

REBEN

Reed Belt Neusiedler See/Fertő

Interreg-Projekt AT-HU 2014-20

Angewandte hydrologische und
limnologische Basisuntersuchungen

Bericht 6

Laborversuche



Land
Burgenland

Titel: Laborversuche. Teilbericht im Rahmen der angewandten hydrologischen und limnologischen Basisuntersuchungen zum Projekt REBEN – Reed Belt Neusiedler See/Fertő (Interreg-Projekt AT-HU 2014-20)

Auftraggeber: Amt der Burgenländischen Landesregierung, Abt. 5 – Baudirektion
Europaplatz 1
7000 Eisenstadt

Ansprechpartner: DI Christian Sailer

Auftragnehmer: ARGE „DWS Hydro-Ökologie - TU Wien“

DWS Hydro-Ökologie GmbH
Technisches Büro für Gewässerökologie und Landschaftsplanung
Zentagasse 47, 1050 Wien
Tel. 01 / 548 23 10, Fax DW 18
Email: office@dws-hydro-oekologie.at

Technische Universität Wien
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft
Institut für Wasserbau und Ingenieurhydrologie
Karlsplatz 13, 1040 Wien

Projektleitung: Mag. Dr. Georg Wolfram

Verfasser*innen: Daniela Reif, Ottavia Zoboli, Matthias Zessner

Mitarbeiter*innen: Ernis Saracevic, Zdravka Saracevic, Arabel Amann, Max Damm, Ulrich Donabaum, Roland Hainz, Georg Kum, Elisabeth Sigmund, Georg Wolfram, Patricia Riedler

Auftrag: A5/GEW.EUF-10003-11-2017

Seitenanzahl: 62

Interne Berichts-Nr.: 15/078-Bo6

Zitierweise: Reif, D., Zoboli, O. & Zessner, M. (2020). Laborversuche. Teilbericht im Rahmen der angewandten hydrologischen und limnologischen Basisuntersuchungen zum Projekt REBEN – Reed Belt Neusiedler See/Fertő (Interreg-Projekt AT-HU 2014-20). Studie im Auftrag des Amtes der Burgenländischen Landesregierung, Abt. 5 – Baudirektion, Wien.

Wien, Mai 2020

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	1
Executive summary	1
1 Einleitung	3
2 Physikalische Grundlagen	5
2.1 <i>Grundlegende Begriffe.....</i>	5
2.2 <i>Beschreibung der Adsorption.....</i>	6
2.3 <i>Beeinflussende Faktoren</i>	8
3 Adsorption am Sediment	9
3.1 <i>Fragestellungen</i>	9
3.2 <i>Material und Methoden.....</i>	9
3.3 <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	16
3.4 <i>Zusammenfassung</i>	29
4 Mobilisierung	31
4.1 <i>Fragestellungen</i>	31
4.2 <i>Material und Methoden.....</i>	32
4.3 <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	36
4.4 <i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	56
5 Resümee	58
6 Literatur	61

ZUSAMMENFASSUNG

Die Sedimente im Schilfgürtel des Neusiedler Sees haben einen entscheidenden Einfluss auf die Wasserqualität und sind an der Entfrachtung von Schadstoffen aus der flüssigen Phase maßgebend beteiligt. Das zukünftige Verhalten von Schadstoffen im Neusiedler See wird von der Kapazität des Sediments zur Fixierung von Stoffen (Adsorption) mitbestimmt.

In Adsorptionsversuchen wurde durch Zugabe einer Stocklösung die Ausgangssituation um den Faktor 10 erhöht und das zusätzliche Adsorptionspotential von zwei unterschiedlichen Sedimenten aus dem Schilfgürtel (Illmitz und Mörbisch) sowie einem Sediment aus dem Wulkamündungsbereich für unterschiedlichen Schadstoffe in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration abgeschätzt. Für Blei und Kupfer konnte keine erhöhte Adsorption bei höheren Umgebungskonzentrationen festgestellt werden, das bedeutet, dass die Beladung der Sedimente mit Blei und Kupfer weit vorangeschritten ist. Für Nickel und Zink konnte ein tendenzieller Anstieg beobachtet werden, was auf ein zusätzliches Potential zur Fixierung dieser Stoffe hindeutet. Perfluorooctansäure (PFOA) weist im Allgemeinen nur eine geringe Neigung zur Adsorption auf. Für Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) hingegen konnte ein klarer Anstieg der Beladung und daher ausreichende Adsorptionskapazität verzeichnet werden. Der Einfluss von unterschiedlichen Umweltbedingungen (aerobe und anaerobe Bedingungen, sowie Temperaturniveaus (Versuche bei Raumtemperatur (25 °C) und gekühlt (15 °C)) auf die Änderung der Beladungszunahme konnte anhand von Adsorptionsversuchen nicht festgestellt werden. Ein positiver Einfluss auf das Gesamtpotential zur Fixierung von Schadstoffen (physikalisch-chemische Beladung) wurde zudem bei erhöhter organischer Trockensubstanz und größerer spezifischer Oberfläche für die Schwermetalle Blei, Nickel, Kupfer und Zink sowie für PFOA / PFOS beobachtet.

Begleitend zu den Adsorptionsversuchen wurden Mobilisierungsversuche mit denselben Sedimenten durchgeführt, in denen der Einfluss der genannten Umweltbedingungen auf die Mobilisierung von Schadstoffen bei Überströmung untersucht wurde. Für die Schwermetalle konnte eine tendenziell erhöhte Mobilisierung bei aeroben Bedingungen und höheren Temperaturen verzeichnet werden. Für die untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wurde hingegen je nach Molekulargewicht vermehrt Mobilisierung entweder bei aeroben Bedingungen oder bei niedrigeren Temperaturen beobachtet.

In weiteren Mobilisierungsversuchen wurde die Desorption von Schadstoffen bei Überströmung (Überströmungsreaktoren) und vollständiger Durchmischung (durchmischte Schüttelkolben) für die Sedimente vom Standort Illmitz und Mörbisch und einem Standort im Wulkamündungsbereich für unterschiedliche Wassermatrizen (Schilfwasser, Seewasser, verdünntes Seewasser bzw. Wulkawasser) erhoben. Bei diesen Versuchen wurde auch

eine Mobilisierung von Phosphor aus den unterschiedlichen Sedimenten bei Überströmung mit Wasser unterschiedlicher Herkunft untersucht. Je nach Konzentration des Stoffes in der flüssigen Phase konnte eine Verringerung der Konzentration in der Wasserphase (Adsorption) oder eine Erhöhung festgestellt werden. Diese war zum Teil auf Diffusionsprozesse des Porenwassers in die freie Wasserphase bedingt. Ein Vergleich der in den Schüttelversuchen bei unterschiedlichen Sedimentkonzentrationen erhaltenen Daten mit jenen der Mobilisierungsversuche zeigen, dass die Diffusionsprozesse in die Sedimentschicht vordringen und diese als gesamtes (8 cm Schicht in Versuchen) an den Austauschprozessen beteiligt war.

EXECUTIVE SUMMARY

The sediments in the reed belt of Lake Neusiedl have a decisive influence on the water quality by fixation of organic and inorganic pollutants from the liquid phase. The future water quality in Lake Neusiedl is therefore influenced by the sediment's adsorption capacity for these pollutants.

In adsorption experiments, the initial concentration in the water phase was increased by a factor of 10 by addition of a stock solution. The remaining adsorption potential for pollutants of two different sediments from the reed belt (Illmitz and Mörbisch), as well as one sediment from the Wulka estuary, depending on the equilibrium concentration was estimated. For lead and copper, no increase of the adsorption potential at higher concentrations was found. This may be an indication of an initial high and progressed loading of the investigated sediments. A tendency of increased adsorption was observed for nickel and zinc, showing additional potential for fixation of these substances. Perfluorooctanoic acid (PFOA) has generally little tendency to adsorb on sediments. Though, for perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) a clear increase in the loading with increased concentrations and therefore sufficient adsorption capacity was observed. The influence of different environmental conditions (aerobic and anaerobic conditions, as well as temperature level (tests at room temperature (25 °C) and cooled (15 °C)) on the change in sediment loading could not be detected by adsorption tests. However, a positive influence on the overall potential for fixing pollutants (physico-chemical loading), namely the heavy metals lead, nickel, copper, zinc and PFOA / PFOS, was observed for sediments with increased organic dry matter content and higher specific surfaces.

Accompanying mobilization tests were carried out with the same sediments as we used in adsorption tests. In these mobilization experiments, the influence of the above-mentioned environmental conditions (aerobic / anerobic and temperature) on the mobilization of pollutants from sediments was investigated in flow reactors after a test period of three weeks. Increased mobilization was found for heavy metals under aerobic conditions and at higher temperatures. On contrary, for the investigated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) increased desorption was observed depending on the molecular weight either under aerobic conditions or at lower temperatures.

In another set of mobilization experiments, the desorption of pollutants in case of over-flow (flow reactors) and complete mixing (mixed shaking flasks) of sediments from Illmitz and Mörbisch and another location closer to the lake in the Wulka estuary, by different water matrices (reed belt water, lake water, diluted lake water or Wulka water) was tested. Depending on the concentration of the substance in the liquid phase, a decrease in the concentration in the water phase (adsorption) or an increase was found. This increase was

partly due to the diffusion processes of the pore water into the reed-belt water. A comparison of the data obtained in the shaking experiments at different sediment concentrations with those of the mobilization experiments shows that the diffusion processes penetrate the sediment layer and were involved in the exchange processes overall (8 cm layer in experiments).

1 EINLEITUNG

INTRODUCTION

Schadstoffe, die durch atmosphärische Deposition oder anthropogenen Eintrag in natürlichen Gewässern vorzufinden sind, liegen zum Teil chemisch gebunden oder adsorbiert an Sedimenten vor (Peng *et al.* 2009). Während viele organische Stoffe langfristig durch biologische oder photokatalytische Prozesse weitgehend abgebaut werden, sind Schwermetalle und einige organische Spurenstoffe persistent und können nicht durch natürliche Prozesse eliminiert werden. Der Großteil der Schwermetalle, aber auch eine Reihe von organischen Spurenstoffen adsorbiert an den Sedimenten und kann so langfristig gespeichert werden; die aktuell gemessenen Beladungen stellen somit die Historie des Schadstoffeintrags in das jeweilige Gewässer dar. Diese Fixierung der Schwermetalle an das Sediment kann durch Einschlüsse im amorphen Material, Adsorption an Tonmineralien, Mangan/Eisenhydroxiden oder Ausfällungen mit sekundären Mineralien, wie Carbonaten oder Sulfaten erfolgen (Peng *et al.* 2009; Tessier *et al.* 1979). Die Adsorption stellt einen fragilen Fixierungsmechanismus dar, da die physikalisch-chemischen Bedingungen das Gleichgewicht zwischen den Sedimenten und der umgebenden Wassermatrix bestimmen und das Ausmaß der Adsorption durch die Konzentration des Stoffes in der flüssigen Phase beeinflusst wird (Liang *et al.* 2017).

Die Wasserbilanz des Neusiedler Sees weist einen Überhang der Verdunstung gegenüber dem Niederschlag auf. Dieser Überhang äußert sich durch einen im Verhältnis zum Zufluss um den Faktor von ca. 3 verminderten Abfluss (Ableitung über den Einserkanal, in geringem Ausmaß auch Abfluss über das Grundwasser). Über den Zulauf eingebrachte Stoffe, die ein persistentes Verhalten in der Wasserphase aufweisen, können daher auch etwa um einen Faktor 3 aufkonzentriert werden. Der wichtigste oberflächliche Zufluss zum See ist die Wulka. Diese unterliegt aufgrund eines hohen Anteils an gereinigtem Abwasser im Abfluss und intensiver landwirtschaftlicher Produktion im Einzugsgebiet einem hohen Nutzungsdruck und stellt neben der Deposition auch den wichtigsten Eintragspfad von Stoffen in den See dar (Zessner *et al.* 2019).

Die Konzentrationen an Schwermetallen sind im offenen See höher als im überstehenden Wasser des Schilfgürtels. Mit der durch den Wind induzierten Seiche-Bewegung werden Sedimente, und damit daran gebundene Schadstoffe, vom offenen See in den Schilfgürtel verfrachtet. Aufgrund des höheren Sediment-Wasser-Verhältnisses drängt sich die Hypothese auf, dass zusätzliche gelöste Stoffe durch das höhere Sediment-Wasser-Verhältnis in den Bereichen des Schilfgürtels adsorbieren. Dieser fungiert somit als Senke für die eingebrachten Schadstoffe. Während in der Literatur über ein hohes Potential von Adsorption

von Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) an Sedimenten berichtet wird, liegt Perfluorooctansäure (PFOA) vorwiegend gelöst in der Wasserphase vor (Ahrens *et al.* 2011). Von den 16 untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) befinden sich die Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht (z.B. Naphthalin) vorwiegend in der gelösten Phase, während die PAKs mit hohem Molekulargewicht (z.B. Fluoranthen, Benzo(a)pyren) eine hohe Adsorptionstendenz an Feststoffe aufweisen.

Ist die Beladung des Sediments nahe der maximalen Adsorptionskapazität, kann es zur Remobilisierung von zuvor fixierten Schadstoffen kommen. Die Konzentrationen in der flüssigen Phase steigen dadurch an. Das Ausmaß dieser Adsorption wird vorwiegend durch die Konzentration der Substanz in der flüssigen Phase, aber auch von verschiedenen Umweltbedingungen beeinflusst.

Um Abschätzungen über das zukünftige Potential des Sediments als Senke für Schadstoffe treffen zu können, wurde das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von perfluorierten Chemikalien (PFOS und PFOA), PAKs sowie ausgesuchten Schwermetallen (Blei, Cadmium, Nickel, Kupfer, Zink und Quecksilber) an Sedimenten von drei unterschiedlichen Standorten im Schilfgürtel des Neusiedler Sees (Illmitz IL5 und Mörbisch MO3) sowie dem Wulkamündungsbereich (WU6 und WU2) untersucht (zur Lage der Standorte siehe Teilberichte 2 und 3).

In Adsorptionsversuchen wurde die Konzentration der Schadstoffe durch Zugabe einer vorbereiteten Stocklösung zehnfach erhöht und das zusätzliche Adsorptionspotential der jeweiligen Sedimente erhoben. Zusätzlich wurden unterschiedliche Temperaturen (gekühlt bei 15 °C und Raumtemperatur bei 25 °C) und Sauerstoffmilieus (aerob und anaerob) realisiert und der Einfluss dieser Bedingungen auf die Adsorption abgeschätzt. Außerdem konnte anhand der in Teilbericht 3 „Physikalisch-chemische Parameter und Schadstoffe“ erhaltenen Sedimentdaten der Einfluss des organischen Anteils und der Korngrößenverteilung des Sediments auf die Adsorption überprüft werden.

In Mobilisierungsversuchen wurden in überströmten 20-Liter-Reaktoren die Gleichgewichtskonzentrationen im Austausch zwischen Sediment und Überstand nach einer Versuchsdauer von 3 Wochen und unter den bereits beschriebenen Bedingungen untersucht. Weiters wurde das Remobilisierungspotential von Schadstoffen und Phosphor in unterschiedlichen Wassermatrizen (Schilfwasser, Seewasser, verdünntes Seewasser) im Vergleich zwischen einer Überströmung (Reaktoren) und bei vollständiger Durchmischung (Schüttelkolben) erhoben. Auf Basis dieser Ergebnisse konnten Abschätzungen über die Relevanz der Mechanismen der Stoffaustauschprozesse zwischen Schilfwasser und Sediment getroffen werden.

2 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

SCIENTIFIC BACKGROUND

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Begriffe und wissenschaftlichen Zusammenhänge, die das Adsorptionsverhalten von Schadstoffen an Sedimenten beschreiben und beeinflussen, erläutert.

2.1 Grundlegende Begriffe

Basic terms

Adsorption beschreibt die Anreicherung eines chemischen Stoffes der fluiden Phase an der Oberfläche einer festen Phase. Die angereicherte chemische Substanz wird dabei als Adsorbat, die feste Phase als Adsorbent bezeichnet. Adsorbenten weisen energiereiche „aktive Zentren“ auf, die durch elektrostatische bzw. elektrodynamische Wechselwirkungen gelöste Bestandteile der flüssigen Phase binden können. Adsorption ist ein reversibler Prozess, das heißt: Bei Änderung des Gleichgewichtszustands kann es zu einer Desorption bereits adsorbierter Stoffe kommen. Die Einteilung in physikalische und chemische Adsorption erfolgt nach Stärke der Bindungsenthalpie. Während physikalische Adsorption vorwiegend auf Van-der Waals Kräften beruht (AdsorptionSENTHALPIE < 50 kJ) handelt es sich bei chemischer Adsorption um chemische Reaktionen zwischen den gelösten Stoffen und dem Feststoff (Worch 2012). Eine grafische Darstellung der grundlegenden Begriffe ist in Abbildung 1 ersichtlich.

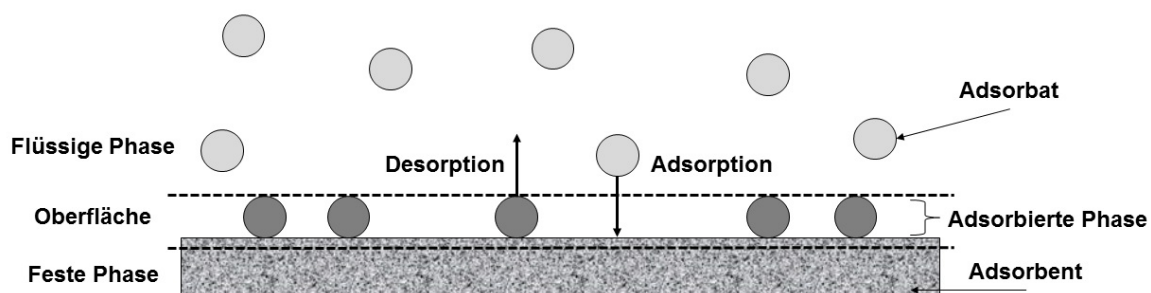


Abbildung 1. Grundlegende Begriffe der Adsorption nach Worch (2012).

Figure 1. Basic terms describing adsorption after Worch (2012).

2.2 Beschreibung der Adsorption

Description of the adsorption

Die Beschreibung der Adsorption im Gleichgewichtszustand erfolgt mittels Isothermen Modellen. Die bekanntesten und weit verbreiteten sind die Modellierungen nach Henry, Freundlich (1906) und Langmuir (1918). Dabei wird die Beladung des Adsorbenten der Gleichgewichtskonzentration in der flüssigen Phase gegenübergestellt.

Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonzentration und Beladung ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen erfolgt ein starker Anstieg der Beladung des Sediments mit der Umgebungskonzentration (blau: linearer Bereich – wird durch Henry-Isotherme beschrieben), dieser Anstieg wird mit steigender Beladung und Umgebungskonzentration flacher (grüner Bereich: Freundlich). Bei sehr hohen Gleichgewichtskonzentrationen wird eine maximale Beladung erreicht (rot: Langmuir Bereich).

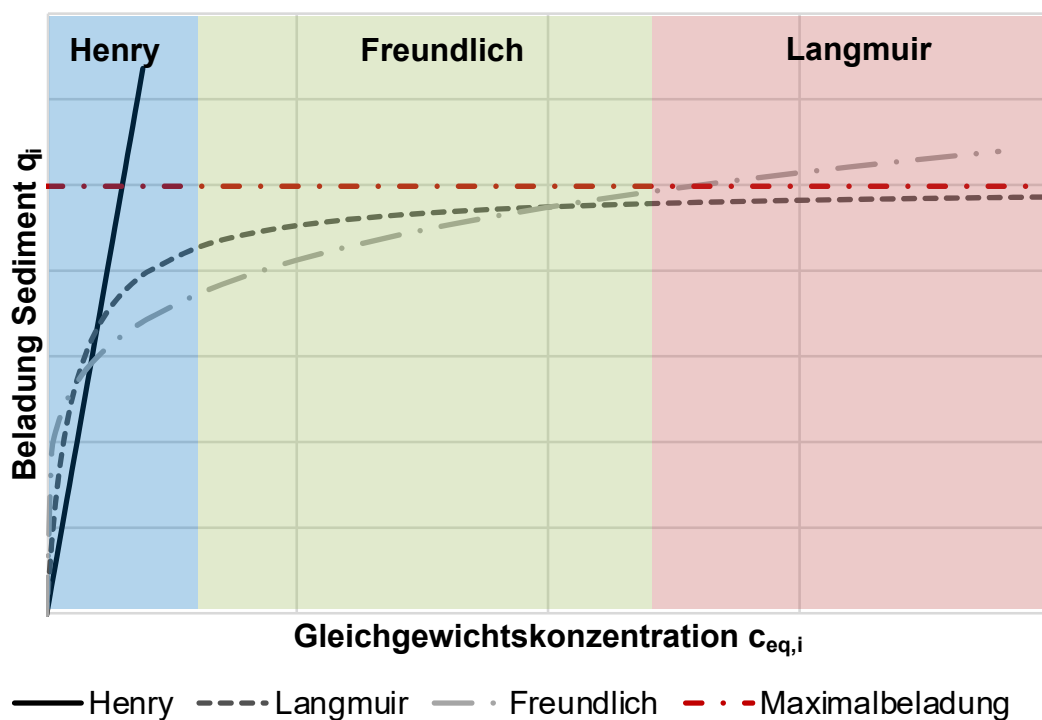


Abbildung 2. Zusammenhang zwischen Beladung des Sediments und der Konzentration des Stoffes in der flüssigen Phase und Darstellung der Isothermen-Modelle nach Henry, Freundlich und Langmuir.

Figure 2. Adsorption capacity of sediments depending on the equilibrium concentration and isotherm models according to Henry, Freundlich and Langmuir.

