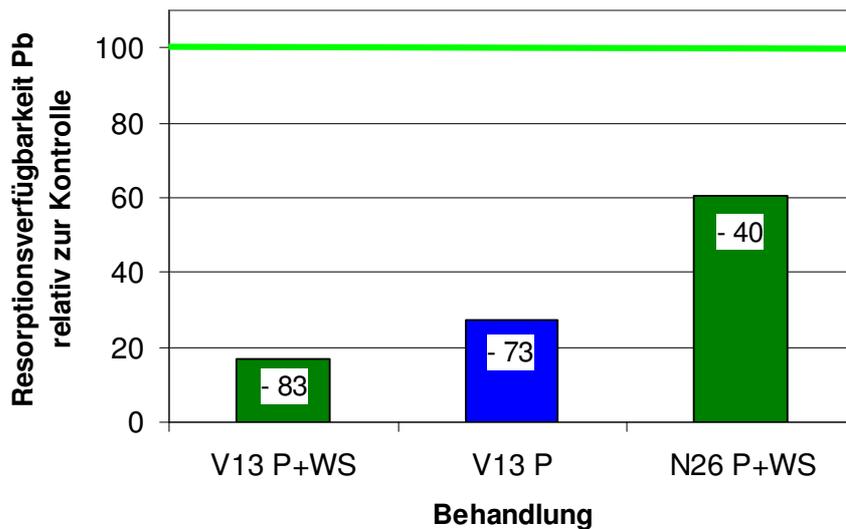


Abbildung 65: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 der Herbstproben 2006 von Blei in den Gärten der Anlage Wuppertal Varresbeck und Nützenberg mit und ohne Behandlung

Für die in 2006 untersuchten Wuppertaler Flächen, deren Belastung für Blei im Vergleich mit Cadmium die relevantere ist, zeigten sich höhere Minderungen der Resorptionsverfügbarkeit als bei den Proben aus Duisburg. In Nützenberg (Garten 26) führte P+WS zu einer Minderung des resorptionsverfügbaren Bleis um 40 % und im stärker belasteten Varresbeck (Garten 13) sogar um 83 %. Der Zusatz P führte in Varresbeck ebenfalls zu einer deutlichen Minderung um 73 % (Abbildung 65).

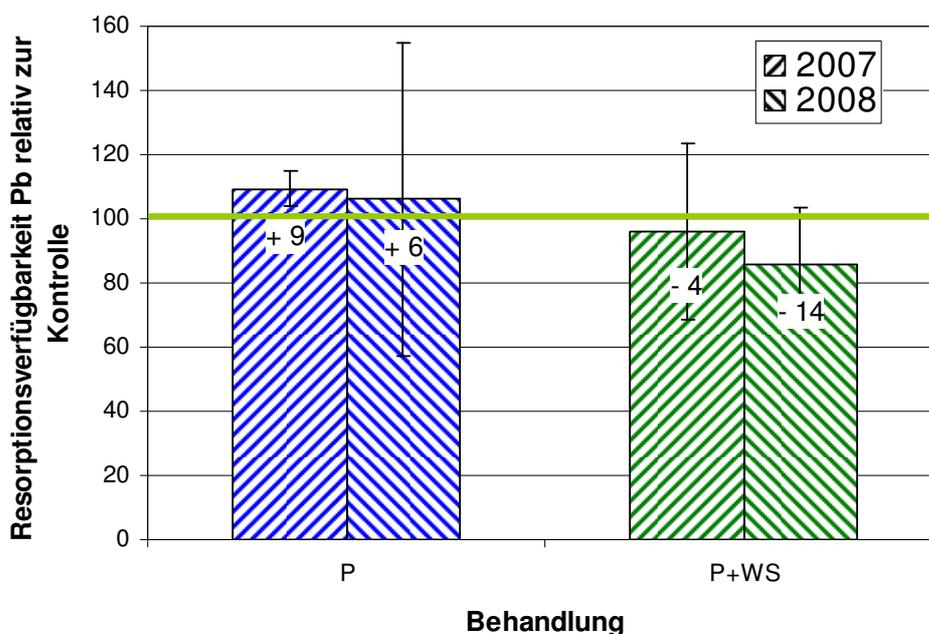


Abbildung 66: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 der Herbstproben 2007 und 2008 von Blei in den Gärten der Anlage Wuppertal Varresbeck 6 und 18 mit und ohne Behandlung (Balken zeigen Mittelwerte, Streubalken Standardabweichungen)

Zusätzliche Untersuchungen wurden in den Jahren 2006 und 2007 an Proben aus den Gärten 6 und 18 der Anlage Wuppertal Varresbeck durchgeführt. Hier waren im Mittel durch die Behandlung mit P+WS ebenfalls Minderungen des resorptionsverfügbaren Bleis zu verzeichnen, allerdings mit 4 bzw. 14% wesentlich geringere, als auf den anderen Wuppertaler Versuchsflächen.

Insgesamt zeigte die Behandlung mit Wasserwerksschlamm in Verbindung mit Phosphat bezüglich der Freilandversuche sowohl für Cadmium als auch für Blei die besten Ergebnisse. Bis auf wenige Ausnahmen (in V6 und 18 in 2006/2007) wurde die Resorptionsverfügbarkeit der Schwermetalle durch die Behandlung im Vergleich zur Kontrolle, insbesondere für Blei, stark vermindert. MESO ist in Bezug auf die Resorptionsverfügbarkeit aufgrund der regelmäßig auftretenden erhöhten resorptionsverfügbaren Gehalte nicht als Zusatzstoff zu empfehlen.

Fazit der Wirkung der Zusätze auf die Resorptionsverfügbarkeit:

- Im Laborversuch führen viele der getesteten Zusätze zu einer verringerten Resorptionsverfügbarkeit sowohl für Cadmium, als auch für Blei; die besten Ergebnisse erzielten TMT und FE
- In den Feldversuchen zeigte P und P+WS gute Wirkungen bei der Verringerung der Resorptionsverfügbarkeit für Cadmium und je nach Belastung sehr gute Wirkungen für Blei

5.4.2 Wirkungen auf die Sickerwasserqualität (Boden-Grundwasser)

Verlagerung von Metallen mit dem Sickerwasser

Die Bodenzusätze wurden mit dem Ziel eingebracht, mobile Schwermetall- und As-Anteile in eine festere Bindungsform zu überführen und damit auch einer möglichen Verlagerung der Metalle mit dem Sickerwasser entgegenzuwirken. Dies wurde in den Gärten 7, 9 und 47 der Anlage Feierabend untersucht.

In jeder Variante (unbehandelte Kontrolle, P+WS und P+MESO) waren 4 Boxen direkt unterhalb des Ah-Horizontes eingebaut; diese sind ein Jahr (Nov. 2004 bis Okt. 2005) vor Ort verblieben. Im Garten 9 wurden die Boxen der Kontrollvariante allerdings tiefer eingebaut, so dass sich die Oberkante etwa 10 cm unterhalb der Horizontgrenze Ah zu Bv befand. Nach dem Ausbau wurden die akkumulierten Metalle extrahiert und die Austräge in $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ berechnet. Für die Boxen der Kontrolle im Garten 9 wurde erwartungsgemäß ein verminderter Austrag bestimmt, da der Bv-Horizon einen Großteil der Metalle bereits zurückgehalten hatte. Für As lagen hier die Werte des Austrags der Kontrolle über denen der Varianten mit den Bodenzusätzen.

Tabelle 20: Austrag von As, Cd und Zn mit dem Sickerwasser (Mittelwerte mit 80%-Konfidenzintervall und Variationskoeffizienten (cv) bei unterschiedlicher Gruppierung)

	As	Cd	Zn	Einheit
Gesamt-Mittel (3 Gärten, 3 Varianten, 4 Boxen; n=36)	39,1	1,20*	102*	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
80%-Konfidenzintervall	33,8-44,3	1,02-1,38	87,9-116	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
<i>Mittel der Gärten</i> (n=12)				
Garten 7	58,7	1,15	102	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
80%-Konfidenzintervall	50,2-67,2	0,92-1,38	87,4-121	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
Garten 9	25,6	1,31*	92,8*	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
80%-Konfidenzintervall	16,2-35,0	0,99-1,63	72,7-113	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
Garten 47	32,8	1,18	109	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
80%-Konfidenzintervall	27,6-38,1	0,78-1,58	75,7-142	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
<i>Mittel der Varianten</i> (absolut; n=12)				
KO	47,3	0,99*	88,8*	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
80%-Konfidenzintervall	40,5-54,1	0,77-1,20	75,1-103	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
P+WS	34,1	1,08	91,2	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
80%-Konfidenzintervall	25,1-43,1	0,87-1,28	78,6-104	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
P+MESO	35,7	1,47	122	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
80%-Konfidenzintervall	23,7-47,7	1,05-1,88	85,9-159	$\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$
<i>Mittel der Varianten</i> (relativ zu KO)*				
KO	100	100	100	%
P+WS	72	109	103	%
P+MESO	76	148	137	%

* ohne Boxen der Kontrollvariante KO aus Garten 9 (zu tief eingebaut)

Für das Element Pb konnte für keine der 36 eingebauten Boxen ein Schwermetallaustrag nachgewiesen werden. Für As, Cd und Zn finden sich insgesamt recht hohe Austräge; die Werte der einzelnen Boxen schwanken dabei ausgesprochen stark (Tabelle 20). Die Schwankungen der Austräge sind primär bedingt durch die natürlich gegebenen unterschiedlichen Fließwege des Bodenwassers (preferential flow; vgl. Bouma und Dekker, 1978; Brusseau und Rao, 1990; Dekker und Ritsma, 1995).

Die Mittelwerte des Austrags für Cd und Zn in der KGA Feierabend lassen sich auch bei Gruppierung nach Varianten oder Gärten statistisch (nicht-parametrischer U-Test) nicht unterscheiden, da diese mit einem sehr großen Variationskoeffizient behaftet sind, der auch nach unterschiedlicher Gruppierung kaum unter 50% liegt. Die hohe Variation beruht in erster Linie auf den großen Unterschieden zwischen den vier Boxen auf derselben Parzelle und nicht auf systematischen Unterschieden zwischen den Gärten oder zwischen den Behandlungen. Aufgrund dieser hohen Datenvariation überlappen sich die Konfidenzintervalle selbst bei einem Niveau von nur 80%. Bei Teststatistiken übliche 95% würden zu noch breiteren Intervallen führen. Eine Bereinigung der Daten um mögliche Ausreißer würde dem Verständnis der sehr heterogenen Stoffverlagerung zuwiderlaufen, da damit zu rechnen ist, dass einzelne Boxen zufällig gerade in einer präferentiellen Fließbahn liegen und dadurch real höhere Austräge zu erwarten sind.

Die aus den Mittelwerten für den As-Austrag ggf. ablesbaren Unterschiede zwischen den Gärten bzw. zwischen den Varianten beruhen bei genauer Betrachtung der Daten ausschließlich auf den sehr geringen Austrägen der Varianten mit Bodenzusätzen in Garten 9 (Abbildung 67). Nur hier scheint ein Effekt der Verminderung des Austrags durch die Bodenzusätze nachweisbar zu sein. Insgesamt schwankt der As-Austrag aus dem Ah-Horizont unabhängig von den Gärten oder Varianten zwischen 5 und 85 $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und liegt im Mittel bei etwa 40 $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$. Der mit den zu tief eingebauten Boxen der Kontrollvariante in Garten 9 ermittelte As-Austrag zeigt im Vergleich zu den anderen Gärten dennoch ein ähnliches Niveau. Dieses deutet darauf hin, dass – im Unterschied zu Cd und Zn – einmal aus dem Av-Horizont ausgetragenes As im Bv-Horizont nur unwesentlich zurückgehalten wird.

Für das Element Cd lag der Austrag aus dem Ah-Horizont zwischen 0,5 und 4 $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und betrug im Mittel etwa 1,2 $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ (Abbildung 68). Der zu tief geratene Einbau der Boxen in der Kontrollvarianten in Garten 9 belegt einem extremen Rückgang des Austrags nach einer Filterstrecke im Bv von 10 cm, da in diesen Boxen kein Cd mehr nachweisbar war.

Für Zn lag der Austrag zwischen 40 und 350 $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und betrug im Mittel 102 $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ (Abbildung 69). Vergleicht man die Werte für die unbehandelten Kontrollflächen zwischen den Gärten, so lässt sich hier der Rückhalt in dem 10 cm mächtigen Bv-Horizont quantifizieren: Der Zn-Austrag wird durch diese Filterpassage von 89 $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ auf 21 $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und damit um etwa 75% vermindert. Ein systematischer Unterschied zwischen den Gärten oder Varianten lässt sich für Cd und Zn nicht ablesen.

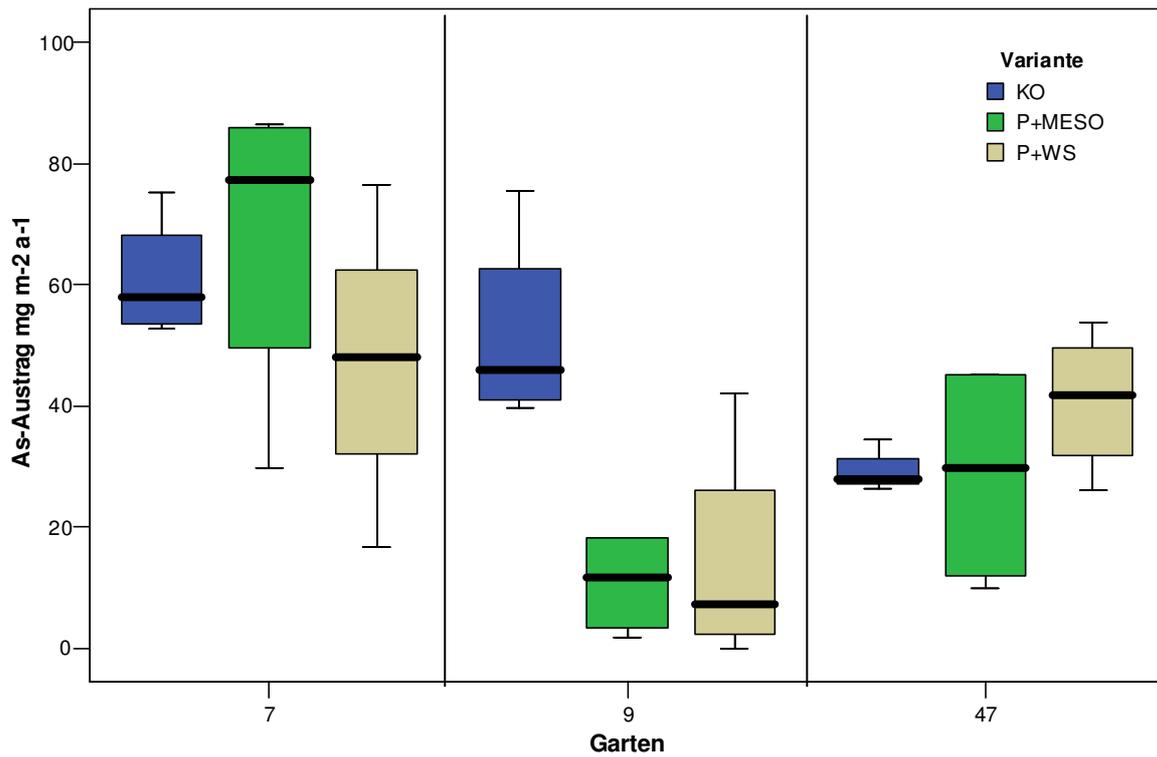


Abbildung 67: Einfluss von Bodenzusätzen auf die As-Austräge aus dem Ah-Horizont in der KGA Feierabend

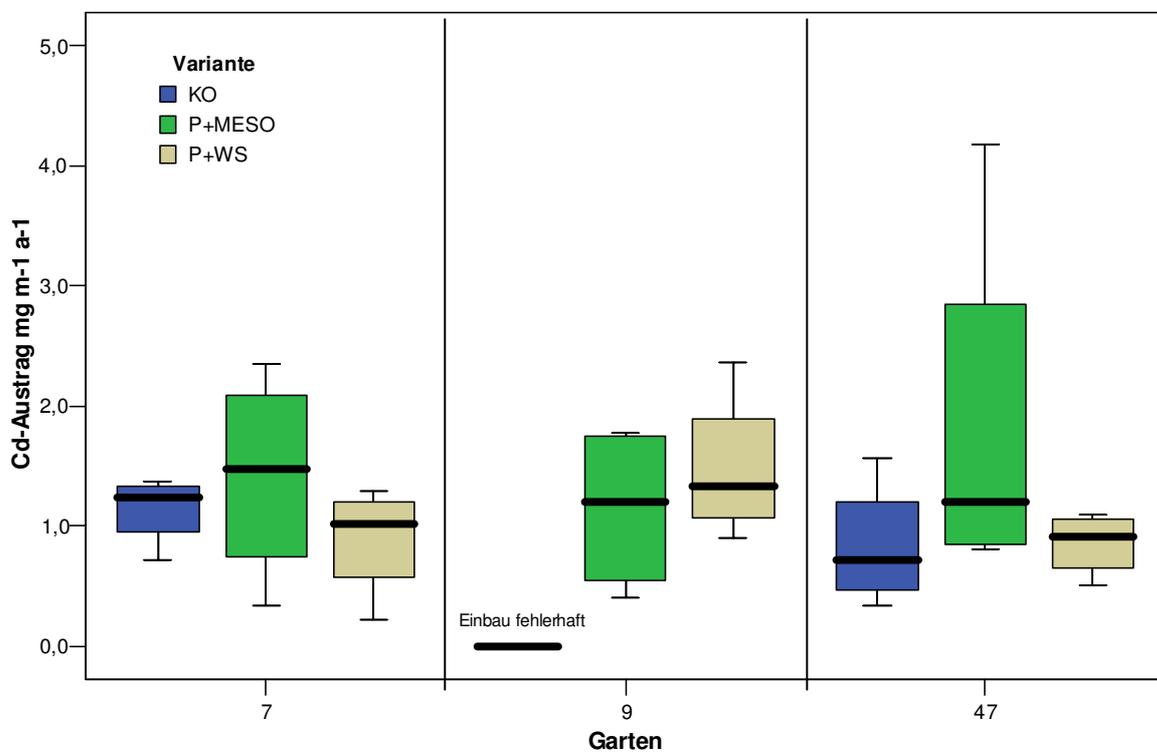


Abbildung 68: Einfluss von Bodenzusätzen auf die Cd-Austräge aus dem Ah-Horizont belasteter Gärten

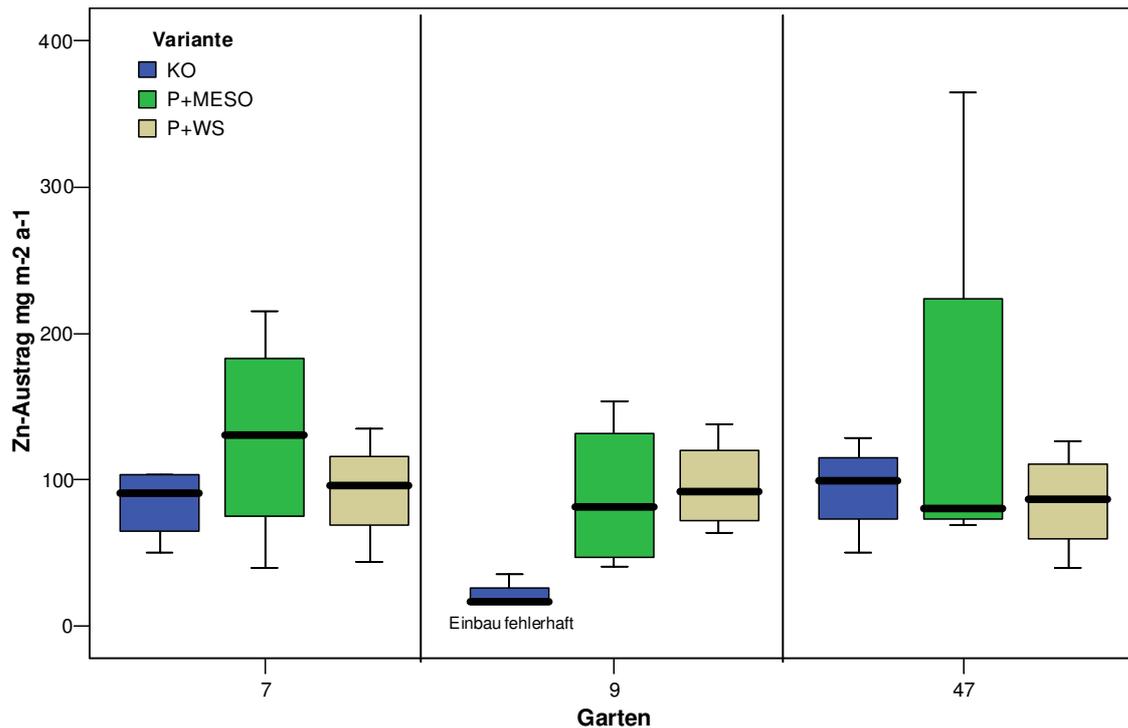


Abbildung 69: Einfluss von Bodenzusätzen auf die Zn-Austräge aus dem Ah-Horizont belasteter Gärten

Versuche mit SIA-Systemen zur Abschätzung des Schwermetallaustrags sind noch recht neu, so dass für einen direkten Vergleich der ausgetragenen Frachten bislang nur eine weitere Studie vorliegt. Auf einer schwermetallbelasteten Gemüseanbaufläche hat Schmidt (2002) in der Umgebung von Freiburg im Breisgau ebenfalls SIA-System installiert und den Schwermetallaustrag bestimmt. Hier kamen auch Materialien zur Schwermetallfixierung zum Einsatz; gemessen wurde der Austrag unter Flächen mit Zusatz von Wasserwerksschlamm (modifiziert mit IMETA-Verfahren) bei unterschiedlicher Aufwandmenge im Vergleich zu einer unbehandelten Fläche. Von diesen Flächen liegen für einen Vergleich Daten zum Austrag von As und Zn vor. Da die Boxen in einer Tiefe von 1,2 m installiert waren, findet sich durch die lange Filterstrecke insgesamt ein deutlich geringerer Austrag: für As wurden $1,2 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ und für Zn von $23 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ermittelt. Erstaunlicherweise wurden trotz der großen Einbautiefe und dem dadurch bedingten Stoffrückhalt im Unterboden teilweise signifikante Unterschiede zwischen den Varianten mit und denen ohne Zusatz von Wasserwerksschlamm gefunden. Durch den Zusatz sanken die ausgetragenen Frachten um 30-40% auf $0,86 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ für As bzw. $15,7 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ für Zn.

