

**ABBAUVERHALTEN VON KOMPLEXEN CYANIDEN
UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER
EISEN(III)-HEXACYANOFERRAT(II)-VERBINDUNGEN
UND BEURTEILUNG DES GEFAHRENPOTENZIALS
FÜR DEN MENSCHEN UND DIE UMWELTSCHUTZGÜTER**

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
zur Erlangung des akademischen Grades eines Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin
Karin Oelsner, geb. Feller
aus Chemnitz

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Voigt
Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Spyra
Prof. Dr. Dietmar Linke

Tag der Disputation: 20. Oktober 2003

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation entstand auf der Grundlage eines durch das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie finanzierten F+E-Vorhabens mit dem Titel „Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen“.

Mein besonderer Dank gilt dem Betreuer der Dissertation, Herrn Prof. Dr. Voigt, für seine fachlichen Anregungen und wertvollen Hinweise.

Herzlichen Dank schulde ich auch den Mitarbeitern meiner Firma, die mir jederzeit hilfreich zur Seite standen.

Insbesondere trug auch die endlose Geduld, die Ermutigung und die Unterstützung meiner Familie und meiner Eltern zum Gelingen der Arbeit bei.

Juni 2003

Karin Oelsner

I INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
II	Anlagenverzeichnis	IV
III	Tabellenverzeichnis	V
IV	Abbildungsverzeichnis	VII
V	Abkürzungsverzeichnis	IX
1	EINLEITUNG	1
1.1	Anlass und Problemstellung	1
1.2	Zielstellung und Bearbeitungsstrategie	3
2	LITERATURÜBERSICHT ZUR CHARAKTERISIERUNG DER CYANIDE	5
2.1	Allgemeine Angaben und Begriffe	5
2.2	Vorkommen und Verwendung	5
2.3	Physiko-chemische Eigenschaften und Stoffverhalten	7
2.3.1	Allgemeines	7
2.3.2	Cyanwasserstoff und einfache Cyanide	7
2.3.3	Komplexe Cyanide	11
2.4	Struktur und chemische Bindung	15
2.4.1	Struktur	15
2.4.2	Chemische Bindung	19
2.5	Toxizität	21
2.5.1	Leicht freisetzbare Cyanide	21
2.5.2	Komplex gebundene Cyanide	23
2.6	Stellungnahmen der Fachkreise zur Cyanidproblematik	25
2.6.1	Ruhr-Universität Bochum	25
2.6.2	Umweltbundesamt	26
2.6.3	Landesuntersuchungsanstalt Sachsen	26
2.6.4	Abgeleitete Forschungsaktivitäten	27
3	ANALYTIK	28
3.1	Grundlagen	28
3.2	Aufschlussbedingungen zur Cyanidzersetzung	29
3.3	Analytische Qualitätssicherung	31
3.3.1	Allgemeines	31
3.3.2	Richtigkeits- und Präzisionskontrolle der Feststoffanalytik	33
3.3.3	Richtigkeits- und Präzisionskontrolle der Wasseranalytik	35
3.3.4	Optimierung des Normverfahrens	37
3.4	Konsequenzen aus den Ergebnissen zur Methodvalidierung	38
3.4.1	Problem der Wiederfindungsrate	38
3.4.2	Problem der aufschlussbedingten Cyanwasserstofffreisetzung	41
4	ABBAUVERHALTEN DER IM KOMPOST VORLIEGENDEN KOMPLEXEN CYANIDE UNTER FREILANDBEDINGUNGEN	42
4.1	Charakterisierung der Beschaffenheit des cyanoferrathaltigen Komposts	42
4.1.1	Allgemeines	42
4.1.2	Probengewinnung und –vorbereitung	43
4.1.3	Zusammensetzung des cyanoferrathaltigen Komposts	44

4.1.4	Diskussion der Untersuchungsergebnisse	46
4.2	Versuchsablauf	53
4.2.1	Aufbau und Pflege des Freilandversuches	53
4.2.2	Hydrologische Basisdaten	55
4.2.3	Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen und Diskussion	58
4.2.4	Cyanidbefruchtung des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum	62
4.2.5	Ergebnisse der Kompostuntersuchungen und Diskussion	65
4.3	Bilanzierung der ausgetragenen Cyanidfrachten	68
5	ABIOTISCHE UND BIOTISCHE EINFLUSSFAKTOREN AUF DAS VERHALTEN DER IM KOMPOST VORLIEGENDEN KOMPLEXEN CYANIDE	70
5.1	Einfluss der Photolyse	70
5.1.1	Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel	70
5.1.2	Einfluss von UV-Licht	71
5.1.3	Einfluss von sichtbarem Licht	74
5.1.4	Schlussfolgerungen	77
5.2	Einfluss der Hydrolyse	79
5.2.1	Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel	79
5.2.2	Hydrolyse einer cyanidhaltigen Standardlösung und Diskussion	82
5.2.3	Hydrolyse einer realen Sickerwasserprobe und Diskussion	83
5.2.4	Schlussfolgerungen	85
5.3	Einfluss des pH-Milieus	86
5.3.1	Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel	86
5.3.2	Quantifizierung der pH-abhängigen Cyanidlöslichkeit und Diskussion	87
5.3.3	Cyanidlöslichkeit im sauren Milieu	91
5.3.4	Schlussfolgerungen	92
5.4	Einfluss des Redox-Milieus	93
5.4.1	Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel	93
5.4.2	Redoxeinfluss auf die Komplexstabilität	93
5.4.3	Schlussfolgerungen	95
5.5	Mikrobieller Abbau	96
5.5.1	Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel	96
5.5.2	Versuchsdurchführung	97
5.5.3	Schlussfolgerungen	99
6	BIOLOGISCHE TESTVERFAHREN	100
6.1	Allgemeines	100
6.2	Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit	100
6.2.1	Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel	100
6.2.2	Versuchsdurchführung	102
6.2.3	Schlussfolgerungen	104
6.3	Bestimmung gasförmiger Phytotoxine	105
6.3.1	Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel	105
6.3.2	Versuchsdurchführung	105
6.3.3	Schlussfolgerungen	106
6.4	Weitere Toxizitätstests	106
7	GEFÄHRDUNGSABSCHÄTZUNG	107
7.1	Bewertungsmaßstäbe	107
7.1.1	Allgemeines	107
7.1.2	Humantoxikologische Bewertungsmaßstäbe	109

7.2	Humantoxikologische Gefährdungsabschätzung	110
7.2.1	Zusammenfassende Darstellung des Abbauverhaltens der komplexen Cyanide und Aufnahmepfade	110
7.2.2	Inhalative Aufnahme	112
7.2.3	Orale Aufnahme	114
7.2.4	Hautresorption	115
7.3	Ökotoxikologische Gefährdungsabschätzung	116
7.4	Gefährdungsabschätzung für die Schutzgüter Grundwasser und Oberflächenwasser	116
8	ZUSAMMENFASSUNG	119
9	LITERATUR	121

II ANLAGENVERZEICHNIS

- Anlage 1 Ergebnisse der Kompostuntersuchungen
- Anlage 2 Zusammenstellung der hydrologischen Basisdaten
- Anlage 3 Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen
- Anlage 4 Cyanidgehalte des Regen- und Sickerwassers im Beobachtungszeitraum
- Anlage 5 Cyanidgehalte des Komposts im Beobachtungszeitraum
- Anlage 6 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses der Photolyse
- Anlage 7 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses der Hydrolyse
- Anlage 8 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses des pH-Milieus
- Anlage 9 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses des Redoxmilieus
- Anlage 10 Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses des mikrobiellen Abbaus
- Anlage 11 Prüfergebnisse der biologischen Tests

III TABELLENVERZEICHNIS

	Seite
Tab. 1 Physiko-chemische Eigenschaften und charakteristische Daten ausgewählter Cyanidverbindungen	8
Tab. 2 Räumlicher Bau von Cyanokomplexen der Übergangsmetalle	16
Tab. 3 Elektronenkonfiguration von Fe im Cyanokomplex nach der VB-Theorie	20
Tab. 4 Stabilitätskonstanten K_B einiger Cyanokomplexe in Wasser bei Raumtemperatur	23
Tab. 5 Aufschlussbedingungen zur Zersetzung der leicht freisetzbaren Cyanide	30
Tab. 6 Wiederfindung und Variationskoeffizient des Cyanidgehaltes im Sedimentstandard nach ISO/DIS 11262	33
Tab. 7 Wiederfindung und Variationskoeffizient der Cyanidgehalte im aufgestockten Boden nach ISO/DIS 11262	34
Tab. 8 Wiederfindung und Variationskoeffizient der überprüften Wasserstandards	36
Tab. 9 Wiederfindungsraten mittels Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) aufgestocker Bodenproben	39
Tab. 10 Zusammensetzung des cyanoferrathaltigen Komposts	44
Tab. 11 Gegenüberstellung der Metallgehalte im Kompost und der Prüfwerte gemäß BBodSchV	49
Tab. 12 Sickerwasserbeschaffenheit bei Versuchsbeginn	58
Tab. 13 Entwicklung der Cyanidbefruchtung, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum	62
Tab. 14 Entwicklung der Nitrat- und Calciumbefruchtung des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum	64
Tab. 15 Ergebnisse der Kompostuntersuchungen	65
Tab. 16 Sickerwasserbeschaffenheit vor und nach 14-tägiger UV-Bestrahlung	71
Tab. 17 Auswirkung der Hydrolyse auf die Cyanid- und Stickstoffbilanz	82
Tab. 18 Sickerwasserbeschaffenheit vor und nach Belichtung	84
Tab. 19 pH-abhängige Löslichkeit der Cyanide aus cyanoferrathaltigem Kompost und Gasreinigermasse	88

Tab. 20	pH-abhängige Löslichkeit von reinem Berliner Blau	89
Tab. 21	Entwicklung der Cyanidgehalte nach Mikrobenzusatz	98
Tab. 22	Ergebnisse der Pflanzenuntersuchungen	103

IV ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite	
Abb. 1	pH-abhängige Existenzbereiche des Systems HCN/CN ⁻ bei 25 °C	9
Abb. 2	Stabilitätsfelder der gelösten Cyanidspezies in Abhängigkeit von pe, pH-Wert und Gesamtcyanidkonzentration (10 ⁻³ , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁵ mol/l) nach MEEUSEN	13
Abb. 3	Berechnete Halbwertszeiten der Eisencyanokomplexe in Abhängigkeit von pe und pH-Wert in einer 10 ⁻³ molaren K ₄ [Fe(CN) ₆]-Lösung bei 15 °C	14
Abb. 4	Struktur einfacher Cyanide	15
Abb. 5	Struktur der Hexacyanoferrate	17
Abb. 6	Schematische Darstellung des Berliner Blau	18
Abb. 7	Apparatur zur Cyanidzersetzung und HCN-Abtrennung	28
Abb. 8	Unterbegriffe zur Genauigkeit	32
Abb. 9	Wiederfindung der Gesamtcyanide aus Berliner Blau im Boden	39
Abb. 10	Gegenüberstellung der Schwermetallgehalte von kommunalen Klärschlämmen und Deinkingschlämmen und der Grenzwerte gemäß AbfKlärV	50
Abb. 11	Aufbau des Freilandversuches	53
Abb. 12	Darstellung der monatlichen Temperaturmittelwerte vom 22.11.2000 bis 30.11.2001	55
Abb. 13	Darstellung der monatlichen Niederschlagshöhen vom 22.11.2000 bis 30.11.2001	56
Abb. 14	Monatlicher Vergleich der Niederschlagshöhen mit dem Abfluss vom 22.11.2000 bis 30.11.2001	57
Abb. 15	Darstellung der mittleren Gesamtcyanidgehalte des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum	63
Abb. 16a	Entwicklung der Gesamtcyanidgehalte im Kompost vom 22.11.2000 bis 16.05.2003 – Versuchsfeld 1	66
Abb. 16b	Entwicklung der Gesamtcyanidgehalte im Kompost vom 22.11.2000 bis 16.05.2003 – Versuchsfeld 2	66
Abb. 17	Darstellung der monatlich ausgetragenen Cyanidfrachten	68

Abb. 18	Gegenüberstellung der monatlich ausgetragenen Cyanidfrachten und der registrierten Niederschlagshöhen	69
Abb. 19	Darstellung des Cyanidabbaus im Kompost unter Einfluss von UV-Licht	72
Abb. 20	Darstellung des Cyanidabbaus im Sickerwasser unter Einfluss von sichtbarem Licht	75
Abb. 21	Darstellung des Cyanidabbaus im Kompost unter Einfluss von sichtbarem Licht	76
Abb. 22	Einfluss des pH-Wertes auf die Cyanidlöslichkeit	90
Abb. 23	Oxidationsmitteleinfluss auf die Komplexstabilität	94
Abb. 24	Bodenbeeinträchtigung und Übergang von Schadstoffen in die Nahrungskette	101

V ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AbfKlärV	Abfallklärschlammverordnung
Ag	Silber
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
Au	Gold
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung
BB	Berliner Blau
BGBI.	Bundesgesetzblatt
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
BLS	Blutlaugensalz
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
CN	Cyanid
Co	Cobalt
CO ₂	Kohlendioxid
Cr	Chrom
Cs	Cäsium
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cu	Kupfer
DEV	Deutsche Einheitsverfahren
E _H	Redoxpotenzial (bezogen auf Standardwasserstoffelektrode)
eLf	elektrische Leitfähigkeit
EOX	extrahierbare organisch gebundene Halogene
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Eisen
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HCN	Cyanwasserstoff, Blausäure
Hg	Quecksilber

Hrsg.	Herausgeber
IR-KW	Infrarotspektrometrisch nachweisbare Kohlenwasserstoffe
K	Kalium
K _B	Stabilitätskonstante
K _H	Hydrolysekonstante
KCN	Kaliumcyanid
LF-Theorie	Ligandenfeld-Theorie
LfU	Landesamt für Umwelt
LfUG	Landesamt für Umwelt und Geologie
LUA	Landesuntersuchungsanstalt
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Mo	Molybdän
MO-Theorie	Molekülorbital-Theorie
N	Stickstoff
Na	Natrium
NaCN	Natriumcyanid
n. b.	nicht bestimmbar
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
Ni	Nickel
O ₂	Sauerstoff
RAL	Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen
Rb	Rubidium
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
Pd	Palladium
Pt	Platin
s	Standardabweichung
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
t _{1/2}	Halbwertszeit
Tl	Thallium
TOC	gesamter organisch gebundener Kohlenstoff
TRD	tolerierbare resorbierte Dosis
UBA	Umweltbundesamt
UV	ultraviolett

V	Vanadium
VB-Theorie	valence-bond-Theorie
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
VI	Wiederholvariationskoeffizient (relative Ringversuchs-Wiederhol- standardabweichung)
VK	Variationskoeffizient
WFR	Wiederfindungsrate
WHO	Weltgesundheitsorganisation
\bar{x}	Mittelwert
Zn	Zink
ZZuIV	Zusatzstoff-Zulassungsverordnung

1 EINLEITUNG

1.1 Anlass und Problemstellung

In jüngster Zeit ist die Verwertung sogenannter Deinkingschlämme bei der Kompostierung und als Bodenverbesserungsmittel, die in den neunziger Jahren gängige Praxis war, in Misskredit geraten, da das Problempotenzial und die mit dem Einsatz in empfindlichen Nutzungsbereichen verbundenen Unsicherheiten bekannt wurden.

Der Begriff „Deinking“ stammt aus der Papiermachersprache und bezieht sich auf ein Reinigungsverfahren bei der Herstellung von Recyclingpapieren aus bedrucktem Altpapier. Der bei der Reinigung abgeschiedene und entwässerte Faserschlamm wird als Deinkingschlamm bezeichnet.

Aufsehen erregte die Problematik vor allem durch die Verarbeitung von rund 20000 Kubikmetern deinkingschlammhaltigem Kompost bei der Rekultivierung des Kurparks in der Erzgebirgsgemeinde Schlema.

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

Die Cyanide im Deinkingschlamm stammen aus dem als Farbpigment beim Papierdruck eingesetzten Berliner Blau.

Inwieweit von den als komplexe Verbindung vorliegenden Cyaniden tatsächlich eine Gefahr für die menschliche Gesundheit und die Umweltschutzgüter ausgeht, wurde von der Fachwelt kontrovers diskutiert.

Die Expertenmeinungen reichten von völliger Entwarnung bis zum dringenden Entsorgungsbedarf.

Während nach Auffassung von Prof. Grün von der Agrar- und Umwelttechnik GmbH Jena *„negative toxische oder ökotoxische Wirkungen auf Grund der Cyanidgehalte nicht zu befürchten sind ... und auch eine merkliche mikrobiologische Cyanidfreisetzung aus den Komplexverbindungen nahezu auszuschließen ist“*, stellte das Rekultivierungsmaterial entsprechend Stellungnahme von Prof. Terytze vom Umweltbundesamt *„eindeutig eine Gefahr für die Bodenfunktionen, vor allem für den Pfad Boden – Grundwas-*

ser dar... Die Bildung stark giftiger Cyanide bei der Hydrolyse und Chemosynthese komplexer Cyanide ist nicht ausgeschlossen.“

Gestützt wurde die Annahme des Umweltbundesamtes durch die nach knapp einjähriger Aufbringung im Kompost festgestellten leicht freisetzbaren Cyanide.

Auf Grund des analytischen Nachweises dieser hochtoxischen Cyanidspezies musste mit einer kontinuierlichen Verschärfung der Gefahrenlage gerechnet werden, so dass seitens der Behörde die Entsorgung des cyanidhaltigen Substrates aus dem Kurpark angeordnet wurde.

Nach einer Erhebung aus dem Jahre 1994 kamen 12 % der in deutschen Papierfabriken insgesamt angefallenen Rückstände bei der Kompostierung und 2,7 % direkt in der Landwirtschaft zum Einsatz (HANECKER et al., 1999).

Bei einem jährlichen Anfall von rund 210 000 Tonnen Deinkingschlamm aus der Papierindustrie (GROSSMANN & METZ, 1994) sind das in etwa 25 200 bzw. 5 670 Tonnen, die einer Kompostierung oder einer direkten landwirtschaftlichen Verwertung zugeführt werden.

Allein bei der Firma Südhumus GmbH Hartmannsdorf, dem Hersteller des cyanidhaltigen Komposts aus dem Kurpark Schlema, wurden von 1995 – 1999 ca. 71 000 Tonnen Deinkingschlamm für die weitere stoffliche Verwertung angenommen.

Zum Teil wurde das als „Qualitätserde aus Sachsen“ und „Öko-Blumenerde mit Hornknochenmehl“ deklarierte Substrat auch als Sackware über die Baumärkte vertrieben.

Das tatsächliche Ausmaß der auf dem Wege der Kompostierung und Bodenverbesserung verbreiteten Cyanide ist somit nicht überschaubar, was die Notwendigkeit zur Erweiterung des Kenntnisstandes über das Reaktionsverhalten der im Kompost vorliegenden Cyanide und den daraus resultierenden Risiken für den Menschen und die Umweltmedien untersetzt.

Aber auch andere technische Aktivitäten, wie beispielsweise die Galvanotechnik, Erzaufbereitung, Druckfarbenherstellung, Synthese verschiedener chemischer Produkte u. a. m. können zu einer Freisetzung von Cyaniden in die Umwelt führen, so dass die Problematik immer wieder auf der Agenda stehen kann.

Ob von den ausgetragenen Cyaniden tatsächlich Gefahren, erhebliche Nachteile oder Belästigungen für den Einzelnen oder die Allgemeinheit ausgehen, hängt von den Gegebenheiten des betrachteten Einzelfalles ab.

Einen Automatismus kann es bei der Risikobewertung nicht geben. Auf die entsprechend der Bodenschutzgesetzgebung gebotene Einzelfall-Untersuchungspflicht darf keinesfalls verzichtet werden.

1.2 Zielstellung und Bearbeitungsstrategie

Gegenstand der vorliegenden Dissertationsschrift ist es, das Abbauverhalten der im Kompost vorliegenden komplexen Cyanide zu untersuchen, mit dem Ziel, das Gefahrenpotenzial für den Menschen und die Umweltschutzgüter beurteilen zu können.

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

Daraus leitet sich die zentrale Fragestellung bei der Themenbearbeitung ab:

Werden aus den im Kompost als Berliner Blau vorliegenden Cyaniden unter den verschiedensten biotischen und abiotischen Einflussfaktoren hochtoxische leicht freisetzbare Cyanide gebildet, die eine Gefährdung für den Menschen und die Umwelt darstellen?

Ausgangspunkt für die Problemlösung ist eine Literaturrecherche, die den gegenwärtigen wissenschaftlichen Kenntnisstand dokumentiert (Gliederungspunkt 2).

Sie gibt einen Überblick über das Vorkommen und die Verwendung, die physikochemischen Eigenschaften und das Stoffverhalten, die Struktur- und Bindungsverhältnisse und die Toxizität der Cyanide. Unter diesem Gliederungspunkt finden sich auch kurz zusammengefasst die in den Stellungnahmen und Gutachten der Fachwelt aufgezeigten Unsicherheiten und offenen Fragestellungen bezüglich der Gefährlichkeit der im Kompost vorliegenden Cyanide.

Eine besondere Bedeutung fällt der unter Gliederungspunkt 3 behandelten chemischen Analytik zu, da sie die substanzielle Voraussetzung für die Gefahrenbeurteilung schafft. Anhand der realisierten Maßnahmen zur Qualitätssicherung werden die Leistungsfähigkeit der angewandten Analyseverfahren überprüft und die daraus abzuleitenden Konsequenzen diskutiert.

Schwerpunkt der Arbeit bilden die zur Charakterisierung der stattfindenden Stoffumsätze durchgeführten Feld- und Laborversuche, die unter den Gliederungspunkten 4, 5 und 6 behandelt werden.

Das experimentelle Vorgehen orientierte sich in entscheidendem Maße an den bekannt gewordenen Kenntnisdefiziten und Unsicherheiten, die keine sichere und belastbare Risikobeurteilung ermöglichten.

Diese galt es im Rahmen der praktischen Versuchsdurchführungen auszuräumen bzw. zu minimieren.

Im Detail wurde der Einfluss der Photolyse, der Hydrolyse, des pH- und Redoxmilieus und mikrobiologischer Prozesse auf das Reaktionsverhalten der im Kompost vorliegenden eisenkomplexierten Cyanide untersucht und bewertet.

Das sind die wesentlichen Reaktionsmechanismen, die den Stofftransformationen in biologischen und nichtbiologischen Umweltstrukturen zu Grunde liegen.

Darüber hinaus wurde mit dem cyanidhaltigen Kompost ein Freilandversuch angelegt, der über einen Zeitraum von zweieinhalb Jahren beobachtet wurde.

Da der Kompost zumeist landwirtschaftlich oder gärtnerisch Verwendung findet, wurde als wesentliches Gefährdungsmoment außerdem die Schadstoffaufnahme durch Pflanzen untersucht.

Auf der Grundlage der gewonnenen Kenntnisse zu den physiko-chemischen Eigenschaften, dem Stoffverhalten in der Umwelt, der Toxizität und der Exposition werden abschließend im Kapitel „Gefährdungsabschätzung“ die aus dem cyanidhaltigen Kompost resultierenden Gefahren und Risiken für den Menschen und die Umweltgüter beurteilt.

2 LITERATURÜBERSICHT ZUR CHARAKTERISIERUNG DER CYANIDE

2.1 Allgemeine Angaben und Begriffe

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

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

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

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

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

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

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

2.2 Vorkommen und Verwendung

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

Die Pyrolyse von Zuckerrübenmelasse dient ebenfalls der Blausäuregewinnung.

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

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

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

Cyanide dienen zur Herstellung von Cyanoferraten („Blutlaugensalze“), die als Oxidati-
onsmittel zum Beispiel in Bleichbädern, in der Umkehrentwicklung von Filmen oder als
anorganische Pigmentgrundstoffe (Herstellung von Berliner Blau) eingesetzt werden.
Des Weiteren finden sie Verwendung in der Aufbereitung von Gold- und Silbererzen
(Cyanidlaugerei), der Oberflächenhärtung (Carbonitrierung) von Stahl sowie in der
Galvanotechnik (alkalische Cyanidbäder für Kupfer, Silber, Gold u. a.).

Neben diesen technischen Anwendungen kommt es allerdings auch zur unbeab-
sichtigten Freisetzung cyanidhaltiger Verbindungen.

So finden sich Cyanide in Automobilabgasen (SCHUCHMANN & LAIDLER, 1972), in Brand-
gasen und im Zigarettenrauch (BONSDORF et al., 1991) wieder.

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

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

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

Eine Vielzahl von Pflanzen und Mikroorganismen sind natürliche Cyanidquellen.

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

Heute sind etwa 10 000 Pflanzenarten mit cyanogenen Glykosiden bekannt.

Das bedeutendste Glykosid ist das in Kernen von Mandeln, Pfirsichen, Kirschen,
Pflaumen und Aprikosen vorkommende Amygdalin, das durch das Ferment Emulsin
oder Säuren in Blausäure, Benzaldehyd und Glukose gespalten wird. Auch frei kommt
Blausäure vor, zum Beispiel in den Maniokknollen (Cassava, Tapioka).

Die mikrobielle Cyanogenese wird von vielen Pilzen sowie von heterotrophen nicht-photosynthetischen Bakterien betrieben (KNOWLES, 1976, 1988).

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

2.3 Physiko-chemische Eigenschaften und Stoffverhalten

2.3.1 Allgemeines

Physikalisch-chemische Kenngrößen und Informationen zur Reaktivität geben oftmals bereits erste Hinweise zum Verhalten eines Stoffes innerhalb biogeochemischer Stoffkreisläufe.

Mit dem Begriff der Reaktivität werden vor allem Eigenschaften wie das Oxidations-, Reduktions- und Hydrolyseverhalten, photolytische Umsetzungen und damit das Transformationsverhalten eines Stoffes charakterisiert.

Bei den Stofftransformationen können grundsätzlich biotische und abiotische Prozesse unterschieden werden.

Für die Beurteilung der Gefährlichkeit der im Kompost vorliegenden Cyanide ist die Frage des Abbaus und der Umwandlung durch chemische, physikalische und biologische Vorgänge in der Umwelt von zentraler Bedeutung, da die Stofftransformationen immer mit Veränderungen der Strukturen und physiko-chemischen Eigenschaften verbunden sind, die das Umwelt- und Gesundheitsrisiko erhöhen oder vermindern können.

In der Tabelle 1 sind wesentliche physiko-chemische Eigenschaften und charakteristische Daten ausgewählter Cyanidverbindungen, die erste Rückschlüsse auf umweltrelevante Prozesse und Reaktionen ermöglichen, überblicksmäßig zusammengestellt.

2.3.2 Cyanwasserstoff und einfache Cyanide

Cyanwasserstoff ist eine bei 25,7 °C siedende, sehr giftige und hoch entzündliche Flüssigkeit mit bittermandelartigem Geruch.

Infolge des relativ hohen Dampfdruckes ist reine Blausäure stark flüchtig.

Mit Wasser und Ethanol ist Blausäure beliebig mischbar.

Auf Grund der hohen Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit ist das Umweltverhalten der Blausäure gekennzeichnet durch eine hohe Mobilität.

Tab. 1: Physiko-chemische Eigenschaften und charakteristische Daten ausgewählter Cyanidverbindungen

Einteilung	freie/leicht freisetzbare Cyanide			komplex gebundene Cyanide		
	Cyanwasserstoff	Natriumcyanid	Kaliumcyanid	Kaliumhexa-cyanoferrat(III)	Kaliumhexa-cyanoferrat(II)	Eisen(III)-hexa-cyanoferrat(II)
Trivialname	Blausäure	Cyannatrium	Cyankali	rotes BLS ²⁾	gelbes BLS ²⁾	unlösliches BB ³⁾
Summenformel	HCN	NaCN	KCN	K₃[Fe^{III}(CN)₆]	K₄[Fe^{II}(CN)₆]	Fe^{III}[Fe^{II}(CN)₆]₃
Molare Masse	[g/mol]	49,02	65,12	329,26	368,3	859,3
Wasserlöslichkeit (20 °C)	[g/l]	583	680	315	220	schwer löslich
Siedepunkt (1013 hPa)	[°C]	1497			zersetzlich	
Schmelzpunkt (1013 hPa)	[°C]	561,7	634,5	zersetzlich	70 (3 Hydrat)	
Dampfdruck (20 °C)	[hPa]	1				
Dichte (20 °C)	[g/cm ³]	1,596	1,55	1,89	1,85	1,80
Flammpunkt	[°C]					
MAK-Wert	[mg/m ³]	5 ¹⁾	5 ¹⁾			
Wassergefährdungsklasse		3	3	2	2	

Erläuterungen: ¹⁾ Cyanid berechnet als einatembare Aerosolanteil

²⁾ Blutlaugensalz

³⁾ Berliner Blau

Eine Adsorption ist nach SCHENK & WILKE (1984) lediglich an organisch gebundenem Kohlenstoff zu vermuten.

Als schwache Säure ($K_S = 10^{-9,2}$ mol/l) liegt Blausäure, wie Abbildung 1 veranschaulicht, in sauren und neutralen Wässern als leicht flüchtiger Cyanwasserstoff, im alkalischen Bereich als Cyanid-Ion vor.

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

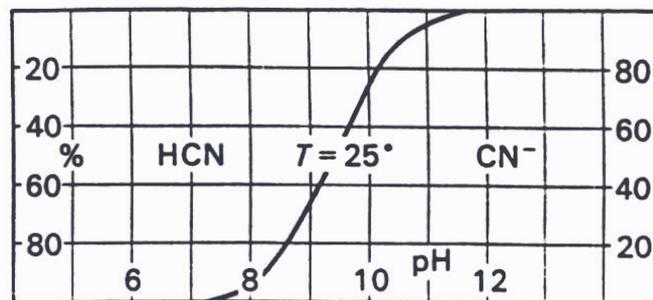


Abb. 1: pH-abhängige Existenzbereiche des Systems HCN/CN⁻ bei 25 °C (HÜTTER, 1992)

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

Cyanwasserstoff bildet eine Vielzahl von Salzen. In Abhängigkeit von der Art der Verbindung werden sie als einfache oder komplexe Cyanide bezeichnet.

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

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

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

An feuchter Luft zersetzen sich die Alkali- und Erdalkalicyanide bereits durch atmosphärisches Kohlendioxid langsam unter Abspaltung von Cyanwasserstoff.

Der Verlauf der Reaktion kann durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die Löslichkeit der einfachen *Schwermetallcyanide* differiert erheblich.

Während beispielsweise Gold-, Silber- und Platincyanide nahezu unlöslich sind, zeigen die Cyanide des Cadmiums, Quecksilbers und Bleis eine sehr gute Wasserlöslichkeit, wodurch sie eine hohe Beweglichkeit im Boden besitzen.

Im neutralen bis basischen Bereich ist nur eine geringe sorptive Bindung der Cyanid-Ionen an potenzielle Sorbenten wie Oxide und Hydroxide zu erwarten, da diese negative Ladungsstellen tragen, die erst bei niedrigeren pH-Werten protonisiert werden und dadurch positive Oberflächenladungen erhalten. Nach SCHENK & WILKE (1984) ist eine Cyanidadsorption an organischen Bodenbestandteilen, insbesondere Huminsäuren, denkbar.

Es wird angenommen, dass auch Oxidationsprodukte der Legnine, Pektine, Cellulose, Proteine und Kohlenhydrate sowie Fulvosäuren zur Cyanidadsorption befähigt sind.

Cyanid-Ionen sind von einer Reihe von Mikroorganismen verwertbar, indem sie von einigen Bakterien als Stickstoff- und Kohlenstoffquelle genutzt werden (LfU, 1991; BRIERLEY, 1997; KNOWLES, 1976).

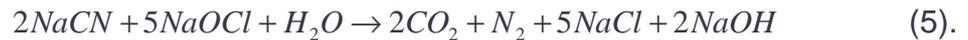
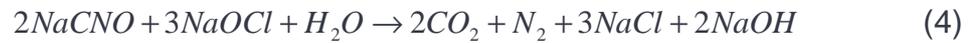
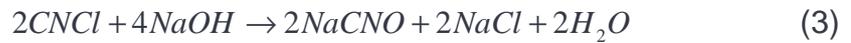
Bei steigender Cyanidbelastung, vor allem bei Konzentrationen über 10 mg/l CN⁻ geht die mikrobielle Aktivität, insbesondere die Nitrifikation, signifikant zurück, bis der biologische Bewuchs völlig abstirbt (BÖHNKE, 1966).

Nach KNIE (1966) können angepasste Biozönosen bei gleichmäßiger Belastung und Mindesttemperaturen von 10 °C bis zu 50 mg/l Cyanid abgebaut werden.

Auch oxidativ ist eine Zerstörung der Cyanide möglich, wie es aus der Abwassertechnologie bekannt ist (KIMMEL, 1974).

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

Der Ablauf der Reaktionen erfordert einen pH-Wert ≥ 10 :



Die Bildung von Chlorcyan (2) und Cyanat (3) verlaufen bei Alkalicyaniden sehr rasch. Die oxidative Cyanatzerstörung (4) dauert gegebenenfalls mehrere Stunden.

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



Die oxidative Abbaubarkeit der Cyanide ist nicht nur in der Abwassertechnologie von zentraler Bedeutung, sie stellt auch eine Schlüsselreaktion für die Selbstreinigung in der erdnahen Atmosphäre dar.

2.3.3 Komplexe Cyanide

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

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

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

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

Versetzt man eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit Eisen(III)-Salz bzw. eine Lösung des roten Blutlaugensalzes mit Eisen(II)-Salz, entsteht bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:1 ein kolloid gelöstes Berliner Blau ($K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$), das als lösliches Berliner Blau bezeichnet wird.

Kalium kann auch durch Natrium oder Ammonium ersetzt sein.

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

Bei Zugabe überschüssiger Eisen(III)- bzw. Eisen(II)-Ionen entsteht Eisen(III)-hexacyanoferrat(II), ein als unlösliches Berliner Blau bezeichneter Niederschlag ($Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3$), das auch als Turnbulls-, Preußisch-, Milori- oder Eisen-Blau bekannt ist.

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

Je nach Herstellungsbedingungen und Partikeldurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,20 μm variieren die Farbtöne des Berliner Blau von fast schwarz bis hellblau.

Die intensive Eigenfarbe und die ausgesprochene Schwerlöslichkeit deuten bereits auf besondere und von den herkömmlichen Cyanoferraten abweichende Verhältnisse hin.

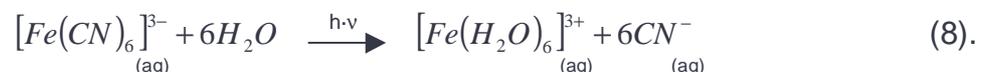
Nach SHIFRIN et al. (1996) nehmen die Löslichkeit und somit auch die Mobilität von Berliner Blau oberhalb eines pH-Wertes von ca. 6 zu.

Der Berliner-Blau-Komplex wird gemäß Reaktionsgleichung (7) von Alkalien unter Bildung des Hexacyanoferrat(II)-Ions angegriffen:



Durch Einwirkung von UV- und sichtbarem Licht bis 480 nm können gelöste Cyanoferrate photolytisch in hochtoxische leicht freisetzbare Cyanide zerfallen (RADER et al., 1993; MEEUSSEN et al., 1992).

Der schrittweise Zerfall erfolgt gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Die Wirkung der Photolyse auf komplexe Cyanide in Böden stellt nach MANSFELDT (2000) eine Wissenslücke dar.

Über den mikrobiellen Abbau komplex gebundener Cyanide ist bisher ebenfalls nur wenig bekannt.

Bezüglich dem Abbau von eisenkomplexierten Cyaniden durch herkömmliche Oxidationsverfahren kommen HORSTKOTTE & PETZOLD (1999) zu dem Schluss, dass diese nicht oder nur teilweise zerstörbar sind.

Im Boden stellt die Bildung von Cyanokomplexen den entscheidenden Immobilisierungsprozess für leicht freisetzbare Cyanide dar. Die Komplexbildung ist an das Vorhandensein von Eisen-Ionen gebunden und demnach im Boden und Grundwasser von pH-Wert und Redoxpotenzial abhängig (LfU, 1995).

Nach Berechnungen von MEEUSEN et al. (1992) sollte im chemischen Gleichgewicht das freie Cyanid ($\text{HCN}_{\text{aq}} + \text{CN}^-$) unter den innerhalb der Stabilitätsgrenzen des Wassers vorherrschenden pH- und Redoxbedingungen die dominierende Cyanidspezies sein.

Die Ergebnisse der mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen nach der NERNSTschen Gleichung berechneten Stabilitätsfelder sind in dem folgenden pe-pH-Diagramm dargestellt.

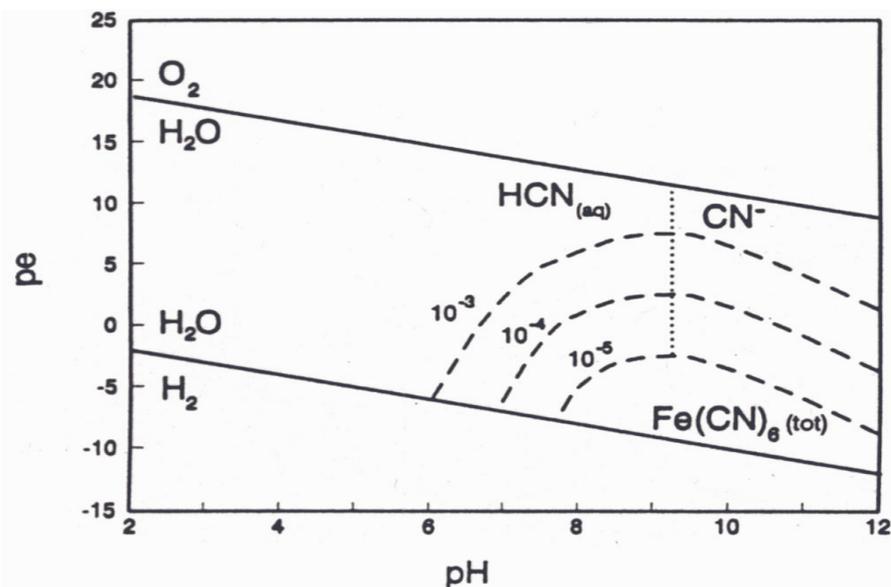


Abb. 2: Stabilitätsfelder der gelösten Cyanidspezies in Abhängigkeit von pe, pH-Wert und Gesamtcyanidkonzentration (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} mol/l) nach MEEUSEN (1992)

Nach den Gleichgewichtsberechnungen von MEEUSEN sind komplexe Cyanide weder im aeroben Milieu noch bei pH-Werten unter ca. 7 stabil. Nur in reduzierten Böden bei pH größer als ca. 8 und bei Konzentrationen über $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l Gesamtcyanid liegt das Cyanid als stabile Komplexverbindung vor.

Außerdem ergab die Berechnung, dass auch unter Bedingungen, unter denen komplexes Cyanid stabil ist, immer noch freies Cyanid in Konzentrationen von mehr als $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l auftritt.

Die durch MEEUSEN et al. an ehemaligen Gaswerkstandorten erhobenen Felddaten zeigten jedoch im Gegensatz dazu, dass Cyanide im Boden und Grundwasser belasteter Standorte ausschließlich als Eisencyankomplexe vorliegen.

Das korreliert mit eigenen Befunden (OELSNER et al., 1998) und wird durch die folgenden Versuchsdurchführungen noch untersetzt werden.

Die Diskrepanz macht deutlich, dass realistische Interpretationen von pe-pH-Stabilitätsdiagrammen nur dann möglich sind, wenn alle tatsächlich im System auftretenden Spezies bekannt sind und bei der Berechnung Berücksichtigung finden.

In einem nicht exakt definierten Vielstoffsystem kann das Vorkommen bestimmter Verbindungen nicht durch einfache Einordnung entsprechender Mischpotenzial- und pH-Daten in Stabilitätsfelddiagramme reiner Redoxpaare abgeleitet werden (BÖTTCHER & STREBEL, 1985; MATTHEß, 1994).

Außerdem gelten die erhaltenen Stabilitätsbeziehungen nur für Gleichgewichtsbedingungen, die infolge langsamer Reaktionen nicht immer erreicht werden.

Meeusen berechnete für den Zerfall der Eisencyankomplexe die in der Abbildung 3 dargestellten Halbwertszeiten.

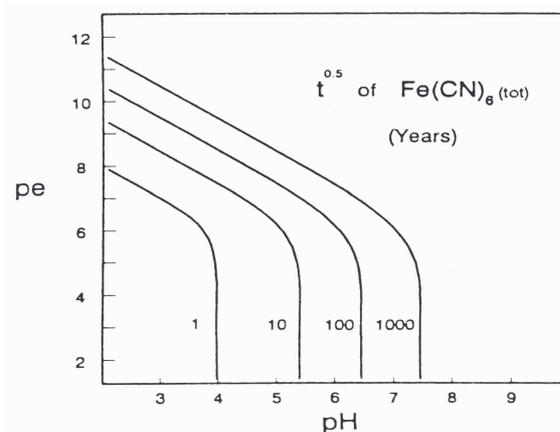


Abb. 3: Berechnete Halbwertszeiten der Eisencyankomplexe in Abhängigkeit von pe und pH-Wert in einer 10^{-3} molaren $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung bei 15°C (MEEUSEN, 1992)

Die Halbwertszeiten variieren unter den gewählten Randbedingungen bei einem pH-Wert von 4 im schwach reduzierenden Milieu ($p_e=5$) von einem Jahr bis 1 000 Jahren bei gleichem pH-Wert unter oxidierenden Bedingungen ($p_e=10$).

Die Cyanid-Speziation wird folglich nicht durch das thermodynamische Gleichgewicht, sondern vielmehr durch die Kinetik des langsamen Zerfalls der Eisencyanokomplexe gesteuert.

2.4 Struktur und chemische Bindung

2.4.1 Struktur

Die jeweiligen Cyanidverbindungen können unterschiedlich strukturiert sein.

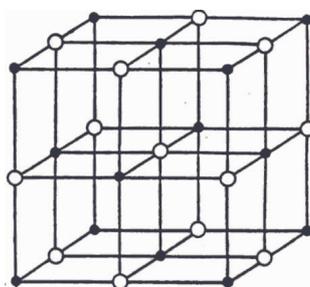
Cyanwasserstoff ist linear gebaut.

Der geometrische Bau der einfachen Cyanide leitet sich im Allgemeinen von der Ionenstruktur des Natrium- und Cäsiumchlorids ab.

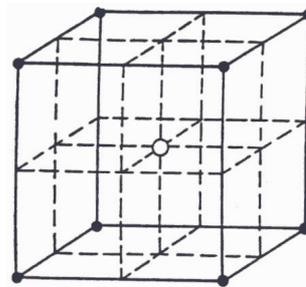
In Abbildung 3a ist ein kubischer Raumausschnitt aus der „Natriumchlorid-Struktur“, wie sie beispielsweise von den Alkalicyaniden bevorzugt wird, wiedergegeben (SPICE, 1971).

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

In der von einigen Metallen, wie Thallium und Cäsium, bevorzugten „Cäsiumchlorid-Struktur“ (Abbildung 3b) wird jedes Metall-Ion kubisch von acht Cyanid-Ionen und jedes Cyanid-Ion von acht Metall-Ionen koordiniert.



• Na, K, Rb ◦ CN⁻
(a)



• Cs, Tl ◦ CN⁻
(b)

Abb. 4: Struktur einfacher Cyanide

In den Cyanokomplexen fungiert das Cyanid-Ion als Komplex-Ligand. Es vermag mit den Übergangsmetallen eine Vielzahl von Komplexen zu bilden.

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

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

Tab. 2: *Räumlicher Bau von Cyanokomplexen der Übergangsmetalle*

Typ	Komplexe Struktur	Beispiele
$M(CN)_2$	linear	$Ag(CN)_2^-$, $Au(CN)_2^-$
$M(CN)_4$	tetraedrisch	$Cu(CN)_4^{3-}$, $Zn(CN)_4^{2-}$
	quadratisch-planar	$Co(CN)_4^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Pd(CN)_4^{2-}$, $Pt(CN)_4^{2-}$
$M(CN)_5$	trigonal-bipyramidal	$Ni(CN)_5^{3-}$
	quadratisch-pyramidal	$Co(CN)_5^{2-}$, $Ni(CN)_5^{3-}$
$M(CN)_6$	oktaedrisch	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(CN)_6^{3-}$
$M(CN)_7$	pentagonal-bipyramidal	$V(CN)_7^{4-}$
$M(CN)_8$	dodekaedrisch	$Mo(CN)_8^{4-}$

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

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

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

Das ist die Bindungsform, in der die Cyanide beispielsweise im deinkingschlammhaltigen Kompost oder auch in der Gasreinigermasse vorliegen.

Die Struktur der Hexacyanoferrate leitet sich von einem einfachen Würfelgitter ab, in welchem die Würfellecken von Fe-Ionen und die Würfelkanten zwischen den Fe-Ionen von längs dieser Kante angeordneten CN-Ionen besetzt sind.

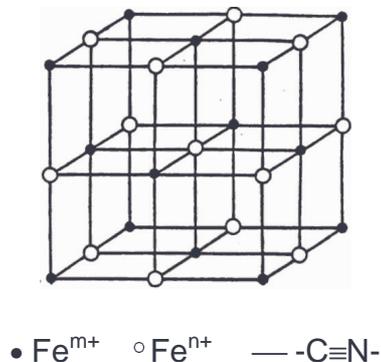


Abb. 5: Struktur der Hexacyanoferrate

Durch Röntgenstrukturanalysen wurde festgestellt, dass den komplexen Cyaniden der Berliner-Blau-Gruppe eine Zweikernstruktur zuzuschreiben ist, was auch durch die angewandte Schreibweise $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ zum Ausdruck gebracht wird.

Die Strukturanalyse konnte keinen Unterschied zwischen 2- bzw. 3-wertigem Eisen erkennen und stellte dessen funktionelle Gleichwertigkeit fest, was durch Mesomerie gedeutet werden kann.

Bemerkenswert ist außerdem die nahe strukturelle Verwandtschaft mit dem Berliner Grün $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ und dem weißen Dikaliumeisen(II)-Hexacyanoferrat(II) $\text{K}_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$.

Das einheitliche Strukturgerüst dieser Komplexe ist dabei so geräumig, dass die zur Elektroneutralisation erforderlichen Alkalimetall-Ionen ohne nennenswerte Gitteränderung darin Platz finden.

Allen ist gemein, dass sie kubisch in einem flächenzentrierten Kristallgitter aufgebaut sind, in welchem jeweils ein Fe^{3+} -Ion von 6 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen und umgekehrt ein $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion von 6 Fe^{3+} -Ionen umgeben ist.

Aus der Strukturübereinstimmung, unabhängig davon, ob und wie viele Alkali-Ionen vorhanden sind, kann geschlussfolgert werden, dass diese mit dem Gitteraufbau unmittelbar wenig zu tun haben und nur für die Ladungskompensation benötigt werden. An der Struktur maßgeblich beteiligt sind lediglich die Schwermetalle, die fest und resistent eingebaut werden, da die verknüpfenden CN-Reste nicht nur am Kohlenstoff sondern auch am Stickstoff Elektronenpaare zur Verfügung stellen.

Im Bestreben, die zunächst noch nicht komplex beanspruchten Schwermetalle koordinativ abzusättigen, findet infolge überkomplexer Wechselwirkungen mit CN-Gruppen benachbarter Komplexe eine anorganische Polymerisation statt, deren Resultat ein Komplex von makromolekularer Beschaffenheit ist.

HEIN (1971) veranschaulicht den gebildeten Makrokomplex folgendermaßen:

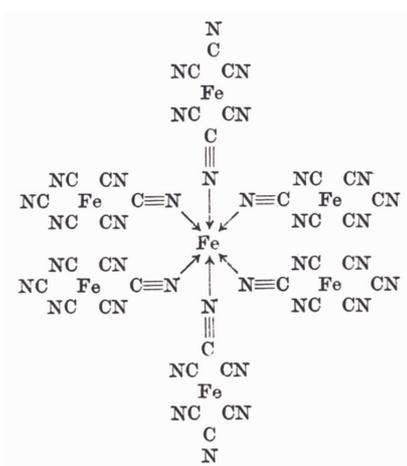


Abb. 6: Schematische Darstellung des Berliner Blau (HEIN, 1971)

Die Fähigkeit zur Makromolekülbildung vergrößert die Komplexstabilität erheblich.

Es liegt in der Natur der Sache, dass die Dimension der so entstehenden Teilchen die kolloide Größenordnung erreicht (>1 nm).

Im Ergebnis von Untersuchungen mittels Mößbauerspektren gelang es FLUCK et al. (1964) zweifelsfrei die Anwesenheit von Fe^{III} und Fe^{II} im Berliner Blau festzustellen. Aus der bestätigten Identität von Berliner Blau $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ und Turnbulls Blau $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$ wurde geschlossen, dass der Bildung des letzteren eine Redoxreaktion vorausgeht.

Die intensive Farbe wird auf einen „Charge-Transfer“ zwischen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und Fe^{3+} -Ionen zurückgeführt.

2.4.2 Chemische Bindung

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

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

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

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

Speziell bezüglich der betrachteten stark gebundenen Cyanid-Liganden hat sich die LF-Theorie als weniger geeignet erwiesen (HOLLEMAN & WIBERG, 1995).

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

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

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

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

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

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

Der oktaedrische Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ weist hingegen eine ungerade Elektronenzahl auf (23 Elektronen vom Fe^{3+} + 12 Elektronen von $6\text{CN}^- = 35$ Elektronen). Er ist demzufolge auch instabiler und wirkt als Oxidationsmittel, da er sich das zur Kryptionschale noch fehlende Elektron zu beschaffen sucht, um es in den oktaedrischen Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ einzubauen.

Nach der VB-Theorie rücken die Einzelelektronen in den d-Orbitalen des Zentralatoms paarweise zusammen. Hierdurch werden innere d-Orbitale frei, die nach Hybridisierung mit unbesetzten s- und p-Orbitalen der nächst höheren Schale die Ligandenelektronen aufnehmen. Zugleich verringert sich der durch die Anzahl ungepaarter Elektronen gegebene Paramagnetismus.

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

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

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

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

Die in der Tabelle 3 wiedergegebene Elektronenordnung verbildlicht die höhere Stabilität des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplexes gegenüber dem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Komplex.

Im Hexacyanoferrat(II)-Ion ist die Elektronenhülle mit der maximal möglichen Elektronenzahl ausgestattet und besitzt damit Edelgaskonfiguration, die eine energetisch besonders stabile Elektronenanordnung darstellt.

Das Hexacyanoferrat(III)-Ion indes besitzt ein Elektron weniger, woraus ein nur einfach besetztes 3d-Niveau resultiert.

Aus dem Bestreben, die unvollständige Elektronenschale auszufüllen, um die stabile Elektronenkonfiguration des Edelgases Krypton zu erreichen, erklärt sich die hohe Elektronenaufnahmetendenz und vergleichsweise geringere Stabilität des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions gegenüber dem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion.

Wie aus der Tabelle 3 zu ersehen ist, werden bei Bildung der Cyanokomplexe zwei 3d-, ein 4s- und drei 4p-Orbitale benutzt, die nach d^2sp^3 -Hybridisierung zur Oktaederkonfiguration führen (SPICE, 1971). Dabei dringen die Elektronenpaare der Liganden in ein tieferes und deshalb stabileres Elektronenniveau ein.

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

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

Beim Berliner Blau ergibt sich infolge der elektromeren Verschiebbarkeit die Möglichkeit, dass beide Eisenatome wieder in kompletter Zwischenschale erscheinen, woraus die außerordentlich hohe Stabilität der Zweikernverbindung resultiert.

2.5 Toxizität

2.5.1 Leicht freisetzbare Cyanide

Die Schadwirkung eines Stoffes in Bezug auf die Schutzgüter, die Toxizität, ist einer der wesentlichen Parameter bei der Gefährdungsabschätzung.

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

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

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

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

Hierdurch wird die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} und die anschließende Oxidation des Cytochrom-Eisens verhindert, so dass die Sauerstoffabgabe des Blutes an das durchströmte Gewebe und die damit verbundene intrazelluläre Atmung unterbunden wird („innere Erstickung“) (ATSDR, 1995; RAPOPORT, 1969).

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

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

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

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

Zu kanzerogenen Effekten sind nach HASSAUER & GRIEM (1999) keine verlässlichen Studien publiziert und bezüglich einer möglichen genotoxischen Wirkung bestehen erhebliche Unsicherheiten.

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

Diese Entgiftung bewirkt, dass geringe Cyanidaufnahmen auch bei chronischer Exposition in der Regel durch Bildung von Thiocyanat kompensiert werden und nicht zu gesundheitsabträglichen Wirkungen beim Menschen führen (FREIE HANSESTADT BREMEN, 1999; ATSDR, 1995; 1997).

REICHL (2002) gibt eine körpereigene Entgiftungskapazität von 0,1 – 1 mg CN^-/kg Körpergewicht je Stunde an.

Der potenziellen Bildung von leicht freisetzbaren Cyaniden und der Aufnahme in biotischen Schutzgütern ist daher besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

2.5.2 Komplex gebundene Cyanide

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

Zahlenmäßig wird die Beständigkeit eines hydratisierten Komplexes durch die Stabilitätskonstante K_B (auch Bildungs- oder Assoziationskonstante), die sich aus dem Massenwirkungsgesetz ableitet, zum Ausdruck gebracht.