Die grundlegenden Annahmen der Modelle sowie die daraus resultierenden Gleichungen sind im Folgenden beschrieben:

- **Henry-Isotherme**

Die Henry-Isotherme beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Beladung des Adsorbenten q und der Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats c_{eq} . Diese Modellierung wird in technischen Prozessen meist für sehr niedrige Gleichgewichtskonzentrationen und Beladungen verwendet. Bei der Beschreibung von natürlichen Sedimenten wird die Steigung der Gleichung K_H oft mit K_d (Distribution coefficient – Verteilungskoeffizient) gleichgesetzt (Worch 2012).

$$q = K_H * c_{eq} \quad \text{Eq. 1}$$

- **Freundlich-Isotherme**

Die Beschreibung nach Freundlich geht von einer multimolekularen Adsorption an der Oberfläche aus. Die Freundlich-Isotherme ist besonders geeignet, um den mittleren Bereich der Gleichgewichtskonzentration zu beschreiben und wird vor allem zur Modellierung von Adsorptionsvorgängen an technischen Adsorbenten wie Aktivkohle verwendet. Der Adsorptionskoeffizient K_F beschreibt die Stärke der intermolekularen Bindung zwischen dem Adsorbenten und dem Adsorbat. Der Exponent n beschreibt die Form der Isotherme und ist abhängig von der energetischen Verteilung der aktiven Zentren der Adsorbent-Oberfläche (Worch 2012).

$$q = K_F * c_{eq}^n \quad \text{Eq. 2}$$

- **Langmuir-Isotherme**

Mithilfe der Langmuir-Isotherme kann die maximale Beladung der Adsorbent Oberfläche abgebildet werden. Die zugrundeliegende Theorie geht dabei von einer „Monolayer“-Beladung und einer energetisch homogenen Verteilung der „aktiven Zentren“ an der Oberfläche des Adsorbenten aus (Worch 2012). q_m beschreibt dabei die maximale Beladung und b den Sorptionskoeffizienten.

$$q = \frac{q_m * b * c_{eq}}{1 + b * c_{eq}} \quad \text{Eq. 3}$$

In verschiedenen Studien, die sich mit dem Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Schwermetallen von natürlichen Sedimenten aus Flüssen oder Seen beschäftigen, wird überwiegend eine gute Übereinstimmung von Adsorption von PFOS und PFOA am Sediment und dem Modell nach Langmuir berichtet (Higgins *et al.* 2006; Seo *et al.* 2008). PFOS und PFOA konnten aber auch erfolgreich nach Henry modelliert werden. Im Bereich nahe der maximalen Beladung kann auch durch eine Erhöhung der Konzentration nur ein geringer Anstieg der Beladung verzeichnet werden.

2.3 Beeinflussende Faktoren

Influencing factors

Das Adsorptionspotential von Sedimenten für PFOS und PFOA wurde in verschiedenen Studien getestet. Die Adsorptionskapazität hängt stark vom Anteil des organischen Materials im Sediment, dem Anteil an Tonmineralien und Eisenoxid und der spezifischen Oberfläche beeinflusst. Als weitere Faktoren werden der pH-Wert der Umgebung sowie der Gehalt an Calcium genannt (Higgins *et al.* 2006; Li *et al.* 2012; Zareitalabad *et al.* 2013).

Adsorption von Schwermetallen an Sedimenten wird durch zahlreiche Faktoren beeinflusst. Zum einen hat die chemische Zusammensetzung des Sediments einen Einfluss auf die Adsorptionskapazität. Der wichtigste Einflussfaktor dürfte dabei, der Gehalt an organischem Material (quantifiziert als TOC) des Sediments sein. Mehrere Studien konnten eine positive Korrelation zwischen TOC-Gehalt und Adsorption von Schwermetallen an Sedimenten feststellen (Liang *et al.* 2017; Stephansen *et al.* 2016). Außerdem beeinflusst die Korngrößenverteilung der Sedimente die verfügbare Oberfläche und somit das Adsorptionspotential gegenüber Schadstoffen (Devesa-Rey *et al.* 2011; Kim *et al.* 2010).

Weiters beeinflussen die vorherrschenden physikalisch-chemischen Bedingungen das Adsorptionspotential von Sedimenten. Der pH-Wert und das Redoxpotential spielen dabei eine entscheidende Rolle. Ein Anstieg des pH-Werts führt zu einer höheren Mobilität von Ionen (zum Beispiel H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+}) und somit höherer Konkurrenz um die Adsorptionsplätze am negativ geladenen Sediment (Calmano *et al.* 1993; Shafie *et al.* 2014).

Weiters kann das Adsorptionsverhalten durch die Oxidation von Sulfiden im Sediment und der Komplexbildung zwischen Schwermetallen und Eisen- oder Manganverbindungen sowie den Salzgehalt des Mediums beeinflusst werden (Liang *et al.* 2017).

Zudem wird in der Literatur über schwankende Schwermetallkonzentrationen in mehrfach beprobten Gewässern in Abhängigkeit von den saisonalen Bedingungen berichtet. Adsorption ist ein temperaturabhängiger Prozess und könnte daher möglicherweise zusätzlich durch höhere Mobilität gewisser Stoffen bei erhöhten Temperaturen verursacht werden (Duman *et al.* 2007).

3 ADSORPTION AM SEDIMENT

ADSORPTION ON SEDIMENTS

von Daniela REIF, Ottavia ZOBOLI, Matthias ZESSNER

3.1 Fragestellungen

Research questions

In Adsorptionsversuchen mit einer gezielten Erhöhung der Schadstoffkonzentrationen wurde folgende, zentrale Fragestellungen untersucht:

- ⇒ Welches zusätzliche Potential weist das jeweilige Sediment für die Aufnahme von Schadstoffen aus der flüssigen Phase auf?
- ⇒ Welche
 - Bedingungen (Sauerstoffmilieu, Temperatur) und
 - Eigenschaften des Sediments (Korngrößenverteilung, Gehalt an organischem Material)

beeinflussen das Adsorptionsverhalten von organischen und anorganischen Spurenstoffen am Sediment?

3.2 Material und Methoden

Materials and Methods

Der Einfluss unterschiedlicher Temperatur und Sauerstoffmilieus auf das zusätzliche Adsorptionspotential ausgewählter Sedimente des Neusiedler Sees wurde in Adsorptionsversuchen erhoben. Eine Beschreibung der Versuchsbedingungen, der Durchführung und Bewertung ist im Folgenden gegeben.

3.2.1 Versuchsreihen und untersuchte Sedimente

Test series and investigated sediments

Die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands zwischen dem untersuchten Sediment und der korrespondierenden Wasserphase (zehnfache Konzentration an Schadstoffen) wurde in Versuchsreihe K1 für die Proben vom Standort IL5 erhoben.

In drei weiteren Versuchsreihen (A1 – A3) wurden die Gleichgewichtskonzentrationen der betrachteten Schadstoffe für Sediment / Wasserproben der Standorte IL5, MO3 und WU6

(Mündungsbereich der Wulka in den Schilfgürtel) gemessen. Eine Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen und die untersuchten Sedimente ist in Tabelle 1 angeführt. Zur Lage der Standorte siehe Teilbericht 2 und 3.

Tabelle 1. Überblick über die durchgeführten Versuchsreihen und getesteten Sedimente.

Table 1. Overview about objectives and investigated sediments in adsorption experiments.

Versuchsreihe	Versuche		Untersuchte Standorte / Datum Probenahme		
	Kinetik	Gleichgewicht	IL5	MO3	WU6
K0	x		03.09.2018		
A1		x	03.09.2018		
A2		x		01.10.2018	
A3		x			14.11.2018

Die Beschreibung der Probenahme und eine Charakterisierung der Sedimente (Korngrößenverteilung, Ausgangsbeladung der Sedimente mit Schadstoffen, Konzentrationen in der korrespondierenden Wasserphase und Schilfwasser) ist im Teilbericht 3 gegeben.

3.2.2 Beschreibung der Versuchsbedingungen

Description of the experiment conditions

Adsorption von Schadstoffen ist ein physikalisch-chemischer Prozess, der im Wesentlichen von der Konzentration des betrachteten Stoffes in der flüssigen Phase, den Eigenschaften des Sediments und den vorherrschenden Bedingungen (siehe Kap. 2.2 und 2.3) beeinflusst wird.

Im Projekt REBEN wurde der Fokus auf die unterschiedlichen Temperaturniveaus (15 °C und 25 °C) und Sauerstoffmilieus (aerobe und anaerobe Bedingungen) gelegt. Die definierten Versuchsbedingungen (A – D) sind in Tabelle 2 angegeben. Begleitend zu den Adsorptionsversuchen (A1 – A3) wurden Mobilisierungsversuche unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt (MV1 – MV3). Diese sind im folgenden Kap. 4 beschrieben.

Tabelle 2. Überblick über die getesteten Versuchsbedingungen.

Table 2. Overview of the experimental conditions.

	A	B	C	D
Temperatur	25 °C	15 °C	25 °C	15 °C
Sauerstoffmilieu	aerob	aerob	anaerob	anaerob

Zusätzlich wurden die Partikelgrößenverteilungen der Sedimente sowie der Gehalt an organischem Material ermittelt und deren Einfluss auf die Adsorption bzw. Desorption von Schadstoffen am Sediment untersucht. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung sind im Teilbericht 3 gegeben.

3.2.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

Experiment procedure and analysis

In Versuchsreihe Ko (Kinetik-Ermittlung der Versuchsdauer) wurde eine zehnfach erhöhte Ausgangskonzentration an Schadstoffen eingesetzt und jeder Adsorptionskolben nach circa 2, 20, 24, 42 und 48 Stunden Versuchsdauer beprobt, um den zeitlichen Verlauf des Adsorptionsvorgangs festhalten zu können.

Bei einigen Stoffen war nicht eindeutig erkennbar, ob die nach 48 Stunden erhaltenen Konzentrationen bereits konstant waren und sich eine Gleichgewichtssituation eingestellt hatte. Daher wurde die Versuchszeit für die weiteren Untersuchungen (Versuchsreihen A1 – A3) auf 72 h erhöht.

In jeder Versuchsreihe (A1 – A3) wurden Adsorptionsversuche für 5 unterschiedliche Sedimentkonzentrationen (Doppelbestimmung) unter den definierten Versuchsbedingungen (A – D) durchgeführt und nach 72 Stunden Versuchsdauer beprobt. Im Folgenden wird die Versuchsdurchführung beschrieben:

Probenvorbereitung Sediment

Die gestochenen Sedimentproben wurden in eine 100 L Tonne eingebracht und von größeren Steinen und organischem Material, wie Schilffresten, per Hand befreit. Anschließend wurde das Sediment durch händisches Mischen homogenisiert, um möglichst homogene Ausgangsbedingungen für die nachfolgenden Versuche zu schaffen. Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse der untersuchten Sedimente (siehe Teilbericht 3) zeigen, dass die Sedimentproben repräsentativ für den jeweiligen Standort waren.

Vorbereitung der flüssigen Phase

Die Erhöhung der Ausgangskonzentration für die Versuche wurde durch die Zugabe einer Lösung mit erhöhten Konzentrationen jener Stoffe realisiert (Feed-Lösung), die in der Wulka in messbaren Konzentrationen vorkommen. Das Verhältnis der Stoffe wurde ebenfalls dem Verhältnis in der Wulka angepasst und die Konzentration um das Zehnfache erhöht. Die Konzentrationen der Feed-Lösungen sind in Tabelle 3 angegeben. Zusätzlich wurden pH-Wert und Temperatur der flüssigen Phase gemessen.

Tabelle 3. Konzentrationen der Schwermetalle und organischen Spurenstoffe in der Wulka und Zielkonzentrationen der aufgestockten Feed-Lösungen.

Table 3. Concentration of heavy metals and organic micropollutants in the river Wulka and targeted initial concentrations applied in the adsorption experiments.

Stoff	Konzentration in Wulka [$\mu\text{g/L}$]	Verhältnis	Zielkonzentration Feed [$\mu\text{g/L}$]
Quecksilber Hg	0,001–0,0038	0,001	0,01
Cadmium Cd	0,0024–0,01	0,005	0,05
Kupfer Cu	0,97–4,3	1	10
Blei Pb	0,017–0,18	0,1	1
Nickel Ni	0,85–1,8	1	10
Zink Zn	3,8–8,3	5	50
PFOS	0,004–0,011	0,005	0,05
PFOA	0,001–0,0058	0,005	0,05

Trotz der erhöhten Konzentrationen konnten Quecksilber und Cadmium im Großteil der erhaltenen Proben nicht nachgewiesen werden. Daher wurden diese beiden Stoffe von der Auswertung der Adsorptionsversuche ausgenommen.

Vorbereitung der Versuchsgefäße

Die Versuche wurden in HDPE (high density polyethylen) Gefäßen durchgeführt. Um eine Verfälschung der Untersuchungen durch vorangegangene Experimente zu vermeiden, wurde die Flaschen mit Ethanol (Entfernung von organischen Spurenstoffen), Salzsäure (Entfernung von Schwermetallen) und deionisiertem Wasser gespült.

Versuchsaufbau

Die Realisierung der unterschiedlichen Temperaturen erfolgte durch die Implementierung einer Wasserkühlung auf 15 °C, während andere Versuche ungekühlt bei Umgebungstemperatur (etwa 25 °C) betrieben wurden. Die unterschiedlichen Sauerstoffmilieus wurden durch geöffnete und geschlossene HDPE Flaschen realisiert. Um die Versuche vergleichen zu können, wurden zuerst die

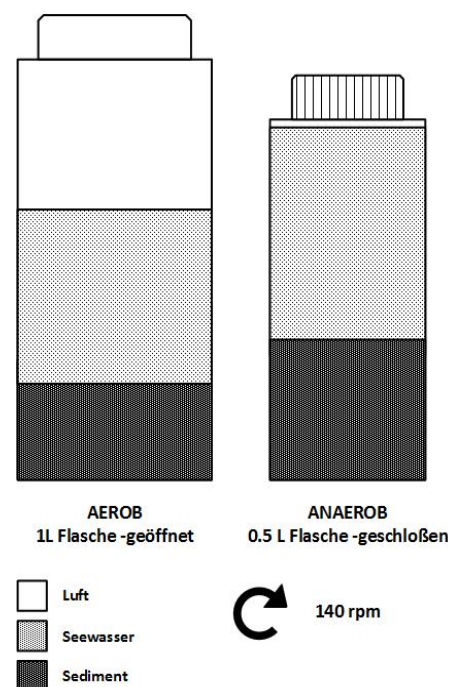


Abbildung 3. Schematische Darstellung der verwendeten Versuchsgefäße.

Figure 3. Experimental setup to realize aerobic and anaerobic conditions.

anaeroben Proben in 0,5-L-Flaschen gefüllt. Es wurde darauf geachtet, das Volumen an Luft möglichst zu minimieren. Danach wurden dieselben Mengen an Probe in 1-L-Flaschen gefüllt und nicht verschlossen, um einen Austausch des Sauerstoffs gewährleisten zu können. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3 gegeben.

In Versuchsreihe K01 wurde das untersuchte Sediment IL5 in einer Menge von 150 g (Nassgewicht, daher Sediment und Porenwasser) in fünf parallelen Versuchen für jede Bedingung (A – D) eingesetzt. In den Versuchsreihen A1 – A3 wurden fünf unterschiedliche Mengen an Sediment (50 g, 100 g, 150 g, 200 g und 300 g) eingewogen (Doppelbestimmung). Da die Auswertungen auf den Gehalt an Trockensubstanz des jeweiligen Sediments bezogen wurden, ergaben sich unterschiedliche Konzentrationen in Abhängigkeit vom untersuchten Sediment in den Versuchsreihen.

Nach Probenbefüllung wurden pH-Wert, Temperatur und Sauerstoffgehalt in jedem Versuchsgefäß gemessen. Um eine vollständige Durchmischung der anaeroben Proben zu garantieren, wurden die Flaschen horizontal, aerobe Flaschen vertikal, am Schüttler platziert und bei 140 rpm (rounds per minute) für 72 Stunden geschüttelt. Je nach Versuchsreihe wurden mehrere Proben (Kinetik) bzw. eine Probe nach Beendigung der Versuche (Adsorptionsversuche) entnommen.

Probenaufbereitung

Nach der Probenahme wurden pH-Wert, Temperatur und Sauerstoffgehalt der Proben gemessen und notiert. Die Abtrennung des restlichen Sediments erfolgte durch Zentrifugation bei 14 000 rpm. Die Proben wurden in Glasflaschen (organische Spurenstoffe) und HDPE Flaschen (Schwermetalle-Stabilisierung mit 70% HNO₃) aufgeteilt.

Analytik

Die analytische Bestimmung der Schadstoffe in der Wasserphase wurde analog zur Charakterisierung der Sedimente und Wasserphasen durchgeführt und ist in Teilbericht 3 beschrieben.

Angewendete Berechnungen

Da die Sedimente in den Laborversuchen in „nassem“ Zustand, daher inklusive des enthaltenen Porenwassers eingewogen wurden, musste zuerst die Masse an trockenem Sediment $m_{Sed,TS}$, gemäß Eq. 1 auf Basis des Nassgewichts m_{Sed} und dem Gehalt an Trockensubstanz TS berechnet werden um die Ergebnisse der unterschiedlichen Sedimente miteinander vergleichen zu können.

$$m_{Sed,TS} = m_{Sed} \times TS \quad \text{Eq.1}$$

Weiters konnte das Volumen des Porenwassers V_{PW} anhand einer Multiplikation der Massendifferenz zwischen „nassem“ und trockenem Sediment und der Dichte von Wasser (ρ_{H_2O}) bestimmt (Eq. 2) und weiters das gesamte Volumen V_0 , bestehend aus dem Volumen der getesteten Matrix (V_W) und dem Volumen des Porenwassers berechnet werden (Eq. 3).

$$V_{PW} = (m_{Sed} - m_{Sed,TS}) \times \rho_{H_2O} \quad \text{Eq. 2}$$

$$V_0 = V_{PW} \times V_W \quad \text{Eq. 3}$$

Die Konzentration der Sediment-Trockensubstanz ($c_{Sed,TS}$) wurde aus den eingesetzten Mengen an trockenem Sediment $m_{Sed,TS}$ und dem Volumen der gesamten Wasserphase V_0 (siehe Eq. 4) berechnet.

$$c_{Sed,TS} = \frac{m_{Sed,TS}}{V_0} \quad \text{Eq. 4}$$

Da die Adsorptionskolben vollständig durchmischt waren, musste die Anfangskonzentration des betrachteten Stoffes i ($c_{0,i}$) aus den Konzentrationen ($c_{PW,i}$) und Volumen an Porenwasser (V_{PW}) und der Konzentration des Stoffes $c_{0,W}$ sowie dem Volumen der korrespondierenden flüssigen Phase V_W in den Kolben berechnet werden (Eq. 5)

$$c_{0,i} = \frac{V_W \times c_{W,i} + V_{PW} \times c_{PW,i}}{V_0} \quad \text{Eq. 5}$$

Die Beladungsänderung des Sediments für den betrachteten Stoff i (Δq_i) ergibt sich aus der Konzentrationsdifferenz ($c_{0,i} - c_{eq,i}$) zwischen der berechneten Ausgangskonzentration und der gemessenen Konzentration im Gleichgewicht (nach 72 Stunden Versuchsdauer) und der Konzentration des Adsorbenten (Konzentration Sediment-Trockensubstanz) gemäß:

$$\Delta q_i = \frac{1}{c_{Sed,TS}} \times (c_{0,i} - c_{eq,i}) \quad \text{Eq. 6}$$

Ein Überblick über die verwendeten Variablen und den damit verbundenen Einheiten ist alphabetischer Reihenfolge in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4. Übersicht über die zur Berechnung verwendeten Variablen und damit verbundenen Einheiten.

Table 4. Overview about the variables and unit, used for the evaluation of the experimental data.

Variable	Bezeichnung	Einheit
$c_{0,i}$	Konzentration des Stoffes i im Gesamtvolumen	ng/L / μ g/L
$c_{PW,i}$	Konzentration des Stoffes i im Porenwasser	ng/L / μ g/L
$c_{Sed,TS}$	Konzentration des trockenen Sediments	g/L
$c_{W,i}$	Konzentration des Stoffes i in der getesteten Wassermatrix	ng/L / μ g/L
m_{Sed}	Gesamtmasse des eingewogenen Sediments; daher inklusive Porenwasser	g
$m_{Sed,TS}$	Masse an trockenem Sediment	g
TS	Trockensubstanz des Sediments	g TS / g Gesamtmasse
V_0	Gesamtvolumen Porenwasser und getestete Matrix	
V_{PW}	Volumen Porenwasser	L
V_W	Volumen der getesteten Wassermatrix	L
Δq_i	Beladungsänderung des Sediments für den Stoff i	ng/g / μ g/g

Da im Zuge der Charakterisierung die gesamte physikalisch-chemische Belastung der Sedimente – daher Stoffe, die adsorbiert und chemisch gebunden im Sediment vorliegen – erhoben wurde, war eine Modellierung nach Henry, Freundlich und Langmuir nicht durchführbar. Allerdings zeichnen die unterschiedlichen Bereiche, die durch die genannten Isothermen beschrieben werden, unterschiedliche Änderungsraten (Änderung der Beladung in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration) auf. Die Änderung in den Versuchen wurde mittels Korrelationsanalysen (durchgeführt mit Excel) erhoben und der Pearson Korrelationskoeffizient berechnet. Je kleiner dieser ist, desto näher befindet sich die Beladung des Sediments im Bereich von Langmuir (maximaler Beladung). Ist der Koeffizient negativ, dann nimmt die Beladung ab und Stoffe werden vom Sediment tendenziell desorbiert. Als Signifikanzniveau wurde $\alpha=0,1$ gewählt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Results and Discussion

In Laborversuchen, die im Zeitraum von Juni 2018 bis November 2018 am Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement durchgeführt wurden, konnte die Änderung der Beladung des Sediments bei erhöhten Konzentrationen an anorganischen und organischen Spurenstoffen ermittelt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse konnten Abschätzungen über die verbleibende Adsorptionskapazität des Sediments als Senke für Schadstoffe getroffen werden. Zusätzlich wurden die Ergebnisse für die definierten Versuchsbedingungen (A – D) verglichen und der Einfluss der Temperatur und dem Gehalt an gelöstem Sauerstoff auf die Adsorption von Schadstoffen am Sediment erhoben. Schließlich wurde die physikalisch-chemische Belastung der Sedimente mit Schadstoffen mit den Sedimentcharakteristiken oTS (organische Trockensubstanz) und der spezifischen Oberfläche korreliert.