Abschätzung von Metallkonzentrationen im Sickerwasser und Vergleich mit Grundwasserdaten

Die mittleren Jahresniederschläge in Duisburg liegen bei 750 mm im Jahr; im Versuchszeitraum von 11/2004 bis 10/2005 waren 872 mm gefallen. In die Abschätzung der Sickerwassermenge sind folgende Aspekte eingeflossen: Bodenart lehmiger Sand, hoher Humusgehalt, mittleres Wasserspeichervermögen, keine Staunässe, kein kapillarer Aufstieg vom Grundwasser, intensive Bewässerung (+150 mm). Es kann daher angenommen werden, dass 20-30 % des Niederschlags als Sickerwasser den Ap-Horizont verlassen. Als rechnerische Größe für die Schätzung wurden 250 mm angenommen.

Tabelle 21: Rechnerische mittlere Stoffkonzentrationen im Sickerwasser unterhalb des Ap-Horizontes im Vergleich zu gemessenen Konzentrationen im Grundwassermessprogramm NRW

Element	Austrag	Sickerwasser- menge	Mittlere Konzentration	Prüfwert Boden - Grund- wasser	Grundwassermessprogramm NRW			
					Anzahl (n)	Mittel	Max	95. Perz.
	mg m ⁻² a ⁻¹	mm	µg/l	µg/l	-	µg/l	µg/l	µg/l
As	39,1	250	156	10	9696	2,2	31	5,8
Cd	1,18	250	5	5	9381	0,7	135	1
Zn	100,8	250	403	500	1698	93,6	1848	290

Die aus den Frachten und der Sickerwassermenge geschätzten mittleren Konzentrationen liegen um den Faktor 70 (As), 7 (Cd) bzw. 4 (Zn) über den mittleren Werten aus dem Grundwassermessprogramm, welches die geologische und pedologische Hintergrundbelastung widerspiegelt. Sie übertreffen stets die Werte für das 95. Perzentil, für As auch den Maximalwert. Vergleicht man die mittleren Konzentrationen mit den Prüfwerten der BBodSchV, so übersteigt allerdings lediglich die As-Konzentration diesen Wert. Diese vorgenannten Vergleiche müssen allerdings stark relativiert werden, da im Verlauf der Bodenpassage die Stoffkonzentrationen bis zum Eintritt in das Grundwasser noch abnehmen. Dieses zeigt bereits die starke Abnahme der Cd- und Zn-Frachten durch eine 10 cm mächtige Bv-Schicht bei den zu tief installierten Boxen in Garten 9.

Fazit der Wirkung der Zusätze auf die Sickerwasserqualität:

- Blei konnte im Sickerwasser nicht nachgewiesen werden
- Die Austräge von Arsen, Cadmium und Zink aus dem Oberboden lagen im messbaren Bereich, allerdings deutlich unter den Prüfwerten der BBodSchV für den Pfad Boden-Grundwasser
- Eine Beeinflussung der ausgetragenen Elemente durch die Behandlungen lässt sich nicht nachweisen
- Aus dem Ah-Horizont ausgetragenes Arsen wird – im Gegensatz zu Cadmium und Zink – nicht im Bv-Horizont zurück gehalten

5.4.3 Bindungsformen der Schwermetalle in den Böden

Die Mobilität und Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in Böden ist von der Art der Bindung bzw. der chemischen Form abhängig. Die Ergebnisse der sequenziellen Extraktion zu den Bindungsformen der Elemente Cd, Pb, Zn und As bei den unterschiedlichen Varianten der Gärten 6 und 7 der Anlage Feierabend sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Abbildung 70 zeigt die Anteile der verschiedenen Bindungsformen für **Cadmium**. Cd liegt in beiden Gärten in den Kontrollen zu etwa 50 % in der nachlieferbaren Form vor (extrahierbar mit NH_4 -Acetat). Nach der Behandlung mit WS im Boden F6 liegt Cd kaum noch in der mobilen Form vor und auch der Anteil in der nachlieferbaren Fraktion nimmt ab, ein deutlicher Teil der Gehalte dieser beiden Fraktionen geht in die Residualfraktion über. Ebenso führt die Zugabe von P+WS im Boden F7 zur Bindung der mobilen und nachlieferbaren Gehalte, welche sich auf die Residualfraktion und auf organische Bindungen verteilen. Die Zugabe von P+MESO im Boden F7 führt zu einer Verlagerung des Cadmiums von der nachlieferbaren Fraktion in die Residualfraktion (zu geringen Teilen) und in organische Verbindungen, wobei die mobilen Gehalte hier immer noch deutlich erhalten bleiben. Dagegen findet im Boden F6 nach der Behandlung mit MESO außer einer Verlagerung eines Teils des organisch gebundenen Cadmiums an amorphe Eisenoxide keine wesentliche Veränderung statt.

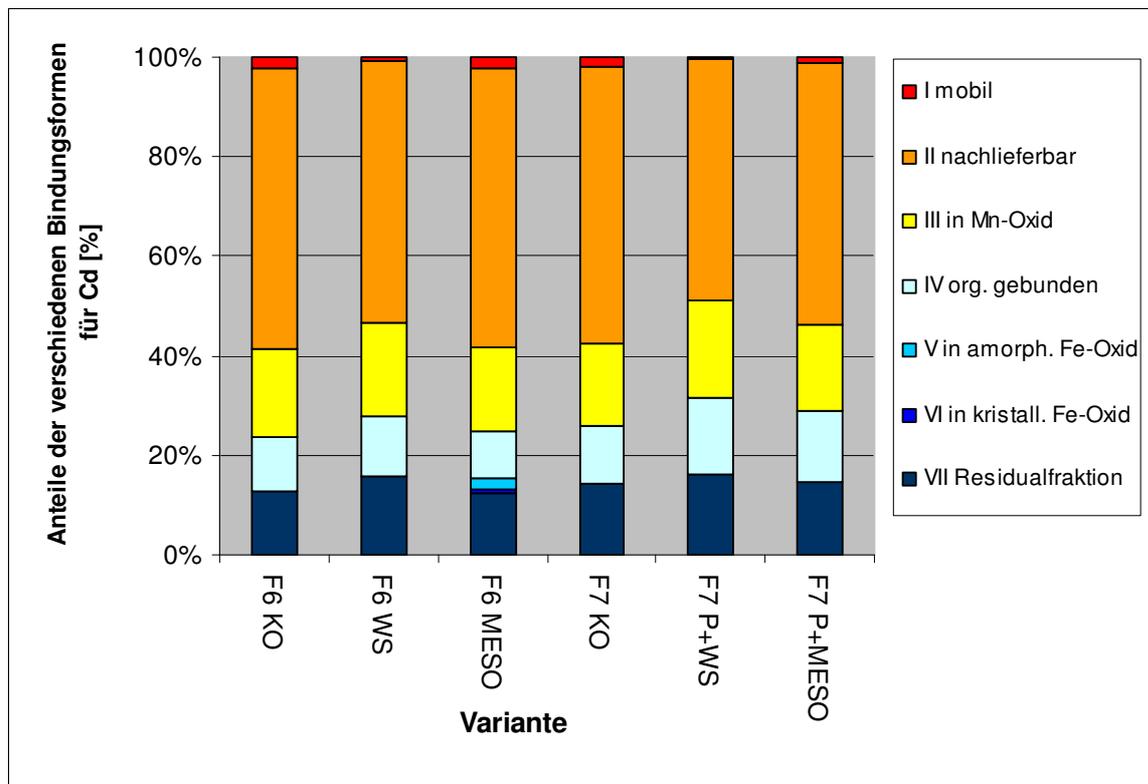


Abbildung 70: Anteile der Bindungsformen für Cadmium bei den verschiedenen Varianten

Bei den Bindungsformen für **Blei** zeigt sich ein anderes Bild als bei der Verteilung des Cadmiums. In der mobilen Form kann Pb nicht nachgewiesen werden und auch in der nachlieferbaren Fraktion liegen nur 10 – 15 % vor. Hingegen sind 50 % des Bleis organisch gebunden. Wiederum führt die Behandlung mit WS im Boden F6 und P+WS im Boden F7 zur stärksten Verlagerung des Schwermetalls in eine festere Bindung. Nach WS nimmt der nachlieferbare Anteil ab und findet sich hauptsächlich an amorphe Eisenoxide gebunden wieder, während nach P+WS der nachlieferbare und an Manganoxide gebundene Anteil jeweils zu etwa 50 % abnimmt und zu großen Teilen in die Residualfraktion verlegt bzw. an kristalline Eisenoxide gebunden wird. Wie auch bei Cd führt die Behandlung mit MESO zu keiner wesentlichen Veränderung. Der Zusatz P+MESO im Boden F7 bewirkt eine Verlagerung des nachlieferbaren und an Manganoxiden gebundenen Anteiles hin zu organischen Bindungen.

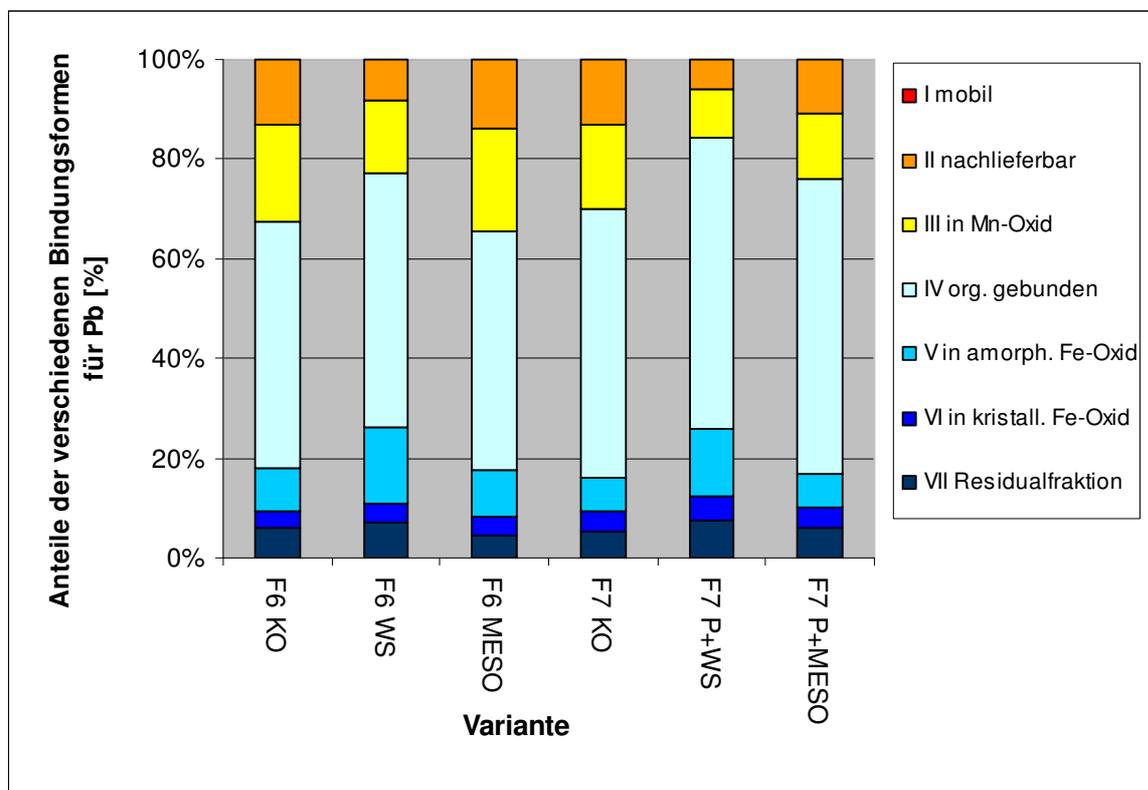


Abbildung 71: Anteile der Bindungsformen für Blei bei den verschiedenen Varianten

Die Bindungsformen für **Arsen** sind im Vergleich zu Cadmium und Blei vollkommen anders auf die sieben Fraktionen verteilt. In den Fraktionen V bis VII sind 70 bis 80 % gebunden und auch in der mobilen Fraktion ist der Schadstoff in höheren Gehalten vertreten. Allerdings sind es auch hier wieder die Zusätze WS und P+WS, die die deutlichsten und überwiegend auch positiven Verlagerungen auslösen. Im Boden F6 führte die Behandlung mit WS zu einer Verlagerung des Arsens aus organisch gebundenen Anteilen und der Residualfraktion an amorphe und auch kristalline Eisenoxide. Die Zugabe von P+WS im Boden F7 verringerte deutlich den Anteil in der mobilen Fraktion, was aufgrund des Phosphates nicht unbedingt zu erwarten gewesen wäre; hier ist ersichtlich, dass das von den Austauscherplätzen verdrängte Arsen durch die als WS zur Verfügung gestellten amorphen Eisenoxide gebunden wurde. Beim Zusatz von Phosphat in Verbindung mit MESO im Boden F7 lässt sich eine geringe

Verlagerung zu Lasten der organisch gebundenen Anteile in die mobile Fraktion erkennen, aber auch in die Residualfraktion. Ebenso nimmt im Boden F6 nach dieser Behandlung die mobile Fraktion, aber auch die Bindungen an kristalline Eisenoxide zu, hier allerdings zu Lasten des organisch gebundenen Anteils und der Residualfraktion.

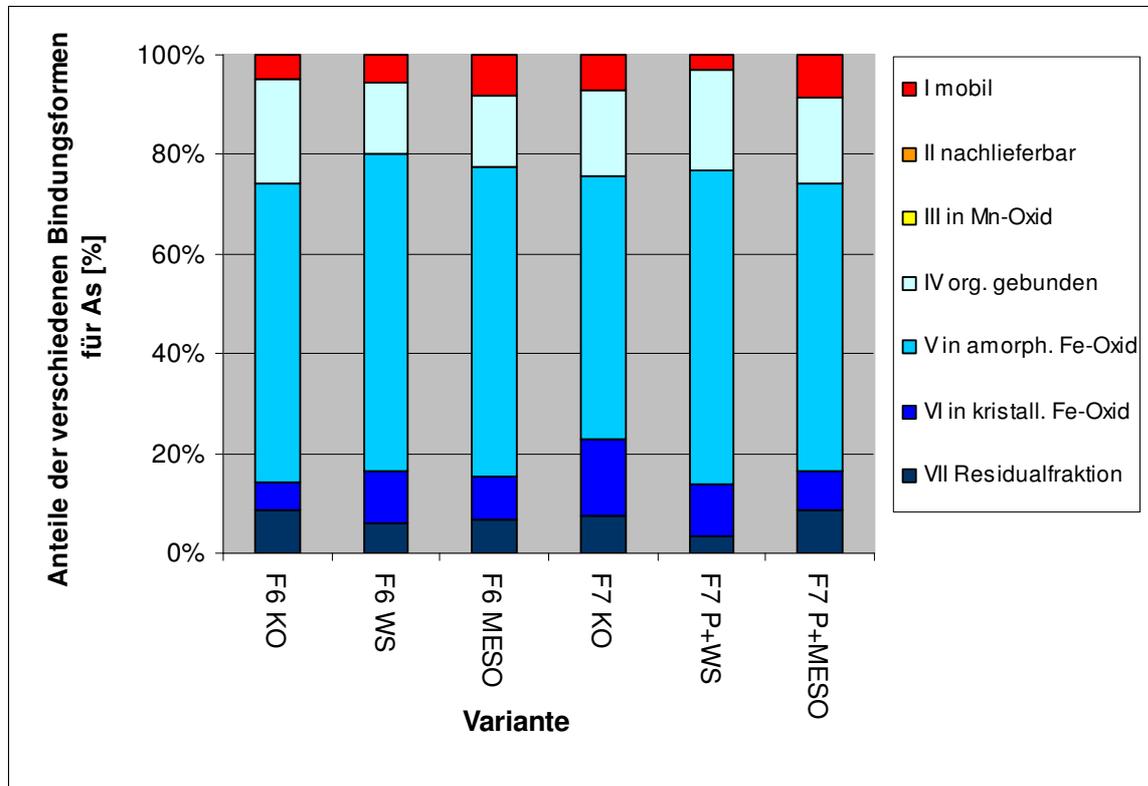


Abbildung 72: Anteile der Bindungsformen für Arsen bei den verschiedenen Varianten

Fazit der Wirkung der Bodenzusätze auf die Bindungsformen der Schwermetalle:

- Die Zugabe von WS und P+WS führte bei As, Cd und Pb zu einer deutlichen Verlagerung zu stärkeren Bindungsformen
- Die Zugabe von MESO und P+MESO zeigt nur geringe Wirkungen auf die Bindungsformen

5.4.4 Adsorptionsisothermen

An einzelnen Böden der verschiedenen Kleingartenanlagen wurden Adsorptionsisothermen für die Adsorption von Cadmium erstellt. Im Folgenden sind die Isothermen dargestellt (Abbildung 73 bis Abbildung 75). Die Unterschiede sind dabei zum einen auf das höhere Adsorptionsvermögen der Materialien zurückzuführen, aber auch auf die Wirkung der Zusatzstoffe auf den pH-Wert, weshalb bei den Adsorptionsversuchen auch immer der pH-Wert der Lösung gemessen wurde, und in der jeweiligen Abbildung vermerkt ist. Beispielsweise ist bei pH-Werten unter 7 mit einer Beeinflussung der Adsorptionskapazität mit Veränderung des pH-Werts zu rechnen.

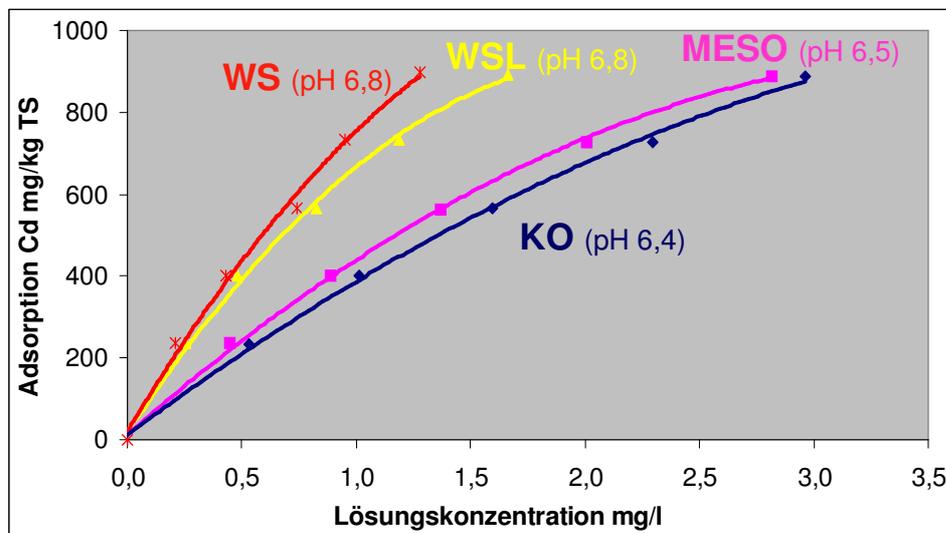


Abbildung 73: Adsorptionsisotherme für Cd an Boden von Duisburg Feierabend Garten 6

In der Anlage Duisburg Feierabend ist in Garten 6 (Abbildung 73) die Zunahme der Adsorptionswirkung zwischen Kontrolle und WS bzw. WSL deutlich zu erkennen, hängt aber möglicherweise auch von den höheren pH-Werten ab.

In Wuppertal Varresbeck (Abbildung 74) ist hingegen das gesteigerte Adsorptionsvermögen nach der Behandlung mit P+WS eindeutig dem Material zuzuschreiben, da hier zwischen der Kontrolle und der behandelten Variante kein Unterschied im pH-Wert vorliegt. Die Behandlung mit P hingegen führte zu einem pH-Abfall von 6,4/6,5 auf 6,2, so dass das etwas niedrigere Adsorptionsvermögen dieser Variante mit einem pH-Effekt zu begründen ist.

In Wuppertal Nützenberg (Garten 26) ist der deutliche Unterschied zwischen der behandelten und der unbehandelten Variante wieder nicht eindeutig dem Material zuzuschreiben, da auch hier die Behandlung zu einem deutlichen pH-Anstieg von pH 6,3/6,4 auf pH 6,8 geführt hat, so dass die Unterschiede möglicherweise auch durch einen pH-Effekt zu begründen sind (Abbildung 75). Allerdings entsprechen die pH-Änderungen auch den Prozessen im Feld, so dass eine insgesamt positive Wirkung der Behandlung auf das Adsorptionsvermögen des Bodens deutlich wird.