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

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

Tab. 4: *Stabilitätskonstanten K_B einiger Cyanokomplexe in Wasser bei Raumtemperatur (SMITH & MARTELL, 1989)*

Reaktion	log K_B	Reaktion	log K_B
$H^+ + CN^- \rightleftharpoons HCN$	9,21	$Cu^+ + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{3-}$	23,1
$Pb^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Pb(CN)_4^{2-}$	10,3	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	30,22
$Cd^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2$	11,12	$Hg^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_2$	32,75
$Cd^{2+} + 3CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_3^-$	15,65	$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$	38,97
$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$	17,92	$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	35,4
$Zn^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_2$	11,07	$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}$	43,6
$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$	19,62	$Pd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Pd(CN)_4^{2-}$	42,4
$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	20,48	$Co^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons Co(CN)_6^{4-}$	50 ¹⁾
$Cu^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_2^-$	16,26	$Au^{3+} + 4CN^- \rightleftharpoons Au(CN)_4^-$	85 ¹⁾
$Cu^+ + 3CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_3^{2-}$	21,6		

Erläuterungen: ¹⁾ Näherungswerte

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

Die für Gleichgewichtszustände geltenden Stabilitätskonstanten geben allerdings keine Auskunft über die Geschwindigkeit mit der sich ein Komplex bildet oder er zerfällt.

Besonders wenn langsam ablaufende Reaktionen beteiligt sind, kann das errechnete Gleichgewicht von der tatsächlichen Situation abweichen.

So ist der Hexacyanoferrat(II)-Komplex ($10^{35,4} \text{ l}^6/\text{mol}^6$) vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet auf Grund der kleineren Stabilitätskonstanten instabiler als der Hexacyanoferrat(III)-Komplex ($10^{43,6} \text{ l}^6/\text{mol}^6$).

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

Ausschlaggebend hierfür ist das kinetische Verhalten der Komplexe, das durch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Komplexumwandlung bestimmt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Ligandenaustausches wird durch elektronische und sterische Effekte beeinflusst. Auf Grund der unter Pkt. 2.4.2 bereits besprochenen Elektronenhülle mit Edelgaskonfiguration des höher geladenen Eisen(II)-Komplexes und der beachtlich stärkeren Hydratisierung, einhergehend mit einem Verlust an molekularer Bewegungsfreiheit, ist der Hexacyanoferrat(II)-Komplex kinetisch stabiler.

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

Die Stabilität der Komplexe in Wässern hängt folglich nicht nur von der chemischen Natur der Ionen-Komplexbildner und Liganden, sondern auch von den stereochemischen Bedingungen ab.

Die Ergebnisse thermodynamischer Betrachtungen sind demnach bei der Beurteilung der Toxizität der Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-cyanokomplexe nur wenig hilfreich, da diese über den zeitlichen Verlauf der Cyanidfreisetzung keine Auskunft geben.

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

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

2.6 Stellungnahmen der Fachkreise zur Cyanidproblematik

Zur Beurteilung der aus dem cyanidhaltigen Kompost resultierenden Gefahren wurden seitens der Behörde umfangreiche Untersuchungen veranlasst und die Meinung der Fachwelt eingeholt.

Grundtenor der Expertenauffassungen war, dass durch die nicht näher quantifizierbaren Stoffumsetzungen die Bildung hochtoxischer Cyanide aus den Komplexverbindungen nicht ausgeschlossen werden konnte, wodurch ein Gefahrentatbestand begründet wird.

Die wesentlichen Inhalte der wichtigsten Stellungnahmen, insbesondere die aufgezeigten Kenntnisdefizite seien im Folgenden kurz zusammengefasst und im Hinblick auf die daraus abgeleiteten Forschungsaktivitäten diskutiert.

2.6.1 Ruhr-Universität Bochum

MANSFELDT (2000) kam zu dem Schluss, dass *„die Cyanide im Kompost als schwerlösliche Eisen(II)-komplexe vorliegen“*.

„Eine unmittelbare Gefahr über orale Aufnahme oder Entgasung von Blausäure geht von den Cyaniden in diesem Fall nicht aus.“

Da die Cyanide mit dem Sickerwasser bis in den Grundwasserbereich gelangen können, findet eine Grundwasserbelastung statt, mithin tritt ein Grundwasserschaden ein.

Zwar ist die Toxizität von Eisencyankomplexen nur sehr gering, doch zerfallen die Eisencyankomplexe, wenn das Grundwasser zu Tage gefördert wird unter Einwirkung von Licht zu den extrem toxischen freien Cyaniden.

Es kann zu einer Belastung von Oberflächengewässern kommen.

Der Pfad Boden – Grundwasser – Oberflächenwasser/Trinkwasser ist derjenige, der im Fall des Kurpark Schlema als bedenklich eingestuft werden muss wegen der sehr hohen Cyanidkonzentration im Boden. Aus diesem Grund besteht Handlungsbedarf.“

Der Prozess des Zerfalls von komplexen Cyaniden durch UV-Strahlung ist nach Auffassung von MANSFELDT nicht nur im Wasser, sondern auch im Boden denkbar.

Bezüglich der Langzeitwirkung von UV-Strahlung auf komplexe Cyanide im Boden *„existiert ganz klar eine Wissenslücke“*.

Da die Cyanidlöslichkeit im deinkingschlammhaltigen Kompost geringer war als in mit Berliner Blau belasteten Kokereiböden, folgerte MANSFELDT (2001), dass „*die Cyanide als Metallcyanverbindungen mit der allgemeinen Formel $A_2B[Fe^{II}(CN)_6]$ mit $A = K^+, Na^+$ und $B = Ca^{2+}$ oder ein zweiwertiges Übergangsmetall und $B_2[Fe^{II}(CN)_6]$ mit $B =$ ein zweiwertiges Übergangsmetall vorliegen*“.

Die mikrobielle Abbaubarkeit der Eisencyankomplexe wurde entsprechend Gutachten vom 29.03.2000 „*von ganz untergeordneter Bedeutung*“ eingeschätzt.

Nach ersten Laborversuchen der Firma KATHAR BIO-TECHNOLOGIE SERVICE aus den USA favorisierte MANSFELDT im Schreiben vom 09.05.2001 hingegen eine mikrobiologische Sanierung der im Kurpark vorliegenden Cyanide.

2.6.2 Umweltbundesamt

Das Umweltbundesamt konstatierte, dass „*die im Feststoff und Eluat quantifizierten Cyanidgehalte eindeutig eine Gefahr für die Bodenfunktionen, vor allem für den Pfad Boden – Grundwasser darstellen*“.

Die Bildung stark giftiger Cyanide bei der Hydrolyse und Chemosynthese ist nicht ausgeschlossen.

Verfahren zur Sanierung der Fläche von Cyanidbelastung vor Ort sind nicht bekannt. Eine Entsorgung des Materials ist dringend erforderlich.... Darüber hinaus erscheinen auch Pflanzenuntersuchungen zweckmäßig“ (UBA, 2000).

2.6.3 Landesuntersuchungsanstalt Sachsen

Nach Auffassung der LUA bestehen durch derartig hohe Cyanidbelastungen im Boden „*erhebliche Unsicherheiten hinsichtlich der langfristigen Entwicklungen mit schwer kalkulierbaren Risiken sowohl für ökologische Schutzgüter als auch hinsichtlich der Humanexposition*“.

Es empfiehlt sich abzuklären, inwiefern der Prozess des photolytischen Zerfalls ... auch im Bereich der Bodenoberfläche eine Relevanz haben kann.

Die Löslichkeit der Cyanidkomplexe und somit die Mobilität im Boden nehmen mit steigendem Boden-pH-Wert zu. So können selbst als sehr stabil geltende Komplexe ihr Löslichkeitsverhalten pH-Wert-abhängig ändern und so das Sickerwasser beladen und in das Grundwasser gelangen.

Unsicherheiten resultieren auch aus möglichen Mobilisierungsprozessen im sauren Milieu des Magens nach oraler Zufuhr.

Eine zeitliche Untersetzung bzw. eine präzise Aussage, ab wann die genannten denkbaren Risiken für nicht mehr als vertretbar gehalten werden können, erscheint selbst profilierten Fachleuten wegen grundsätzlicher Erkenntnisdefizite nicht möglich“ (LUA, 2000).

2.6.4 Abgeleitete Forschungsaktivitäten

Der kurze Abriss der Inhalte der Stellungnahmen und Gutachten indizierte Klärungsbedarf insbesondere zu folgenden Schwerpunkten:

- Photolyseverhalten der eisenkomplexierten Cyanide im Wasser und im Boden,
- Bildung leicht freisetzbarer Cyanide durch Hydrolyse,
- pH-abhängiges Löslichkeitsverhalten,
- mikrobielle Abbaubarkeit,
- Pflanzenverfügbarkeit,
- Abschätzung des Langzeitverhaltens der komplexen Cyanide im Hinblick auf mögliche Gefahren und Risiken für Mensch und Umwelt.

Die Problematik impliziert nicht nur die Frage, ob unter umweltrelevanten Reaktionen hochtoxische leicht freisetzbare Cyanide gebildet werden, sondern auch, inwieweit die Größenordnung der unter realen Expositionsbedingungen freigesetzten Cyanide geeignet ist, Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den Einzelnen oder die Allgemeinheit herbeizuführen.

Die von MANSFELDT (2001) aufgestellten Formeln zur Beschreibung der im deinking-schlammhaltigen Kompost vorliegenden Cyanide sind nicht zutreffend, zumal das Charakteristikum der Berliner-Blau-Verbindungen, nämlich das gleichzeitige Vorliegen zweier Wertigkeitsstufen des gleichen Elements in einem komplexen Molekül nicht erkannt wurde.

Dieser Sachverhalt wird im Zuge der Themenbearbeitung nicht weiter verfolgt, da die strukturellen Verhältnisse des Berliner Blau hinlänglich bekannt sind.

3 ANALYTIK

3.1 Grundlagen

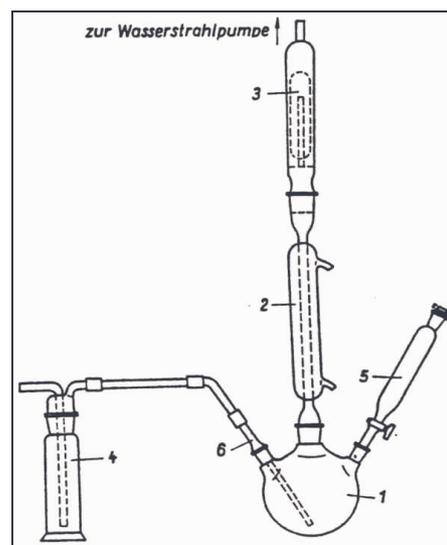
Einführend wurde bereits darauf verwiesen, dass es sich bei den Parametern Gesamtcyanid und leicht freisetzbares Cyanid um verfahrensdefinierte („operationally defined“) Parameter handelt.

Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen und insbesondere bei der Fragestellung, ob gesetzliche Grenzwerte unter- oder überschritten werden, ist deshalb die strikte Einhaltung existierender Normvorschriften von entscheidender Bedeutung. Deutsche wie auch internationale Regelwerke versuchen der unterschiedlichen Toxizität der Cyanidverbindungen durch eine Differenzierung zwischen *freien bzw. leicht freisetzbaren Cyaniden* und *Gesamtcyaniden* gerecht zu werden.

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

Der präparative Schritt beinhaltet die Zersetzung der jeweiligen Cyanidverbindungen und die Abtrennung als Cyanwasserstoff.

In Abbildung 6 ist der prinzipielle Aufbau der Apparatur zur Cyanidzersetzung und HCN-Abtrennung dargestellt.



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

Abb. 7: Apparatur zur Cyanidzersetzung und HCN-Abtrennung

Die Bedingungen bei der Cyanidzersetzung können je nach zu erfassender Cyanidspezies variieren.

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

Der Nachweis der in der Absorptionslösung enthaltenen Cyanid-Ionen kann auf zwei Wegen erfolgen:

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

3.2 Aufschlussbedingungen zur Cyanidzersetzung

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

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

Die vorherige Zugabe von Kupfer(II)- und Zinn(II)-Salzen katalysiert die Zersetzung komplex gebundener Cyanide und unterdrückt Interferenzen durch in der Untersuchungssprobe eventuell enthaltene Schwefelverbindungen.

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

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

Tab. 5: *Aufschlussbedingungen zur Zersetzung der leicht freisetzbaren Cyanide*

Verfahren/Richtlinie	Datum	Matrix	Arbeitsbedingungen	
DIN 38405-13	02/1981	Wasser	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	4 Raumtemperatur 4 Stunden
CN 2/79 LAGA	12/1983	Abfall	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	4 Raumtemperatur 4 Stunden
DIN 38405-14	12/1988	Wasser CN ⁻ <1 mg/l	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	4 Raumtemperatur 4 Stunden
ISO/DIS 11262	02/1999	Boden	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	4 Siedetemperatur 1 Stunde
DIN EN ISO 14403	07/2002	Wasser	pH-Wert: Temperatur: Zeit:	3,8 125 °C systemabhängig

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

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

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

Der normgemäß zu erfolgende Zusatz von Zinksalz soll dabei die Freisetzung von Cyanid-Ionen aus den stabileren komplex gebundenen Cyaniden, wie den Cyaniden des Nickels, Eisens und Cobalts sowie aus den organischen Verbindungen mit cyano-genen Gruppen, unterdrücken.

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

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

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

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

Die zur Methodvalidierung realisierten Maßnahmen zur Qualitätssicherung werden unter Gliederungspunkt 3.3 behandelt.

3.3 Analytische Qualitätssicherung

3.3.1 Allgemeines

Exakte Messergebnisse sind Voraussetzung zur Erlangung zuverlässiger Aussagen. Deshalb müssen Analyseergebnisse nicht nur *repräsentativ* für einen definierten Anwendungsbereich sein, sondern auch *reproduzierbar*, *nachvollziehbar* und auf jeden Fall *richtig*.

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

Sie wird charakterisiert durch die Richtigkeit und Präzision.

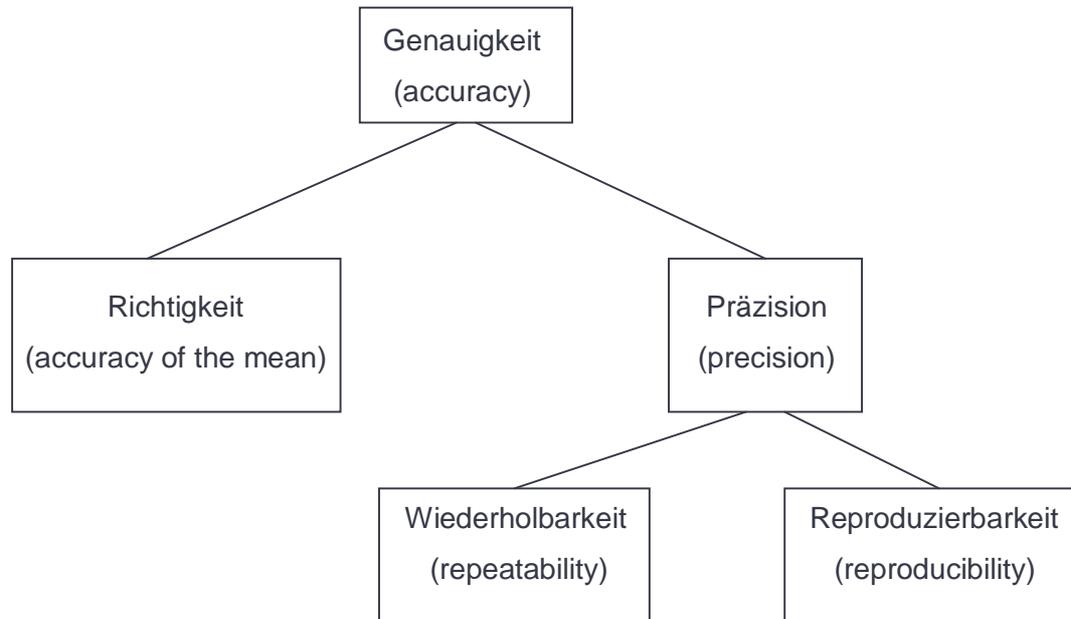


Abb. 8: Unterbegriffe zur Genauigkeit

Während die *Richtigkeit* ein Maß für die Übereinstimmung von wahrem Wert und dem Mittelwert aus unablässig wiederholten Analysen eines vorgegebenen Untersuchungsverfahrens ist, quantifiziert die *Präzision* die Übereinstimmung zwischen Ergebnissen, die bei wiederholter Anwendung eines Untersuchungsverfahrens ermittelt werden (FUNK et al., 1985).

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

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

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

Die Präzision der angewandten Verfahren wurde durch Mehrfachanalysen kontrolliert. Für jeden der aus den Mehrfachbestimmungen ermittelten Analysedatensätze wurden die Mittelwerte \bar{x} , Standardabweichungen s , Variationskoeffizienten VK (entspricht der relativen Standardabweichung) und die Wiederfindungsraten WFR nach folgenden Formeln berechnet (FUNK et al., 1992; NEITZEL & MIDDEKE, 1994):

$$\text{Mittelwert:} \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \quad (9)$$

$$\text{Standardabweichung:} \quad s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (10)$$

$$\text{Variationskoeffizient:} \quad VK = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (11)$$

$$\text{Wiederfindungsrate:} \quad WFR = \frac{\bar{x}}{x_{soll}} \cdot 100\% \quad (12).$$

Erläuterungen: N = Anzahl der Messwerte

x_i = einzelner Messwert

x_{soll} = Sollkonzentration

3.3.2 Richtigkeits- und Präzisionskontrolle der Feststoffanalytik

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

Bei allen Überprüfungen wurden die zertifizierten Kontrollgrenzen eingehalten.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Erläuterung: ¹⁾ Prozentangabe bezieht sich auf Gesamtcyanidgehalt

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

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

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

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

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

Die Ergebnisse verdeutlichen darüber hinaus, dass nach einstündiger Destillation bei Siedetemperatur und einem pH-Wert von 4 aus den Eisencyankomplexen Blausäure freigesetzt wird. Die ermittelte Freisetzungsrate beträgt 1,3 bzw. 2,4 % der Gesamtcyanidkonzentration (vgl. Tab. 7, Seite 34).

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

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

3.3.3 Richtigkeits- und Präzisionskontrolle der Wasseranalytik

Als zertifizierte Referenzmaterialien gelangten zwei RTC-Wasserstandards zum Einsatz.

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

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

Tab. 8: *Wiederfindungen und Variationskoeffizienten der überprüften Wasserstandards*

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

Erläuterung: ¹⁾ Prozentangabe bezieht sich auf Gesamtcyanidgehalt

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

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

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

Der aus dem stabilen Metallcyanokomplex als leicht freisetzbares Cyanid erfasste Anteil beträgt in dem vorliegenden niedrigen Konzentrationsniveau über 50 % des Gesamtcyanidgehaltes, wobei mit steigender Konzentration eine exponentielle Abnahme zu verzeichnen ist.

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

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

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

3.3.4 Optimierung des Normverfahrens

Die Versuche zur Verfahrensoptimierung ergaben, dass insbesondere folgende Faktoren die bestimmmbaren Gehalte an Gesamtcyanid beeinflussen:

- Verwendung einer konstanten Probeneinwaage,
- gute Durchmischung der Bodenprobe während der Heizphase,
- Erhöhung der NaOH-Vorlage (40 ml) zur vollständigen Absorption des freigesetzten Cyanwasserstoffs.

Die Berücksichtigung dieser Einflussfaktoren bewirkte vor allem eine Verbesserung der Präzision der Analyseergebnisse unter Wiederholbedingungen.

Eine bewertungsrelevante Erhöhung der Effizienz der Cyanidfreisetzung aus dem Berliner Blau wurde allerdings nicht erzielt.

Erst die sukzessive Verlängerung der Aufschlusszeiten führte zu einer Verbesserung der Wiederfindungsrate.

Bei einer Kochzeit von acht Stunden liegt die für Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) ermittelte Wiederfindungsrate bei ca. 85 %. Die Cyanidzersetzung ist demnach trotz Vervierfachung der normgemäß vorgegebenen Aufschlusszeit nicht quantitativ.

Es ist davon auszugehen, dass sich durch weitere Verlängerung der Aufschlusszeit die Cyanidfreisetzungsraten weiter erhöhen lässt.

Ein praxistaugliches Verfahren würde allerdings unter diesen Voraussetzungen nicht vorliegen.

Außerdem ist eine derartig wesentliche Änderung gegenüber dem etablierten Normverfahren im Rahmen dieser Arbeit nicht validierbar, da nicht der gesamte Validierungsprozess, der unter anderem auch externe Qualitätssicherungsmaßnahmen (z. B. Bestätigung durch Ringversuche) verlangt, abgedeckt werden kann.

3.4 Konsequenzen aus den Ergebnissen zur Methodvalidierung

3.4.1 Problem der Wiederfindungsrate

Die im Ergebnis der Methodvalidierung erhobenen Daten belegen, dass die für Boden- und Wasserproben geltenden Normverfahren zur Quantifizierung

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

in ihrer Anwendung robust und zuverlässig sind.

Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) wurde in Anwendung der Normvorschrift bei einer Sollkonzentration von 800 mg/kg lediglich zu etwa 70 % erfasst.

Auf Grund der außerordentlichen Säurebeständigkeit findet selbst nach achtstündigem Kochen keine quantitative Zersetzung der Komplexverbindung statt.

Es stellt sich die Frage, ob unter diesen Voraussetzungen ein potenzieller Cyanidabbau überhaupt mit ausreichender Sicherheit festzustellen ist.

Bei einer Arbeitsweise entsprechend der Norm beträgt die Abweichung zwischen dem wahren bzw. dem richtigen Wert und dem Analyseergebnis etwa 30 %.

Der Begriff „Abweichung“ darf allerdings nicht mit dem Begriff „Unsicherheit“ (früher als „Fehler“ bezeichnet) verwechselt werden.

Nach NOACK (2000) kennzeichnet die Unsicherheit einen Bereich, innerhalb dessen der „dem Messobjekt zugeordnete Wert“ liegt, während unter Abweichung lediglich die Differenz zweier Zahlenwerte verstanden wird, zum Beispiel zwischen Messwert und Mittelwert (zufällige Abweichung) oder zwischen Mittelwert und wahren Wert (systematische Abweichung).

Zufällige Abweichungen sind grundsätzlich nicht vermeidbar und verursachen eine Streuung der einzelnen Messwerte mit zufallsbedingt verschiedenen Ausmaßen und Vorzeichen um den wahrscheinlichsten Wert. Bei kalibrierfähigen Verfahren wird die zufällige Abweichung durch die Verfahrensstandardabweichung beschrieben, aus der die Messunsicherheit geschätzt wird.

Proportional systematische Abweichungen lassen sich durch ein Wiederfindungsexperiment erkennen und quantifizieren.

Die aus Mehrfachmessungen im Konzentrationsbereich von 150 bis 800 mg/kg unter Wiederholbedingungen ermittelten Wiederfindungsraten ($n=2$) gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tab. 9: *Wiederfindungsraten mittels Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) aufgestockerter Bodenproben*

Soll-Konzentration mg/kg	Ist-Konzentration mg/kg	Wiederfindungsrate %
1 000	702	70
900	624	69
800	557	70
700	526	75
600	438	73
500	368	74
270	177	66
185	125	68
175	117	67
150	101	67

Im Folgenden wurde der funktionale Zusammenhang zwischen der Soll- und Ist-Konzentration näher untersucht.

Wie aus der Abbildung 9 ersichtlich ist, wurde zwischen Messwerten und Soll-Konzentrationen grafisch Linearität festgestellt.

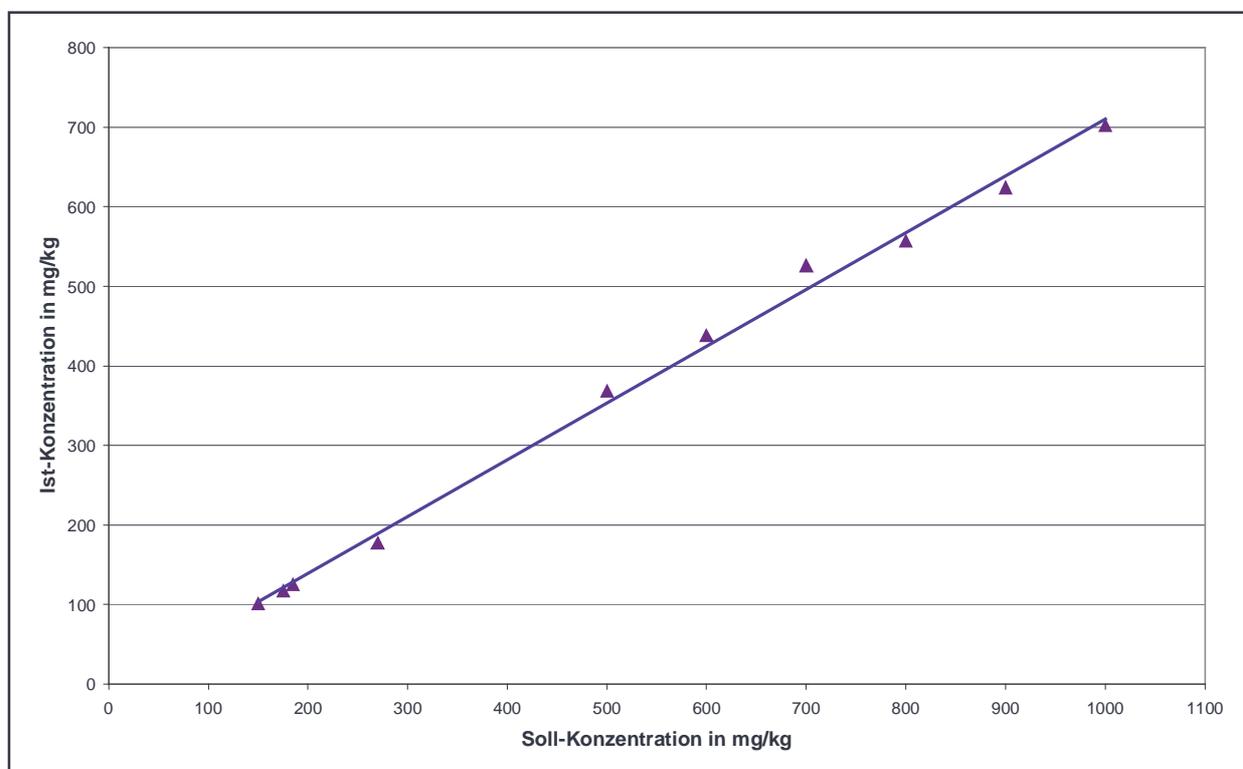


Abb. 9: *Wiederfindung der Gesamtcyanide aus Berliner Blau im Boden*

Zur rechnerischen Prüfung wurde der Anpassungstest von MANDEL herangezogen (MANDEL, 1964; HUBER, 1984).

Dieser testet durch Wahl einer anderen Ausgleichsfunktion (Kalibrierfunktion 2. Grades) die erhaltene Verringerung der Restvarianz auf Signifikanz.

Der Vergleich mit dem entsprechenden Tabellenwerten der F-Verteilung der berechneten Prüfgröße zeigte, dass durch die Kalibrierfunktion 2. Grades keine signifikant bessere Anpassung erreicht wird. Es kann demnach von Linearität der ermittelten Funktion ausgegangen werden.

Die relative Verfahrensstandardabweichung als Maß für die Leistungsfähigkeit des Analyseverfahrens liegt mit 4,5 % im üblichen Bereich für Bodenanalytik (5. BAM-Ringversuch 2000 für Gesamtcyanide mit $VI = 3,51$ bis $4,56$ %).

Der aus den Wiederfindungsraten ermittelte Variationskoeffizient von 5,07 % ist vergleichbar mit der relativen Verfahrensstandardabweichung des Bestimmungsverfahrens.

Mittels eines Signifikanztests der linearen Funktion wurde eine systematische Abweichung der Steigung festgestellt.

Ein weiterer Signifikanztests ergab für den Schnittpunkt der Funktion mit der Ordinate keine Auffälligkeiten.

Es handelt sich somit um eine **proportional-systematische Abweichung**, deren absolute Größe von der analysierten Cyanidkonzentration abhängig ist und über den gesamten Arbeitsbereich bei etwa 30 % liegt.

In der Konsequenz dessen ist das angewandte Analyseverfahren geeignet, einen potenziellen Cyanidabbau festzustellen.

Die messtechnische Erfassung eines Cyanidabbaus wird nicht durch die geringere Wiederfindung begrenzt, sondern nur von der Messunsicherheit des Bestimmungsverfahrens.

3.4.2 Problem der aufschlussbedingten Cyanwasserstofffreisetzung

Die Nichtnachweisbarkeit leicht freisetzbarer Cyanide im Ergebnis der anfänglichen Untersuchungen durch G.E.O.S. (2000) und die Ruhr-Universität Bochum (MANSFELDT, 2000) ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die Bestimmungen bei Raumtemperatur und vierstündiger Destillation vorgenommen wurden.

Die Analysendurchführung entsprechend der aktuellen Normsetzung der Bundes-Bodenschutzverordnung bewirkt auf Grund der höheren Aufschlusstemperaturen eine Cyanwasserstofffreisetzung aus den Eisencyankomplexen (ISO/DIS 11262), was das Vorhandensein von leicht freisetzbaren Cyaniden im Untersuchungsmaterial vortäuscht.

Die Erkenntnis, dass die nach knapp einjähriger Ablagerung im Kompost festgestellten leicht freisetzbaren Cyanide aufschlussbedingt quantifiziert wurden, ist von fundamentaler Bedeutung im Hinblick auf das zu beurteilende Gefahrenpotenzial.

Die gemessenen Gehalte an leicht freisetzbaren Cyaniden indizieren nicht die tatsächliche Bildung dieser hochtoxischen Cyanidspezies, da die Konzentrationen in der Größenordnung des methodisch bedingt freigesetzten Anteils vorliegen.

Um Fehlinterpretationen bei den folgenden Versuchsdurchführungen auszuschließen, erfolgte zur Unterscheidung zwischen tatsächlich gebildeten leicht freisetzbaren Cyaniden und aufschlussbedingt aus dem Eisencyankomplex freigesetzten Cyaniden ein ständiger Abgleich, inwieweit die ermittelten Gehalte über dem methodisch bedingten Anteil liegen.

Gegebenenfalls wurde zur Kontrolle eine zusätzliche Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide bei Raumtemperatur vorgenommen.

4 ABBAUVERHALTEN DER IM KOMPOST VORLIEGENDEN KOMPLEXEN CYANIDE UNTER FREILANDBEDINGUNGEN

4.1 Charakterisierung der Beschaffenheit des cyanoferrathaltigen Komposts

4.1.1 Allgemeines

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

Es handelt sich hierbei um ein Gemisch aus Deinkingschlamm mit mehr oder weniger hohen Anteilen Grünschnitt, Rindenmulch und Rückständen aus der Humusabsiebung.

Mit „Deinking“ wird ein Flotationsverfahren bezeichnet, das zur Abtrennung der Farbpigmente von den Papierfasern dient, nachdem vorher eine milde Alkalibehandlung vorgenommen wurde.

Die abgelösten Druckfarbenteilchen werden mit Hilfe von Seifen an Luftblasen angelagert und mit diesen über den Schaum ausgetragen.

Dabei lässt es sich nicht vermeiden, dass auch ein Teil der vorhandenen Faserfein- und Füllstoffe sowie der Streichpigmente (Kaolin und Calciumcarbonat) abgeschieden werden.

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

Dementsprechend können die Zusammensetzung des Schlammes und seine Anteile an Problemstoffen, wie zum Beispiel Cyanide, Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle variieren.

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

Zusätzlich beinhalten die Schlämme eine Vielzahl organischer und anorganischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise Wachse, Weichmacher, Entschäumer, Stabilisatoren, Farbpigmente u. a. m. (POTHMANN, 1997; GROSSMANN, 1996).

Die Cyanide im Deinkingschlamm stammen aus den Eisen-Blaupigmenten der Formel $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$, wobei das 3-wertige Kation auch durch Natrium, Kalium oder Ammonium ersetzt sein kann. In diesem Fall handelt es sich um das sogenannte lösliche Berliner Blau.

4.1.2 Probengewinnung und –vorbereitung

Das Ausgangsmaterial für die Versuchsdurchführungen stammte von den Komposthaufwerken der Firma Südhumus GmbH in Hartmannsdorf.

Um ausreichend repräsentatives Probenmaterial für die geplanten Versuchsdurchführungen zur Verfügung zu haben, wurde eine größere Menge des deinkingschlammhaltigen Komposts von ca. 200 kg gewonnen.

Organoleptisch war das Material charakterisiert durch eine dunkelgraue Farbe ohne auffällige Geruchsindikationen mit erkennbaren Anteilen an Holz bzw. Rindenmulch.

Das Probenmaterial wurde mittels Mischer vorhomogenisiert. Anschließend erfolgte eine statistische Homogenisierung der Gesamtmenge.

Zur Überprüfung der Homogenität des Probenmaterials wurden drei Mischproben aus jeweils zehn Einzelproben entnommen und chemisch untersucht.

Zusätzlich zu den bewertungsrelevanten Cyaniden (gesamt und leicht freisetzbar) wurden zur umfassenden Matrixcharakterisierung im Feststoff folgende Parameter bestimmt:

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

Mit der Parameterauswahl sollte einerseits das Nährstoffangebot (C, N, P), andererseits das kritische Schadstoffpotenzial (Schwermetalle, Arsen, Barium, Kohlenwasserstoffe) erfasst werden.

Humantoxikologisch bedeutsam waren vorrangig die Metalle Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber sowie die polycyclischen aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffe. Aus phytotoxischer Sicht waren die Schwermetalle Kupfer, Nickel, Chrom und Zink relevant.

Die Untersuchungen erfolgten aus der Kornfraktion ≤ 2 mm entsprechend den Vorgaben der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung.

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

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

4.1.3 Zusammensetzung des cyanoferrathaltigen Komposts

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die im Kompost ermittelten Stoffkonzentrationen und die zur Überprüfung der Homogenität ermittelten Variationskoeffizienten.

Tab. 10: *Zusammensetzung des cyanoferrathaltigen Komposts*

Parameter	Einheit	Messwerte			\bar{x}	VK in %
FESTSTOFF						
Trockenrückstand	%	53,8	53,4	53,3	53,5	0,49
Glühverlust	%	31,0	27,8	31,8	30,2	7,01
TOC	%	18,5	18,0	18,3	18,3	1,38
pH-Wert		7,3	7,3	7,3	7,3	0
Cyanid _{gesamt}	mg/kg	827	785	837	816	3,38
Cyanid _{leicht freisetzbar}	mg/kg	5,3	5,1	7,1	5,8	18,9
Stickstoff _{gesamt}	mg/kg	6 500	6 500	6 600	6 530	0,88
Phosphor _{gesamt}	mg/kg	3 570	3 570	3 580	3 570	0,16
Eisen _{gesamt}	mg/kg	6 560	6 960	6 780	6 770	2,96
Mangan	mg/kg	290	316	294	300	4,67
Arsen	mg/kg	<1,0	<1,0	<1,0	n. b. ²⁾	n. b. ²⁾
Barium	mg/kg	904	954	924	927	2,71
Blei	mg/kg	66,5	87,0	74,5	76,0	13,6
Cadmium	mg/kg	0,5	0,5	0,44	0,48	7,22
Chrom _{gesamt}	mg/kg	46	43	44	44	3,45
Cobalt	mg/kg	12,0	12,5	11,0	11,8	6,45

Parameter	Einheit	Messwerte			\bar{x}	VK in %
Kupfer	mg/kg	244	248	254	249	2,02
Nickel	mg/kg	17,0	21,5	21,0	19,8	12,4
Quecksilber	mg/kg	0,08	0,08	0,08	0,08	0
Zink	mg/kg	359	382	356	366	3,89
EOX	mg/kg	<1	<1	<1	n. b. ²⁾	n. b. ²⁾
AOX	µg/kg	476	428	483	462	6,5
Phenol(index)	mg/kg	0,77	1,0	0,96	0,91	13,5
IR-KW	mg/kg	1 570	1 580	1 500	1 550	2,81
ΣPAK (EPA)	mg/kg	n. b. ²⁾				
ELUAT						
pH-Wert		7,9	7,8	7,9	7,9	0,73
eLf (25 °C)	µS/cm	370	380	450	400	10,9
Cyanid _{gesamt}	mg/l	0,12	0,13	0,11	0,12	8,3
Cyanid _{leicht freisetzbar}	mg/l	0,03	0,05	0,03	0,04	31,5

Erläuterungen: ¹⁾ Feststoffergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand
²⁾ nicht bestimmbar, die Gehalte liegen unter der Bestimmungsgrenze

Die aus den Dreifachbestimmungen ermittelten Variationskoeffizienten sprechen für eine ausreichende Homogenisierung des Substrates für die weiteren Versuchsdurchführungen.

Die höhere Streubreite der Messergebnisse hinsichtlich der leicht freisetzbaren Cyanide zeichnete sich bereits bei den Untersuchungen zur analytischen Qualitätssicherung ab und ist der Robustheit des Analyseverfahrens, nicht der Inhomogenität des Probenmaterials, zuzuschreiben.

Die Prüfergebnisse zur Charakterisierung der Beschaffenheit des Komposts sind als Anlage 1 beigefügt.

4.1.4 Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Mit Inkrafttreten des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG, 1998) und der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) wurden auf Bundesebene einheitliche Maßstäbe zur Gefährdungsabschätzung festgelegt.

Werden Überschreitungen der im Anhang 2 der BBodSchV wirkungspfad- und nutzungsspezifisch aufgeführten Prüfwerte festgestellt, besteht nach den Maßstäben des BBodSchG der hinreichende Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast.

Die Prüfwerte auf der Basis von Gesamtgehalten sind ausgehend von toxikologischen Grundlagen über konservative Expositionsannahmen so abgeleitet, dass bei Zutreffen aller ungünstigsten Annahmen eine Gefahr im Sinne des Bundes-Bodenschutzgesetzes vorliegen kann.

Bei Schadstoffkonzentrationen oberhalb des Prüfwertes muss allerdings nicht zwangsläufig auf das Vorliegen einer Gefahr geschlossen werden. Erst nach einer auf den Einzelfall bezogenen Sachverhaltsermittlung ist eine Bewertung der Gefahrenlage möglich. Bei Schadstoffkonzentrationen unterhalb des jeweiligen Prüfwertes ist gemäß BBodSchG der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung ausgeräumt.

Rechtliche Anforderungen zur Gewährleistung, dass durch die landwirtschaftliche oder gärtnerische Nutzung von Klärschlämmen langfristig keine schädlichen Auswirkungen auf den Boden, das Grundwasser, die Pflanzen, Tiere und Menschen entstehen, sind außerdem in der Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992) geregelt.

Gesetzliche Regelungen zur Gütebewertung von Komposten fehlen bis heute. Maßstäbe setzen lediglich die Kriterien der Bundesgütegemeinschaft Kompost (1998) bzw. die Richtlinien gemäß RAL (BIDLINGMEIER, 1992).

Bei der folgenden Beurteilung der Beschaffenheit des cyanidhaltigen Substrates wird auf die genannten Bewertungsmaßstäbe sowie auf die Erfahrung aus allgemein bekannten Daten zurückgegriffen, da die in den einzelnen Richtlinien und Verordnungen geregelten Parameter zum Teil sehr defizitär sind.

Der *Wassergehalt* des Komposts liegt im Mittel bei 46,5 %, was dem hohen Wasseraufnahmevermögen des überwiegend aus Papierschlamm bestehenden Untersuchungsmaterials zuzuschreiben ist.

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

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

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

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

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

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

Das *C/N-Verhältnis* liegt zwischen 25 und 28, was nach den Kriterien der Bundesgütegemeinschaft Kompost einem üblichen Wertebereich entspricht.

Auch der ermittelte *Gesamtgehalt an Phosphor* entspricht den Kriterien der RAL-Richtlinie für Gütekompost.

Die *Gesamtcyanidgehalte* liegen zwischen 785 und 837 mg/kg. Der Prüfwert der BBodSchV für Park- und Freizeitanlagen wird damit um das ca. 15-fache überschritten, was den hinreichenden Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung im Sinne des § 9 Abs. 2 des Bundes-Bodenschutzgesetzes begründet und eine einzelfallbezogene Sachverhaltsermittlung zur abschließenden Gefährdungsabschätzung notwendig macht.

Leicht freisetzbare Cyanid wurde in Konzentrationen von 5,1 bis 7,1 mg/kg (0,64 – 0,85 % bezogen auf Cyanid gesamt) bestimmt.

Die im Eluat ermittelten Gesamtcyanidgehalte belegen eine begrenzte Wasserlöslichkeit der vorhandenen Cyanidverbindungen.

Die im Feststoff als auch im Eluat gemessenen Gehalte an leicht freisetzbaren Cyaniden wurden methodisch bedingt detektiert.

Dieser Sachverhalt ist auf die unter Gliederungspunkt 3.3.2 beschriebene Änderung der Aufschlussbedingungen und nicht auf die tatsächliche Bildung leicht freisetzbarer Cyanide zurückzuführen.

Die gebotenen *pH- und Redoxbedingungen* im Kontext zu den als stabile Komplexverbindung vorliegenden Cyaniden stehen im Widerspruch zu den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen. Sie weisen auf Ungleichgewichtsbedingungen, die auf thermodynamisch möglichen, aber langsamen Reaktionen beruhen bzw. auf nicht genügend genaue oder unvollständige analytische Daten bei der Berechnung (vgl. Ausführungen Seite 14).

Auffällig sind die hohen *Eisengehalte* im Untersuchungsmaterial.

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

Die geringe Löslichkeit der im Feststoff quantifizierten Gesamtcyanide, in Verbindung mit dem im Überschuss vorhandenen Eisen und den nur verfahrensbedingt erschlossenen leicht freisetzbaren Cyaniden sprechen dafür, dass die Cyanidverbindungen im Kompost als Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) vorliegen.

Da es sich bei den im Papierdruck verarbeiteten Eisen-Blau-Pigmenten um technische Produktqualitäten handelt, ist verständlich, dass neben dem reinen Berliner Blau auch kolloid lösliches Berliner Blau vertreten ist.

Die systematisch um ca. 30 % niedrigere Wiederfindungsrate des Berliner-Blau-Komplexes (vgl. Pkt. 3.4.1) hat zur Konsequenz, dass die tatsächlich vorliegende Cyanidkonzentration um etwa ein Drittel höher anzusetzen ist.

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

Die gemessenen Gehalte der übrigen in der Bundesgütegemeinschaft Kompost geregelten Schwermetalle (*Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Nickel, Quecksilber, Zink*) liegen zum Teil deutlich unterhalb der zulässigen Richtwerte.

Die erhöhten Kupfergehalte stammen im Wesentlichen aus dem blauen Druckfarbepigment Kupferphthalocyanin (Heliogenblau).

Es handelt sich hierbei um einen äußerst beständigen und lichtechten organischen Pigmentfarbstoff, dem die Struktur des Porphins zu Grunde liegt.

Innerhalb des 16-gliedrigen Ringes sind zwei H-Atome der NH-Gruppen unter Bildung eines inner-orbital-Komplexes durch ein Kupfer(II)-Ion ersetzt (BEYER, 1968).

Die Struktur lässt die Verwandtschaft mit den Porphin-Komplexen des Chlorophylls und Hämins erkennen. In dieser Verbindungsform ist Kupfer praktisch unlöslich.

Gesundheitliche Gefahren für den Nutzer des Komposts lassen sich aus den vorliegenden Kupfergehalten nicht ableiten.

Die mit Königswasser extrahierten Gehalte an *Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Nickel, Quecksilber, Zink* und *Mangan* sind toxikologisch als unkritisch zu beurteilen.

Die Parameter *Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Nickel* und *Quecksilber* unterschreiten sogar die gemäß BBodSchV für den Fall einer sensiblen Folgenutzung als Kinderspielflächen für den Direktkontakt geltenden Prüfwerte.

Tab. 11: *Gegenüberstellung der Metallgehalte im Kompost und der Prüfwerte gemäß BBodSchV*

Parameter	Einheit	Messwerte	Prüfwerte gemäß BBodSchV Kinderspielflächen
Arsen	mg/kg	<1,0	25
Blei	mg/kg	76,0	200
Cadmium	mg/kg	0,48	2¹⁾
Chrom_{gesamt}	mg/kg	44	200
Nickel	mg/kg	19,8	70
Quecksilber	mg/kg	0,08	10

Erläuterungen: ¹⁾ gilt für Haus- und Kleingärten, die sowohl für Kinder als auch für den Anbau von Nahrungspflanzen genutzt werden

Ebenso lässt sich aus den ermittelten *Bariumgehalten* keine schädliche Wirkung ableiten.

Barium liegt, wie die Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen belegen (vgl. Tab. 12, Seite 58) in unlöslicher Form vor. Es stammt vermutlich aus Bariumsulfat, das in der Papierindustrie in großem Umfang als Füll- und Beschwerungsmittel eingesetzt wird. Zudem findet es in Mischung mit Zinksulfid Anwendung als Lithopone, einem ungiftigen Weißpigment.

Eine Überprüfung des *Cobaltgehaltes* wurde vorgenommen, da Cobaltsalze oftmals zur Verbesserung der Lichtechtheit von Farbpigmenten eingesetzt werden.

Die gemessenen Cobaltgehalte entsprechen einer üblichen Backgroundbelastung (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1992; LfUG, 1996).

Zur Veranschaulichung, dass die im Kompost gemessenen Schwermetallgehalte repräsentativ sind, werden in der folgenden Abbildung die durchschnittlichen Schwermetallgehalte von kommunalen Klärschlämmen und Deinkingschlämmen den zulässigen Grenzwerten der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) gegenübergestellt.

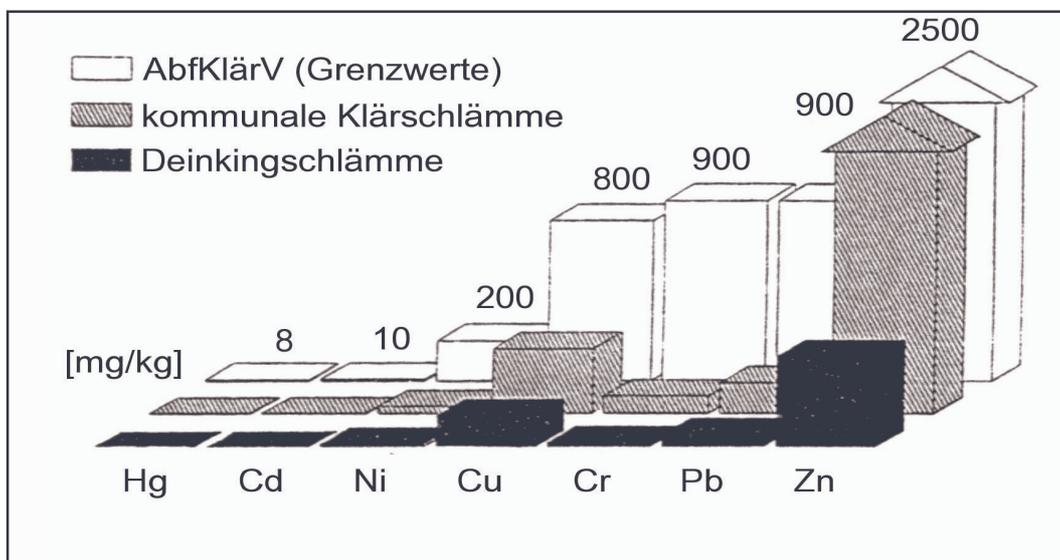


Abb. 10: Gegenüberstellung der Schwermetallgehalte von kommunalen Klärschlämmen und Deinkingschlämmen und der Grenzwerte gemäß AbfKlärV (GROSSMANN & METZ, 1994)

Aus der Grafik geht hervor, dass die Schwermetallbelastung der Deinkingschlämme keineswegs kritischer ist als die der kommunalen Klärschlämme.

Sie verdeutlicht aber auch, dass die Schwermetallgehalte deutlich unter den zulässigen Grenzwerten der Klärschlammverordnung liegen.

Die betrachteten Metalle liegen, wie durch die späteren Sickerwasseruntersuchungen untersetzt werden kann, allesamt in Bindungsformen vor, die nicht oder nur gering wasserlöslich sind.

Ein signifikanter Schadstofftransfer vom Boden in das Grundwasser oder in die Pflanzen lässt sich daraus nicht ableiten.

Ausschlaggebend hierfür ist das gebotene schwach alkalische pH-Milieu, das in entscheidendem Maße durch die hohe Pufferkapazität des Substrates beeinträchtigt wird.

Das Puffervermögen beruht auf einer Reihe von chemischen Reaktionen, bei denen die H^+ - oder OH^- -Ionen reversibel oder irreversibel in eine undissoziierte Form überführt werden, wodurch der pH-Wert annähernd konstant gehalten wird.

Die ablaufenden Pufferreaktionen können nach Art, Menge und Reaktionsrate sehr verschieden sein.

Auf Grund des hohen *Calciumcarbonatgehaltes* erfolgt die Pufferung im Kompost in erster Linie als Folge der Auflösung des $CaCO_3$ unter Bildung von Hydrogencarbonat entsprechend folgender Reaktionsabläufe:



Ein pH-Wert von ca. 7 wird demnach erst dann unterschritten, wenn das gesamte reaktionsfähige Carbonat aufgebraucht worden ist.

Der hohe $CaCO_3$ -Gehalt im Kompost bewirkt einen langanhaltenden „Versauerungswiderstand“, weshalb mit keiner nennenswerten Freisetzung der vorhandenen Metalle zu rechnen ist.

Die Pufferung ist außerdem insofern bedeutungsvoll, als Pflanzen und Bodenorganismen empfindlich gegen plötzliche und starke pH-Veränderungen reagieren.

Insgesamt stellen die Art und Menge der im Kompost vorliegenden Metalle, in Verbindung mit der pufferbedingt nur eingeschränkten Mobilität und Verfügbarkeit, unter den vorherrschenden acker- und gartenbaulichen Nutzungsbedingungen kein Risiko für die menschliche Gesundheit dar.

Bezüglich der organischen Schadstoffbefrachtung des Untersuchungsmaterials sind insbesondere die in beträchtlicher Größenordnung nachgewiesenen *adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX)* zu nennen, die vermutlich aus dem Einsatz von Chlor bei der Zellstoffbleiche herrühren.

Die gemessenen *AOX-Gehalte* liegen knapp unterhalb des gemäß § 4 Abs. 11 festgelegten Grenzwertes der Klärschlammverordnung.

Extrahierbare organische Halogene (EOX) wurden nicht nachgewiesen, wobei mit dem Parameter EOX nur unpolare organische Chlorträger erfasst werden.

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

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

Das angewandte Prüfverfahren ISO TR 11046 erlaubt allerdings keine Trennung zwischen Kohlenwasserstoffen anthropogenen und biogenen Ursprungs.

Aus der Fachliteratur ist bekannt, dass Kohlenwasserstoffe auch aus der Biomasse von Klärschlamm (MÜNNICH, 1992) und aus Pflanzenteilen (RIPPER et al., 1993) stammen können.

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

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

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden im Untersuchungsmaterial nicht festgestellt.

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

4.2 Versuchsablauf

4.2.1 Aufbau und Pflege des Freilandversuches

Um das Abbauverhalten der als Berliner Blau vorliegenden Cyanide unter natürlichen Witterungseinflüssen beurteilen zu können, wurden mit dem deinkingschlammhaltigen Kompost zwei Feldversuche angelegt und über einen Zeitraum von zweieinhalb Jahren beobachtet.

Der Versuchsaufbau erfolgte in Lugau, im Landkreis Stollberg.

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

In die beiden Kunststoffbehälter wurden je 50 kg Substrat eingebracht.

Die Substratschicht betrug beim Einbau ca. 0,25 m, wobei innerhalb kurzer Zeit eine Verdichtung um etwa 20 % eingetreten ist.

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

Einen Überblick über den Versuchsaufbau gibt die Abbildung 11.



Abb. 11: *Aufbau des Freilandversuches*

Mit der Versuchsdurchführung wurden zweierlei Ziele verfolgt:

1. Quantifizierung der durch infiltrierende Niederschläge auf dem Wege der Versickerung ausgetragenen Cyanide und anderen Begleitstoffe und
2. Kontrolle der Cyanidgehalte im Substrat unter natürlichen Bedingungen.

Die Versuchsdurchführung begann am 22.11.2000.

Die Untersuchung des anfallenden Sickerwassers der beiden Versuchsansätze erfolgte im Zeitraum vom 28.11.2000 bis 26.11.2001.

Am Versuchsfeld wurden mit einem elektronischen Regen- und Temperaturmesser täglich die hydrologischen Basisdaten registriert.

Gleichsam wurde der Abfluss des Sickerwassers mengenmäßig erfasst. Insgesamt wurden im Beobachtungszeitraum 184 Sickerwasserentnahmen mit Messung von Abflussmenge, pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit realisiert.

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

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

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

Redoxpotenzial, Sauerstoff, Säurekapazität bis pH 4,3, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Chlorid, Phosphor gesamt, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen gesamt, Mangan, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Zink, Cobalt, Barium, CSB und AOX.

Die Kontrolle der Cyanidgehalte im Kompost endete am 16.05.2003, nach einem Zeitraum von insgesamt 2,5 Jahren.

Mit den Messungen aus den Jahren 2002 und 2003 sollten die Ergebnisse des ersten Beobachtungsjahres verifiziert werden.

4.2.2 Hydrologische Basisdaten

Die im Zeitraum vom 22.11.2000 bis 30.11.2001 registrierten Temperaturen (Minimum- und Maximumwerte) und Niederschlagshöhen sowie die grafisch dargestellten Trendlinien sind in der Anlage 2 zusammengestellt.

In der folgenden Abbildung sind die monatlich erfassten Temperaturmittelwerte veranschaulicht.