3.3.1 Kinetik der Adsorption von Schadstoffen am Sediment

Adsorption kinetics of pollutants on sediments

Die Versuche zur Bestimmung der Kinetik von Schadstoffadsorption am Sediment IL5 wurden durchgeführt, um eine geeignete Versuchszeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustands zwischen Schadstoffen und Sediment zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt. Für Nickel, Kupfer und Zink wurde ein Erreichen des Gleichgewichts bereits nach 2 Stunden festgestellt. Für PFOS und PFOA wurde eine Dauer von circa 4 Stunden ermittelt. Nur für Blei wurden auch nach längerer Versuchsdauer große Konzentrationsschwankungen gemessen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Sediment vom Standort IL5 seine maximale Adsorptionskapazität für Blei bereits erreicht hat. Um ein Erreichen des Gleichgewichts auf jeden Fall zu ermöglichen, wurde für die weiteren Versuche eine Dauer von 72 Stunden gewählt.

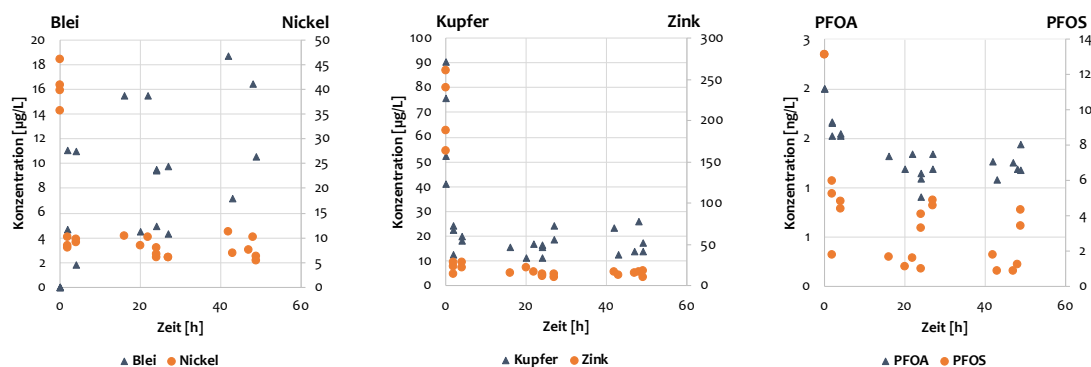


Abbildung 4. Konzentrationsabnahme in Abhängigkeit von der Zeit in Kinetik-Versuchen (IL5).

Figure 4. Decrease of concentration depending on time in kinetic experiments (IL5).

3.3.2 Verbleibendes Adsorptionspotential von Sediment für Schadstoffe

Remaining adsorption potential of sediments for different pollutants

In Adsorptionsversuchen (Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen A1 – A3) wurde die Änderung der Beladung des Sediments bei aufgestockten Ausgangskonzentrationen nach Erreichen der Gleichgewichtskonzentration in der gelösten Phase erhoben. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mittels Korrelationsanalyse analysiert. Ein positiver Pearson-Koeffizient ($r > 0$) deutet auf eine steigende Beladung bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen hin. Das bedeutet, dass die Beladung des Sediments im Henry-Bereich liegt und daher zusätzliches Adsorptionspotential zur Fixierung von Schadstoffen aus der flüssigen Phase vorhanden ist. Das gewählte Signifikanzniveau war $\alpha < 0,1$. Alle erhaltenen Korrelationen sind in Tabelle 5 gegeben.

Cadmium und Quecksilber konnten in den meisten Versuchen nicht detektiert werden und wurden daher von der Auswertung ausgenommen. Die Ergebnisse der anderen Stoffe werden im Weiteren detailliert beschrieben und diskutiert.

Die Konzentrationen an Sedimenttrockensubstanz in den Versuchsbehältern betrugen für IL5 60, 100, 140, 180, 260 g TS/L. Für MO3 betrugen die Sedimentkonzentrationen 5, 25, 50, 100, 200 g TS/L in den Versuchen und für WU6 10, 60, 125, 300 und 600 g TS/L untersucht. Diese unterschiedlichen Konzentrationen ergaben sich aus den jeweiligen Gehalten an Trockensubstanz der eingewogenen Feuchtsubstanz des Sediments.

Nach Zugabe des Sediments wurde für das korrespondierende Schilfwasser, daher das Schilfwasser welches am Standort des Sediments entnommen wurde, von IL5 ein pH-Wert von 8,7 verzeichnet. Während der pH-Wert in den Kolben der Bedingungen B, C und D konstant war, wurde für die aeroben Kolben bei Raumtemperatur (Bedingung A) ein Ansteigen des pH-Werts auf circa 9,1 beobachtet. Für MO3 wurde in der Wasserphase nach Zugabe der Sedimentmenge ein pH-Wert zwischen 6,5 und 7,5 (je nach Konzentration des Sediments in den Kolben) festgestellt (davor nach Aufstockung: 8,4), der während der Versuchsdauer in den aeroben Kolben konstant blieb. In den anaeroben Kolben stieg der pH-Wert auf circa 9 an. Der pH-Wert in der Wasserphase des Standorts WU6 war nach Aufstockung 9,6. Nach Vermischung mit dem Sediment lag er zwischen 7,5 und 8 (niedrigere pH-Werte bei höheren Sedimentkonzentrationen) und blieb konstant über die Versuchsdauer von 72 Stunden.

In den Abbildungen 5 - 10 ist im oberen Diagramm der Zusammenhang zwischen Beladungsänderung und Gleichgewichtskonzentration dargestellt. Da die im Zuge der Charakterisierung ermittelten Beladungen der Sedimente sowohl für adsorbierte als auch für chemisch gebundene Stoffe erfasst wurden, ist die ursprüngliche Beladung aufgrund von Adsorption unbekannt. Im unteren Diagramm ist der Bereich der initialen Konzentration nach Aufsto-

ckung, mit der die Versuche begonnen wurden, dargestellt. Da bei unterschiedlichen Sedimentkonzentrationen eine unterschiedliche Menge an Porenwasser eingebracht wurde, variierte die Ausgangskonzentration in Abhängigkeit von der Sedimentkonzentration. Der Mittelwert der Ausgangskonzentrationen (c_{0_MW}) ist als Punkt dargestellt. Zusätzlich sind die Konzentrationen im Porenwasser (c_{PW} Raute) und im verwendeten Schilfwasser (c_W vor Aufstockung, Kreuz) für den jeweiligen Versuch und den jeweiligen Parameter gegeben. Wenn die Konzentrationen im Porenwasser und im getesteten Schilfwasser (Ausgangskonzentration ohne Aufstockung) dieselbe war, ist nur die Schilfwasserkonzentration dargestellt.

Für die untersuchten perfluorierten Kohlenwasserstoffe PFOS und PFOA sind die Ergebnisse in Abbildung 5 und Abbildung 6 dargestellt. Die Konzentration an PFOA und PFOS, die bereits am Sediment adsorbiert oder chemisch gebunden waren, konnte für keines der untersuchten Sedimente in einem quantifizierbaren Bereich detektiert werden. Alle Befunde lagen unter der Bestimmungsgrenze. Für die Mobilisierungsversuche (MV4 – MV6 / SV4 – SV6) wurden die Sedimente IL5 und MO3 erneut mit geringeren Nachweisgrenzen analysiert. Für IL5 waren die physikalisch-chemischen Beladungen 0,0117 ng/g und 0,025 ng/g für PFOA und PFOS, für MO3 0,0164 ng/g und 0,0042 ng/g.

Für PFOA konnte im Sediment MO3 ein leichter Anstieg der Beladung verzeichnet werden. Der erhaltene Korrelationskoeffizient betrug 0,08, war allerdings nicht signifikant ($\alpha < 0,1$). Für IL5 wurde ein negativer, signifikanter Korrelationskoeffizient von $-0,75$ berechnet, die Beladung nimmt also mit steigender Gleichgewichtskonzentration ab, was sich durch eine gängige Adsorptionstheorie nicht erklären lässt. Für WU6 war der erhaltene Koeffizient ebenfalls negativ, allerdings nicht signifikant. Die erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen der flüssigen Phase liegen nur zu einem geringen Ausmaß unter der Ausgangskonzentration. Dies deutet daraufhin, dass PFOA nur zu einem sehr geringen Ausmaß an Sedimenten adsorbiert, was ebenfalls durch Literaturquellen bestätigt wird, die von geringer Adsorption von PFOA an Flusssedimenten berichten (Ahrens et al. 2011; Li et al. 2012).

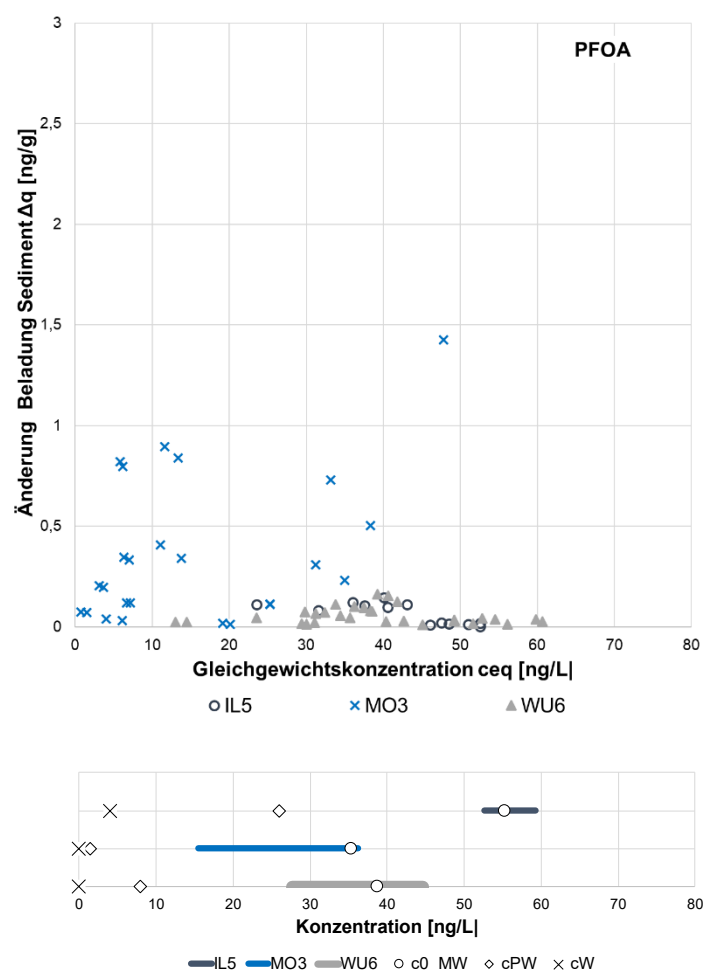


Abbildung 5. Änderung der PFOA Beladung der Sedimente IL5, MO3 und WU6 in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration in der flüssigen Phase.

Figure 5. Change of adsorption capacity of sediments IL5, MO3, WU6 for PFOA depending on the equilibrium concentration.

Für PFOS hingegen konnte für alle drei untersuchten Sedimente eine Zunahme der Beladung des untersuchten Sediments bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen festgestellt werden. Bei Betrachtung der Konzentrationen wird ersichtlich, dass bis zu 50 ng/L PFOS an Sedimente adsorbiert wurden. Das zeigt, dass die Sedimente des Neusiedler Sees noch zusätzlichen Potential für die Adsorption von PFOS aufweisen. Die erhaltenen Pearson-Korrelationskoeffizienten waren 0,41, 0,90 und 0,45 für IL5, MO3 und WU6. Die Grundbelastung der eingesetzten Sedimente konnte nicht ermittelt werden (<BG), IL5 und MO3 wurden jedoch für Folgeversuche erneut beprobt und wiesen Beladungen von 0,0025 ng/g bzw. 0,0042 ng/g auf.

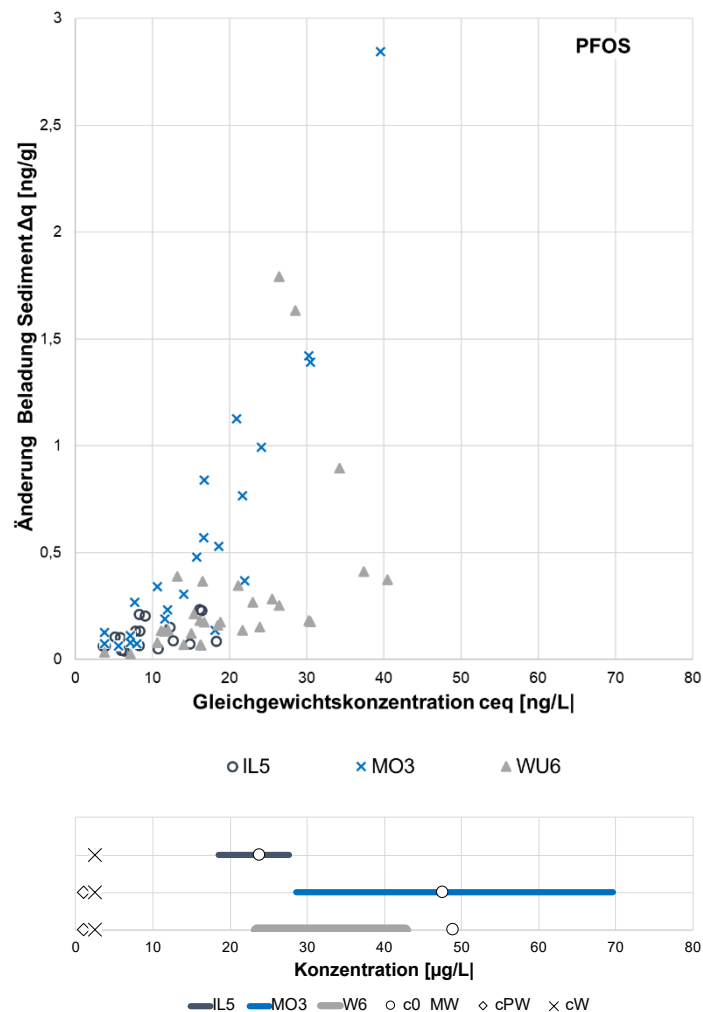


Abbildung 6. Änderung der PFOS-Beladung der Sedimente IL5, MO3 und WU6 in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration in der flüssigen Phase.

Figure 6. Change of adsorption capacity of sediments IL5, MO3, WU6 for PFOS depending on the equilibrium concentration.

Abbildung 7 zeigt die Änderung der Beladung des Sediments in Abhängigkeit der Konzentration von Blei in der flüssigen Phase nach Aufstockung bei Gleichgewichtsbedingungen. Die Ausgangsgehalte an Blei der untersuchten Sedimente von den Standorten im Schilfgürtel IL5 und MO3 und dem Wulkamündungsbereich WU6 an Blei waren 6,8 µg/g, 16 µg/g und 17 µg/g (bezogen auf die Trockensubstanz). Für alle drei untersuchten Sedimente konnte kein Anstieg der Beladung mit Änderungen der Gleichgewichtskonzentrationen festgestellt werden. Die erhaltenen Pearson-Korrelationskoeffizienten waren negativ, wobei für WU6 nur ein $\alpha < 0,1$ vorlag. Das deutet daraufhin, dass die Beladung der Sedimente sehr weit fortgeschritten ist. Für IL5 und WU6 wurde dennoch eine signifikante Reduktion der Konzentration in der flüssigen Phase beobachtet, sodass noch ein gewisses Restpotential für die Entfernung von Blei im Falle einer deutlichen Konzentrationserhöhung gegeben sein dürfte.

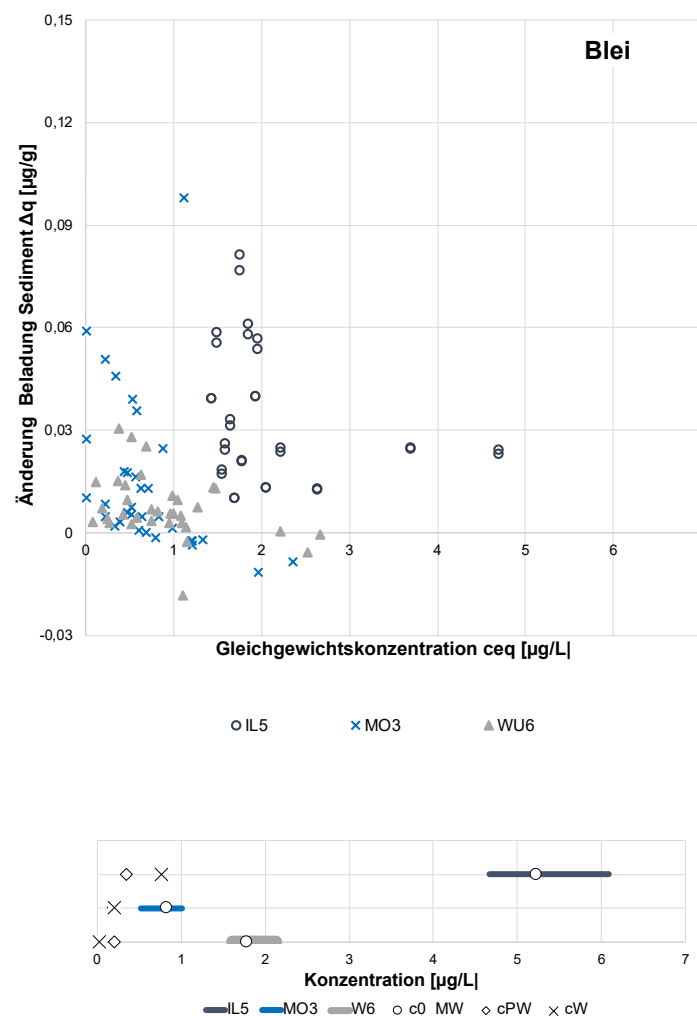


Abbildung 7. Änderung der Bleibeladung der untersuchten Sedimente in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der flüssigen Phase.

Figure 7. Change of lead adsorption capacity of the investigated sediments dependent on equilibrium concentration.

Für Nickel (siehe Abbildung 8) wurde ein Pearson-Korrelationskoeffizient von 0,39 und 0,39 ($\alpha < 0,1$) für die Sedimente IL5 und MO3 ermittelt. Besonders für IL5 konnte eine starke Reduktion der Konzentration in der Wasserphase beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass noch Restadsorptionskapazität vorhanden ist. Die Ausgangsbelastung der Sedimente mit Nickel war 5,4 µg/g für IL5, 21 µg/g für MO3 und 15 µg/g für WU6. Für WU6 konnte ebenfalls ein leicht positiver Korrelationskoeffizient erhoben werden, der allerdings statistisch nicht signifikant war.

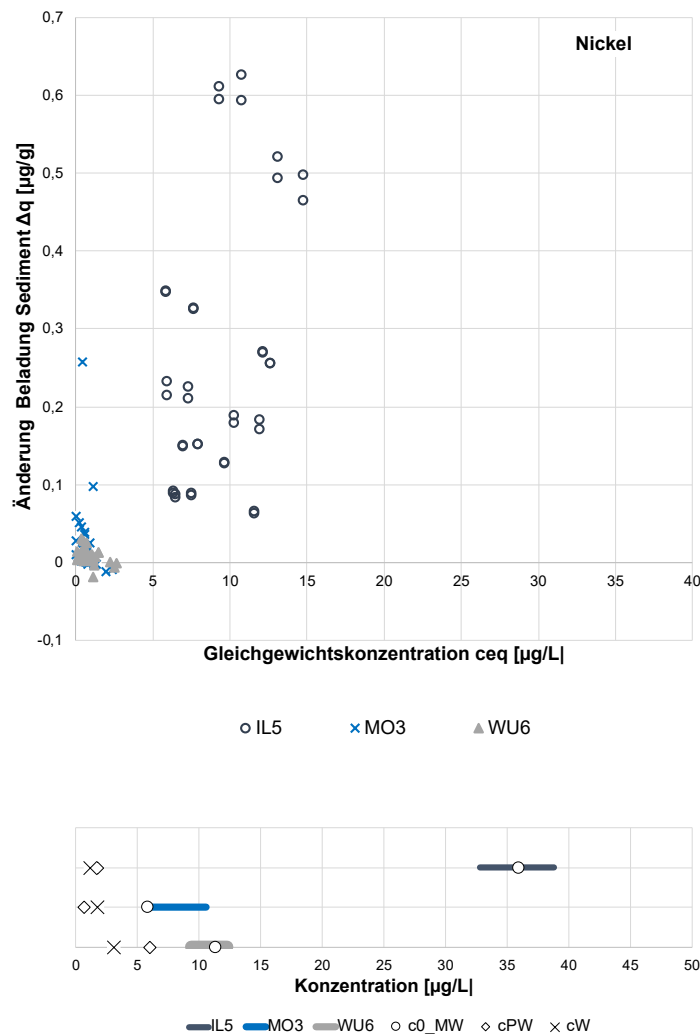


Abbildung 8. Änderung der Nickelbeladung der untersuchten Sedimente in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der flüssigen Phase.

Figure 8. Change of nickel adsorption capacity of the investigated sediments dependent on equilibrium concentration.

Die Ergebnisse für Kupfer sind in Abbildung 9 dargestellt. Nur für das Sediment IL5 konnte ein statistisch signifikanter Pearson-Korrelationskoeffizient von 0,32 ($\alpha < 0,1$) berechnet werden. Die Ausgangsbelastung des Sediments war 4 $\mu\text{g/g}$. Zudem konnte eine Reduktion der Konzentration in der flüssigen Phase für IL5 und MO3 (Ausgangsbelastung 21 $\mu\text{g/g}$) festgestellt werden. Das deutet auf ein Restpotential für Adsorption hin. Für WU6 (Ausgangsbelastung 18 $\mu\text{g/g}$) hingegen, wurde kaum eine Reduktion der Konzentration in der flüssigen Phase beobachtet.