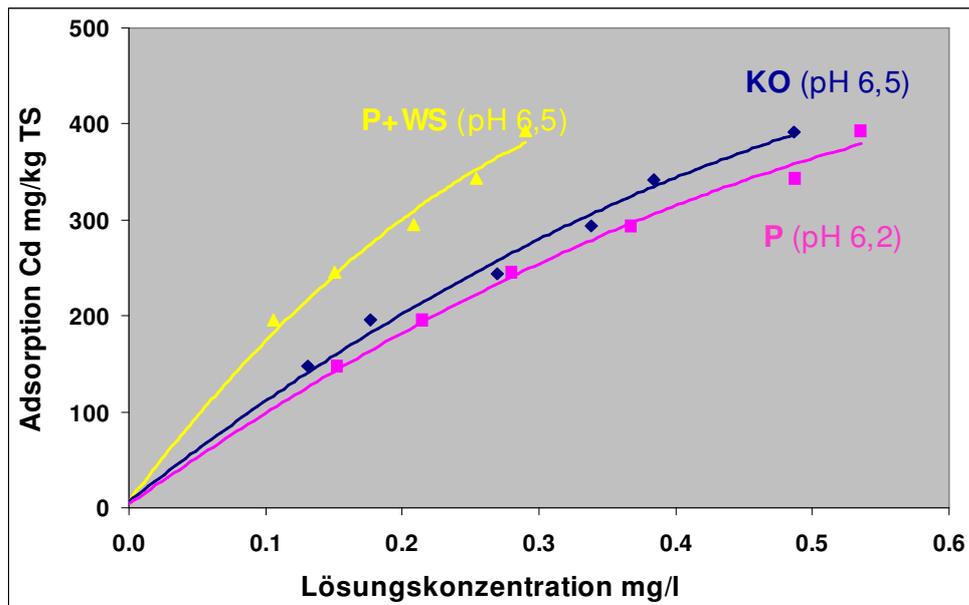


Abbildung 74: Adsorptionsisotherme für Cd an Boden von Wuppertal Varresbeck Garten 13

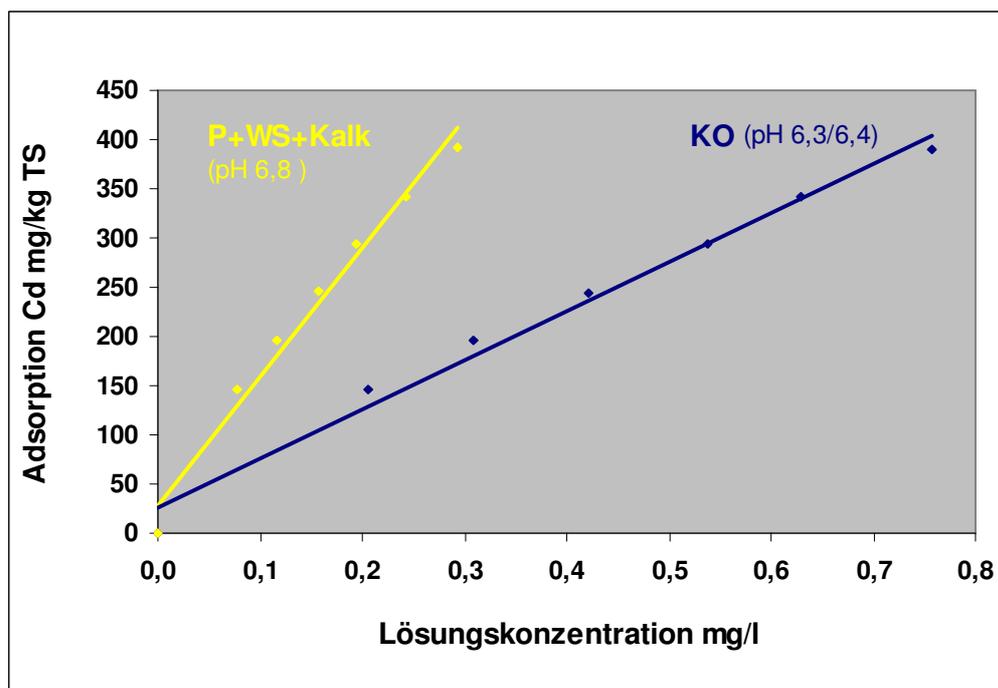


Abbildung 75: Adsorptionsisotherme für Cd an Boden von Wuppertal Nützenberg Garten 26

5.4.5 Stoffgehalte in verschiedenen Partikelklassen

Die Untersuchungen ausgewählter Korngrößen zeigten deutliche Unterschiede in den Skelettgehalten zwischen den beiden Gärten: Im Garten 13 aus der Anlage Varresbeck (V13) wurden mit über 16 % erhebliche Skelettanteile (Feingrus), im Garten 6 aus der KGA Feierabend (F6) mit etwa 4 % nur geringe Skelettanteile angetroffen. Erfahrungen bei der Anlage der Freilandversuche mit Aufgrabungen bestätigen dieses und zeigen, dass in der Anlage Varresbeck regelmäßig auch gröberes Skelett - insbesondere durch keramische Müllbestandteile aus der nur flachgründig abgedeckten Ablagerung - angetroffen werden. Solche Anteile traten in den übrigen Kleingartenanlagen nicht auf.

Die Ergebnisse der Arsen- und Schwermetalluntersuchungen zeigten erhebliche Unterschiede zwischen den Partikelklassen (Abbildung 76). Grundsätzlich ist festzuhalten, dass die feinen Korngrößen mit hohem Sorptionsvermögen (Schluff/Ton) in beiden Böden nicht die höchsten Konzentration aufweisen. Vielmehr finden sich die hohen Konzentrationen in den Sand- und Feingrusanteilen. Mit Ausnahme von Arsen zeigt sich dabei auch eine Affinität der Metalle zu den Partikeln mit magnetischen Eigenschaften, die ebenfalls eher als größere Partikel auftreten.

Die Arsenkonzentration zeigte keinen Zusammenhang zu den Partikelgrößenklassen (Abbildung 76). Hier fällt auf, dass vor allem in der Feingrusfraktion und in der Mittel-/Feinsandfraktion im Boden F6 die höchsten As-Gehalte vorlagen und in den magnetisch abtrennbaren Partikeln kein As zu finden war. Im Boden V13 hingegen waren die Konzentrationen der Feingrus- und Grobsandfraktion gegenüber den übrigen Größenklassen erhöht. Die magnetisch abtrennbaren Partikel von V13 zeigten ebenfalls keine Anreicherung an Arsen. Dieses spricht im Vergleich mit den anderen Elementen dafür, dass Arsen nicht in einem Zuge mit den übrigen Schadstoffen eingetragen wurde und vielmehr als Inhalt der mineralischen Bodensubstanz vor Ort betrachtet werden muss.

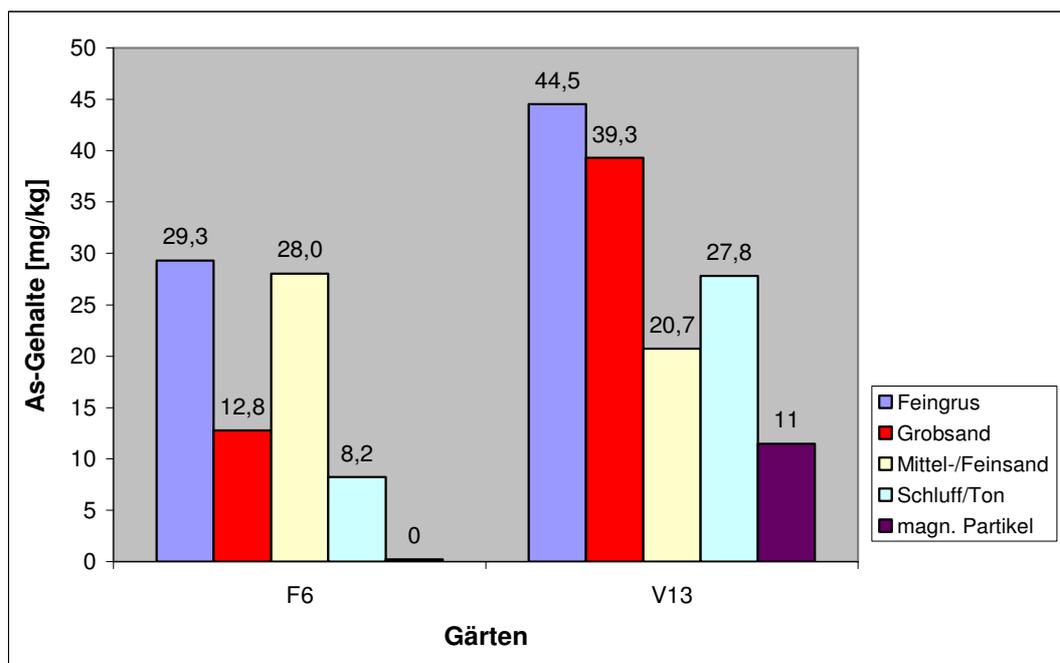


Abbildung 76: Arsengehalte [mg/kg] der verschiedenen Korngrößen sowie magnetisch abtrennbarer Partikel

Für Cadmium waren die Konzentrationen in dem Boden F6 in allen Fraktionen höher als in V13, was der unterschiedlichen Belastung entspricht. Auffällig sind hier die vergleichsweise hohen Cd-Gehalte der magnetischen Partikel, die in F6 um mindestens 44 % und in V13 um 63 % höher sind als in den anderen Fraktionen (Abbildung 77). Für die über Immission eingetragenen Partikel ist ein Zusammenhang zwischen der Schwermetallbelastung und dem Gehalt an Partikeln mit magnetischen Eigenschaften (Parameter magnetische Suszeptibilität) im Ruhrgebiet bekannt (Adrian et al., 2002). Diese Belastung findet sich aber nicht in den feineren Fraktionen wieder, sondern tendenziell eher im Feingrus- und Grobsandbereich. Dieses spricht für ein „Verbacken“ der eingetragenen schadstoffbeladenen Partikel mit magnetischen Eigenschaften, die sich dann von der Größe her eher an der Grenze Sand-Skelett finden.

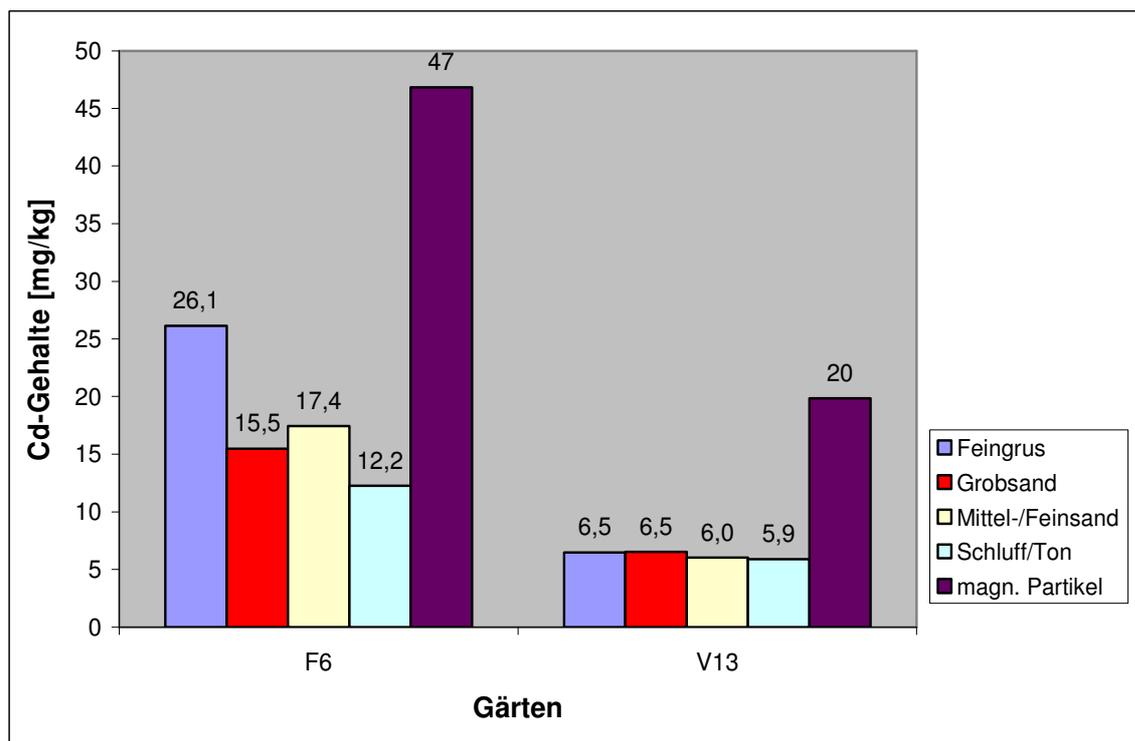


Abbildung 77: Cadmiumgehalte [mg/kg] der verschiedenen Korngrößen sowie magnetisch abtrennbarer Partikel

Besonders auffällig waren die großen Unterschiede zwischen den Gesamtgehalten der verschiedenen Fraktionen der beiden Gärten bei Blei (Abbildung 78). In Garten F6 waren die Pb-Gehalte deutlich niedriger (262 – 794 mg/kg) als in V13 (1968-3453 mg/kg). Für Blei zeigt sich im Boden F6 ein ähnliches Bild wie für Cadmium und deutet damit ebenfalls auf luftgetragene Belastungen hin. Auch hier finden sich höhere Konzentrationen eher in den groben Fraktionen. Im Boden V13 zeigte sich hingegen ein anderes Bild. Hier spiegelte die Fraktion mit den magnetischen Eigenschaften ohne eine Anreicherung eher die mittlere Belastung des Bodens wider. Die höchsten Gehalte fanden sich hier nicht in der Skelettfraktion, sondern in den Sandfraktionen.

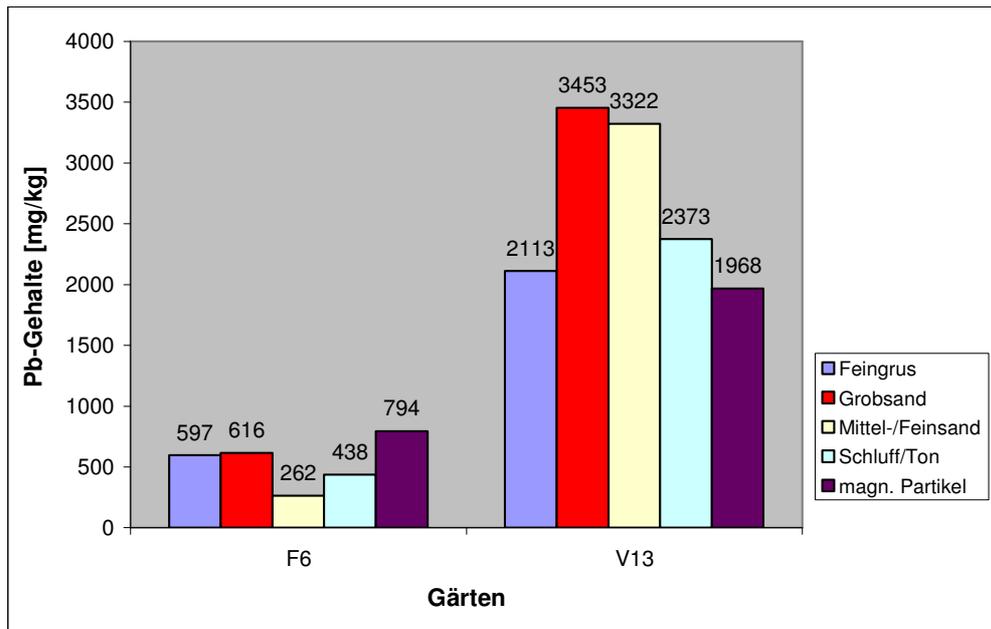


Abbildung 78: Bleigehalte [mg/kg] der verschiedenen Korngrößen sowie magnetisch abtrenbarer Partikel

Bei den Zinkgehalten (Abbildung 79) fällt der mehr als doppelt so hohe Wert von F6 bei der Feingrusfraktion mit 6743 mg/kg auf. Die niedrigsten Gehalte von F6 wurden in der Schluff-/Tonfraktion gemessen. Für Cd und Zn bedeutet dieses, dass im Boden F6 im Zuge der Verwitterung damit zu rechnen ist, dass die Konzentrationen im Feinboden auch bei zurückgehenden Einträgen weiter zunehmen werden.

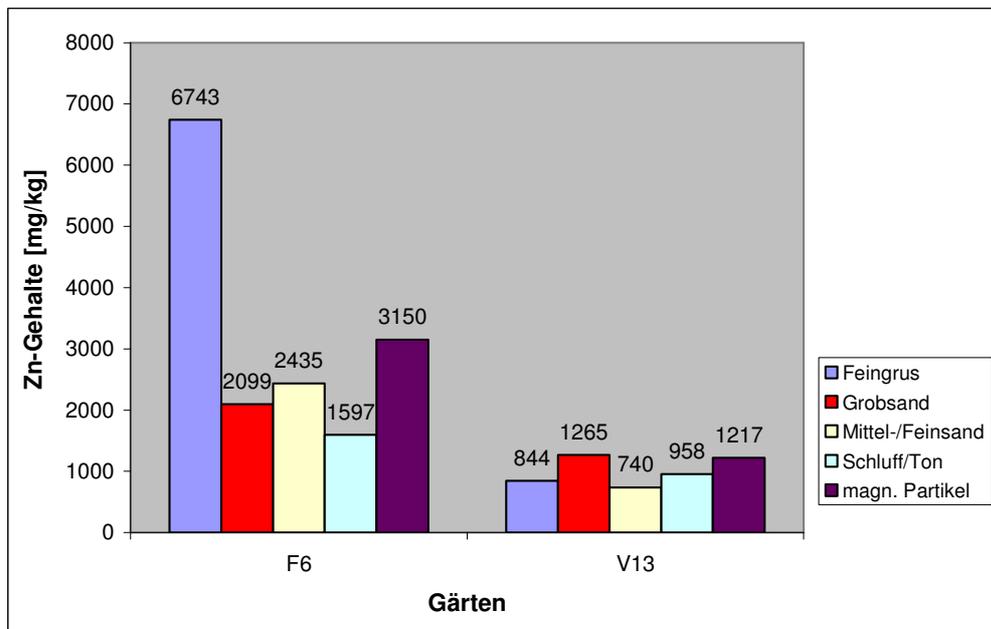


Abbildung 79: Zinkgehalte [mg/kg] der verschiedenen Korngrößen sowie magnetisch abtrenbarer Partikel

Schwankungen der Analysenwerte bei Boden- und Pflanzenuntersuchungen lassen sich allerdings nur bedingt aus diesen Untersuchungen ableiten. Da davon auszugehen ist, dass sich grobe Verschmutzungen bei der Aufbereitung von Pflanzenmaterial recht gut abwaschen lassen und da sich in der feineren Fraktion zumeist geringere Konzentrationen finden, kann ein überproportionaler Einfluss der Verschmutzung nicht bestätigt werden. Da sich hohe Konzentrationen oftmals im Grenzbereich 2 mm finden lassen, kann es hingegen bei der Bodenanalytik aufgrund der geringen Einwaagen durchaus zu erheblichen Streuungen kommen, in Abhängigkeit vom zufälligen Hineingelangen von groben Partikeln in die Analysenprobe.

5.5 Vertiefenden Untersuchungen zu Wirkung und Mechanismen bei der Immobilisierung

5.5.1 Widerstandsfähigkeit der Mobilitätsminderung bei Versauerung

Die Säureeinträge aus der Luft haben in NRW im Zeitraum 1990 bis 1999 deutlich abgenommen, wobei sich die Abnahme in den letzten Jahren abgeschwächt hat. Der mittlere jährliche Säureeintrag auf Flächen ohne Waldbestand kann im Raum Duisburg –zumindest mittelfristig – mit etwa $4 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ angenommen werden (UBA 2002); das entspricht einer Säuremenge von etwa $1 \text{ mmol H}^+ \text{ kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$. Darüber hinaus entsteht durch die Bewirtschaftung (N-Mineralisierung, Pflanzenwuchs, Düngemittel) und Auswaschung ein erheblicher Säureüberschuss in der Bodenmatrix, der sich allerdings nur indirekt quantifizieren lässt. Um den Säureeinträgen und der Basenauswaschung entgegenzuwirken gibt es Empfehlungen für eine Erhaltungskalkung, die in der Lage ist, den pH-Wert auf dem derzeitigen Niveau zu halten. Die Angaben hierzu sind gestaffelt nach der Bodenart und dem Ausgangs-pH-Wert des Bodens und schwanken je nach Ertragsleistung und mittlerer Niederschlagsmenge für Böden unter Gartennutzung zwischen $60 \text{ und } 120 \text{ g CaO m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Für den Boden F6 aus Duisburg können demnach Kalkmengen angenommen werden, die einer Säuremenge von $5 \text{ mmol H}^+ \text{ kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$ entsprechen. Um Aussagen über langfristige Trends treffen zu können wurde als Vergleichsbasis im Laborversuch ein Säureeintrag von $0,25 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ gewählt – dieses entspricht etwa dem Gesamtsäureüberschuss von 50 Jahren.

Die Zusätze bewirkten im Boden F6 eine teilweise deutliche Veränderung der Pufferkapazität des Bodens (Abbildung 80). Fünf der acht eingesetzten Materialien führten im Laborversuch zu einem Anstieg des Puffervermögens im Vergleich zur Kontrolle, deren pH-Wert nach einer Säurezugabe von $0,25 \text{ mmol H}^+/\text{g}$ bei knapp 5,6 liegt.