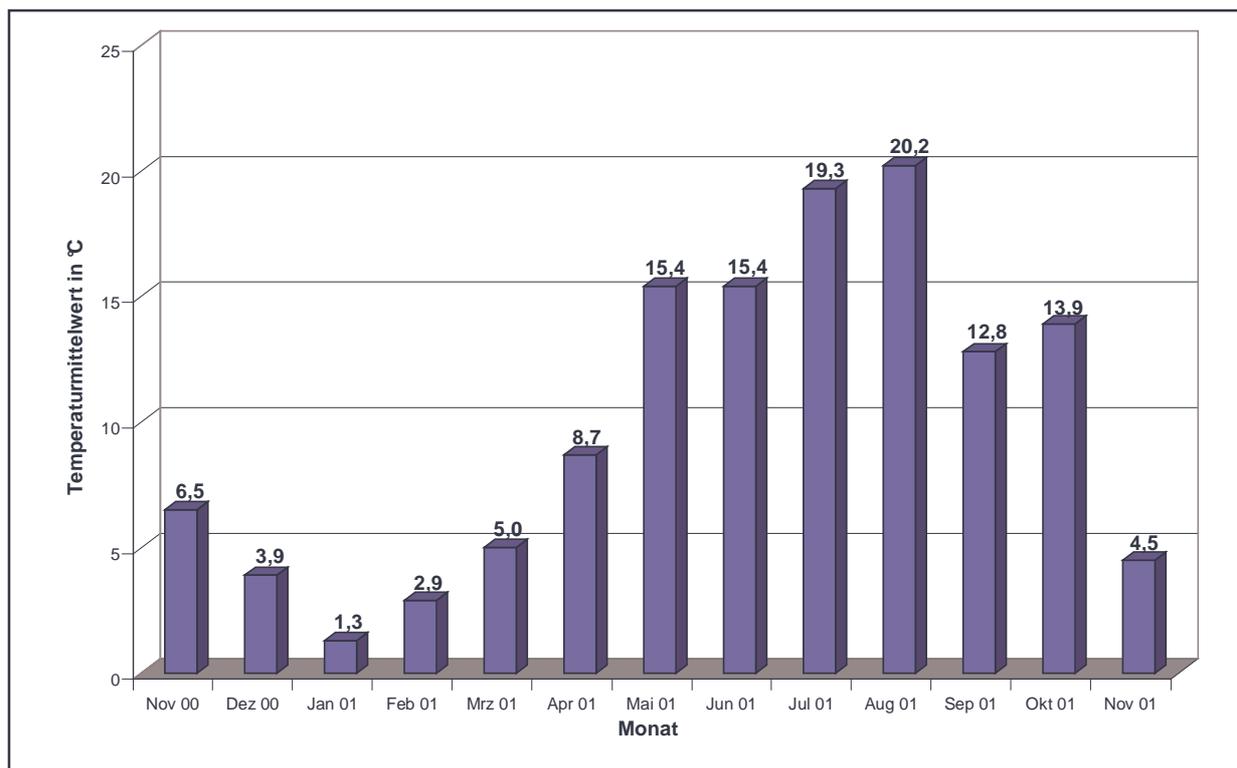


Abb. 12: Darstellung der monatlichen Temperaturmittelwerte vom 22.11.2000 bis 30.11.2001

Es ist ersichtlich, dass in den Monaten Mai bis August die höchsten mittleren Temperaturen vorlagen.

Ein Temperaturmaximum wurde am 15.08.2001 mit 33,0 °C gemessen. Am 25.02.2001 erreichten die Temperaturen ein Minimum von -12,8 °C.

Abbildung 13 gibt die monatlich ermittelten Niederschlagshöhen wieder.

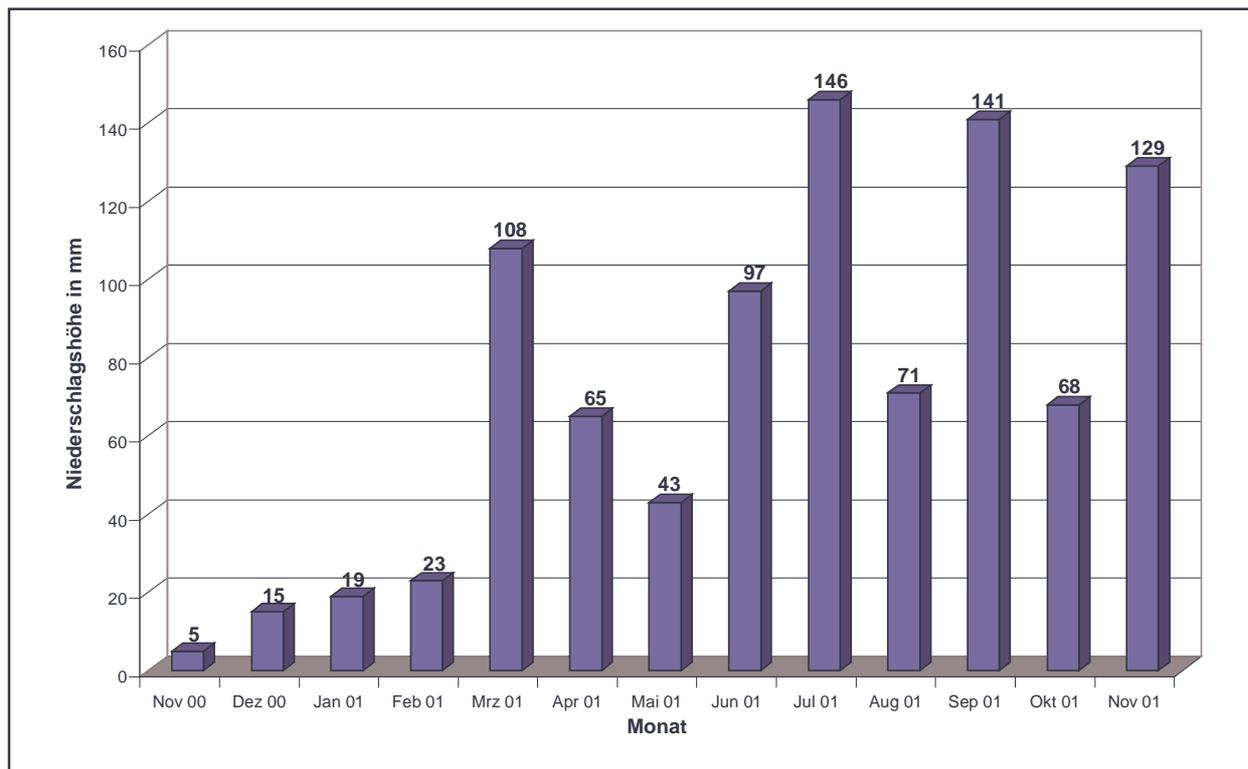


Abb. 13: Darstellung der monatlichen Niederschlagshöhen vom 22.11.2000 bis 30.11.2001

Aus der Grafik ist zu erkennen, dass die Monate Juli, September, November und März am niederschlagsreichsten waren.

Zur Prüfung der Plausibilität der Niederschlagsmessungen wurden diese mit den langjährigen mittleren Niederschlagshöhen im Untersuchungsgebiet verglichen.

Im Jahresverlauf vom 22.11.2000 bis 21.11.2001 wurde eine Gesamtniederschlagshöhe von 885 mm registriert (Jahressumme).

Das entspricht in etwa der für das Kreisgebiet Stollberg im Jahreszeitraum von 1901 bis 1950 angegebenen jährlichen Niederschlagshöhe von 865 mm (BEIER, 1982). Nach BEIER fallen ca. 35 % der Niederschläge in den Monaten Juni bis August. Der Juli ist im statistischen Mittel der niederschlagsreichste Monat.

Diese Bedingungen waren für den Versuchszeitraum zutreffend, so dass die erfassten Niederschlagshöhen als repräsentativ für das Niederschlagsgeschehen im Untersuchungsgebiet angesehen werden können.

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

Die im Versuchszeitraum vom 22.11.2000 bis 30.11.2001 ermittelte mittlere Verdunstungsrate beträgt unter Zugrundelegung des registrierten Gesamtniederschlages von 930 mm (= 930 l/m²) und Gesamtabflusses von 483 l/m² ca. 48 %.

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

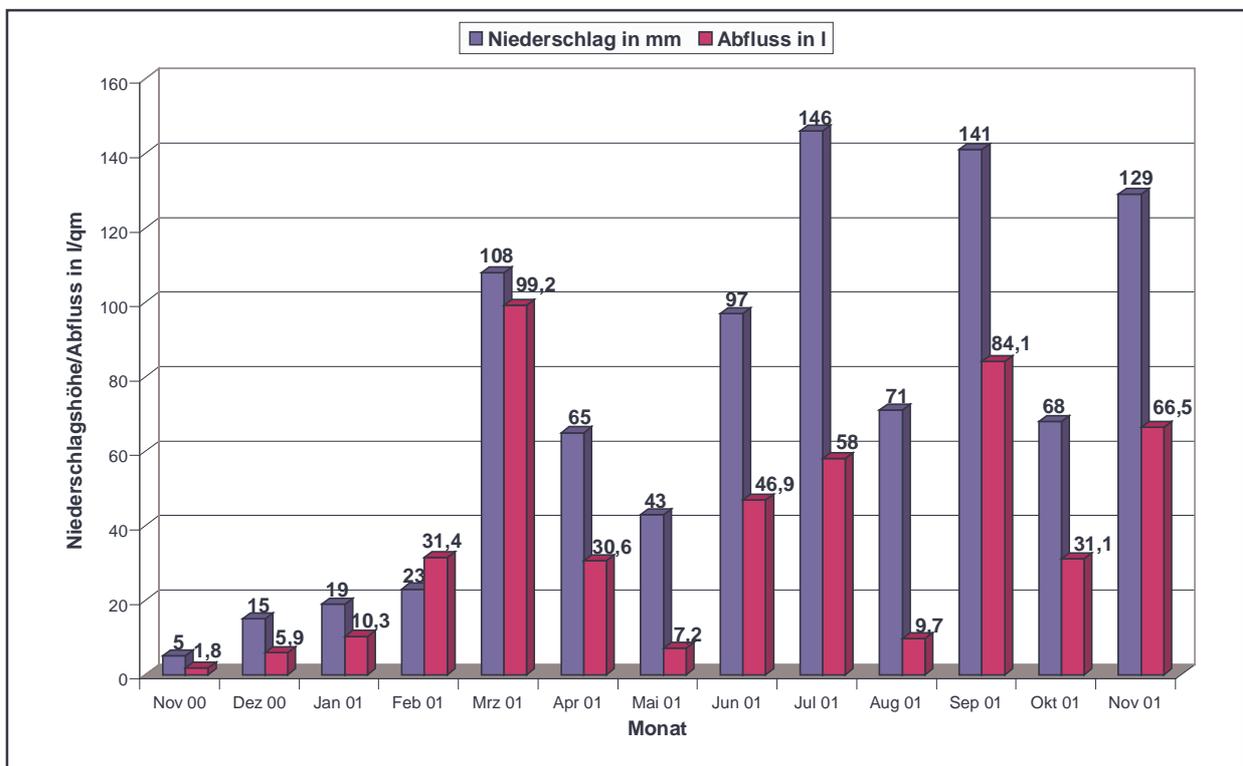


Abb. 14: Monatlicher Vergleich der Niederschlagshöhen mit dem Abfluss vom 22.11.2000 bis 30.11.2001

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

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

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

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

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

Durch Vegetation wurde das Wasserregime nicht beeinträchtigt.

4.2.3 Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen und Diskussion

Die chemische Beschaffenheit des Sickerwassers zu Beginn der Versuchsdurchführung geht aus Tabelle 12 hervor. Zur Plausibilitätskontrolle wurde das Sickerwasser aus den beiden Versuchsfeldern parallel untersucht.

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

Tab. 12: Sickerwasserbeschaffenheit bei Versuchsbeginn

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

Parameter	Einheit	Messwerte	
		Versuchsfeld 1	Versuchsfeld 2
Eisen _{gesamt}	mg/l	1,2	1,2
Mangan	mg/l	<0,2	<0,2
Arsen	µg/l	7,4	5,0
Blei	µg/l	<2,0	5,8
Cadmium	µg/l	0,5	0,2
Chrom gesamt	µg/l	6,4	4,8
Kupfer	µg/l	36	29
Nickel	µg/l	31	22
Quecksilber	µg/l	<0,5	<0,5
Zink	µg/l	111	98
Cobalt	µg/l	<10	<10
Barium	µg/l	<50	<50
CSB	mg/l	375	386
AOX	µg/l	140	180

Erläuterungen: ¹⁾ vor-Ort-Messung, bezogen auf Standardwasserstoffelektrode

²⁾ Aufschluss bei Siedetemperatur

³⁾ Aufschluss bei Raumtemperatur

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

Die substrateigene leichte Alkalität schlägt sich auch im Sickerwasser nieder.

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

Das Sickerwasser kann dadurch in bestimmtem Umfang Säureinträge, zum Beispiel durch saure Niederschläge, abpuffern. Auf die dabei ablaufenden Reaktionen wurde bereits unter Pkt. 4.1.4 verwiesen.

Die gemessenen *elektrischen Leitfähigkeiten* deuten auf das in Lösung gehen von erheblichen Salzfrachten, wobei im Beobachtungszeitraum eine tendenzielle Abnahme zu verzeichnen ist (vgl. Tab. 14, Seite 64).

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

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

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

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

Die nachgewiesenen *Gesamtcyanidgehalte* belegen eine begrenzte Wasserlöslichkeit der vorliegenden Berliner-Blau-Verbindungen.

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

Das vorliegende Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) wird in der einschlägigen Fachliteratur als „unlösliches“ Berliner Blau bezeichnet.

Vollkommen unlösliche Verbindungen gibt es allerdings nicht.

Die tatsächlich gelöste Menge ist abhängig von der konkret vorliegenden Ausgangskonzentration. Nicht zuletzt wird die Löslichkeit durch den Einfluss von Fremdionen, die im konkreten Fall reichlich vorhanden sind und Faktoren wie pH-Wert, Redoxpotenzial, Temperatur sowie Kolloidbildung beeinträchtigt.

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

Mit den realisierten Versuchsdurchführungen wurden sowohl die „echt“ gelösten Cyanide (Teilchengröße 0,1-1 nm) als auch die kolloid gelösten Cyanide (Teilchengröße 1-100 nm) erfasst.

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

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

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

Auch die übrigen Spurenmetalle wurden unter natürlichen Verhältnissen in keiner relevanten Größenordnung über den Sickerwasserabfluss freigesetzt, was angesichts der vorliegenden Gesamtgehalte und der gebotenen pH- und Redoxbedingungen plausibel ist.

Eine durch pH-Absenkung katalysierte Schwermetallmobilisierung ist auf Grund des nachgewiesenen Puffervermögens nicht zu besorgen.

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

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

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

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

Auch die durch Humifizierung des Lignins, das aus dem Altpapier und Rindenmulch stammt, freigesetzten Huminstoffe beeinflussen die Höhe der organischen Grundlast.

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

4.2.4 Cyanidbefruchtung des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum

In Tabelle 13 sind die im Beobachtungszeitraum in den sukzessiv gewonnenen Sickerwasserproben ermittelten Cyanidgehalte aufgezeigt.

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

Tab. 13: *Entwicklung der Cyanidbefruchtung, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum*

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

Datum	Versuchsfeld 1				Versuchsfeld 2			
	pH-Wert	eLf	CN _{ges.}	CN _{ifr.}	pH-Wert	eLf	CN _{ges.}	CN _{ifr.}
		µS/cm	mg/l	mg/l		µS/cm	mg/l	mg/l
28.09.2001	7,6	400	0,42	0,10	7,6	410	0,50	0,09
22.10.2001	7,4	445	0,48	0,06	7,4	460	0,51	0,08
02.11.2001	7,4	490	0,59	0,06	7,4	487	0,63	0,09
26.11.2001	7,4	435	0,41	0,07	7,5	440	0,47	0,09

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

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

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

Der jahreszeitliche Konzentrationsverlauf der monatlichen Cyanidmittelwerte geht aus der Abbildung 15 hervor.

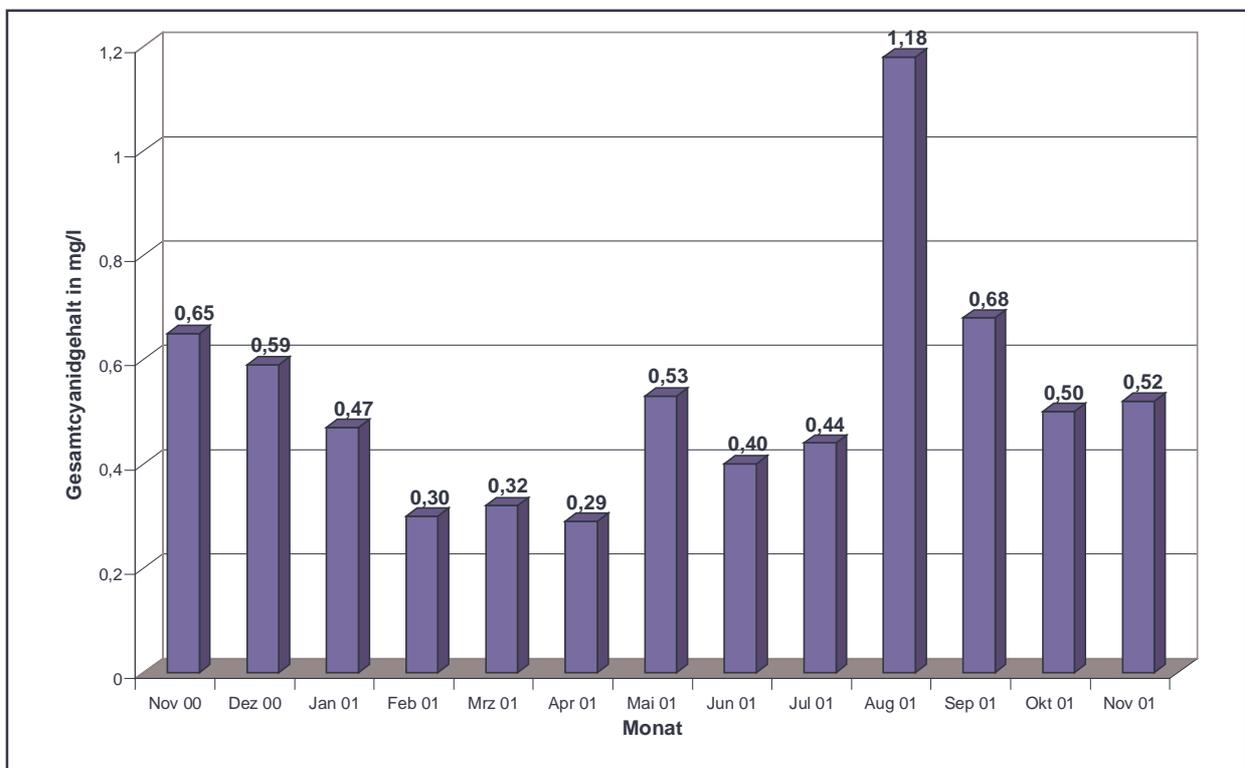


Abb. 15: Darstellung der mittleren Gesamtcyanidgehalte des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum

Die niedrigsten Cyanidmittelwerte liegen in den Monaten Februar bis April vor. Ein absolutes Konzentrationsminimum lässt sich am 29. Januar 2001 erkennen (vgl. Tab. 13, Seite 62), nachdem das Substrat längere Zeit durchgefroren war. Die maximalen Cyanidgehalte wurden im August, im Monat mit den höchsten Temperaturen gemessen, was auf eine enge Verknüpfung der Löslichkeit mit der Temperatur deutet.

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

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

Da die Gegenwart von Fremdionen infolge Erhöhung der Ionenstärke eine Zunahme der Löslichkeit bewirken kann, wurde dieser Einflussfaktor näher betrachtet.

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

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

Tab. 14: *Entwicklung der Nitrat- und Calciumbefruchtung des Sickerwassers im Beobachtungszeitraum*

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

Der Vergleich der mittleren Cyanidgehalte vom November 2000 (0,65 mg/l) und September 2001 (0,68 mg/l) macht deutlich, dass der Fremdioneneinfluss für den Cyanidaustrag irrelevant ist.

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

4.2.5 Ergebnisse der Kompostuntersuchungen und Diskussion

Im ersten Versuchsjahr wurden regelmäßig die Cyanidgehalte der beiden Versuchsfelder überprüft.

Nach knapp zweijähriger bzw. zweieinhalbjähriger Lagerung des Substrates erfolgten zur Kontrolle Nachuntersuchungen.

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

Die ermittelten Cyanidgehalte sind in der Tabelle 15 aufgelistet.

Tab. 15: *Ergebnisse der Kompostuntersuchungen*

Datum	Versuchsfeld 1		Versuchsfeld 2	
	CN _{ges.} [mg/kg]	CN _{ifr.} [mg/kg]	CN _{ges.} [mg/kg]	CN _{ifr.} [mg/kg]
22.11.2000	816 ¹⁾	5,8 ¹⁾	816 ¹⁾	5,8 ¹⁾
10.01.2001	797	3,1	830	4,4
19.04.2001	729	5,1	819	5,8
22.05.2001	776	6,4	819	9,8
09.08.2001	834	7,8	835	7,2
04.10.2001	783	5,8	784	4,6
07.08.2002	818	5,9	825	4,6
16.05.2003	804	5,6	806 ¹⁾	6,5 ¹⁾

Erläuterungen: ¹⁾ Mittelwert aus drei Messungen

Die Entwicklung der Cyanidgehalte in den beiden Versuchsfeldern ist in den nachfolgenden Abbildungen illustriert.

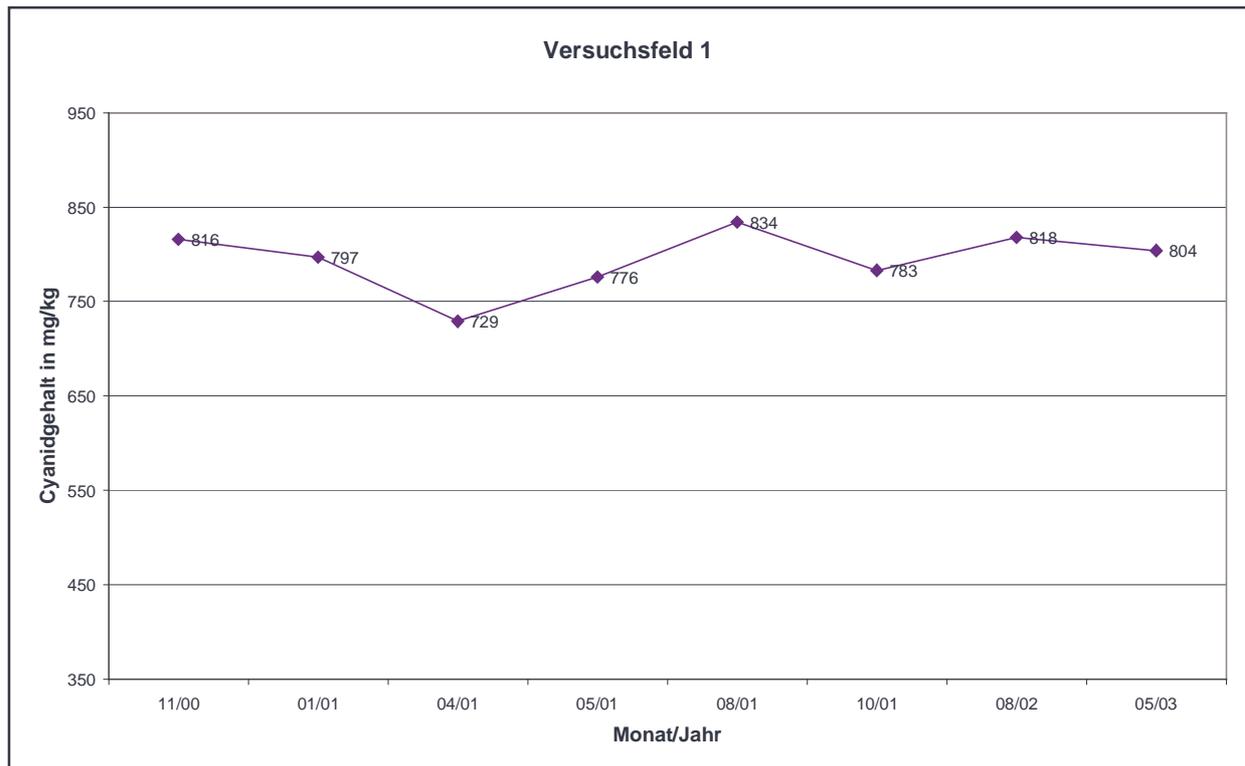


Abb. 16a: Entwicklung der Gesamtcyanidgehalte im Kompost vom 22.11.2000 bis 16.05.2003
Versuchsfeld 1

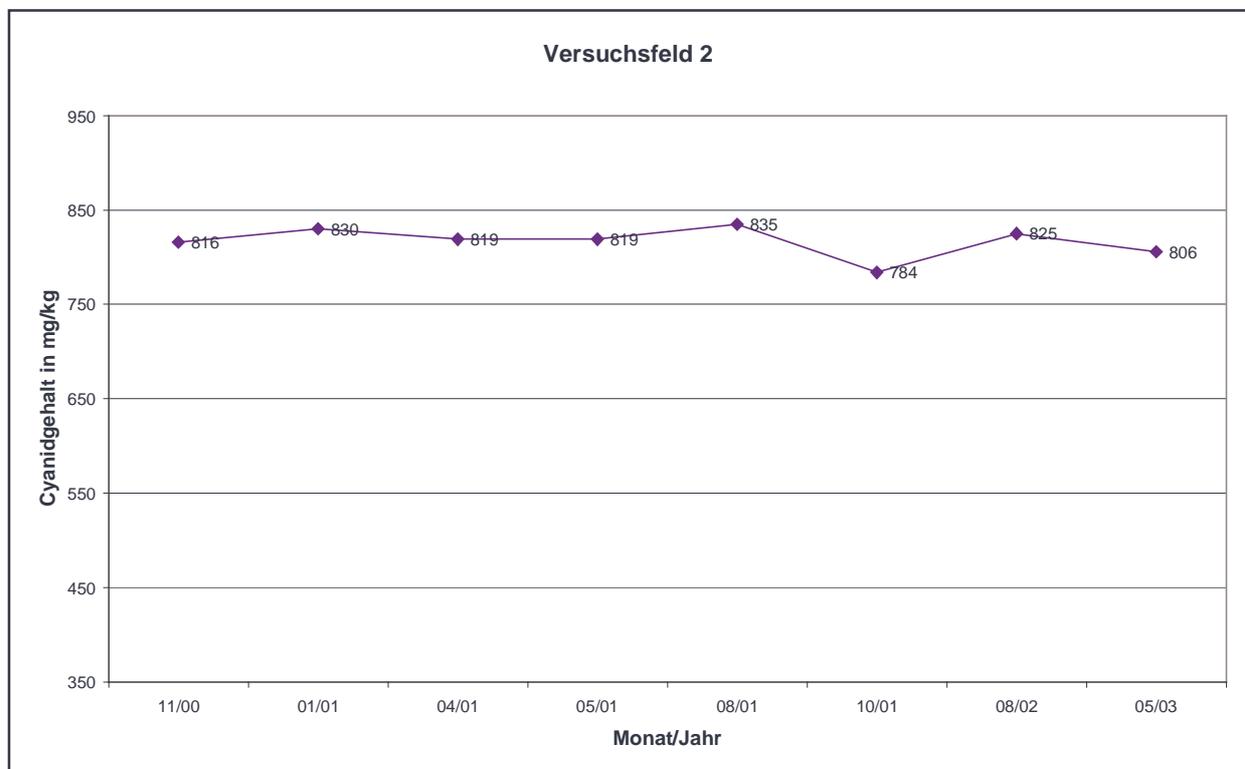


Abb. 16b: Entwicklung der Gesamtcyanidgehalte im Kompost vom 22.11.2000 bis 16.05.2003
Versuchsfeld 2

Im Beobachtungszeitraum zeigten sich keine signifikanten Änderungen der Gesamtcyanidgehalte, was statistisch durch einen Trendtest abgesichert wurde.

Mittels *Trendtest* nach *Neumann* (FUNK et al., 1992) ließ sich zeitabhängig kein systematischer Trend nachweisen.

Der Variationskoeffizient der im *Versuchsfeld 1* gewonnenen Messwerte beträgt 4,10 %, im *Versuchsfeld 2* 1,95 %.

Die Streuung umfasst probenahme- als auch analysenbedingte Abweichungen und liegt in einem statistisch akzeptablen Wertebereich.

Ein messtechnisch erfassbarer Abbau der als Komplexverbindung vorliegenden Cyanide durch physikalisch-chemische Einwirkungen und/oder biologische Aktivitäten fand demnach im Beobachtungszeitraum nicht statt.

Statistisch untersetzt wird diese Aussage durch den Vergleich der Standardabweichungen mit dem *Varianzen-F-Test*, der keine signifikanten Unterschiede zwischen den Messwerten vom 22.11.2000 und 16.05.2003 (Versuchsfeld 2) ergab.

Das trifft ebenso für die gefundenen Mittelwerte der Anfangs- und Enduntersuchung zu, die mittels *t-Test* statistisch nicht voneinander unterscheidbar sind.

Der Anteil der aus den vorliegenden Eisencyankomplexen als leicht freisetzbare Verbindungen erschlossenen Cyanide beträgt maximal 1,2 %. Das entspricht der Größenordnung, die im Ergebnis der Aufstockversuche aus dem Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) freigesetzt wurde.

Im Verlauf der gesamten Versuchsdurchführung waren keine leicht freisetzbaren Cyanide, die über dem methodisch bedingten Anteil lagen, festzustellen.

Die Prüfberichte zur Kontrolle der Cyanidgehalte im Kompost sind als Anlage 5 beigefügt.

4.3 Bilanzierung der ausgetragenen Cyanidfrachten

Der ständige Cyanidaustrag über den Sickerwasserpfad steht in scheinbarer Diskrepanz zu den nahezu unverändert gebliebenen Cyanidgehalten im Substrat.

Der „Widerspruch“ lässt sich jedoch in Kenntnis der tatsächlich ausgetragenen Cyanidfrachten lösen.

Die monatlich ausgetragenen Cyanidfrachten gehen aus der folgenden Grafik hervor.

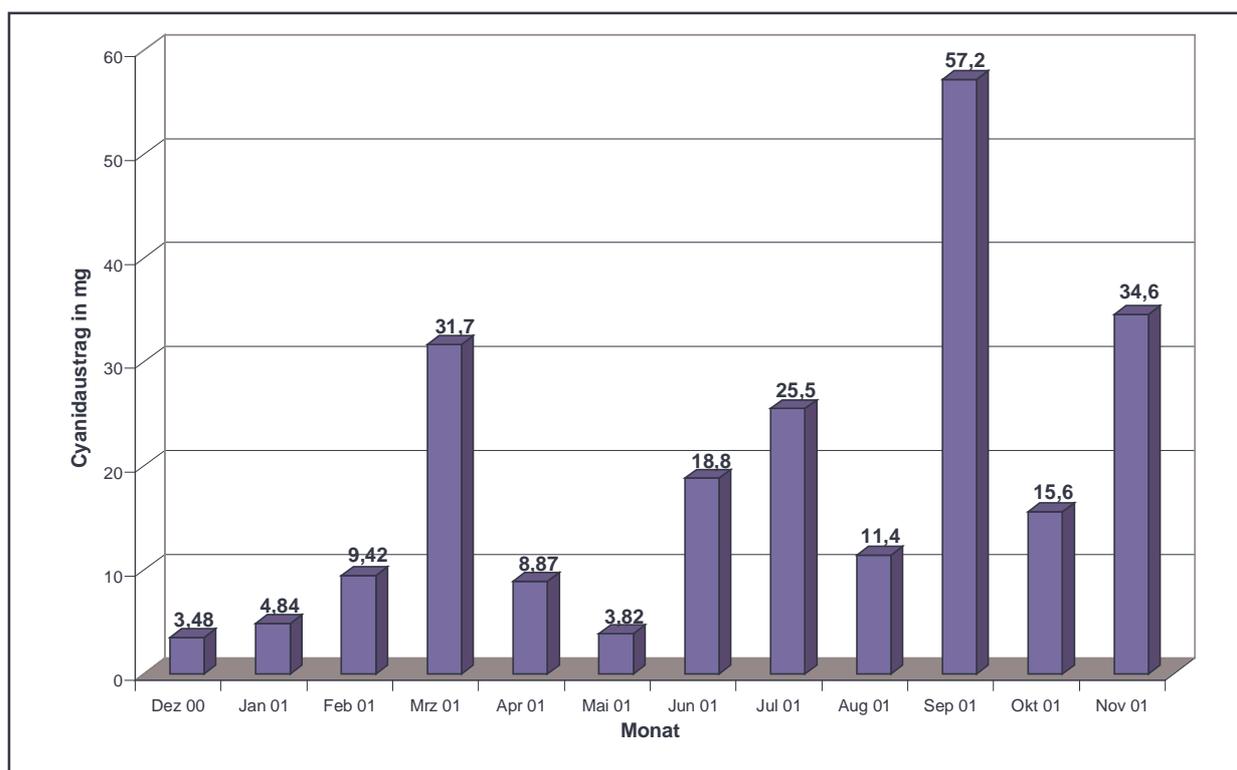


Abb. 17: Darstellung der monatlich ausgetragenen Cyanidfrachten

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

Es ist ersichtlich, dass die höchsten Cyanidfrachten in den Monaten März, Juli, September und November ausgetragen wurden.

Die synoptische Darstellung der Cyanidfrachten und Niederschlagshöhen verdeutlicht, dass der Cyanidaustrag über den Sickerwasserpfad vordergründig mit dem Niederschlagsgeschehen korreliert.

Die Temperatur ist, langfristig betrachtet, von sekundärer Relevanz.

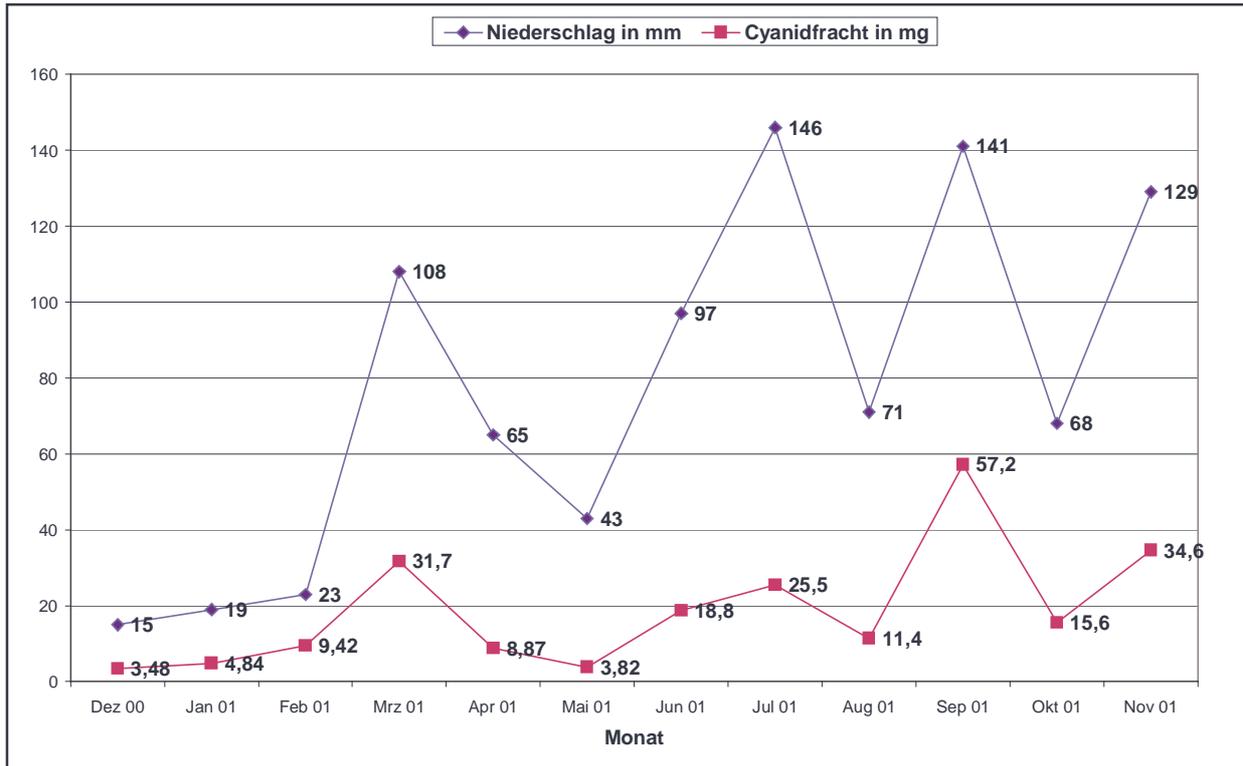


Abb. 18: Gegenüberstellung der monatlich ausgetragenen Cyanidfrachten und der registrierten Niederschlagshöhen

Ausgehend von einem Gesamtcyanidaustrag von 225,2 mg und einer Substratmenge von 100 kg mit einem mittleren Cyanidgehalt von 816 mg/kg lässt sich errechnen, dass innerhalb eines Jahres lediglich 0,28 % des vorliegenden Cyanidreservoirs mit dem Sickerwasser abgeführt wurden.

Die Größenordnung der unter den Bedingungen der Versuchsdurchführung in Lösung gegangenen und ausgetragenen Cyanide ist so gering, dass sich der Verlust im Kompost über Jahrzehnte messtechnisch nicht nachweisen lässt. Dies führt zu einer langen Lebensdauer der im Kompost vorliegenden Cyanide.

Es ist also durchaus plausibel, dass sich die fortwährend stattfindenden Cyanidausträge über den Sickerwasserpfad nicht auf die Größenordnung der im Kompost quantifizierten Cyanide auswirkten.

5 ABIOTISCHE UND BIOTISCHE EINFLUSSFAKTOREN AUF DAS VERHALTEN DER IM KOMPOST VORLIEGENDEN KOMPLEXEN CYANIDE

5.1 Einfluss der Photolyse

5.1.1 Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel

Aus der Literatur ist bekannt, dass gelöste Cyanoferrate unter Einwirkung von UV- und sichtbarem Licht bis 480 nm schrittweise unter Freisetzung von Cyanid-Ionen zerstört werden können (vgl. Reaktionsgleichung 8, Seite 12).

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

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

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

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

MANSFELDT (2000, 2001) postulierte für den Fall, das eisencyanhaltiges Grundwasser zu Tage tritt und durch Lichteinwirkung Blausäure freigesetzt wird, eine Gefährdung für das Oberflächenwasser.

Ein photolytischer Zerfall ist nach MANSFELDT auch im Boden denkbar.

Vor diesem Hintergrund sollte das Photolyseverhalten der eisenkomplexierten Cyanide im Wasser als auch im Boden erforscht werden.

Dabei galt es nicht nur das Ausmaß der Photolyse, sondern auch den zeitlichen Umsatz, also die Reaktionsgeschwindigkeit des photolytischen Zerfalls zu ermitteln.

Die Untersuchungen wurden im Sinne eines „worst-case“ mit dem Sickerwasser aus dem Freilandversuch und dem bei der Firma Südhumus gewonnenen Kompost vorgenommen.

5.1.2 Einfluss von UV-Licht

In einem ersten Untersuchungsschritt wurden das cyanoferrathaltige Substrat und das Originalsickerwasser aus dem Freilandversuch einer UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 253 nm ausgesetzt. Die Bestrahlung erfolgte durch einen Hg-Mitteldruck-Strahler mit der Strahlungsleistung im UV-C von 115 Watt.

Zur Qualitätskontrolle erfolgten die Versuchsdurchführungen in zweifachem Ansatz.

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

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

Die Untersuchungsergebnisse untersetzten den visuellen Befund.

Tab. 16: *Sickerwasserbeschaffenheit vor und nach 14-tägiger UV-Bestrahlung*

Parameter	Einheit	Ausgangszustand	Endzustand	
pH-Wert		7,6	7,9	8,0
CN _{ges.}	mg/l	0,35	0,030	0,025
CN _{l.fr.}	mg/l	0,10	0,015	0,013

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

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

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

Die Abnahme der Gesamtcyanidkonzentration schlug sich gleichermaßen in den gemessenen Gehalten an leicht freisetzbaren Cyaniden nieder.

Diese Feststellung war ein Indiz dafür, dass die beim photolytischen Zerfall der Cyano-ferrate gebildeten freien Cyanide nur als Intermediärprodukt auftreten.

Die während des Versuchsablaufes registrierte pH-Erhöhung um 0,3 bis 0,4 Einheiten weist auf einen Anstieg der Hydroxid-Ionen-Konzentration. Ursache hierfür ist die Hydrolyse der freigesetzten Cyanid-Ionen, worauf unter Punkt 5.2 noch näher eingegangen wird.

Auch die Belichtungsversuche mit dem Kompost erfolgten als Parallelansatz.

Hierzu wurde eine ca. 1,0 cm starke Substratschicht auf einer Fläche von etwa 0,50 m x 0,40 m direkt dem kurzwelligigen UV-C-Licht ausgesetzt.

Während der Bestrahlung wurden regelmäßig die Cyanidgehalte kontrolliert.

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

Die Ergebnisse sind in der folgenden Grafik veranschaulicht.

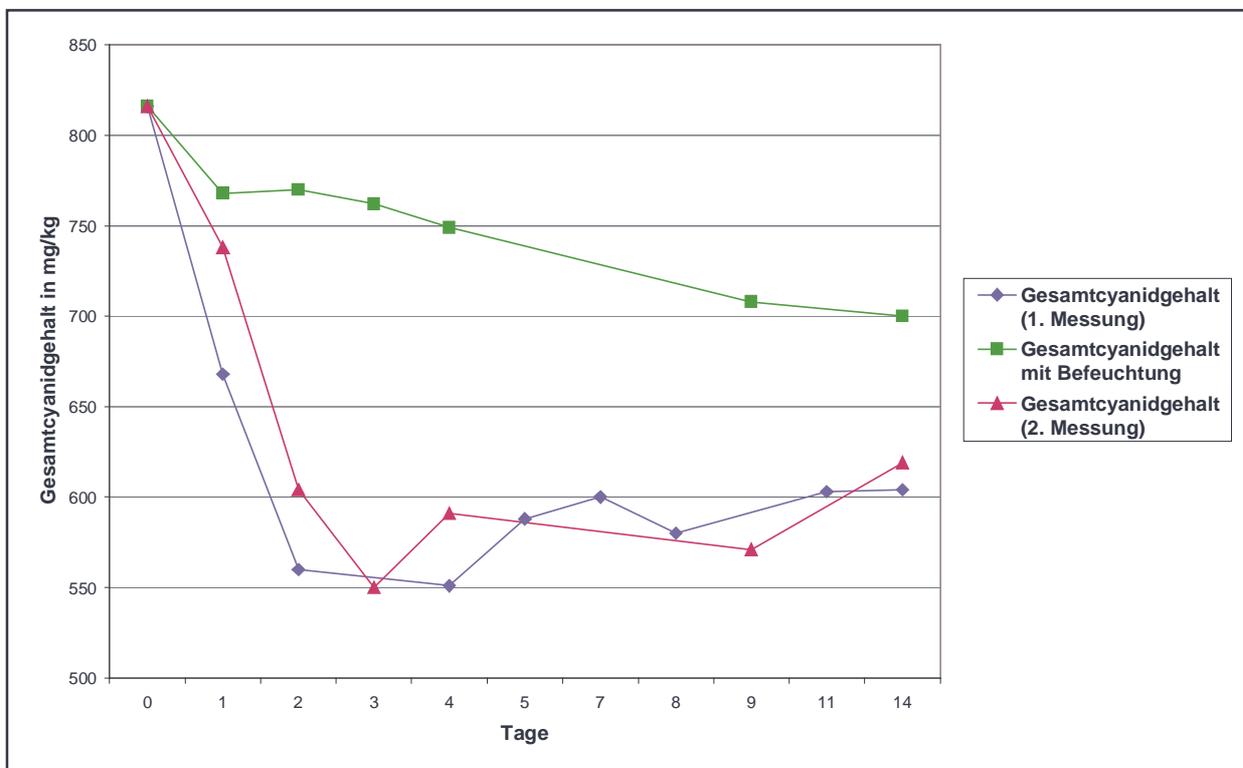


Abb. 19: Darstellung des Cyanidabbaus im Kompost unter Einfluss von UV-Licht

Die Versuchsreihen zeigen, dass sich trotz intensiver UV-Bestrahlung der Cyanidgehalt nur um ca. 25 % verringert hat. Nach zwei Tagen stagnierte der Cyanidabbau, obgleich die Bestrahlung fortgesetzt wurde.

Die regelmäßige Befeuchtung des Substrates führte zu einer verringerten Abbaurate. Das deutet darauf hin, dass die von der angelagerten Hydrathülle absorbierte Strahlungsenergie teilweise in Wärme umgewandelt wird, wodurch weniger Energie zur Auslösung der Photolyse zur Verfügung steht.

Es lässt sich zwar ein Trend zum Abbau der komplexen Eisencyanide beobachten, die nach 14-tägiger Bestrahlung ermittelte Abnahme der Cyanidgehalte um ca. 14 % hebt sich allerdings statistisch nicht signifikant von der Messungengenauigkeit ab.

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

Obwohl Cyanid-Ionen photolytisch freigesetzt wurden, spiegelt sich dies nicht in einer Anreicherung der leicht freisetzbaren Cyanide wider.

Das spricht dafür, dass die an der Bodenoberfläche photolytisch freigesetzten Cyanide nur als kurzlebige Intermediärprodukte auftreten. Sie reagieren sofort weiter und werden in Analogie zu den Sickerwässern durch Hydrolyse unter Cyanwasserstoffbildung über den Luftpfad abgeführt.

Der Reaktionsablauf setzt allerdings das Vorhandensein von H^+ -Ionen voraus, so dass es sich um eine Reaktion mit endlichem Umsatz handelt. Eine Abführung der photolytisch gebildeten Cyanid-Ionen als Blausäure findet nur solange statt, wie das Substrat wasserhaltig ist.

Die nicht der Hydrolyse unterliegenden CN-Ionen werden mit hoher Affinität wieder komplex an Eisen gebunden. Auf diesen Reaktionsablauf beruht letztlich die Giftwirkung der Cyanid-Ionen im menschlichen Körper (vgl. Pkt. 2.5.1).

5.1.3 Einfluss von sichtbarem Licht

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

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

Die Versuchsdurchführungen erfolgten in den Monaten Juni und Juli 2001 während einer Schönwetterperiode. Zur Verifizierung der Befunde wurden die Experimente zweifach ausgeführt.

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

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

Die experimentellen Befunde zeigten, dass auch das energieärmere sichtbare Licht eine Zersetzung der gelösten Cyanoferrate bewirken kann.

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

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

Die Reaktionskinetik beim photochemischen Cyanidabbau ist in der Abbildung 20 grafisch dargestellt.

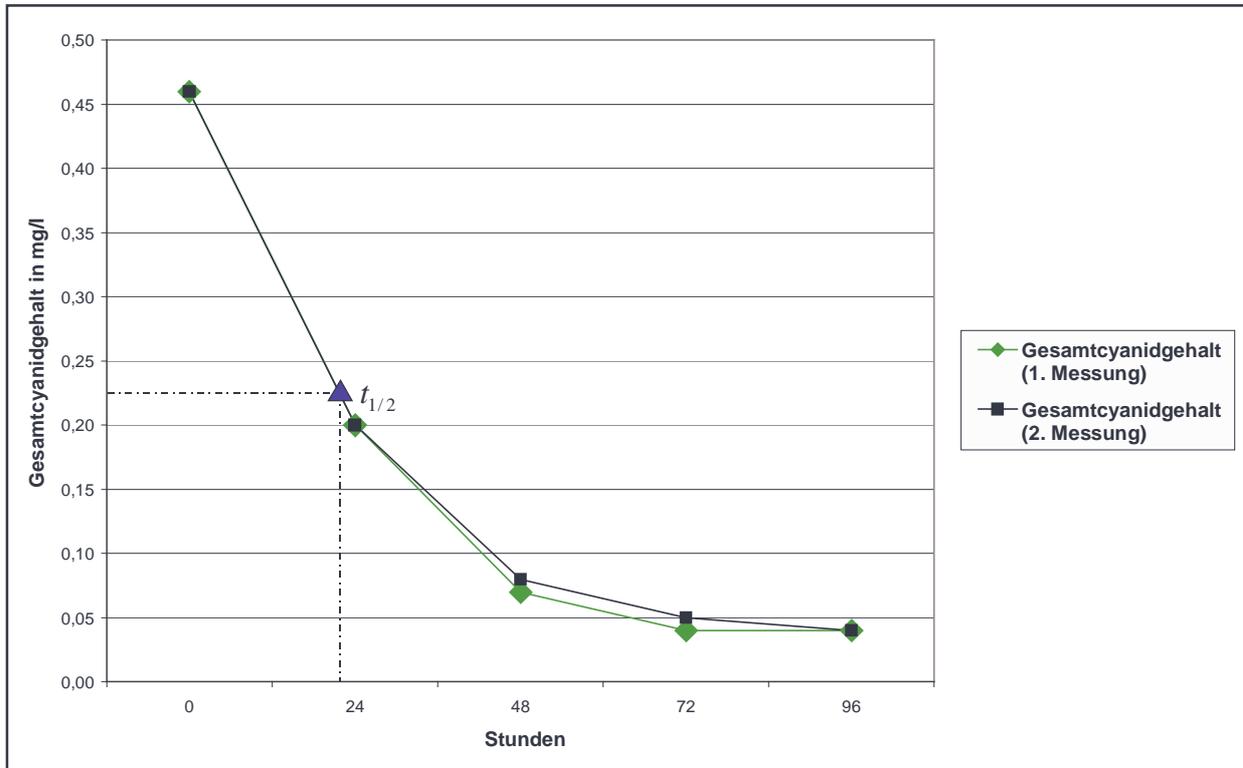


Abb. 20: Darstellung des Cyanidabbaus im Sickerwasser unter Einfluss von sichtbarem Licht

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

Ein Maß für die Geschwindigkeit der ablaufenden chemischen Reaktion ist die Halbwertszeit $t_{1/2}$. Darunter ist die Zeit zu verstehen, in der die Konzentration der Ausgangs- verbindung auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken ist.

Die für den photolytischen Zerfall der gelösten Eisencyanoferrate ermittelte Halbwertszeit beträgt unter den gebotenen Randbedingungen approximativ 20 Stunden.

Der Cyanidabbau geht in Übereinstimmung mit den UV-Belichtungsversuchen mit einem merklichen *pH-Anstieg* (1,2 Einheiten) und einer deutlichen Braunfärbung durch Hydrolyse und Ausfällung des freigesetzten Eisens einher.

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

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

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

Die photolytisch freigesetzten Cyanide sind nicht persistent, da sie sich zu Cyanwasserstoff umsetzen, der dampfdruckbedingt über den Luftpfad abgeführt wird.

Die Resultate der Bestrahlung des Komposts mit sichtbarem Licht decken sich mit den Ergebnissen der UV-Experimente.

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

Die maximale Abbaurrate, die sich nach zwei Tagen einstellte, betrug knapp 25 % der Ausgangskonzentration.

Wie aus der Abbildung 21 zu ersehen ist, wirkte sich die fortgesetzte Belichtung nicht auf die Abbaueffizienz aus.

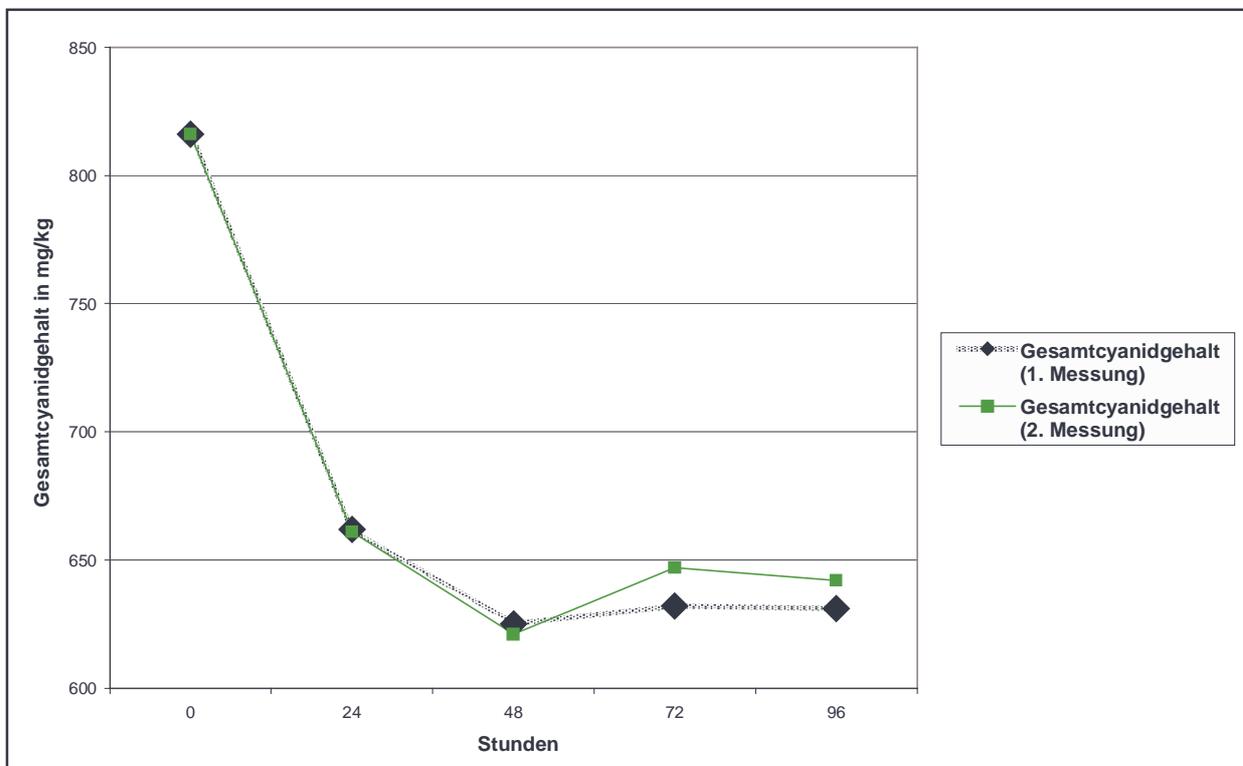


Abb. 21: Darstellung des Cyanidabbaus im Kompost unter Einfluss von sichtbarem Licht

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

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

Ähnlich sieht das Ergebnis der Untersuchung des oberen 1-Zentimeter-Horizontes aus den beiden Freilandansätzen aus, nachdem der Kompost ca. ein halbes Jahr den natürlichen Witterungsbedingungen ausgesetzt war.