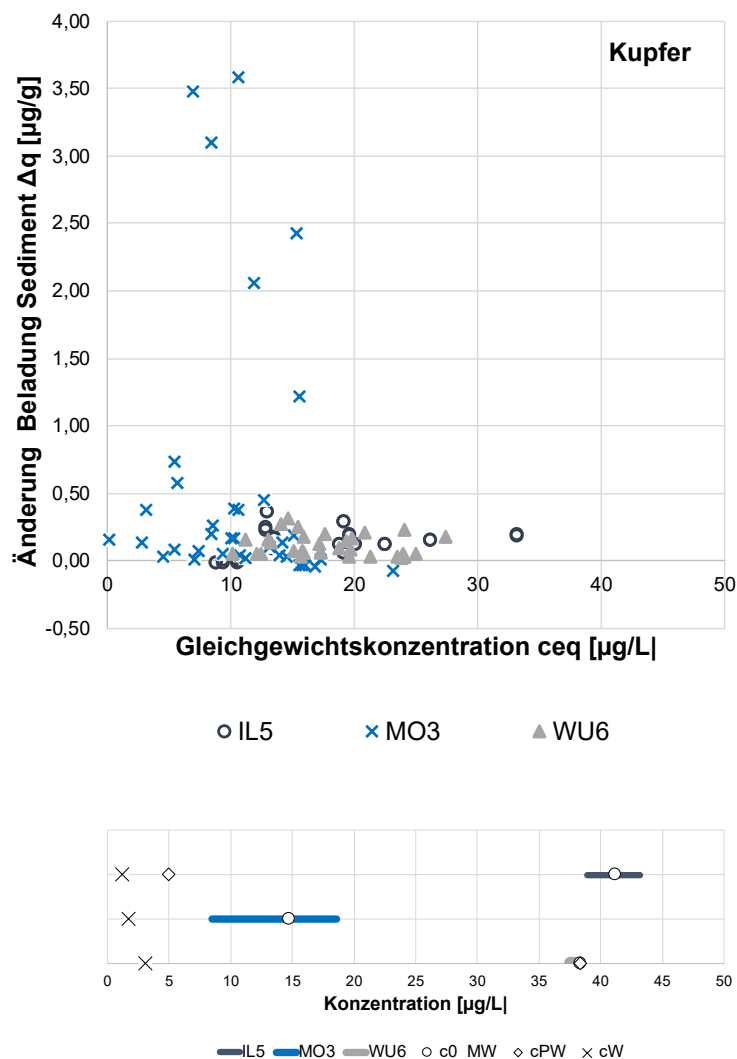


Abbildung 9. Änderung der Kupferbeladung der untersuchten Sedimente in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der flüssigen Phase.

Figure 9. Change of copper adsorption capacity of the investigated sediments dependent on equilibrium concentration.

Für Zink konnten der Korrelationskoeffizient ebenfalls nur für IL5 (Ausgangsbelastung 17 $\mu\text{g/g}$) berechnet werden und war 0,32. Die Konzentration an Zink in der flüssigen Phase bei Sediment IL5 konnte zu circa 80% reduziert werden. Auch für MO3 (Ausgangsbelastung 45 $\mu\text{g/g}$) konnte eine Konzentrationsänderung in der Wasserphase von im Mittel 75% (30 $\mu\text{g/L}$) beobachtet werden. Daher weisen diese beiden Sedimente zusätzliches Adsorptionspotential auf. Für WU6 (Ausgangsbelastung 86 $\mu\text{g/g}$) wurde keine signifikante Änderung der Konzentration von Zink in der Wasserphase festgestellt.

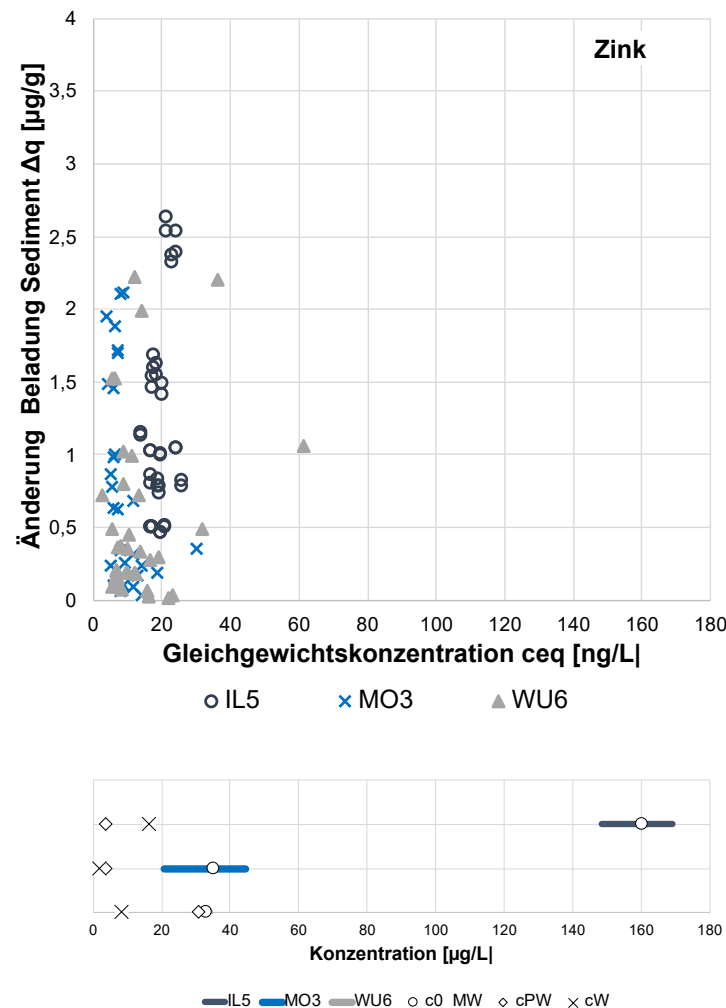


Abbildung 10. Änderung der Zinkbeladung der Sedimente IL5, MO3 und WU6 in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der flüssigen Phase.

Figure 10. Change of zinc adsorption capacity of the investigated sediments dependent on equilibrium concentration.

Alle erhobenen Pearson – Korrelationskoeffizienten (r), sowie die Anzahl der Messwerte (n) und das erreichte Signifikanzniveau (α) sind in Tabelle 5 dargestellt. Alle signifikanten Ergebnisse sind grün hinterlegt.

Tabelle 5. Anzahl der Messdaten (n), Pearson-Korrelationskoeffizient (r) und Signifikanzniveau (α); signifikante Ergebnisse ($\alpha < 0,1$) sind in hellblau hinterlegt.

Table 5. Number of values (n), Pearson correlation coefficient (r) and level of significance (α); significant results are shown in light blue.

Substanz	IL5			MO3			WU6		
	n	r	α	n	r	α	N	r	α
PFOA	13	-0,75	<0,1	28	0,08	0,69	30	-0,09	0,64
PFOS	18	0,41	<0,1	23	0,90	<0,1	30	0,45	<0,1
Blei	32	-0,26	0,15	34	-0,25	0,15	34	-0,39	<0,1
Nickel	38	0,32	<0,1	38	0,39	<0,1	38	0,24	0,13
Kupfer	31	0,32	<0,1	36	-0,09	0,61	32	-0,15	0,60
Zink	38	0,32	<0,1	30	-0,20	0,30	40	0,03	0,86

3.3.3 Einfluss der Versuchsbedingungen auf Adsorption von Schadstoffen

Influence of experimental conditions on adsorption/desorption of pollutants

Im Folgenden wurden die Änderungen der Beladung der Sedimente der untersuchten Versuchsbedingungen miteinander verglichen. Zum einen wurde der Einfluss der Temperatur (Raumtemperatur circa 25 °C und gekühlt 15 °C) und zum anderen unterschiedliche Sauerstoffmilieus (aerob und anaerob) betrachtet. Eine Beschreibung der Versuchsbedingungen ist in Kap. 3.2.2 gegeben.

In Abbildung 11 (PFOA und PFOS) und Abbildung 12 (Schwermetalle) sind die Beladungsänderung der untersuchten Sedimente IL5, MO3 und WU6 in Abhängigkeit von den jeweiligen Versuchsbedingungen dargestellt. Für IL5 lagen für PFOA und PFOS aufgrund einer fehlerhaften Probenahme keine Analysenergebnisse für die Versuchsbedingungen A und D vor.

Für PFOS und PFOA konnten keine einheitlichen Schlüsse über Bedingungen die Auswirkungen der untersuchten Bedingungen auf die Beladungsänderung, daher Adsorptionskapazität, festgestellt werden. Für PFOS zeigte sich eine erhöhte Kapazität bei erhöhten Temperaturen (Bedingungen A und C) beim Sediment MO₃. Für WU6 jedoch zeigte sich ein anderes Bild mit erhöhten Konzentrationen bei Bedingung B und C (geköhlt bei 15 °C).

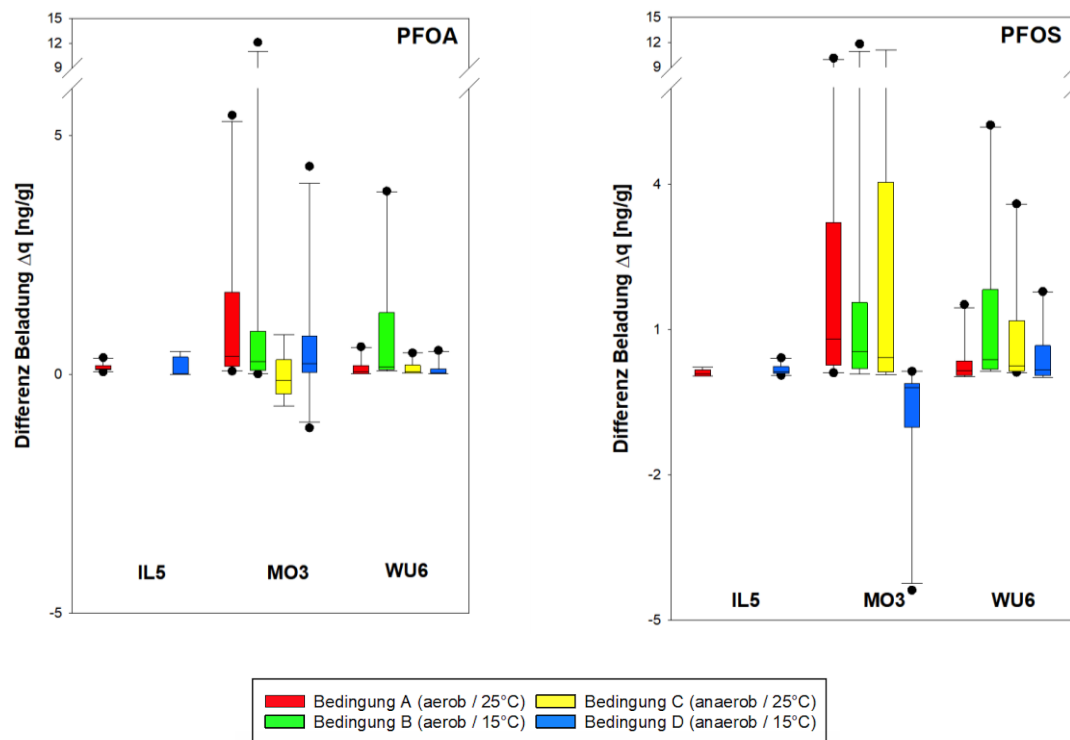


Abbildung 11. Beladungsänderung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen für PFOS und PFOA; pro Versuchsbedingung wurden 10 Versuche durchgeführt.

Figure 11. Change of the PFOS and PFOA adsorption capacities under different experimental conditions; for each condition ten adsorption experiments were conducted.

Für Blei konnte auf Basis der Laborversuche keine einheitliche Aussage getätigt werden. Für IL₅ konnten leicht erhöhte Beladungsänderungen bei niedriger Temperatur (15 °C) festgestellt werden, während für WU₆ eine höhere Beladung bei Temperaturen von 25 °C (Versuche bei Raumtemperatur [RT-Bedingungen] A und C) beobachtet wurde. Bei Nickel und Kupfer konnten Unterschiede der Beladungsänderung zwischen den Versuchsbedingungen nur für MO₃ beobachtet werden. Im Falle von Nickel konnten höhere Beladungen bei aeroben Bedingungen beobachtet werden. Für Kupfer wurden hingegen erhöhte Beladungen bei anaeroben Bedingungen verzeichnet. Für Zink wurden die größten Beladungsänderungen beobachtet, wobei kein Trend abhängig von den Versuchsbedingungen festgestellt werden konnte.

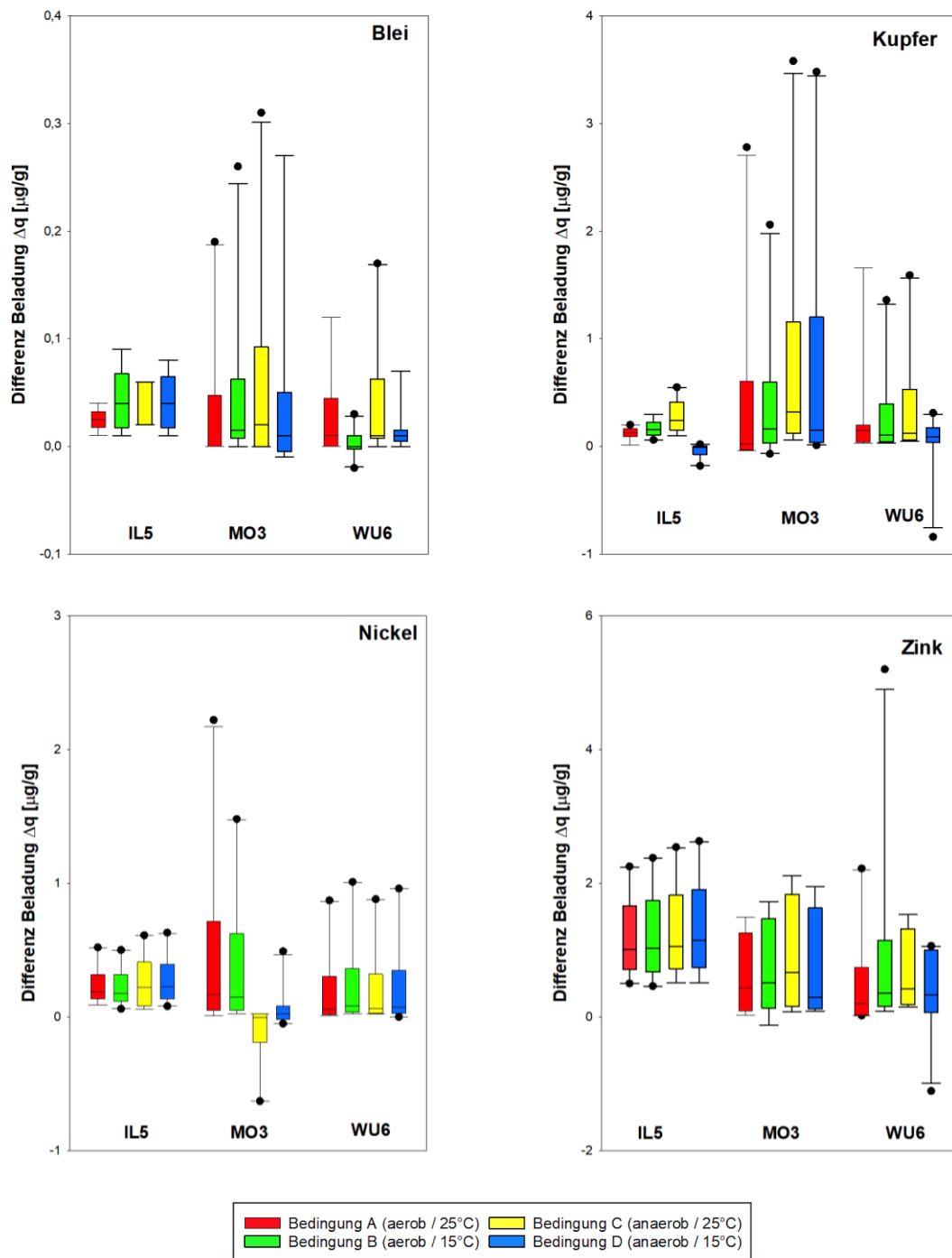


Abbildung 12. Beladungsänderung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen für die untersuchten Metalle; pro Versuchsbedingung wurden 10 Versuche durchgeführt.

Figure 12. Change of the heavy metal adsorption capacities under different experimental conditions; for each condition ten adsorption experiments were conducted.

3.3.1 Einfluss der Sedimenteigenschaften

Influence of experimental conditions on adsorption/desorption of pollutants

In folgenden Abbildungen ist der Gehalt an Schwermetallen und PFOA / PFOS, der am Sediment chemisch gebunden bzw. adsorbiert vorliegt, in Abhängigkeit vom Gehalt an organischer Trockensubstanz und der spezifischen Oberfläche dargestellt. Für die Auswertung wurden die Bestimmungen der Schadstoffkonzentration der Sedimente, die auch in den Laborversuchen verwendet wurden (Schwermetalle 6 Messwerte: je zweimal IL5 und MO3, WU6 und WU2; PFOA/PFOS 3 Messwerte: IL5, MO3, WU2 — siehe Mobilisierung), berücksichtigt. Auf Basis der Ergebnisse können die in der Literatur verfügbaren Angaben (Liang et al. 2017; Stephansen et al. 2016) weitestgehend bestätigt werden. Da die Grundbelastung an PFOA und PFOS bei den in den Adsorptionsversuchen verwendeten Sedimenten unter der Bestimmungsgrenze war, lagen für die Korrelationen von PFOA und PFOS nur drei Messwerte vor. Aufgrund der geringen Datenlage wurde ein sehr geringes Signifikanzniveau von $\alpha < 0,5$ gewählt.

Für alle Substanzen konnte eine positive Korrelation der physikalisch-chemischen Ausgangsbelastung mit dem Gehalt an organischer Trockensubstanz erhalten werden. Die Korrelationskoeffizienten waren: Nickel > Kupfer > Blei > Zink. Für PFOA war der Korrelationskoeffizient 0,70, für PFOS lediglich 0,30. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt.

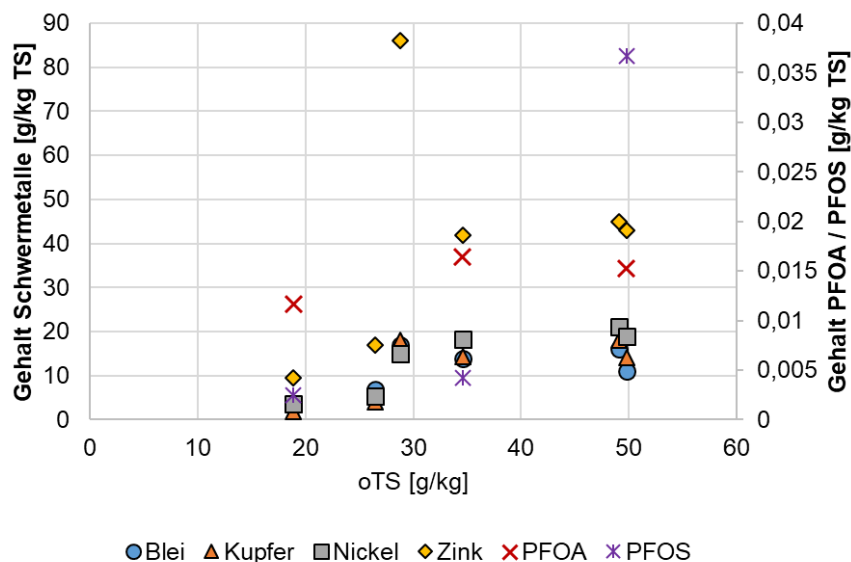


Abbildung 13. Physikalisch-chemische Schadstoffbelastung der Sedimente in Abhängigkeit vom Gehalt an organischer Trockensubstanz.

Figure 13. Physico-chemical pollution of the sediments depending on the content of organic dry matter.

In Abbildung 14 ist die Abhängigkeit der Ausgangsbelastung von der spezifischen Oberfläche der jeweiligen Sedimente dargestellt. Signifikante positive Korrelationen konnten für

Blei und Kupfer erhalten werden. Weiters zeigte PFOS einen hohen Pearson-Korrelationskoeffizienten von 0,99. Für PFOA war die Korrelation nicht signifikant.

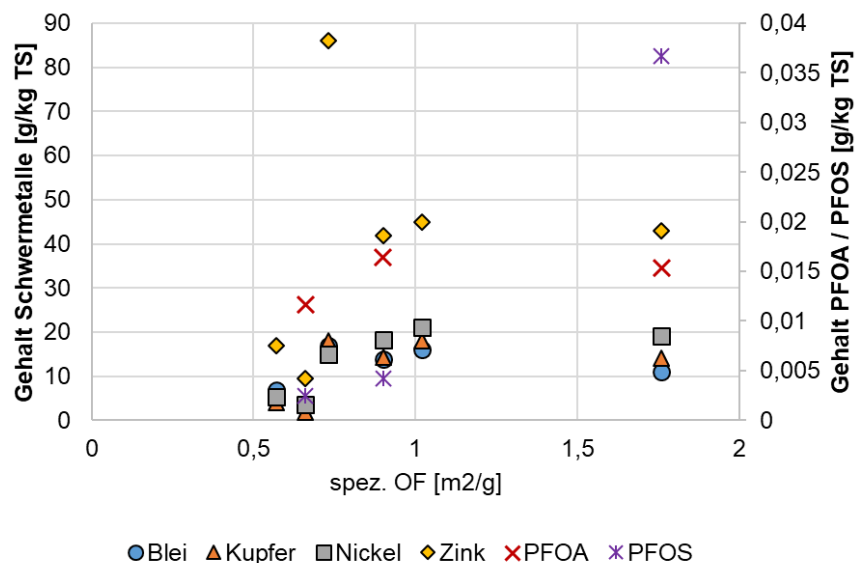


Abbildung 14. Änderung der physico-chemischen Schadstoffbelastung der Sedimente in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche.

Figure 14. Change in the physico-chemical pollution of the sediments depending on the specific surface.

3.4 Zusammenfassung

Summary

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche deuten darauf hin, dass die Adsorptionskapazität der untersuchten Sedimente der Schilfbereichen Illmitz, Mörbisch und der Wulkamündung für bestimmte Schwermetalle (vor allem Blei und Kupfer) nahezu erreicht ist. Obwohl durch die getesteten, vergleichsweise hohen Sedimentkonzentrationen zum Großteil eine Reduktion der zehnfach erhöhten Schadstoffkonzentration verzeichnet wurde, waren die gemessenen Konzentrationen bei Erreichen eines Gleichgewichts alle signifikant höher als die Konzentrationen, die derzeit im Schilfwasser und teilweise auch im Porenwasser vorliegen.

Bisher konnten die Schwermetallfrachten, die über Jahrzehnte in den Schilfgürtel eingetragen und gespeichert wurden, durch Adsorption am Sediment fixiert und somit von der Wasserphase ferngehalten werden. Ein Erreichen der maximalen Beladung bedeutet langfristig, dass die Fähigkeit des Sediments, Stoffe aus der gelösten Phase zu adsorbieren, gering ist und bei einem allfälligen Anstieg der Konzentrationen in der gelösten Phase keine weitere Adsorption bzw. bei Abnahme der gelösten Konzentrationen eine Rücklösung aus

dem Sediment zu erwarten ist. Eine Entfernung der Metalle aus dem Freiwasser kann jedoch weiter über neu gebildete Sedimente (Eintrag über die Wulka, Fällungsprodukte oder Humusbildung) erfolgen.