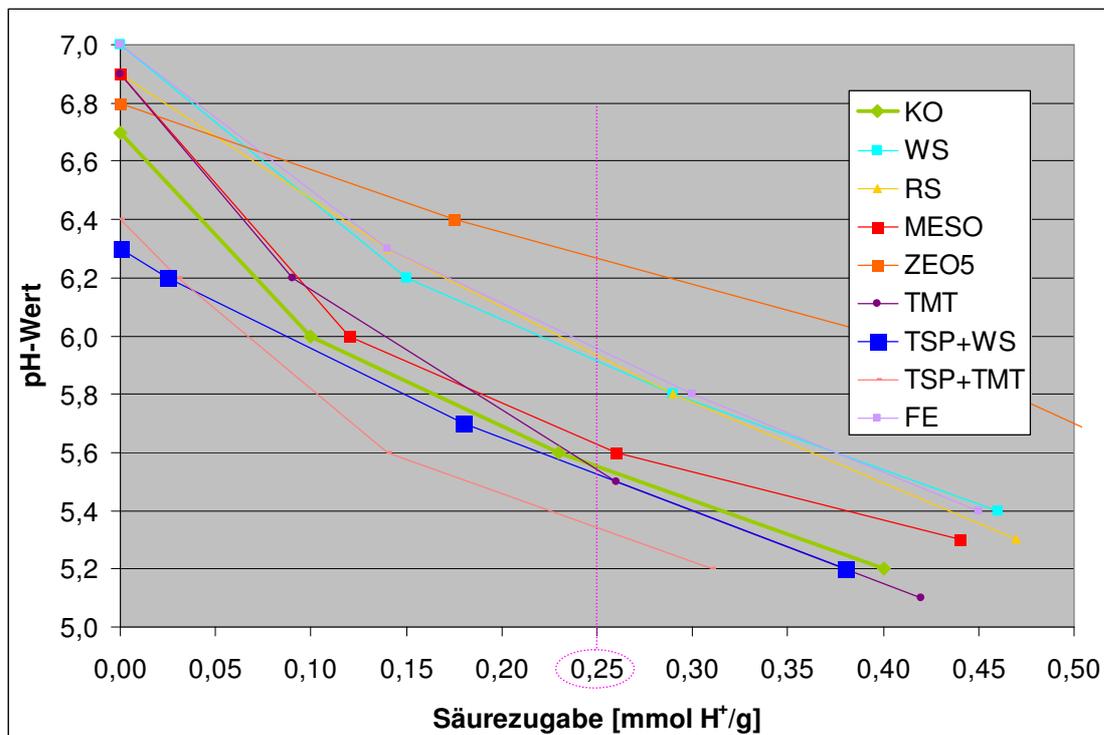


Abbildung 80: Einfluss der Materialien auf die Pufferkapazität nach Versauerung des Bodens

Bei Zugabe von TSP+TMT wurde ein deutlicher Verlust an Pufferkapazität gegenüber dem unbehandelten Boden (KO) festgestellt; nach gleicher Säurezugabe veränderte sich der pH auf einen Wert auf unter 5,4. Die Behandlung mit Zeolith zeigte die größte Widerstandsfähigkeit gegenüber der Versauerung, der pH-Wert lag nach 0,25 mmol H⁺/g über 6,2. MESO, TSP+WS und TMT zeigte nur geringe Veränderung gegenüber der Kontrolle. Die eisenoxidhaltigen Zusätze WS, RS sowie FE verliefen annähernd identisch und führten zu einer erhöhten Widerstandsfähigkeit gegenüber der Kontrolle von rund 0,4 pH-Einheiten.

Fazit zur Widerstandsfähigkeit der Mobilitätsminderung bei Versauerung:

- Der mit Zeolith (ZEO5) behandelte Boden F6 zeigt den höchsten Gewinn an Pufferkapazität
- Eisenoxidhaltige Zusätze wie WS, RS und FE erhöhen ebenfalls deutlich die Widerstandsfähigkeit gegen Versauerung
- TSP in Kombination mit TMT zeigt den höchsten Verlust an Pufferkapazität

5.5.2 Langzeitprognose der Wirkung von Bodenzusätzen / Versauerungsversuch (Wirkungspfad Boden-Pflanze)

5.5.2.1 Schwermetallmobilisierung bei einem Säureeintrag von 0,25 mmol H⁺ g⁻¹

Da der pH-Wert bei einer Versauerung die wesentliche Steuergröße für die Schwermetallmobilität, insbesondere für Cd und Zn darstellt, ist zu erwarten, dass mit abnehmendem pH-Wert die Schwermetallmobilität erheblich ansteigt. Die vom LUA veröffentlichte Regressionsgleichung zur Schätzung der mobilen Cd-Gehalte aus den Gehalten im KW-Extrakt und dem pH-Wert (LUA 2005) prognostiziert für dieses Szenario ein erhebliches Gefährdungspotential: Bei 15 mg/kg Cd im KW-Extrakt und pH 6,7 werden 77 µg/kg mobiles Cd im unbehandelten Boden geschätzt. Durch einen Säureüberschuß von 0,25 mmol H⁺ g⁻¹ würde sich ein pH-Wert von knapp 5,6 einstellen (Abbildung 80), der einen mobilen Cd-Gehalt von 320 µg/kg erwarten ließe. Die im Laborversuch gemessene Mobilität liegt für Cadmium im Boden F6 bei der Säurezugabe von 0,25 mmol H⁺ g⁻¹ bei 280 µg/kg und somit recht gut im Rahmen der Prognose durch die Regressionsgleichung.

Es ist zu erwarten, dass Varianten, die dem Absinken des pH-Wertes entgegen wirken, auch eine verzögerte bzw. verminderte Schwermetallfreisetzung aufweisen. Andererseits stellen die Materialien über die reine pH-Wirkung hinaus für eine immobilisierende Wirkung Bindungsplätze für Schwermetalle bereit. Es ist im Rahmen des Versauerungsszenarios zu fragen, ob und in welchem Umfang die im Screeningversuch belegte Fixierung von Schwermetallen auch noch bei fortschreitendem Absinken des pH-Wertes stattfindet. Letztlich entscheidet die Kombination aus verzögerter Versauerung und Bereitstellung von aktiven Bindungsplätzen über die Wirkung auf die Schwermetallmobilität auch bei sinkenden pH-Werten. Diese kombinierte Wirkung der beiden Effekte ist für die Bodenzusätze in den Abbildung 81 und Abbildung 82 für Cadmium und Zink erkennbar. Zunächst lassen sich hieraus folgende Ergebnisse ablesen:

- Die Bodenzusätze zeigen bei steigenden Säurezugaben eine deutlichere Verminderung der Schwermetallmobilität als ohne Säurezugabe
- Die Wirkung der Zusätze geht teilweise über die reine pH-Wirkung hinaus
- Die Wirkung auf die Elemente Cd und Zn ist unterschiedlich

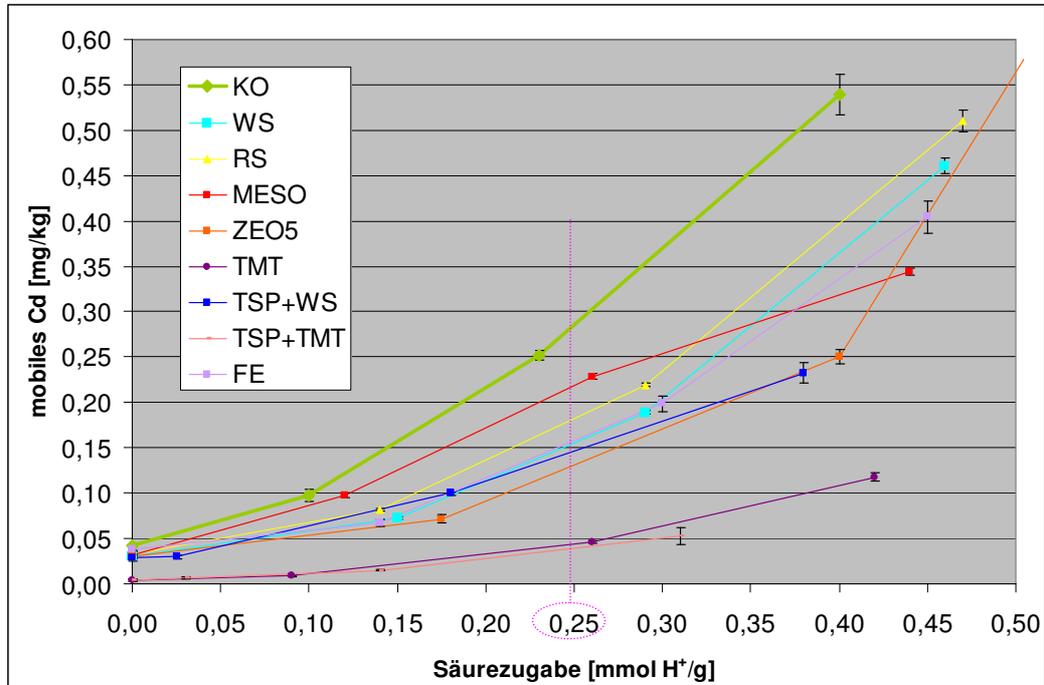


Abbildung 81: Mobiles Cd bei moderater Versauerung für den Boden F6 mit und ohne Zugabe schwermetallfixierender Materialien

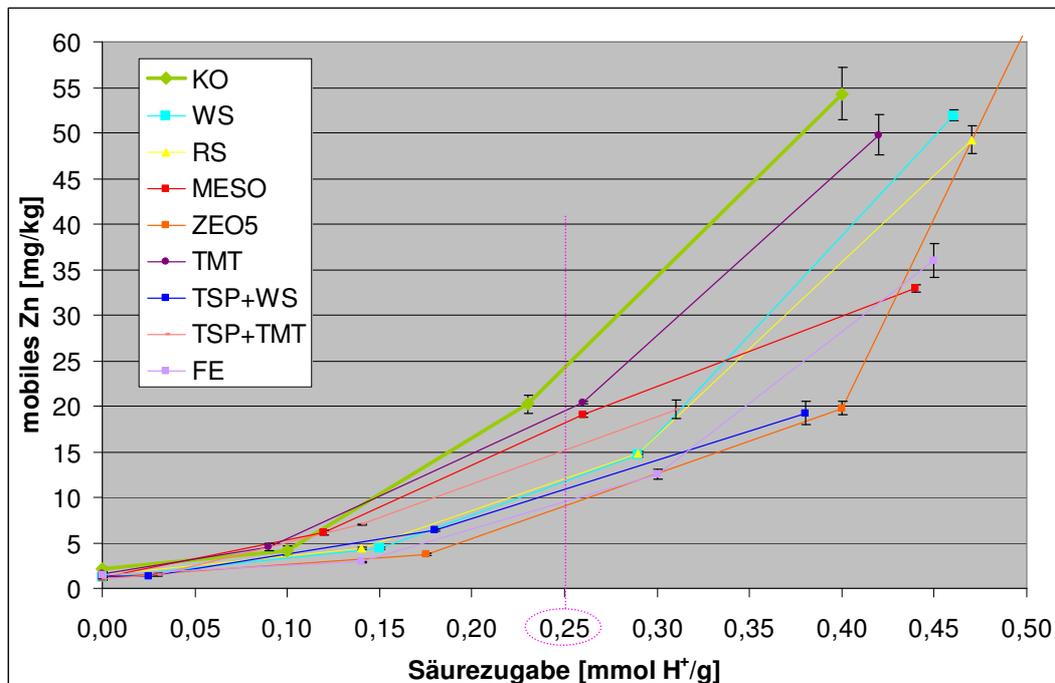


Abbildung 82: Mobiles Zn bei moderater Versauerung für den Boden F6 mit und ohne Zugabe schwermetallfixierender Materialien

Alle Bodenzusätze vermindern die Freisetzung von Cd und Zn, wenn der pH-Wert durch einen Säureüberschuss ($0,25 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$) absinkt. Dieses gilt auch für die Varianten, bei denen die Versauerung mit dem unbehandelten Boden vergleichbar war oder sogar darüber hinaus ging. Vergleicht man die Reihenfolge der Stabilität gegenüber dem Säureeintrag im Hinblick auf den pH-Wert (Tabelle 23) einerseits und der Schwermetallmobilität (Tabelle 22) andererseits, so ergeben sich deutliche Verschiebungen.

Tabelle 22: Mobilität von Cd und Zn [mg/kg] nach einem Eintrag von $0,25 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$

Zusatz	KO	WS	RS	MESO	ZEO5	TMT	TSP+WS	TSP+TMT	FE
mob. Cd	0,37	0,2	0,23	0,25	0,17	0,07	0,18	0,05	0,2
<i>prog. Cd*</i>	<i>0,32</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>0,28</i>	<i>0,14</i>	<i>0,32</i>	<i>0,32</i>	<i>0,4</i>	<i>0,2</i>
Rang	9	5	7	8	3	2	4	1	6
mob. Zn	24	12	12	18	9	20	11	15	9
Rang	9	5	4	7	1	8	3	6	2

* prognostizierte mobile Cd-Gehalte (Regressionsgleichung LUA 2005)

Der im Hinblick auf eine Pufferwirkung mit Abstand effektivste Zusatz ZEO5 sollte allein aus diesem Grund heraus eine niedrige Mobilität erwarten lassen, der Zusatz von TSP+TMT mit starker Absenkung des pH-Wertes hingegen eher hohe mobile Gehalte. Ein Vergleich der prognostizierten mobilen Cd-Gehalte nach Eintrag von $0,25 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ mit den gemessenen mobilen Gehalten lässt im Rahmen der Schätzunsicherheit deutliche Abweichungen für die Varianten TMT, TSP+WS und TSP+TMT erkennen: Hier liegen die gemessenen mobilen Cd-Gehalte erheblich unter den erwarteten Werten. Diese Abweichungen belegen zumindest für diese drei Zusätze eine über den reinen pH-Effekt hinausgehende Wirkung. Auch für Zn liegen die mobilen Gehalte für alle Zusätze unterhalb denen der unbehandelten Kontrolle.

5.5.2.2 Vergleich der Schwermetallmobilisierung bei gleichem pH-Wert (pH 5,5)

Um einen direkten Vergleich der Bereitstellung von Bindungsplätzen durch die Bodenzusätze bei einer Bodenversauerung zu ermöglichen, ist eine Betrachtung der mobilen Schwermetallgehalte bei Absinken auf einen konstanten pH-Wert sinnvoll. Für dieses Szenario wurde ausgewertet, welche mobilen Gehalte sich bei einem pH-Wert von 5,5 einstellen würden (Abbildung 83 und Abbildung 84).

Hierbei zeigt sich ein z. T. überraschendes Bild. Während bei Betrachtung eines konstanten Säureeintrags alle Zusätze mobile Gehalte aufweisen, die unter denen der unbehandelten Kontrolle liegen, ist das bei Betrachtung eines konstanten pH-Wertes nicht mehr der Fall. Bei Zusatz von WS oder RS liegen die mobilen Cd und Zn-Gehalte leicht, für ZEO5 hingegen sehr weit über den Werten des unbehandelten Bodens. Besonders geringe mobile Gehalte wurden für Cd wie Zn hingegen bei Zusatz von TSP+TMT, TMT und TSP+WS beobachtet. Elementspezifische Unterschiede wie bei Betrachtung eines konstanten Säureeintrags waren nicht zu belegen; die Reihung der Bodenzusätze im Hinblick auf ihre Wirkung auf die Mobilität bei pH 5,5 war für Cd und Zn sehr ähnlich.

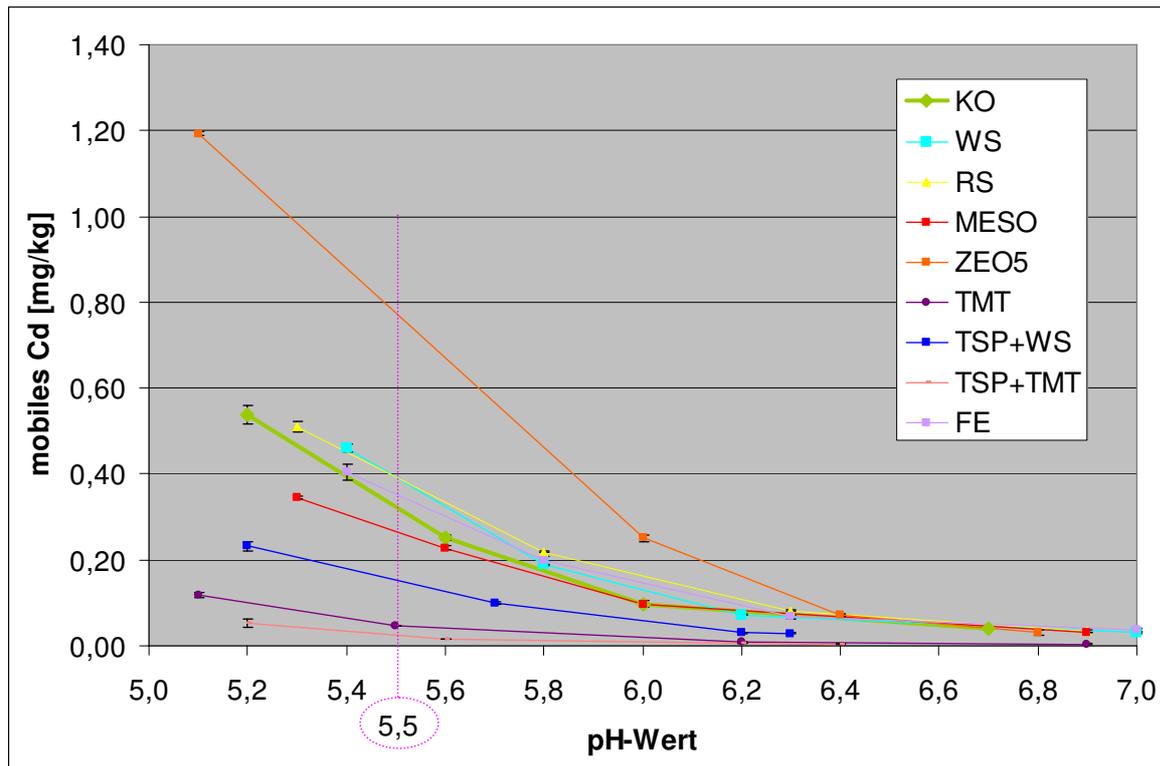


Abbildung 83: Mobiles Cd bei moderater Versauerung für den Boden F6 mit und ohne Zugabe schwermetallfixierender Materialien

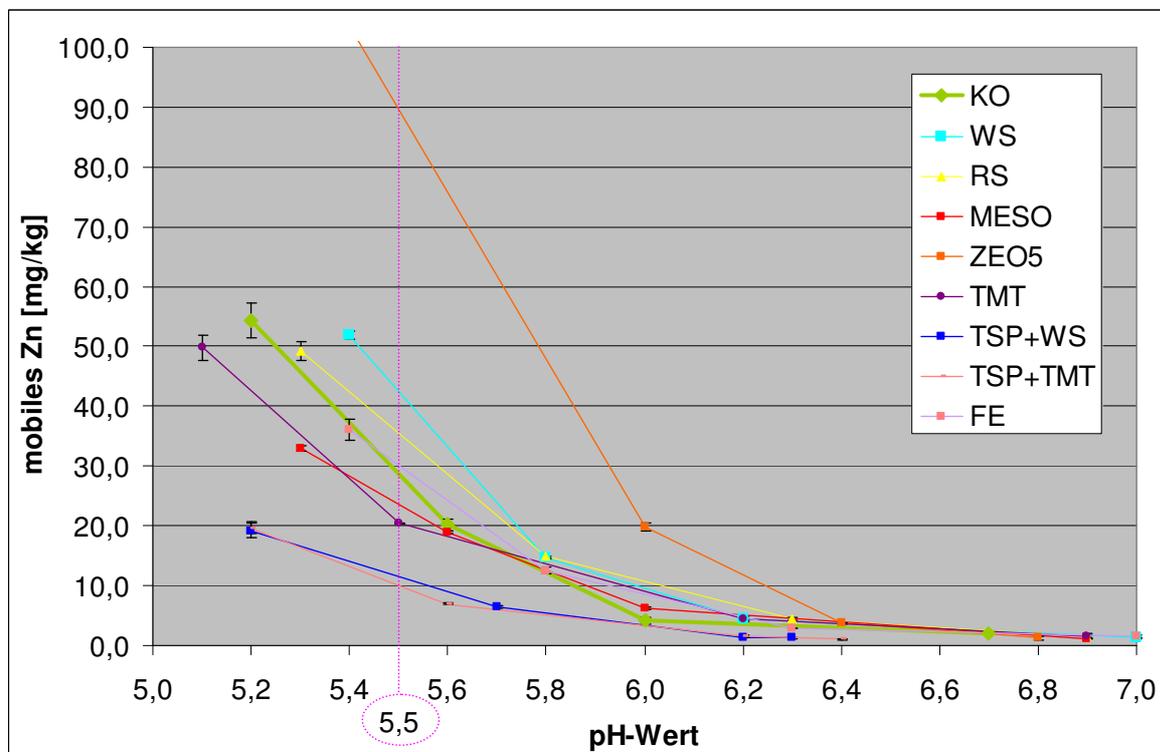


Abbildung 84: Mobiles Zn bei moderater Versauerung für den Boden F6 mit und ohne Zugabe schwermetallfixierender Materialien

Eine positive Wirkung von ZEO5 ist bei Absenkung des pH-Wertes auf 5,5 nicht mehr erkennbar. Der zu einer solchen Absenkung notwendige Säureeintrag liegt für diesen Zusatz allerdings mehr als doppelt so hoch, als für den unbehandelten Boden. Dieser massive Eintrag von H^+ -Ionen hat – unabhängig vom nun gleichen pH-Wert – zu einer Verdrängung des Cd und Zn von den unspezifischen Bindungsplätzen geführt und damit die Mobilität erhöht. Das gleiche gilt –wenn auch in geringerem Ausmaß – für die Zusätze WS, RS und FE. Auch der Vergleich mit den aus der LUA-Regressionsgleichung geschätzten Werten für die mobilen Cd-Gehalte legt diesen Schluss nahe und belegt zudem die starke Fixierung von Cd und Zn trotz des abgesenkten pH-Wertes durch die Zusätze von TMT, TSP+WS und TSP+TMT (Tabelle 23).

Tabelle 23: Mobilität von Cd und Zn [mg/kg] bei einem pH-Wert von 5,5

Zusatz	KO	WS	RS	MESO	ZEO5	TMT	TSP+ WS	TSP+ TMT	FE
mob. Cd	0,32	0,39	0,39	0,26	0,77	0,05	0,15	0,03	0,35
<i>prog. Cd*</i>	<i>0,32</i>								
Rang	5	7	8	4	9	2	3	1	6
mob. Zn	29	43	35	23	90	20	12	10	30
Rang	5	8	7	4	9	3	2	1	6

* prognostizierte mobile Cd-Gehalte (Regressionsgleichung LUA 2005)

Fazit aus der Langzeitprognose / Versauerungsversuch:

- Die Bodenzusätze beeinflussen das Puffervermögen des Bodens; positiv durch ZEO5, FE, WS4, RS; negativ durch Zusätze mit TSP. Allerdings zeigten die Varianten mit positiver Wirkung auf das Puffervermögen nicht immer die besten Wirkungen im Hinblick auf die Mobilität bei gleichen Säureeinträgen.
- Bei Prognose einer natürlichen Versauerung binnen 50 Jahren durch einen Säureeintrag von $0,25 \text{ mmol } H^+ \text{ g}^{-1}$ zeigten alle Zusätze Vorteile gegenüber dem unbehandelten Boden. Der säurebedingte Anstieg der Mobilität wird für Cd besonders durch Zusätze von TMT, TSP+TMT, ZEO5 und TSP+WS4 gebremst, für Zn durch ZEO5, FE, TSP+WS und RS1
- Bei Absenken des pH-Wertes für alle Varianten auf pH 5,5 als „worst case“ für Gartenböden zeigten Zusätze von TSP+TMT, TSP+WS4 und TMT den geringsten Anstieg der Mobilität für Cd und Zn. ZEO5 zeigte hingegen durch die erforderlichen Säuremengen zum Erreichen dieses pH-Wertes deutlich höhere Mobilitäten als die unbehandelte Kontrolle.