Die nach einer längeren Schönwetterperiode im Substrat ermittelten Cyanidgehalte von 618 bzw. 658 mg/kg sind konsistent zu den vorangegangenen Experimenten und weisen eine Verringerung der Cyanidbelastung um etwa 20 % aus. Leicht freisetzbare Cyanide wurden in der üblichen, methodisch bedingten Größenordnung von 4,2 und 4,9 mg/kg gefunden.

Im darunter gelegenen Horizont lagen die Cyanidkonzentrationen in nahezu unveränderter Höhe vor (vgl. Tab. 15, Seite 65, 22.05.2001).

Bei Gegenüberstellung der Cyanidgehalte und Trockenrückstände im Substrat wird deutlich, dass die Abführung der photolytisch gebildeten Cyanid-Ionen als Cyanwasserstoff an das Vorhandensein von Wasser gebunden ist.

Bei Wassergehalten von weniger als 5 % ist im Substrat keine messbare Cyanidabreicherung mehr festzustellen.

5.1.4 Schlussfolgerungen

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

Die Halbwertszeit für den photolytischen Zerfall betrug unter natürlichen Bedingungen ca. 20 Stunden.

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

Die photolytisch freigesetzten Cyanid-Ionen sind nicht beständig und werden infolge von Hydrolyse als Cyanwasserstoff über den Luftpfad abgeführt (vgl. Pkt. 5.2.1).

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

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

Die Verlängerung der Belichtungsdauer führte zu keiner höheren Abbaurrate.

Unter setzt werden konnte dieses Ergebnis durch den Freilandversuch.

Entscheidend für die vergleichsweise geringe Abbaurrate im Substrat sind folgende Einflussfaktoren:

1. Energieverluste

Energieverluste treten auf infolge von Reflexion des nicht absorbierten Strahlungsanteils. Der Anteil der reflektierten Strahlung ist von der Beschaffenheit und Farbe der Bodenoberfläche abhängig und beträgt ca. 20 – 50 %.

Die Quantenausbeute, die letztendlich noch zur Auslösung der Photodissoziation zur Verfügung steht, wird außerdem durch die Wärmeleitfähigkeit der Bodenbestandteile beeinflusst.

2. Wassergehalt im Substrat

Limitierender Faktor für die Abnahme der Cyanidkonzentration im Substrat durch Abführung der photolytisch freigesetzten Cyanid-Ionen als Cyanwasserstoff ist das Vorhandensein von Wasser.

Ist das Wasser dem Substrat beispielsweise infolge von Evaporation entzogen, kann keine Hydrolyse mehr ablaufen (vgl. Pkt. 5.2.1). Infolge dessen ist keine weitere Verringerung der Cyanidgehalte zu verzeichnen, obgleich Photodissoziation stattfindet.

Die photolytisch freigesetzten Cyanid-Ionen, die in Ermangelung von Wasser nicht der Hydrolyse unterliegen, werden als Folge einer spontan ablaufenden Rekombinationsreaktion wieder komplex an Eisen gebunden.

Die Cyanid-Ionen treten dadurch nur als Intermediärprodukt in Erscheinung.

Die „Kurzlebigkeit“ der Cyanid-Ionen ist experimentell insofern gesichert, als generell keine leicht freisetzbaren Cyanide über dem methodisch bedingten Anteil identifiziert wurden.

Diese Erkenntnis ist von entscheidender Tragweite im Hinblick auf die Gefahrenbeurteilung, da letztlich nur verfügbare Stoffmengen zu einer Schädigung führen können.

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

5.2 Einfluss der Hydrolyse

5.2.1 Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel

Unter Hydrolyse ist die chemische Reaktion eines Salzes mit den H^+ - und OH^- -Ionen des dissoziierten Wassers zu verstehen.

Die Kenntnis der bei der Hydrolyse ablaufenden Reaktionen erlaubt es zu verstehen, weshalb die durch Photolyse freigesetzten Cyanid-Ionen nicht in der Lage sind, die Beschaffenheit des Wassers nachhaltig zu beeinträchtigen.



Die Wassermoleküle unterliegen gemäß Gleichung (15) in äußerst geringem Maße einer elektrolytischen Dissoziation, die quantitativ durch das Ionenprodukt des Wassers

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2 \quad (18)$$

erfassbar ist.

Die freigesetzten Cyanid-Ionen können nur bis zu einem gewissen geringen Prozentsatz neben der undissoziierten Säure existieren.

Dieser Grenzbetrag der Ionenkonzentration ist durch die Dissoziationskonstante des Cyanwasserstoffs festgelegt:

$$K_s = \frac{c_{H^+} \cdot c_{CN^-}}{c_{HCN}} = 10^{-9,2} \text{ mol/l} \quad (19).$$

Entsprechend Gleichung (16) treten die Cyanid-Ionen mit den Wasserstoff-Ionen des Wassers zusammen, wodurch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers gestört wird. Es muss folglich Wasser nachdissoziieren.

Während also die Konzentration der Wasserstoff-Ionen durch die Anwesenheit von Cyanid-Ionen sinkt, wächst die Konzentration der Hydroxid-Ionen an. Infolge dessen reagiert die Lösung basisch.

Solange die durch die Gleichgewichtskonstante der Teilreaktion (15) bedingte Wasserstoff-Ionen-Konzentration

$$c_{H^+} = \frac{K_W}{c_{OH^-}} \quad (20)$$

größer als die durch die Gleichgewichtskonstante der Teilreaktion (16) bedingte Wasserstoff-Ionen-Konzentration

$$c_{H^+} = \frac{K_S \cdot c_{HCN}}{c_{CN^-}} \quad (21)$$

ist, geht die Hydrolyse gemäß Gleichung (17) weiter.

Gleichgewicht tritt ein, wenn die Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen der Teilreaktionen (15) und (16) gleich geworden sind:

$$\frac{K_W}{c_{OH^-}} = \frac{K_S \cdot c_{HCN}}{c_{CN^-}} \quad (22).$$

Umgeformt ergibt diese Gleichung die Beziehung

$$\frac{c_{HCN} \cdot c_{OH^-}}{c_{CN^-}} = \frac{K_W}{K_S} = K_H \quad (23)$$

die als „Hydrolysekonstante“ K_H bezeichnet wird.

Da die Dissoziationskonstante des Cyanwasserstoffs größer ist als das sehr kleine Ionenprodukt des Wassers, müsste das Gleichgewicht (17) weitgehend auf der linken Seite liegen.

Tatsächlich konnten jedoch im Ergebnis der praktischen Versuchsdurchführungen keine leicht freisetzbaren Cyanide über dem methodisch bedingten Anteil festgestellt werden, obwohl diese photolytisch freigesetzt wurden.

Die Ursache hierfür liegt in der Beeinflussung des Hydrolysegleichgewichts durch Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte.

Da ein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfindet (offenes System) verschiebt sich das Gleichgewicht (17) auf die rechte Seite, wodurch die Hydrolyse fortschreitet.

Durch die Ausgasung des flüchtigen Cyanwasserstoffs gemäß Gleichung (24) und die Abführung der Hydroxid-Ionen infolge Reaktion mit den im Überschuss vorhandenen Eisen-Ionen, die entsprechend Gleichung (25) bis zur Hydroxidfällung verläuft, wird die Hydrolyse praktisch vollständig:



Bei den Komplexverbindungen wird unter Hydrolyse die Verdrängung der Komplex-Liganden durch Wasser verstanden.

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

Ausdruck der Beständigkeit eines hydratisierten Komplexes ist, vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet, die Stabilitätskonstante K_B . Wie unter Pkt. 2.5.2 bereits erläutert, spielt jedoch in der Praxis auch das kinetische Komplexverhalten, das die Reaktionsgeschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen bestimmt, eine entscheidende Rolle.

Damit aus den stabilen Eisencyankomplexen eine Substitution der Cyanid-Liganden durch Wasser erfolgen kann, bedarf es vorher einer Aktivierung, wie sie durch Photolyse ausgelöst wird.

Photolytische Zersetzung der Eisencyankomplexe und Hydrolyse sind also unmittelbar miteinander verknüpft.

Die nachfolgenden Versuchsdurchführungen zielten darauf ab, die theoretisch abgehandelten Reaktionsabläufe in messbarer Größenordnung nachzuvollziehen.

Zur Quantifizierung des stöchiometrischen und zeitlichen Stoffumsatzes bei der Hydrolyse wurden Versuche mit Standardlösungen als auch mit realem Sickerwasser aus dem Freilandversuch durchgeführt.

5.2.2 Hydrolyse einer cyanidhaltigen Standardlösung und Diskussion

Zur Beurteilung der hydrolytisch stattfindenden Stoffumsätze wurde in einem ersten Schritt eine Kaliumcyanidlösung mit einer Ausgangskonzentration von 11,0 mg/l CN⁻ angesetzt.

Bereits der in der Standardlösung gemessene pH-Wert von 9,2 indizierte, dass es sich bei der Hydrolyse um eine spontan einsetzende Reaktion handelt.

In Analogie zu den unter Pkt. 5.1.3 beschriebenen Experimenten zur Photolyse wurden je 2 000 ml Kaliumcyanidlösung in Fotoschalen einer natürlichen Belichtung ausgesetzt. Der Versuchsansatz erfolgte in doppelter Ausführung.

Da nach Literaturangaben hydrolytisch auch Ammoniak gebildet werden kann (JANDER & BLASIUS, 1979), wurde diesem Sachverhalt durch zusätzliche Kontrolle der Stickstoffbefruchtung Rechnung getragen.

Nach einer 20-stündigen Reaktionszeit hatte sich die Zusammensetzung der Standardlösung maßgeblich verändert, was aus der nachfolgenden Gegenüberstellung hervorgeht.

Tab. 17: *Auswirkung der Hydrolyse auf die Cyanid- und Stickstoffbilanz*

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

Es ist offensichtlich, dass die Cyanid-Ionen innerhalb des Beobachtungszeitraumes nahezu vollständig als Cyanwasserstoff über den Luftpfad abgeführt wurden.

Die Bildung von Ammonium war von untergeordneter Bedeutung.

Eine Auswirkung auf die oxidierten Stickstoffverbindungen Nitrat und Nitrit wurde nicht festgestellt.

Der stöchiometrische Anteil des sich zu Ammonium umgesetzten Stickstoffs aus der Ausgangslösung (11,0 mg/l CN⁻ = 5,9 mg/l N) betrug lediglich 2,2 %.

Inwieweit bei der Hydrolyse Ammonium gebildet wird, hängt im entscheidendem Maße von dem vorliegenden elektrochemischen Potenzial ab.

Unter den im Sickerwasser aus dem Freilandversuch vorherrschenden oxidierenden Bedingungen spielt die Entstehung von Ammonium keine bewertungsrelevante Rolle.

5.2.3 Hydrolyse einer realen Sickerwasserprobe und Diskussion

Die folgende Versuchsdurchführung zielte auf eine Erfassung des photolytisch/hydrolytisch über den Luftpfad abgeführten Cyanwasserstoffs ab.

Hierzu wurde cyanoferrathaltiges Sickerwasser aus dem Freilandversuch acht Stunden lang einer intensiven Sonnenlichtbestrahlung ausgesetzt und die Luft über der Wasseroberfläche abgesaugt.

Die über eine Sonde mittels DESAGA-Gasprobenehmer abgesaugte Luft wurde durch ein mit Natriumhydroxidlösung beschicktes Absorptionsgefäß geleitet und der in der Vorlage erfasste Cyanwasserstoff anschließend quantifiziert.

Es wurde ein Sickerwasservolumen von 2 000 ml vorgelegt.

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

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

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

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

Die Versuchsbedingungen sollten gewährleisten, dass

- der gesamte Luftraum über der Wasseroberfläche erfasst wird,
- wenig Fremdluft gezogen wird und
- die Belichtung der Wasseroberfläche nur gering durch die Absaugvorrichtung beeinträchtigt wird.

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

Aus der Tabelle 18 gehen die im Verlauf der 8-stündigen Belichtung eingetretenen Veränderungen der Sickerwasserbeschaffenheit hervor.

Tab. 18: *Sickerwasserbeschaffenheit vor und nach Belichtung*

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

Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass sich die Gesamtcyanidkonzentration nach achtstündiger Belichtung um ca. 20 % reduziert hat.

Entscheidender Faktor für die vergleichsweise geringe Abbaurate im Gegensatz zu den unter Pkt. 5.1.3 realisierten Photolyseversuchen ist die begrenzte Eindringtiefe des Lichtes auf Grund des ungünstigen Verhältnisses von bestrahlter Oberfläche zu Sickerwasservorlage.

Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen ging der photolytisch induzierte Abbau der komplexen Cyanide mit einem Anstieg des pH-Wertes und des Spektralen Absorptionskoeffizienten einher.

Auswirkungen auf die einzelnen Stickstoffspezies waren nicht quantifizierbar.

Bei einer Sickerwasservorlage von 2,0 Litern und einer Verringerung des Gesamtcyanidgehaltes von 0,48 auf 0,38 mg/l wurden praktisch 200 µg Cyanid abgebaut.

Tatsächlich wurden unter den experimentellen Bedingungen in der Absorptionsvorlage jedoch nur 0,37 µg Cyanid erfasst, also weniger als 0,2 % der aus dem Sickerwasser freigesetzten Cyanidmenge.

Diese „Bilanzlücke“ kann verschiedene Ursachen haben.

Ausschlaggebend war offenbar die im Rahmen der Versuchsdurchführung unter Freilandbedingungen nicht optimale Erfassung des emittierenden Cyanwasserstoffs.

Es scheint angebracht, derartige Untersuchungen als Laborexperiment in einem geschlossenen System zu realisieren.

Außerdem kann infolge atmosphärisch determinierter Reaktionen bereits ein weiterer Abbau der Blausäure erfolgt sein.

Bezüglich der in der Atmosphäre stattfindenden Stoffumsätze gibt es noch erhebliche Wissensdefizite. Nach BLIEFERT (1997) kommt bei den photochemischen Abbaureaktionen in der Atmosphäre den reaktionsfreudigen Hydroxyl-Radikalen eine zentrale Rolle zu, die eine oxidative Zerstörung der Blausäure zu unschädlichen Verbindungen wie Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser bewirken können.

5.2.4 Schlussfolgerungen

Anhand der theoretisch abgehandelten Reaktionsabläufe konnte gezeigt werden, dass die Hydrolyse einen entscheidenden Reaktionsschritt bei der Eliminierung der photolytisch im Wasser als auch im Boden gebildeten Cyanid-Ionen darstellt.

Durch Ausgasung des flüchtigen Cyanwasserstoffs und Ausfällung von Eisen(III)-hydroxid läuft die Hydrolyse vollständig ab (Totalhydrolyse).

Die Hydrolyse ist mithin ein ausschlaggebender Faktor dafür, dass die photolytisch aus den Cyanoferraten freigesetzten Cyanid-Ionen nicht persistieren.

Auf Grund der „Kurzlebigkeit“ sind die Cyanid-Ionen nicht in der Lage, die Bodenfunktionen oder den Wasserkreislauf nachhaltig zu schädigen.

Die experimentellen Befunde (kein Nachweis leicht freisetzbarer Cyanide über dem methodisch bedingten Anteil) gehen konform mit dem theoretischen Ansatz.

Die kontinuierliche und vollständige Abführung des Cyanwasserstoffs über den Luftpfad stellt infolge natürlicher Verdünnungs- und Verteilungsprozesse in der Atmosphäre keine Gefährdung für den Menschen dar, worauf unter Pkt. 7.2.2 (Inhalative Aufnahme) noch genauer eingegangen wird.

Die in der Atmosphäre ablaufenden Stoffumsätze können derzeit nicht abschließend beurteilt werden.

Vermutlich findet durch photochemische Reaktionen eine weitere Transformation des Cyanwasserstoffs bis zum Kohlendioxid und Stickstoff statt.

Zur Abklärung dieser Abbaumechanismen bedarf es weiterer Forschungsaktivitäten.

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

5.3 Einfluss des pH-Milieus

5.3.1 Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel

Für das Verhalten der komplexen Cyanide im Boden ist die Löslichkeit in Wasser von entscheidender Bedeutung.

Die Lösungsreaktionen zwischen der Festphase und dem Lösungsmittel Wasser werden durch Faktoren des chemischen Milieus bestimmt.

Eine zentrale Steuergröße des chemischen Milieus ist der pH-Wert.

Es wurde bereits darauf verwiesen, dass die Löslichkeit und somit auch die Mobilität von Berliner Blau bei Erhöhung des pH-Wertes zunehmen.

Dabei findet gemäß Reaktionsgleichung **7** (Seite 12) eine Transformation des Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) in das leicht wasserlösliche gelbe Blutlaugensalz statt.

Da die Löslichkeit in realen Matrices durch eine Vielzahl weiterer Einflussfaktoren wie Redoxpotenzial, Fremdionenzusatz, Komplexbildungsreaktionen u. a. überprägt werden kann, sollte mit den nachfolgenden Untersuchungen das pH-abhängige Mobilisierungsverhalten der im Kompost vorliegenden Eisencyanokomplexe näher quantifiziert werden. Zur Erfassung matrixspezifischer Unterschiede im Löslichkeitsverhalten wurde exemplarisch Gasreinigermasse in die Untersuchungen einbezogen.

5.3.2 Quantifizierung der pH-abhängigen Cyanidlöslichkeit und Diskussion

Zur Quantifizierung des pH-abhängigen Löslichkeitsverhaltens wurden mit dem cyanoferrathaltigen Kompost und der Gasreinigermasse entsprechend den Vorgaben der DIN 38414-S4 Elutionstests durchgeführt.

Die pH-Werte der Substrate wurden mit unterschiedlichen Mengen an Säure (Salzsäure 0,5N und 0,1N) bzw. Lauge (Natronlauge 1N) eingestellt.

Zur pH-Stabilisierung musste mehrfach mit Säure bzw. Lauge nachtitriert werden.

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

Die Elutionsdauer betrug normgemäß 24 Stunden. Durch die zeitliche Limitierung der Elution ist es möglich, dass bei kinetisch gehemmten Reaktionen die Extraktion vor Erreichen eines Gleichgewichtszustandes zwischen Fest- und Lösungsphase abgebrochen wurde.

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

Standardgemäß wurde nach der Extraktion der ungelöste Rückstand über Membranfiltration (0,45 µm) von der Flüssigphase getrennt und im Filtrat anschließend der pH-Wert und Gesamtcyanidgehalt bestimmt. In der Lösung wurden mithin die echt gelösten als auch die kolloidal gelösten Cyanide erfasst.

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

Die Tabelle 19 zeigt die pH-abhängige Löslichkeit der Cyanide aus dem cyanoferrathaltigen Kompost im Vergleich mit der Gasreinigermasse.

Tab. 19: *pH-abhängige Löslichkeit der Cyanide aus cyanoferrathaltigem Kompost und Gasreinigermasse*

Kompost (Ausgangskonzentration 816 mg/kg)			Gasreinigermasse (Ausgangskonzentration 8 330 mg/kg)		
pH-Wert	Cyanid _{ges.} [mg/l]	gelöster Anteil [%]	pH-Wert	Cyanid _{ges.} [mg/l]	gelöster Anteil [%]
<1,0	0,04	0,05	2,2	0,16	0,02
1,6	0,04	0,05	3,9	0,73	0,09
2,3	0,04	0,05	5,0	2,65	0,32
3,5	0,04	0,05	5,7	6,50	0,78
4,2	0,04	0,05	6,0	15,6	1,87
5,8	0,06	0,08	7,0	84,7	10,2
7,4	0,23	0,28	7,2	232	27,9
8,5	0,73	0,90	8,1	496	59,5
10,6	3,14	3,90	10,9	754	90,5
12,2	55,3	67,8			

Die Versuchsergebnisse belegen, dass dem pH-Wert im Hinblick auf stattfindende Lösungs- und Mobilisierungsprozesse eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Tendenziell ist mit Erhöhung der Alkalität eine steigende Cyanidfreisetzung in die Lösungsphase zu erkennen, während ein saures pH-Milieu die Löslichkeit stark herabsetzt.

Die Lösungskonzentration ist darüber hinaus vom Cyanidgehalt der Ausgangsmatrix abhängig.

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

Zum Ausschluss von Matrixeffekten wurden zwei weitere Versuchsreihen mit reinem Berliner Blau angesetzt und das pH-abhängige Löslichkeitsverhalten überprüft.

Das Cyanid-/ Wasserverhältnis in der Ausgangssuspension betrug 800 bzw. 6 000 mg/l.

Auch im Falle der Standardansätze musste mittels Säure bzw. Natronlauge zur Stabilisierung der Ziel-pH-Werte mehrfach nachreguliert werden.

Analog zu den vorangegangenen Untersuchungen erfolgte nach einer Extraktionsdauer von 24 Stunden eine Membranfiltration (0,45 µm) mit anschließender pH- und Cyanidbestimmung im Filtrat.

Die ermittelten Gesamtcyanidgehalte und pH-Werte gehen aus der Tabelle 20 hervor.

Tab. 20: *pH-abhängige Löslichkeit von reinem Berliner Blau*

Cyanid-/ Wasserverhältnis 800 mg/l			Cyanid-/ Wasserverhältnis 6 000 mg/l		
pH-Wert	Cyanid _{ges.} [mg/l]	gelöster Anteil [%]	pH-Wert	Cyanid _{ges.} [mg/l]	gelöster Anteil [%]
2,6	0,01	<0,01	2,5	0,11	<0,01
5,6	0,13	0,02	4,6	0,17	<0,01
6,6	7,63	0,95	6,4	5,02	0,08
6,9	14,7	1,84	7,2	858	14,3
7,6	299	37,4	7,8	3 740	62,3
11,8	637	79,6	11,8	3 900	65,0

Es bestätigte sich der pH-abhängige Löslichkeitsverlauf: Alkalische Bedingungen oberhalb eines pH-Wertes von ca. 6 erhöhen den Lösungsgehalt beträchtlich, saure Bedingungen führen zu einer starken Verringerung der Cyanidlöslichkeit.

In der Abbildung 22 ist der tendenzielle Löslichkeitsverlauf der Versuchsvarianten veranschaulicht.

Die Gasreinigermasse zeigt bereits bei dem substrateigenen pH-Wert von ca. 5,5 eine erhöhte Cyanidlöslichkeit.

Im Kompost verschiebt sich die Cyanidlöslichkeit in den alkalischen Bereich.

Das Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) ist folglich im Kompost in einem größeren pH-Bereich stabil.

Die Berliner-Blau-Varianten liegen im Löslichkeitsverhalten zwischen der Gasreinigermasse und dem Kompost, wobei zwischen pH 6,5 und 7,0 ein Löslichkeitssprung zu verzeichnen ist.

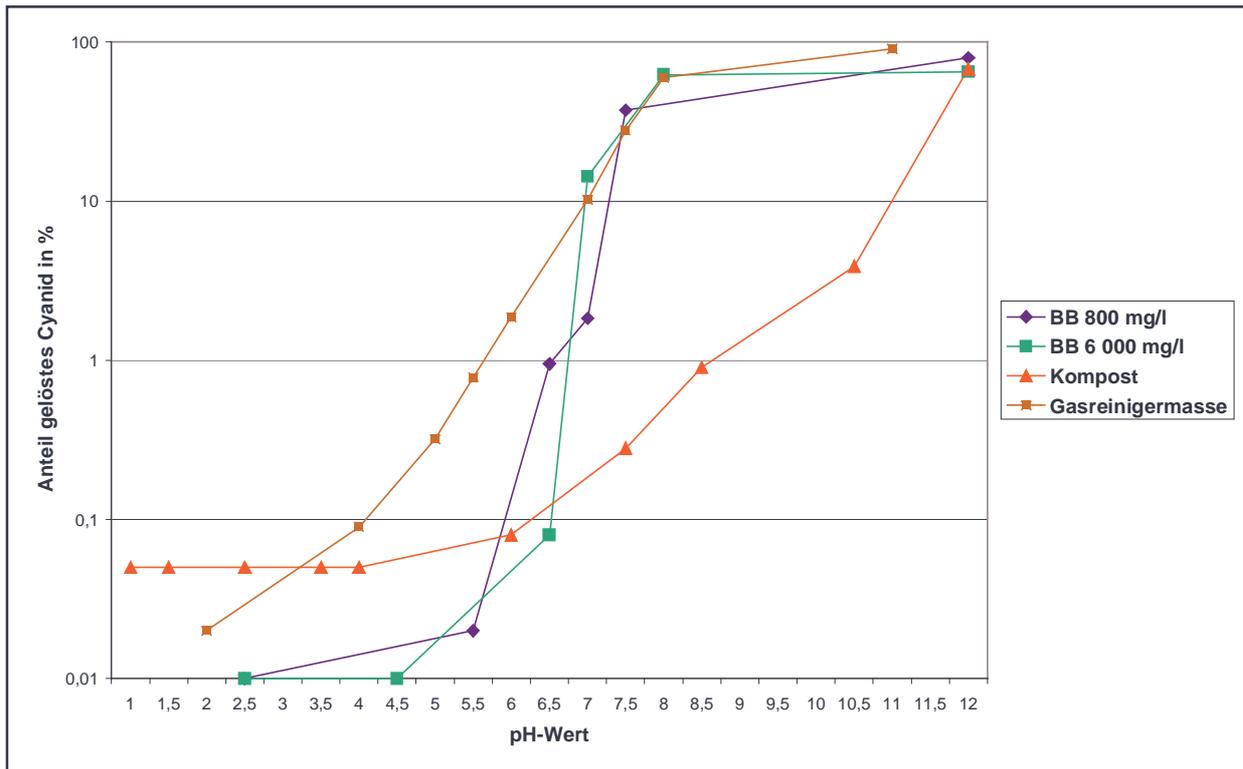


Abb. 22: Einfluss des pH-Wertes auf die Cyanidlöslichkeit

Das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten ist auf matrixbedingte Einflüsse, die durch die Vielzahl der im Probenmaterial enthaltenen Begleitstoffe verursacht werden, zurückzuführen.

Der Kompost unterscheidet sich beispielsweise von der Gasreinigermasse durch einen hohen Calciumcarbonatgehalt, der sich wesentlich auf das Puffervermögen des Substrates und die damit einhergehenden Säure-/Basereaktionen auswirkt.

Die Pufferung kann aber auch auf anderen instationären Prozessen wie Ionenaustausch, Biosorption von Nährstoffen und Sulfatsorption sowie Fällungs- und Auflösungsprozessen von Eisen, Mangan und Aluminium beruhen, wobei Alkalität bzw. Azidität verbraucht oder produziert wird (ERIKSSON, 1986).

Diese Pufferreaktionen sind zum Teil noch wenig aufgeklärt und laufen unter Umständen auch antagonistisch ab.

So wird beispielsweise das im alkalischen Milieu aus dem Berliner Blau freigesetzte Fe^{3+} durch Ausfällung von $Fe(OH)_3$ Alkalität verbrauchen, während die Auflösung von Carbonaten eine Freisetzung von Alkalität verursacht.

Welcher Reaktionsablauf in natürlichen Vielstoffsystemen letztlich mit welchem Anteil zur Alkalität/Azidität beiträgt und dadurch die Cyanidfreisetzung erhöht/verringert, ist im Einzelnen nicht quantifizierbar.

5.3.3 Cyanidlöslichkeit im sauren Milieu

Die Messreihen belegen eine deutliche Verringerung der Cyanidlöslichkeit im sauren pH-Milieu.

Der mobilisierbare und damit potenziell resorptionsverfügbare Cyanidanteil ist demnach unter sauren Bedingungen stark herabgesetzt.

Diese Aussage ist im Hinblick auf das Verhalten von Berliner Blau unter den speziellen pH-Verhältnissen der Verdauungssäfte des Gastrointestinaltraktes von entscheidender Bedeutung.

Inwieweit es unter den sauren pH-Bedingungen des Magensaftes aus ingestiertem Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) zur Freisetzung von Cyanwasserstoff kommt, sollte mit der folgenden Versuchsdurchführung nachgewiesen werden.

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

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

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

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

5.3.4 Schlussfolgerungen

Der pH-Wert hat für die Freisetzung von Cyanid in die Lösungsphase einen hohen Stellenwert.

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

Als Primärreaktion findet durch den Alkalizusatz eine Transformation des Berliner Blau zu gelbem Blutlaugensalz statt, das eine gute Wasserlöslichkeit ausweist. Dabei wird das 3-wertige Eisen aus dem Komplex-Ion verdrängt.

Diese Austauschreaktion geht nicht mit der Bildung von leicht freisetzbarem Cyanid einher.

Unter sauren Bedingungen ist eine Verringerung der Cyanidlöslichkeit auf weniger als 0,05 % der Ausgangskonzentration zu verzeichnen.

Die Vergleichsuntersuchung mit der Gasreinigermasse zeigte, dass sich matrixbedingte Unterschiede auf die Cyanidfreisetzungsraten auswirken.

Im Kompost wurde eine höhere pH-Beständigkeit festgestellt, was bei gleichem pH-Wert eine verminderte Cyanidfreisetzung über den Wasserpfad zur Folge hat.

Der hohe Kalkgehalt im Kompost bewirkt eine weitgehende Konstanthaltung des pH-Milieus. Langfristig betrachtet ist mit zunehmender Entkalkung von einer Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich und folglich von einer Verringerung der Cyanidfreisetzungsraten auszugehen.

Der verfügbare Cyanidanteil ist auf Grund der begrenzten Löslichkeit des Eisen(III)-hexacyanoferrats(II) unter physiologischen pH-Bedingungen stark eingeschränkt.

Eine Freisetzung von Cyanwasserstoff wurde, auch unter sehr sauren Bedingungen wie sie beispielsweise im Magensaft vorliegen, nicht festgestellt.

5.4 Einfluss des Redox-Milieus

5.4.1 Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel

Das Redoxpotenzial stellt eine weitere wesentliche Steuergröße des chemischen Milieus dar, die das Stabilitätsverhalten der komplexen Cyanide beeinflussen kann.

Redoxreaktionen müssen immer als gekoppelte Gleichgewichte betrachtet werden, bei denen neben dem Elektronenübergang zusätzlich ein Protonentransfer und damit eine pH-Änderung stattfindet.

Unter Pkt. 2.3.3 wurde bereits darauf eingegangen, dass es nicht gelang, durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen das pH- und E_H -abhängige Stabilitätsverhalten der komplexen Cyanide zu prognostizieren.

Die Diskrepanz zwischen den berechneten Gleichgewichten und den verfügbaren Messdaten beruhte insbesondere darauf, dass nicht alle im System vorhandenen Spezies bekannt sind und bei der Berechnung Berücksichtigung fanden.

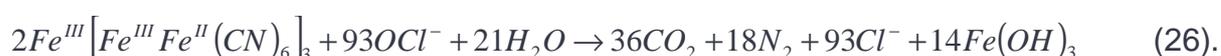
Außerdem gelten die errechneten Stabilitätsbeziehungen nur für thermodynamische Gleichgewichte, die unter natürlichen Bedingungen bei langsam ablaufenden Reaktionen häufig nicht erreicht werden.

Die folgenden Laborexperimente zielten darauf ab, den Einfluss des Redoxpotenzials auf die Stabilität der als Berliner Blau im Kompost vorliegenden Cyanide zu untersuchen und zu bewerten.

5.4.2 Redoxeinfluss auf die Komplexstabilität

Der Kompost wurde mit einer definierten Menge an Oxidationsmittel (Natriumhypochlorit) bzw. Reduktionsmittel (Hydroxylaminhydrochlorid) im batch-Ansatz suspendiert. Es wurden 100 g originalfeuchter Kompost mit der jeweiligen Menge an Oxidationsmittel versetzt und 24 Stunden über Kopf geschüttelt. Anschließend wurden im Filterkuchen der Cyanidgehalt und der Trockenrückstand bestimmt.

Die theoretisch für die vollständige Zersetzung der Komplexverbindung benötigte Oxidationsmittelmenge errechnete sich nach folgender Reaktionsgleichung:



Demnach werden 7,15 g NaOCl bis zur vollständigen Zersetzung von 1,0 g Cyanid benötigt.

Eingegangen in die Berechnung der erforderlichen Oxidationsmittelmenge sind außerdem die Dichte und der wirksame Chloranteil der Hypochloritlauge.

In einem ersten Versuchsansatz wurde mit einem zweifachen Überschuss der theoretisch erforderlichen Oxidationsmittelmenge gearbeitet.

Bei einem zweiten Ansatz erfolgte mittels Natronlauge eine vorherige Anhebung des pH-Wertes auf >12. Ziel war es, durch vorangehende Umwandlung des Berliner Blau in das gut wasserlösliche gelbe Blutlaugensalz die Komplexzerstörung zu forcieren.

In beiden Fällen wirkte sich der Oxidationsmitteleinfluss nicht auf die im Kompost vorliegende Cyanidkonzentration aus.

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

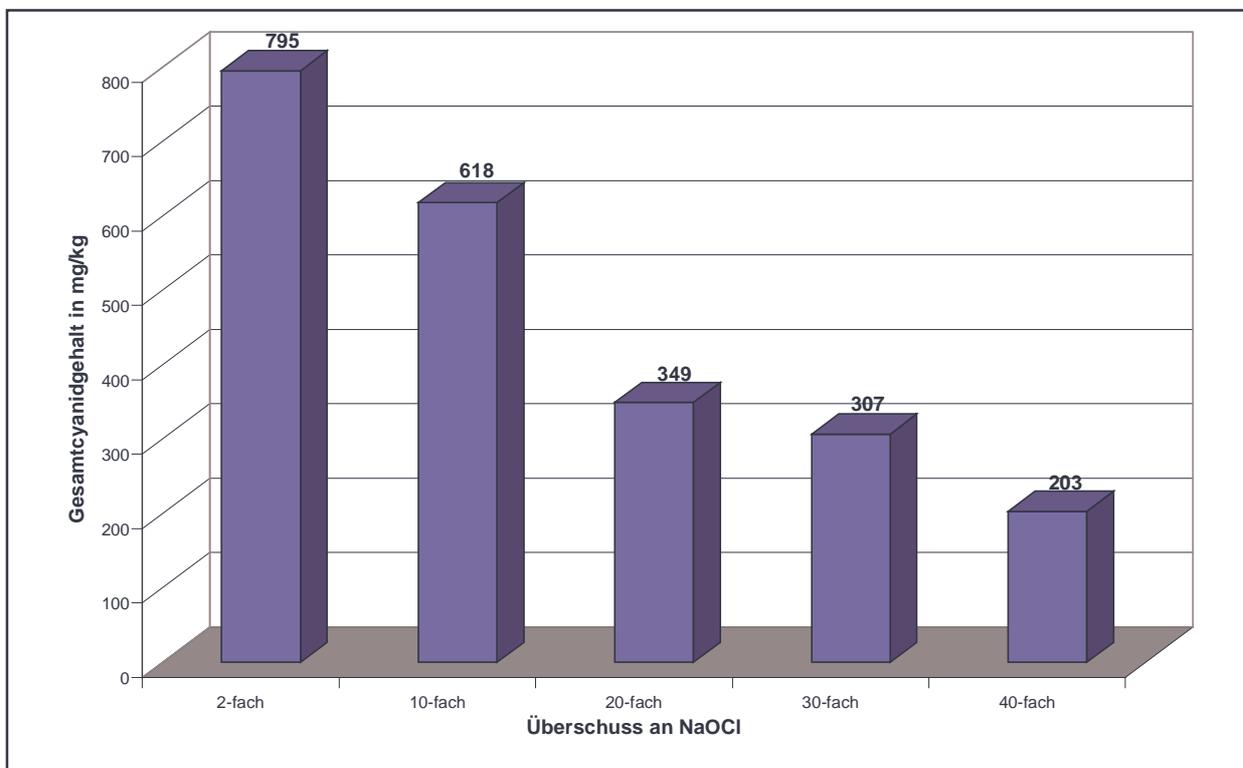


Abb. 23: Oxidationsmitteleinfluss auf die Komplexstabilität

Die Messresultate verdeutlichen, dass die im Kompost vorliegenden Eisencyan-komplexe prinzipiell oxidativ zerstört werden können.

Die Erhöhung der Oxidationsmittelmenge hatte Einfluss auf die Cyanideliminierungs-rate.

Bei einem 40-fachen Überschuss der theoretisch benötigten Menge an Chlorbleich-lauge wurde eine ca. 75 %ige Zerstörung der Komplexverbindung erreicht.

Während des Versuchsablaufs wurde eine Verschiebung des pH-Milieus vom Alkali-schen in den Neutralbereich festgestellt. Die redoxbedingt stattfindenden Elektronen-übergänge gehen folglich mit einem Protonentransfer einher.

Das belegt, dass die ablaufenden Redoxreaktionen auch an Säure-/Base-Reaktionen gekoppelt sind.

Angaben bezüglich einer reduktiven Zerstörung des Cyanoferratkomplexes wurden in der einschlägigen Fachliteratur nicht publiziert.

Das steht im Einklang damit, dass nach Behandlung des Komposts mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) keine Gehaltsveränderung erzielt wurde.

Die Prüfberichte zu den realisierten Versuchsdurchführungen sind als Anlage 9 bei-gefügt.

5.4.3 Schlussfolgerungen

Im Ergebnis der Versuchsdurchführungen konnte gezeigt werden, dass die im Kompost vorliegenden Eisencyan-komplexe außerordentlich redoxstabil sind.

Prinzipiell war zwar unter den extremen Laborbedingungen eine Zerstörung des Berli-ner Blau durch chemische Oxidation möglich.

Allerdings reflektierten die im Rahmen der Versuchsdurchführungen simulierten Redox-verhältnisse nicht die realen Umweltbedingungen. Sie erlauben nicht einmal eine Aus-sage zum sogenannten „worst case“, da ein derartig extremer Redoxeinfluss unter Praxisbedingungen nicht realisierbar ist.

Das Redoxpotenzial ist im Falle der Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Verbindungen als lösungswirksamer Faktor unbedeutend. Natürliche redoxspezifische Eingriffe in das etablierte Redoxsystem des Komposts bewirken folglich keine Cyanidmobilisierung und Lösungsfreisetzung, wie es durch Erhöhung des pH-Wertes möglich ist.

5.5 Mikrobieller Abbau

5.5.1 Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel

In der Literatur ist beschrieben, dass sich Mikroorganismen-Populationen an Cyanid adaptieren können (MATTHEß, 1994).

Sofern sich die Ausgangscyanidkonzentration nicht schädlich auf den Mikroorganismenbesatz auswirkt, kann freies Cyanid von einigen Bakterien als Stickstoff- und Kohlenstoffquelle genutzt werden.

Als Schwellenwert gibt KNIE (1966) unter optimalen Bedingungen eine Konzentration von 50 mg/l CN^- an.

Die Möglichkeit, dass die als Eisen(II)-hexacyanoferrat(II) im Kompost vorliegenden Cyanide überhaupt einem mikrobiellen Abbau zugänglich sind, wurde auf Grund der mangelnden Bioverfügbarkeit dieser Cyanidspezies von vorn herein als gering erachtet. Als begrenzende Größen wurden vor allem die geringe Wasserlöslichkeit, die makromolekulare Struktur und die außerordentliche Redoxstabilität angesehen.

Die Annahme wurde gestützt durch die Ergebnisse des Feldversuches, die keinen Abbau der eisenkomplexierten Cyanide indizierten.

Da aber in Gegenwart von gut verwertbaren Cosubstraten die biologische Umsetzung von nicht oder nur schwer angreifbaren Kontaminanten beeinflusst werden kann, sollen im Rahmen dieser Arbeit die anfänglich erfolgversprechenden Abbaubersuche der Firma KATHAR BIO-TECHNOLOGIE SERVICE aus den USA Erwähnung finden.

Bei cometabolischen Umsetzungen gewinnen die Mikroorganismen keine Energie wie es bei der Mineralisierung der Fall ist.

Die entsprechenden Mikroorganismen benötigen für diesen Typ des Abbaus immer zusätzliche organische Nährstoffe zur Erhaltung ihrer Lebensfunktionen, was im Falle des Komposts auf Grund seiner hohen Anteile an Zuschlagstoffen (Rindenmulch, Papier) gewährleistet ist.

Die Cosubstrate können als „Initialzündler“ die nötige Energie für die Synthese spezifischer Abbauenzyme liefern, oder bei ähnlicher Grundstruktur die Synthese von Enzymen induzieren, die zum Abbau der Kontaminanten benötigt werden.

Sie können aber auch als besser verwertbare Substrate den Abbau der Kontaminationen verhindern bzw. verzögern (SWINDOLL et al., 1988).

Ein cometabolischer Abbau ist auch durch die Eigenschaften der ligninolytischen Enzymsysteme von Weißfäulepilzen möglich, wobei die Umsetzung durch eine unspezifische radikalische Oxidation erfolgt.

Mit diesen Enzymsystemen, deren Wirkungsmechanismen im Detail noch nicht aufgeklärt sind, können Pilze durch radikalkatalysierte Spaltungsreaktionen auch besonders persistente Schadstoffe abbauen (KÄSTNER, 2002).

5.5.2 Versuchsdurchführung

Die Firma KATHAR BIO-TECHNOLOGIE SERVICE und der Hersteller des cyanidhaltigen Komposts führten zur Überprüfung der biologischen Abbauleistung nach Zugabe spezieller cyandestruktiver Mikroorganismen („Cogen V“) Mietenversuche durch.

Der detaillierte Umfang der dem Sanierungsversuch vorausgegangenen Voruntersuchungen zur Prüfung der Eignung der Biologie zum Abbau der im Kompost vorliegenden komplexen Cyanide wurde seitens der Versuchsträger nicht bekannt gegeben. Publiziert wurden lediglich die Ergebnisse eines Laborversuches, der nach ca. vierwöchiger Applikation der Spezialkulturen eine Abminderung von 800 auf <100 mg/kg Gesamtcyanid auswies.

Die verfahrensbezogenen Randbedingungen bei der Versuchsdurchführung wurden durch die Firma KATHAR BIO-TECHNOLOGIE SERVICE festgelegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich der Sanierungsverlauf durch externe Kontrolle der Veränderung der Cyanidkonzentration im Substrat verfolgt.

Die Mieten wurden am 20.03.2001 auf dem Gelände der Firma Südhumus in Hartmannsdorf mit Abmessungen von ca. 5,0 x 2,5 x 1,0 m angelegt.

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

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

Eine Miete wurde als Kontrollansatz mit ca. 8 m³ unbehandeltem Kompost befüllt.

Das Substrat der zweiten Miete wurde vor Einbringung mit 2,75 kg „Cogen V“ beimpft. Es handelte sich hierbei um ein auf Maisstärke angereichertes Trockenpräparat, das durch Rehydrieren wieder aktiviert wurde.

Die Zugabe der Kulturen erfolgte über die Düngemitteldosiereinrichtung der Firma Südhumus.

Die Ergebnisse der Kontrolluntersuchungen sind in der folgenden Tabelle aufgezeigt.

Tab. 21: *Entwicklung der Cyanidgehalte nach Mikrobenzusatz*

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

Erläuterungen: ¹⁾ arithmetischer Mittelwert aus drei Einzelbestimmungen

Nach vierwöchigem Beobachtungszeitraum wurde keine biologische Umsetzung der im Kompost vorliegenden Cyanide erzielt.

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

Es kann dennoch eine Aussage über die Abbaueffizienz nach einem längeren Zeitraum getroffen werden, da aus dem beimpften Substrat eine Mindermenge von ca. 15 kg entnommen und als Kleinstversuch parallel unter Freilandbedingungen beobachtet wurde.

Auch nach einem Beobachtungszeitraum von neun Wochen war mit einem Gesamtcyanidgehalt von 841 mg/kg keine Biodegradation festzustellen.

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

Auch der zweite Versuchsansatz führte nach 14-tägiger Kontrolle zu keinem anderen Ergebnis. Mit einem Gesamtcyanidgehalt von 810 mg/kg konnte kein Abbau festgestellt werden.

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

5.5.3 Schlussfolgerungen

Die Versuchsergebnisse verdeutlichen, dass weder die autochthone (standorteigene) Mikroflora noch die zugesetzten Mikroorganismen die im Kompost vorliegenden Cyanide biologisch umzusetzen vermochten.

Maßgebender Faktor für die Persistenz der Eisenhexacyanoferrate gegenüber einem mikrobiellen Abbau ist die mangelnde Bioverfügbarkeit der vorliegenden Cyanidspezies. Auch cometabolisch wurde der Abbau des sehr stabilen Cyanokomplexes nicht katalysiert.

Die im Kompost enthaltenen gut abbaubaren organischen Bestandteile werden von den Mikroorganismen konkurrierend als Kohlenwasserstoff- und Energiequelle genutzt.

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

Die Befunde korrelieren mit den von DORNIG (2001) mit einem Bodenrespiromaten gewonnenen Ergebnissen.

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

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

6 BIOLOGISCHE TESTVERFAHREN

6.1 Allgemeines

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

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

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

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

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

Zu den biologischen Testverfahren gehören auch Pflanzenverfügbarkeitsuntersuchungen.

6.2 Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit

6.2.1 Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel

Die unter den extremen Bedingungen des Aufschlussverfahrens im Kompost ermittelten Cyanidgehalte können über den Schadstofftransfer vom Boden in die Nutzpflanze und das reelle Risikopotenzial für den Menschen als Endglied der Nahrungskette keine Auskunft geben.

Die Pflanzenverfügbarkeit eines Stoffes wird nicht nur durch den Elementvorrat im Boden, sondern primär auch durch die Bindungsintensität und damit von den im Einzelfall vorliegenden Boden- und Schadstoffeigenschaften bestimmt.

Der Schadstofftransfer vom Boden zur Nutzpflanze ist, wie in Abbildung 24 dargestellt, über systemische Aufnahme (über die Pflanzenwurzel) als auch über den Verschmutzungspfad (durch anhaftende Bodenpartikel oder luftgetragene Deposition) möglich.

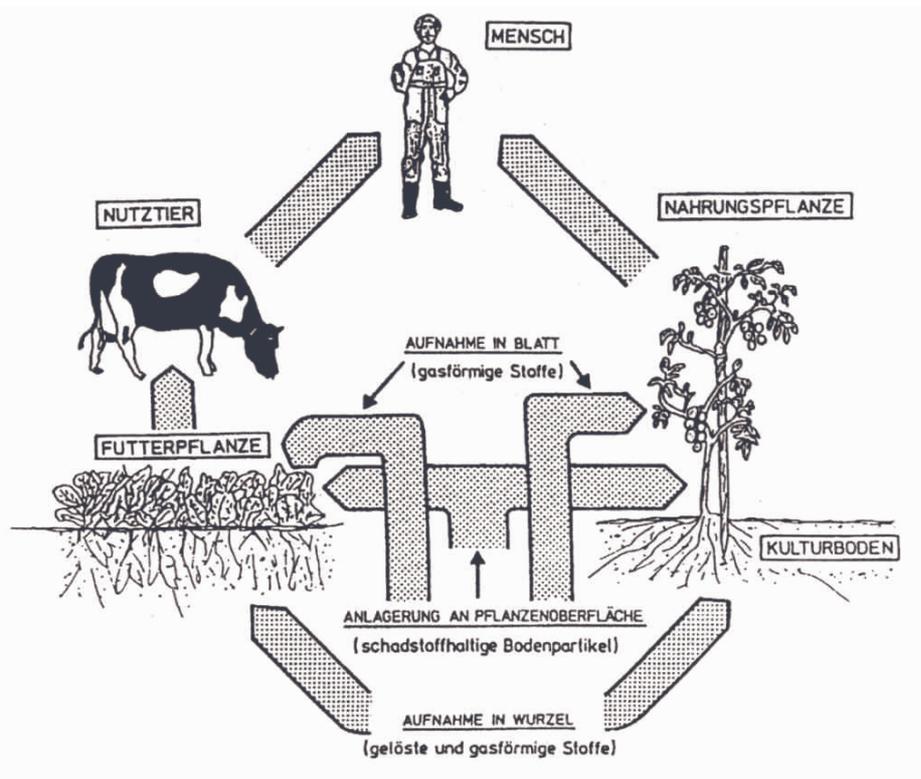


Abb. 24: Bodenbeeinträchtigung und Übergang von Schadstoffen in die Nahrungskette (KÖNIG, 1991)

Mit den durchgeführten Freilandversuchen wurde anhand von Rückstandsanalysen der aufwachsenden Vegetation die Pflanzenverfügbarkeit der im Kompost vorliegenden Cyanoferrate überprüft.

Da es hinsichtlich der Schadstoffaufnahme erhebliche artspezifische Unterschiede gibt, wurden für die Versuchsdurchführungen Testpflanzen gewählt, die sich durch ein relativ hohes Anreicherungsvermögen auszeichnen. Aus Gründen der Repräsentativität sollte es sich außerdem um Pflanzenprodukte handeln, die häufig in Kleingärten angebaut werden.

Diesen Anforderungen werden Möhren als auch Radieschen gerecht.

6.2.2 Versuchsdurchführung

Die Samen der Versuchspflanzen wurden in cyanoferrathaltigem Kompost und als Kontrollansatz in cyanidfreier Gartenerde eingesät und im Freiland exponiert.

Versuchsgefäße:	Edelstahlbehältnisse mit Ablauf und einer Abmessung von je 0,35 x 0,35 m
Versuchsdauer:	30.06. – 03.09.2001

Im frühen Wachstumsstadium wurden zwischen den Ansätzen keine Unterschiede festgestellt.

Nach einer Vegetationsdauer von drei bis vier Wochen zeigten sich bei den auf cyanidhaltigem Kompost angesäten Radieschen Wachstumsdepressionen.

Nach einer etwa zehnwöchigen Vegetationsdauer waren die Knollen nur gering ausgebildet und die oberirdischen Pflanzenteile geschossen.

Das Wachstum wurde neben dem hohen Organikgehalt vermutlich auch durch die Verdichtung des Substrates beeinflusst, wodurch nur eine ungenügende Sauerstoffdiffusion möglich war.

Bei dem Ansatz mit Möhren wurden diese Symptome nicht festgestellt.

Die Untersuchung der Pflanzen wurde in der Verzehrform vorgenommen. Zur Abtrennung des verschmutzungsbedingten Schadstoffanteils wurden die Möhren und Radieschen im gewaschenen Zustand analysiert.

Diese Vorgehensweise stellte sicher, dass nur die systemisch aufgenommenen Cyanide analytisch erfasst wurden.

Die Messresultate gehen aus der Tabelle 22 hervor.

Tab. 22: *Ergebnisse der Pflanzenuntersuchungen*

Pflanzenart/Substrat	Cyanid _{ges.} [mg/kg]
Möhren	
cyanidhaltiger Kompost	<0,30
cyanidhaltiger Kompost	<0,30
Gartenerde	<0,30
Radieschen	
cyanidhaltiger Kompost	0,70
Gartenerde	0,71
Einkaufsmarkt	0,40
Einkaufsmarkt	0,59

Erläuterungen: Die Ergebnisse sind bezogen auf die Frischsubstanz.

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

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

Auch in diesen Radieschen wurden geringe Cyanidgehalte quantifiziert, was darauf deutete, dass es sich um Cyanide natürlichen Ursprungs handelt.

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

Die Bestimmungsgrenze wurde gemäß DIN 32645 nach der Leerwertmethode aus den verfahrensabhängigen Blindwerten ermittelt. Es handelt sich hierbei um die geringste Konzentration, die mit ausreichender statistischer Sicherheit quantitativ noch bestimmt werden kann.

Leicht freisetzbare Cyanide wurden im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens identifiziert. Sie sind aufschlussbedingt begründet, worauf in den vorangegangenen Kapiteln bereits mehrfach verwiesen wurde.

6.2.3 Schlussfolgerungen

Als Fazit der Pflanzenuntersuchungen bleibt festzuhalten, dass die im Kompost vorliegenden komplexen Cyanide nicht bioverfügbar sind.

Zur Bewertung der Pflanzenergebnisse werden in der Regel die Höchstgehalte der Futtermittel-Verordnung sowie die Lebensmittel-Richtwerte des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) herangezogen.

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

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

Die Höchstwerte differieren von 10 mg/kg (Alleinfuttermittel für Küken) bis 350 mg/kg (Leinextraktionsschrot) und beziehen sich auf freies Cyanid.

Erwartungsgemäß wurden im Ergebnis der Pflanzenuntersuchungen keine leicht freisetzbaren Cyanide nachgewiesen, da diese trotz photolytischer Freisetzung nicht persistieren.

Die Lebensmittel-Richtwerte markieren eine Risikoschwelle im Hinblick auf das Schutzziel menschliche Gesundheit und haben keinen gesetzlich bindenden Charakter.

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

Im Ergebnis der Pflanzenuntersuchungen ist zu konstatieren, dass die auf dem cyanidhaltigen Kompost angebauten Pflanzenprodukte lebensmittel- und futterrechtlich unbedenklich sind.