Für PFOS konnte eine eindeutige Steigerung der Beladung mit erhöhter Gleichgewichtskonzentration beobachtet werden. Das bedeutet, dass noch deutliche Kapazitäten für eine Fixierung von PFOS aus der gelösten Phase im Sediment des Schilfgürtels vorhanden sind. Die Adsorptionsversuche deuten daher darauf hin, dass die Adsorption ein Austragspfad von PFOS aus der Wassersäule des Sees und dessen Schilfbereich ist. Für PFOA konnte keine signifikante Reduktion der Konzentration festgestellt werden. Literaturberichte bestätigen, dass PFOA nur sehr schwach an Sedimenten adsorbiert. Damit ist auch davon auszugehen, dass im Falle des Neusiedler Sees dieser Austragspfad aus der Wassersäule keine Rolle spielt.

Zwischen den unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Temperatur / Sauerstoff) konnten in Hinblick auf die Adsorption keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. Der in der Literatur berichtete positive Einfluss des Gehalts an organischem Material im Sediment sowie der spezifischen Oberfläche auf die Fixierung von Schadstoffen konnte durch die Charakterisierungsdaten der in den Laborversuchen verwendeten Sedimente (siehe Teilbericht 3) bestätigt werden.

Die zeitliche und örtliche Konzentration der Schadstoffe im Schilfwasser wird durch mehrere Faktoren, wie Verdunstung, Niederschlag, Wasserstand, aber auch den weiteren Eintrag durch oberflächliche Zuläufe (vor allem die Wulka) bestimmt und ist entscheidend für die zukünftige Fixierung von Schadstoffen am Sediment. Zusätzlich zu diesen Faktoren beeinflusst auch das Verhältnis Sediment – Wasserphase die Beladung des Sediments und die einhergehenden Adsorptions- und Desorptionsvorgänge. Dieses wird im Schilfgürtel durch die Sedimenttiefe, in die Diffusionsprozesse durchdringen können, bestimmt. In weiteren Mobilisierung-Versuchen wurde nun der Austausch von Schadstoffen bei Überströmung des Sediments in Reaktoren und bei vollständiger Durchmischung in den beschriebenen Adsorptionsgefäßen verglichen, um die wesentlichen Stoffaustauschprozesse und die Randbedingungen für eine Mobilisierung von Stoffen aus dem Sediment bestimmen zu können. Dabei wurden auch Desorptionsvorgänge bei Kontakt mit unterschiedlichen Wassermatrizen (Seewasser, verdünntes Seewasser) untersucht.

4 MOBILISIERUNG

MOBILIZATION EXPERIMENTS

von *Daniela REIF, Ottavia ZOBOLI, Matthias ZESSNER*

In entsprechend konzipierten Versuchen wurden die potenziell zu erwarteten Schadstoffkonzentrationen in der flüssigen Phase durch Mobilisierung aus unterschiedlichen Sedimenten bei Überströmung und bei vollständiger Durchmischung untersucht. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Identifikation von Bedingungen, die die Mobilisierung von Schadstoffen aus dem Sediment begünstigen. Zusätzlich wurde untersucht, wie weit eine Überströmung mit unterschiedlichen Wassermatrizen eine Rücklösung von Phosphor aus dem Sediment beeinflusst.

4.1 Fragestellungen

Research questions

Nachdem in Adsorptionsversuchen für die meisten der untersuchten Stoffe bereits hohe Ausgangsbeladungen, oft nur geringfügig unter der errechneten maximalen Kapazität, festgestellt werden konnte, wurde der Fokus auf mögliche Desorption, und daher Mobilisierung, von Schadstoffen aus Sedimenten gelegt. Die untersuchten Fragestellungen waren:

- ⇒ Welche Bedingungen (Sauerstoffmilieu und Temperatur) begünstigen die Desorption von Schadstoffen von den Sedimenten?
- ⇒ Welche Aussagen können über Diffusionsprozesse vom Sediment bzw. Porenwasser in die überstehende flüssige Phase getätigt werden?
- ⇒ Welche Konzentrationen an Schadstoffen und Phosphor, in Abhängigkeit von der jeweiligen Matrix (korrespondierendes Schilfwasser, Seewasser, verdünntes Seewasser) sind zu erwarten, wenn das Sediment überströmt bzw. vollständig durchmischt wird?

4.2 Material und Methoden

Material and methods

Im folgenden Kapitel werden die durchgeführten Versuchsreihen, -bedingungen und untersuchten Sedimente erläutert. Weiters wird die Durchführung der Versuchsreihen und die angewandte Auswertungsmethodik beschrieben.

4.2.1 Versuchsreihen und untersuchte Sedimente

Test series and investigated sediments

Insgesamt wurden sechs Sedimente untersucht, wobei die Sedimente von den Standorten IL5 und MO3 zweimal untersucht und im Abstand von circa einem halben Jahr unabhängig voneinander beprobt wurden.

Die Versuche MV1 (IL5), MV2 (MO3) und MV3 (WU6) wurden unter unterschiedlichen Bedingungen, analog zu den Adsorptionsversuchen, (Sauerstoffmilieu und Temperatur) durchgeführt und der Einfluss dieser auf die Mobilisierung von Schadstoffen aus dem Sediment untersucht. Die Bedingungen waren A (aerob, Raumtemperatur RT bei 25 °C), B (aerob, gekühlt bei 15 °C), C (anaerob, RT bei 25 °C) und D (anaerob, gekühlt bei 15 °C). Der Fokus lag auf der Identifikation des Einflusses dieser Bedingungen auf die Remobilisierung von Schadstoffen aus den Sedimenten des Schilfgürtels.

In weiteren Versuchsreihen wurde die zu erwartende Mobilisierung bei Überströmung durch die Versuchsreihen Mv 4 bis MV6 (Mobilisierungsversuche in Strömungsreaktoren) bzw. bei vollständiger Durchmischung des Sediments durch die Versuchsreihen SV3 – SV6 (Schüttelversuche in 1- und 0,5-Liter-Kolben) mit verschiedenen Wassermatrizen untersucht. Diese waren das korrespondierende Schilfwasser, Wasser beprobt im offenen See und mit destilliertem Wasser verdünntes Seewasser (circa 50%), um eine „Verbesserung der Wasserqualität“ zu simulieren. Auf Basis dieser Versuche konnten die Austauschprozesse zwischen Sediment – Porenwasser und korrespondierender Wasserphase für die untersuchten Stoffe erhoben und die zu erwartenden Konzentrationen in der Wasserphase gemessen werden. Die erhaltenen Versuchsdaten wurden in Hinblick auf die Fragestellungen ausgewertet und diskutiert.

Für diese Untersuchungen wurden ebenfalls die Sedimente IL5 (MV4 / SV4) und MO3 (MV5 / SV5) verwendet. Eine gute Übereinstimmung der Korngrößenverteilung und der Beladungen in den im Abstand von einem halben Jahr entnommenen Proben zeigt, dass die Probenahme und daher die Versuchsergebnisse für den jeweiligen Standort repräsentativ sind.

Der Standort WU6 im Wulkamündungsbereich eignete sich nicht für die Untersuchungen zum Einfluss der Matrix der flüssigen Phase, da durch den kontinuierlichen Zufluss aus der

Wulka und die dadurch bestimmte Strömungsrichtung zum See hin eine Überströmung mit Seewasser unwahrscheinlich ist. Daher wurde Sediment vom Standort WU2 für diese Versuche verwendet. Als Wassermatrizen wurden das korrespondierende Schilfwasser WU2, Wasser aus der Wulka vor Durchströmung des Schilfgürtels (WU6) und Seewasser verwendet.

4.2.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Experiment procedure and analysis

Die Probenvorbereitung und die Homogenisierung des Sediments sind in Kap. 3.2.3 beschrieben. Für die Mobilisierungsversuche, die in überströmten Reaktoren durchgeführt wurden (MV1 bis MV6), wurden circa 7 kg bzw. eine Höhe von 8 cm des homogenen, nassen Sediments in runde 20 Liter Reaktoren gefüllt. Eine Darstellung der Reaktoren ist in Abbildung 15 gegeben. Die Menge an Sediment (inklusive Porenwasser) wurde notiert und die Reaktoren mit circa 7 Liter des zu testenden Mediums aufgefüllt. Alle Reaktoren waren mit einem Deckel und Rührer sowie Belüftungsvorrichtungen versehen. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug maximal 0,08 m/s. Die anaeroben Bedingungen wurden mittels einer periodischen Belüftung mit Stickstoff (Versuchsbedingungen C und D) realisiert. Über einen Zeitraum von circa 3 Wochen wurden dreimal pro Woche der Gehalt an Sauerstoff im Sediment und der flüssigen Phase sowie pH-Wert und Temperatur gemessen. Zu Beginn wurden die Schadstoffkonzentrationen des Sediments, der jeweiligen Wassermatrix sowie des Porenwassers analysiert. Nach drei Wochen wurden die Reaktoren erneut beprobt und die Endkonzentration der Schadstoffe in der flüssigen Phase, aufgrund von Mobilisierung aus dem Sediment ermittelt. Genauere Informationen zur analytischen Bestimmung finden sich in Teilbericht 3.

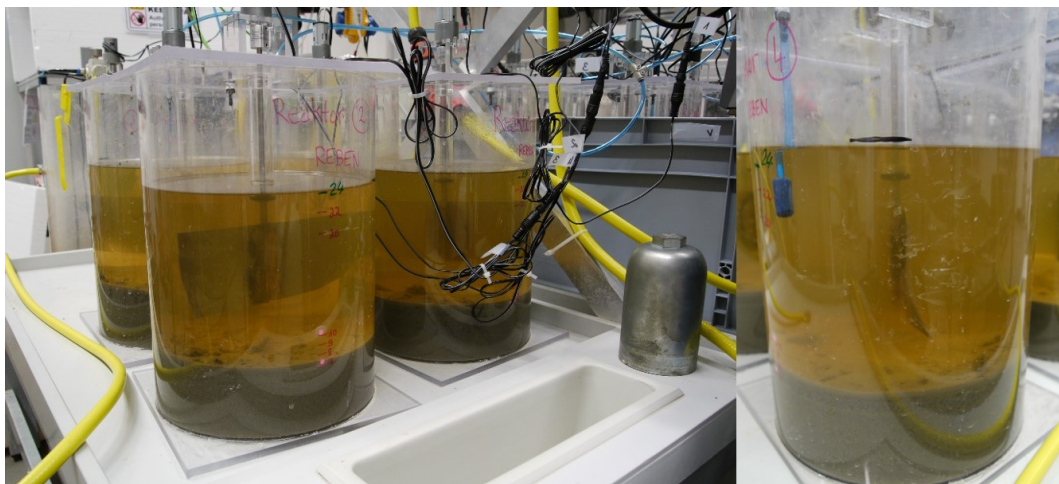


Abbildung 15: Darstellung der in den Versuchen verwendeten 20 L- Reaktoren.

Figure 15. 20 L reactor, which were used in the mobilization experiments.

Die begleitenden Schüttelversuche (SV4 – SV6, da diese parallel zu den Versuchen MV4 – MV6 durchgeführt wurden) zur Erhebung des maximalen Adsorptionspotentials bei vollständiger Durchmischung wurden analog zu den in Kap. 3.2.3 beschriebenen Adsorptionsversuchen durchgeführt. Allerdings wurde die Konzentration der Schadstoffe in den untersuchten Wassermatrizen nicht aufgestockt. Diese Ausgangskonzentration entspricht daher so wie bei den anderen Mobilisierungsversuchen den Bedingungen, die im Schilfgürtel des Neusiedler Sees vorherrschend sind. Allerdings wurden auch hier, wie in den Versuchen MV4 – MV6, unterschiedliche Wassermatrizen verwendet (Wasser aus dem jeweiligen Schilfbereich, Seewasser und verdünntes Seewasser).

Die eingewogenen Konzentrationen an „nassem Sediment“ (Sediment + Porenwasser) waren bei den Schüttelversuchen 10 g/L, 20 g/L und 50 g/L. Dadurch wurden bei gleichem Volumen der gesamten im Versuch verwendeten Probe unterschiedliche Sedimentgehalte in den Versuchen erzeugt. Jede Konzentration wurde zweifach getestet. Aufgrund der unterschiedlichen Trockensubstanzgehalte der Sediment-Porenwasserproben bei der Einwaage ergaben sich unterschiedliche Sediment-Ausgangskonzentrationen in der Versuchsreihe, die allerdings innerhalb der Versuchsreihe konsistent, daher direkt vergleichbar, waren.

Angewendete Berechnungen:

Zur Auswertung der Mobilisierungsversuche wurden zwei Möglichkeiten, mit unterschiedlichen Annahmen, in Betracht gezogen.

Bei **Annahme 1)** wurde davon ausgegangen, dass das gesamte Sediment mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht. Die ermittelten Endkonzentrationen wurden sowohl bei Ermittlung der Änderung der Beladung als auch beim Vergleich der Gleichgewichtskonzentrationen mit der Ausgangskonzentration (c/c_0), auf die initiale Gesamtkonzentration, berechnet aus Wassermatrix und Porenwasser $c_{0,i}$, bezogen. Die dafür angewendete Berechnung ist in Eq. 4 (siehe Kap. 3.2.3) gegeben.

In **Annahme 2)** wurde davon ausgegangen, dass das Sediment-Porenwasser nur zu einem vernachlässigbaren Anteil im Gleichgewicht mit der umgebenden Wassermatrix steht. Hier wird angenommen, dass die Diffusionsprozesse nicht in den Kern der Sediment – Porenwasserphase reichen. Als Bezugsgröße wurde die initiale Konzentration der getesteten Wassermatrix $c_{W,i}$ verwendet.

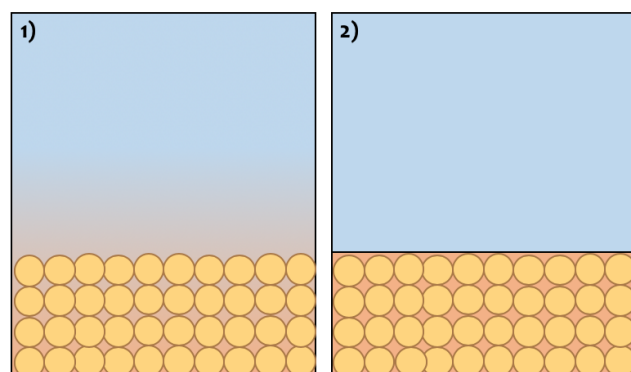


Abbildung 16. Grafische Demonstration der unterschiedlichen Berechnungsmöglichkeiten.

Figure 16. Graphical demonstration of the different calculation methods.

In Abbildung 16 sind die beiden unterschiedlichen Annahmen grafisch demonstriert. Das Mobilisierungsverhalten von Schadstoffen vom Sediment bei Überströmung unter unterschiedlichen Bedingungen wird in Kap. 4.3.1 betrachtet, indem die Gleichgewichtskonzentration nach 3 Wochen Versuchsdauer mit der Ausgangskonzentration im Schilfwasser, ohne Berücksichtigung des Porenwassers (Annahme 2), verglichen wurde.

In Kap. 4.3.2 wird der Quotient der Gleichgewichtskonzentration nach einer Versuchsdauer von 72 Stunden und der Ausgangskonzentration $c_{0,i}$, unter Berücksichtigung des eingebrachten Porenwassers für die Versuche SV4 – SV6 und MV4 – MV6 berechnet (Annahme 1). In Abhängigkeit der Sedimentkonzentration $c_{Sed,TS}$ wurden die Quotienten miteinander verglichen.

In Kap. 4.3.3 wurde das Desorptionsverhalten von Schadstoffen von den Sedimenten IL5, MO3 und WU2 (MV4 – MV6) bei Überströmung mit unterschiedlichen Wassermatrizen (korrespondierendes Schilfwasser, Seewasser und mit destilliertem Wasser verdünntes Seewasser) untersucht. Dafür wurde die gemessene Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,i}$ nach einer Versuchsdauer von 3 Wochen mit der Ausgangskonzentration in der jeweiligen Matrix (Annahme 2 $c_{W,i}$) und der Ausgangskonzentration unter Berücksichtigung des eingebrachten Porenwassers (Annahme 1 $c_{0,i}$) verglichen. Dabei konnten drei unterschiedliche Vorgänge identifiziert werden:

Zum einen wurden Stoffe identifiziert, deren Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,i}$ kleiner als die Konzentration in der Wassermatrix zu Beginn $c_{W,i}$ und die Ausgangskonzentration unter Berücksichtigung des Porenwassers $c_{PW,i}$ waren. Für diesen Fall kann davon ausgegangen werden, dass Stoffe unter Versuchsbedingungen am Sediment adsorbiert wurden.

⇒ ADSORPTION: $c_{eq,i} < c_{W,i}, c_{0,i}$

Für einige Stoffe konnte eine gegenüber der Ausgangskonzentration in der untersuchten Matrix $c_{0,FP}$ erhöhte Gleichgewichtskonzentrationen festgestellt werden, die trotzdem geringer als die Ausgangskonzentration unter Berücksichtigung des Porenwassers $c_{0,i}$ waren. Die Erhöhung der Konzentration in der flüssigen Phase ist daher vorwiegend durch Diffusionsprozesse aus dem Porenwasser bestimmt. Insgesamt tritt allerdings eine geringfügige zusätzliche Adsorption auf.

⇒ DIFFUSION: $c_{W,i} < c_{eq,i} < c_{0,i}$

Außerdem konnte für einige Stoffe eindeutig Desorption festgestellt werden, die Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,i}$ war daher größer als die Ausgangskonzentration unter Berücksichtigung $c_{0,i}$ und ohne Berücksichtigung $c_{0,FP}$ des Porenwassers.

⇒ DESORPTION: $c_{W,i} < c_{0,i} < c_{eq,i}$

Die Berechnung von beschriebenen Größen wurde analog zu den in Kap. 3.2.3 beschriebenen Gleichungen durchgeführt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Results and discussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Mobilisierungsversuche in Überströmungsreaktoren und Schüttelkolben beschrieben. Der Fokus wurde dabei auf die Identifikation von Umweltbedingungen (Sauerstoffmilieu und Temperaturniveau) und grundlegender Austauschprozesse zwischen Sediment und Wasserphase gelegt. Zusätzlich wurde das Mobilisierungsverhalten bei Überströmung mit unterschiedlichen Wassermatrizen untersucht.

4.3.1 Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Mobilisierung von Schadstoffen vom Sediment (MV1 – MV3)

Influence of experimental conditions mobilization of pollutants from the sediment

Die Mobilisierung von Schwermetallen, PAK sowie PFOS und PFOA wurde für die Sedimente IL5, MO3 und WU6 untersucht und die Gleichgewichtskonzentrationen an Schadstoffen in der überstehenden Wasserphase nach einer Versuchsdauer von circa 3 Wochen erhoben. Für PFOS und PFOA war der Großteil der Messwerte, sowohl die Ausgangskonzentration im zum Sediment korrespondierendem Schilfwasser, aber auch die Gleichgewichtskonzentration in den Reaktoren, unter der Bestimmungsgrenze und konnten daher nicht ausgewertet werden. Ergebnisse dieser Versuche werden daher nur für die Metalle und PAKs dargestellt. Zusätzlich wurde während der Versuche der Gesamtphosphorgehalt in der flüssigen Phase (membranfiltriert) und der Gehalt an Ortho-Phosphat erhoben und zusätzlich ausgewertet.

In MV1 wurde das Sediment IL5 untersucht. In Versuchsreihe A wurden aerobe Bedingungen (O_2 : $6,6 \pm 1,6$ mg/L / 79,2% O_2 -Sättigung) und Raumtemperatur (T : $23,8 \pm 0,9$ °C) realisiert. Der pH-Wert veränderte sich kaum während des Versuchszeitraums von 28 Tagen und war im Mittel $8,7 \pm 0,1$. In der Versuchsreihe B (aerob, gekühlt) betrug der mittlere Sauerstoffgehalt $8,5 \pm 2,1$ mg/L (90,64% O_2 -Sättigung) bei $17,8 \pm 3,4$ °C. Der pH-Wert war ebenfalls konstant bei $8,7 \pm 0,1$. In Versuchsreihe C (Raumtemperatur) und D (geköhlt) wurden anaerobe Bedingungen durch Begasung der Versuchsreaktoren mit N_2 realisiert. Dadurch kam es teilweise zu einer Ausstrippung des gelösten CO_2 und einem damit verbundenen Anstieg des pH-Werts auf 9,35 für C und 9,26 bei B. Die Temperatur in C war im Mittel $24,0 \pm 1,0$ °C und in D $17,7 \pm 3,4$ °C.

In Abbildung 17 sind die Gleichgewichtskonzentrationen der Stoffe Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink dargestellt. Für Blei und Zink konnte unter allen Bedingungen eine Remobilisierung um eine Zehnerpotenz und mehr festgestellt werden. Bei Blei war diese unter

anaeroben Bedingungen am stärksten. Bei Zink war die Remobilisierung bei höheren Temperaturen etwas stärker als bei niedrigeren und ebenfalls bei anaeroben Bedingungen etwas stärker als bei aeroben. Für Kupfer kam es lediglich bei den höheren Temperaturen und für beide Sauerstoffbedingungen zu einer deutlichen Remobilisierung, bei Cadmium nur bei höheren Temperaturen und anaeroben Bedingungen. Bei den geringeren Temperaturen kam es bei Cadmium dagegen zu einer deutlichen Reduktion der Ausgangskonzentration und damit zu einer Adsorption. Bei Nickel wurde generell eine zusätzliche Adsorption am Sediment festgestellt. Bei allen vier Versuchsbedingungen war die Gleichgewichtskonzentration kleiner der Ausgangskonzentration.