6 Pfadübergreifende und zusammenfassende Bewertung

Der fünfjährige Freilandversuch hat gezeigt, dass nicht alle Materialien, die sich in den Laborversuchen als geeignete Bodenzusätze zur Immobilisierung von Schwermetallen erwiesen, diese Wirkungen auch anhaltend im Gelände zeigten. Im Folgenden werden die im Gelände eingesetzten Bodenzusätze daher pfadübergreifend bezüglich ihrer Eignung zur Immobilisierung von Schwermetallen bewertet, wobei auch deren Wirkungen auf Ertragsbildung und Bodenbiologie berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieser Bewertung sind in Tabelle 24 zusammen gefasst.

6.1 Triplesuperphosphat (TSP)

Die Zugabe des Mineraldüngers TSP führt zur Versauerung, die auch durch eine nachfolgende Kalkung nicht kurzfristig rückgängig gemacht werden kann. Dies wirkt sich zunächst negativ auf bodenbiologische Parameter und die Cd-Aufnahme der Pflanzen aus. In Böden mit erhöhten As-Gehalten kann es durch Austauschreaktionen auch zu einer unerwünschten As-Mobilisierung kommen. Trotz der pH-Absenkung verringert sich aber die Pb-Aufnahme der Pflanzen, da es offensichtlich zur Ausfällung von sehr schwer löslichen Pb-Phosphaten (Pyromorphiten) kommt. Auch die Pb-Resorptionsverfügbarkeit sank in einem Boden deutlich. Auch bei gut P-versorgten Böden kam es darüber hinaus zu deutlichen Ertragssteigerungen beim Gemüse.

Empfehlung: Bedingt geeignet für Pb-kontaminierte Böden, die keine erhöhten Cd- und As-Konzentrationen aufweisen. Um einer Bodenversauerung entgegen zu wirken, sollte es immer in Kombination mit Kalk ausgebracht werden.

6.2 Wasserwerksschlamm (WS und WSL)

Die Zugabe von WS und WSL führte zu ähnlichen Ergebnissen, wobei der gefriergetrocknete Schlamm WSL wesentlich besser in der Handhabung ist, als die Schlammsuspension WS mit nur 10% Feststoffgehalt. Nach der Einmischung dieser Zusätze kommt es zu einem leichten pH-Anstieg und einem erhöhten Säurepuffervermögen. Die Mobilität von Cd und Zn sinken anhaltend um bis zu 50%, auch As wird verstärkt festgelegt. Dies spiegelt sich auch in zum Teil deutlich verringerten Pflanzengehalten wider. Auch die Resorptionsverfügbarkeit von Cd wurde noch 4 Jahre nach Ausbringung gesenkt, wenn auch nicht so deutlich wie in kurzfristigen Laborversuchen. Beide Zusätze zeigen positive Wirkungen auf die Bodenbiologie und die Pflanzenerträge. Durch die Kombination mit TSP lässt sich die Pb-Resorptionsverfügbarkeit im Boden noch weiter reduzieren, allerdings besteht dann auch ein erhöhtes Versauerungsrisiko.

Empfehlung: Sehr gut geeignet zur Immobilisierung von Cd, Zn und As ohne unerwünschte Nebenwirkungen. Hauptproblem für eine Praxisanwendung ist die bisher fehlende Produktverfügbarkeit und die schlechte Handhabbarkeit des in den Wasserwerken produzierten Ausgangsmaterials. Sollten die bisherigen Entsorgungsmöglichkeiten des Schlammes in Klärwerken zur Phosphatfällung entfallen, könnte sich eine gezielte Produktentwicklung für den Einsatz im Boden lohnen. Dabei muss aber auf jeden Fall sicher

gestellt werden, dass die Schlämme selbst keine erhöhten Schwermetall- oder As-Gehalte aufweisen.

6.3 Metasorb (MESO)

Das früher als Beringit bekannte Produkt einer belgischen Firma wird anscheinend nicht länger angeboten. Die positiven Wirkungen bezüglich Cd- und Zn-Mobilität im Boden werden in erster Linie durch die alkalisierende Wirkung des Materials verursacht, wobei die verstärkte Zn-Aufnahme in die Pflanzen darauf hinweist, dass die Pflanzenverfügbarkeit dieses Schwermetalls wahrscheinlich durch Bildung löslicher organischer Komplexe dennoch zunimmt. Durch die pH-Erhöhung kommt es in Böden mit erhöhter As-Belastung zur verstärkten Mobilisierung dieses Halbmetalls. Durch Kombination von MESO mit TSP wird zwar die Zn-Mobilität im Boden weiter vermindert, dies verringert aber nicht die Zn- oder Cd-Aufnahme in die Pflanzen und hat negative Auswirkungen auf die bodenbiologische Aktivität.

Empfehlung: Auch wenn das Produkt noch verfügbar wäre, sollte es nicht zur Immobilisierung von Schwermetallen in Böden eingesetzt werden, da eine pH-Erhöhung wahrscheinlich über eine Kalkung mit weniger negativen Nebenwirkungen zu erreichen ist.

6.4 Zeolith (ZEO)

Der in den Versuchen eingesetzte synthetische Zeolith hatte in den Laborversuchen zwar eine gewisse immobilisierende Wirkung auf Cd und Zn im Boden gezeigt, dies bestätigte sich aber nicht in den Feldversuchen. Hier erhöhte sich stattdessen sogar die Zn-Mobilität und Pflanzenaufnahme und durch die sehr stark alkalisierende Wirkung stieg auch die As-Mobilität. Lediglich die Pb-Pflanzenaufnahme wurde in einigen Kulturen reduziert, während dieser Bodenzusatz als einziger die Pb-Resorptionsverfügbarkeit erhöhte.

Empfehlung: Da es durch diesen Bodenzusatz zu starken pH-Erhöhungen mit entsprechenden unerwünschten Nebenwirkungen kommt, und eine über diesen pH-Effekt hinaus gehende positive Wirkung auf die Schwermetallmobilität nicht zu erkennen ist, wird vom Einsatz dieses Materials abgeraten.

6.5 Tonminerale (TON)

Der im Feldversuch eingesetzte Zusatz von 1% Tonmehl zeigte praktisch keine Wirkungen auf Schwermetallmobilität, Pflanzenverfügbarkeit oder andere untersuchte Parameter. Lediglich die Zn-Mobilität wurde in den behandelten Böden der Anlage Biegerhof um 10-20% vermindert, was aufgrund der relativ geringen Belastung allerdings nicht von Bedeutung ist.

Empfehlung: In Böden, die wie im vorliegenden Fall bereits über einen Tongehalt von 5-12% verfügen, wirken sich Erhöhungen um 1% erwartungsgemäß kaum aus. Eine solche Maßnahme dürfte höchstens in sorptionsarmen sandigen Böden zu einer deutlich verstärkten Schwermetallimmobilisierung führen.

6.6 Trimercaptotriazin (TMT)

Dieses für die Reinigung von Industrieabwässern entwickelte kommerzielle Produkt hatte im Laborversuch die unter allen eingesetzten Materialien stärkste immobilisierende Wirkung auf Cd, die auch bei Versauerung anhielt. TMT vermindert die Cd-Resorptionsverfügbarkeit deutlich, noch stärker ist die Wirkung auf Pb. Auf die Zn-Aufnahme in Pflanzen und die As-Mobilität wirkte sich TMT dagegen eher negativ aus. Im Feldversuch zeigte sich bereits im zweiten Jahr ein Rückgang der immobilisierenden Wirkung, was darauf hindeutet, dass diese organische Verbindung mikrobiell abgebaut oder durch Sorption inaktiviert wird. Äußerst problematisch ist die stark toxische Wirkung von TMT auf fast alle untersuchten mikrobiologischen Parameter.

Empfehlung: Dieses Produkt ist für den Einsatz in Böden aufgrund seiner Toxizität und schnell nachlassenden Wirkung nicht geeignet.

Tabelle 24: Zusammenfassende Bewertung der Wirkung der im Freilandversuch eingesetzten Bodenzusätze. Verringerte Mobilitäten, Pflanzenaufnahmen und Resorptionsverfügbarkeiten gelten als positive Wirkungen.

Wirkung auf	P	WS/WSL	P+WS	MESO	P+MESO	ZEO	TON	TMT
Pb-Aufnahme in Pflanzen	(+)	o	o	o	o	(+)	o	o
Pb-Resorptionsverfügbarkeit	(+)	(+)	+	o	o	-	kA	++
Cd-Mobilität im Boden	kA	++	++	+	+	kA	o	+
Cd-Aufnahme in Pflanzen	-	+	(+)	o	o	o	o	(+)
Cd-Resorptionsverfügbarkeit	o	o	+	o	o	kA	kA	+
Zn-Mobilität im Boden	+	++	++	+	++	-	+	o
Zn-Aufnahme in Pflanzen	o	+	+	-	-	o	o	-
As-Mobilität im Boden	--	+	+	-	-	-	o	-
Pflanzenerträge	+	+	+	o	o	(+)	o	o
Säurepufferung	-	+	(-)	++	kA	++	o	o
SM-Mobilität bei Versauerung	o	+	+	+	kA	++	kA	++
Bodenbiologie	-	+	+	o	-	o	o	--
Bemerkungen	Erstversauerung trotz Kalkung	anhaltende Immobilisierung nicht nur wg. pH-Anstieg	Kombination verringert Pb-Resorptionsverfügbarkeit	Wirkung nur durch pH-Anstieg		deutlicher pH-Anstieg	kaum Wirkungen	Immobilisierung nicht anhaltend, stark toxisch

(+), +, ++ vereinzelt positive, durchweg positive oder stark positive Wirkung (verringerte Mobilität, Pflanzenaufnahme, erhöhter Ertrag etc.)
 (-), -, -- vereinzelt negative, durchweg negative oder stark negative Wirkung (erhöhte Mobilität, Pflanzenaufnahme, Hemmung biologischer Aktivität etc.)
 o keine statistisch signifikante Wirkung
 kA: es liegen keine Analysendaten vor (Werte unter der Nachweisgrenze oder Proben nicht analysiert)

7 Ausblick

Insgesamt kristallisierte sich keiner der Zusätze als Wundermittel heraus, der bei allen Belastungen und bezüglich aller Pfade gute Erfolge zeigt. Dennoch zeigten gerade die Zusätze Wasserwerksschlamm allein sowie in Kombination mit Phosphat positive Ergebnisse bezüglich einer Belastung mit Blei und Cadmium, die über den Direktpfad oder über Nahrungsmittel aus den Gärten zum Menschen gelangen.

Für die Anlage Duisburg Feierabend scheint eine Behandlung mit gefriergetrocknetem Wasserwerksschlamm empfehlenswert, denn dadurch konnten sowohl die Cadmium- als auch die Bleigehalte der Pflanzen im Mittel bis zu 30 % und teilweise unter den Grenzwert gesenkt werden. In Wuppertal scheint bezüglich der Belastungssituation vor allem Blei im Direktpfad relevant. Hier kann der Einsatz von Phosphat mit Wasserwerksschlamm Vorteile bringen, möglicherweise auch allein Phosphat mit zeitgleicher Kalkung, was aus mikrobiologischer Sicht aber negativere Effekte zeigte als in Kombination mit Wasserwerksschlamm und auch Arsen im Boden stärker mobilisiert. Weiterhin spricht für den Einsatz der genannten Zusätze die Steigerung der Erträge, der vor allem in Wuppertal Varresbeck, aber auch in Duisburg Feierabend beobachtet werden konnte. Allgemein können unter Berücksichtigung der Standortverhältnisse wie der Bodenparameter pH-Werte, Textur, organische Substanz und der lokalen Schwermetallproblematik die Ergebnisse für andere Gartenanlagen oder auch landwirtschaftliche Flächen interessant und übertragbar sein.

Wichtig für den Einsatz sind natürlich auch Verfügbarkeit und Kosten von den Zusatzstoffen. Dabei dürfte Phosphat in Form von handelsüblichem Dünger Tripelsuperphosphat vergleichsweise einfach in der Verfügbarkeit, Handhabung und auch durch niedrige Kosten vorteilhaft sein. Wasserwerksschlamm als Reststoff der Trinkwasseraufbereitung ist in der Handhabung schwieriger, sollte also in der gefriergetrockneten Variante, die bisher nicht im Handel erhältlich ist, verwendet werden.

Eine unbekannte Größe ist die mögliche Alterung der Zusatzstoffe. Möglicherweise tritt nach einigen Jahren eine Abnahme der Wirksamkeit auf, so dass erneut eine Zugabe erfolgen müsste. In den fünf Jahren der Untersuchung konnte dies für die empfohlenen Zusätze nicht beobachtet werden.

Unter Berücksichtigung der kritischen Aspekte scheint die Immobilisierung von Schadstoffen durch die Bodenzusätze eine sinnvolle Alternative zur Verminderung der negativen Wirkung von Schwermetallen in Gebieten mit leicht erhöhten Pflanzengehalten (bis etwa 30 % über den Grenzwerten der EU-Kontaminatenverordnung für Cadmium) oder in Entscheidungsgrenzfällen, ob eine Sanierung mit Bodenaustausch aufgrund mäßig erhöhter Schwermetallgehalte durchgeführt werden soll.

8 Schlussfolgerungen für die Praxis

- Obwohl einige Zusätze im Feldversuch die Pflanzenaufnahme und Resorptionsverfügbarkeit einzelner Schwermetalle signifikant verminderten, traf dies in der Regel nicht für alle Gemüsekulturen oder alle Gärten zu.
- Die besten Wirkungen auf die Pflanzenverfügbarkeit von Cd und Pb sowie auf die Resorptionsverfügbarkeit von Pb wurden mit den Zusätzen Wasserwerksschlamm allein oder in Kombination mit Phosphat erzielt. Dieses Produkt ist bisher aber nicht kommerziell verfügbar.
- Trotz sehr sorgfältiger Einarbeitung der Zusätze und regelmäßiger Bodenbearbeitung in den 5 Versuchsjahren konnten keine einheitlichen Wirkungen im Wurzelraum erzielt werden, so dass die Streuung der Pflanzengehalte innerhalb der Gärten sehr hoch war.
- Der Einsatz solcher Zusätze bedarf einer genauen Kenntnis des Standorts und der betroffenen Wirkungspfade. Vorversuche sind unerlässlich, ebenso wie eine „Erfolgskontrolle“.
- Zu Langzeitwirkungen über die hier untersuchten 5 Jahre hinaus liegen bisher keine Erfahrungen vor.

Bodenzusätzen zur Immobilisierung von Schwermetallen können daher herkömmliche Sicherungs- oder Sanierungsverfahren nicht ersetzen. Je nach den tatsächlich erzielten Wirkungen der Zusätze können sie allerdings Sicherungsmaßnahmen bzw. Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen (z. B. Nutzungseinschränkungen) ergänzen.

9 Zusammenfassung

Die einleitend beschriebene und bisher in der Praxis nur unbefriedigend gelöste Problematik von großflächigen Schwermetallbelastungen mit ihren direkten und/oder indirekten Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit gab Anlass zur Durchführung des dargestellten Projektes. Mit dem Ziel eine nachhaltige, ökologische und ökonomische Gefahrenabwehr erreichen zu können wurde an den bisherigen Forschungsstand angeknüpft und das bereits nach Laborversuchen positiv bewertete Verfahren der Schwermetallimmobilisierung durch Bodenzusatzstoffe weiter untersucht bzw. unter praxisnahen Bedingungen im Freiland auf seine Eignung getestet.

Als Versuchsflächen wurden vier verschiedene Kleingartenanlagen ausgewählt, da in diesen gewöhnlich der Pfad Boden-Pflanze und Boden-Mensch von Bedeutung ist. Die Flächen weisen unterschiedlich starke Konzentrationen der Schwermetalle Cadmium, Blei und Zink sowie des Halbmetalls Arsen auf.

Gegliedert ist der Versuch in einen Labor- und einen Praxisteil, wobei die Bodenproben stets den Kleingartenanlagen entnommen wurden. Der Laborteil diente zum einen der Vorbereitung der Freilandversuche, indem hier eine Auswahl geeigneter Bodenzusätze sowie deren Kombinationen anhand eines standardisierten Verfahrens getroffen und Aufwandmengen bestimmt wurden. Zum anderen wurden vertiefende Untersuchungen zu pH-Effekten, zum zeitlichen Verlauf der Mobilität nach Zugabe der Materialien mit und ohne Versauerung, zur Resorptionsverfügbarkeit, zu Bindungsformen und Partikelklassen sowie zum Adsorptionsverhalten der Elemente durchgeführt.

Der Feldversuch war so angelegt, dass jeweils in drei Parzellen einer Kleingartenanlage gleiche Materialien bzw. Materialkombinationen im Vergleich zu einer Kontrollvariante ausgebracht und eingearbeitet wurden. Über den Versuchszeitraum von fünf Jahren wurden auf jeder dieser Varianten Nutzpflanzen angebaut und deren Schwermetallkonzentrationen analysiert. Parallel zur Ernte wurden zur Bestimmung der Schwermetallmobilität Bodenproben entnommen. Weiterhin wurden die Sickerwasserqualität sowie mikrobiologische Untersuchungen durchgeführt.

Die **Aufnahme von Schwermetallen in die Pflanzen** zeigten eine sehr hohe Variabilität, vor allem in den ersten 1 ½ Jahren. Dabei zeigten die Pflanzen allgemein unterschiedliche Akkumulationsraten. Während Sellerie, Porree und Blattgemüse wie Kopfsalat oder Spinat viel Blei bzw. Cadmium aufnahmen, wurde bei Chinakohl und Endivie selten ein Grenzwert überschritten. Allgemein waren die Belastungen in den Anlagen Duisburg Feierabend und Wuppertal Varresbeck höher, so dass in den Anlagen Duisburg Biegerhof und Wuppertal Nützenberg kaum Überschreitungen bei den Pflanzengehalten auftraten. Deshalb werden bei der Zusammenfassung vor allem Ergebnisse aus den erstgenannten, problematischeren Anlagen erwähnt.

Für **Cadmium** gab es nur Überschreitungen der EU-Kontaminaten-VO in Duisburg Feierabend bei Sellerie, Spinat und Porree. Kopfsalat, Endivie und Chinakohl erreichten im Mittel maximal die Hälfte der erlaubten Cadmiumgehalte und Endivie und Chinakohl weniger als ein Viertel. Problematisch waren bezüglich der Cadmiumbelastung Sellerie, Porree und Spinat. Durch die Behandlung mit Wasserwerksschlamm (flüssig und gefriergetrocknet eingesetzt) konnten die Frischmassegehalte aller Pflanzen in der Anlage

Feierabend im Mittel um 27-31 % signifikant gemindert werden. Durch diese Behandlungen lagen die Cadmiumgehalte von Spinat unter dem Grenzwert nach der EU-Kontaminantenverordnung. Für Porree und Sellerie konnte dieses Ziel durch keine Behandlung erreicht werden. Auf den Anbau und Verzehr von Knollensellerie und Porree sollte aus diesem Grund in der Anlage Duisburg Feierabend verzichtet werden. Die anderen Anlagen waren bezüglich der Cadmiumbelastung der Pflanzen als unproblematisch zu bewerten.

Für **Blei** gab es Überschreitungen des Grenzwerts bei Porree, Spinat und Kopfsalat. Durch das Einbringen von Phosphat, auch in Kombination mit Wasserwerksschlamm konnten die Bleigehalte der Pflanzen um bis zu 70 % gesenkt werden. Vor allen in der Anlage Wuppertal Varresbeck konnten die Bleigehalte der Pflanzen deutlich, teilweise auch bis unter den Grenzwert gesenkt werden. In der Anlage Duisburg Feierabend nahmen die Bleigehalte beim Spinat auch infolge der Behandlungen ab, wobei hier Wasserwerksschlamm bessere Wirkung zeigte, aber nicht zur Unterschreitung des Grenzwerts führte. Auf den Anbau von Spinat in der Anlage Feierabend sollte aufgrund der Bleibelastung möglichst verzichtet werden.

Zink und **Arsen** waren in allen Anlagen nicht problematisch. Die teilweise erhöhten Zinkgehalte in Duisburg Feierabend konnten durch Behandlung mit Wasserwerksschlamm (WS, WSL und P+WS) signifikant im Mittel zwischen 10 und 18 % gemindert werden.

Durch einige Zusätze wie Phosphat und Wasserwerksschlamm, sowohl in Kombination, als auch einzeln, konnten deutliche **Ertragssteigerungen** (um > 100 %) erreicht werden. Die Nährstoffversorgung war vor der Behandlung bereits gut, so dass die Ertragssteigerung möglicherweise auf eine Minderung der toxischen Wirkung der Schwermetalle zurückzuführen sein kann. In der Anlage Wuppertal Varresbeck führten vor allem Zusätze mit Phosphat und in Duisburg mit Wasserwerksschlamm zur Steigerung der Ernteerträge.