Ein wachstumshemmender Einfluss zeigte sich bei den Radieschen auf Grund des hohen Organikgehaltes und der Verdichtung des Substrates.

Dass die im Kompost enthaltenen Cyanoferrate nicht pflanzenverfügbar sind, ist im Wesentlichen der geringen Wasserlöslichkeit der vorliegenden Cyanidspezies geschuldet. Begrenzender Faktor für den systemischen Aufnahmepfad ist nicht zuletzt die makromolekulare Struktur der Komplexverbindung.

Prinzipiell können zwar pH-bedingte Milieuänderungen das Löslichkeitsverhalten der Eisencyanverbindungen beeinträchtigen. Bei Erschöpfung der Pufferkapazität des Komposts und Verschiebung des pH-Milieus unter 7 ist jedoch eher von einer weiteren Abnahme der Löslichkeit auszugehen.

Aus den Ergebnissen der Pflanzenversuche kann abgeleitet werden, dass eine Eliminierung der als Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) vorliegenden Cyanide durch Phytoremediation keine Erfolg versprechende Methode ist.

Phytoremediation bezeichnet eine Reihe von Technologien, bei der Pflanzen zur Sanierung verunreinigter Böden eingesetzt werden (Rock, 1999).

Die mangelnde Bioverfügbarkeit der im Kompost vorliegenden komplexen Cyanide war letztlich auch ausschlaggebend für die nicht stattfindende Verstoffwechslung durch Mikroorganismen.

6.3 Bestimmung gasförmiger Phytotoxine

6.3.1 Theoretischer Hintergrund und Untersuchungsziel

Inwieweit aus dem Kompost gasförmige, phytotoxisch wirkende Substanzen freigesetzt werden, sollte über einen Keimpflanzenversuch mit Kresse, die innerhalb der Gasphase über dem Substrat wächst, nachgewiesen werden (VDLUFA, 1997).

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

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

6.3.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde als Parallelansatz durchgeführt.

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

Das Gefäß wurde mit einem Glasdeckel abgedeckt, wobei ein ca. 1,0 mm großer Lüftungsspalt belassen wurde. In gleicher Weise wurde eine cyanidfreie Vergleichsprobe behandelt.

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

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

6.3.3 Schlussfolgerungen

Das ermittelte Ertragsergebnis der Kompostvariante erreichte 102 % des Frischsubstanzenertrages des Vergleichssubstrates.

Es kann in diesem Fall geschlussfolgert werden, dass die Größenordnung des infolge von Photolyse und Hydrolyse freigesetzten Cyanwasserstoffs phytotoxisch unwirksam ist.

Die Prüfergebnisse zu den biologischen Tests sind in der Anlage 11 aufgeführt.

6.4 Weitere Toxizitätstests

UHLEMANN (2001) führte mit dem eisencyanhaltigen Sickerwasser aus dem Freilandversuch folgende Toxizitätstests durch:

- Lemnatest (Wasserlinsentest),
- Keimungstest,
- Daphnientest und
- Fischtest.

Es handelte sich hierbei um Kurzzeittests, die Auskunft über die akute Toxizität des Sickerwassers unter den gebotenen Versuchsbedingungen geben.

Im Lemnatest wurde an den Wasserlinsen keine phytotoxische Wirkung beobachtet. Diese Aussage konnte durch das Ergebnis des Keimungstests unteretzt werden.

Es wurde keine hemmende Wirkung und kein Phytozideinfluss auf die Keime (Kresse, Weißer Senf) festgestellt.

Auch im Fischtest und Daphnientest zeigte das Sickerwasser keine toxische Wirkung auf die Testorganismen.

7 GEFÄHRDUNGSABSCHÄTZUNG

7.1 Bewertungsmaßstäbe

7.1.1 Allgemeines

Bei der vorzunehmenden Gefährdungsabschätzung gehen Lehrbuchwissen, Konvention und die aus den Versuchsdurchführungen gewonnenen Erkenntnisse eine enge Symbiose ein.

Nur unter gesamthafter Berücksichtigung all dieser Daten und umweltrelevanten Sachverhalte ist eine belastbare und nachvollziehbare Risikobewertung möglich.

Inwieweit durch die Anwesenheit eines Schadstoffes im Boden eine Gefährdung ausgeht, hängt nicht nur von der Art und der Konzentration des jeweiligen Schadstoffes ab, sondern wird maßgeblich durch das Transformations- und Ausbreitungsverhalten des betrachteten Stoffes sowie der konkreten Expositionssituation beeinflusst.

Die Exposition ist also ein entscheidendes Kriterium bei der Beurteilung von stoffbedingten Risiken für den Menschen und die Umweltschutzgüter.

Ob eine toxische Wirkung auftritt, hängt vor allem von der Menge des Stoffes (Dosis) und seiner Verweildauer in Organismus ab.

Letztlich ist es immer die am Wirkort verfügbare und reaktionsfähige Stoffmenge, die für Art und Ausmaß eines Effektes oder eine Schädigung von Bedeutung ist.

Die toxikologische Stoffbewertung erfolgt auf der Grundlage messbarer, biochemischer, physiologischer, morphologischer, genetischer Effekte sowie Kenntnissen zur Kanzerogenität, Mutagenität, Teratogenität, Embryotoxizität.

Wichtigste Kriterien sind die Ergebnisse akuter, subakuter, chronischer und subchronischer Toxizitätstests.

Zu beachten ist, dass Angaben zu Wirkquantitäten aus Tierexperimenten, Untersuchungen an Mikroorganismen oder Zellkulturen höherer Organismen stammen und damit für den Menschen nur Modellcharakter haben.

Lediglich in Fällen, in denen tierexperimentelle Ergebnisse durch Daten aus epidemiologischen Studien der Wirkungen an Menschen, zum Beispiel bei Exposition am Arbeitsplatz, untersetzt werden können, ist eine relativ sichere Aussage zu ursächlichen Zusammenhängen zwischen Schadstoffexposition und toxischer Wirkung möglich.

Als humantoxikologische Bewertungsmaßstäbe werden im Rahmen dieser Arbeit die sogenannten **TRD**-Werte (**t**olerierbare **r**esorbierte **D**osis) herangezogen.

Die TRD-Werte entsprechen in ihrer Definition, Ableitungsmethodik und ihrem Schutzniveau weitgehend den von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) oder anderen Organisationen, wie der amerikanischen Umweltbehörde EPA, abgeleiteten Werten.

Sie geben tägliche Körperbelastungen an, bei denen nach Stand des Wissens bei Exposition über Lebenszeit auch bei empfindlichen Personen nicht mit Gesundheitsschädigungen zu rechnen ist.

Die tolerierbaren resorbierten Körperdosiswerte erfüllen die Anforderungen an Nachvollziehbarkeit, methodischer Einheitlichkeit, Pfadspezifität und Aktualität und stellen damit eine wesentliche Fortentwicklung zu bisherigen Bewertungsmaßstäben dar.

An Arbeitsplätzen werden hingegen zum Teil deutlich höhere Schadstoffkonzentrationen toleriert, da hier nur ein Teilkollektiv der Gesamtbevölkerung, nämlich gesunde, erwerbstätige Erwachsene, exponiert sind.

Diese sind zusätzlich durch die arbeitsmedizinische Betreuung geschützt und die Exposition gegenüber gefährlichen Stoffen unterliegt besonderen Einschränkungen.

Der Beurteilung der Ökotoxizität kommt auf Grund der begrenzten Belastbarkeit der natürlichen Ökosysteme eine besondere Bedeutung zu.

Bezüglich der Strukturen und Funktionen von Ökosystemen liegen gegenwärtig allerdings nur Teilkenntnisse vor.

Außerdem ist nicht abschließend geklärt, wie die Funktionsfähigkeit von Ökosystemen beschrieben und vor allem, wie sie kontrolliert werden kann.

Die Folgewirkungen eines Eingriffs in ein Ökosystem können dadurch nur in begrenztem Umfang erfasst und bewertet werden.

Die Bewertung der Ökotoxizität beschränkt sich in der Regel auf die Untersuchung von Organismen und Populationen, die für Labortests geeignet und möglichst für ein Ökosystem repräsentativ sind und bei denen Effekte leicht messbar oder erkennbar sind.

Ermittelt werden zumeist akut toxische Wirkungen, seltener chronische Toxizitäten bei aquatischen und terrestrischen Organismen (vgl. Pkt. 6.1).

7.1.2 Humantoxikologische Bewertungsmaßstäbe

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

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

Ausgangspunkt für die Ableitung der TRD-Werte sind Beobachtungen beim Menschen oder im Tierversuch. Es wurde jeweils für kurzfristige und langfristige Exposition für die Aufnahmepfade inhalativ, oral und dermal der „lowest observed adverse effect level“ (LOAEL) bzw. der „no observed adverse effect level“ (NOAEL) ermittelt. Dabei wurden die empfindlichsten Endpunkte bei den empfindlichsten Tierspezies zu Grunde gelegt, wenn nicht begründete Hinweise auf eine nicht gegebene Übertragbarkeit auf den Menschen bestanden.

Zur Berücksichtigung der Unsicherheiten, die aus der Verwendung von tierexperimentellen Daten oder ungenügenden Humandaten resultierten, wurden bei der Ableitung der TRD-Werte Sicherheitsfaktoren zum Ansatz gebracht.

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

Bezüglich der Details zu den Ableitungsmaßstäben wird auf den Bundesanzeiger Nummer 161a vom 18.06.1999 verwiesen.

Für *kurzfristige orale Exposition* mit leicht freisetzbaren Cyaniden wurde ein TRD-Wert von

20 µg/kg · d

ermittelt (HASSAUER & GRIEM, 1999).

Für *kurzfristige inhalative Exposition* beträgt die Referenzkonzentration

2 mg/m³.

Unter kurzfristiger Exposition wird ein Zeitraum bis zu vier Wochen verstanden.

Für *langfristige orale bzw. inhalative Belastungen* werden TRD-Werte von

10 µg/kg · d

angegeben.

Für die dermale Exposition kann auf Grund der unsicheren Datenlage kein TRD-Wert angegeben werden.

Bei inhalativer Exposition mit gasförmigem HCN wurde eine ca. 70%ige Resorption, für die Aufnahme in partikulärer Form eine Resorptionsquote von ca. 50 % veranschlagt.

Bei oraler Exposition wird von einer vollständigen Resorption ausgegangen.

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

7.2 Humantoxikologische Gefährdungsabschätzung

7.2.1 Zusammenfassende Darstellung des Abbauverhaltens der komplexen Cyanide und Aufnahmepfade

Die gewonnenen Labor- und Felddaten zum Abbauverhalten der im Kompost vorliegenden Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Verbindungen belegen, dass diese außerordentlich persistent sind.

Ausdruck dafür sind die über einen Zeitraum von zweieinhalb Jahren nahezu unverändert gebliebenen Cyanidgehalte.

Obleich nachweislich ein photolytischer Zerfall der Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Verbindungen an der Bodenoberfläche stattfindet und mit dem Sickerwasser gelöste Anteile ausgetragen werden, führten diese Prozesse im Beobachtungszeitraum zu keiner messbaren Abreicherung der im Substrat vorliegenden Cyanidkonzentrationen. Auch Redoxeinfluss und mikrobielle Aktivitäten bewirken unter realen Umweltbedingungen keinen Abbau des Cyanokomplexes.

Selbst unter den extremen Aufschlussbedingungen der Norm ist nur eine ca. 70 %ige Zersetzung der Komplexverbindung möglich.

Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit, ob unter den mannigfaltigen natürlichen Einflussfaktoren aus dem sehr stabilen Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) leicht freisetzbare Cyanide gebildet werden, ist prinzipiell zu bejahen.

Durch Photolyse werden aus den oberflächennah vorliegenden Hexacyanoferraten Cyanid-Ionen freigesetzt. Diese akkumulieren allerdings nicht und treten nur als Intermediärprodukt auf. Hydrolytisch bedingt reagieren die gebildeten Cyanid-Ionen zu Cyanwasserstoff, der auf Grund seines hohen Dampfdrucks über den Luftpfad abgeführt wird.

Die nicht der Hydrolyse unterliegenden Cyanid-Ionen werden infolge einer Assoziationsreaktion wieder in die Komplexverbindung eingebunden.

Die „Kurzlebigkeit“ der gebildeten Cyanid-Ionen wurde durch Kontrolle der Gehalte an leicht freisetzbaren Cyaniden verifiziert, die generell keine Konzentrationen über dem methodisch bedingten Anteil ergab.

Eine Aufnahme der im Kompost vorliegenden Cyanide durch den Menschen kann prinzipiell über den Atemweg (Stäube, Gase, Dämpfe), den Verdauungstrakt (Nahrungsmittel, Flüssigkeiten, Schmutz) und die Haut erfolgen.

Ob für den ungünstigsten Fall einer Exposition oder eines Schadstofftransfers zum Schutzgut bei dem ermittelten Abbauverhalten der komplexen Cyanide tatsächlich auf das Vorliegen einer Gefahr geschlossen werden kann, soll im Folgenden bewertet werden.

7.2.2 Inhalative Aufnahme

Eine inhalative Schadstoffaufnahme kommt insbesondere bei Tätigkeiten mit hoher Staubbefreiung oder bei Ausgasung flüchtiger Verbindungen aus dem Boden zum Tragen.

Im Rahmen einer landwirtschaftlichen oder gärtnerischen Verarbeitung des cyanidhaltigen Komposts können die betroffenen Personen vor allem durch Abwehungen oder Aufwirbelungen von Bodenpartikeln exponiert sein.

Mit einer erhöhten Aufnahme von partikulär gebundenen Stoffen ist vorrangig bei trockener Witterung und vegetationsfreien Flächen zu rechnen.

Eine entscheidende Rolle spielt bei der inhalativen Aufnahme die Korngröße der Partikel. Als besonders relevant ist der alveolengängige Feinstaub (Korngröße von 1-7 µm nach Johannesburger Konvention) einzustufen.

Diese lungengängigen Staubteilchen gelangen bis zu den Lungenbläschen und können von dort direkt in die Blutbahn übergehen. Die größeren Partikel können nur bis in die oberen Bereiche der Lunge gelangen, von wo aus sie hauptsächlich mit der Aktivität der Flimmerhärchen in den Gastrointestinaltrakt gelangen und somit die orale Belastung erhöhen.

Ein Teil des eingeatmeten Staubes wird wieder ausgeatmet.

Die Menge der aufgenommenen Stäube wird durch die Respirationsrate bestimmt. Bei schwerer körperlicher Arbeit kann das Atemvolumen bis auf das 10-fache gesteigert werden. Das heißt dann auch, dass eine 10-fache Schadstoffmenge aufgenommen werden kann.

Aus der außerordentlich hohen Stabilität der als Berliner Blau vorliegenden Cyanide ist abzuleiten, dass die inhalativ aufgenommenen Cyanide unter physiologischen Bedingungen nicht mobilisierbar und damit nur sehr eingeschränkt resorptionsverfügbar sind. Hinzu kommt, dass selbst unter den pH-Bedingungen, wie sie im Verdauungstrakt vorliegen, keine Freisetzung von Blausäure zu erwarten ist.

Neben der Staubaufnahme ist die Exposition gegenüber flüchtigem Cyanwasserstoff, der photolytisch freigesetzt werden kann, zu berücksichtigen.

Die Größenordnung des aus dem Kompost emittierenden Cyanwasserstoffes soll anhand der folgenden Modellrechnung veranschaulicht werden.

Zu Grunde gelegt werden hierbei die bei den Feldversuchen zur Photolyse, Pkt. 5.1.3, gewonnenen Ergebnisse.

Ausgehend von einer photolytisch verursachten Abreicherung der Cyanidgehalte von 800 auf 600 mg/kg (ca. 25 %) würden theoretisch innerhalb von zwei Tagen je kg Kompost 200 mg Cyanid als Cyanwasserstoff in die Umgebungsluft freigesetzt werden.

Da sich photolytische Umsetzungen nur auf den oberen Zentimeterbereich des Bodens erstrecken, wäre bei einer angenommenen Aufbringungsfläche von 100 m² insgesamt 1 m³ Kompost (entspricht ca. 1 200 kg unter Berücksichtigung der Dichte des Substrates) der Photolyse ausgesetzt. Unter den zum Ansatz gebrachten Randbedingungen würden also aus einer Fläche von 100 m² sukzessive über einen Zeitraum von zwei Tagen ca. 240 g Cyanid als Cyanwasserstoff in den Luftraum emittieren.

In der Atmosphäre tritt eine Verteilung und starke Verdünnung ein. Entscheidend hierfür ist die Lufteinmischung infolge von Turbulenzen.

Nach RETTENBERGER (1978) ist in Atemhöhe eines Erwachsenen überschlägig mit einer Verdünnung um den Faktor 10⁴ zu rechnen.

Eine Überschreitung der für kurzfristige inhalative Exposition geltenden Referenzkonzentration von 2 mg/m³ Cyanid ist unter diesen Expositionsannahmen nicht zu erwarten.

Das trifft gleichwohl für den bei beruflicher Exposition geltenden MAK-Wert zu, der auf Grund des speziellen Anwendungsbereiches (Schutz der Gesundheit am Arbeitsplatz) und der Einschränkungen (gilt für gesunde Personen im arbeitsfähigen Alter bei einer täglich achtstündigen Exposition und einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden) einen deutlich höheren Cyanidgehalt von 11 mg/m³ toleriert.

Die Immissionsbelastung für den Menschen ist unter diesen Voraussetzungen als vernachlässigbar anzusehen.

Die Modellrechnung wird untersetzt durch Messungen auf landwirtschaftlichen Flächen, auf denen Deinkingschlämme zur Bodenverbesserung aufgebracht wurden (OELSNER, 2003).

7.2.3 Orale Aufnahme

Eine orale Exposition kann durch die Aufnahme von Schmutz, Nahrungsmitteln und Flüssigkeiten vorliegen.

Die Gefahr einer oralen Aufnahme von Schadstoffen aus dem Boden scheint am ehesten bei Kleinkindern gegeben.

Bei Erwachsenen ist die Gefahr der oralen Aufnahme direkt aus dem Boden als vernachlässigbar gering einzuschätzen.

Bezogen auf die Gefährdung von Kleinkindern besteht auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Flächen allerdings keine den Kinderspielplätzen vergleichbare Exposition, da Kleinkinder hier in der Art und dem Ausmaß üblicherweise nicht spielen. Der Anbau von Pflanzenprodukten in Beetkulturen oder auf Ackerflächen erlaubt meist keine Spielaktivitäten, die zu nennenswerten Belastungen führen könnten.

Eine orale Aufnahme der im Kompost vorliegenden komplexen Cyanide ist im Wesentlichen durch den Verzehr verunreinigter Nutzpflanzen möglich.

Obwohl über die Wurzeln der Pflanzen keine Bioverfügbarkeit der Eisenhexacyanoferrate festgestellt wurde, kann eine Verschmutzung der Pflanzen durch Deposition schadstoffhaltigen Staubes vorliegen.

Eine Cyanidaufnahme über das Trinkwasser ist auf Grund der routinemäßigen Beschaffenheitskontrollen entsprechend der Trinkwasserverordnung in der Regel auszuschließen.

Durch orale Aufnahme können demnach komplexe Cyanide in den menschlichen Organismus gelangen. Eine Gefährdung lässt sich aus den ingestierten Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Verbindungen allerdings nicht ableiten, da die Verfügbarkeit dieser sehr stabilen Komplexverbindung unter physiologischen Bedingungen stark eingeschränkt ist.

Studien an Tieren und Freiwilligen zufolge ist davon auszugehen, dass nur ein geringer Anteil von ca. 0,2-0,4 % von oral verabreichtem löslichen Berliner Blau über die Magenschleimhaut aufgenommen wird (NIELSEN et al., 1990; SHIFRIN et al., 1996).

Unter Annahme einer täglichen oralen Aufnahme von 1 g eisenhexacyanoferrathaltigem Staub der ermittelten Zusammensetzung (vgl. Tab. 10, Seite 44) mit einem Gesamtcyanidgehalt von 816 mg/kg TR (entspricht 436 mg/kg bezogen auf Originalsubstanz) entspräche das einer Cyanidzufuhr von 0,436 mg. Im Falle einer 0,4 %igen Verfügbarkeit würden demnach täglich 1,74 µg Cyanid als Komplexverbindung inkorporiert werden.

Bei einem Kleinkind von 10 kg Körpergewicht beträgt die langfristige täglich tolerable Cyaniddosis 100 µg, die mit der errechneten Aufnahmemenge deutlich unterschritten wird.

Hinzu kommt, dass es sich hierbei um komplexgebundenes Cyanid handelt, aus dem unter physiologischen Bedingungen keine Blausäure freigesetzt wird.

Auch von den beim photolytischen Zerfall gebildeten Cyanid-Ionen geht keine erkennbare Gefahr aus, da diese über den Luftpfad als Cyanwasserstoff abgeführt werden und so einer oralen Aufnahme nicht mehr zur Verfügung stehen.

7.2.4 Hautresorption

Unter Hautresorption wird die Aufnahme von Schadstoffen verstanden, die nach dermale Kontakt durch Diffusion in den Körper gelangen.

Ein direkter Hautkontakt mit dem hexacyanoferrathaltigem Kompost ist beispielsweise bei gartenspezifischen Tätigkeiten möglich.

Die perkutane Aufnahme der im Kompost in fester Form vorliegenden komplexen Cyanide ist allerdings als unbedeutend einzuschätzen, da es sich hierbei um keine lipophilen Substanzen handelt.

Die Gefahr der Hautresorption ist lediglich bei Exposition gegenüber Alkalicyaniden oder HCN in flüssiger Form gegeben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Mensch bei einer garten- und landbaulichen Nutzung des deinkingschlammhaltigen Komposts auf inhalativem und oralem Wege gegenüber Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Verbindungen exponiert sein kann. Die Größenordnung des unter umweltrelevanten und physiologischen Bedingungen potenziell aus dem stabilen Berliner-Blau-Komplex freisetzbaren Cyanwasserstoffs ist allerdings so gering, dass daraus keine nachhaltigen Effekte für die menschliche Gesundheit abgeleitet werden können.

7.3 Ökotoxikologische Gefährdungsabschätzung

Obgleich es grundsätzlich keinen Organismus und keine Biozönose gibt, die geeignet sind, um alle möglichen ökotoxikologischen Folgewirkungen eines Eingriffs in ein Ökosystem zu erfassen, können anhand der chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften und der Ergebnisse biologischer Testverfahren erste Hinweise auf eine umwelttoxische Belastung gegeben werden.

Die geringe Wasserlöslichkeit und die makromolekulare Struktur der im Kompost vorliegenden Eisenhexacyanoferrate wirken sich limitierend auf die Bioverfügbarkeit dieser Cyanidspezies aus.

Verifiziert wurde dies durch die realisierten Pflanzenuntersuchungen.

Außerdem waren die eisenkomplexierten Cyanide keinem mikrobiellen Abbau zugänglich.

Auf Grund der hohen Komplexstabilität persistieren die im Kompost vorliegenden Eisencyanokomplexe bzw. werden nur marginal umgesetzt.

Gegen ein bedeutsames ökotoxikologisches Wirkungspotenzial sprechen zudem die äußerst kurzen Verweilzeiten der photolytisch im Wasser und Boden freisetzbaren Cyanid-Ionen infolge von Hydrolyse und Rekombination.

Auch die von UHLEMANN (2001) eingesetzten Biotests ergaben keine Hinweise auf akute phytotoxische oder letale Wirkungen auf die verwendeten Testsubstanzen und Organismen.

7.4 Gefährdungsabschätzung für die Schutzgüter Grundwasser und Oberflächenwasser

Die gewonnenen Stoffdaten belegen, dass physikalisch-chemische Reaktionen oder Bioabbau nur einen eingeschränkten Einfluss auf die Stabilität der Eisen(III)-hexacyanoferrate(II)-Verbindungen haben.

Bei der Ablagerung von eisencyanoferrathaltigen Abfällen oder dem Einsatz von deinkingschlammhaltigen Substraten im Landbau kann es dadurch zur langfristigen Anreicherung und Ausbildung von Stoffdepots kommen.

Diese können auf Grund der begrenzten Wasserlöslichkeit der Komplexverbindungen zu Langzeiteinträgen in das Grundwasser oder das Oberflächenwasser führen.

Der pH-Wert ist die zentrale Steuergröße für die Löslichkeit der betrachteten Eisenhexacyanoferrate, wobei die tatsächliche Freisetzungsrates von einer Vielzahl weiterer Einflussfaktoren, wie der Matrixbeschaffenheit, der Ausgangskonzentration, der Niederschlagsmenge, der Temperatur u. a. m. beeinträchtigt wird.

Langfristig ist mit zunehmender Entkalkung des Komposts und Verschiebung des pH-Milieus in den sauren Bereich von einer Verringerung der Cyanidlöslichkeit auszugehen.

Die Untergrundpassage der mit dem Sickerwasser abgeführten Cyanide kann in echt gelöster als auch in kolloidaler Form erfolgen.

Die Größenordnung der bis in das Grundwasser eingetragenen Cyanidmenge wird neben dem stoffspezifischen Löslichkeitsverhalten in entscheidendem Maße von standortspezifischen Parametern bestimmt, wie zum Beispiel

- dem Abstand zur Grundwasseroberfläche,
- dem Rückhaltevermögen und der Filterwirkung der ungesättigten Bodenzone,
- dem Wasserhaushalt u. a. m.

In Abhängigkeit der Gegebenheiten des Einzelfalles können somit grenzwert- oder prüfwertüberschreitende Cyanidkonzentrationen im Grundwasser bzw. an der Übergangsstelle von der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone (Ort der Beurteilung im Sinne des BBodSchG) auftreten.

Die unter natürlichen Bedingungen im Grundwasser ablaufenden chemischen, physikalischen und biologischen Vorgänge vermögen allerdings nicht, den stabilen Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Komplex unter Freisetzung von Cyanid zu zerstören.

Erst bei zu Tage treten an die Oberfläche können photolytische Zersetzungsreaktionen stattfinden.

Die Transformationsrate hängt von der Eindringtiefe des Lichtes in den Wasserkörper ab (Farbe, Gehalt an suspendierten Stoffen u. a.).

Die aus den stabilen Eisencyankomplexen durch Photodissoziation gebildeten Cyanidionen sind nur wenig stabil. Sie werden so schnell umgesetzt, dass sie analytisch nicht messbar sind.

Bevorzugter Abbaumechanismus im Wasser ist die Hydrolyse. Durch Ausgasung des flüchtigen Cyanwasserstoffs und Ausfällung der vorhandenen Eisen-Ionen als Hydroxid verläuft die Hydrolyse praktisch quantitativ.

Regulativ für die Hydrolysegeschwindigkeit ist die vorliegende Konzentration und die Temperatur.

Im Falle einer photolytisch induzierten Cyanidbildung erfolgt also durch natürlicherweise im Oberflächenwasser ablaufende Prozesse („natural attenuation“) eine Eliminierung der freien Cyanide aus dem Wasserkreislauf.

Die Verweildauer der freigesetzten Cyanid-Ionen im Wasser ist so begrenzt, dass diese keine toxische Wirkung entfalten können.

Auf Grund dieser Erkenntnisse lassen sich aus den im deinkingschlammhaltigen Kompost vorliegenden Eisencyankomplexe keine Gefahren für die Schutzgüter Grundwasser und Oberflächenwasser ableiten.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand der vorliegenden Dissertation war es, das Reaktionsverhalten der komplexen Cyanide, unter besonderer Berücksichtigung der Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Verbindungen, unter den verschiedensten biotischen und abiotischen Einflussfaktoren zu untersuchen und deren Auswirkungen auf den Menschen und die Umwelt zu bewerten.

Die Untersuchungen wurden aus aktuellem Anlass an deinkingschlammhaltigem Kompost ausgerichtet, da sich die Fachwelt über das Gefahrenpotenzial der als Komplexverbindung vorliegenden Cyanide nicht einig war.

Im Detail wurde der Einfluss der Photolyse, der Hydrolyse, des pH- und Redox-Milieus und biologischer Prozesse auf das Verhalten der im Kompost vorliegenden Cyanoferrate untersucht. Von zentraler Bedeutung für die Beurteilung der Gefährlichkeit war die potenzielle Bildung hochtoxischer freier Cyanide.

Aus den Ergebnissen der realisierten Felduntersuchungen und Laborexperimente lassen sich zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Die im deinkingschlammhaltigen Kompost als Berliner Blau vorliegenden Eisencyanokomplexe sind äußerst persistent.

Obgleich nachweislich ein photolytischer Zerfall der Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Verbindungen an der Bodenoberfläche stattfindet und mit dem Sickerwasser gelöste Anteile ausgetragen werden, führten diese Prozesse im Beobachtungszeitraum zu keiner messbaren Abreicherung der im Substrat vorliegenden Cyanidkonzentrationen.

Auch Redoxeinfluss und mikrobielle Aktivität bewirkten unter realen Umweltbedingungen keinen Abbau des Cyanokomplexes.

Ausschlaggebend hierfür ist die außerordentliche Komplexstabilität, so dass selbst nach achtstündigem Kochen im Säureaufschluss keine quantitative Zersetzung der Komplexverbindung stattfindet.

Statistisch wurde abgesichert, dass das angewandte Normverfahren zur Feststellung eines potenziellen Cyanidabbaus geeignet ist, obwohl die Wiederfindung nur ca. 70 % beträgt.

Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit, ob unter den vielfältigen natürlichen Einflussfaktoren aus dem sehr stabilen Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) leicht freisetzbare Cyanide gebildet werden, ist prinzipiell zu bejahen.

Photolytisch werden aus den im Wasser und Boden vorliegenden Eisencyankomplexen Cyanid-Ionen freigesetzt.

Die Cyanid-Ionen treten allerdings nur als Intermediärprodukt in Erscheinung, da sie der Hydrolyse unterliegen.

Limitierender Faktor der hydrolytisch bedingten Abführung der Cyanid-Ionen als Cyanwasserstoff ist der Wassergehalt im Substrat, weshalb die Abbaueffizienz im Kompost auch nur 20 bis knapp 25 % beträgt.

Die nicht der Hydrolyse unterliegenden Cyanid-Ionen assoziieren mit hoher Affinität wieder komplex an Eisen.

Die „Kurzlebigkeit“ der Cyanid-Ionen ist experimentell insofern gesichert, als generell keine leicht freisetzbaren Cyanide über dem methodisch bedingten Anteil identifiziert wurden.

Die Verweildauer der photolytisch freigesetzten Cyanid-Ionen ist so begrenzt, dass diese weder eine toxische Wirkung in biotischen Systemen entfalten können, noch in der Lage sind, die Bodenfunktion oder den Wasserkreislauf nachhaltig zu schädigen.

Unter Zugrundelegung aller erhobenen Daten ist zu konstatieren, dass die Ablagerung oder landbauliche Verwertung von deinkingschlammhaltigen Substraten zu keinen untolerierbaren Cyanidausträgen in andere Umweltkompartimente führt.

Nach den Maßstäben der Bundes-Bodenschutzgesetzgebung sind die als Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) vorliegenden Cyanide nicht geeignet, Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den Einzelnen oder die Allgemeinheit herbeizuführen.

Der hinreichende Verdacht einer Gefährdung des Menschen und der Umweltschutzgüter durch die Bildung leicht freisetzbarer Cyanide in wirksamer Größenordnung konnte mithin entkräftet werden.

9 LITERATUR

ALTHAUS, H.; SCHÖSSNER, H. (1991): Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Cyaniden. *In: Aurand, K. et al. (Hrsg.): Die Trinkwasserverordnung.* Erich Schmidt Verlag, Berlin. 204-206.

ATSDR, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (1995): Toxicological Profile for Cyanide. Draft for Public Comment. Update. U. S. Department for Health and Human Services; Public Health Service, 1995, 1997. *In: Eikmann, T. et al. (Hrsg.): Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen, 1999.* Erich Schmidt Verlag, Berlin.

BACHMANN, G. et al. (1998): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2-3, 33-36.

BEIER, M. (1982): Hydrogeologisches Übersichtsgutachten Kreis Stollberg. VEB Kombinat Geolog. Forschung und Erkundung, Halle, 14-15.

BEYER, H. (1968): Lehrbuch der organischen Chemie. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 611-619.

BIDLINGMEIER, W. (1992): Das RAL-Gütezeichen für Kompost – die neue Richtlinie der Bundesgütegemeinschaft Kompost. *In: Wiemer, M.; Kern, M. (Hrsg.): Gütesicherung und Vermarktung von Biokompost.*

BLIEFERT, C. (1997): Umweltchemie. Wiley-VCH, Weinheim, 141-143.

BÖHNKE, B. (1966): Untersuchungen über die Behandlung von cyanhaltigen Abwässern auf Tropfkörpern. *In: Haberer, K. (Hrsg.): Vom Wasser, Bd. 32.* Wiley-VCH, Weinheim, 291-309.

BÖTTCHER, J.; STREBEL, O. (1985): Redoxpotenzial und E_H /pH-Diagramme von Stoffumsetzungen in reduziertem Grundwasser. *Geolog. Jahrbuch C40*, Hannover, 3-34.

BONSDORF, H.; WILL, W.; ZOBEL, A. (1991): Chronische Blausäure- und Cyanidvergiftungen durch Galvanikarbeiten? *Arbeitsmedizin Sozialmedizin Präventivmedizin* **26** (1), 12-16.

BRIERLEY, C. L.; BRIERLEY, J. A. (1997): Microbiology for the metal mining industry. *Manual of Environmental Microbiology* **93**, 830-837.

BUNDESANZEIGER NR. 161 a vom 28.08.1999: Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte nach der BBodSchV vom 18.06.1999.

BUNDES-BODENSCHUTZ- UND ALTLASTENVERORDNUNG (BBodSchV) vom 12.07.1999. BGBl. I **36**, Jahrgang 1999, 1554-1582.

BUNDES-BODENSCHUTZGESETZ (BBodSchG) vom 17.03.1998. BGBl. I **16**, Jahrgang 1998, 501-510.

BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST e. V. (1998): Methodenbuch zur Analyse von Kompost. Verlag Abfall NOW e. V., Stuttgart, 90-92.

BÜCHEL, K. H. (1970): Weitere Insektizide verschiedener Stoffklassen. *In: Wegler, R. (Hrsg.): Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 1.* Springer Verlag, Berlin, 454-496.

CHRISTENSEN, H. E. et al. (1974): The Toxic Substances List 1974 Editions. US-Dept. Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center of Disease Control, Natl. Inst. Occupat. Safety and Health, Rockville, Maryland, 412.

DORNIG, D. (2001): Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit komplexer Cyanidverbindungen im Bodenrespiromaten. Abschlussbericht. LfUG Sachsen, Az: 13-88-02.3523/98.

- ERIKSSON, E. (1986): Critical loads for acid deposition on groundwater. *In: Nilsson, J. (Hrsg.): Critical Loads for Sulphur and Nitrogen, Nordisk Ministerråd, Miljö Rapp. 11, 71-86.*
- FREIE HANSESTADT BREMEN (1999): Empfehlung zur Bewertung von Bodenverunreinigungen mit Cyaniden im Land Bremen. *In: Schriftenreihe Umweltbezogener Gesundheitsschutz, Bd. 14. Bremen, 5-6.*
- FUNK, W.; DAMMANN, V.; VONDERHEID, C.; OEHLMANN, G. (1985): Statistische Methoden der Wasseranalytik. Wiley-VCH, Weinheim, 12-13.
- FUNK, W.; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G. (1992): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. Wiley-VCH, Weinheim, 42-43, 112-116.
- G.E.O.S. FREIBERG INGENIEURGESELLSCHAFT MBH (2000): Kurzbericht zur Analytik von Bodenproben auf rekultivierten Flächen der Gemarkung Schlema.
- GROSSMANN, H.; METZ, A.-N. (1994): Zur Verwertung und Entsorgung der Reststoffe aus Deinkinganlagen. *Wochenblatt für Papierfabrikation 3, 89-93.*
- GROSSMANN, H. (1996): Zusammensetzung und Verwertung von Reststoffen der Altpapieraufbereitung. *Allgemeine Papier-Rundschau 120 (24/25), 691-692.*
- HANECKER, E.; MURR, J.; BIENERT, C. (1999): Behandlung und Verwertung von Deinkingschlamm. *In: Centre Technique du Papier (Hrsg.): 4. Advanced Training Course on Deinking Technology, Grenoble, 1-8.*
- HASSAUER, M.; GRIEM, P. (1999): Überarbeitung, Aktualisierung und Abstimmung der Basisdaten Toxikologie zum Bodenschutzgesetz. Cyanide. *In: Eikmann, T. et al. (Hrsg.): Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2-3.*
- HEIN, F. (1971): Chemie der Komplexverbindungen. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 241-243, 374-375.
- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E. (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, 1518-1521, 1219-1221, 1271.
- HORSTKOTTE, D.; PETZOLDT, M. (1999): Entwicklung eines Kombinationsverfahrens zur chemisch-biologischen Behandlung cyanidbelasteter Abwässer. Abschlussbericht. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Az: 10157.
- HOWE, R. H. L. (1965): Bio-destruction of cyanide wastes – advantages and disadvantages. *Int. J. Air Wat. Poll. Pergamon Press 9, 463-478.*
- HUBER, W. (1984): Nachweis von Ausreißern und Nichtlinearitäten bei der Auswertung von Eichreihen über eine Regressionsrechnung. *Fresenius Z. Anal. Chem. 319, 379-383.*
- HÜTTER, L. A. (1992): Wasser und Wasseruntersuchungen. Otto Salle Verlag, Frankfurt/M., 363.
- INSTITUT FÜR WASSERWIRTSCHAFT BERLIN (1975): Methoden der Wasseruntersuchung, **Bd. 1.** Gustav Fischer Verlag, Jena, 198-208.
- JANDER, G.; BLASIUS, E. (1989): Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 221-225.
- KALBERLAH, F.; HASSAUER, M.; SCHNEIDER, K. (1999): Methodische Beschreibung des FundE-Vorhabens Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten. *In: Eikmann, T. et al. (Hrsg.): Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen, 1999. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 5-6.*

KÄSTNER, M. (2002): Parameter und Methoden zur Beurteilung der biologischen Sanierbarkeit von Böden. *In: UBA (Hrsg.): Leitfaden biologische Verfahren zur Bodensanierung*, Kennzeichen 1491064, 209-217.

KIMMEL, P. (1974): Die Abwässer der galvanischen Oberflächenbehandlung. *In: VEB Galvanotechnik Leipzig (Hrsg.): VEM-Handbuch Galvanotechnik*. VEB Verlag Technik, Berlin, 573-574.

KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG (AbfKlärV) vom 15.04.1992, BGBl. I **21**, Jahrgang 1992, 912-934.

KNIE, K. (1966): Cyan, Vorkommen und Untersuchung. *Österr. Abwasser Rdsch.* **11**, 58-61.

KNOWLES, C.J. (1976): Microorganisms and cyanide. *Bacteriological Reviews* **40** (3), 652-680.

KNOWLES, C.J. (1988): Cyanide utilization and degradation by microorganisms. *In: Advances in Microbial Physiology*. Academic Press, London, 73-106.

KÖNIG, W. (1991): Untersuchung und Beurteilung von Kulturböden bei der Gefährdungsabschätzung von Altlasten. *Handbuch Bodenschutz*, Kennziffer 1650, Loseblattsammlung, Berlin.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG (1991): *Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung*, Karlsruhe, 121-123.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG (1995): *Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren*, Karlsruhe, 87-88.

LfUG SACHSEN (1996): *Geochemischer Atlas des Freistaates Sachsen, Teil 1, Spurenelementgehalte im Gestein*, 14-15.

LUA (2000): *Stellungnahme zur Bodenbelastung im Kurpark Schlema vom 17.03.2000, 10.05.2000 und 29.12.2000*.

MANDEL, J. (1964): *The statistical analysis of experimental data*. Interscience Publ., J. Wiley & Sons, New York.

MANSFELDT, T.; GEHRT, S. B.; FRIEDL, J. (1998): Cyanides in a soil of a former coking plant site. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **161**, 229-234.

MANSFELDT, T., Ruhr-Universität Bochum (2000): *Gutachten zur Cyanidbelastung von Deinkingschlämmen vom 17.05.2000*.

MANSFELDT, T. (2001): Cyanide in paper deinking sludge used as a soil amendment. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **164**, 643-649.

MATTHEß, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. *Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 2*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 81-85, 190-191.

MEEUSSEN, J. C. L.; KEIZER, M. G.; DE HAAN, F. A. M. (1992): Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions. *Environ. Sci. Technol.* **26** (3), 511-516.

MÜNNICH, A. (1992): *Untersuchungen über den Kohlenwasserstoffgehalt in Klärschlamm*. Eberhard-Karls-Universität, Tübingen.

NEITZEL, V.; MIDDEKE, K. (1994): *Praktische Qualitätssicherung in der Analytik*. Wiley-VCH, Weinheim, 64-65.

NIEDAN, V.; KEPPLER, F.; AHLSDORF, B.; SCHÖLER, H. F. (1998): Bildung von Organohalogenen in einer kommunalen Kläranlage. *In: Haberer, K. (Hrsg.): Vom Wasser, Bd. 91.* Wiley-VCH, Weinheim, 175-184.

NIELSEN, P.; DRESOW, B.; FISCHER, R.; HEINRICH, H.C. (1990): Bioavailability of iron and cyanide from oral potassium ferric hexacyanoferrate(II) in humans. *Arch. Toxicol.* **64**, 410-422.

NOACK, S. (2000): Praktische Vorgehensweise bei der Ermittlung der Messunsicherheit in chemischen Laboratorien. Vortrag auf dem Erfahrungsaustausch Fachbegutachter im Sektorkomitee Chemie. BAM Berlin.

NTP, NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (1993): NTP Technical Report on Toxicity Studies of Sodium Cyanide Administered in Drinking Water to F 344/N Rats and B6C3F. Mce. U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service.

OELSNER, K. (1998): Orientierende Erkundung der ehemaligen städtischen Gasanstalt Zwönitz. Abschlussbericht vom 1998-12-04.

OELSNER, K. (2003): Untersuchungen auf landwirtschaftlichen Flächen in Obercrinitz und Bärenwalde im Auftrag des Regierungspräsidiums Chemnitz.

POTHMANN, D. (1997): Altpapierverarbeitung in der Papierfabrik. *In: Hösel, G. (Hrsg.): Müll-Handbuch, Bd. 7.* Erich Schmidt Verlag, Berlin, 4-7.

RADER, W. S. et al. (1993): Sunlight-induced photochemistry of aqueous solutions of hexacyanoferrate(II) and -(III)ions. *Environ. Sci. Technol.* **27** (9), 1875-1879.

RAPOPORT, S. M. (1969): Medizinische Biochemie. Verlag Volk und Gesundheit, Berlin, 235-237.

REICHL, F.-X. (2002): Taschenatlas der Toxikologie. Thieme Verlag, Stuttgart, 134-135.

ROCK, S. A. (1999): Possibilities and limitations of phytoremediation. *In: UBA (Hrsg.): Pflanzenbelastung auf kontaminierten Standorten.* Erich Schmidt Verlag, Berlin, 144-156.

RENNERT, T.; MANSFELDT, T. (2001): Sorption of iron-cyanide complexes on goethite. *European Journal of Soil Science* **52**, 121-128.

RETTENBERGER, G. (1978): Entstehung, Folgen, Erfassung und Verwertung von Deponiegas. *Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft, Bd. 9.* Erich Schmidt Verlag, Berlin.

RIPPER, R. et al. (1993): Bewertung von Bodenbelastungen mit Mineralölkohlenwasserstoffen. *Terra Tech* **1**, 35-29.

SACHS, L. (1974): Angewandte Statistik. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. Enke-Verlag, Stuttgart, 292-293.

SCHENK, B.; WILKE, B. M. (1984): Cyanidadsorption an Sesquioxiden, Tonmineralen und Huminstoffen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **147**, 669-679.

SCHMELTZ, I.; HOFFMANN, D. (1977): Nitrogen-containing compounds in tobacco and tobacco smoke. *Chem. Rev.* **77**, 295-311.

SCHUCHMANN, H. P.; LAIDLER, K. J. (1972): Nitrogen compounds other than NO in automobile exhaust gas. *J. Air Pollut. Control Ass.* **22**, 52-53.

SEIGLER, D. (1975): Isolation and characterization of naturally occurring cyanogenic compounds. *Photochemistry* **14**, 9-29.

SHIFRIN, N. S. et al. (1996): Chemistry, toxicology and human health risk of cyanide compounds in soils at former manufactured gas plant sites. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **23**, 106-116.

SMITH, R. M. & MARTELL, A. E. (1989): Critical stability constants. 2. Ed. Plenum press, New York.

SPICE, J. E. (1971): Chemische Bindung und Struktur. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 115-121, 174-178.

SWINDOLL, C. M.; AELION, C. M.; PFAENDER, F. K. (1988): Influence of inorganic and organic nutrients on aerobic biodegradation and on the adaptation response of subsurface microbial communities. *Appl. Environ. Microbiol.* **54**, 212-217.

UBA (2000): Stellungnahme zur Bodensanierung Kurpark Schlema vom 24.03.2000 und 17.05.2000.

UHLEMANN, R. (2001): Ergebnisse des Lemna-, Keimungs-, Daphnien- und Fischtests mit Sickerwasser aus dem Freilandversuch mit deinkingschlammhaltigem Kompost. Abschlussbericht. LfUG Sachsen, Az: 13-8802.3523/98.

VDLUFA (1997): Nachweis von gasförmigen pflanzenschädigenden Stoffen in Böden, gärtnerischen Substraten und Komposten. In: Bassler, R. (Hrsg.): Methodenbuch, **Bd. 1**. Die Untersuchung von Böden. VDLUFA-Verlag, Darmstadt, Kap. A10.2.2.

WESTERMANN, K.; NÄSER, K.-H.; GRUHL, K.-H. (1969): Anorganische Chemie. VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. 217-220.

ZUSATZSTOFF-ZULASSUNGSVERORDNUNG (ZZuIV): Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln vom 22.12.1981. BGBl. I, 1633.

ANLAGEN

Ergebnisse der Kompostuntersuchungen

Anlage 1



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2000-11-20
b313.00

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0011313
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Ausgangszustand
Probenzahl Feststoffe:	3
Probenzahl Eluat:	3
Probenehmer:	Herr Brause, Frau Oelsner
Probeneingang:	07.11.2000
Prüfzeitraum:	08. - 20.11.2000

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind den beiliegenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an organischen und anorganischen Inhaltsstoffen.

Tabelle E-1: Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Probenvorbereitung			
gemäß BBodSchV	F	DIN ISO 11464	
pH-Wert	F	DIN EN ISO 10390	
Trockenrückstand	F	DIN ISO 11465	
Glühverlust	F	DIN 38414-S3	
TOC ¹⁾	F	DIN 38409-H3	
Stickstoff gesamt	F	Methodenbuch, Band I, VDLUFVA-Verlag, Darmstadt	0,5 mg/kg
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Phosphor, gesamt	F	DIN 38414-S12	4 mg/kg
Feststoffaufschluss	F	DIN ISO 11466	
Eisen gesamt	F	DIN 38406-E32	1 mg/kg
Barium	F	DIN 38406-E28	1 mg/kg
Mangan	F	DIN ISO 11466 und DIN 38406-E33	1 mg/kg
Arsen	F	DIN ISO 11466 und DIN EN ISO 11969 (D18)	1 mg/kg
Blei	F	DIN ISO 11466 und DIN ISO 11047	1 mg/kg
Cadmium	F	DIN ISO 11466 und DIN ISO 11047	0,1 mg/kg
Chrom gesamt	F	DIN ISO 11466 und DIN ISO 11047	1 mg/kg
Cobalt	F	DIN ISO 11466 und DIN ISO 11047	1 mg/kg
Kupfer	F	DIN ISO 11466 und DIN ISO 11047	1 mg/kg
Nickel	F	DIN ISO 11466 und DIN ISO 11047	1 mg/kg
Quecksilber	F	DIN ISO 11466 und	

Matrix: F=Feststoff

¹⁾Die Untersuchung erfolgte bei der Berghof Analytik und Umwelttechnik GmbH

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Zink	F	DIN ISO 11466 und DIN ISO 11047	1 mg/kg
EOX	F	DIN 38414-S17	1 mg/kg
Eluat	E	DIN 38414-S4	
pH-Wert	E	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	E	DIN EN 27888 (C8)	
Cyanid, gesamt	E	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	E	DIN 38405-D13-2-3	0,01 mg/l

Matrix: F=Feststoff; E=Eluat

- Seite 4 von 5 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2000-11-20
 Bearbeitungsnummer 0011313
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
organischen und anorganischen Inhaltsstoffen

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		MP 1	MP 2	MP 3
Proben-Nummer		313-1F	313-2F	313-3F
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte		
1 Aussehen		dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau
2 Geruch		ohne	ohne	ohne
3 pH-Wert		7,3	7,3	7,3
4 Trockenrückstand	%	53,8	53,4	53,3
5 Glühverlust	%	31,0	27,8	31,8
6 TOC	%	18,5	18,0	18,3
7 Gesamtstickstoff	mg/kg	6500	6500	6600
8 Cyanid gesamt	mg/kg	827	785	837
9 Cyanid l.freisb.	mg/kg	5,3	5,1	7,1
10 Phosphor ges.(P)	mg/kg	3570	3570	3580
11 Eisen gesamt	mg/kg	6560	6960	6780
12 Mangan	mg/kg	290	316	294
13 Arsen	mg/kg	<1,0	<1,0	<1,0
14 Barium	mg/kg	904	954	924
15 Blei	mg/kg	66,5	87,0	74,5
16 Cadmium	mg/kg	0,5	0,5	0,44
17 Chrom gesamt	mg/kg	46,0	43,0	44,0
18 Cobalt	mg/kg	12,0	12,5	11,0
19 Kupfer	mg/kg	244	248	254
20 Nickel	mg/kg	17,0	21,5	21,0
21 Quecksilber	mg/kg	0,08	0,08	0,08
22 Zink	mg/kg	359	382	356
23 EOX	mg/kg	<1	<1	<1

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

- Seite 5 von 5 -

Tabelle E-1 zum Prüfbericht vom 2000-11-20
Bearbeitungsnummer 0011313
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		MP 1	MP 2	MP 3
Proben-Nummer		313-1E	313-2E	313-3E
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte	
1	Farbe		gelblich	gelblich
2	Geruch		ohne	ohne
3	pH-Wert		7,9	7,8
4	Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	370	380
				400
5	Cyanid gesamt	mg/l	0,12	0,13
6	Cyanid l.freisb.	mg/l	0,03	0,05
				0,11
				0,03

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf das Eluatvolumen.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-05-28
b313-1.00

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0011313-1 <u>Nachuntersuchung zu 0011313</u>
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Ausgangszustand
Probenzahl Feststoffe:	3
Probenehmer:	Herr Brause, Frau Oelsner
Probeneingang:	07.11.2000
Prüfzeitraum:	22. - 23.05.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind den beiliegenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an IR-KW, Phenol(index) und AOX.

Tabelle F-2: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Probenvorbereitung			
gemäß BBodSchV	F	DIN ISO 11464	
Trockenrückstand	F	DIN ISO 11465	
IR-KW	F	ISO TR 11046	10 mg/kg
Phenol(index)	F	analog DIN 38409-H16-3	0,1 mg/kg
AOX	F	DIN 38414-S18	10 mg/kg
PAK	F	LUA Merkblatt Nr.1	0,1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 4 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-05-28
Bearbeitungsnummer 0011313-1
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
IR-KW, Phenol(index) und AOX

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		MP 1	MP 2	MP 3
Proben-Nummer		313-1-1F	313-1-2F	313-1-3F
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte		
1 Aussehen		dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau
2 Geruch		ohne	ohne	ohne
3 Trockenrückstand	%	53,5	53,4	53,3
4 IR-KW	mg/kg	1400	1580	1500
5 Phenol(index)	mg/kg	0,77	1,0	0,98
6 AOX	mg/kg	476	428	483

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

Tabelle E-1 zum Prüfbericht vom 2001-05-28
 Bearbeitungsnummer 0011313-1
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		MP 1	MP 2	MP 3
Proben-Nummer		313-1-1E	313-1-2E	313-1-3E
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte	
7	Naphthalin	mg/kg	<0,1	<0,1
8	Acenaphthylen	mg/kg	<0,1	<0,1
9	Acenaphthen	mg/kg	<0,1	<0,1
10	Fluoren	mg/kg	<0,1	<0,1
11	Phenanthren	mg/kg	<0,1	<0,1
12	Anthracen	mg/kg	<0,1	<0,1
13	<u>Fluoranthen</u>	mg/kg	<0,1	<0,1
14	Pyren	mg/kg	<0,1	<0,1
15	Benz(a)anthracen	mg/kg	<0,1	<0,1
16	Chrysen	mg/kg	<0,1	<0,1
17	<u>Benz(b+k)fluoranth.</u>	mg/kg	<0,1	<0,1
18	<u>Benz(a)pyren</u>	mg/kg	<0,1	<0,1
19	<u>Indeno(1,2,3cd)pyr.</u>	mg/kg	<0,1	<0,1
20	Dibenz(ah)anthracen	mg/kg	<0,1	<0,1
21	<u>Benz(ghi)perylen</u>	mg/kg	<0,1	<0,1
22	Summe PAK n.EPA	mg/kg	n. b.	n. b.
23	Summe PAK n.TrinkwV	mg/kg	n. b.	n. b.