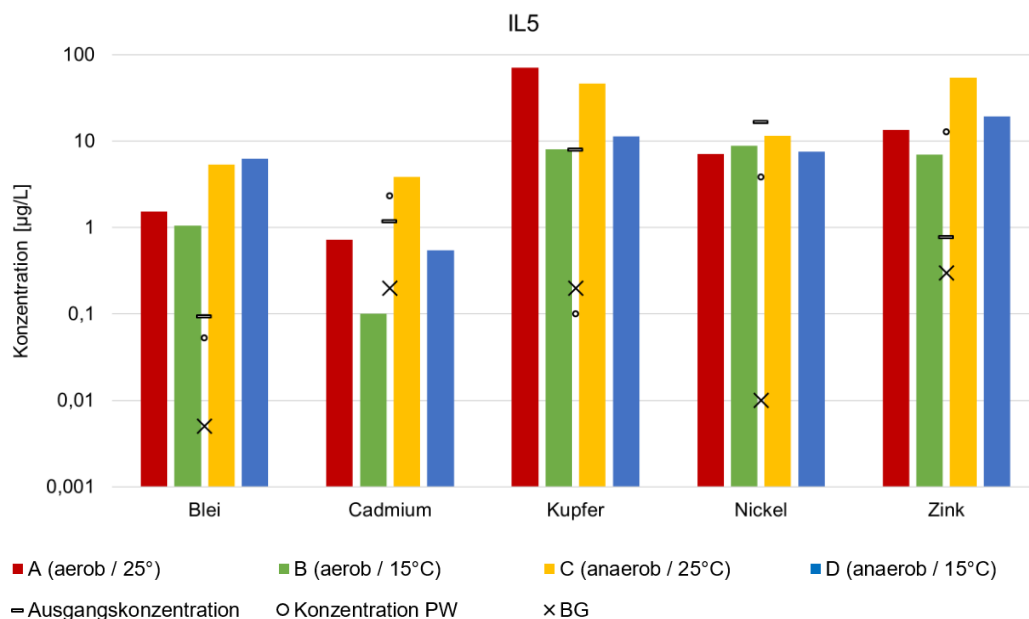


Abbildung 17. Gleichgewichtskonzentrationen der Schwermetalle bei unterschiedlichen Bedingungen (Sauerstoff, Temperatur) für IL5.

Figure 17. Equilibrium concentrations of heavy metals for different experimental conditions for the investigated sediment IL5.

In Abbildung 18 sind die Ergebnisse der Mobilisierung von PAKs für das Sediment des Schilfbereiches Illmitz (IL5) dargestellt. Für die Stoffe Acenaphthylen, Anthracen, Chrysen, Benzo(a)pyren und Dibenzo(a,h)anthracen waren sowohl die Ausgangs- als auch die Gleichgewichtskonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze.

Für Naphthalin, dem Stoff mit dem geringsten Molekulargewicht, war die höchste Mobilisierung bei anaeroben Bedingungen und niedrigen Temperaturen (15 °C) gemessen. Acenaphthen konnte zu Beginn und im Gleichgewicht bei Versuchsbedingung D (anaerob / 15 °C) nachgewiesen werden. Bei den weiteren Versuchsbedingungen waren die Gleichgewichtskonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze, es trat daher Adsorption auf. Für Fluoren, Fluoranthren und Pyren wurde eine Mobilisierung der Stoffe vom Sediment festgestellt, die

bei den anaeroben Bedingungen (C und D) (bei Fluoren auch aerobe und gekühlte Bedingungen) stärker war. Phenanthren mobilisierte vermehrt bei Bedingungen B und D. Benzo(a)anthracen wurde vermehrt bei den aeroben Bedingungen (A und B) mobilisiert. Bei Benzo(b)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen und Benzo(k)fluoranthren waren die Konzentrationen im Gleichgewicht der aeroben Bedingungen (A und B) im selben Bereich wie die Ausgangskonzentrationen, für die anaeroben Bedingungen (C und D) konnte vermehrt Adsorption festgestellt werden. Indeno(1,2,3-c,d)pyren hingegen wurde vermehrt bei Bedingung A (aerob / 25 °C) verzeichnet werden.

Zusammenfassend zeigte sich, dass die Vertreter der PAK-Moleküls mit niedrigerem Molekulargewicht, wie zum Beispiel Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren vermehrt bei niedrigeren Temperaturen (Bedingungen B und D) mobilisiert wurden. Unterschiede zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen konnte vor allem für Parameter mit höherem Molekulargewicht wie Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren und Benzo(g,h,i)perylen identifiziert werden. Diese zeigten höhere Mobilisierungen bei aeroben Bedingungen. Allerdings muss erneut angemerkt werden, dass durch die Begasung mit Stickstoff zur Realisierung der anaeroben Bedingungen der pH-Wert von circa 8,5 auf 9,3 gestiegen ist.

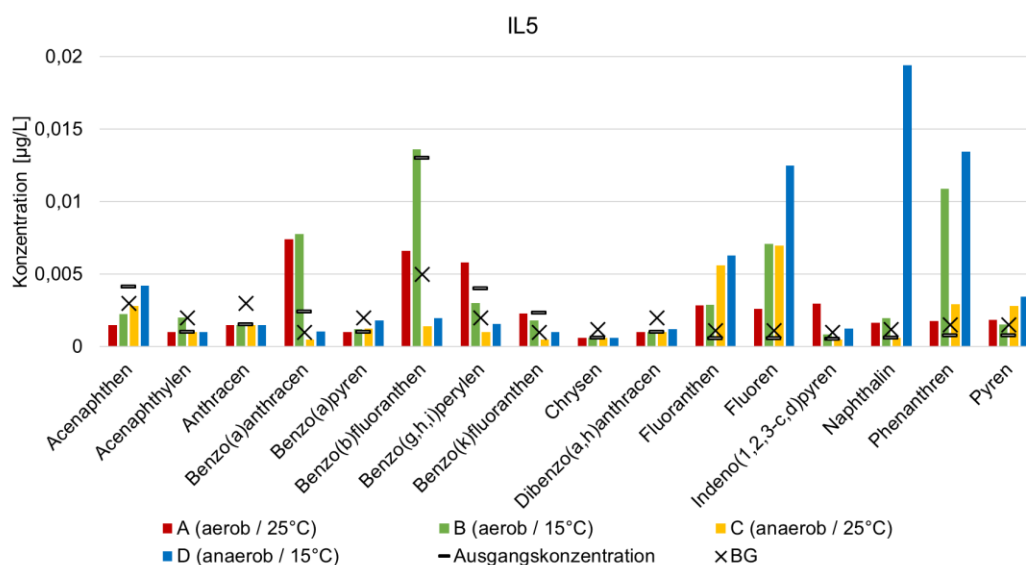


Abbildung 18. Gleichgewichtskonzentrationen der PAK bei unterschiedlichen Bedingungen (Sauerstoff, Temperatur) für IL5; Anordnung der Stoffe mit steigendem Molekulargewicht.

Figure 18. Equilibrium concentration of PAH for different experimental conditions for the investigated sediment IL5, order of substances with increasing molecular weight.

In Abbildung 19 sind die Gleichgewichtskonzentrationen für das Sediment des Schilfbereichs Mörbisch (MO3) dargestellt. Auch hier wurden aerobe Bedingungen in A (O_2 : $6,00 \pm 1,7$ / 69,2% O_2 -Sättigung) und B (O_2 : $8,7 \pm 4,4$ mg/L / 88,2% O_2 -Sättigung) realisiert. Die

Temperaturen waren $21,7 \pm 2,1$ °C und $15,4 \pm 2,0$ °C für A und B. Der pH-Wert sank in beiden Reaktoren leicht von circa 8,61 auf 8,43. In C und D wurden anaerobe Bedingungen, bei $22,2 \pm 1,8$ °C und $15,4 \pm 2,0$ °C getestet. Der pH-Wert stieg in beiden Reaktoren von 8,61 auf 9,02 an.

Bei Blei sind keine klaren Abhängigkeiten vom Sauerstoffmilieu bzw. der Temperatur erkennbar. Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink zeigen höhere Remobilisierungen bei höheren Temperaturen. Signifikante Unterschiede bezugnehmend auf das Sauerstoffmilieu wurden nur für Cadmium beobachtet, wo unter anaeroben Bedingungen eine erhöhte Remobilisierung festgestellt wurde.

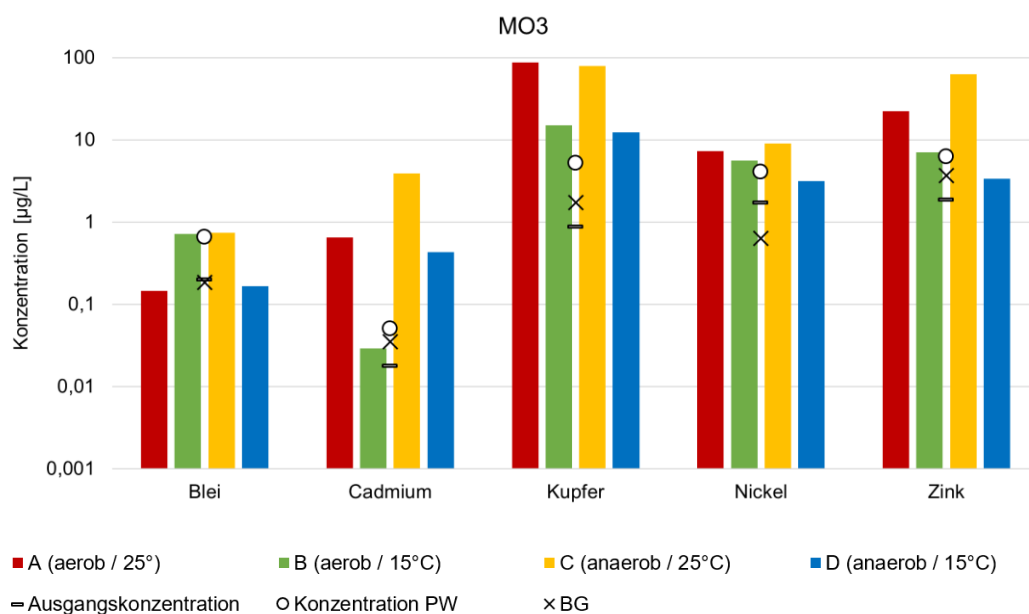


Abbildung 19. Gleichgewichtskonzentrationen der Schwermetalle bei unterschiedlichen Bedingungen (Sauerstoff, Temperatur) für MO₃.

Figure 19. Equilibrium concentration of heavy metals for different experimental conditions for the investigated sediment MO₃.

Bei den PAKs konnten bei Versuchen mit Sediment MO₃ nur für einzelne Stoffe Ergebnisse erzielt werden. Für Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren und Benzo(k)fluoranthren war die Konzentration im Ausgangswasser >BG. Nach einer Versuchsdauer von 3 Wochen waren die Konzentrationen dieser Stoffe in den Reaktoren <BG. Dies deutet auf Adsorption unter allen untersuchten Bedingungen hin. Für Fluoranthren (Bedingung B; aerob / 15 °C), Fluoren (B und D; aerob / anaerob beide 15 °C), Naphthalin (Bedingung D; anaerob / 15 °C) und Phenanthren (Bedingung B und D; aerob / anaerob beide 15 °C) war die Konzentration zu Beginn unter der Bestimmungsgrenze. Nach einer Versuchsdauer von 3 Wochen konnte bei den in Klammer gegebenen Bedingungen eine Remobilisierung festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

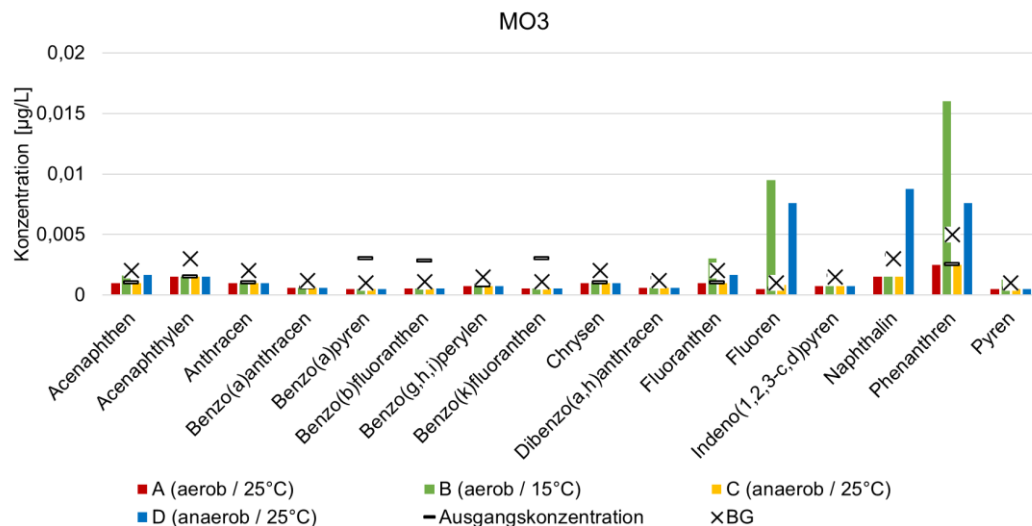


Abbildung 20. Gleichgewichtskonzentrationen der PAK bei unterschiedlichen Bedingungen (Sauerstoff, Temperatur) für MO3.

Figure 20. Equilibrium concentration of PAH for different experimental conditions for the investigated sediment MO3.

Für das Sediment des Mündungsbereichs der Wulka (WU6) waren alle erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen für alle Schwermetalle höher als die Ausgangskonzentrationen, und waren etwa im selben Bereich wie die Konzentrationen, die im Porenwasser erhoben wurden, womit eine Mobilisierung dieser Stoffe indiziert wird. Eine erhöhte Mobilisierung wurde für Cadmium, Kupfer und Zink bei Bedingung C (anaerob / RT) beobachtet. Alle weiteren Messergebnisse zeigten keine klaren Abhängigkeiten von den jeweiligen Bedingungen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt.

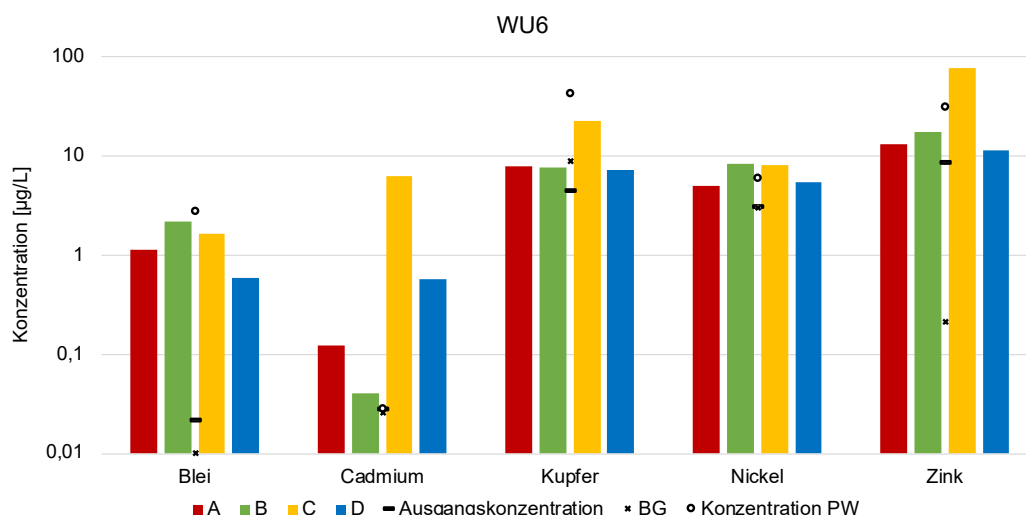


Abbildung 21. Gleichgewichtskonzentrationen der Schwermetalle bei unterschiedlichen Bedingungen (Sauerstoff, Temperatur) für WU6.

Figure 21. Equilibrium concentrations of heavy metals for different experimental conditions for the investigated sediment WU6.

Die Mobilisierungsergebnisse der PAK für das Sediment WU6 sind in Abbildung 22 dargestellt. Naphthalin wies eine sehr hohe Konzentration im in den Versuchen verwendeten Schilfwasser auf (1,18 µg/L), nach einer Versuchsdauer von 3 Wochen waren alle Messwerte <0,075 µg/L. Da die Ausgangskonzentration nur einfach bestimmt wurde, konnte der Messwert nicht validiert werden. Eine solch hohe Konzentration erscheint im Vergleich zu den weiteren erhobenen PAK-Konzentrationen unplausibel und ist vermutlich auf einen Fehler in der Bestimmung zurückzuführen.

Für Acenaphthylen, Acenaphthen und Anthracen waren die Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze. Für Fluoren und Phenanthren wurde erhöhte Mobilisierung bei niedrigeren Temperaturen und anaeroben Bedingungen beobachtet. Für die Stoffe Benzo(a)anthracen, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(k)fluoranthren, Chrysen, Fluoranthren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren und Pyren konnte hingegen erhöhte Mobilisierung bei Bedingungen A (aerob / RT) und Bedingung B (aerob / 15 °C) verzeichnet werden.

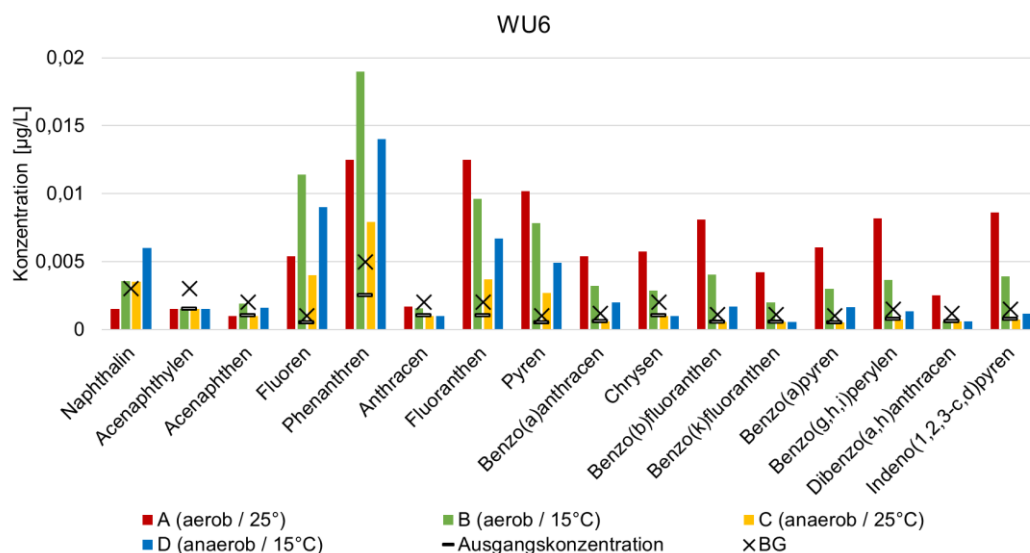


Abbildung 22. Gleichgewichtskonzentrationen der PAKs bei unterschiedlichen Bedingungen (Sauerstoff, Temperatur) für WU6.

Figure 22. Equilibrium concentrations of PAHs for different experimental conditions for the investigated sediment WU6.

Die Ergebnisse der Mobilisierungsversuche zeigen ein weitestgehend einheitliches Bild. Eine vergleichsweise höhere Mobilisierung konnte für die Schwermetalle Cadmium, Kupfer und Zink bei anaeroben Bedingungen und erhöhten Temperaturen festgestellt werden. Blei hingegen zeigte eine deutliche Mobilisierung aber keine Abhängigkeit vom untersuchten Temperaturniveau. Die erhaltenen Versuchsergebnisse werden von Literaturstudien bestätigt, die von erhöhter Mobilisierung von den Metallen Kupfer, Zink und Nickel in Sommermonaten (höhere Temperaturen) berichten. Cadmium und Blei hingegen zeigten keine

saisonalen Schwankungen (Duman et al. 2007), was für Cadmium im Widerspruch zu den hier erhaltenen Ergebnissen steht. Durch die Begasung mit Stickstoff und den damit verbundenen pH-Wert-Änderungen (leichter Anstieg um circa pH 0,5) kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob die erhöhte Mobilisierung bei anaeroben Bedingungen durch das vorherrschende Sauerstoffmilieu oder durch eine Veränderung des pH-Werts verursacht wurde.

Bei einer Gesamtbetrachtung der Mobilisierung von PAKs vom Sediment wurde eine erhöhte Mobilisierung von PAKs mit niedrigerem Molekulargewicht, wie zum Beispiel Fluoren, Phenanthren und Fluoranthren bei niedrigen Temperaturen beobachtet. Für PAKs mit niedrigerem Molekulargewicht wurde dagegen wie schon beim Sediment aus Illmitz eine tendenziell erhöhte Remobilisierung aus den Sedimenten bei aeroben Verhältnissen verzeichnet.

4.3.2 Wechselwirkungen zwischen Sediment-Porenwasser und Wasser

Interactions between sediment pore water and water

In Abbildung 23 bis Abbildung 25 sind die Ergebnisse der Mobilisierungsversuche (Überströmung) und der Schüttelversuche (vollständige Durchmischung) als Verhältnis zwischen Gleichgewichts- (c) und Initialkonzentration, bezogen auf berechnete Konzentration aus Porenwasser und Wassermatrix, (c_0) dargestellt. Zusätzlich wurden in den Schüttelversuchen sowohl aerobe als auch anaerobe Bedingungen getestet und miteinander verglichen.

Die Sedimentkonzentrationen, die in den Mobilisierungsversuchen eingesetzt wurden, betrugen für die Sedimente IL5, MO3 und WU2 jeweils im Mittel $376,94 \pm 1,11$ g/L, $103,85 \pm 1,72$ g/L und $261,72 \pm 2,05$ g/L und entsprechen in den Abbildungen jeweils der höchsten getesteten Sedimentkonzentration (Doppelbestimmung, nur aerobe Bedingungen) in den nachfolgenden Abbildungen 23 - 25. Alle Ergebnisse in diesen Abbildungen, die mit davon abweichenden Sedimentkonzentrationen durchgeführt wurden, kommen aus den Schüttelversuchen SV4 – SV6.

Durch die unterschiedlichen Mengen an Porenwasser, die bei unterschiedlichen Sedimentkonzentrationen der Schüttelversuche eingebracht wurden, variierte die Ausgangskonzentration in den Schüttelkolben und Mobilisierungsreaktoren. War die Konzentration eines Stoffes im Porenwasser höher als in der untersuchten Wassermatrix, stieg die Ausgangskonzentration mit der Sedimentkonzentration an. War sie jedoch niedriger (oft bei Seewasser), nahm die gesamte Ausgangskonzentration mit der Sedimentmenge ab.