Die starke Heterogenität der Pflanzengehalte wird durch teilweise unsichere Einflussfaktoren verursacht. Eine fehlende Homogenität bei der Verteilung der Bodenzusätze kann dabei vermutlich ausgeschlossen werden. In einigen Gärten, v. a. der ehemaligen Deponie Varresbeck, ist eine stark inhomogene Bodenbelastung vermutlich Ursache für die starken Unterschiede bei der Pflanzenbelastung und wurde auch bei den Untersuchungen der Bodenproben beobachtet. Ein weiterer unsicherer Faktor ist die äußere Verschmutzung des Gemüses durch anhaftendes belastetes Bodenmaterial, das möglicherweise trotz des Waschens im Labor im Rahmen der küchenfertigen Zubereitung vor der Analyse nicht entfernt werden konnte und zu höheren „Pflanzengehalten“ führen könnte. Möglich sind auch Einträge über den Luftpfad, die zu einer gewissen Varianz der Werte führen könnten.

Die Schwermetallgehalte der Pflanzen standen nicht immer im engen Zusammenhang mit den pflanzenverfügbaren, also mit Ammoniumnitrat extrahierbaren **Schwermetallgehalten der Böden**. Die **mobilen Bleigehalte** lagen meist unter der Bestimmungsgrenze, während in den Pflanzen Überschreitungen der Grenzwerte nach der EU-Kontaminantenverordnung beobachtet werden konnten. Möglicherweise ist dies mit der heterogenen Schwermetallverteilung in den Böden, Verschmutzung oder durch saure Wurzelexsudate partiell gesteigerte Schwermetallmobilität zu begründen.

Bei **Cadmium** zeigten die Zusätze meist deutlichere Minderungen bei den mobilen Gehalten im Boden als bei den Pflanzen. In der Anlage Feierabend konnten die mobilen Gehalte dauerhaft durch Wasserwerksschlamm allein oder in Kombination mit Phosphat signifikant im Mittel bis um über 50 % gemindert werden.

Die durch Eisenoxide aus dem Wasserwerksschlamm und Phosphatkomplexe verursachten Änderungen der **Sorptionsverhältnisse** im Boden konnten bei Cadmium auch durch die Erstellung von Adsorptionsisothermen und bei Cadmium und Blei durch die Bestimmung der Bindungsformen bei der sequentiellen Extraktion nachgewiesen werden. Beide Untersuchungen zeigten höhere Sorptionsraten und festere Bindungen der Schwermetalle infolge der genannten Behandlungen.

Eine Verminderung der Resorptionsverfügbarkeit im Darm, die für die direkte inhalative oder orale Aufnahme von Bodenmaterial (**Pfad Boden-Mensch/Direktpfad**) relevant ist, konnte durch zahlreiche eingesetzte Varianten erreicht werden. Für Blei konnte die Resorptionsverfügbarkeit in Feldversuchen sogar bis 83 % durch Phosphat in Kombination mit Wasserwerksschlamm gesenkt werden. Besonders interessant ist die gute Wirksamkeit für die mit Blei höher belastete Anlage Varresbeck, bei der die Aufnahme über den Direktpfad eine nicht unwesentliche Rolle spielt.

Für den **Pfad Boden-Sickerwasser** konnte kein eindeutiger Einfluss der Bodenzusätze erkannt werden.

10 Literaturverzeichnis

- Adrian, I.; Hiller, D. und I. Müller (2002): Technogene Eisenverbindungen in anthropogen überprägten Böden - Indikatoren für eine Schwermetallbelastung; Bodenschutz, Bd. 3/02; S. 99-105.
- Bischoff, W.-A., M. Kaupenjohann (1998): Passivsammler als neue Methode zur in-situ Bestimmung von Pestizidversickerung. Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz (XVI), 779-786
- Bischoff, W.-A., J. Siemens und M. Kaupenjohann (1999): Stoffeintrag ins Grundwasser – Feldmethodenvergleich unter Berücksichtigung von preferential flow. Wasser und Boden, 51(12): 37-42.
- Bischoff, W.-A. (2007): Entwicklung und Anwendung der Selbst-Integrierenden Akkumulatoren: Eine Methode zur Erfassung der Sickerfrachten umweltrelevanter Stoffe, Dissertation, TU Berlin, 172 S.
- Bouma, J. und L.W. Dekker (1978): A case study on infiltration into dry clay soil; (1) morphological observations. Geoderma 46:3-11.
- Brown, S.; Christensen, B.; Lombi, E.; McLaughlin, M.; McGrath, S.; Colpaert, J. and J. Vangronsveld (2005): An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. In: Environmental Pollution, Band 138(1), S. 34-35
- Brusseau, M.L. und P.S.C. Rao (1990): Modeling solute transport in structured soils; a review. Geoderma 46:169-192.
- Cajuste, L.J.; Cajuste, L.; Hernandez-R., P.; Garcia-O., C.; Cruz-D., J. and A. Ruiz-Bello (2005): Chemical immobilization of heavy metals in soils amended with biosolids and phosphate rock; Proc. ASA-CSSA-SSSA Internat. Annual Meetings (Nov. 6.-10., 2005); im Internet: <http://www.crops.confex.com/crops/2005am/techprogram/P6272.htm>
- Calace, N.; Campisi, T.; Iacondini, A.; Leoni, M.; Petronio, B. M. and M. Pietroletti (2005): Metal-contaminated soil remediation by means of paper mill sludges addition: chemical and ecotoxicological evaluation; in: Environmental Pollution, Band 136, S. 485-492
- Chen, S.-B.; Zhu, Y.-G.; Ma, Y.-B. and G. McKay (2006): Effect of bone char on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil; in: Environmental Pollution, Band 139, S. 433-439
- Codling, E.E. and J.C. Ritchie (2005): Eastern gamagrass uptake of lead and arsenic from lead arsenate contaminated soil amended with lime and phosphorus; Band 170, Heft 6, S. 413-424
- Dekker, L.W. und C.J. Ritsema (1995): Fingerlike wetting patterns in two water-repellent loam soils. J. Environ. Qual. 24(2): 324-333.
- DIN 19738 (2004): Bodenbeschaffenheit - Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial; Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- Dott, W. et al. (2001) Biologische Testverfahren für Boden und Bodenmaterialien, DECHEMA, Frankfurt am Main.
- Fayiga, A.O. und L.Q. Ma (2006): Using phosphate rock to immobilize metals in soil and increase arsenic uptake by hyperaccumulator *Pteris vittata*; in: Science of the Total Environment 359, S. 17-25
- Farfel, M.R.; Orlova, A.O.; Chaney, R.L.; Lees, P.S.L.; Rohde, C. and P.J. Ashley (2006): Biosolids compost amendment for reducing soil lead hazards: a pilot study of Orgro® amendment and grass seeding in urban soils; in: Science of the Total Environment, Band 340, S. 81-95
- Feldwisch, N.; Müller, I.; Marschner, B. (2004): Immobilisierung von Schadstoffen – ein neuer Weg der Gefahrenabwehr bei flächenhaften schädlichen Bodenveränderungen für den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze? Bodenschutz, Heft 4, S. 124-131

- Friesl W., Friedl J., Platzer K., Horak O. and M.H. Gerzabek (2006) Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: batch, pot and field experiments. *Environmental Pollution*, im Druck
- Garrido, F.; Illera, V. and M.T. Garcia-González (2005): Effect of the addition on gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu, and Pb availability and leachability in metal spike acid soils; in: *Applied Geochemistry*, Band 20, S. 397-408
- Hack, A.; Kraft, M.; Selenka, F.; Wilhelm, M. (1999): Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminierten Umweltmaterialien in einem physiologienahen standardisierten "in-vitro" Verdauungssystem Landesumweltamt NRW.
- Hartley, W.; Edwards, R. and N.W. Lepp (2004): Arsenic and heavy metal mobility in iron-oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests; in: *Environmental Pollution*, Band 131, S. 495-504
- Illera, V.; Garrido, F.; Serrano, S. and M.T. Garcia-González (2004): Immobilization of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products; in: *European Journal of Soil Sciences*, Band 55, S. 135-145
- Kandeler, E.; Mentler, A.; Pfeffer, M. und O. Horak (1990): Bodenbiologische Beurteilung der Toxizität von Schwermetallen in künstlich belasteten Böden. – VDLUFA-Schriftenreihe 32, S. 621-626
- Karim, M.A. and L.I. Khan (2001): Removal of heavy metals from sandy soil using CEHIXM process; in: *Journal of Hazardous Materials*, Band 81, S. 83-102
- Lin, C.-W.; Lian, J.; Fang, H.-H. (2005): Soil lead immobilization using phosphate rock; in: *Water, Air and Soil Pollution*, Band 161, S. 113-123
- Litz, N.; Wilcke, W. und B.-M. Wilke (2005): Bodengefährdende Stoffe: Bewertung – Stoffdaten - Ökotoxikologie – Sanierung; ecomed, Landberg/Lech
- LUA 2000: Unveröffentlichter Sachstandsbericht des Landesumweltamtes NRW: Müller, I. und Delschen, T.: Maßnahmen zur Gefahrenabwehr bei schädlichen Bodenveränderungen, hier: Wirkungspfad Boden-Mensch (Direktpfad) und Boden-Nutzpflanzen, Essen 12.12.2000
- LUA 2005: Abschätzung der Schwermetallmobilität in nordrhein-westfälischen Böden; Bericht des Landesumweltamtes NRW v. 28.01.2005; veröffentlicht im Internetangebot des Landesumweltamtes NRW unter der Rubrik „Umweltthemen“ – „Boden“ – „Aktuelles zum Bodenschutz“
- Mattson, E.D., Bowman, R.S. and E.R. Lindgren (2000): Electrokinetic remediation using surfactant-coated ceramic casings; in: *Journal of Environmental Engineering*, Band 126, S. 354-540
- Marschner; B. und B. Jannusch (2002): Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen zur Gefahrenabwehr bei schädlichen Bodenveränderungen – Literaturlauswertung im Auftrag des Landesumweltamtes NRW
- Marschner, B.; Rogalla, A.; Hack, A.; Wilhelm, M. (2001): Zusammenhänge zwischen Schwermetallbindungsformen in Böden und ihrer Verfügbarkeit in künstlichen und realen Verdauungssystemen. *der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* Band 96, S. 211-212.
- Marschner, B.; WELGE, P.; Hack, A.; Wittsiepe, J.; Wilhelm, M. (2006): Comparison of soil Pb in-vitro bioaccessibility and in-vivo bioavailability with operationally defined Pb pools from a sequential soil extraction. *Environmental Science & Technology*. Band 40, 2812-2818.
- Mench, M. and Vangronsveld. J., 2001. Natural Attenuation of Trace Element Availability by Soil Amendment: Sustainability and Failures. In: L. Evans, M. Sadiq and B. Hale (Editors), 6. International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. CD-ROM, Guelph, Canada, pp. SO211/114.
- Mercier, G., Duchesne, J., et al. (2000): A new in vitro test to simulate gastric absorption of copper, lead, tin and zinc from polluted soils; *Environmental Technology* Heft 23 S. 121-133

- Müller, I. und E. Pluquet (1998): Immobilization of heavy metals in sediment dredged from a seaport by iron bearing material, in: *Water Science and Technologies*, Band 37, Heft 6-7, S. 379-386
- Müller, I. und E. Pluquet (1999): Verminderung der Schwermetallmobilität in belasteten Böden durch eine Fe-Oxidgabe -Unterschiede zwischen Gefäß- und Feldversuchen, in: *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, Band: 91/III, S. 1301-1304
- Müller, I. (2000): Einfluß eisenoxidhaltiger Bodenzusätze auf die Mobilität von Schwermetallen in kontaminierten Böden; in: *Boden und Landschaft, Schriftenreihe zur Bodenkunde, Landeskultur und Landschaftsökologie*, Band 27, Justus-Liebig-Universität Gießen
- Müller, I. (2003): Entwicklung von Maßnahmenkonzepten zur Gefahrenabwehr bei schädlichen Bodenveränderungen – Lösungsansätze für die Wirkungspfade Boden-Mensch und Boden-Pflanze; in: König, W. (Hrsg.) „Praxiserfahrungen zur Anwendung des Bodenschutzrechts II – Vollzugserfahrungen und Regelungen“, BVB-Materialien, Bd. 11, Erich Schmidt Verlag Berlin; S. 121-131
- Oomen, A., Hack, A., et al. (2002): Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants; *Environmental Science & Technology* (36) 3326- 3334
- Ownby, D.R.; Galvan, K.A. and M.J. Lydy, (2005): Lead and zinc bioavailability to *eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils; in: *Environmental Pollution*, Band 136, S. 315-321
- Para, A. and J. Antonkiewicz (2005): The effect of dialdehyde starch derivates on heavy metal uptake by maize; in: *Electronic Journal of Polish agricultural universities*; im Internet: <http://www.ejpau.media.pl/volume8/issue4/art-64.html>
- Pennanen, T. (2001): Microbial communities in boreal coniferous forest humus exposed to heavy metals and changes in soil pH – a summary of the use of phospholipid fatty acids, Biolog[®] and 3H-thymidine incorporation methods in field studies; in: *Geoderma* 100, S. 91-126
- Petruzzelli, L.; Celi, L. and F. Ajmone-Marsan (2005): Effects of soil organic fractions on iron oxide biodissolution under anaerobic conditions; in: *Soil Science*, Band 170, Heft 2, S. 102-109
- Puschenreiter, M. et al. (2008): SUMATECS – Sustainable management of trace element contaminated soils – Development of a decision tool system and its evaluation for practical application. Final report, funded within FP6 program SNOWMAN, project No. SN 01/20, 318 p.
- Romero, E.; Benitez, E. and R. Nogales (2005): Suitability of wastes from olive-oil industry for initial reclamation of a Pb/Zn mine tailing; in: *Water, Air and Soil Pollution*, Band 165, S. 153-165
- Ruby, M.V., Davis, A. and A. Nicholson (1994): In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead; in: *Environmental Science and Technologies*, Band 28, S. 646-654
- Schinner, F. und R. Sonnleitner (1997): *Bodenökologie: Bodenmikrobiologie und Bodenenzymatik*, Band IV: Anorganische Schadstoffe; Springer-Verlag, Heidelberg
- Schlichting, E., Blume, H.-P., Stahr, K.; 1995: *Bodenkundliches Praktikum*, 2. Auflage, Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin
- Schirg, H. und U. Schmidt (2002): Verminderung der Schwermetallakkumulation durch Festlegung im Boden; in: *Altlasten und Boden News*, Heft 3, S. 14-15
- Siemens, J. und M. Kaupenjohann (2004): Comparison of Three Methods for Field Measurement of Solute Leaching in a Sandy Soil; in: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, S 1191-1196
- Sonmez, O. and G.M.Pierzynski (2005): Phosphorus and manganese oxides effects on soil lead bioaccessibility: PBET and TLCP; in: *Water, Air and Soil Pollution*, Band 166, S. 3-16
- Tadanier, C. J.; Schreiber, M. E. and J. Roller (2005): Arsenic Mobilization through Microbially Mediated Deflocculation of Ferrihydrite; in: *Environmental Science and Technologies*, Band 39, Heft 9, S. 3061-3068
- Traina, S.J. and V. Laperche (1999): Contaminant bioavailability in soils, sediments and aquatic environments; in: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Band 96, S. 3365-3371

- UBA 2000: Mapping of ecosystem specific long-term trends in deposition loads and concentrations of air pollutants in Germany and their comparison with Critical Loads and Critical Levels. Part 1: Deposition loads 1990-1999; Final Report 29942210. Usman, A.; Kuzyakov, Y. Und K. Stahr (2005): Effect of Clay Minerals on Immobilization of Heavy Metals and Microbial Activity in a Sewage Sludge- Contaminated Soil; in: J. Soils & Sediments 5 (4) S. 245-252
- Vangronsveld; J., Van Assche, F., Clijsters, H. 1995. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: In situ metal immobilization and revegetation. In: Env. Poll. 87, S. 51-59.
- VERORDNUNG (EG) Nr. 1881/2006 DER KOMMISSION vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, Internet: <http://www.mykotoxin.de/Dokumente/18812006de.pdf>
- Villalobos, M.; Bargar, J. and G. Sposito (2005): Mechanismus of Pb(II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide; in: Environmental Science and Technologies, Band 39, Heft 2, S. 569-576
- Warren, G.P.; Alloway, B.J.; Lepp, N.W.; Singh, B.; Bocheureau, F.J.M. and C. Penny (2003): Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides; in: Science of the Total Environment, Band 311, S. 19-33
- Wieshammer G., Friesl W., Unterbrunner R., Platzer K., Friedl J., Netherer E., Horak O., Puschenreiter M. und W.W. Wenzel (2006): Projektpaket 3: Pilotprojekt zur in -situ – Sicherung großflächig schwermetall-belasteter Böden (Arnoldstein-Kärnten), in: INTERLAND (INnovative TEchnologies for Remediation of LANDfills and Contaminated Soils) – Endbericht, im Internet: <http://interland.arcs.ac.at/extranet/interland/documents/INTERLAND%20Endbericht%202006-06.pdf>
- Zeien, H. und G.W. Brümmer (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 59, 505 - 510.
- Zeien, H. und G.W. Brümmer (1991): Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. In: Forschungszentrum Jülich (Hrsg.), Berichte aus der Ökologischen Forschung, Bd. 6, S. 62-91
- Zhou, D.-M.; Cang, L.; Alshwabkeh, A.N.; Wang, Y.-J. and X.-Z. Hao (2006): Pilot scale electrokinetic treatment of a Cu contaminated red soil; in: Chemosphere 63, S. 964-971

11 Anhang

Tabelle 25: Untersuchungsergebnisse der Vorversuche aus dem Jahr 2004 für den Oberboden verschiedener Parzellen der Gartenanlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend

OBERBODEN (0 - 30 cm)																in	in	in	in	P/K/Mg
Anlage	Nr.	Königswasserextrakt (S7) [mg/kg TM]							Ammoniumnitratextrakt [mg/kg TM]							CaCl2	CAL	CAL	CaCl2	Geh.-
		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	pH-Wert	P2O5	K2O	Mg	klasse
Feierabend	2	19,9	11,5	99,5	110,0	26,9	510,0	1500	0,079	0,048	<0,01	0,442	0,031	0,043	2,19	6,7	196	21	9	E/D/D
Feierabend	3	18,5	11,0	62,2	110,0	25,9	520,0	1400	0,119	0,034	<0,01	0,583	0,027	0,047	1,33	6,8	285	17	13	E/C/E
Feierabend	6	21,8	15,0	87,3	89,6	25,9	610,0	1800	0,131	0,050	<0,01	0,492	0,024	0,041	1,83	6,9	392	22	7	E/D/D
Feierabend	7	19,3	13,8	78,1	90,2	25,6	580,0	1600	0,127	0,056	<0,01	0,486	0,022	0,052	2,40	6,7	290	32	15	E/D/E
Feierabend	9	18,5	12,6	54,2	120,0	26,8	570,0	1600	0,104	0,057	<0,01	0,571	0,024	0,051	2,62	6,6	232	40	10	E/D/E
Feierabend	30	18,9	11,0	71,6	120,0	26,5	520,0	1500	0,088	0,043	0,013	0,601	0,021	0,032	1,63	6,8	202	29	8	E/D/D
Feierabend	31	20,1	9,8	62,2	77,6	23,3	420,0	1300	0,135	0,039	<0,01	0,389	0,018	<0,05	1,51	6,7	275	40	9	E/E/D
Feierabend	32	20,0	9,5	56,1	90,6	26,3	440,0	1300	0,099	0,037	<0,01	0,471	0,028	0,026	1,80	6,7	186	27	8	E/D/D
Feierabend	37	15,7	10,3	60,3	80,9	32,4	420,0	1200	0,071	0,036	<0,01	0,428	0,035	0,037	1,69	6,6	145	40	7	E/E/D
Feierabend	47	27,6	10,4	56,0	98,6	24,9	490,0	1400	0,087	0,043	<0,01	0,440	0,025	0,078	1,90	6,7	166	23	9	E/D/D
Feierabend	Mittel	20,0	11,5	68,7	98,8	26,5	508,0	1460												
Biegerhof	3	10,2	4,5	46,6	49,0	32,0	200,0	580	0,066	0,014	<0,01	0,262	0,023	<0,025	0,62	6,9	176	32	16	E/D/E
Biegerhof	8	13,8	5,8	58,7	55,5	29,8	290,0	860	0,071	0,024	<0,01	0,259	0,018	<0,025	0,58	6,9	94	24	10	E/D/D
Biegerhof	10	13,4	4,8	56,5	45,9	29,6	210,0	660	<0,06	0,028	<0,01	0,262	0,022	<0,025	1,49	6,7	141	29	12	E/D/E
Biegerhof	13	11,0	4,6	52,6	52,5	26,1	220,0	660	0,067	0,024	<0,01	0,180	0,023	<0,025	1,17	6,6	117	35	17	E/E/E
Biegerhof	25	12,4	4,2	44,7	40,1	28,7	200,0	570	<0,06	0,025	<0,01	0,203	0,014	<0,025	0,71	6,7	102	26	12	E/D/E
Biegerhof	Mittel	12,1	4,8	51,8	48,6	29,2	224,0	666												

Gärten mit grüner Markierung sind in den Feldversuch eingebunden

Gärten mit gelber Markierung: Beete geeignet, aber aus Kapazitätsgründen nicht ausgewählt

Gärten mit roter Markierung: Beete nicht geeignet (Inhomogenität, Größe, Zuschnitt, Pächterwunsch)

Tabelle 26: Untersuchungsergebnisse der Vorversuche aus dem Jahr 2004 für den Unterboden verschiedener Parzellen der Gartenanlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend