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

n.b.: nicht bestimmbar, Gehalte liegen unter der Bestimmungsgrenze

____: PAK nach TVO

Zusammenstellung der hydrogeologischen Basisdaten

Anlage 2

Hydrologische Basisdaten

Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
22.11.2000	2,8	8,9	5,9	0	
23.11.2000	1,5	6,5	4,0	0	
24.11.2000	1,9	8,4	5,2	0	
25.11.2000	0,2	5,9	3,1	0	
26.11.2000	2,7	9,8	6,3	0	
27.11.2000	3,9	10,3	7,1	0	
28.11.2000	3,2	19,5	11,4	4	
29.11.2000	3,1	11,5	7,3	1	1,83
30.11.2000	4,6	11,3	8,0	0	
November	0,2	19,5	6,5	5	1,83
01.12.2000	3,4	10,8	7,1	0	
02.12.2000	2,3	12,5	7,4	0	
03.12.2000	3,5	8,8	6,2	0	
04.12.2000	2,0	8,4	5,2	0	
05.12.2000	2,4	11,5	7,0	0	
06.12.2000	1,2	8,2	4,7	0	
07.12.2000	1,5	10,8	6,2	0	
08.12.2000	6,3	13,2	9,8	1	
09.12.2000	7,5	12,0	9,8	1	
10.12.2000	4,5	9,3	6,9	2	
11.12.2000	5,9	9,9	7,9	3	
12.12.2000	8,2	12,6	10,4	0	2,03
13.12.2000	10,9	12,9	11,9	1	
14.12.2000	6,0	9,6	7,8	2	
15.12.2000	4,1	7,9	6,0	2	
16.12.2000	1,4	4,6	3,0	1	3,91
17.12.2000	0,7	2,6	1,7	1	
18.12.2000	-0,2	3,2	1,5	0	
19.12.2000	-0,1	2,8	1,4	0	
20.12.2000	-4,9	1,0	-2,0	0	
21.12.2000	-6,4	-0,9	-3,7	0	
22.12.2000	-10,6	-1,9	-6,3	0	
23.12.2000	-9,6	2,7	-3,5	0	
24.12.2000	-0,2	7,1	3,5	0	
25.12.2000	0	4,9	2,5	0	
26.12.2000	-2,7	1,6	-0,6	0	
27.12.2000	-0,5	7,7	3,6	1	
28.12.2000	1,0	6,1	3,6	0	
29.12.2000	-0,6	3,0	1,2	0	
30.12.2000	-2,5	1,6	-0,5	0	
31.12.2000	-1,1	0,8	-0,2	0	
Dezember	-10,6	13,2	3,9	15	5,94
01.01.2001	-7,6	4,4	-1,6	0	
02.01.2001	2,1	7,2	4,7	3	
03.01.2001	3,5	6,9	5,2	0	

Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
04.01.2001	0,3	8,4	4,4	0	
05.01.2001	4,3	8,1	6,2	0	
06.01.2001	5,1	10,8	8,0	1	3,25
07.01.2001	4,2	7,4	5,8	1	4,10
08.01.2001	2,8	6,3	4,6	0	
09.01.2001	-0,7	3,8	1,6	0	
10.01.2001	-2,2	3,4	0,6	0	1,50
11.01.2001	0,3	3,3	1,8	2	
12.01.2001	-4,7	0,9	-1,9	0	
13.01.2001	-8,7	-0,5	-4,6	0	
14.01.2001	-8,7	0	-4,4	0	
15.01.2001	-6,3	0	-3,2	0	
16.01.2001	-7,2	-1,3	-4,3	0	
17.01.2001	-7,6	1,5	-3,1	0	
18.01.2001	-6,6	-0,8	-3,7	0	
19.01.2001	-6,9	1,5	-2,7	0	
20.01.2001	-2,6	2,1	-0,3	0	
21.01.2001	-2,4	2,6	0,1	0	
22.01.2001	-3,7	2,6	-0,6	1	
23.01.2001	1,7	5,9	3,8	3	
24.01.2001	2,3	9,7	6,0	0	
25.01.2001	2,7	8,2	5,5	4	
26.01.2001	1,5	6,3	3,9	4	
27.01.2001	1,2	6,3	3,8	0	
28.01.2001	0,9	4,9	2,9	0	
29.01.2001	-0,3	4,0	1,9	0	
30.01.2001	-0,1	3,2	1,6	0	
31.01.2001	-1,5	1,1	-0,2	0	1,41
Januar	-8,7	10,8	1,3	19	10,3
01.02.2001	-2,9	1,4	-0,8	0	
02.02.2001	-4,6	0,1	-2,3	0	
03.02.2001	-3,7	-0,4	-2,1	0	
04.02.2001	-2,2	4,6	1,2	4	4,2
05.02.2001	2,3	8,4	5,4	11	12,7
06.02.2001	6,9	12,1	9,5	1	8,5
07.02.2001	9,4	15,1	12,3	0	
08.02.2001	7,8	13,8	10,8	0	1,94
09.02.2001	5,9	12,3	9,1	0	
10.02.2001	1,1	6,2	3,7	0	
11.02.2001	-0,6	10,5	5,0	0	
12.02.2001	7,5	13,0	10,3	0	
13.02.2001	3,3	11,6	7,5	4	2,18
14.02.2001	2,3	6,6	4,5	0	
15.02.2001	-0,9	9,2	4,2	0	
16.02.2001	-1,8	11,4	4,8	0	
17.02.2001	-0,9	2,9	1,0	0	
18.02.2001	-1,8	1,8	0	0	
19.02.2001	1,6	5,2	3,4	0	

Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
20.02.2001	1,2	5,4	3,3	1	
21.02.2001	2,2	4,7	3,5	1	
22.02.2001	1,7	4,2	3,0	1	1,86
23.02.2001	-3,0	4,1	0,6	0	
24.02.2001	-8,4	-2,5	-5,5	0	
25.02.2001	-12,8	-0,3	-6,6	0	
26.02.2001	-6,0	1,5	-2,3	0	
27.02.2001	-6,3	2,5	-1,9	0	
28.02.2001	-4,8	4,6	-0,1	0	
Februar	-12,8	15,1	2,9	23	31,4
01.03.2001	-3,4	4,8	0,7	1	
02.03.2001	-0,4	5,0	2,3	3	
03.03.2001	-3,2	4,0	0,4	1	
04.03.2001	-0,8	5,5	2,4	8	
05.03.2001	-0,7	4,1	1,7	2	
06.03.2001	-5,1	3,6	-0,8	0	3,84
07.03.2001	-4,8	8,4	1,8	2	7,65
08.03.2001	3,7	12,4	8,1	1	7,67
09.03.2001	6,4	11,7	9,1	7	13,7
10.03.2001	7,1	14,7	10,9	0	
11.03.2001	8,2	13,3	10,8	2	2,08
12.03.2001	9,5	16,0	12,8	2	8,90
13.03.2001	4,4	11,9	8,2	16	2,11
14.03.2001	2,9	7,9	5,4	1	
15.03.2001	2,7	6,2	4,5	4	2,20
16.03.2001	2,1	12,1	7,1	0	
17.03.2001	5,8	10,2	8,0	7	2,60
18.03.2001	3,0	10,4	6,7	6	8,00
19.03.2001	0,9	11,1	6,0	1	
20.03.2001	-2,7	2,4	-0,2	0	
21.03.2001	-1,5	2,2	0,4	1	
22.03.2001	0,3	9,6	5,0	1	11,50
23.03.2001	3,4	8,5	6,0	8	
24.03.2001	5,3	15,2	10,3	0	4,90
25.03.2001	2,7	11,9	7,3	17	13,40
26.03.2001	-2,4	5,1	1,4	8	
27.03.2001	-4,4	0,7	-1,9	0	
28.03.2001	-3,7	6,3	1,3	6	
29.03.2001	1,6	9,1	5,4	0	8,45
30.03.2001	3,0	8,6	5,8	2	
31.03.2001	2,1	13,1	7,6	1	2,20
März	-5,1	16,0	5,0	108	99,2
01.04.2001	6,1	16,3	11,2	0	1,56
02.04.2001	5,5	19,0	11,8	0	
03.04.2001	6,4	19,9	13,2	0	
04.04.2001	5,6	18,9	12,3	0	
05.04.2001	5,1	19,8	12,5	1	
06.04.2001	5,0	13,6	9,3	1	

Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
07.04.2001	8,7	13,1	10,9	1	
08.04.2001	5,4	12,2	8,8	5	
09.04.2001	4,6	12,1	8,4	0	
10.04.2001	5,3	13,1	9,2	1	
11.04.2001	5,9	12,3	9,1	2	
12.04.2001	3,3	11,4	7,4	5	4,20
13.04.2001	-0,8	8,5	3,9	1	
14.04.2001	-1,3	3,8	1,3	1	
15.04.2001	-0,1	4,4	2,2	8	8,20
16.04.2001	3,0	8,4	5,7	9	
17.04.2001	3,3	7,6	5,5	6	9,60
18.04.2001	1,8	8,9	5,4	0	
19.04.2001	0,5	8,9	4,7	2	1,82
20.04.2001	-0,6	8,8	4,1	0	
21.04.2001	2,2	8,3	5,3	6	3,30
22.04.2001	1,2	5,4	3,3	4	1,95
23.04.2001	0,7	13,1	6,9	0	
24.04.2001	4,0	16,8	10,4	0	
25.04.2001	8,2	21,9	15,1	0	
26.04.2001	6,9	19,4	13,2	6	
27.04.2001	4,7	15,0	9,9	0	
28.04.2001	7,7	15,2	11,5	2	
29.04.2001	8,6	16,6	12,6	4	
30.04.2001	9,0	23,9	16,5	0	
April	-1,3	23,9	8,7	65	30,6
01.05.2001	10,5	24,9	17,7	0	
02.05.2001	10,3	25,0	17,7	0	
03.05.2001	13,6	26,6	20,1	0	
04.05.2001	15,0	26,8	20,9	0	
05.05.2001	8,1	17,6	12,9	5	1,51
06.05.2001	6,3	8,8	7,6	7	2,20
07.05.2001	5,5	8,2	6,9	4	2,20
08.05.2001	6,5	13,1	9,8	1	
09.05.2001	9,6	20,4	15,0	0	
10.05.2001	7,7	22,5	15,1	0	
11.05.2001	9,4	21,9	15,7	0	
12.05.2001	6,5	20,0	13,3	0	
13.05.2001	7,4	22,6	15,0	0	
14.05.2001	11,0	26,1	18,6	0	
15.05.2001	13,5	23,7	18,6	0	
16.05.2001	11,8	22,8	17,3	0	
17.05.2001	12,1	21,8	17,0	2	
18.05.2001	12,1	19,7	15,9	0	
19.05.2001	9,2	16,0	12,6	1	
20.05.2001	6,7	17,9	12,3	0	
21.05.2001	6,4	18,9	12,7	0	
22.05.2001	6,5	17,6	12,1	0	
23.05.2001	6,8	21,4	14,1	0	

Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
24.05.2001	7,5	24,1	15,8	0	
25.05.2001	9,5	22,8	16,2	0	
26.05.2001	8,3	23,8	16,1	0	
27.05.2001	14,3	23,3	18,8	0	
28.05.2001	16,1	22,1	19,1	14	1,25
29.05.2001	16,6	23,2	19,9	1	
30.05.2001	11,1	22,7	16,9	0	
31.05.2001	12,4	21,3	16,9	8	
Mai	5,5	26,8	15,4	43	7,2
01.06.2001	9,5	15,0	12,3	6	
02.06.2001	9,1	15,1	12,1	1	6,80
03.06.2001	6,9	14,1	10,5	5	
04.06.2001	6,1	13,2	9,7	17	11,00
05.06.2001	8,9	15,8	12,4	1	
06.06.2001	7,8	19,8	13,8	0	1,61
07.06.2001	10,7	20,5	15,6	1	
08.06.2001	9,4	18,3	13,9	3	
09.06.2001	7,9	16,7	13,3	1	
10.06.2001	11,6	16,6	14,1	5	2,20
11.06.2001	9,3	13,0	11,2	12	7,80
12.06.2001	8,5	18,3	13,4	3	
13.06.2001	8,6	20,6	14,6	0	
14.06.2001	9,6	22,6	16,1	0	
15.06.2001	11,7	25,0	18,4	0	
16.06.2001	15,4	23,5	19,5	0	1,68
17.06.2001	12,1	21,6	16,9	2	
18.06.2001	12,2	18,8	15,5	19	5,95
19.06.2001	11,1	18,7	14,9	3	2,70
20.06.2001	12,1	19,8	16,0	0	
21.06.2001	11,2	20,4	15,8	3	
22.06.2001	11,3	17,7	14,5	1	
23.06.2001	8,6	15,4	12,0	13	7,20
24.06.2001	12,1	21,2	16,7	0	
25.06.2001	10,3	23,2	16,8	0	
26.06.2001	11,2	23,8	17,5	0	
27.06.2001	12,6	28,2	20,4	0	
28.06.2001	17,9	28,2	23,1	1	
29.06.2001	14,5	24,1	19,3	0	
30.06.2001	16,7	26,8	21,8	0	
Juni	6,1	28,2	15,4	97	46,9
01.07.2001	14,9	26,2	20,6	1	
02.07.2001	14,2	20,1	17,2	0	
03.07.2001	12,2	21,1	16,7	0	
04.07.2001	12,9	25,3	19,1	0	
05.07.2001	13,5	27,1	20,3	0	
06.07.2001	15,4	28,4	21,9	0	
07.07.2001	18,5	28,8	23,7	0	
08.07.2001	15,3	27,9	21,6	85	26,00

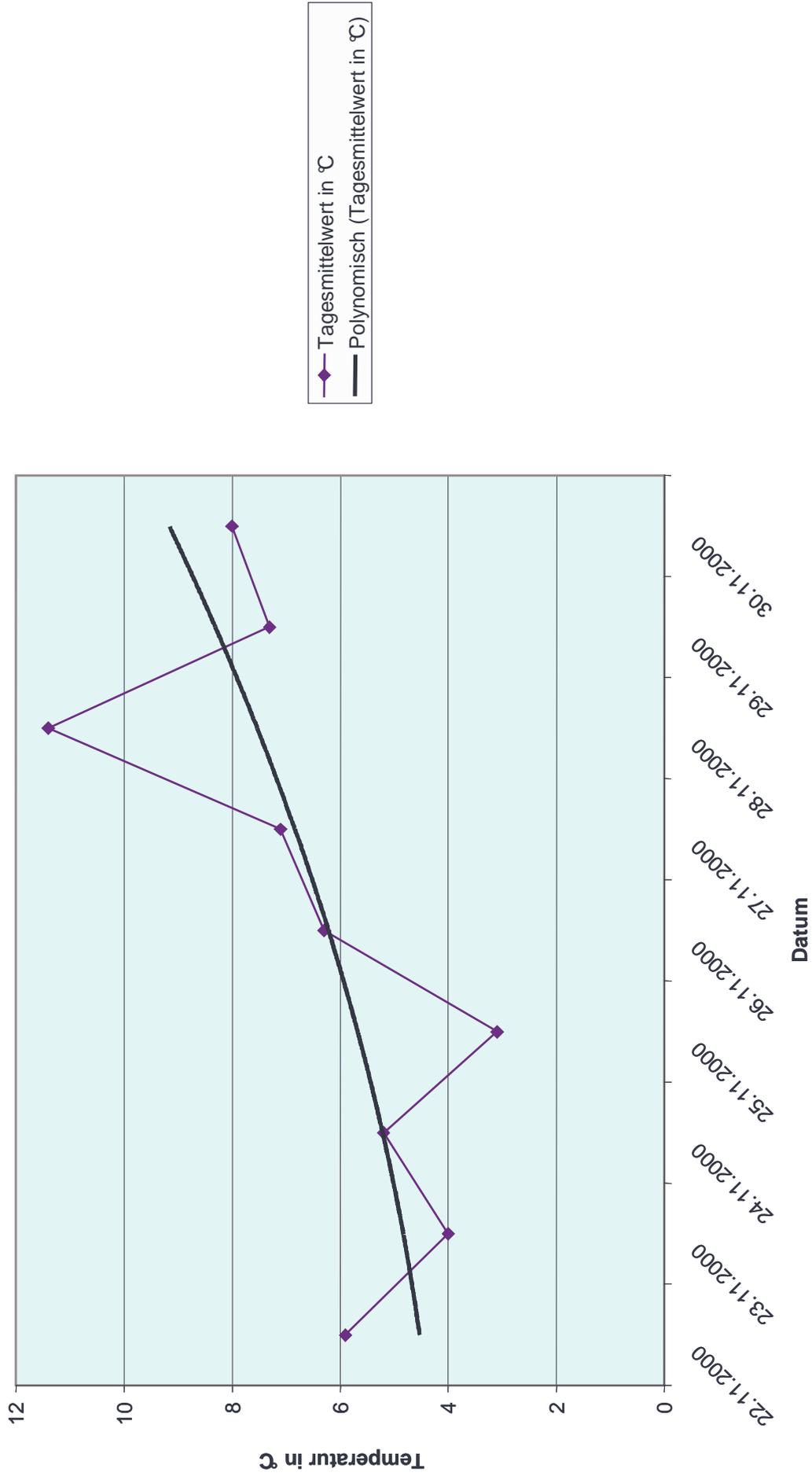
Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
09.07.2001	15,1	18,8	17,0	8	5,00
10.07.2001	13,0	23,5	18,3	0	
11.07.2001	16,3	23,4	19,9	2	
12.07.2001	13,5	22,4	18,0	0	
13.07.2001	14,5	22,0	18,3	0	
14.07.2001	12,9	25,0	19,0	0	
15.07.2001	16,5	24,0	20,3	0	
16.07.2001	11,7	16,9	14,3	43	23,00
17.07.2001	11,0	17,0	14,0	6	4,00
18.07.2001	9,2	22,0	15,6	0	
19.07.2001	11,6	22,1	16,9	0	
20.07.2001	11,9	22,0	17,0	0	
21.07.2001	13,9	20,3	17,1	0	
22.07.2001	11,4	25,0	18,2	0	
23.07.2001	14,2	27,7	21,0	1	
24.07.2001	15,0	27,7	21,4	0	
25.07.2001	15,3	26,1	20,7	0	
26.07.2001	15,5	26,3	20,9	0	
27.07.2001	15,4	26,9	21,2	0	
28.07.2001	15,3	29,3	22,3	0	
29.07.2001	17,5	28,6	23,1	0	
30.07.2001	15,0	27,0	21,0	0	
31.07.2001	17,5	28,6	23,1	0	
Juli	9,2	29,3	19,3	146	58,0
01.08.2001	16,5	27,2	21,9	11	
02.08.2001	12,4	25,7	19,1	0	
03.08.2001	19,2	26,6	22,9	0	
04.08.2001	16,4	24,0	20,2	9	
05.08.2001	14,1	22,3	18,2	1	
06.08.2001	18,0	23,1	20,1	1	
07.08.2001	16,7	22,6	19,7	1	
08.08.2001	15,1	23,8	19,5	0	
09.08.2001	14,9	23,4	19,2	4	
10.08.2001	14,9	22,0	18,5	0	
11.08.2001	10,5	19,1	14,8	1	
12.08.2001	10,1	23,0	16,6	0	
13.08.2001	15,2	22,4	18,8	0	
14.08.2001	15,7	29,0	22,4	0	
15.08.2001	17,2	33,0	25,1	0	
16.08.2001	18,2	29,8	24,0	4	
17.08.2001	18,2	25,9	22,1	0	
18.08.2001	18,3	25,9	22,1	0	
19.08.2001	17,3	27,9	22,6	0	
20.08.2001	15,8	25,6	20,7	0	
21.08.2001	16,2	24,1	20,2	28	9,00
22.08.2001	17,1	21,7	19,4	2	
23.08.2001	15,8	26,6	21,2	1	
24.08.2001	16,8	27,9	22,4	0	

Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
25.08.2001	18,2	29,0	23,6	0	
26.08.2001	17,9	30,4	24,2	0	
27.08.2001	16,2	30,1	23,2	6	0,68
28.08.2001	10,3	18,8	14,6	0	
29.08.2001	11,2	18,3	14,8	0	
30.08.2001	8,8	23,4	16,1	0	
31.08.2001	14,5	25,9	18,2	2	
August	8,8	33,0	20,2	71	9,7
01.09.2001	13,7	18,0	15,9	11	
02.09.2001	12,2	17,6	14,9	1	3,8
03.09.2001	14,3	20,6	17,5	1	
04.09.2001	12,9	19,5	16,2	13	4,0
05.09.2001	10,7	15,7	13,2	8	
06.09.2001	11,7	16,8	14,3	1	7,2
07.09.2001	11,5	16,0	13,8	4	
08.09.2001	11,2	16,9	14,1	19	10,0
09.09.2001	7,8	13,0	10,4	8	6,2
10.09.2001	8,2	10,6	9,4	23	12,5
11.09.2001	9,4	12,9	11,2	10	
12.09.2001	9,2	12,4	10,8	10	14,2
13.09.2001	8,7	14,3	11,5	4	2,4
14.09.2001	10,8	14,9	12,9	2	2,2
15.09.2001	8,7	15,1	11,9	2	
16.09.2001	9,9	14,5	12,2	0	
17.09.2001	9,4	14,0	11,7	0	
18.09.2001	7,8	13,2	10,5	7	2,2
19.09.2001	7,9	17,2	12,6	2	2,2
20.09.2001	10,3	14,8	12,6	3	
21.09.2001	10,5	14,1	12,3	5	
22.09.2001	8,6	14,9	11,8	1	5,2
23.09.2001	5,8	17,6	11,7	0	
24.09.2001	9,9	16,3	13,1	1	2,2
25.09.2001	10,2	11,7	11,0	0	
26.09.2001	10,2	13,4	11,8	1	2,2
27.09.2001	8,0	14,8	11,4	2	4,4
28.09.2001	12,8	14,9	13,9	0	2,0
29.09.2001	9,3	18,8	14,1	0	
30.09.2001	12,6	18,3	15,5	2	1,2
September	5,8	20,6	12,8	141	84,1
01.10.2001	10,4	19,8	15,1	1	
02.10.2001	17,5	24,3	20,9	13	4,8
03.10.2001	17,2	23,3	20,3	0	2,2
04.10.2001	12,1	18,6	15,4	22	8,5
05.10.2001	8,3	16,5	12,4	0	3,7
06.10.2001	8,0	18,6	13,3	0	
07.10.2001	11,8	18,1	15,0	2	
08.10.2001	10,8	20,8	15,8	0	
09.10.2001	10,5	19,2	14,9	3	

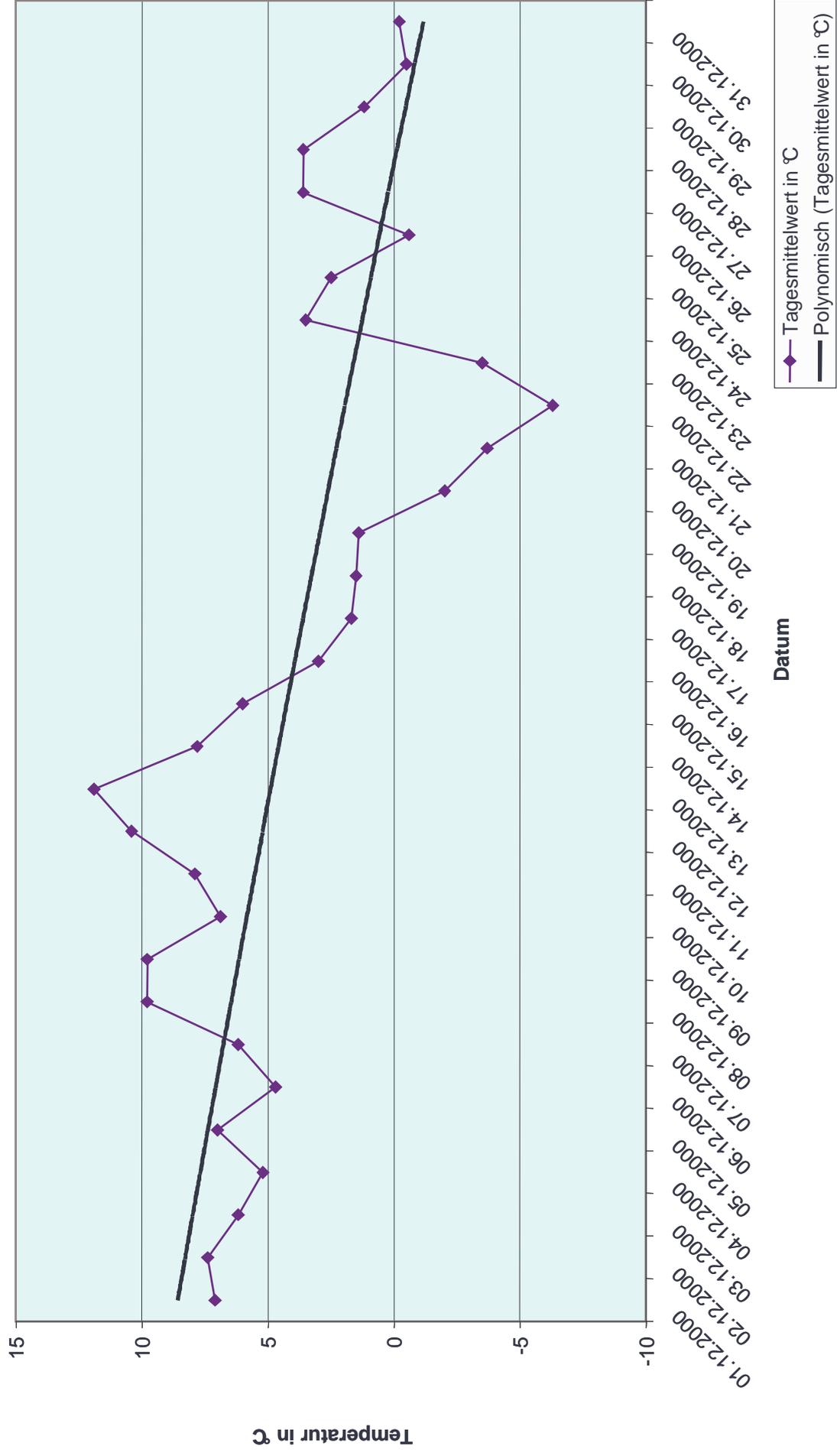
Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
10.10.2001	10,7	17,6	14,2	0	2,2
11.10.2001	10,9	17,1	14,0	0	
12.10.2001	9,4	18,9	14,1	0	
13.10.2001	9,7	20,4	15,1	0	
14.10.2001	10,7	23,7	17,2	0	
15.10.2001	10,8	23,0	16,9	0	
16.10.2001	11,6	19,6	15,6	0	
17.10.2001	9,0	17,9	13,5	0	
18.10.2001	7,0	16,7	11,9	0	
19.10.2001	5,7	14,8	10,3	0	
20.10.2001	6,6	15,5	11,1	0	
21.10.2001	6,7	14,7	10,7	2	
22.10.2001	10,7	14,4	12,6	10	4,8
23.10.2001	10,1	14,5	12,3	1	3,5
24.10.2001	9,2	14,0	11,6	5	1,4
25.10.2001	9,5	13,7	11,6	0	
26.10.2001	8,9	13,8	11,4	0	
27.10.2001	7,0	14,7	10,9	0	
28.10.2001	10,7	13,9	12,3	8	
29.10.2001	8,5	12,0	10,3	1	
30.10.2001	9,9	15,4	12,7	0	
31.10.2001	14,2	18,3	16,3	0	
Oktober	5,7	24,3	13,9	68	31,1
01.11.2001	6,0	17,1	11,6	7	4,2
02.11.2001	5,5	8,8	7,2	2	2,2
03.11.2001	7,1	10,2	8,7	1	
04.11.2001	5,4	10,5	8,0	0	
05.11.2001	5,7	10,9	8,3	2	
06.11.2001	9,5	7,4	8,5	0	
07.11.2001	5,6	8,8	7,2	2	2,2
08.11.2001	6,4	8,8	7,6	39	12,4
09.11.2001	0,6	7,7	4,2	8	6,2
10.11.2001	-2,7	1,7	-0,5	1	
11.11.2001	-4,8	2,0	-1,4	0	
12.11.2001	-0,6	5,6	2,5	5	
13.11.2001	2,1	6,2	4,2	11	8,5
14.11.2001	-1,5	3,6	1,1	1	2,0
15.11.2001	-1,8	1,6	-0,1	0	
16.11.2001	-0,6	6,4	2,9	1	
17.11.2001	0,3	5,8	3,1	0	
18.11.2001	3,0	5,3	4,2	0	
19.11.2001	3,6	6,2	4,9	1	
20.11.2001	3,2	6,1	4,7	3	
21.11.2001	2,3	7,1	4,7	0	
22.11.2001	3,4	6,5	5,0	7	2,8
23.11.2001	-1,4	3,9	1,3	4	2,2
24.11.2001	-0,6	2,8	1,1	1	
25.11.2001	1,2	3,4	2,3	11	6,2

Datum	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{mittel} °C	Niederschlag mm	Abfluss l
26.11.2001	1,8	7,1	4,5	12	8,6
27.11.2001	4,1	6,9	5,5	2	4,2
28.11.2001	2,5	5,9	4,2	6	
29.11.2001	2,1	4,8	3,5	2	4,8
30.11.2001	4,2	6,7	5,5	0	
November	-4,8	17,1	4,5	129	66,5