In Abbildung 23 sind die Ergebnisse (SV4 und MV4) für das untersuchte Sediment IL5 zu sehen. Für Blei, Nickel, Zink, PFOA und PFOS konnte weitestgehend eine zusätzliche Adsorption am Sediment für alle getesteten Konzentrationen, daher auch MV4, festgestellt werden. Der Quotient aus Gleichgewichtskonzentration (c) und initialer Konzentration (c_0) ist daher <1 . Für Blei wurde eine erhöhte Adsorption an das Sediment bei Versuchen mit Seewasser beobachtet. Für alle anderen untersuchten Stoffe konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen korrespondierendem Schilfwasser und Seewasser identifiziert werden.

Mit der eingesetzten Sedimentkonzentrationen in den Versuchen (höchste Konzentration stellt die Versuche aus MV4 dar) steigt auch der Anteil des Porenwassers. Bei Versuchen mit Schilfwasser (IL5) stieg die Ausgangskonzentration der Schadstoffe. Im Seewasser jedoch, war die Ausgangskonzentration der Schadstoffe höher als im Porenwasser, die Gesamtausgangskonzentration nahm daher ab. Für PFOS und PFOA konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den untersuchten Wassermatrizen identifiziert werden.

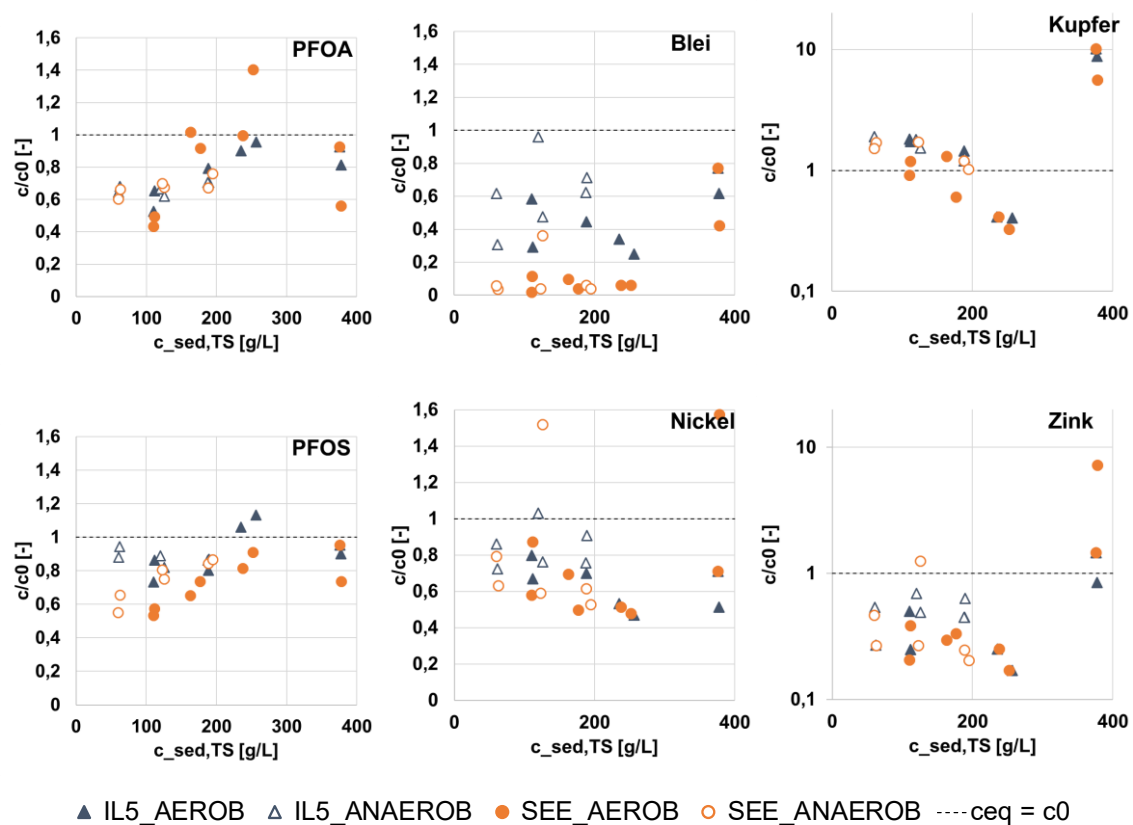


Abbildung 23. Vergleich c/c_0 , bezogen auf (c_{0_total} , also inklusive Porenwasser) für das untersuchte Sediment IL5.

Figure 23. Comparison of quotient between equilibrium and initial total concentration, with respect to pore water, for IL5.

Die Ergebnisse der Mobilisierungsversuche lagen weitestgehend im selben Bereich wie die Ergebnisse der Schüttelversuche. Nur für Kupfer, Zink und Nickel (See / aerob) konnte eine erhöhte Remobilisierung in den überströmten Reaktoren festgestellt werden. Da die Stoffaustauschprozesse durch die vollständige Durchmischung in den Schüttelversuchen begünstigt sein sollten, sind diese Ergebnisse wahrscheinlich auf Inhomogenität des Sediments oder einer Kontamination der Proben; z.B. durch Desorption von an den Versuchsgefäßen anhafteten Schadstoffen, zurückzuführen.

Die Ergebnisse für Sediment MO₃ sind in Abbildung 24 dargestellt. Während in den Adsorptionsversuchen nur schwache Adsorption von PFOA festgestellt werden konnte, zeigte sich bei diesen Untersuchungen eine hohe Adsorption. Vom korrespondierenden Schilfwasser und vom Seewasser unter aeroben Bedingungen wurden circa 80% von PFOA aus der flüssigen Phase entfernt. Bei anaeroben Bedingungen mit Seewasser, konnte jedoch eine Remobilisierung von PFOA detektiert werden. Für PFOS wurde unter anaeroben Bedingungen eine Desorption von Schadstoffen festgestellt, während bei aeroben Bedingungen Adsorption auftrat. Im korrespondierenden Schilfwasser entsprach die Ausgangskonzentration etwa jener im Porenwasser, im Seewasser war sie etwas geringer. Das bedeutet, dass bei erhöhten Sedimentkonzentrationen eine erhöhte Ausgangskonzentration vorherrschend war.

Im Vergleich zu dem getesteten korrespondierenden Schilfwasser wurde für Blei eine erhöhte Entfernung aus dem Seewasser beobachtet. Die ermittelten Bleikonzentration im Seewasser waren etwa sechsmal so hoch wie im Schilfwasser, dadurch erhöht sich die treibende Kraft (Konzentration in der flüssigen Phase) und es kann prozentuell eine größere Menge an Stoffen adsorbieren. Die erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen lagen allerdings im selben Bereich. Kupfer, Zink und Nickel zeigten eine reduzierte relative Adsorption bei erhöhten Sedimentkonzentrationen in den Schüttelversuchen. Die Konzentrationen im Porenwasser waren etwa in derselben Größe wie im korrespondierenden Schilfwasser, allerdings deutlich unter der Konzentration im See. Die erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen waren konstant, die Entfernung nahm daher leicht ab. In den Mobilisierungsversuchen konnte jedoch eine Desorption beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Mobilisierungsversuche folgen im Wesentlichen dem Trend der erhobenen Daten in den Schüttelversuchen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Sedimentschicht weitgehend an den Austauschprozessen beteiligt ist.

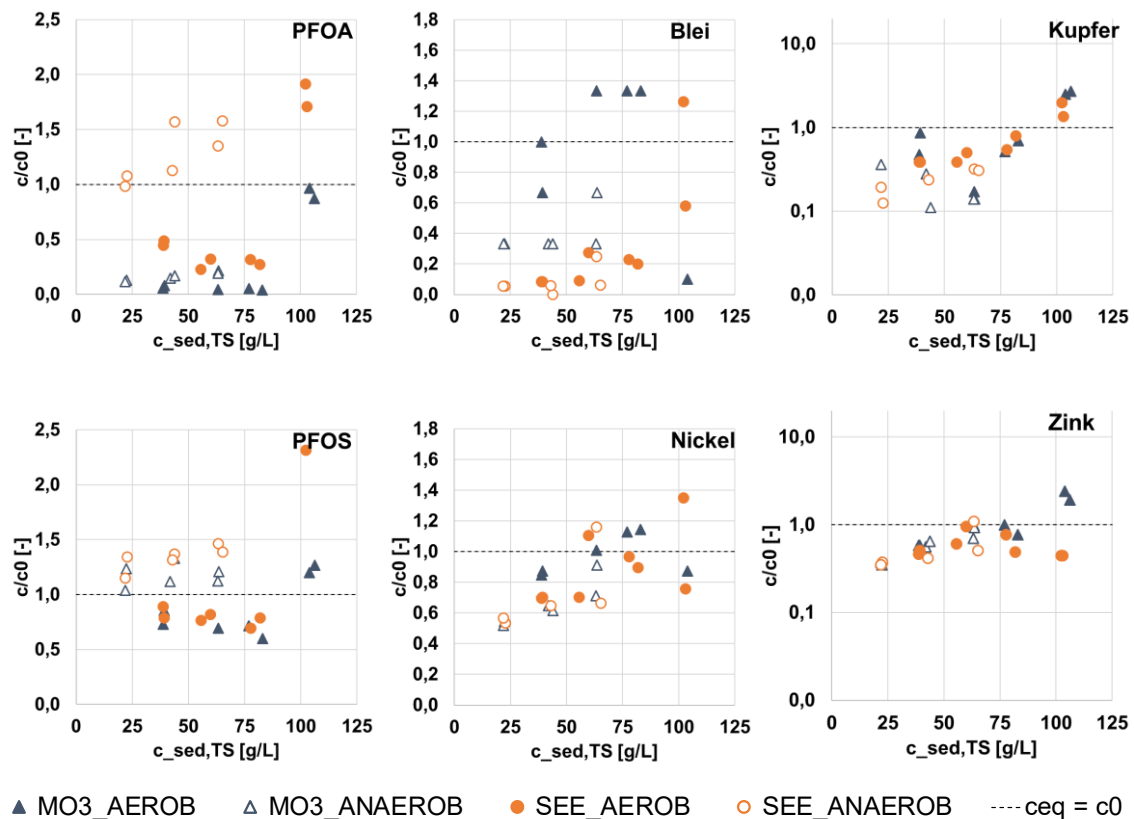


Abbildung 24. Vergleich c/c_0 , bezogen auf (c_{0_total} , also inklusive Porenwasser) für das untersuchte Sediment MO₃.

Figure 24. Comparison of quotient between equilibrium and initial total concentration, with respect to pore water, for MO₃.

Für Sediment WU6 (siehe Abbildung 25) konnte für Blei, Kupfer, Nickel und Zink eine zusätzliche Adsorption am Sediment bei vollständiger Durchmischung festgestellt werden, bei den Überströmungsversuchen hingegen wurde für Kupfer Desorption festgestellt. Obwohl das Sediment vor Befüllung der Reaktoren und Schüttelkolben homogenisiert wurde, können kleine Abweichungen des Sediment-Porenwasser-Verhältnisses das Ergebnis stark beeinflussen. Die Gleichgewichtskonzentrationen von PFOA und PFOS waren sowohl in den Schüttelversuchen als auch bei Überströmung höher als die Ausgangskonzentration, was auf eine Desorption schließen lässt.

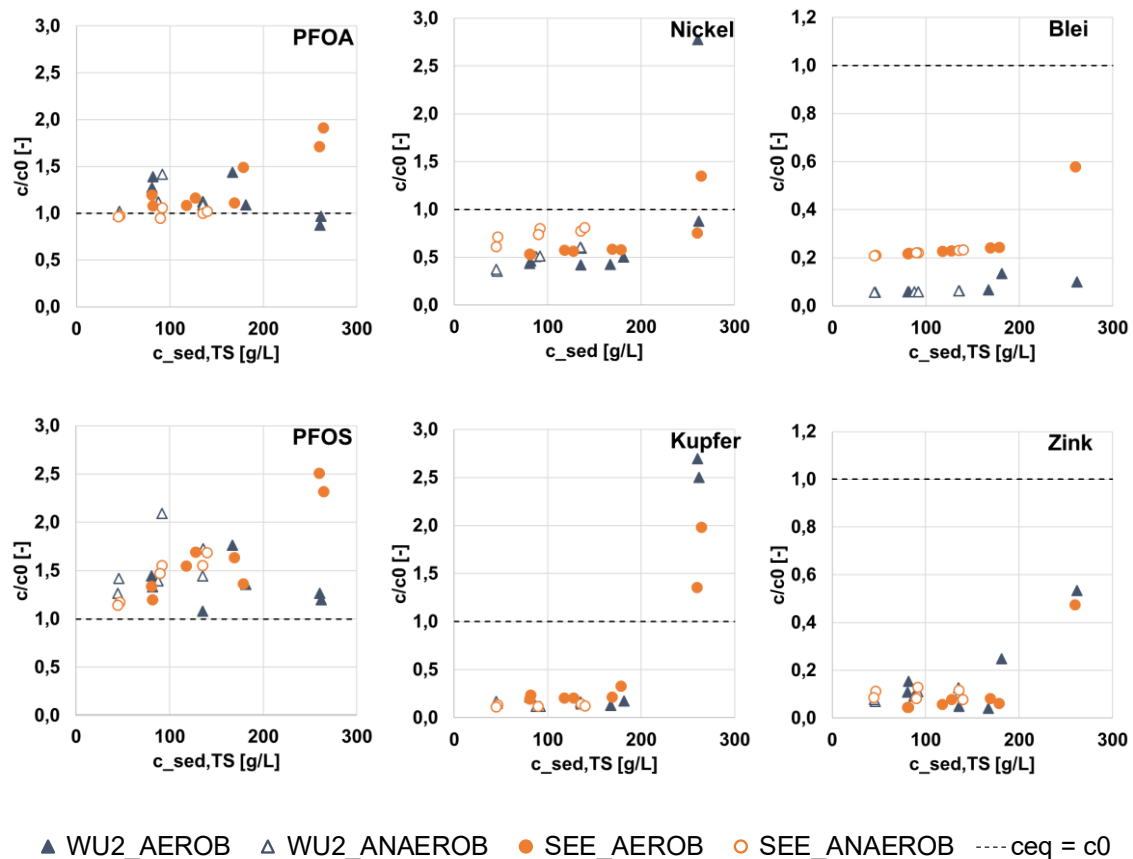


Abbildung 25. Vergleich c/c_0 , bezogen auf (c_{0_total} , also inklusive Porenwasser) für das untersuchte Sediment WU2.

Figure 25. Comparison of quotient between equilibrium and initial total concentration, with respect to pore water, for WU2.

Im Allgemeinen wurde eine hohe Übereinstimmung der Quotienten von Gleichgewichtskonzentration und initialer Konzentration von Schüttel- und Mobilisierungsversuchen festgestellt. Dies deutet daraufhin, dass die Diffusionsprozesse bis tief in die Sedimentschicht hineinreichen, dass die gesamte untersuchte Sedimentschicht an den Austauschprozessen beteiligt ist. Für Kupfer und Zink wurden in den Mobilisierungsversuchen mit den Sedimenten IL5 und MO3 erhöhte Remobilisierungsraten festgestellt. Da die Stoffaustauschprozesse bei vollständiger Durchmischung bevorzugt ablaufen sollten, sind diese erhöhten Werte möglicherweise auf eine Inhomogenität des Sediments bzw. Kontamination der Proben zurückzuführen.

4.3.3 Einfluss der Wassermatrix auf die zu erwartenden Konzentrationen infolge von Adsorption und Desorption von Schadstoffen

Influence of the water matrix on the expected concentrations due to adsorption and desorption of pollutants

Die erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen in den Mobilisierungsversuchen (MV4 – MV6) wurden im Folgenden für weitere Auswertungen genutzt. Als c_0 wird dabei die berechnete Ausgangskonzentration (unter der Annahme, dass das gesamte Sediment an den Austauschprozessen beteiligt ist) und als $c_{w,i}$ die initiale Konzentration in der untersuchten flüssigen Phase (Schilfwasser, Seewasser und Seewasser verdünnt) dargestellt. R1 und R2 stellen jeweils die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen nach 3 Wochen Versuchsdauer in den Reaktoren 1 und 2 (Doppelbestimmung) dar. Da dasselbe Sediment-Wasser-Verhältnis für beide Reaktoren angewendet wurde, ist aus Gründen der Übersichtlichkeit der Diagramme nur der Mittelwert der berechneten Ausgangskonzentrationen (c_0) dargestellt. Zusätzlich sind die Bestimmungsgrenzen (BG) der einzelnen Stoffe gegeben.

Zusätzlich wurden beide Berechnungen (Annahme 1 – Berücksichtigung des Porenwassers in der Ausgangskonzentration, Annahme 2 – ohne Berücksichtigung der Konzentrationsverschiebung durch das Porenwasser) für die Mobilisierungsversuche durchgeführt und miteinander verglichen.

Für die untersuchten PAKs war der Großteil der analysierten Proben und Ausgangsmatrizen unter der Bestimmungsgrenze. Nur teilweise lagen quantifizierbare Nachweise für PAK vor, die allerdings in einem analytisch sehr niedrigen Bereich liegen. Daher wurden die Erkenntnisse für diese Stoffe nur in den nachfolgenden zusammenfassenden Tabellen 6 – 8 dargestellt.

Bei den hier dargestellten Auswertungen konnten Stoffe identifiziert werden, die sowohl im Vergleich zu c_0 unter Berücksichtigung des Porenwassers (entspricht der vollständigen Durchmischung) als auch ohne Berücksichtigung des Porenwassers, bezogen auf die Initialkonzentration der jeweiligen Wassermatrix (entspricht keiner Vermischung mit Porenwasser) geringere Gleichgewichtskonzentrationen aufwiesen und daher vom Sediment adsorbiert wurden („ADS“ für Adsorption, siehe auch Kap. 3). Für einige Stoffe konnte, unter Berücksichtigung des Porenwassers, eine Reduktion der Endkonzentration im Gleichgewichtszustand festgestellt werden, die Gleichgewichtskonzentration lag jedoch über der Ausgangskonzentration in der flüssigen Phase ohne Berücksichtigung des Porenwassers. Für diese Stoffe wurde als Haupttreiber die Diffusion aus dem Porenwasser in die flüssige Phase (Überstand) identifiziert (DIFF). Obwohl Sediment und korrespondierendes Schilfwasser vom selben Standort entnommen wurden, führt eine Veränderung der Verhältnisse von Wasser und Sediment ebenfalls zu einer Verschiebung des Gleichgewichtszustands,

einer Diffusion von Schadstoffen vom Porenwasser in die überstehende Phase und erhöhten Konzentrationen. Zusätzlich wurde auch für manche Stoffe eine Erhöhung der Konzentration in der flüssigen Phase, egal ob das Porenwasser berücksichtigt wurde oder nicht, beobachtet. Diese Stoffe zeigen ein eindeutiges Desorptionsverhalten (DES).

In Abbildung 26 sind die ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen für das untersuchte Sediment IL5 dargestellt. PFOS und PFOA gelangen vor allem durch Diffusionsprozesse vom Porenwasser in den Überstand im Reaktor. Insgesamt sind die Gleichgewichtskonzentrationen niedriger als die berechnete Ausgangskonzentration ($c_{0,i}$) und dennoch höher als in der ursprünglichen Wassermatrix. Die Gesamtadsorption nimmt daher zu, doch die Konzentration im Überstand steigt durch die Diffusion der Schadstoffe vom Sediment in den Überstand dennoch.

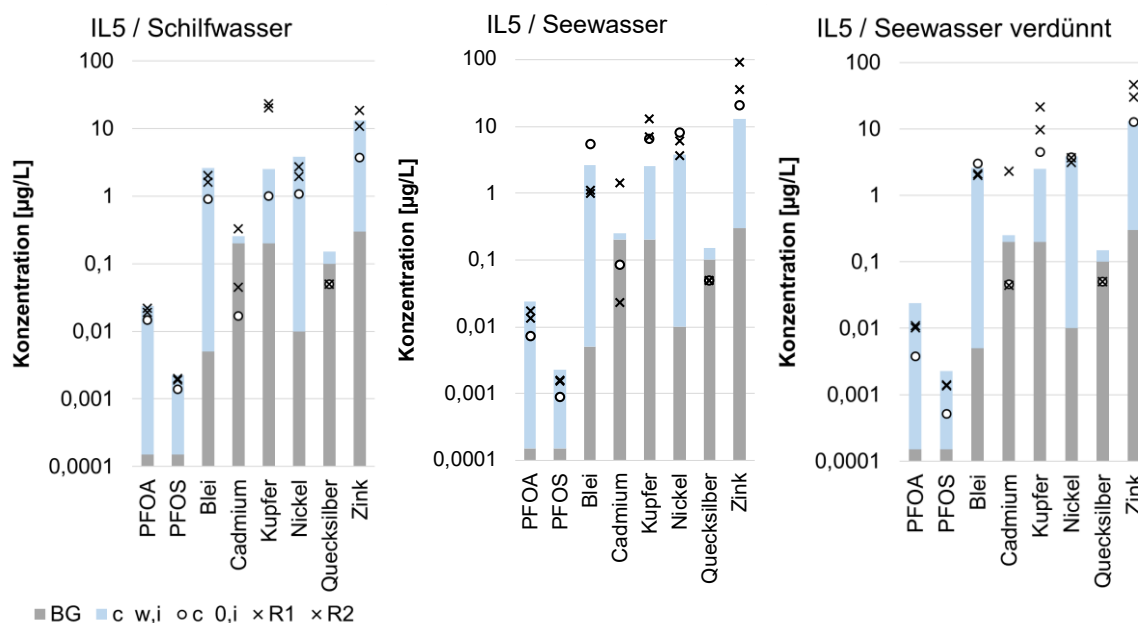


Abbildung 26. Ermittelte Endkonzentrationen an Schadstoffen im Mobilisierungsversuch MV4 mit IL5 in den beiden Reaktoren R1 und R2.

Figure 26. Equilibrium concentrations in different matrices (reed belt, lake water and diluted lake water) of IL5 in the reactors R1 and R2.