UNTERBODEN (30 - 60 cm)																
Anlage	Nr.	Königswasserextrakt (S7) [mg/kg TM]							Ammoniumnitratextrakt [mg/kg TM]							pH-Wert
		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Feierabend	2	14,0	3,0	32,1	36,0	22,8	100,0	350	0,069	0,020	<0,01	0,201	0,012	<0,025	0,268	6,6
Feierabend	3	16,0	5,3	33,6	54,7	24,1	200,0	570	0,092	0,032	0,011	0,373	0,016	<0,025	0,522	6,7
Feierabend	6	17,5	5,1	35,8	36,9	25,6	149,9	560	0,106	0,028	<0,01	0,207	0,010	<0,025	0,375	6,9
Feierabend	7	15,6	4,2	36,1	30,3	25,7	140,0	440	0,092	0,027	<0,01	0,149	0,010	<0,025	0,371	6,7
Feierabend	9	12,8	2,5	22,8	25,0	23,3	92,0	260	<0,06	0,018	<0,01	0,159	0,011	<0,025	0,195	6,7
Feierabend	30	16,8	4,2	41,7	52,5	25,3	180,0	620	0,061	0,023	0,011	0,237	<0,01	<0,025	0,378	6,8
Feierabend	31	12,1	1,5	23,7	19,7	21,7	51,9	180	<0,06	0,009	<0,01	0,101	<0,01	<0,025	0,088	6,8
Feierabend	32	10,4	1,5	18,6	22,8	17,6	61,5	200	<0,06	0,008	<0,01	0,131	<0,01	<0,025	0,146	6,9
Feierabend	37	13,0	4,4	28,1	40,0	19,4	170,0	510	0,086	0,028	<0,01	0,268	0,017	<0,025	0,578	6,8
Feierabend	47	13,7	3,9	27,8	32,4	20,6	100,0	390	0,069	0,025	<0,01	0,192	<0,01	<0,025	0,316	6,8
Feierabend	Mittel	14,2	3,6	30,0	35,0	22,6	124,5	408								
Biegerhof	3	16,2	3,8	38,0	33,5	31,9	460,0	410	<0,06	0,016	<0,01	0,147	<0,01	<0,025	0,235	7,0
Biegerhof	8	15,6	3,4	38,5	30,7	33,5	120,0	390	<0,06	0,026	<0,01	0,116	0,011	<0,025	0,305	7,0
Biegerhof	10	17,7	4,7	33,9	34,0	29,3	140,0	500	<0,06	0,023	<0,01	0,161	0,011	<0,025	0,376	7,0
Biegerhof	13	13,7	2,3	34,5	22,0	30,5	73,5	270	<0,06	0,015	<0,01	0,092	0,014	<0,025	0,199	7,0
Biegerhof	25	10,5	1,2	29,1	19,4	28,4	47,5	170	<0,06	0,010	<0,01	0,112	0,013	<0,025	0,090	7,0
Biegerhof	Mittel	14,7	3,1	34,8	27,9	30,7	168,2	348								

Gärten mit grüner Markierung sind in den Feldversuch eingebunden

Gärten mit gelber Markierung: Beete geeignet, aber aus Kapazitätsgründen nicht ausgewählt

Gärten mit roter Markierung: Beete nicht geeignet (Inhomogenität, Größe, Zuschnitt, Pächterwunsch)

Tabelle 27: Untersuchungsergebnisse der Vorversuche aus dem Jahr 2004 für den Oberboden verschiedener Parzellen der Gartenanlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck

OBERBODEN (0 - 30 cm)																in	in	in	in	P/K/Mg
Anlage	Nr.	Königswasserextrakt (S7) [mg/kg TM]							Ammoniumnitratextrakt [mg/kg TM]							CaCl ₂	CAL	CAL	CaCl ₂	Geh.-
		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	pH-Wert	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg	klasse
Varresbeck	6	36,6	2,4	43,3	300,0	51,0	720	635	0,064	0,005	<0,01	0,646	0,031	<0,025	0,66	6,5	68	32	15	E/D/E
Varresbeck	10	50,1	2,3	40,7	300,0	62,8	720	790	<0,06	<0,005	<0,01	0,373	0,029	<0,025	0,67	6,7	90	19	11	E/D/E
Varresbeck	12	38,4	2,5	51,4	280,1	54,4	610	670	0,063	<0,005	<0,01	0,544	0,032	0,030	0,62	6,7	114	54	13	E/E/E
Varresbeck	13	58,6	2,7	49,7	450,0	60,9	2200	1000	0,086	0,005	<0,01	0,747	0,033	0,224	0,99	6,7	110	17	7	E/C/D
Varresbeck	18	36,4	2,9	49,6	290,0	54,7	740	860	<0,06	0,007	<0,01	0,441	0,037	0,087	1,30	6,4	114	37	14	E/E/E
Varresbeck	20	56,5	2,2	53,5	380,0	67,5	1100	750	<0,06	<0,005	0,023	0,341	0,030	0,061	0,70	6,7	66	14	8	E/C/D
Varresbeck	26	22,7	1,7	39,9	160,0	32,9	680	680	0,065	<0,005	<0,01	0,658	0,030	0,086	0,59	6,9	129	27	8	E/D/D
Varresbeck	Mittel	42,8	2,4	46,9	308,6	54,9	967	769												
Nützenberg	9	27,8	0,9	36,8	74,8	25,7	490	160	<0,06	0,007	0,014	0,205	0,016	0,341	0,20	6,0	29	15	10	D/C/D
Nützenberg	15	11,7	1,0	28,3	35,3	14,2	220	180	<0,06	<0,005	<0,01	0,183	0,012	0,049	0,10	6,5	67	29	6	E/D/C
Nützenberg	23	33,4	1,2	60,3	79,3	31,0	490	200	<0,06	0,0116	0,020	0,214	0,031	0,3683	0,18	5,9	35	12	7	E/C/D
Nützenberg	24	26,3	1,2	41,1	65,5	24,4	380	170	<0,06	0,007	0,014	0,241	<0,01	0,164	0,04	6,2	5	9	11	B/B/E
Nützenberg	26	22,3	1,4	42,2	71,7	26,6	520	230	<0,06	<0,005	<0,01	0,316	<0,01	0,111	0,04	6,6	68	43	6	E/E/C
Nützenberg	34	19,9	1,3	38,4	61,1	25,2	360	480	<0,06	<0,005	<0,01	0,325	<0,01	0,048	0,17	6,8	61	14	4	E/C/B
Nützenberg	35	20,2	1,6	41,4	77,4	30,1	360	350	<0,06	<0,005	<0,01	0,291	<0,01	<0,05	0,10	6,7	115	17	6	E/C/C
Nützenberg	36	23,5	1,6	39,0	79,7	29,4	401	360	<0,06	<0,005	<0,01	0,377	<0,01	<0,05	0,10	6,8	115	12	7	E/C/D
Nützenberg	Mittel	23,1	1,3	40,9	68,1	25,8	403	266												

Gärten mit grüner Markierung sind in den Feldversuch eingebunden

Gärten mit gelber Markierung: Beete geeignet, aber aus Kapazitätsgründen nicht ausgewählt

Gärten mit roter Markierung: Beete nicht geeignet (Inhomogenität, Größe, Zuschnitt, Pächterwunsch)

Tabelle 28: Untersuchungsergebnisse der Vorversuche aus dem Jahr 2004 für den Unterboden verschiedener Parzellen der Gartenanlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck

UNTERBODEN (30 - 60 cm)																
Anlage	Nr.	Königswasserextrakt (S7) [mg/kg TM]							Ammoniumnitratextrakt [mg/kg TM]						pH-Wert	
		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb		Zn
Varresbeck	6	42,4	1,12	23,8	190	51,4	580	486,6	<0,06	<0,005	0,0126	0,2685	0,0249	0,025	0,359	7,04
Varresbeck	10	58,2	0,97	25	230	61,8	810	390	<0,06	<0,005	<0,01	0,1244	0,0342	0,028	0,404	6,81
Varresbeck	12	65,0	1,9	39,6	360,0	75,6	810,0	690	<0,06	<0,005	<0,01	0,268	0,043	0,030	0,710	6,8
Varresbeck	13	68,4	1,7	40,1	620,0	66,5	1400,0	920	<0,06	<0,005	0,027	0,681	0,058	0,084	1,263	7,0
Varresbeck	18	45,5	2,2	39,9	300,0	56,0	1300,0	730	<0,06	<0,005	0,015	0,293	0,041	0,075	1,049	6,7
Varresbeck	20	64,8	1,5	49,9	530,0	72,4	1100,0	1200	<0,06	<0,005	0,025	0,519	0,048	0,025	1,399	7,0
Varresbeck	26	25,6	1,2	30,6	136,9	31,3	650,0	630	<0,06	<0,005	0,011	0,648	0,048	<0,025	0,953	7,1
Varresbeck	Mittel	52,8	1,5	35,6	338,1	59,3	950,0	721								
Nützenberg	9	18,4	0,6	27,4	49,8	22,0	300,0	100	<0,06	0,067	0,012	0,141	0,202	2,855	2,202	6,8
Nützenberg	15	12,5	0,8	25,1	35,0	17,1	200,0	220	<0,06	<0,005	<0,01	0,162	0,011	<0,025	0,216	5,0
Nützenberg	23	17,3	0,6	32,4	47,1	25,8	280,0	120	<0,06	0,024	<0,01	0,081	0,053	0,569	0,417	5,4
Nützenberg	24	16,2	1,1	30,4	49,9	23,7	260,0	160	<0,06	0,008	<0,01	0,055	<0,01	0,092	0,021	6,0
Nützenberg	26	17,2	0,6	30,4	40,7	26,9	290,0	120	<0,06	<0,005	<0,01	0,0944	<0,01	0,043	<0,01	6,3
Nützenberg	34	13,0	0,5	26,5	30,3	22,6	170,0	160	<0,06	<0,005	<0,01	0,107	<0,01	<0,025	<0,01	6,6
Nützenberg	35	17,9	0,6	27,1	44,9	24,5	240,0	150	<0,06	<0,005	<0,01	0,135	<0,01	<0,025	<0,01	6,7
Nützenberg	36	18,5	0,6	30,4	49,8	28,4	290,0	150	<0,06	<0,005	<0,01	0,184	<0,01	<0,025	<0,01	6,8
Nützenberg	Mittel	16,4	0,7	28,7	43,4	23,9	253,8	147								

Gärten mit grüner Markierung sind in den Feldversuch eingebunden

Gärten mit gelber Markierung: Beete geeignet, aber aus Kapazitätsgründen nicht ausgewählt

Gärten mit roter Markierung: Beete nicht geeignet (Inhomogenität, Größe, Zuschnitt, Pächterwunsch)

KGA Biegerhof

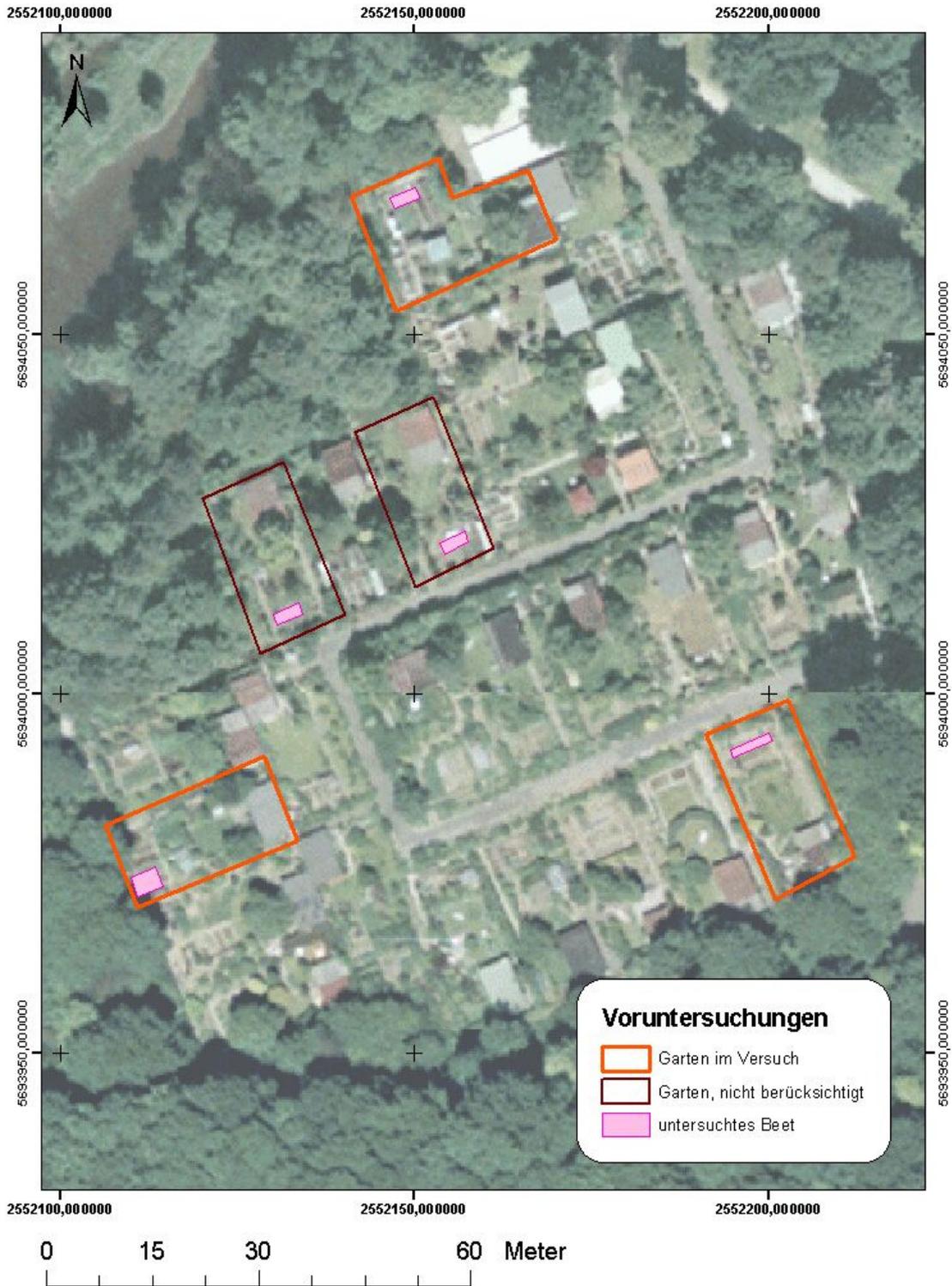


Abbildung 85: Lage der Versuchsflächen in der Kleingartenanlage Biegerhof in Duisburg; Quelle: Kartenserver des Landes NRW

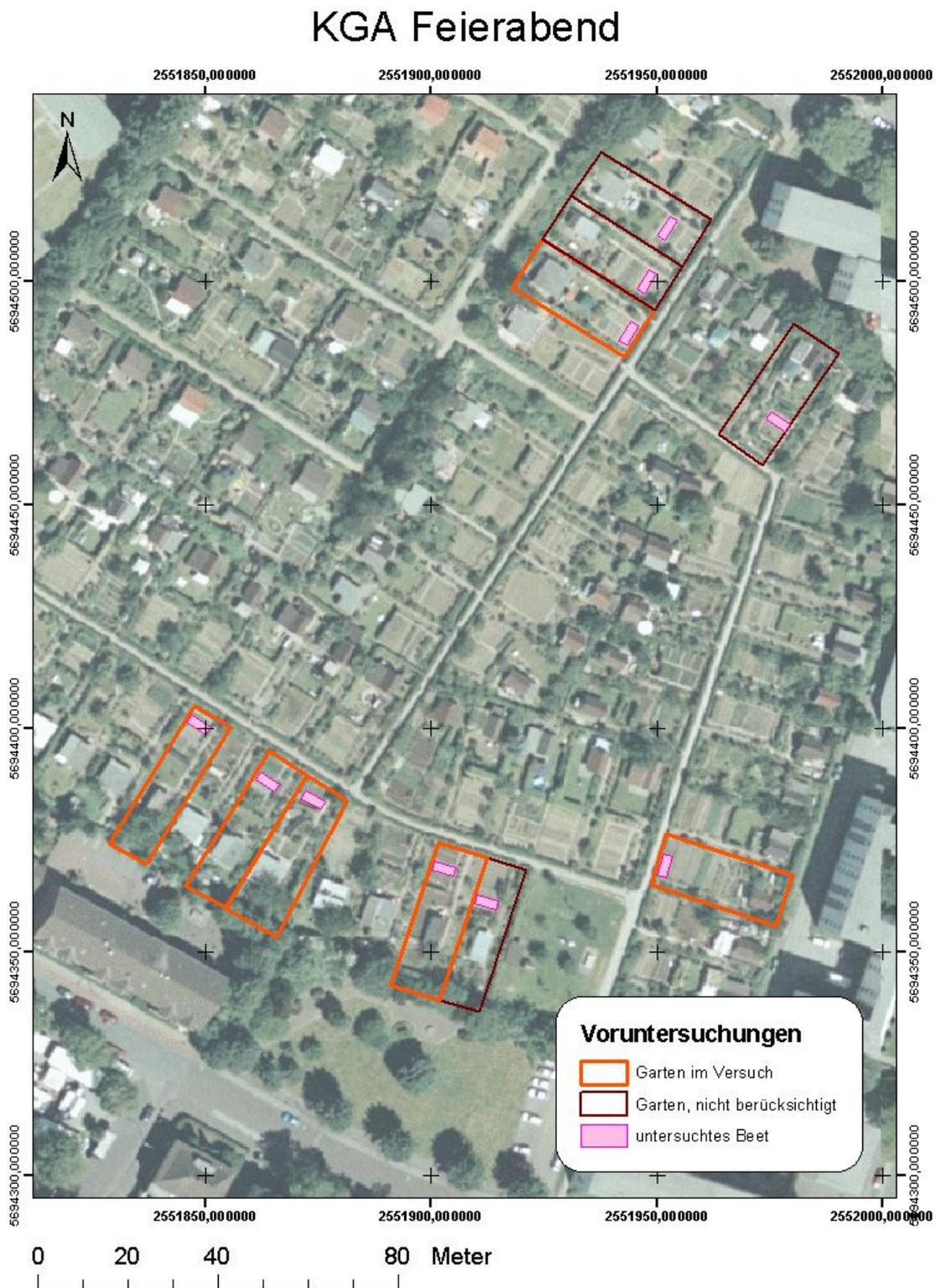


Abbildung 86: Lage der Versuchsflächen in der Kleingartenanlage Feierabend in Duisburg; Quelle: Kartenserver des Landes NRW

KGA Nützenberg

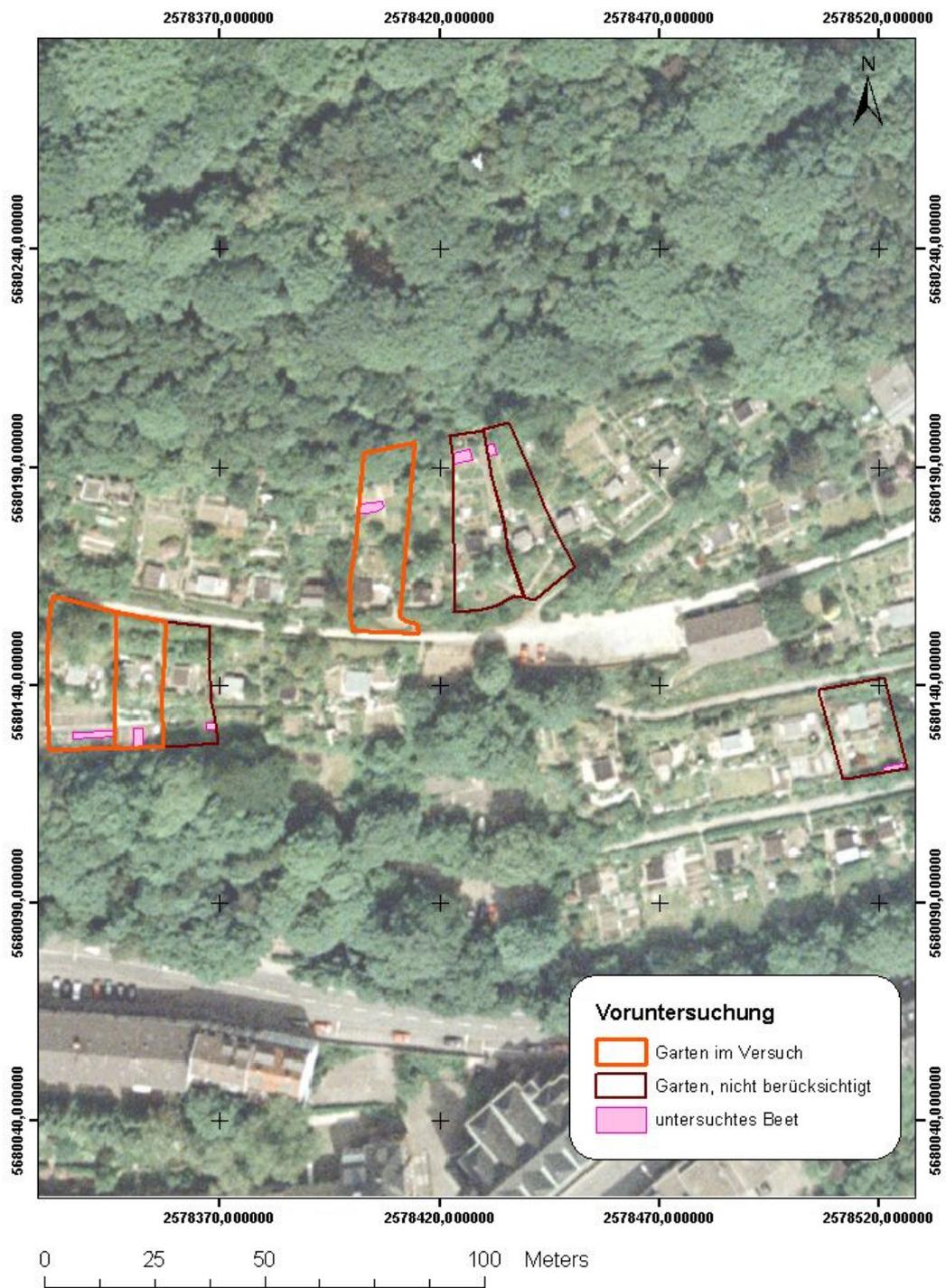


Abbildung 87: Lage der Versuchsflächen in der Kleingartenanlage Nützenberg in Wuppertal; Quelle: Kartenserver des Landes NRW