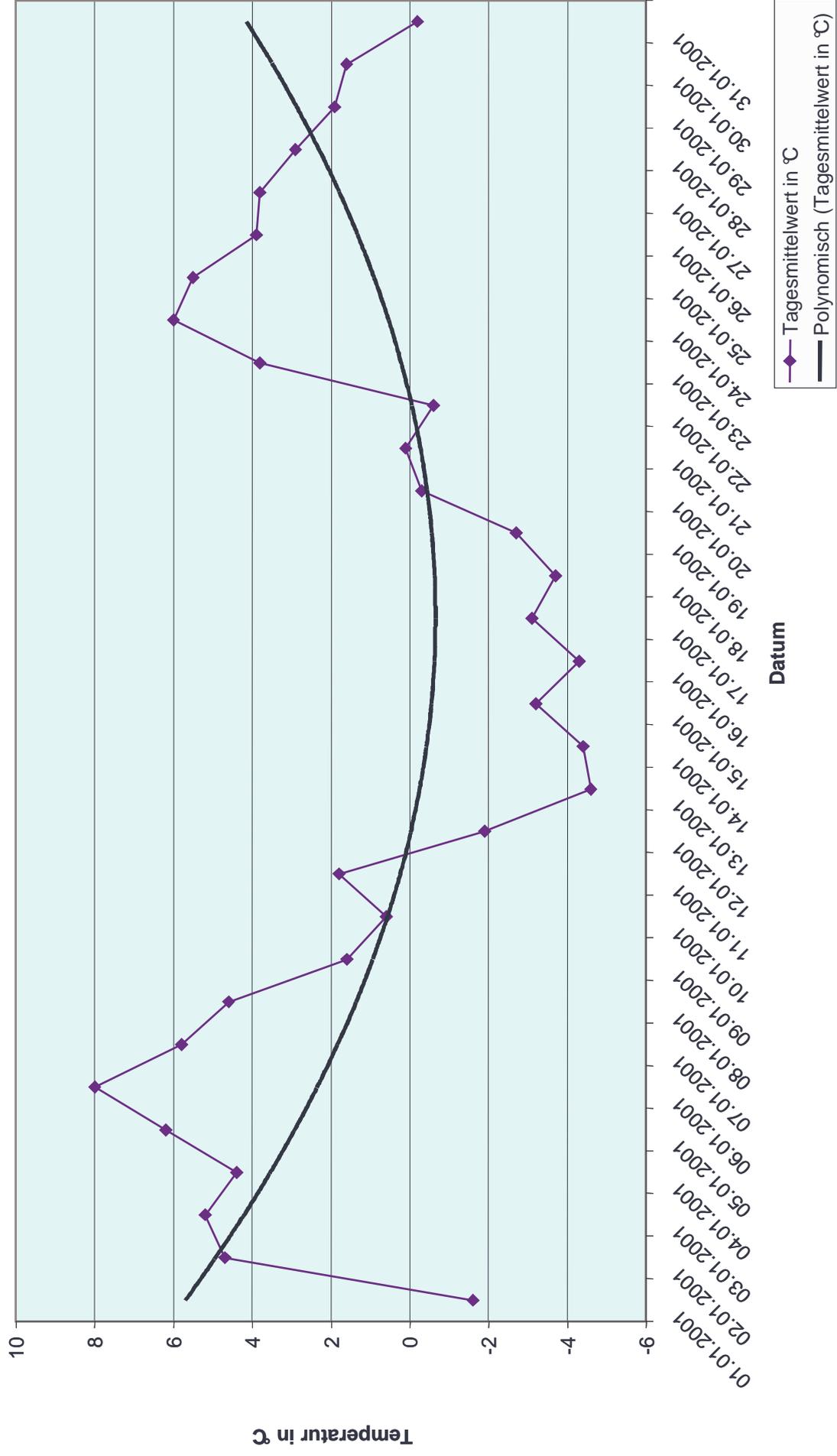
November 2000



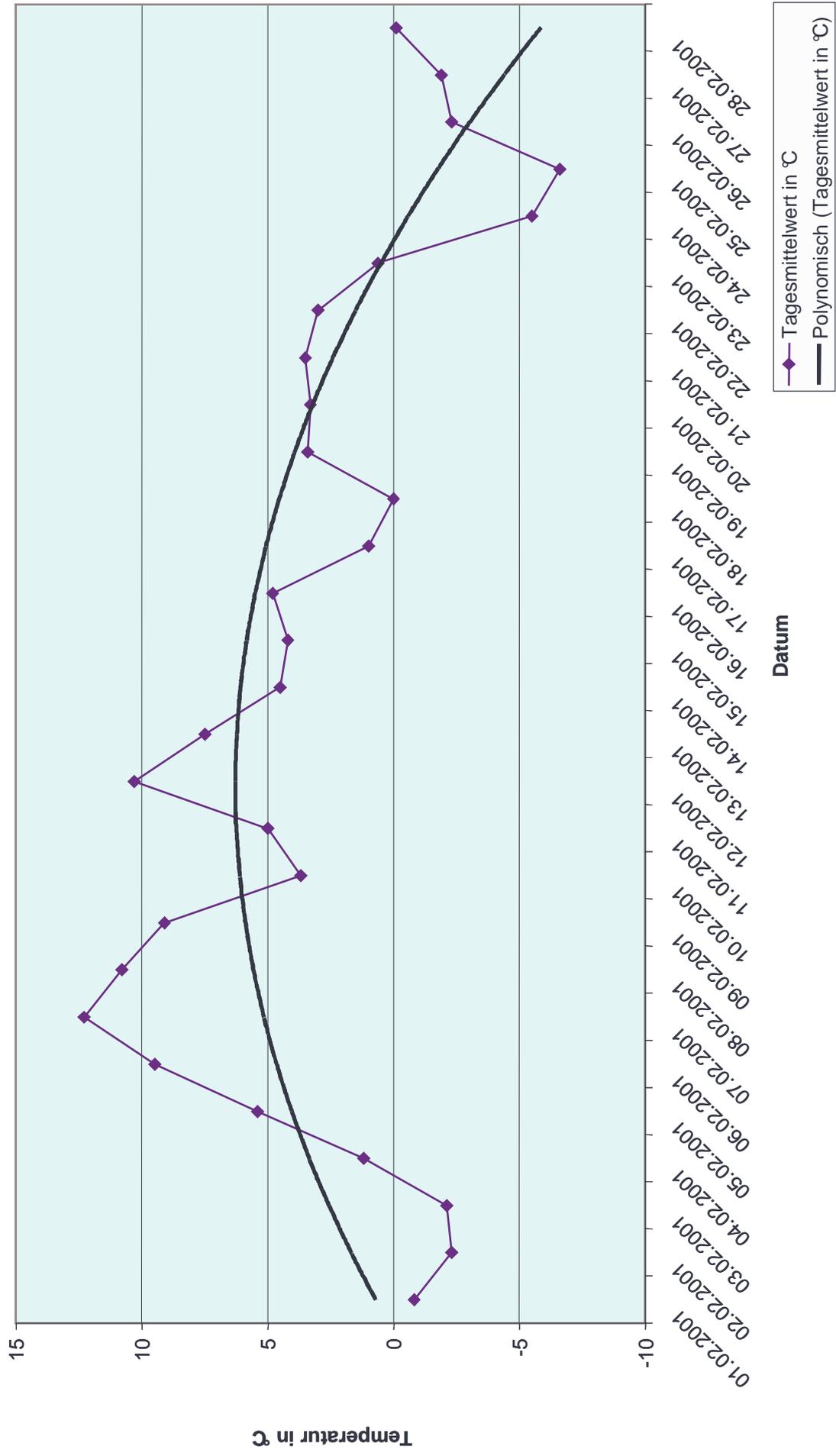
Dezember 2000



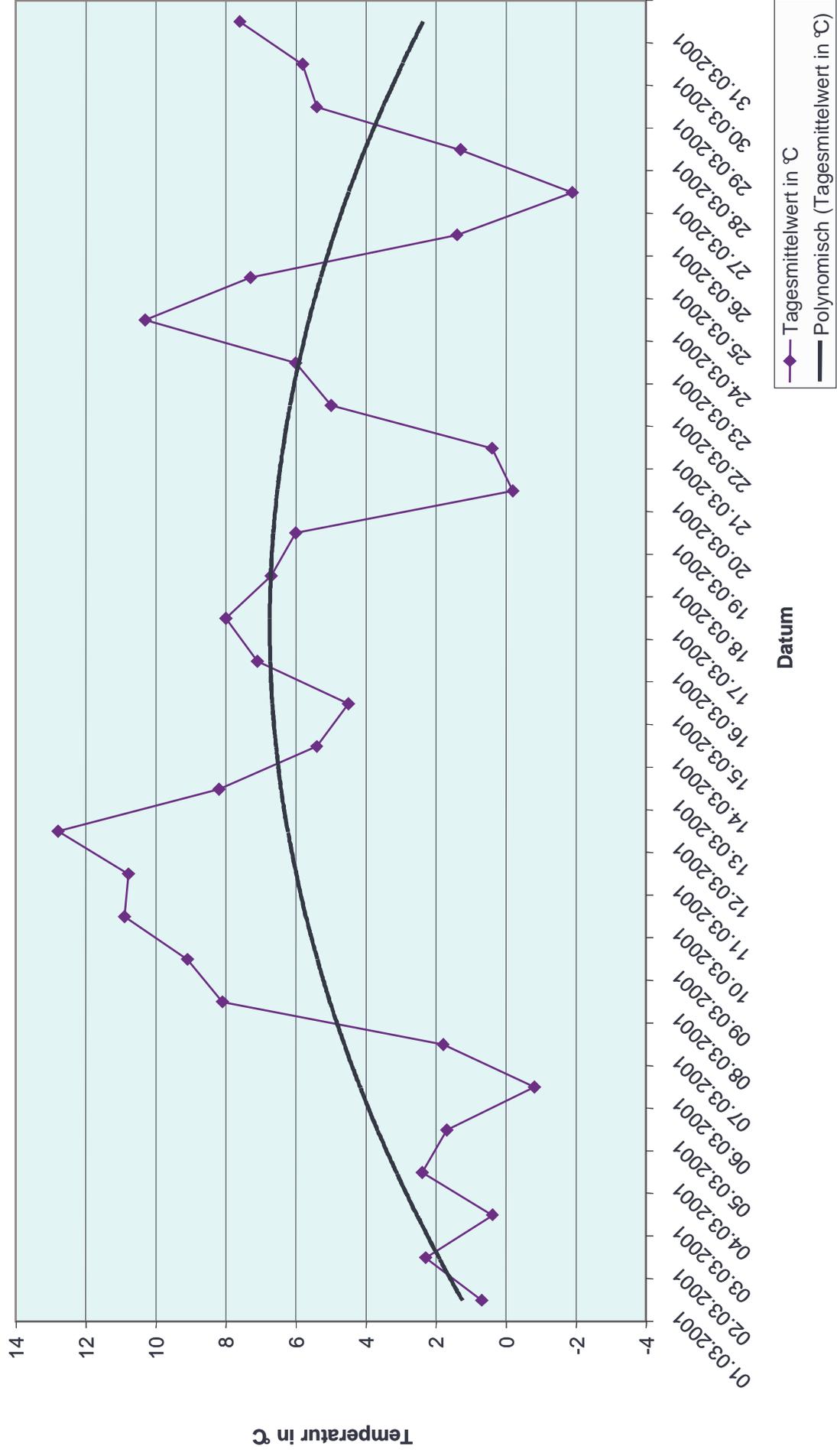
Januar 2001



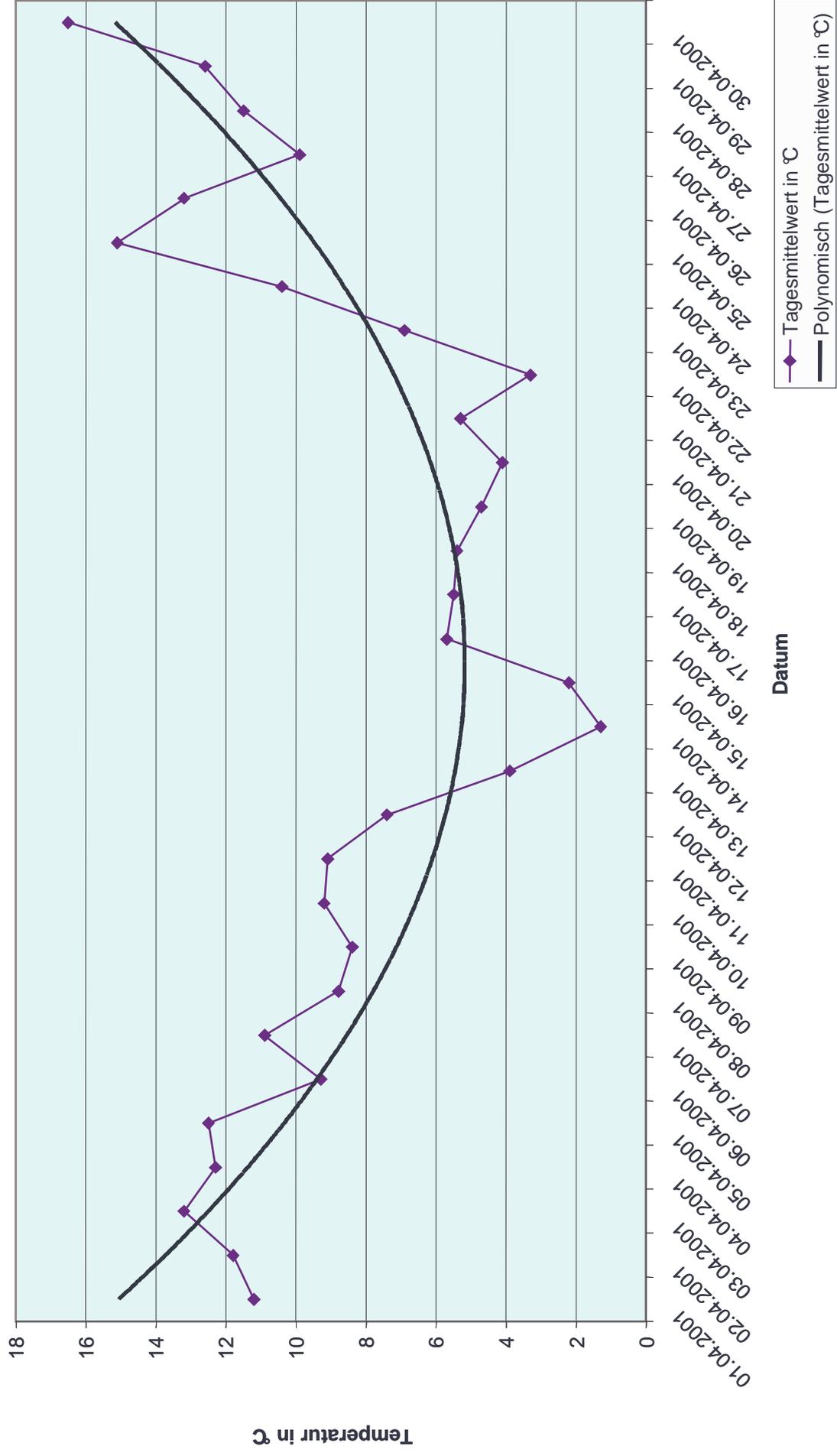
Februar 2001



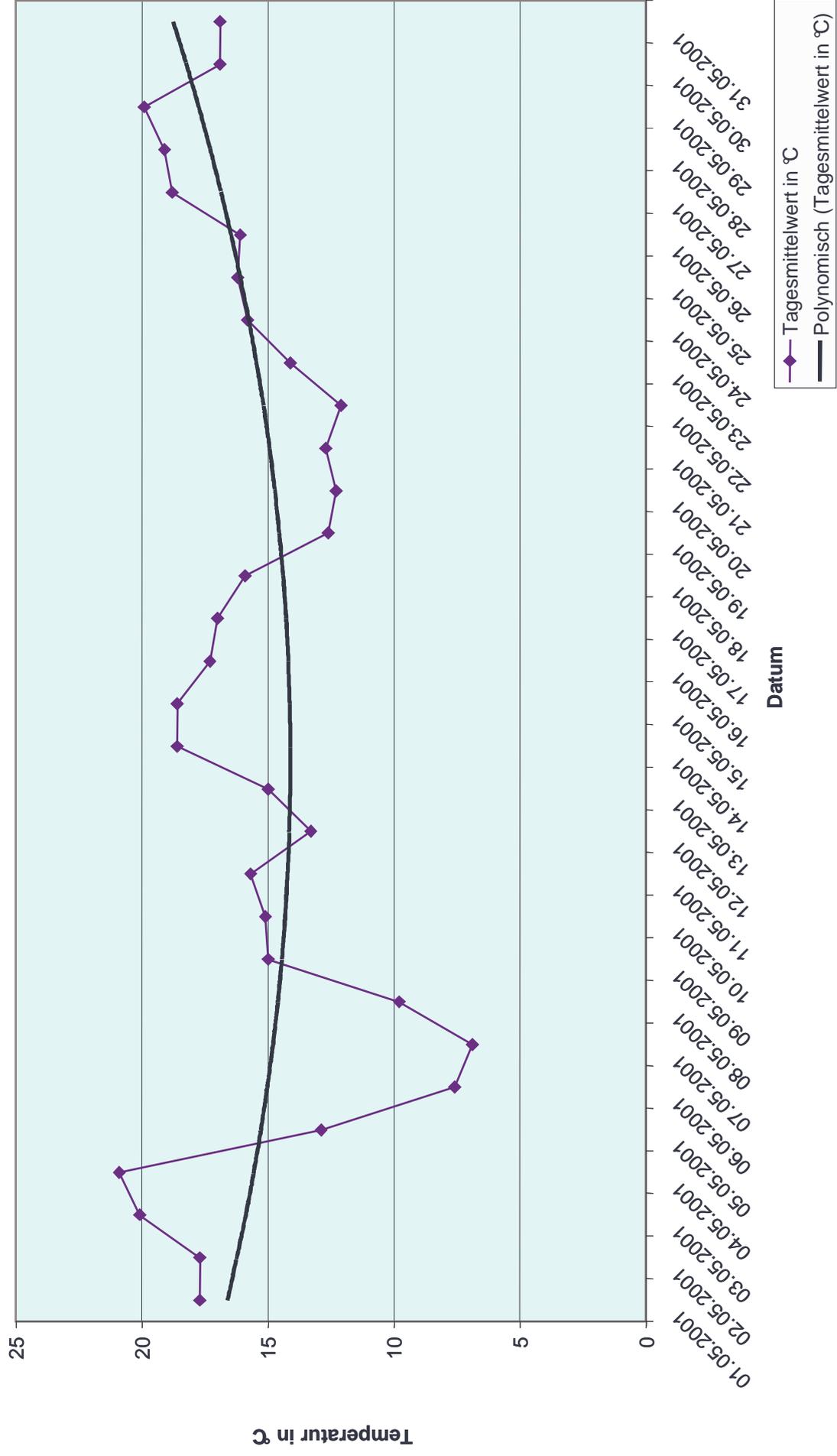
März 2001



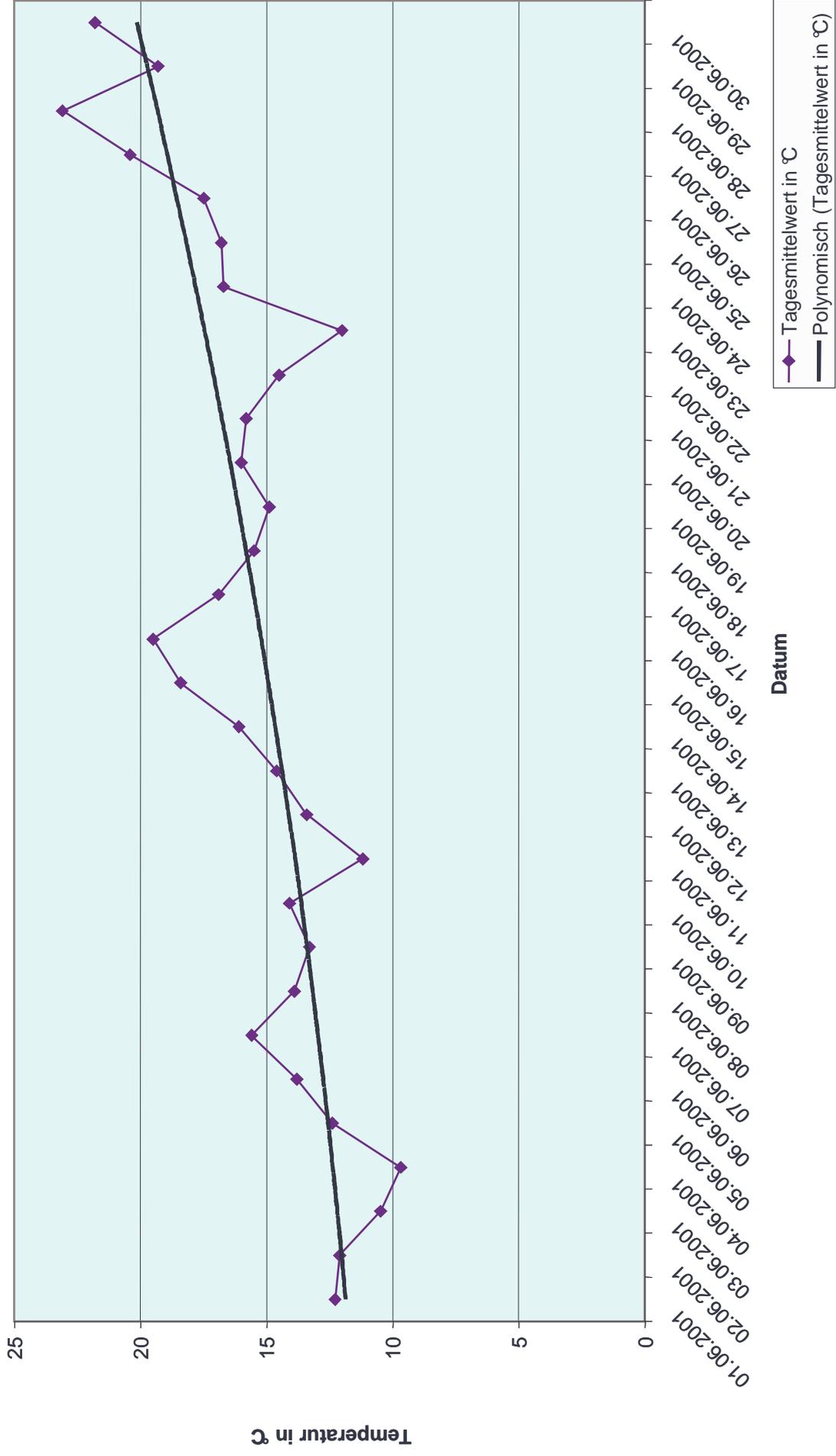
April 2001



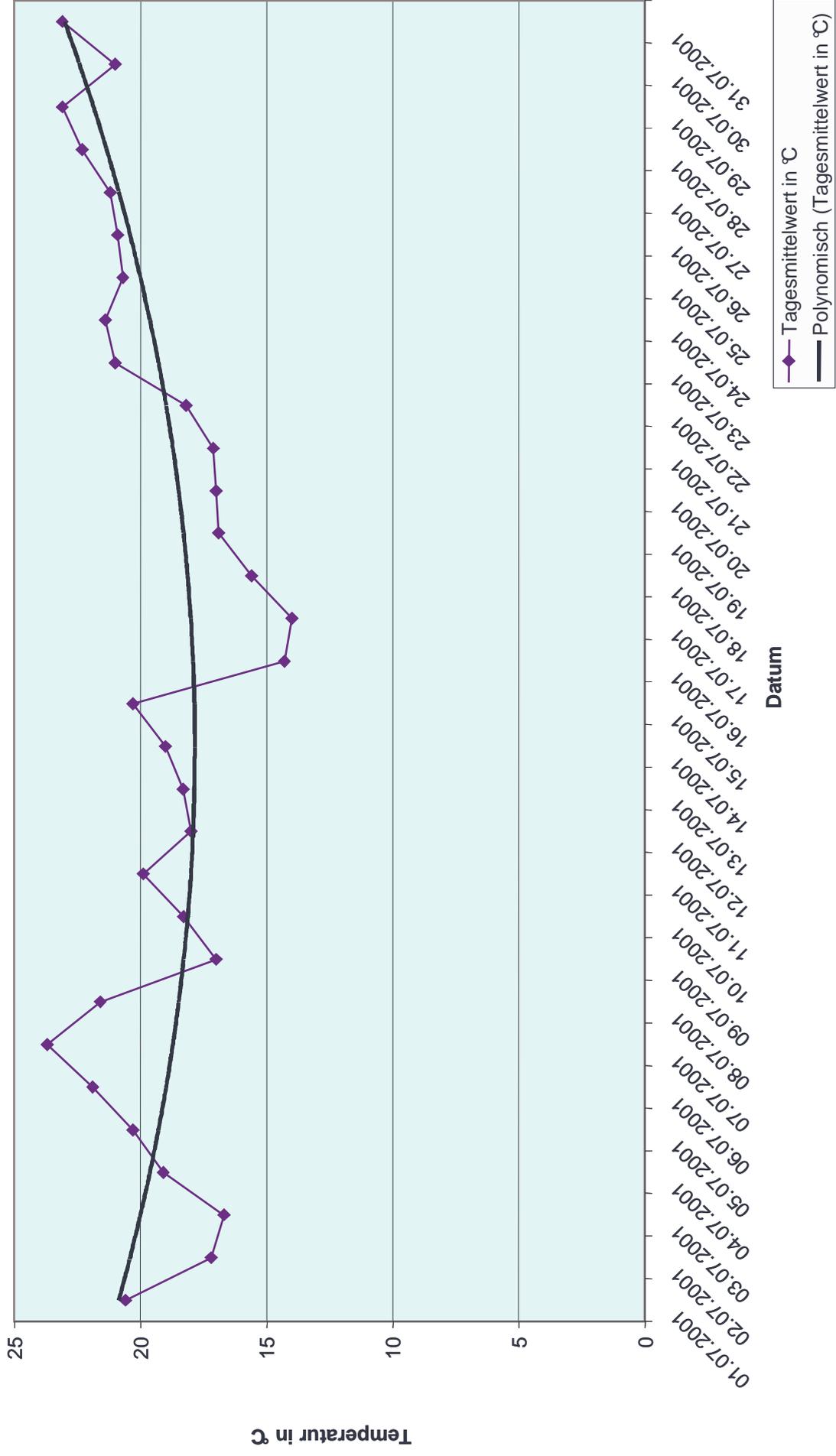
Mai 2001



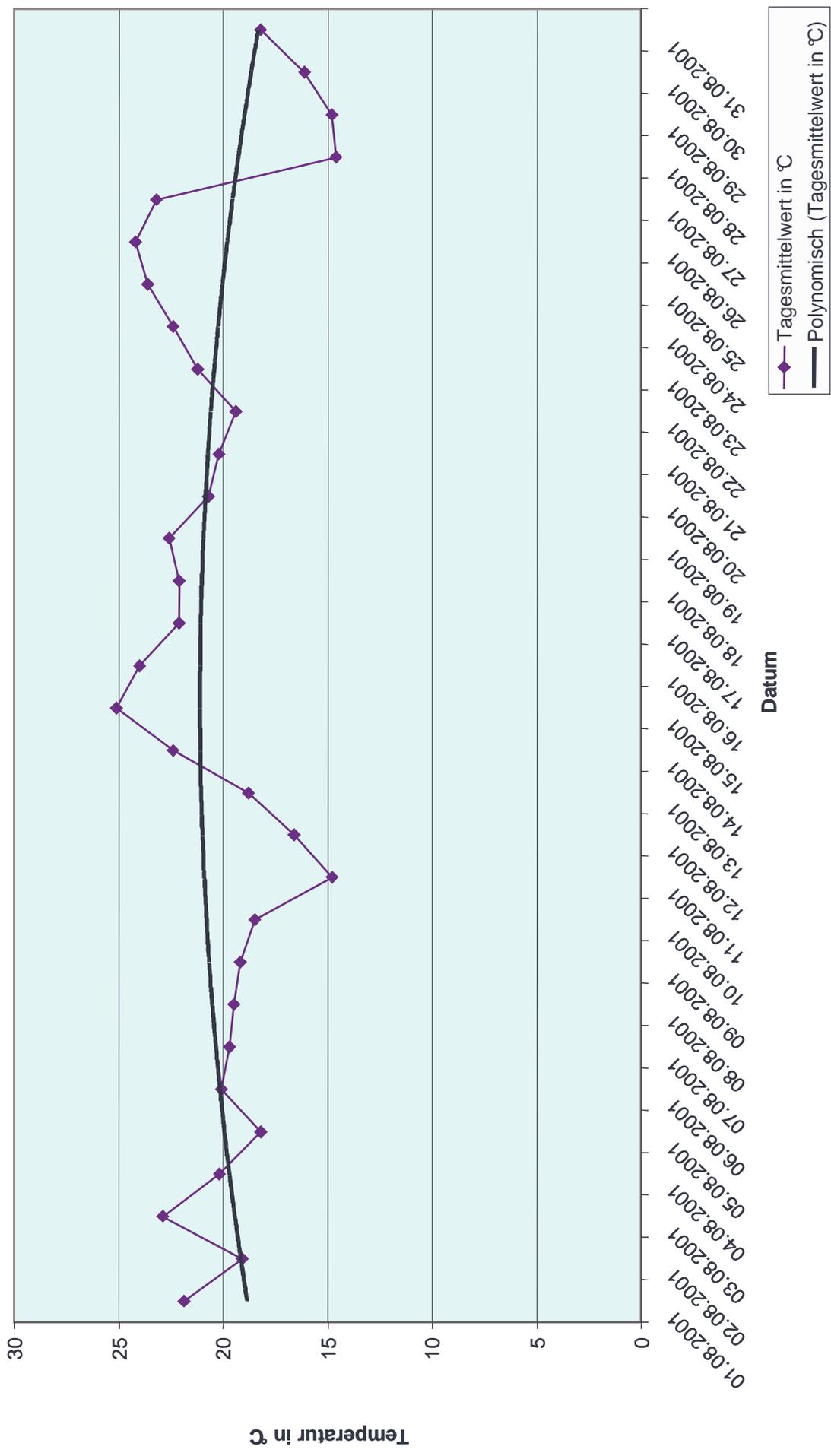
Juni 2001



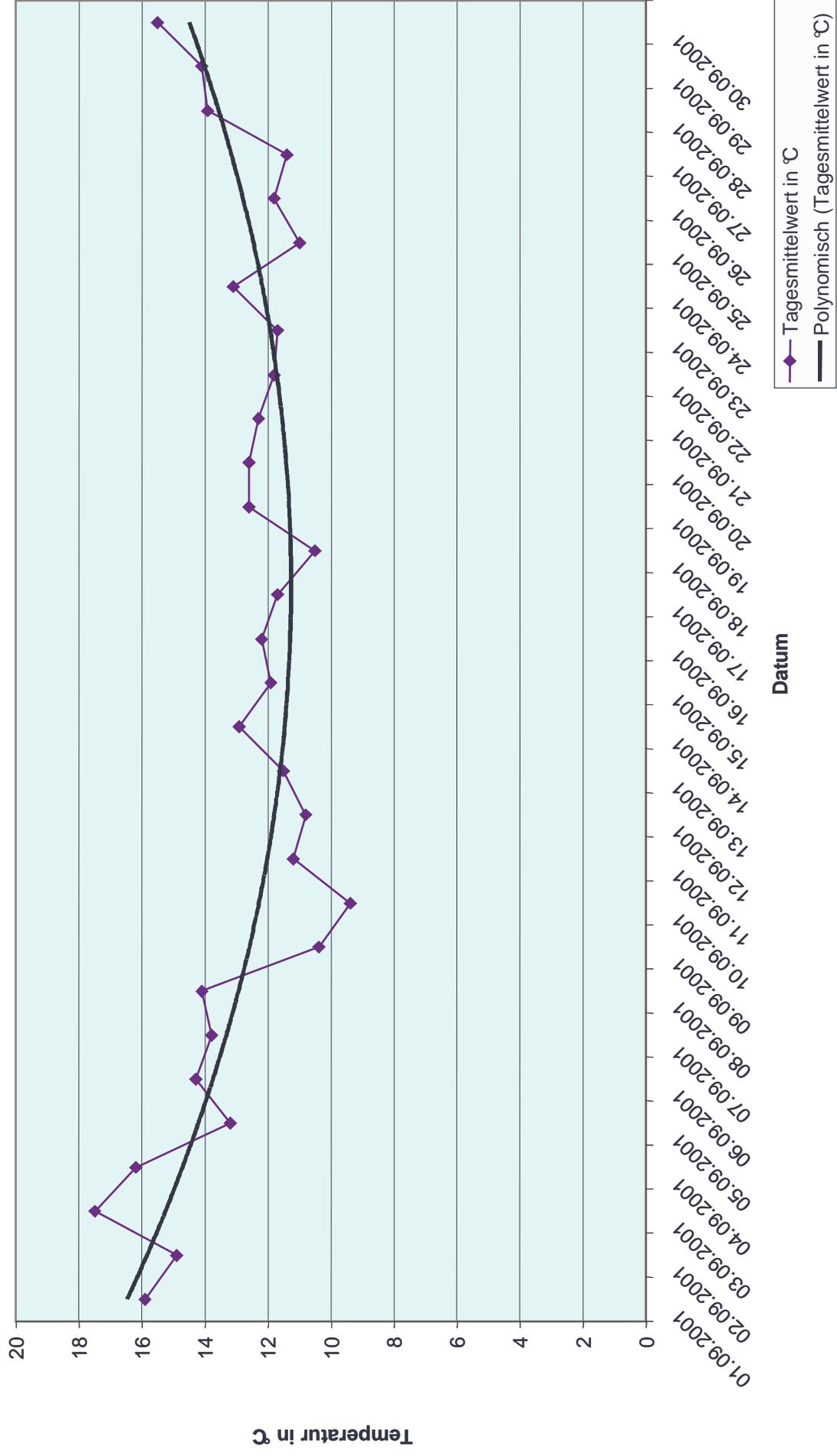
Juli 2001



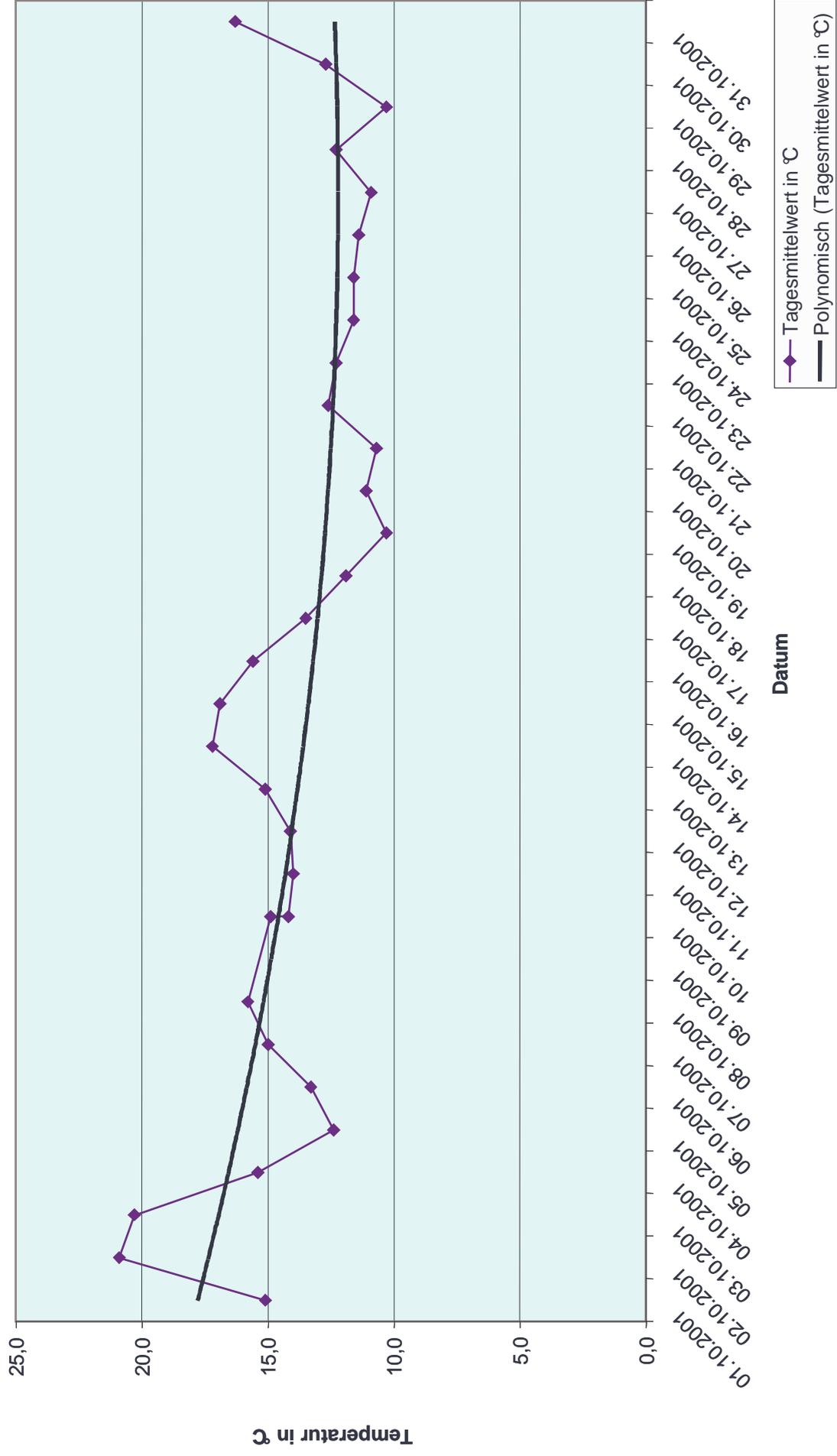
August 2001



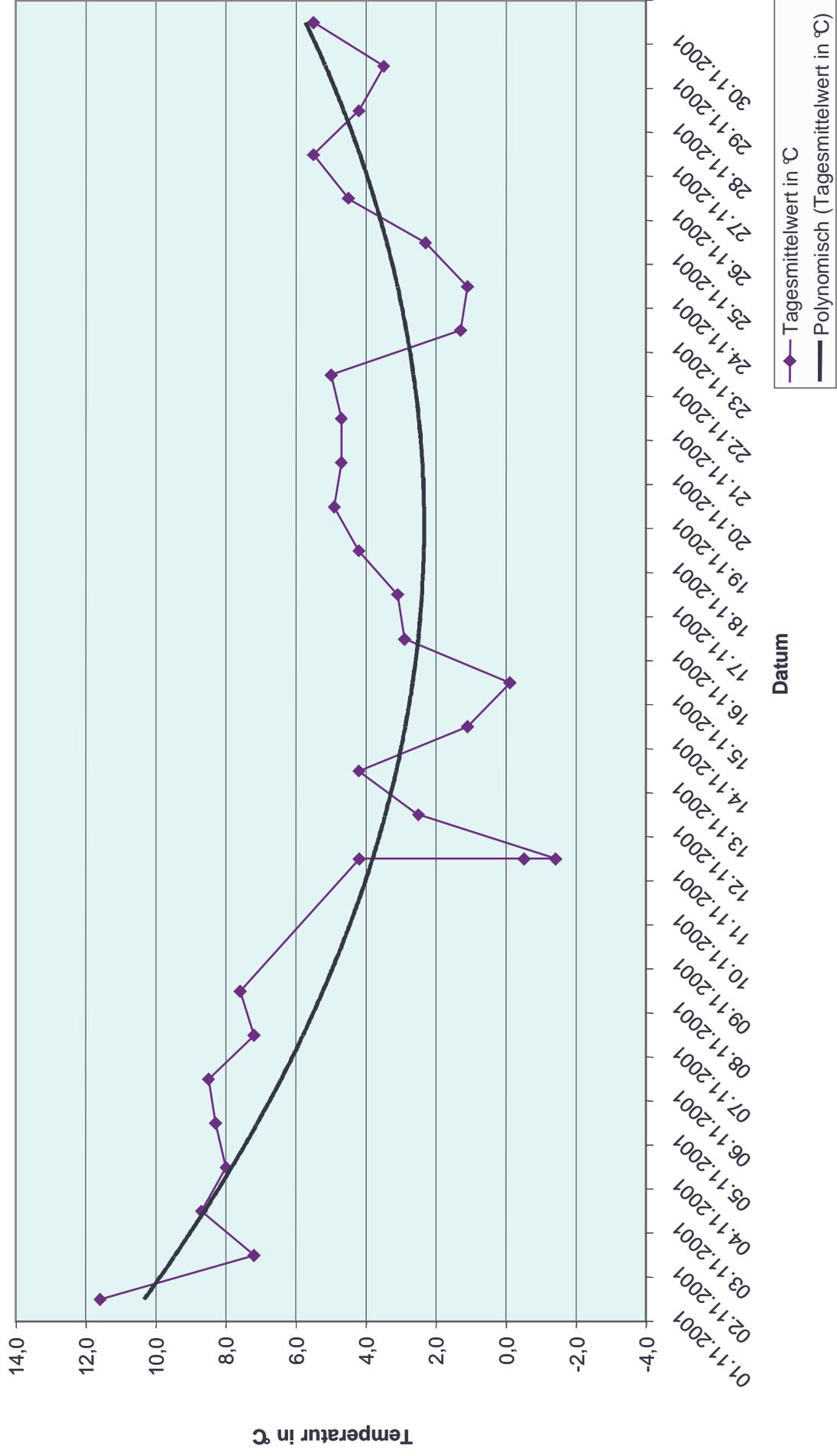
September 2001



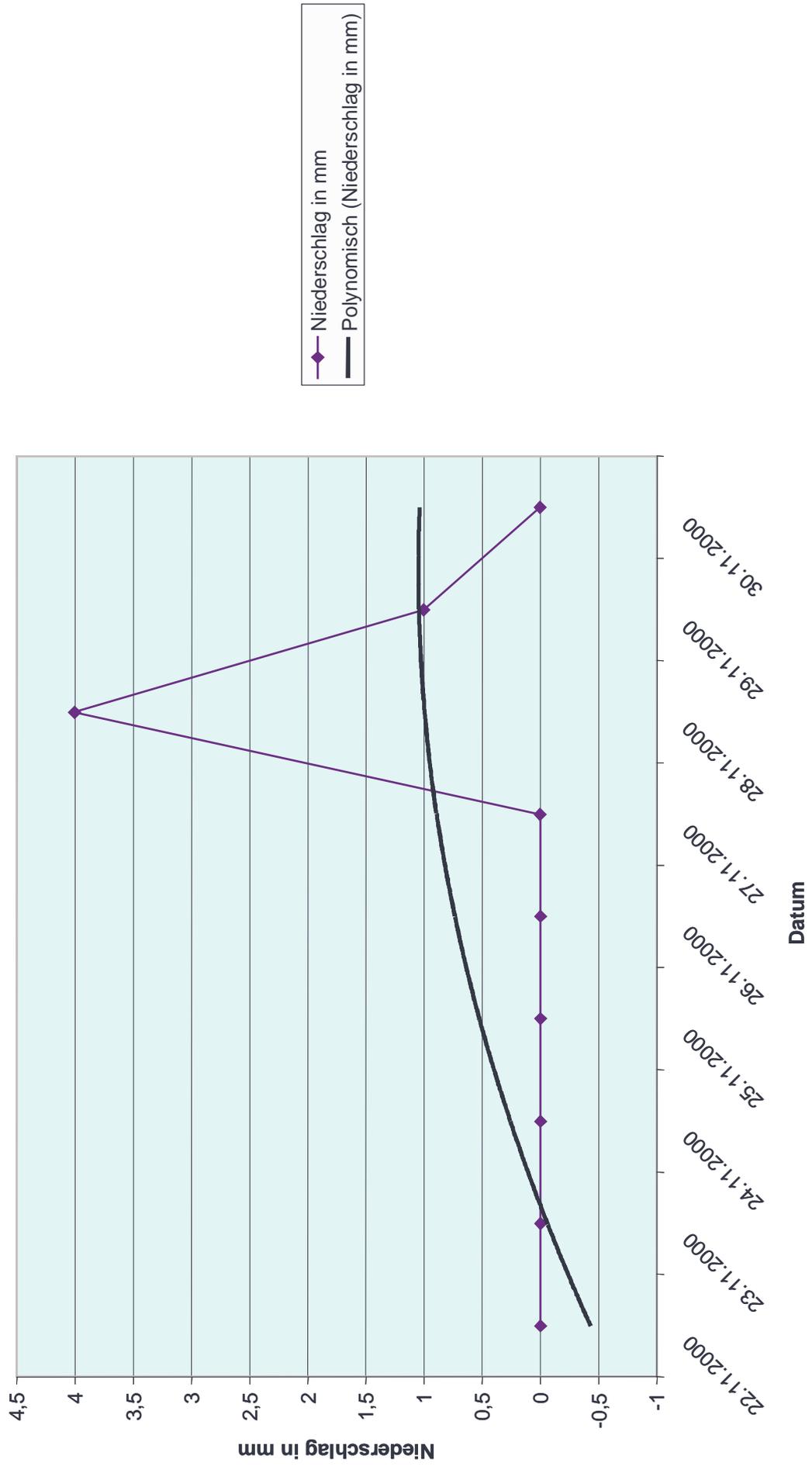
Oktober 2001



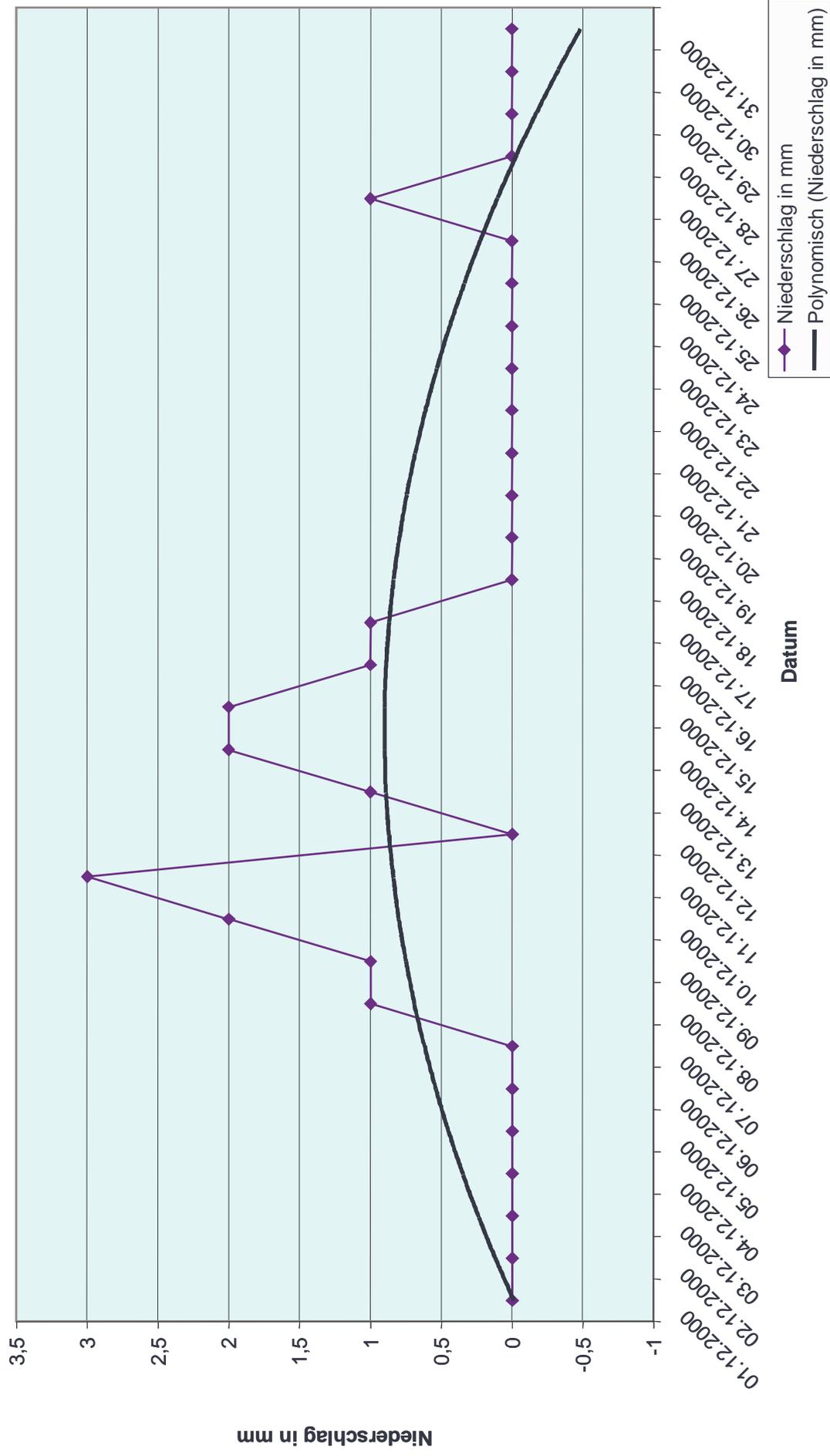
November 2001



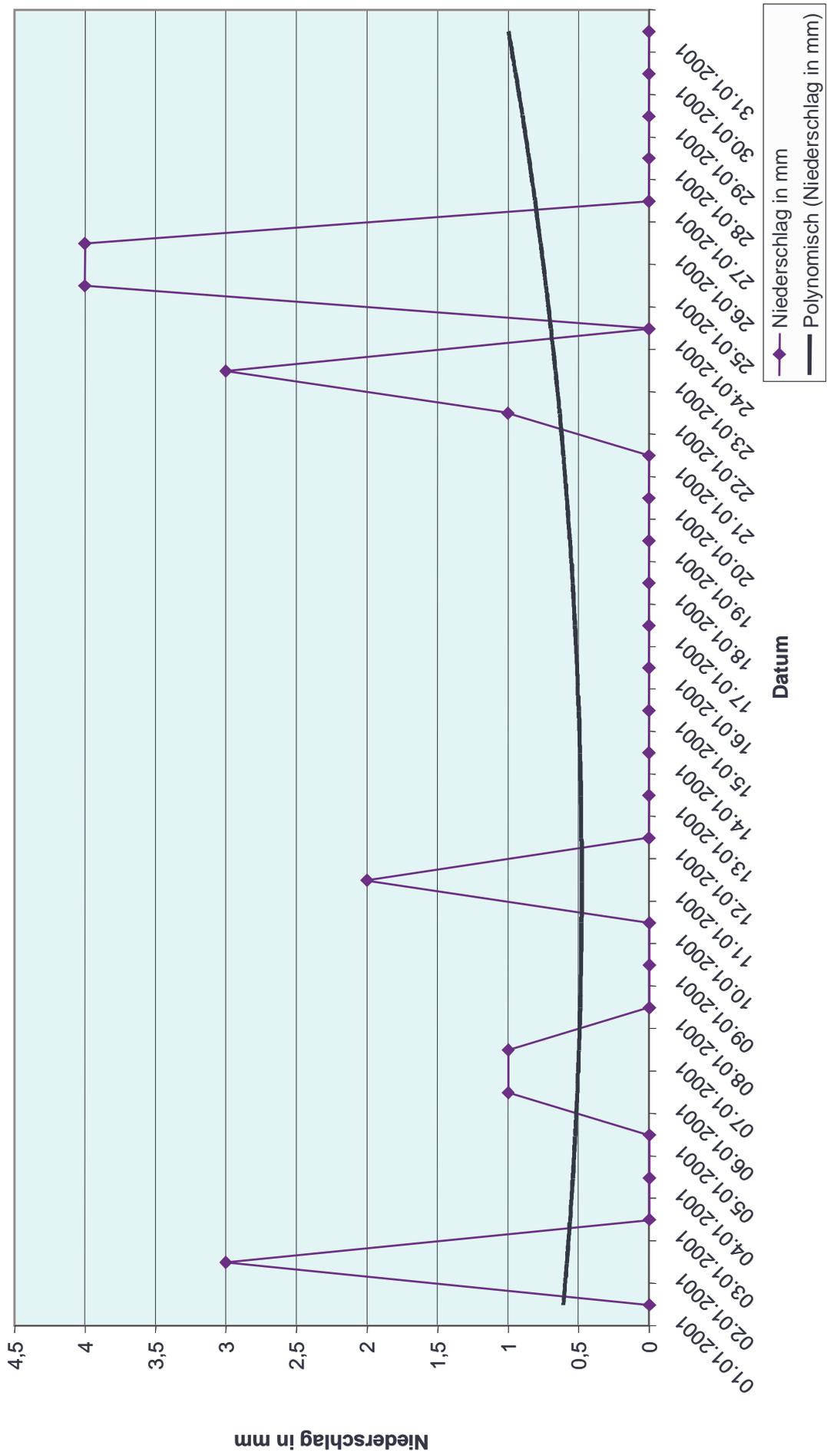
November 2000



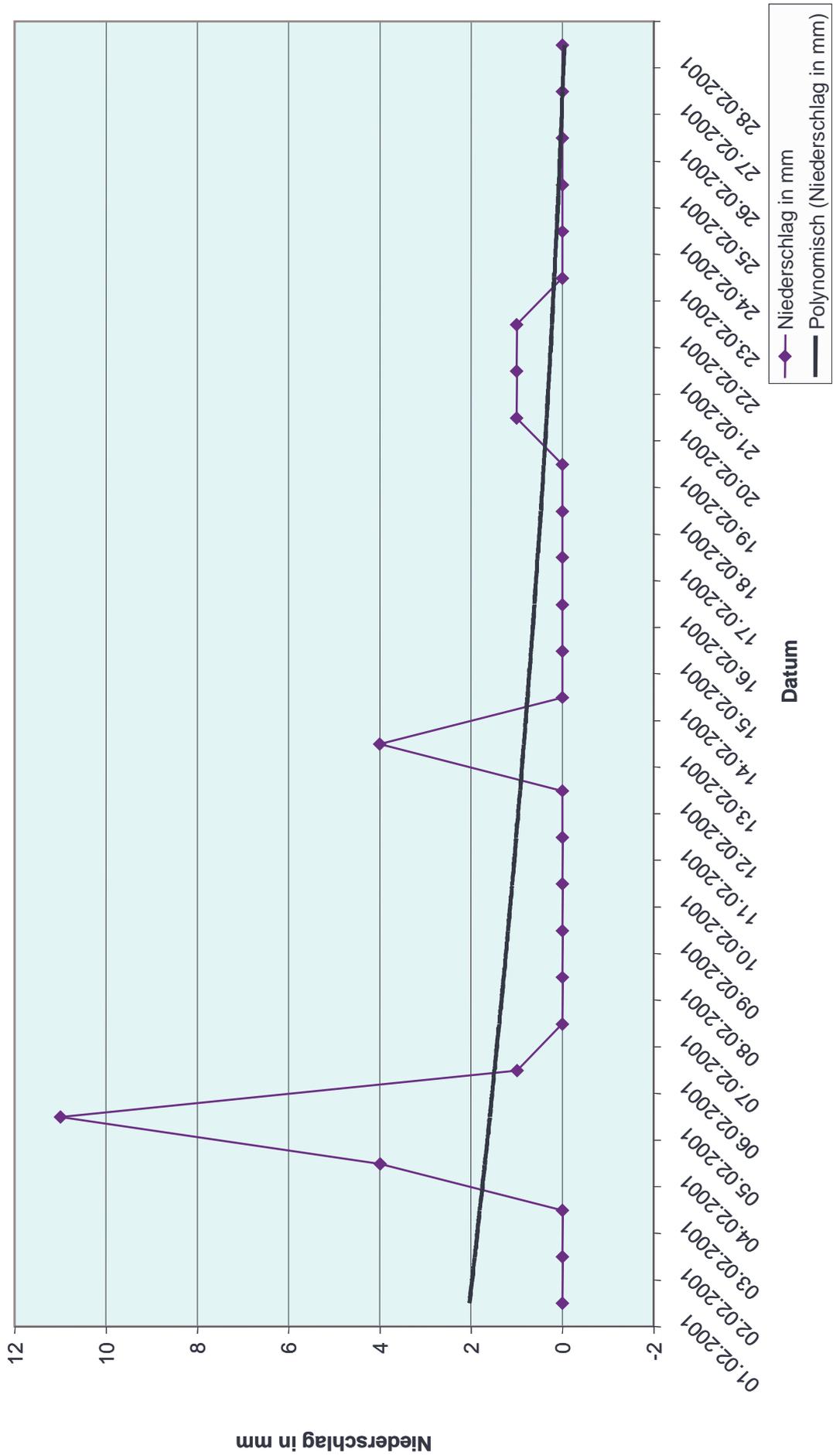
Dezember 2000



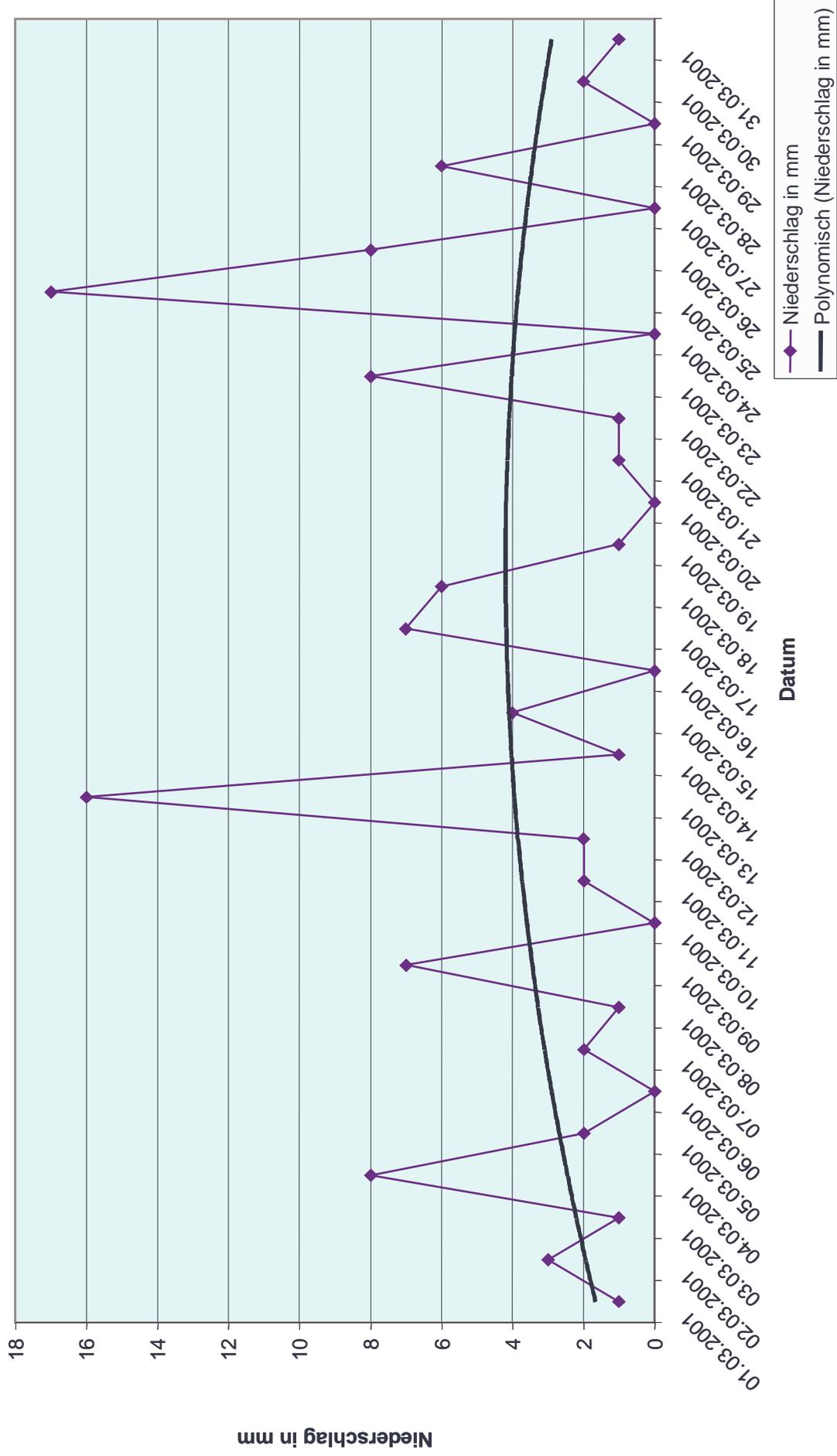
Januar 2001



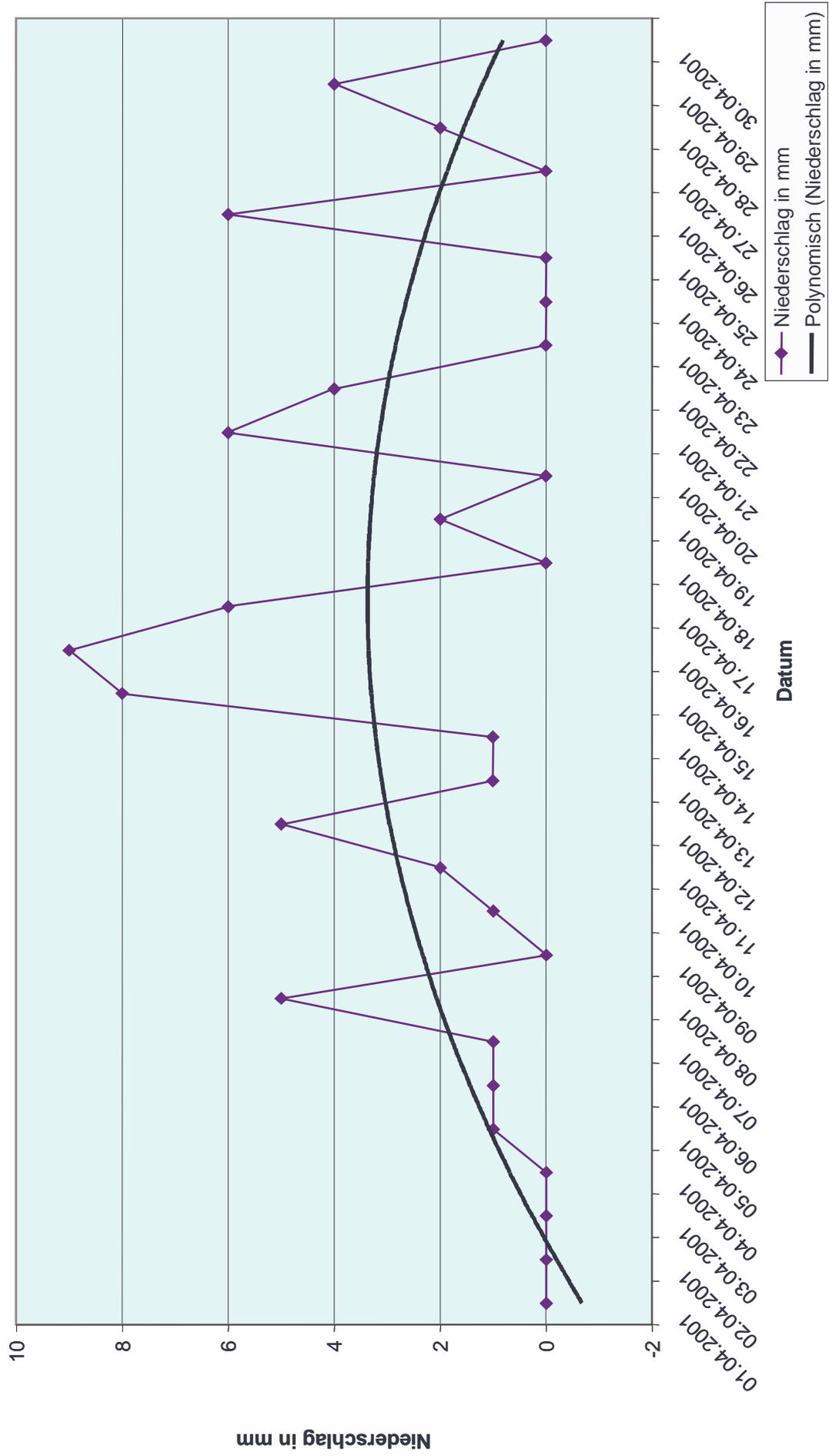
Februar 2001



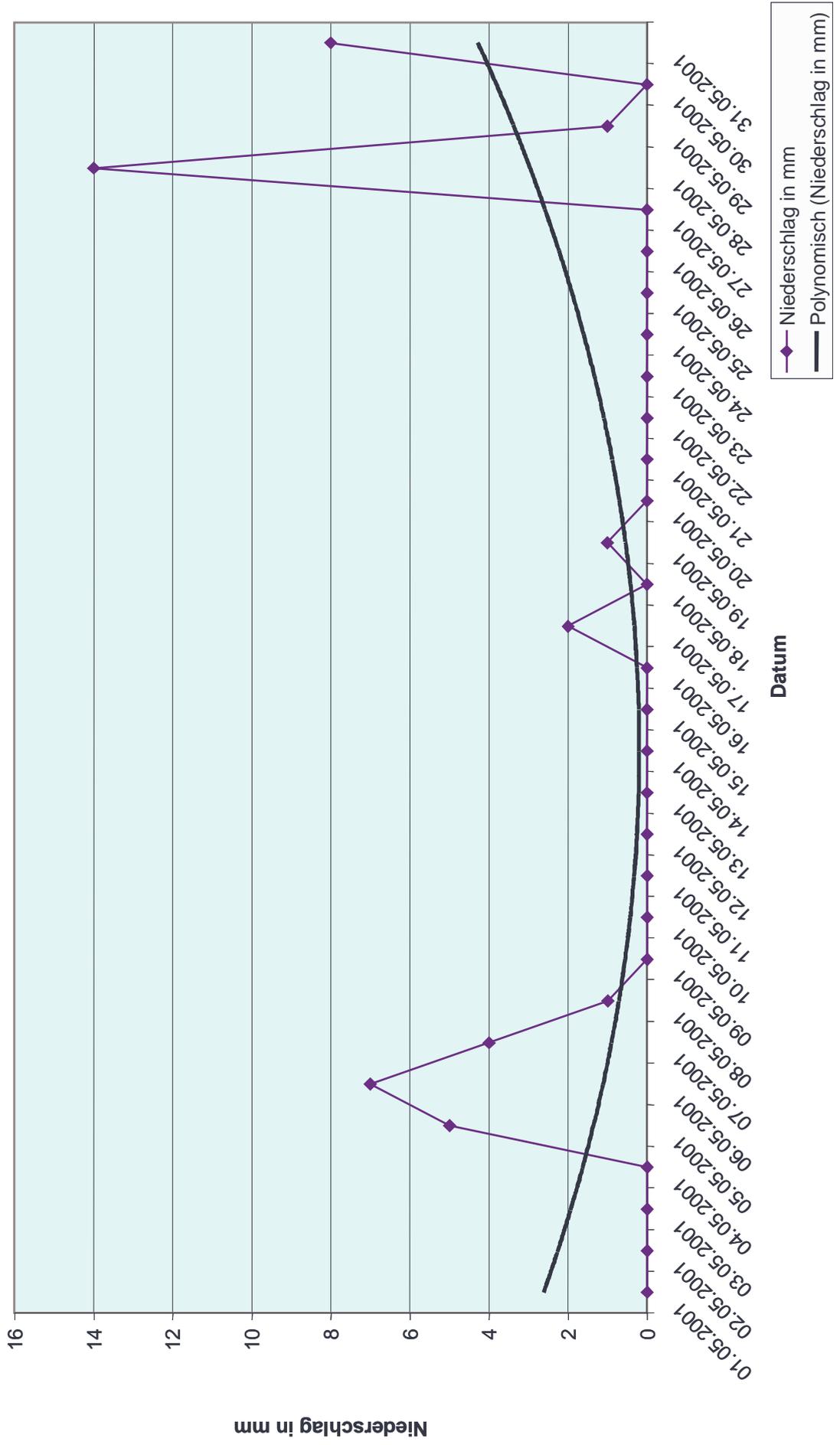
März 2001



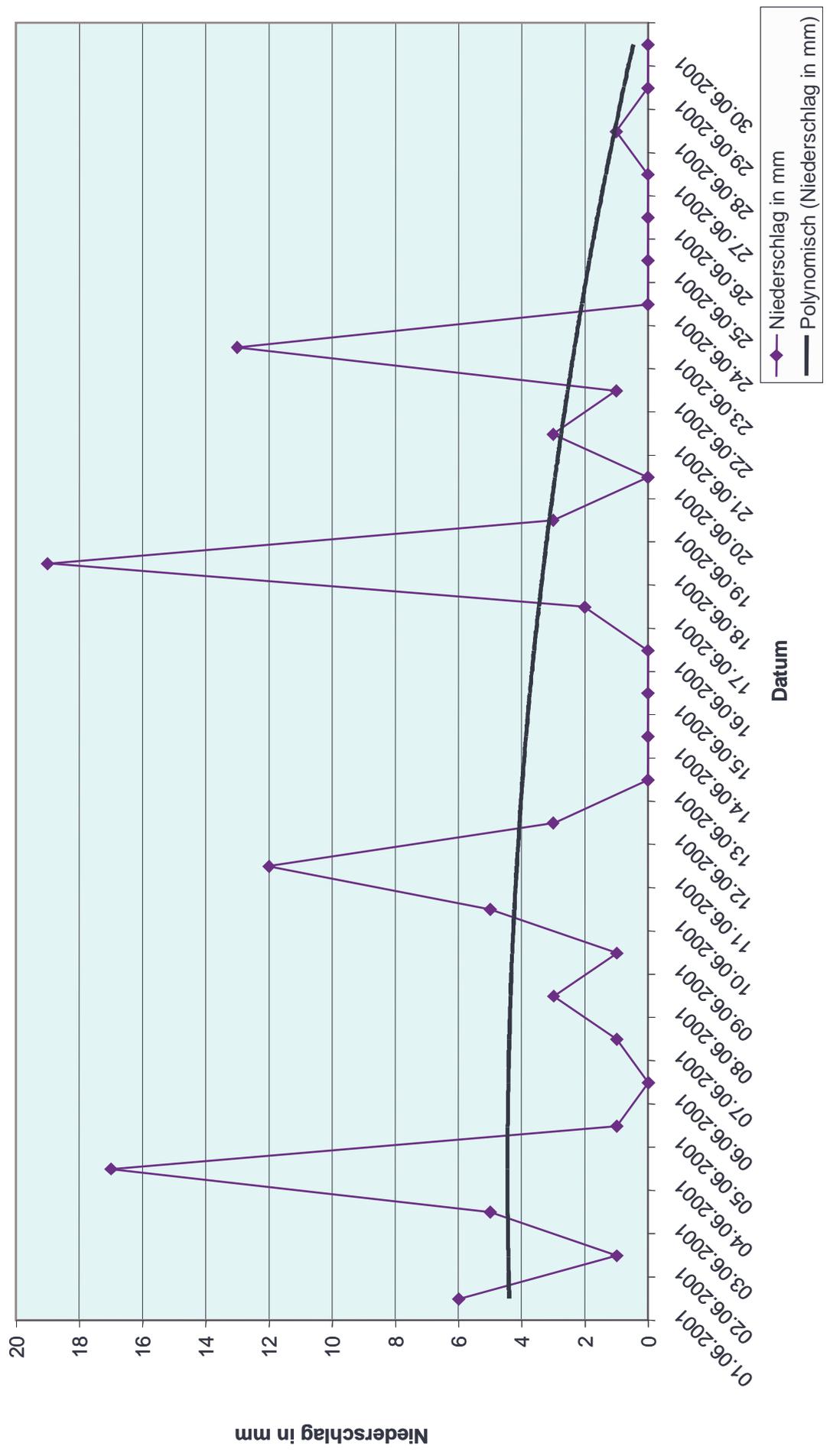
April 2001



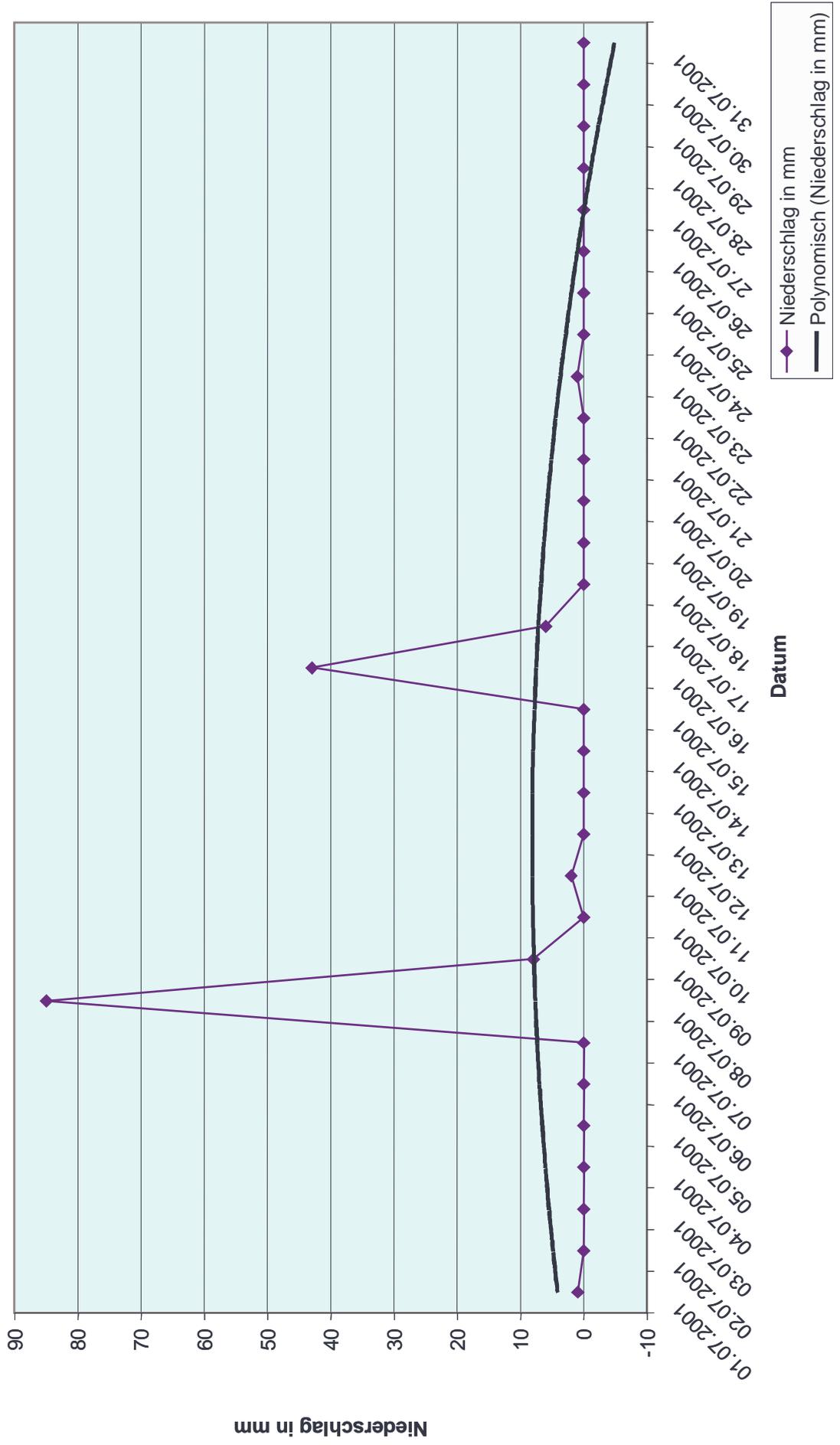
Mai 2001



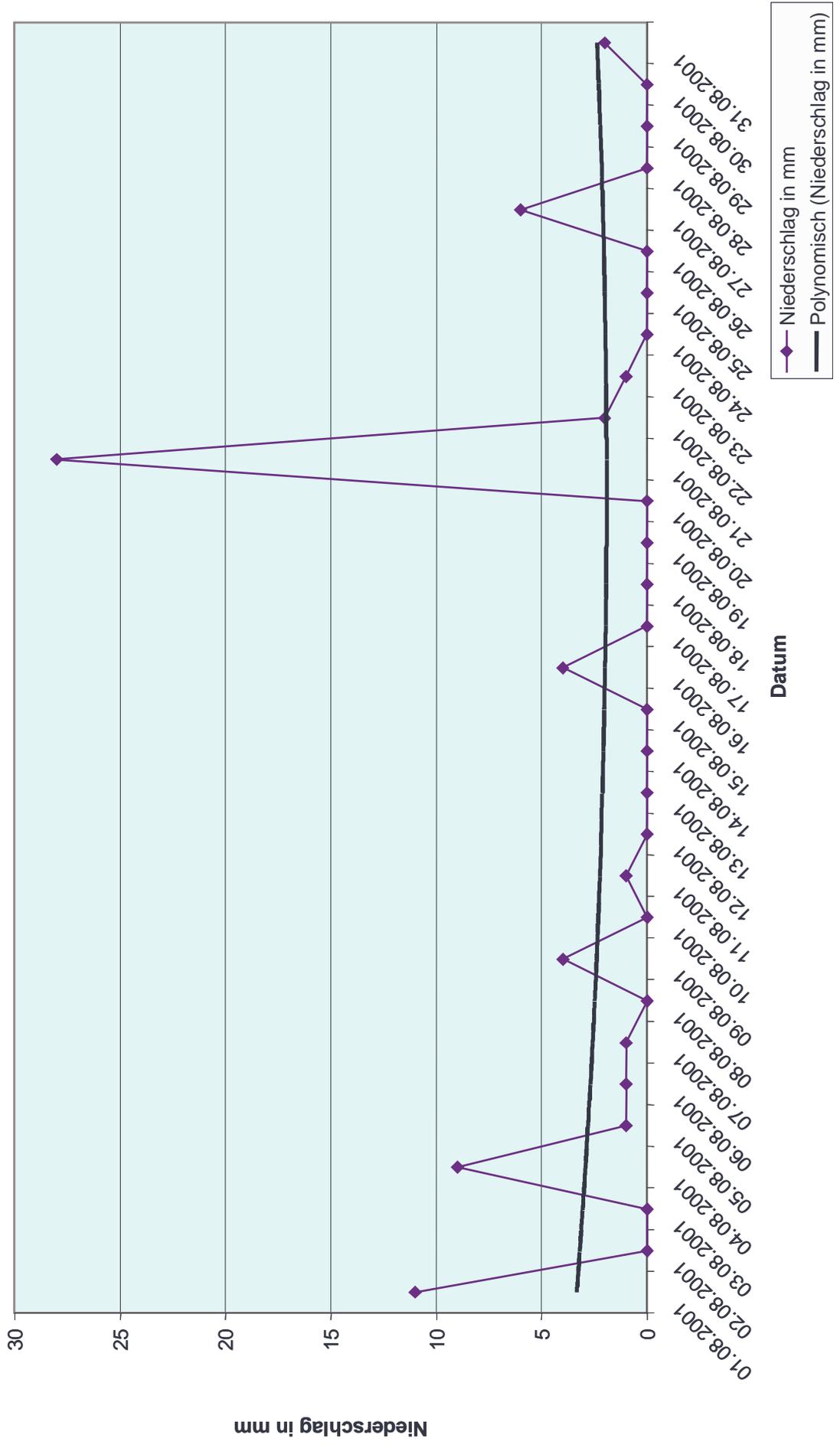
Juni 2001



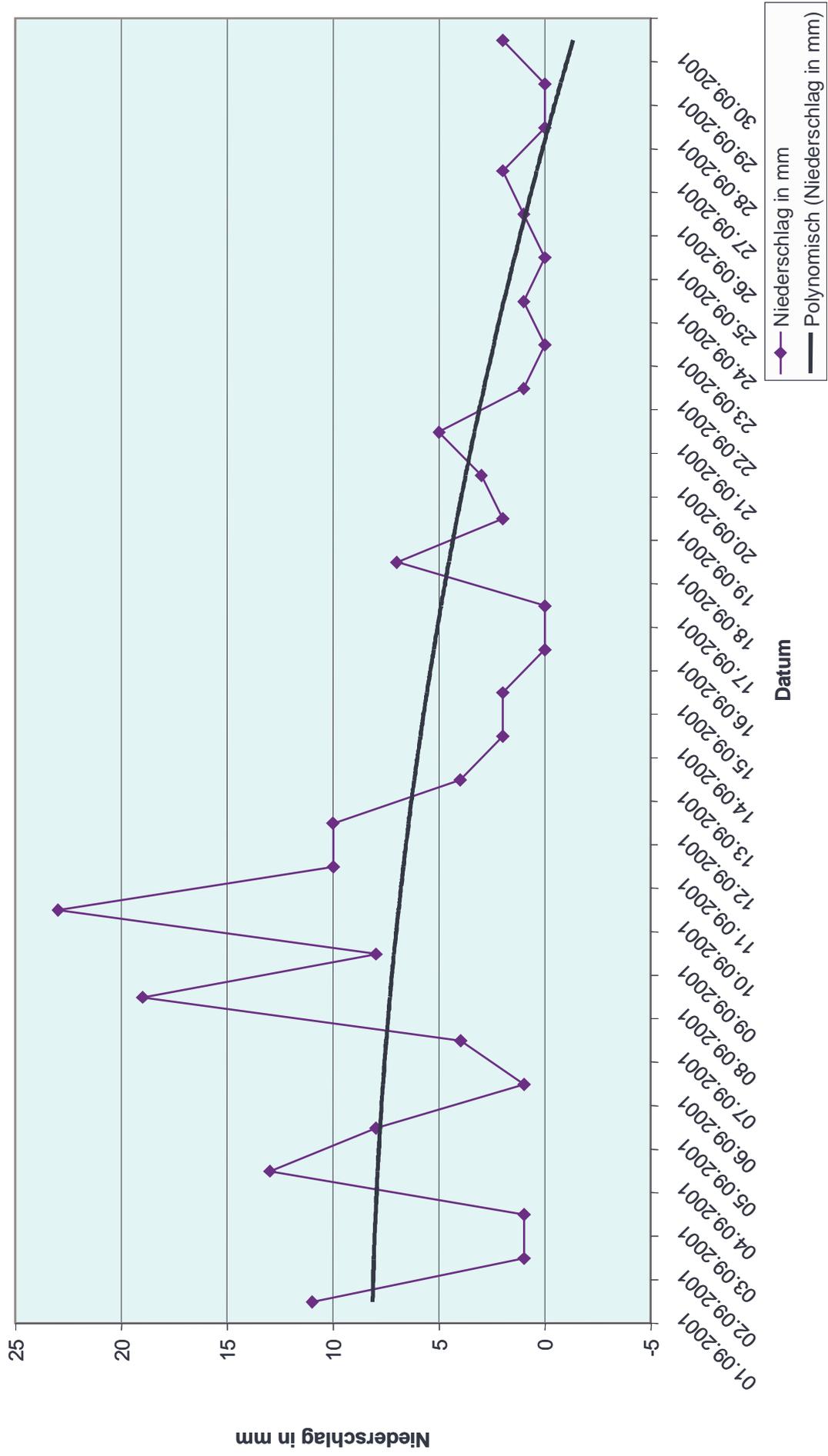
Juli 2001



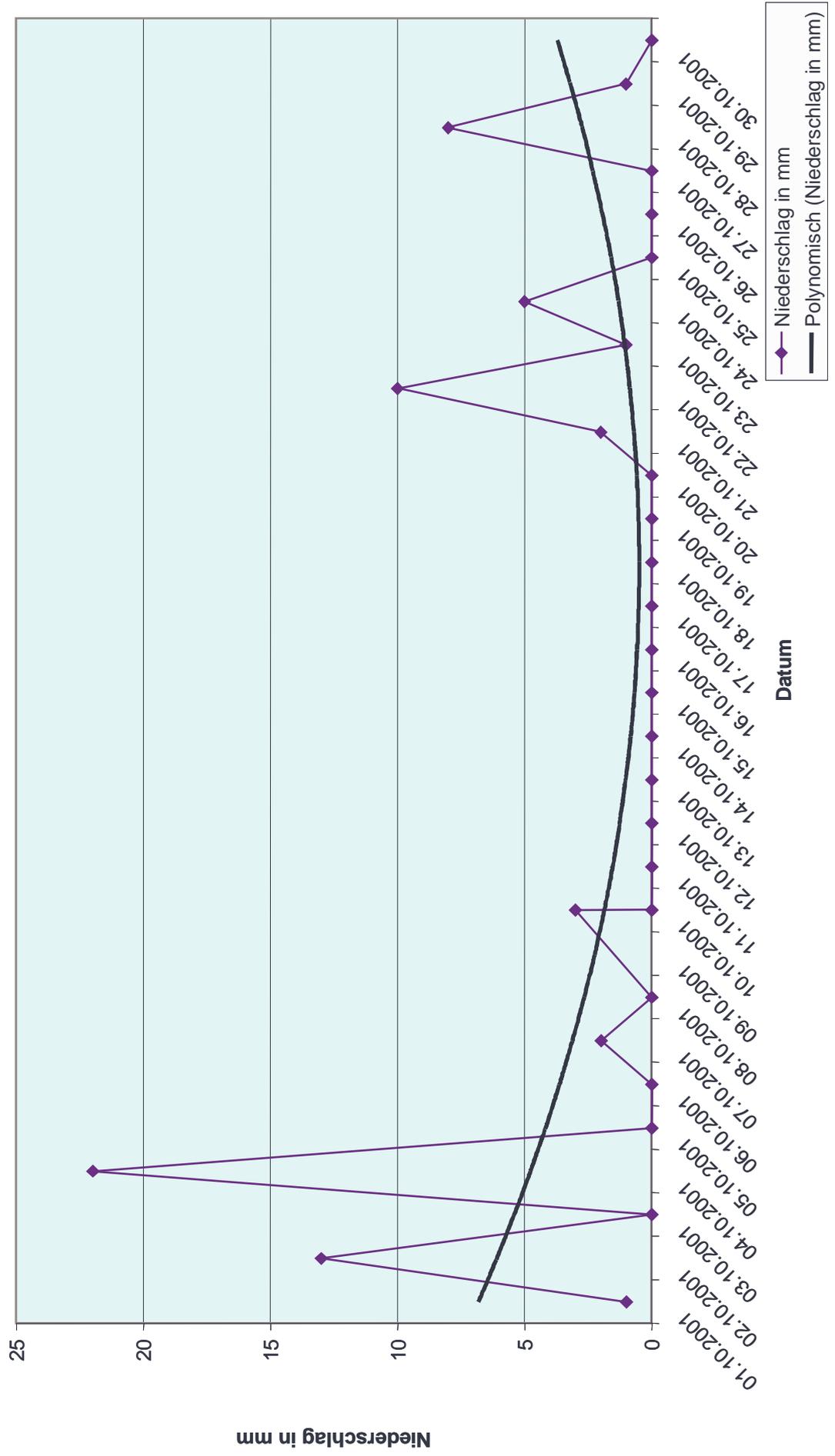
August 2001



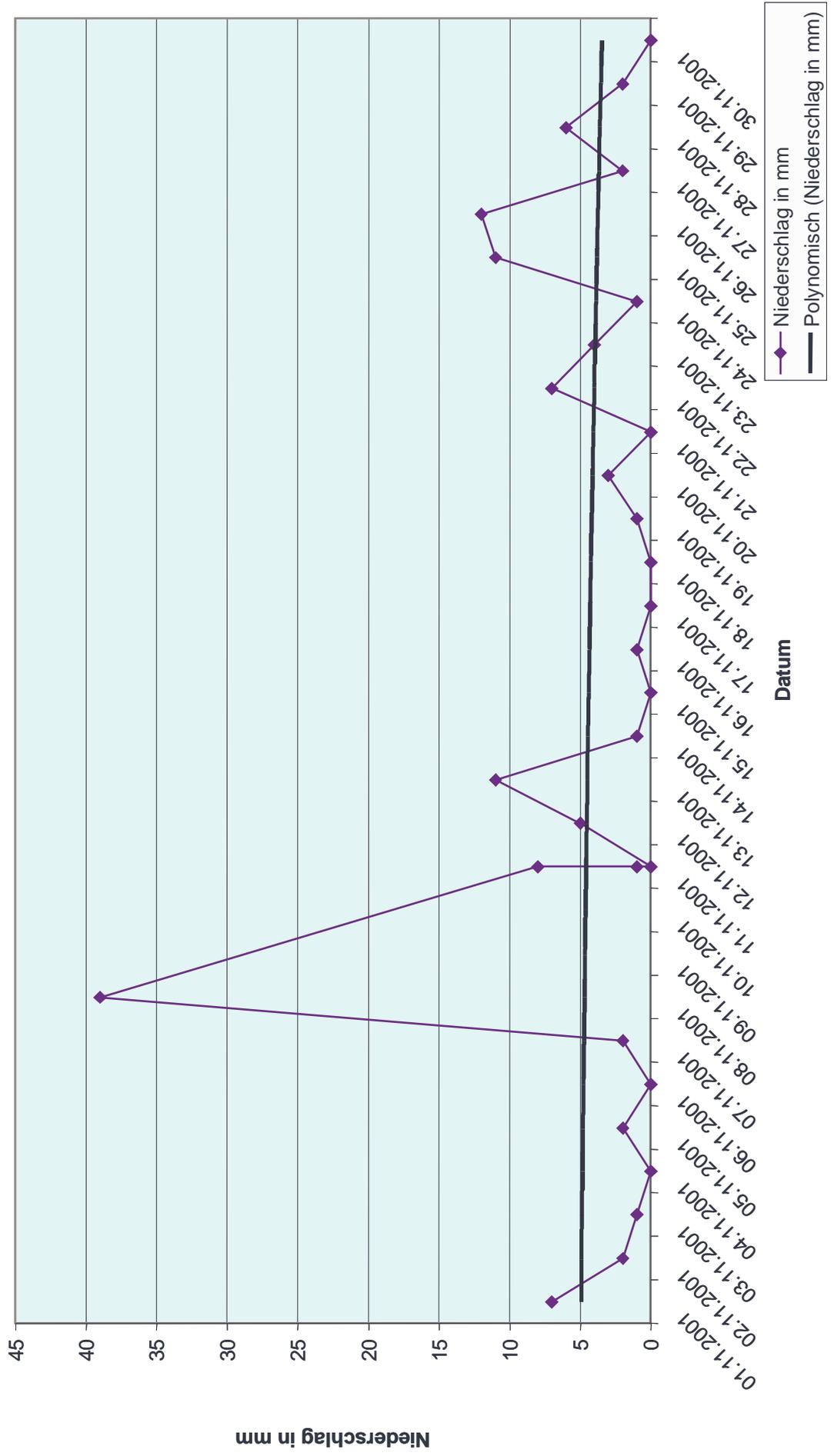
September 2001



Oktober 2001



November 2001



Ergebnisse der Sickerwasser- untersuchungen

Anlage 3



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-03-05
b326-1a.00

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0011326-1a
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Sickerwasseruntersuchungen
Probenzahl Wasser:	2
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	29.11.00, 12.12.01, 22.02.01
Prüfzeitraum:	29.11.2000 - 01.03.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an organischen und anorganischen Inhaltsstoffen.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	W	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	W	DIN EN 27888 (C8)	
Säurekapazität bis pH-4,3	W	DIN 38409-H7-1-2	
Ammonium	W	DIN 38406-E5-1	0,04 mg/l
Nitrat	W	DIN 38405-D9-2	1 mg/l
Nitrit	W	DIN EN 26777 (D10)	0,03 mg/l
Cyanid, gesamt	W	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Ver- bindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l
Sulfat	W	DIN 38405-D5-2	10 mg/l
Chlorid	W	DIN 38405-D1-1	1 mg/l
Phosphor, gesamt	W	DIN EN 1189 (D11)	0,02 mg/l
Natrium	W	DIN ISO 9964-3 (E27)	0,1 mg/l
Kalium	W	DIN ISO 9964-3 (E27)	0,1 mg/l
Calcium	W	DIN 38406-E3-1	0,2 mg/l
Magnesium	W	DIN 38406-E3-1	0,05 mg/l
Eisen gesamt	W	DIN 38406-E1-1	0,02 mg/l
Kupfer	W	DIN 38406-E7-2	0,01 mg/l
CSB	W	DIN 38409-H41-1	5 mg/l
AOX	W	DIN EN 1485 (H14)	0,01 mg/l

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 3 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-03-05
 Bearbeitungsnummer 0011326-1a
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
organischen und anorganischen Inhaltsstoffen

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 1	SW 2	SW 1	SW 2	SW 1	SW 2
	29.11.00	29.11.00	12.12.00	12.12.00	22.02.01	22.02.01
Proben-Nummer	326-1-1W	326-1-2W	326-2-1W	326-2-2W	326-12-1W	326-12-2W
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte				
1 Farbe		gelblich	gelblich	gelblich	gelblich	gelb
2 Geruch		ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
3 pH-Wert		7,5	7,5			
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	2500	2270			
5 Säurekap.b.pH 4.3	mmol/l			1,7	1,7	
6 Ammonium	mg/l	0,67	0,44			
7 Nitrat	mg/l	1040	970			
8 Nitrit	mg/l	0,18	0,12			
9 Cyanid gesamt	mg/l	0,72	0,59			
10 Cyanid l.freisb. ¹⁾	mg/l	0,16	0,12			
11 Cyanid l.freisb. ²⁾	mg/l	<0,01	<0,01			
12 Sulfat	mg/l	240	221			
13 Chlorid	mg/l	42	39			
14 Phosphor ges.(P)	mg/l	0,38	0,21			
15 Natrium	mg/l	91,0	83,0			
16 Kalium	mg/l	23,5	22,5			
17 Calcium	mg/l	349	325			
18 Magnesium	mg/l	48,6	34,0			
19 Eisen gesamt	mg/l	1,2	1,2			
20 Kupfer	µg/l				36	29
21 CSB	mg/l				375	386
22 AOX	µg/l				140	180

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

¹⁾ DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403

²⁾ DIN 38405-D13-2-3



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-09-11
b326-20.00

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0011326-20
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Sickerwasseruntersuchung
Probenzahl Wasser:	2
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	07.09.2001
Prüfzeitraum:	07. - 10.09.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt, Cyanid leicht freisetzbar, Nitrat und Calcium.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	W	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	W	DIN EN 27888 (C8)	
Cyanid, gesamt	W	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l
Nitrat	W	DIN 38405-D9-2	1 mg/l
Calcium	W	DIN 38406-E3-1	0,2 mg/l

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 3 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-09-11
Bearbeitungsnummer 0011326-20
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt, Cyanid leicht freisetzbar, Nitrat
und Calcium

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung		SW 1	SW 2
lt. Auftraggeber		07.09.2001	07.09.2001
Proben-Nummer		326-20-1W	326-20-2W
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte	
1 Farbe		gelb	gelb
2 Geruch		ohne	ohne
3 pH-Wert		7,5	7,5
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	660	595
5 Cyanid gesamt	mg/l	1,02	0,93
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,22	0,16
7 Nitrat	mg/l	97,9	62,1
8 Calcium	mg/l	116	104

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Karin Oelsner
Zeichenstraße 8a

09385 Lugau

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2002-09-18
b289-1.02

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0209289-1
Auftraggeber:	Frau Oelsner
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Sickerwasseruntersuchungen
Probenzahl Wasser:	2
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	09.09.2002
Prüfzeitraum:	09. - 16.09.2002

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an anorganischen Inhaltsstoffen.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	W	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	W	DIN EN 27888 (C8)	
Cyanid, gesamt	W	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l
Mangan	W	DIN 38406-E33	0,02 mg/l
Arsen	W	DIN EN ISO 11969 (D18)	0,001 mg/l
Barium	W	DIN 38406-E28	0,1 mg/l
Blei	W	DIN 38406-E6-2	0,002 mg/l
Cadmium	W	DIN EN ISO 5961 (E19)	0,0002 mg/l
Chrom gesamt	W	DIN EN 1233 (E10)	0,002 mg/l
Cobalt	W	DIN 38406-E24-1	0,01 mg/l
Nickel	W	DIN 38406-E11-2	0,002 mg/l
Quecksilber	W	DIN EN 1483 (E12)	0,0005 mg/l
Zink	W	DIN 38406-E8-1	0,02 mg/l

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 3 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2002-09-18
Bearbeitungsnummer 0209289-1
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
anorganischen Inhaltsstoffen

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		SW 1	SW 2
Proben-Nummer		289-1-1W	289-1-2W
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte
1	Farbe		gelblich
2	Geruch		ohne
3	pH-Wert		7,3
4	Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	2220
5	Cyanid gesamt	mg/l	0,90
6	Cyanid l.freisb.	mg/l	0,23
7	Mangan	mg/l	<0,2
8	Arsen	µg/l	7,4
9	Barium	µg/l	<50
10	Blei	µg/l	<2,0
11	Cadmium	µg/l	0,5
12	Chrom gesamt	µg/l	6,4
13	Cobalt	µg/l	<10
14	Nickel	µg/l	31
15	Quecksilber	µg/l	<0,5
16	Zink	µg/l	111

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

Cyanidgehalte des Regen- und Sickerwassers im Beobachtungszeitraum

Anlage 4



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-04-06
b072.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0103072
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Untersuchung von Niederschlagswasser
Probenzahl Wasser:	1
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	27.03.2001
Prüfzeitraum:	28. - 29.03.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an anorganischen Inhaltsstoffen.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	W	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	W	DIN EN 27888 (C8)	
Säurekapazität bis pH-4,3	W	DIN 38409-H7-1-2	
Cyanid, gesamt	W	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 3 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-04-06
Bearbeitungsnummer 0103072
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
anorganischen Inhaltsstoffen

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Niederschlags- wasser	
Proben-Nummer		072-1W	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte
1	Farbe		ohne
2	Geruch		ohne
3	pH-Wert		5,9
4	Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	18,2
5	Säurekap.b.pH 4.3	mmol/l	0,05
6	Cyanid gesamt	mg/l	<0,01
7	Cyanid l.freisb.	mg/l	<0,01

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-11-29
b326.00

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0011326-1 bis -26
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Sickerwasseruntersuchungen
Probenzahl Wasser:	52
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	29.11.00, 12.12.00, 16.12.00, 06.01.01, 07.01.01, 10.01.01, 29.01.01, 04.02.01, 05.02.01, 08.02.01, 13.02.01, 22.02.01, 15.03.01, 19.04.01, 29.05.01, 23.06.01, 17.07.01, 21.08.01, 27.08.01, 07.09.01, 10.09.01, 13.09.01, 28.09.01, 22.10.01, 02.11.01, 26.11.01
Prüfzeitraum:	29.11.2000 - 26.11.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchungen auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	W	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	W	DIN EN 27888 (C8)	
Cyanid, gesamt	W	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Ver- bindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3	0,01 mg/l

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 9 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-11-29
 Bearbeitungsnummer 0011326 -1 bis -26
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchungen auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 1 29.11.00	SW 2 29.11.00	SW 1 12.12.00	SW 2 12.12.00	SW 1 16.12.00	SW 2 16.12.00	SW 1 06.01.01	SW 2 06.01.01	
Proben-Nummer	326-1-1W	326-1-2W	326-2-1W	326-2-2W	326-3-1W	326-3-2W	326-4-1W	326-4-2W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte							
1 Farbe		gelblich	gelblich						
2 Geruch		ohne	ohne						
3 pH-Wert		7,5	7,5	7,5	7,4	7,4	7,4	7,5	7,5
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	2500	2270	2330	2430	2520	2490	2140	2050
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,72	0,59	0,54	0,45	0,66	0,56	0,58	0,50
6 Cyanid l.freisb. ¹⁾	mg/l	0,16	0,12	0,17	0,16	0,23	0,20	0,16	0,15
7 Cyanid l.freisb. ²⁾	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

¹⁾ DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403

²⁾ DIN 38405-D13-2-3

- Seite 4 von 9 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-11-29
 Bearbeitungsnummer 0011326 -1 bis -26
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchungen auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 2 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 1 07.01.01	SW 2 07.01.01	SW 1 10.01.01	SW 2 10.01.01	SW 1 29.01.01	SW 2 29.01.01	SW 1 04.02.01	SW 2 04.02.01	
Proben-Nummer	326-5-1W	326-5-2W	326-6-1W	326-6-2W	326-7-1W	326-7-2W	326-8-1W	326-8-2W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte							
1 Farbe		gelblich	gelblich						
2 Geruch		ohne	ohne						
3 pH-Wert		7,6	7,5	7,8	7,7	7,4	7,5	7,4	7,4
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	2160	2060	2290	2230	570	550	1200	950
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,57	0,55	0,64	0,61	0,14	0,12	0,26	0,20
6 Cyanid l.freisb. ¹⁾	mg/l	0,16	0,15	0,15	0,15	0,03	0,03	0,08	0,07
7 Cyanid l.freisb. ²⁾	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

¹⁾ DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403

²⁾ DIN 38405-D13-2-3

- Seite 5 von 9 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-11-29
 Bearbeitungsnummer 0011326 -1 bis -26
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchungen auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 3 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 1 05.02.01	SW 2 05.02.01	SW 1 08.02.01	SW 2 08.02.01	SW 1 13.02.01	SW 2 13.02.01	SW 1 22.02.01	SW 2 22.02.01	
Proben-Nummer	326-9-1W	326-9-2W	326-10-1W	326-10-2W	326-11-1W	326-11-2W	326-12-1W	326-12-2W	
Nr. Parameter	Einheit		Messwerte						
1 Farbe	gelblich								
2 Geruch	ohne								
3 pH-Wert	7,5	7,5	7,4	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	1030	950	1330	1480	1610	1760	1720	1910
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,25	0,20	0,32	0,31	0,36	0,35	0,37	0,40
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,08	0,10	0,17	0,20	0,22	0,21	0,11	0,15

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

- Seite 6 von 9 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-11-29
 Bearbeitungsnummer 0011326 -1 bis -26
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchungen auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 4 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 1 15.03.01	SW 2 15.03.01	SW 1 19.04.01	SW 2 19.04.01	SW 1 29.05.01	SW 2 29.05.01	SW 1 23.06.01	SW 2 23.06.01	
Proben-Nummer	326-13-1W	326-13-2W	326-14-1W	326-14-2W	326-15-1W	326-15-2W	326-16-1W	326-16-2W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte							
1 Farbe		gelb							
2 Geruch		ohne							
3 pH-Wert		7,4	7,4	7,7	7,7	7,4	7,6	7,6	
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	870	1160	400	420	450	470	470	
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,30	0,33	0,28	0,29	0,54	0,51	0,41	
6 Cyanid l.freibs.	mg/l	0,12	0,13	0,08	0,10	0,18	0,15	0,10	

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

- Seite 7 von 9 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-11-29
 Bearbeitungsnummer 0011326 -1 bis -26
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchungen auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 5 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 1 17.07.01	SW 2 17.07.01	SW 1 21.08.01	SW 2 21.08.01	SW 1 27.08.01	SW 2 27.08.01	SW 1 07.09.01	SW 2 07.09.01	
Proben-Nummer	326-17-1W	326-17-2W	326-18-1W	326-18-2W	326-19-1W	326-19-2W	326-20-1W	326-20-2W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte							
1 Farbe		gelb	gelb						
2 Geruch		ohne	ohne						
3 pH-Wert		7,4	7,5	7,3	7,3	7,7	7,7	7,5	7,5
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	455	455	630	590	640	610	660	595
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,44	0,44	1,36	1,20	1,10	1,06	1,02	0,93
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,18	0,18	0,21	0,29	0,23	0,17	0,22	0,16

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

- Seite 8 von 9 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-11-29
 Bearbeitungsnummer 0011326 -1 bis -26
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchungen auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 6 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 1 10.09.01	SW 2 10.09.01	SW 1 13.09.01	SW 2 13.09.01	SW 1 28.09.01	SW 2 28.09.01	SW 1 22.10.01	SW 2 22.10.01	
Proben-Nummer	326-21-1W	326-21-2W	326-22-1W	326-22-2W	326-23-1W	326-23-2W	326-24-1W	326-24-2W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte							
1 Farbe		gelb							
2 Geruch		ohne							
3 pH-Wert		7,4	7,5	7,6	7,6	7,6	7,6	7,4	
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	456	448	412	410	400	410	445	
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,75	0,81	0,47	0,58	0,42	0,50	0,48	
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,12	0,12	0,07	0,10	0,10	0,09	0,06	

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

- Seite 9 von 9 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-11-29
Bearbeitungsnummer 0011326 -1 bis -26
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchungen auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 7 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 1 02.11.01	SW 2 02.11.01	SW 1 26.11.01	SW 2 26.11.01	
Proben-Nummer	326-25-1W	326-25-2W	326-26-1W	326-26-2W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte			
1 Farbe		gelb	gelb	gelb	gelb
2 Geruch		ohne	ohne	ohne	ohne
3 pH-Wert		7,3	7,3	7,4	7,5
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	490	487	435	440
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,59	0,63	0,41	0,47
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,06	0,09	0,07	0,09

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

Cyanidgehalte des Komposts im
Beobachtungszeitraum

Anlage 5



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-10-05
b014.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0101014
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Bestimmung der Cyanidgehalte im Substrat
Probenzahl Feststoffe:	10
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	10.01., 19.04., 22.05., 09.08., 04.10.2001
Prüfzeitraum:	10.01. - 04.10.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN ISO 11465	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 4 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-10-05
Bearbeitungsnummer 0101014
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	Versuchs- feld 1 10.01.01	Versuchs- feld 2 10.01.01	Versuchs- feld 1 19.04.01	Versuchs- feld 2 19.04.01	Versuchs- feld 1 22.05.01	
Proben-Nummer	014-1-1F	014-1-2F	014-2-1F	014-2-2F	014-3-1F	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte				
1 Aussehen		dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau
2 Geruch		ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
3 Trockenrückstand	%	50,2	49,6	50,5	49,6	55,7
4 Cyanid gesamt	mg/kg	797	830	729	819	776
5 Cyanid l.freisb.	mg/kg	3,1	4,4	5,1	5,8	6,4

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

- Seite 4 von 4 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-10-05
Bearbeitungsnummer 0101014
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 2 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	Versuchs- feld 2 22.05.01	Versuchs- feld 1 09.08.01	Versuchs- feld 2 09.08.01	Versuchs- feld 1 04.10.01	Versuchs- feld 2 04.10.01	
Proben-Nummer	014-3-2F	014-4-1F	014-4-2F	014-5-1F	014-5-2F	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte				
1 Aussehen		dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau
2 Geruch		ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
3 Trockenrückstand	%	54,6	53,5	53,4	50,2	50,0
4 Cyanid gesamt	mg/kg	819	834	835	783	784
5 Cyanid l.freisb.	mg/kg	9,8	7,8	7,2	5,8	4,6

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Karin Oelsner
Zeichenstraße 8a

09385 Lugau

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2002-08-09
b259.02

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0208259
Auftraggeber:	Frau Oelsner
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Kontrolle der Cyanidgehalte
Probenzahl Feststoffe:	2
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	07.08.2002
Prüfzeitraum:	07.08.2002

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN ISO 11465	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2002-08-09
Bearbeitungsnummer 0208259
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		MP 1	MP 2
Proben-Nummer		259-1F	259-2F
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte
1	Aussehen		grau-blau
2	Geruch		ohne
3	Trockenrückstand	%	54,4
4	Cyanid gesamt	mg/kg	825
5	Cyanid l.freisb.	mg/kg	4,6

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Karin Oelsner
Zeichenstraße 8a

09385 Lugau

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2003-05-19
b168.03

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0305168
Auftraggeber:	Frau Oelsner
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Kontrolle der Cyanidgehalte
Probenzahl Feststoffe:	4
Probennehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	16.05.2003
Prüfzeitraum:	16.05.2003

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2003-05-19
Bearbeitungsnummer 0305168
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Versuchsfeld 1		Versuchsfeld 2		
Proben-Nummer		168-1F	168-2F	168-3F	168-4F	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte			
1	Aussehen		dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau
2	Geruch		ohne	ohne	ohne	ohne
3	Trockenrückstand	%	51,5	51,2	52,6	51,8
4	Cyanid gesamt	mg/kg	804	824	804	790
5	Cyanid l.freisb.	mg/kg	5,6	6,2	7,2	6,2

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses der Photolyse

Anlage 6



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-04-09
b071.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0103071
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	UV-Einwirkung auf Cyanide
Probenzahl Feststoffe:	8
Probennehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Versuchsbeginn:	22.03.2001
Prüfzeitraum:	23.03. - 05.04.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-04-09
 Bearbeitungsnummer 0103071
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	23.03.01 1. Tag	24.03.01 2. Tag	26.03.01 4. Tag	27.03.01 5. Tag	29.03.01 7. Tag	30.03.01 8. Tag	02.04.01 11. Tag	05.04.01 14. Tag	
Proben-Nummer	071-1F	071-2F	071-3F	071-4F	071-5F	071-6F	071-7F	071-8F	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte							
1 Aussehen		dunkelgrau	grau	grau	grau	grau	grau	grau	grau
2 Geruch		ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
3 Trockenrückstand	%	66,7	98,0	99,6	97,8	98,0	97,3	97,5	97,9
4 Cyanid gesamt	mg/kg	668	560	551	588	600	580	603	604
5 Cyanid l.freisb.	mg/kg	5,1	3,0	2,7	3,4	3,1	5,0	2,9	5,8

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-05-09
b090.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0104090
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	UV-Belichtung Sickerwasser
Probenzahl Wasser:	3
Probennehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Versuchsbeginn:	15.04.2001
Prüfzeitraum:	19.04. - 08.05.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	W	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	W	DIN EN 27888 (C8)	
Cyanid, gesamt	W	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 3 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-05-09
Bearbeitungsnummer 0104090
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW 19.04.01	SW 1 07.05.01	SW 2 07.05.01
	Ausgangs- situation	nach 14-tägiger UV- Belichtung	
Proben-Nummer	090-1W	090-2W	090-3W
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte	
1 Farbe	gelb	gelb-braun	gelb-braun
2 Geruch	ohne	ohne	ohne
3 pH-Wert		7,6	7,9
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	470	660
			680
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,35	0,03
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,10	0,015
			0,025
			0,013

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-05-09
b098-1.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0104098-1
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	UV-Einwirkung auf Cyanide mit Befeuchtung
Probenzahl Feststoffe:	6
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Versuchsbeginn:	23.04.2001
Prüfzeitraum:	27.04. - 08.05.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-05-09
 Bearbeitungsnummer 0104098-1
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		24.04.01 1. Tag	25.04.01 2. Tag	26.04.01 3. Tag	27.04.01 4. Tag	02.05.01 9. Tag	07.05.01 14. Tag	