KGA Varresbeck

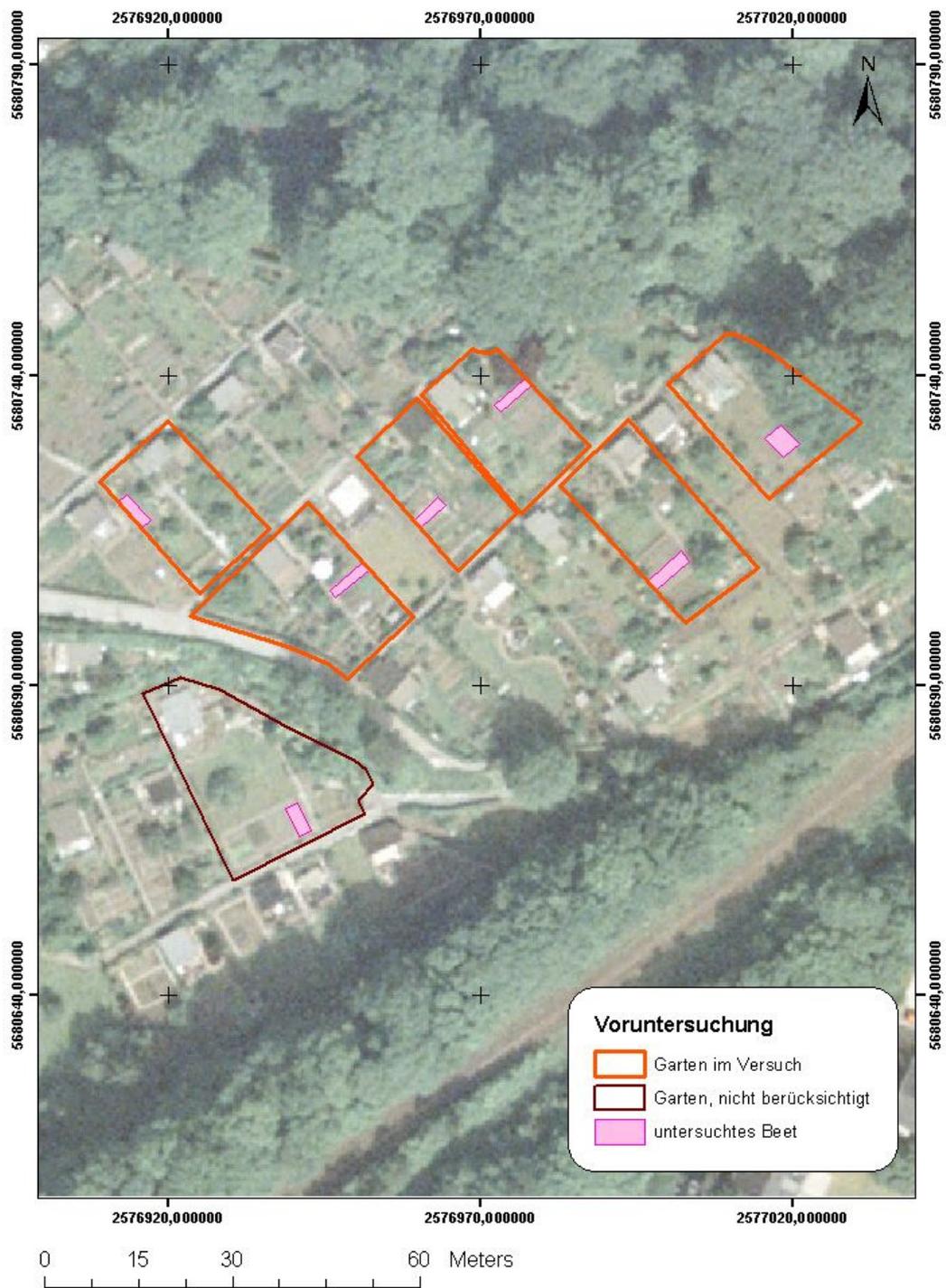


Abbildung 88: Lage der Versuchsflächen in der Kleingartenanlage Varresbeck in Wuppertal; Quelle: Kartenserver des Landes NRW

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich zwischen gesamt- und pflanzenverfügbaren Kupfergehalten der Anlage Wuppertal Varresbeck und der anderen Kleingartenanlagen auf Basis der Schwermetallgehalte aus den Voruntersuchungen.....	21
Abbildung 2: Versuchsaufbau Magen-Darm-Trakt, verändert nach Hack, 1999.....	22
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Einsatzes und der Funktion von Sickerwassermonitorboxen (Quelle: /www.terraquat.com/index.htm, abgeändert).....	24
Abbildung 4: Stufenweise Versauerung der Böden F6 und V13 mit HNO ₃ und der sich dadurch einstellende pH-Wert nach 4-wöchiger Inkubation.....	35
Abbildung 5: Stufenweise Versauerung des Bodens F6 und V13 mit HNO ₃ und die sich dadurch einstellenden mobilen, NH ₄ NO ₃ -löslichen Cd-Gehalte (DIN 19730) nach 4-wöchiger Inkubation.....	36
Abbildung 6: Stufenweise Versauerung des Bodens F6 und V13 mit HNO ₃ und die sich dadurch einstellenden mobilen, NH ₄ NO ₃ -löslichen Zn-Gehalte (DIN 19730) nach 4-wöchiger Inkubation.....	37
Abbildung 7: Veränderung des pH-Wertes im Bodens F6 und V13 und die sich dadurch einstellenden mobilen, NH ₄ NO ₃ -löslichen Cd- und Zn-Gehalte (DIN 19730) nach 4-wöchiger Inkubation; Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.....	38
Abbildung 8: Vergleich der Wirkung einer Veränderung des pH-Wertes im Boden F6 und V13 allein oder durch immobilisierende Bodenzusätze (ohne TSP) auf die mobilen, NH ₄ NO ₃ -löslichen Cd- und Zn-Gehalte (DIN 19730) im Laborscreening; Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.....	39
Abbildung 9 und Abbildung 10: Vergleich der Wirkung einer Veränderung des pH-Wertes im Boden F6 und V13 allein oder durch Bodenzusätze mit TSP auf die mobilen, NH ₄ NO ₃ -löslichen Cd- und Zn-Gehalte (DIN 19730) im Laborscreening; Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.....	40
Abbildung 11: Entwicklung der mobilen Cd-Gehalte über einen Zeitraum von 120 Tagen für den Boden Feierabend 6 für die Kontrolle und nach Zusatz verschiedener Materialien.....	42
Abbildung 12: Entwicklung der mobilen Zn-Gehalte über einen Zeitraum von 120 Tagen für den Boden Feierabend 6 für die Kontrolle und nach Zusatz verschiedener Materialien.....	43
Abbildung 13: Entwicklung der mobilen As-Gehalte über einen Zeitraum von 120 Tagen für den Boden Feierabend 6 für die Kontrolle und nach Zusatz verschiedener Materialien.....	43
Abbildung 14: Entwicklung der pH-Werte im Boden nach den Behandlungen; Mittelwerte je Variante aller Gärten der Anlage Biegerhof während eines Probenahmetermins (Probenahme nach jeweiliger Ernte).....	45
Abbildung 15: Entwicklung der pH-Werte im Boden nach den Behandlungen; Mittelwerte je Variante aller Gärten der Anlage Feierabend während eines Probenahmetermins (Probenahme nach jeweiliger Ernte).....	46
Abbildung 16: Entwicklung der pH-Werte im Boden nach den Behandlungen; Mittelwerte je Variante aller Gärten der Anlage Nützenberg während eines Probenahmetermins (Probenahme nach jeweiliger Ernte).....	46
Abbildung 17: Entwicklung der pH-Werte im Boden nach den Behandlungen; Mittelwerte je Variante aller Gärten der Anlage Varresbeck während eines Probenahmetermins (Probenahme nach jeweiliger Ernte).....	47
Abbildung 18: Mobile Cadmiumgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle (p < 0,05).....	48
Abbildung 19: Mobile relative Cadmiumgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle (p < 0,05).....	48
Abbildung 20: Mobile Cadmiumgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle (p < 0,05).....	49
Abbildung 21: Mobile relative Cadmiumgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle (p < 0,05).....	49
Abbildung 22: Mobile Zinkgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle (p < 0,05).....	50
Abbildung 23: Mobile relative Zinkgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle (p < 0,05).....	51

Abbildung 24: Mobile Zinkgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	51
Abbildung 25: Mobile relative Zinkgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	52
Abbildung 26: Mobile Zinkgehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	52
Abbildung 27: Mobile relative Zinkgehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	53
Abbildung 28: Mobile Arsengehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	54
Abbildung 29: Mobile relative Arsengehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Biegerhof. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	54
Abbildung 30: Mobile Arsengehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	55
Abbildung 31: Mobile relative Arsengehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	55
Abbildung 32: Mobile Arsengehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Nützenberg.....	56
Abbildung 33: Mobile relative Arsengehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Nützenberg.....	56
Abbildung 34: Mobile Arsengehalte [mg/kg] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	57
Abbildung 35: Mobile relative Arsengehalte [% der Kontrolle] zu den verschiedenen Ernteterminen für die Anlage Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).....	57
Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf (11 Proben im Frühjahr und Herbst) der relativen mobilen Cadmiumgehalte nach Behandlungen im Vergleich zur Kontrolle für die Anlagen Biegerhof und Feierabend.....	58
Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf (11 Proben im Frühjahr und Herbst) der relativen mobilen Zinkgehalte nach Behandlungen im Vergleich zur Kontrolle für die Anlagen Biegerhof, Feierabend und Varresbeck.....	59
Abbildung 38: Cadmiumgehalte (mg/kg Frischmasse) in Kopfsalat, Porree, Endivie und Chinakohl unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Cadmium in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO.....	61
Abbildung 39: Cadmiumgehalte (mg/kg Frischmasse) in Spinat und Sellerie unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Cadmium in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).	61
Abbildung 40: Relative Cadmiumgehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).	62
Abbildung 41: Cadmiumgehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen unter verschiedener Bodenbehandlung in den Wuppertaler Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Cadmium in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO.....	62
Abbildung 42: Relative Cadmiumgehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck.....	63
Abbildung 43: Bleigealte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen (außer Spinat) unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Blei in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO.....	64
Abbildung 44: Bleigealte (mg/kg Frischmasse) in Spinat unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen in den Jahren 05 und 08; eingezeichnet sind die Grenzwerte für Blei in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO.....	65

Abbildung 45: Bleigehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen unter verschiedener Bodenbehandlung in den Wuppertaler Kleingartenanlagen, eingezeichnet sind die Grenzwerte für Blei in Gemüse nach der EU-Kontaminanten-VO.....	66
Abbildung 46: Relative Bleigehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend.....	66
Abbildung 47: Relative Bleigehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck.....	67
Abbildung 48: Zinkgehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen unter verschiedener Bodenbehandlung in den Duisburger Kleingartenanlagen	67
Abbildung 49: Zinkgehalte (mg/kg Frischmasse) aller Pflanzen unter verschiedener Bodenbehandlung in den Wuppertaler Kleingartenanlagen.	68
Abbildung 50: Relative Zinkgehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).	68
Abbildung 51: Relative Zingehalte (% im Vergleich zur Kontrolle) aller Pflanzen für die Anlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck. Die gelben Sterne zeigen einen signifikanten Unterschied des Mittels über die Versuchsjahre gegenüber der Kontrolle ($p < 0,05$).	69
Abbildung 52: Relativer Ertrag auf den behandelten Flächen im Vergleich zu den unbehandelten Flächen aller Anlagen.	70
Abbildung 53: Effekte des Zusatzes P+WS auf die mikrobiologischen Parameter in der Anlage Duisburg Biegerhof in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen)	74
Abbildung 54: Effekte des Zusatzes P+WS auf die mikrobiologischen Parameter in der Anlage Duisburg Feierabend in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen)	75
Abbildung 55: Wirkung der Behandlung mit Wasserwerksschlamm auf mikrobiologische Parameter in der Anlage Duisburg Feierabend in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen/ Der Wert der Arylsulfatase lag am 06.04.2005 bei 104 %).....	76
Abbildung 56: Wirkung der Behandlung mit Trimercaptotriazin (TMT) auf mikrobiologische Parameter in der Anlage Duisburg Feierabend im Frühjahr 2006, 4-5 Monate nach Einarbeitung, und Herbst 2006 in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (CMik) auf den Kontrollflächen).....	77
Abbildung 57: Wirkung der Behandlung mit Phosphat auf mikrobiologische Parameter in der Anlage Wuppertal Varresbeck in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen).	78
Abbildung 58: Wirkung der Behandlung mit Phosphat und Metasorb (P+MESO) auf mikrobiologische Parameter in der Anlage Duisburg Feierabend in Relation zur Kontrolle (der grüne Bereich markiert die natürliche Aktivitätsschwankung berechnet nach der Streubreite der Biomasse (Cmik) auf den Kontrollflächen)	78
Abbildung 59: Gewichteter Durchschnitt der prozentualen Abweichung im Mittel aller 5 Beprobungen zu den jeweiligen Kontrollen. Die Spannweite zeigt den Minimal- und den Maximalwert an.	79
Abbildung 60: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 für Cadmium nach Behandlung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle unter kontrollierten Laborbedingungen.....	82
Abbildung 61: Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 von Cadmium in den Gärten der Anlage Duisburg Feierabend mit und ohne Behandlung, Streubalken zeigen Standardabweichungen	83
Abbildung 62: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 der Herbstproben 2006 von Cadmium in den Gärten der Anlage Wuppertal Varresbeck und Nützenberg mit und ohne Behandlung.....	83
Abbildung 63: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 für Blei nach Behandlung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle unter kontrollierten Laborbedingungen	84
Abbildung 64: Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 von Blei in den Gärten der Anlage Duisburg Feierabend mit und ohne Behandlung; Streubalken zeigen Standardabweichungen.....	84
Abbildung 65: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 der Herbstproben 2006 von Blei in den Gärten der Anlage Wuppertal Varresbeck und Nützenberg mit und ohne Behandlung.....	85
Abbildung 66: Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 der Herbstproben 2006 und 2007 von Blei in den Gärten der Anlage Wuppertal Varresbeck 6 und 18 mit und ohne Behandlung (Balken zeigen Mittelwerte, Streubalken Standardabweichungen)	85

Abbildung 67: Einfluss von Bodenzusätzen auf die As-Austräge aus dem Ah-Horizont in der KGA Feierabend	89
Abbildung 68: Einfluss von Bodenzusätzen auf die Cd-Austräge aus dem Ah-Horizont belasteter Gärten	89
Abbildung 69: Einfluss von Bodenzusätzen auf die Zn-Austräge aus dem Ah-Horizont belasteter Gärten	90
Abbildung 70: Anteile der Bindungsformen für Cadmium bei den verschiedenen Varianten	92
Abbildung 71: Anteile der Bindungsformen für Blei bei den verschiedenen Varianten	93
Abbildung 72: Anteile der Bindungsformen für Arsen bei den verschiedenen Varianten	94
Abbildung 73: Adsorptionsisotherme für Cd an Boden von Duisburg Feierabend Garten 6	95
Abbildung 74: Adsorptionsisotherme für Cd an Boden von Wuppertal Varresbeck Garten 13	96
Abbildung 75: Adsorptionsisotherme für Cd an Boden von Wuppertal Nützenberg Garten 26	96
Abbildung 76: Arsengehalte [mg/kg] der verschiedenen Korngrößen sowie magnetisch abtrennbarer Partikel	97
Abbildung 77: Cadmiumgehalte [mg/kg] der verschiedenen Korngrößen sowie magnetisch abtrennbarer Partikel	98
Abbildung 78: Bleiergehalte [mg/kg] der verschiedenen Korngrößen sowie magnetisch abtrennbarer Partikel	99
Abbildung 79: Zinkgehalte [mg/kg] der verschiedenen Korngrößen sowie magnetisch abtrennbarer Partikel	99
Abbildung 80: Einfluss der Materialien auf die Pufferkapazität nach Versauerung des Bodens	101
Abbildung 81: Mobiles Cd bei moderater Versauerung für den Boden F6 mit und ohne Zugabe schwermetallfixierender Materialien	103
Abbildung 82: Mobiles Zn bei moderater Versauerung für den Boden F6 mit und ohne Zugabe schwermetallfixierender Materialien	103
Abbildung 83: Mobiles Cd bei moderater Versauerung für den Boden F6 mit und ohne Zugabe schwermetallfixierender Materialien	105
Abbildung 84: Mobiles Zn bei moderater Versauerung für den Boden F6 mit und ohne Zugabe schwermetallfixierender Materialien	105
Abbildung 85: Lage der Versuchsfelder in der Kleingartenanlage Biegerhof in Duisburg; Quelle: Kartenserver des Landes NRW	126
Abbildung 86: Lage der Versuchsfelder in der Kleingartenanlage Feierabend in Duisburg; Quelle: Kartenserver des Landes NRW	127
Abbildung 87: Lage der Versuchsfelder in der Kleingartenanlage Nützenberg in Wuppertal; Quelle: Kartenserver des Landes NRW	128
Abbildung 88: Lage der Versuchsfelder in der Kleingartenanlage Varresbeck in Wuppertal; Quelle: Kartenserver des Landes NRW	129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kenndaten der Versuchsstandorte.....	12
Tabelle 2: Auswahl der Gärten für die Teilnahme am Freilandversuch.....	13
Tabelle 3: Im Laborversuch eingesetzte Materialien:	15
Tabelle 4: Anlage der Freilandversuche.....	17
Tabelle 5: Bestimmungsgrenzen für die Pflanzenanalytik (Quelle: Wessling GmbH, Altenberge)	19
Tabelle 6: Mikrobiologische Untersuchungen und ihre Parameter	20
Tabelle 7: Schema der sequenziellen Extraktion von Bodenproben nach Zeien & Brümmer (1989).....	25
Tabelle 8: Veränderung ^a der Mobilität (nach DIN 19730) von As, Cd und Zn im Boden F6 durch unterschiedliche Bodenzusätze bei standardisierter Aufwandmenge von 1 Gew.-% [#]	28
Tabelle 9: Veränderung ^a der Mobilität (nach DIN 19730) von As und Zn im Boden V13 durch unterschiedliche Bodenzusätze bei standardisierter Aufwandmenge von 1 Gew.-% [#]	29
Tabelle 10: Veränderung ^{a/*} der Mobilität (nach DIN 19730) von As, Cd und Zn im Boden F6 durch ausgewählte Bodenzusätze bei Variation der Aufwandmenge	31
Tabelle 11: Veränderung ^a der Mobilität (nach DIN 19730) von As, Cd und Zn im Boden F6 durch Kombinationen unterschiedlicher Bodenzusätze	32
Tabelle 12: Veränderung ^a der Mobilität (nach DIN 19730) von As und Zn im Boden V13 durch Kombinationen unterschiedlicher Bodenzusätze	34
Tabelle 13: Leistungsfähigkeit der Puffersysteme im Boden F6 und V13.....	36
Tabelle 14: Vergleich der mobilen Gehalte von As, Cd und Zn nach einer Einwirkzeit von 30 bzw. 120 Tagen im Boden F6 mit und ohne Bodenzusätze	44
Tabelle 15: Korrelationskoeffizienten zwischen pflanzenverfügbaren Elementgehalten (NH ₄ NO ₃ -Extrakt nach DIN 19730) der Kontrollen aller Anlagen und verschiedenen mikrobiologischen Aktivitätsparametern auf Basis der Ausgangsuntersuchungen.....	72
Tabelle 16: Korrelationskoeffizienten zwischen pflanzenverfügbaren Elementgehalten (NH ₄ NO ₃ -Extrakt nach DIN 19730) der Kontrollen aller Anlagen ohne Varresbeck und verschiedenen mikrobiologischen Aktivitätsparametern auf Basis der Ausgangsuntersuchungen	72
Tabelle 17: Korrelationskoeffizienten zwischen mit Königswasser extrahierbaren Elementgehalten der Kontrollen aller Anlagen ohne Varresbeck und verschiedenen mikrobiologischen Aktivitätsparametern auf Basis der Ausgangsuntersuchungen.....	72
Tabelle 18: Anzahl der - 28 Monate nach Behandlungsbeginn - mit P+WS geförderten (+) und gehemmten (-) mikrobiologischen Parameter der einzelnen Kleingartenanlagen auf Basis der Daten vom Sept. 2006 (die DHA und PHO wurden hier nicht berücksichtigt)	73
Tabelle 19: Absolute Resorptionsverfügbarkeit für Cd und Pb in % vom Gesamtgehalt des Darmsaftes in den Anlagen Feierabend und Varresbeck für die Jahre 2006 bis 2008 und Nützenberg für das Jahr 2006 im Freiland	81
Tabelle 20: Austrag von As, Cd und Zn mit dem Sickerwasser (Mittelwerte mit 80%-Konfidenzintervall und Variationskoeffizienten (cv) bei unterschiedlicher Gruppierung)	87
Tabelle 21: Rechnerische mittlere Stoffkonzentrationen im Sickerwasser unterhalb des Ap-Horizontes im Vergleich zu gemessenen Konzentrationen im Grundwassermessprogramm NRW	91
Tabelle 22: Mobilität von Cd und Zn [mg/kg] nach einem Eintrag von 0,25 mmol H ⁺ g ⁻¹	104
Tabelle 23: Mobilität von Cd und Zn [mg/kg] bei einem pH-Wert von 5,5	106
Tabelle 24: Zusammenfassende Bewertung der Wirkung der im Freilandversuch eingesetzten Bodenzusätze. Verringerte Mobilitäten, Pflanzenaufnahmen und Resorptionsverfügbarkeiten gelten als positive Wirkungen.	110
Tabelle 25: Untersuchungsergebnisse der Vorversuche aus dem Jahr 2004 für den Oberboden verschiedener Parzellen der Gartenanlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend.....	120
Tabelle 26: Untersuchungsergebnisse der Vorversuche aus dem Jahr 2004 für den Unterboden verschiedener Parzellen der Gartenanlagen Duisburg Biegerhof und Feierabend.....	121
Tabelle 27: Untersuchungsergebnisse der Vorversuche aus dem Jahr 2004 für den Oberboden verschiedener Parzellen der Gartenanlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck.....	122
Tabelle 28: Untersuchungsergebnisse der Vorversuche aus dem Jahr 2004 für den Unterboden verschiedener Parzellen der Gartenanlagen Wuppertal Nützenberg und Varresbeck.....	123