Proben-Nummer		098-1-1F	098-1-2F	098-1-3F	098-1-4F	098-1-5F	098-1-6F	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte					
1	Aussehen		dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau	
2	Geruch		ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	
3	Trockenrückstand	%	59,6	64,7	56,8	57,8	57,8	73,2
4	Cyanid gesamt	mg/kg	768	770	762	749	708	700
5	Cyanid l.freisb.	mg/kg	4,8	6,8	7,8	7,0	11,0	7,6

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-05-09
b098-2.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0104098-2
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	UV-Einwirkung auf Cyanide ohne Befeuchtung
Probenzahl Feststoffe:	6
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Versuchsbeginn:	23.04.2001
Prüfzeitraum:	27.04. - 08.05.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-05-09
 Bearbeitungsnummer 0104098-2
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	24.04.01 1. Tag	25.04.01 2. Tag	26.04.01 3. Tag	27.04.01 4. Tag	02.05.01 9. Tag	07.05.01 14. Tag	
Proben-Nummer	098-2-1F	098-2-2F	098-2-3F	098-2-4F	098-2-5F	098-2-6F	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte					
1 Aussehen		dunkelgrau	grau	grau	grau	grau	
2 Geruch		ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	
3 Trockenrückstand	%	69,2	95,3	97,5	97,6	98,2	97,4
4 Cyanid gesamt	mg/kg	738	604	550	591	571	619
5 Cyanid l.freisb.	mg/kg	5,5	3,9	3,6	5,5	3,9	5,6

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-07-02
b140.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0106140
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Einwirkung von sichtbarem Licht
Probenzahl Wasser:	9
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	25.06.2001
Prüfzeitraum:	29.06.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt, Cyanid leicht freisetzbar und SAK.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	W	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	W	DIN EN 27888 (C8)	
Cyanid, gesamt	W	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l
SAK	W	DIN 38404-C3	

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 4 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-07-02
 Bearbeitungsnummer 0106140
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt, Cyanid leicht freisetzbar und SAK

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	Ausgangs- zustand	24 h 1 Tag	24 h 1 Tag	48 h 2 Tage	48 h 2 Tage	
Proben-Nummer	140-1W	140-2W	140-3W	140-4W	140-5W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte				
1 Farbe		gelb ohne	gelb ohne	gelb ohne	gelb ohne	gelb ohne
2 Geruch						
3 pH-Wert		7,3	7,9	8,0	8,1	8,2
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	480	580	570	700	760
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,46	0,20	0,20	0,07	0,08
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,10	0,10	0,11	0,04	0,05
7 SAK 436 nm	m ⁻¹	1,9	2,5	2,3	2,9	3,3

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

- Seite 4 von 4 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-07-02
Bearbeitungsnummer 0106140
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt, Cyanid leicht freisetzbar und SAK

- Blatt 2 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	72 h 3 Tage	72 h 3 Tage	96 h 4 Tage	96 h 4 Tage	
Proben-Nummer	140-6W	140-7W	140-8W	140-9W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte			
1 Farbe		gelb-braun ohne	gelb-braun ohne	gelb-braun ohne	gelb-braun ohne
2 Geruch					
3 pH-Wert		8,3	8,4	8,4	8,5
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	950	1150	1050	1280
5 Cyanid gesamt	mg/l	0,04	0,05	0,04	0,04
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,02	0,03	0,02	0,02
7 SAK 436 nm	m ⁻¹	3,8	5,0	4,0	5,3

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-07-06
b141.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0106141
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Einwirkung von sichtbarem Licht
Probenzahl Feststoffe:	8
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	26.06.2001
Prüfzeitraum:	27.06. - 02.07.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-07-06
Bearbeitungsnummer 0106141
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	1 Tag	1 Tag	2 Tage	2 Tage	3 Tage	3 Tage	6 Tage	6 Tage	
Proben-Nummer	141-1F	141-2F	141-3F	141-4F	141-5F	141-6F	141-7F	141-8F	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte							
1 Aussehen		grau ohne							
2 Geruch									
3 Trockenrückstand	%	96,1	96,8	96,1	96,8	95,1	95,0	96,0	95,8
4 Cyanid gesamt	mg/kg	662	661	625	621	632	647	631	642
5 Cyanid l.freisb.	mg/kg	2,6	2,9	3,1	3,1	2,7	4,5	8,4	3,9

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses der Hydrolyse

Anlage 7



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-08-02
b159.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0107159
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Einfluss Photolyse/Hydrolyse
Probenzahl Wasser:	3
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	25.07.2001
Prüfzeitraum:	25. - 26.07.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an organischen und anorganischen Inhaltsstoffen.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	W	DIN 38404-C5	
el. Leitfähigkeit	W	DIN EN 27888 (C8)	
Ammonium-N	W	DIN 38406-E5-1	0,03 mg/l
Nitrat-N	W	DIN 38405-D9-2	0,23 mg/l
Nitrit-N	W	DIN EN 26777 (D10)	0,009 mg/l
Cyanid, gesamt	W	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l
SAK	W	DIN 38404-C3	

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 3 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-08-02
 Bearbeitungsnummer 0107159
 Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
organischen und anorganischen Inhaltsstoffen

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	SW Aus- gangszu- stand	SW nach 8- stündiger Belichtung	abgetren. CN in Ab- sorptions- gefäß	
Proben-Nummer	159-1W	159-2W	159-3W	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte		
1 Farbe		gelblich	gelblich	
2 Geruch		ohne	ohne	
3 pH-Wert		7,3	7,8	
4 Leitfähigk. (25°C)	µS/cm	466	462	
5 Ammonium-N	mg/l	0,05	0,04	
6 Nitrat-N	mg/l	10,6	10,5	
7 Nitrit-N	mg/l	0,016	0,016	
8 Cyanid gesamt	mg/l	0,48	0,38	
9 Cyanid l.freisb.	mg/l	0,12	0,19	0,0074
10 Cyanid l.freisb. ¹⁾	mg/l		<0,01	
11 SAK 436 nm	m ⁻¹	1,82	1,95	

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

¹⁾ohne Kochen nach 4-stündiger Destillation



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-08-02
b164.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0107164
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Einfluss Photolyse/Hydrolyse auf freies Cyanid im Wasser
Probenzahl Wasser:	3
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	31.07.2001
Prüfzeitraum:	31.07. - 01.08.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle W-1: Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an anorganischen Inhaltsstoffen.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Ammonium-N	W	DIN 38406-E5-1	0,03 mg/l
Nitrat-N	W	DIN 38405-D9-2	0,23 mg/l
Nitrit-N	W	DIN EN 26777 (D10)	0,009 mg/l
Cyanid, l. freis.	W	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l

Matrix: W=Wasser

- Seite 3 von 3 -

Tabelle W-1 zum Prüfbericht vom 2001-08-02
Bearbeitungsnummer 0107164
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Wasseruntersuchung auf Gehalte an
anorganischen Inhaltsstoffen

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	Ausgangs- lösung KCN	20 Stunden Ansatz 1	20 Stunden Ansatz 2
Proben-Nummer	164-1W	164-2W	164-3W
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte	
1 Farbe		ohne	ohne
2 Geruch		ohne	ohne
3 Ammonium-N	mg/l	<0,03	0,13
4 Nitrat-N	mg/l	<0,23	<0,23
5 Nitrit-N	mg/l	<0,009	<0,009
6 Cyanid l.freisb.	mg/l	11,0	<0,01

Erläuterungen

Die Untersuchungen erfolgten aus der homogenisierten Probe.

Prüfergebnisse zur Beurteilung des
Einflusses des pH-Milieus

Anlage 8



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-02-13
b036.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0102036
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Mobilisierungsversuch Deinking- schlamm
Probenzahl Eluat:	10
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	07.02.2001
Prüfzeitraum:	07. - 12.02.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle E-1: Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Eluat	E	DIN 38414-S4	
pH-Wert	E	DIN 38404-C5	
Cyanid, gesamt	E	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	E	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l

Matrix: E=Eluat

- Seite 3 von 4 -

Tabelle E-1 zum Prüfbericht vom 2001-02-13
Bearbeitungsnummer 0102036
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Proben-Nummer		036-1E	036-2E	036-3E	036-4E	036-5E
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte				
1	pH-Wert	<1,0	1,6	2,3	3,5	4,2
2	Cyanid gesamt	mg/l	0,04	0,04	0,04	0,04
3	Cyanid l.freisb.	mg/l	0,04	0,04	0,04	0,04

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf das Eluatvolumen.

- Seite 4 von 4 -

Tabelle E-1 zum Prüfbericht vom 2001-02-13
Bearbeitungsnummer 0102036
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 2 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Probe 10	
Proben-Nummer		036-6E	036-7E	036-8E	036-9E	036-10E	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte					
1	pH-Wert	5,8	7,4	8,5	10,6	12,2	
2	Cyanid gesamt	mg/l	0,06	0,23	0,73	3,14	55,3
3	Cyanid l.freisb.	mg/l	0,03	0,09	0,09	0,31	2,52

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf das Eluatvolumen.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-03-05
b051-1.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0102051-1
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Mobilisierungsversuch Gas- reinigermasse
Probenzahl Eluat:	9
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	27.02.2001
Prüfzeitraum:	28.02. - 02.03.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle E-1: Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Eluat	E	DIN 38414-S4	
pH-Wert	E	DIN 38404-C5	
Cyanid, gesamt	E	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l
Cyanid, l. freis.	E	DIN 38405-D13-2-3 in Verbindung mit E DIN EN ISO 14403	0,01 mg/l

Matrix: E=Eluat

- Seite 3 von 4 -

Tabelle E-1 zum Prüfbericht vom 2001-03-05
Bearbeitungsnummer 0102051-1
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	
Proben-Nummer		051-1-1E	051-1-2E	051-1-3E	051-1-4E	051-1-5E	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte					
1	pH-Wert	2,2	3,9	5,0	5,7	6,0	
2	Cyanid gesamt	mg/l	0,16	0,73	2,65	6,50	15,6
3	Cyanid l.freisb.	mg/l	0,12	0,18	0,27	0,71	1,25

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf das Eluatvolumen.

- Seite 4 von 4 -

Tabelle E-1 zum Prüfbericht vom 2001-03-05
Bearbeitungsnummer 0102051-1
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 2 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9	
Proben-Nummer		051-1-6E	051-1-7E	051-1-8E	051-1-9E	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte				
1	pH-Wert	7,0	7,2	8,1	10,9	
2	Cyanid gesamt	mg/l	84,7	232	496	754
3	Cyanid l.freisb.	mg/l	2,8	11,0	14,8	39,2

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf das Eluatvolumen.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-12-10
b298.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0112298
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Einfluss des pH-Wertes auf die Cyanidlöslichkeit von Berliner Blau
Probenzahl Eluat:	12
Prüfzeitraum:	04. - 06.12.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle E-1: Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Eluat	E	DIN 38414-S4	
pH-Wert	E	DIN 38404-C5	
Cyanid, gesamt	E	DIN 38405-D13-1-3	0,01 mg/l

Matrix: E=Eluat

- Seite 3 von 4 -

Tabelle E-1 zum Prüfbericht vom 2001-12-10
Bearbeitungsnummer 0112298
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	Standard- zusatz 800 mg						
Proben-Nummer	298-1E	298-2E	298-3E	298-4E	298-5E	298-6E	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte					
1 pH-Wert		2,6	5,6	6,6	6,9	7,6	11,8
2 Cyanid gesamt	mg/l	0,01	0,13	7,63	14,7	299	637

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf das Eluatvolumen.

- Seite 4 von 4 -

Tabelle E-1 zum Prüfbericht vom 2001-12-10
Bearbeitungsnummer 0112298
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Eluatuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt

- Blatt 2 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	Standard- zusatz 6000 mg						
Proben-Nummer	298-7E	298-8E	298-9E	298-10E	298-11E	298-12E	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte					
1 pH-Wert		2,5	4,6	6,4	7,2	7,8	11,8
2 Cyanid gesamt	mg/l	0,11	0,17	5,02	858	3740	3900

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf das Eluatvolumen.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-06-01
b125.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0106125
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Freisetzung von Cyanid bei pH <1 ohne Kochen
Probenzahl Feststoffe:	1
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	07.11.2000
Prüfzeitraum:	01.06.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
pH-Wert	F	DIN EN 12176 (S5)	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262 ohne Kochen	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	LAGA-Richtlinie CN 2/79	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-06-01
Bearbeitungsnummer 0106125
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Deinking- schlamm	
Proben-Nummer		125-1F	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte
1	Aussehen		dunkelgrau
2	Geruch		ohne
3	pH-Wert		<1,0
4	Cyanid gesamt	mg/kg	<1,0
5	Cyanid l.freisb.	mg/kg	<1,0

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

Prüfergebnisse zur Beurteilung des Einflusses des Redoxmilieus

Anlage 9



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-06-20
b074.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0103074
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Entgiftung mittels Hypochloritlauge
Probenzahl Feststoffe:	3
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	30.03.2001
Prüfzeitraum:	19.06.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-08-07
Bearbeitungsnummer 0103074
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	10-facher Überschuss NaOCl	2-facher Überschuss NaOCl	2-facher Überschuss NaOCl + pH >12
Proben-Nummer	074-1F	074-2F	074-3F
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte	
1 Aussehen		dunkelgrau	dunkelgrau
2 Geruch		ohne	ohne
3 Trockenrückstand	%	47,9	41,5
4 Cyanid gesamt	mg/kg	618	795
5 Cyanid l.freisb.	mg/kg	22	11

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-08-07
b170.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0108170
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Entgiftung mittels Hypochloritlauge
Probenzahl Feststoffe:	3
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	03.08.2001
Prüfzeitraum:	06. - 07.08.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	F	DIN EN ISO 10390	
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-08-07
Bearbeitungsnummer 0108170
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	20-facher Überschuss NaOCl	30-facher Überschuss NaOCl	40-facher Überschuss NaOCl	
Proben-Nummer	170-1F	170-2F	170-3F	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte		
1 Aussehen		dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau
2 Geruch		ohne	ohne	ohne
3 pH-Wert		6,6	6,7	7,0
4 Trockenrückstand	%	50,1	48,6	54,3
5 Cyanid gesamt	mg/kg	349	307	203
6 Cyanid l.freisb.	mg/kg	12	12	12

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-06-13
b130-1.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0106130-1
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Zusatz Hydroxylaminhydrochlorid
Probenzahl Feststoffe:	1
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	11.06.2001
Prüfzeitraum:	11.06.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-06-13
Bearbeitungsnummer 0106130-1
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Südhumus + NH ₂ OH-HCl	
Proben-Nummer		130-1-1F	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte
1	Aussehen		dunkelgrau
2	Geruch		ohne
3	Trockenrückstand	%	63,9
4	Cyanid gesamt	mg/kg	931
5	Cyanid l.freisb.	mg/kg	18

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

Prüfergebnisse zur Beurteilung des
Einflusses des mikrobiellen Abbaus

Anlage 10



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-03-26
b066.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0103066
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Mikrobenansatz Hartmannsdorf, Ausgangssituation
Probenzahl Feststoffe:	3
Probenehmer:	Herr Brause, Frau Oelsner
Probeneingang:	20.03.2001
Prüfzeitraum:	21.03.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN ISO 11465	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-03-26
Bearbeitungsnummer 0103066
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	MP 1 Miete unbe- handelt	MP 2 Miete unbe- handelt vor Zugabe	MP 3 Miete nach Zugabe
Proben-Nummer	066-1F	066-2F	066-3F
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte	
1 Aussehen		dunkelbraun	dunkelbraun
2 Geruch		ohne	ohne
3 Trockenrückstand	%	46,0	47,8
4 Cyanid gesamt	mg/kg	880	795
5 Cyanid l.freisb.	mg/kg	4,6	7,3

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-04-19
b089.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0104089
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Mikrobenansatz Hartmannsdorf
Probenzahl Feststoffe:	1
Probennehmer:	Herr Brause, Frau Oelsner
Probeneingang:	17.04.2001
Prüfzeitraum:	17.04.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN ISO 11465	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-04-19
Bearbeitungsnummer 0104089
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Mikrobenansatz nach 4 Wochen	
Proben-Nummer		089-1F	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte
1	Aussehen		dunkelbraun
2	Geruch		ohne
3	Trockenrückstand	%	48,2
4	Cyanid gesamt	mg/kg	820
5	Cyanid l.freisb.	mg/kg	10,2

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-05-21
b113.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0105113
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Mikrobenneueinsatz (Wiederholung)
Probenzahl Feststoffe:	1
Probenehmer:	Herr Brause, Frau Oelsner
Probeneingang:	16.05.2001
Prüfzeitraum:	16. - 17.05.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-05-21
Bearbeitungsnummer 0105113
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Mikrobenansatz nach 2 Wochen	
Proben-Nummer		113-1F	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte
1	Aussehen		dunkelgrau
2	Geruch		ohne
3	Trockenrückstand	%	50,1
4	Cyanid gesamt	mg/kg	810
5	Cyanid l.freisb.	mg/kg	6,9

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-05-23
b087.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0104087
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Mikrobenansatz (Parallelversuch)
Probenzahl Feststoffe:	2
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Versuchsbeginn:	20.03.2001
Prüfzeitraum:	11.04. - 23.05.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Trockenrückstand	F	DIN 38414-S2	
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	1 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-05-23
Bearbeitungsnummer 0104087
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber		Mikrobenansatz nach 3 Wochen	Mikrobenansatz nach 9 Wochen	
Proben-Nummer		087-1F	087-2F	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte	
1	Aussehen	grau	grau	
2	Geruch	ohne	ohne	
3	Trockenrückstand	%	47,6	57,7
4	Cyanid gesamt	mg/kg	798	841
5	Cyanid l.freisb.	mg/kg	6,0	7,5

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf den Trockenrückstand.

Prüfergebnisse der biologischen Tests

Anlage 11



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-06-25
b133.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0106133
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Keimpflanzenversuch
Probenzahl Feststoffe:	3
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	07.06.2001
Prüfzeitraum:	07. - 25.06.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ertragsergebnis nach 6-tägiger Versuchsdurchführung.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Keimpflanzenversuch mit Kresse

Methodenbuch zur Analyse von Kompost,
Bundesgütegemeinschaft-Kompost e. V.

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-06-25
Bearbeitungsnummer 0106133
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ertragsergebnis nach 6-tägiger Versuchsdurchführung

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung		Versuchsdauer			
lt. Auftraggeber		07.-13.06.	13.-19.06.	19.-25.06.	
Proben-Nummer		133-1F	133-2F	133-3F	
Nr.	Parameter	Einheit	Messwerte		
1	Ertrag Vergleichssubstrat	g	3,57	2,79	3,54
2	Ertrag Deinking	g	3,44	3,17	3,57
3	relativer Ertrag nach 6 d	%	96,4	114	101

Erläuterungen

Das Ertragsergebnis belegt, dass nach einer Versuchsdauer von sechs Tagen im Kompost aus Deinkingschlamm keine oder im geringen Maße gasförmige, phyto-toxisch wirksame Verbindungen emittiert werden.



Oelsner & Partner GbR - Pflockenstr. 2, 09376 Oelsnitz/E.

Sächsisches Landesamt
für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Nach DIN EN 45001 akkreditiertes Prüflaboratorium



DAP-PA-02.911-00-94-03

Oelsnitz, 2001-10-23
b192-1.01

PRÜFBERICHT

Bearbeitungs-Nr.:	0109192-1
Auftraggeber:	LfUG Dresden
Projektbezeichnung:	Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Prüfanforderung:	Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit
Probenzahl Feststoffe:	7
Probenehmer:	Frau Oelsner, Oelsner & Partner
Probeneingang:	04.09., 05.09., 22.10.2001
Prüfzeitraum:	04.09. - 22.10.2001

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle F-1: Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar.

Dipl.-Chem. K. Oelsner
Laborleiterin

Angewandte Prüfverfahren

Parameter	Matrix	Verfahren	Bestimmungsgrenze
Cyanid, gesamt	F	DIN ISO 11262	0,30 mg/kg
Cyanid, l. freis.	F	DIN ISO 11262	0,19 mg/kg

Matrix: F=Feststoff

- Seite 3 von 3 -

Tabelle F-1 zum Prüfbericht vom 2001-10-23
Bearbeitungsnummer 0109192-1
Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen
Ergebnis der Feststoffuntersuchung auf Gehalte an
Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar

- Blatt 1 -

Probenbezeichnung lt. Auftraggeber	Radies CN	Radies Einheits- erde 04.09.01	Möhren CN 04.09.01	Möhren Einheits- erde 05.09.01	Möhren CN 05.09.01	Radies Lidl 22.10.01	Radies Lidl 22.10.01	
Proben-Nummer	192-1-1F	192-1-2F	192-1-3F	192-1-4F	192-1-5F	192-1-6F	192-1-7F	
Nr. Parameter	Einheit	Messwerte						
1 Cyanid gesamt	mg/kg	0,70	0,71	<0,30	<0,30	<0,30	0,40	0,59
2 Cyanid l.freisb.	mg/kg	<0,19	<0,19	<0,19	<0,19	<0,19	<0,19	<0,19

Erläuterungen

Die Ergebnisse sind bezogen auf die Frischsubstanz.

ERKLÄRUNG

Die Dissertation wurde von mir selbständig und nur unter Anwendung der in der Dissertation angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst.

Frühere Promotionsanträge wurden nicht gestellt.

Mit der Veröffentlichung der Dissertation werden keine bestehenden Schutzrechte verletzt.

Oelsnitz im Juni 2003

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Karin Oelsner', written in a cursive style.

Karin Oelsner