Eindeutige Adsorptionsprozesse konnten nur für Blei aus dem Seewasser bzw. dem verdünnten Seewasser beobachtet werden, die Konzentrationen im Gleichgewicht waren dabei kleiner als $c_{0,i}$ und $c_{w,i}$. Dies resultiert aus der hohen Grundbelastung an Blei im getesteten Seewasser. Die Kupfer- und Zinkkonzentrationen nach 3 Wochen Versuchsdauer waren höher als die berechneten und Ausgangskonzentration in den Versuchen ($c_{0,i}$) und gemessenen Konzentrationen ($c_{w,i}$). In allen drei untersuchten Wassermatrizen erfolgte daher eine Desorption von Kupfer und Zink (außer Schilfwasser R1).

Die Ergebnisse und jeweiligen Hauptstoffaustauschmechanismen in Abhängigkeit von der untersuchten Matrix sind in Tabelle 6 gegeben. Insgesamt konnte bei Überströmung mit korrespondierendem Schilfwasser in 4 Fällen eindeutig Adsorption identifiziert werden. Diese waren Benzo(a)pyren in R1, Benzo(g,h,i)perylen in R1 und R2, sowie Fluoranthen (R1). Eindeutige Desorption konnte für Cadmium (R1), Kupfer (R1 und R2) sowie Zink (R2) festgestellt werden. Obwohl Sediment und Schilfwasser vom selben Standort entnommen wurden, kann eine Veränderung des Wasser-Sediment-Verhältnisses zu Änderungen der Beladung führen. Der pH-Wert wurde während der Versuche ebenfalls aufgezeichnet, blieb allerdings konstant bei 8,5.

Bei Überströmung mit Seewasser kam es zu eindeutiger Adsorption von Blei (R1 und R2), sowie Cadmium (R1) und Nickel (R1). Jedoch wurde in den jeweils anderen Reaktoren (R2) für Cadmium und Nickel auch Desorption festgestellt. Eindeutige Desorption konnte in beiden Reaktoren für Kupfer und Zink (in beiden Reaktoren) beobachtet werden. Der pH-Wert des Seewassers war über den Versuchszeitraum stabil bei ebenfalls 8,5.

Aus verdünntem Seewasser adsorbierten Benzo(g,h,i)perylen (R1 und R2), Fluoranthen (R1), Blei (R1 und R2), Cadmium (R2) und Nickel (R1 und R2). Desorption wurde für Cadmium (R1), Kupfer (R1 und R2), sowie Zink (R1 und R2) festgestellt. Der pH-Wert im verdünnten Seewasser war bei 8,3 konstant.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse für das Sediment IL5 anhand der in Kap. 3.3.3 durchgeführten Berechnungen zusammengefasst. Für Stoffe, bei denen die Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurden keine Angaben gemacht.

Die Gleichgewichtskonzentrationen der PFOS/PFOA und Schwermetalle aus dem Mobilisierungsversuch MV5 sind in Abbildung 27 für den Schilfbereich Mörbisch (MO3) dargestellt. Während erhöhte PFOS/PFOA Konzentrationen wiederum weitestgehend auf Diffusion der Substanzen aus dem Porenwasser zurückzuführen sind ($c_{W,i} < c_{eq,i} < c_{0,i}$) wurde für die Metalle Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink eindeutig eine Desorption der Stoffe vom Sediment nachgewiesen.

Tabelle 6. Ergebnisse der Mobilisierungsversuche (MV 4) für Sediment IL5; Identifikation von Adsorption am Sediment (ADS), Diffusion von Porenwasser in die Wassermatrix (DIF) und Desorption vom Sediment (DES) für unterschiedliche Wassermatrizen.

Table 6. Results of the mobilization experiments (MV 4) for sediment IL5; identification of adsorption (ADS), diffusion of porewater in the water matrix (DIF) and desorption of pollutants from the sediment (DES) for different water matrices.

Substanzen	IL5		See		See verdünnt	
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Naphthalin	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF
Acenaphthylen	-	-	-	-	-	-
Acenaphthen	-	-	-	-	-	-
Fluoren	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	-	-	-	-	-	-
Anthracen	-	-	-	-	-	-
Fluoranthren	ADS	DIFF	DIFF	DIFF	ADS	DIFF
Pyren	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)anthracen	-	-	-	-	-	-
Chrysen	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranthren	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranthren	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF
Benzo(a)pyren	DIFF	ADS	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF
Benzo(g,h,i)perylene	ADS	ADS	-	-	ADS	ADS
Dibenzo(a,h)anthracen	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	-	-	-	DIFF	-	-
Summe 16 EPA PAK	-	-	-	-	-	-
PFOA	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF
PFOS	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF
Blei	DIFF	DIFF	ADS	ADS	ADS	ADS
Cadmium	DES	DIFF	ADS	DES	DES	ADS
Kupfer	DES	DES	DES	DES	DES	DES
Nickel	DIFF	DIFF	ADS	DES	ADS	ADS
Quecksilber	-	-	-	-	-	-
Zink	DIFF	DES	DES	DES	DES	DES

Für Blei zeigte sich in allen drei untersuchten Wassermatrizen ein zusätzliches Adsorptionspotential des Sediments. Adsorption und Desorption sind im wesentlichen abhängig von der Konzentration in der Flüssigkeit. Auch in diesem Fall ist interessant, dass die Konzentration der Stoffe Blei, Kupfer, Nickel und Zink im Seewasser höher waren, als im Porenwasser des Sediments. Die Initialkonzentration $c_{0,i}$, die dieses berücksichtigt, ist daher kleiner, als die Konzentration in der korrespondierenden Matrix $c_{w,i}$. Es kann daher vorkommen, dass die Verdünnung durch das Porenwasser dazu führt, dass die Konzentration in der flüssigen Phase geringfügig sinkt und dennoch zusätzliche Stoffe vom Sediment desorbieren (DIFFUSION). Dies lässt sich zum Beispiel für Zink demonstrieren, wo die Konzentration des Porenwassers nur ein Drittel der Konzentration des Sees beträgt. Für Blei konnte in allen Versuchen geringfügig zusätzliche Adsorption beobachtet werden. Die Konzentrationen im Schilfwasser, sowie im Seewasser war ebenfalls höher als im Porenwasser.

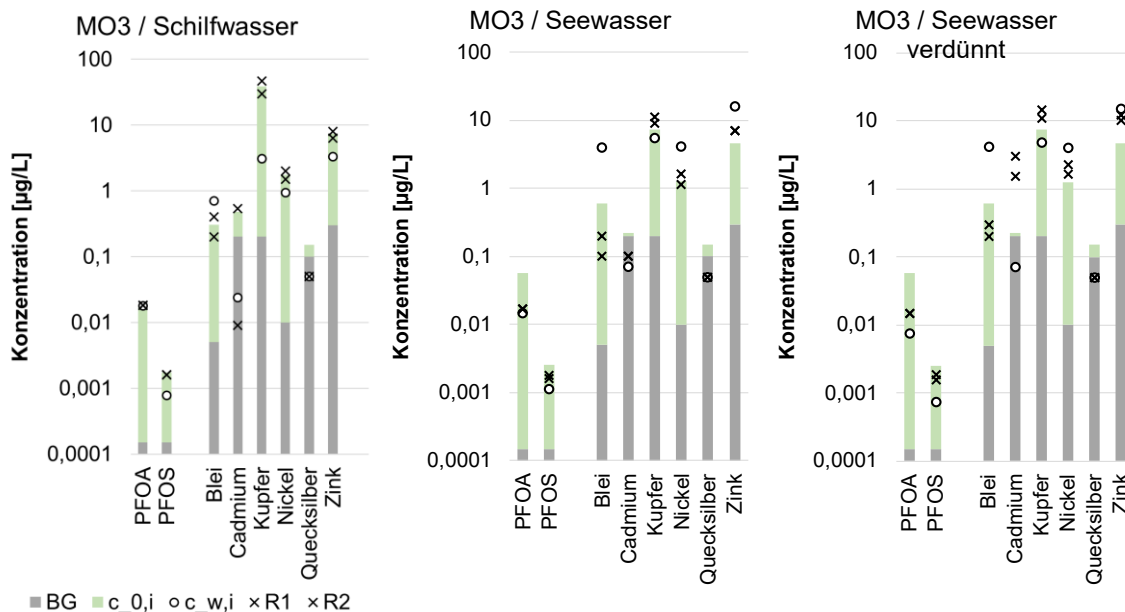


Abbildung 27. Ermittelte Endkonzentrationen an Schadstoffen im Mobilisierungsversuch MV5 mit MO₃ in den beiden Reaktoren R1 und R2.

Figure 27. Equilibrium concentrations in different matrices (reed belt, lake water and diluted lake water) of MO₃.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 7 für das Sediment MO₃ dargestellt. Auch bei diesen Untersuchungen waren die Konzentrationen der meisten PAK und von Quecksilber unter der Bestimmungsgrenze.

Bei Überströmung mit korrespondierendem Schilfwasser konnte mehreren Fällen Adsorption festgestellt werden. Dies waren Blei (R1 und R2) und Cadmium (R2). Desorption wurde für Cadmium (R1), Kupfer (R1 und R2), sowie Nickel (R1 und R2) festgestellt. Der pH-Wert in der flüssigen Phase der Überströmungsreaktoren bei Schilfwasser, aber auch bei Seewasser und verdünntem Seewasser war konstant bei 8,5.

Aus Seewasser und verdünntem Seewasser adsorbierten Blei (R1 und R2) und Nickel (R2) bzw. Acenaphthylen und Blei (beide R1 und R2) im Sediment. Desorption wurde in beiden Paralleluntersuchungen für Cadmium, Kupfer und Zink, sowie für Nickel in (R1) in Seewasser und für Acenaphthen, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink festgestellt.

Tabelle 7. Ergebnisse der Mobilisierungsversuche (MV 5) für Sediment MO3; Identifikation von Adsorption am Sediment (ADS), Diffusion von Porenwasser in die Wassermatrix (DIF) und Desorption vom Sediment (DES) für unterschiedliche Wassermatrizen.

Table 7. Results of the mobilization experiments (MV 5) for sediment MO3; identification of adsorption (ADS), diffusion of pore water in the water matrix (DIF) and desorption of pollutants from the sediment (DES) for different water matrices.

Substanzen	MO3		See		See verdünnt	
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Naphthalin	-	-	-	-	DIFF	-
Acenaphthylen	-	-	-	-	ADS	ADS
Acenaphthen	-	DIFF	DIFF	DIFF	DES	DES
Fluoren	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	-	-	-	-	-	-
Anthracen	-	-	-	-	-	-
Fluoranthren	-	-	-	-	-	-
Pyren	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)anthracen	-	-	-	-	-	-
Chrysen	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranthren	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranthren	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pyren	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)anthracen	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	-	-	-	-	-	-
Summe 16 EPA PAK	-	-	-	-	ADS	ADS
PFOA	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF
PFOS	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF	DIFF
Blei	ADS	ADS	ADS	ADS	ADS	ADS
Cadmium	DES	ADS	DES	DES	DES	DES
Kupfer	DES	DES	DES	DES	DES	DES
Nickel	DES	DES	DES	ADS	DES	DES
Quecksilber	-	-	-	-	-	-
Zink	DES	DES	DES	DES	DES	DES

In Abbildung 28 und Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Versuche MV6 mit dem Sediment der Wulka WU2 dargestellt. Da sich der zuvor untersuchte Standort WU6 nicht für diese Fragestellung eignete, wurde ein der freien Seefläche näher liegender Standort im Schilfgürtel gewählt. In den Überströmungsversuchen wurden das korrespondierende Schilfwasser, Schilfwasser vom naheliegenden Standort WU6 und Seewasser verwendet.

Auch bei diesem Sediment konnte beobachtet werden, dass die Konzentrationen einiger Schadstoffe im Porenwasser unter jenen des korrespondierenden Schilfwassers WU2 und des Seewassers lagen. So sinkt zum Beispiel die Initialkonzentration bei Berücksichtigung des Porenwassers für Blei, Kupfer, Nickel und Zink. Die Endkonzentrationen liegen in einem ähnlichen Bereich wie die berechneten Ausgangskonzentrationen.

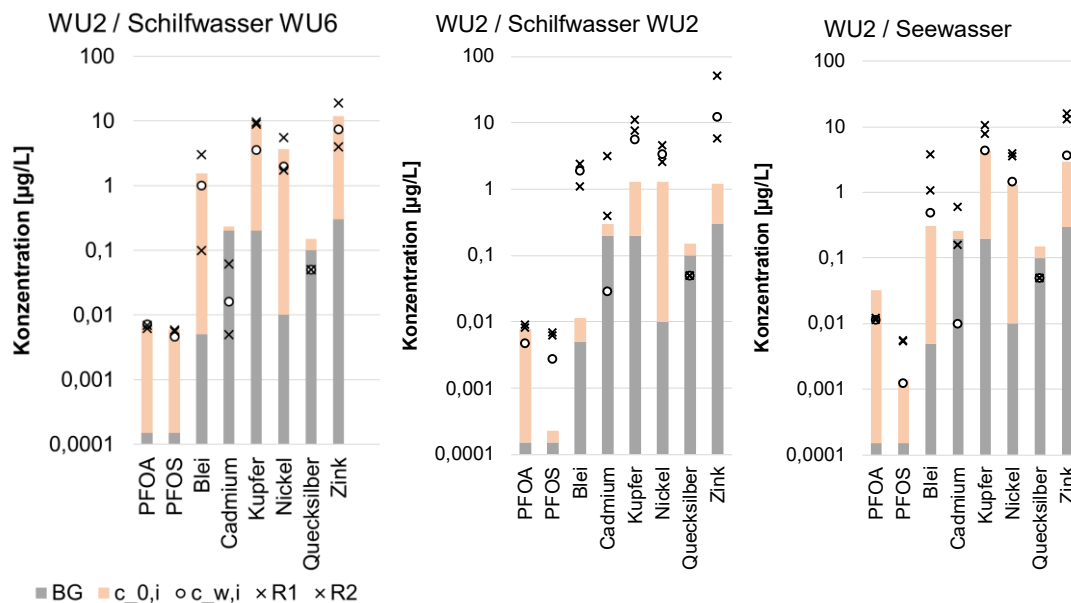


Abbildung 28. Ermittelte Endkonzentrationen an Schadstoffen im Mobilisierungsversuch MV4 mit WU2.

Figure 28. Equilibrium concentrations in different matrices (reed belt, lake water and diluted lake water) of WU2.

Aus dem korrespondierenden Schilfwasser wurde lediglich für Benzo(a)pyren Adsorption am Sediment beobachtet. Alle weiteren quantifizierbaren Stoffe wurden desorbiert. Aus dem Schilfwasser WU6 wurde ebenfalls Adsorption von Benzo(a)pyren und PFOA (beide Reaktoren) und Cadmium (R2) festgestellt. Auch hier wurde für alle weiteren Stoffe (außer Cadmium R1) Desorption festgestellt.

Bei Verwendung von Seewasser konnten Adsorption von Acenaphthylen, Anthracen, Indeno(1,2,3-c,d)pyren und Pyren (R1) im Sediment festgestellt werden, alle weiteren Stoffen wurden desorbiert.

Tabelle 8. Ergebnisse der Mobilisierungsversuche (MV 6) für Sediment WU2; Identifikation von Adsorption am Sediment (ADS), Diffusion von Porenwasser in die Wassermatrix (DIF) und Desorption vom Sediment (DES) für unterschiedliche Wassermatrizen.

Table 8. Results of the mobilization experiments (MV 6) for sediment WU2; identification of adsorption (ADS), diffusion of porewater in the water matrix (DIF) and desorption of pollutants from the sediment (DES) for different water matrices.

Substanzen	Schilfwasser WU6		Schilfwasser WU2		Seewasser	
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Acenaphthen	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylen	-	-	-	-	ADS	ADS
Anthracen	-	-	-	-	ADS	ADS
Benzo(a)anthracen	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pyren	ADS	ADS	ADS	ADS	DES	DES
Benzo(b)fluoranthen	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	DES	-
Benzo(k)fluoranthen	-	-	-	-	-	-
Chrysen	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)anthracen	-	-	-	-	-	-
Fluoranthen	-	-	-	-	-	-
Fluoren	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	-	-	-	-	ADS	ADS
Naphthalin	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	DES	DES	DES	DES	DES	DES
Pyren	-	-	-	-	ADS	DES
Summe 16 EPA PAK	-	-	-	-	-	-
PFOA	ADS	ADS	DES	DES	DES	DES
PFOS	DES	DES	DES	DES	DES	DES
Blei	DES	DES	DES	DES	DES	DES
Cadmium	DIFF	ADS	DES	DES	DES	DES
Kupfer	DES	DES	DES	DES	DES	DES
Nickel	DES	DES	DES	DES	DES	DES
Quecksilber	-	-	-	-	-	-
Zink	DES	DES	DES	DES	DES	DES

Zusätzlich wurde in allen Versuchen der Gesamtphosphorgehalt (membranfiltriert) und der ortho-gebundene Phosphor analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt. Während bei den Versuchen mit Sediment aus Illmitz (IL5) und mit Schilfwasser kaum eine Änderung der (gelösten) Gesamtphosphor- und nur eine geringfügige Abnahme der Ortho-Phosphatkonzentration beobachtet wurde, waren die im Seewasser und im verdünnten Seewasser erhobenen Konzentrationen nach 3 Wochen Versuchsdauer um circa 75% reduziert.

Für das Sediment aus dem Schilfbereich von Mörbisch (MO3) konnte sowohl im Schilf- als auch im Seewasser und im verdünnten Seewasser weitestgehend eine Rücklösung des zuvor fixierten Phosphors beobachtet werden.

Bei Überströmung des Sediments aus dem Schilfbereich bei der Wulkamündung (WU2) mit Wasser aus der Wulka (Entnahme bei WU6 und WU2) wurden im Zuge der Versuche die

Phosphorkonzentrationen in der flüssigen Phase reduziert. Bei Überströmung mit Seewasser mit deutlich geringeren Phosphorkonzentrationen wurde hingegen eine starke Mobilisierung von fixiertem Phosphor beobachtet. Die Gleichgewichtskonzentrationen lagen bei membranfiltrierten Gesamtposphor bei den Versuchen mit dem Sediment des Schilfbereiches bei der Wulkamündung dabei jeweils über jenen bei den Versuchen mit dem Sediment der anderen Schilfbereiche.

Insgesamt wurde je nach Ausgangskonzentrationen in der flüssigen Phase für die Sedimente aus den Schilfbereichen Wulka und Mörbisch auch bei aeroben Verhältnissen ein Potential für eine Mobilisierung von Phosphor ermittelt. Dieses Bild ist auch im Einklang mit den deutlich höheren Anteilen von reduktiv- und wasserlöslichem Phosphor in diesen Sedimenten (MO3 und WU2) gegenüber dem Sediment aus dem Illmitzer Bereich (IL5), welches äußerst geringe reduktiv- und wasserlösliche Anteile aufweist (siehe Teilbericht 3).

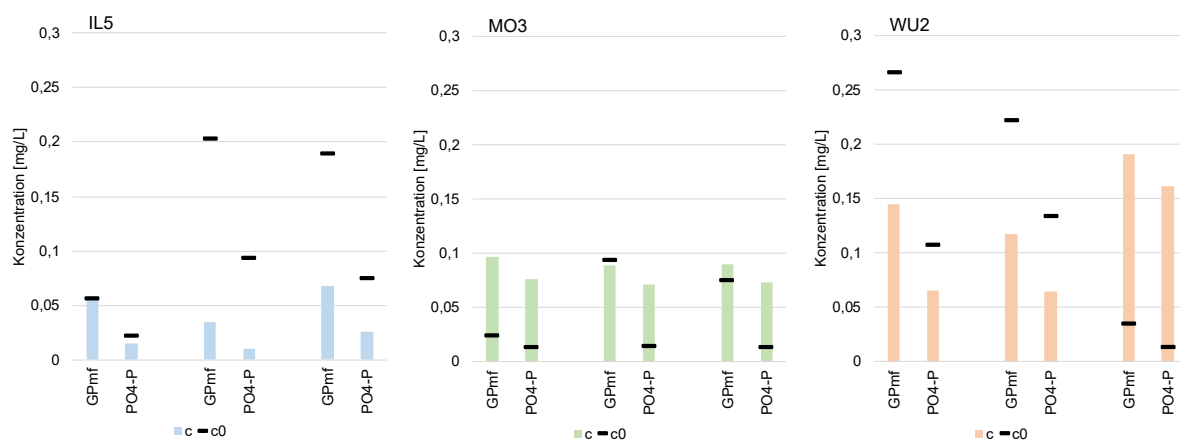


Abbildung 29. Ermittelte Endkonzentrationen an Gesamtposphor (membranfiltriert) und Ortho-gebundenen -Phosphor für die Sedimente IL5 und MO3 (jeweils von rechts: Schilfwasser, Seewasser und verdünntes Seewasser) sowie WU2 (Schilfwasser WU2, Schilfwasser WU6 und Seewasser).

Figure 29. Equilibrium concentrations of total phosphorus (membrane filtered) and ortho-phosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$) in different matrices (reed belt, lake water and diluted lake water) for different sediments IL5 and MO3 (reed belt water, lake water diluted lake water), as well as WU2 (reed belt water WU2 and WU6, lake water).

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Summary of results

Adsorption und Desorption von Schadstoffen an oder von Sedimenten werden im Wesentlichen von der Konzentration des Stoffes in der Wasserphase, der Adsorptionskapazität des jeweiligen Sediments und den physikalisch-chemischen Umweltbedingungen beeinflusst. Mit den vorliegenden Untersuchungen konnten entsprechende Tendenzen für unterschiedliche Sedimente des Neusiedler Sees untersucht werden.

Während für Kupfer, Zink und teilweise Cadmium eine erhöhte Mobilisierung bei höherer Temperatur und tendenziell anaeroben Bedingungen festgestellt werden konnte, zeigten Blei und Nickel keine durchgängige Abhängigkeit von untersuchten Sauerstoffmilieus und Temperaturniveaus. Durch die Begasung mit Stickstoff und den damit verbundenen pH-Wert-Änderungen (leichter Anstieg um circa pH 0,5) kann jedoch nicht eindeutig festgestellt werden, ob die erhöhte Mobilisierung bei anaeroben Bedingungen durch das vorherrschende Sauerstoffmilieu oder durch eine Veränderung des pH-Werts verursacht wurde. In Versuchen, in denen die maximale Mobilisierung in Schüttelkolben bei vollständiger Durchmischung durchgeführt wurde, konnte ein signifikanter Unterschied der Mobilisierung bei aeroben und anaeroben Bedingungen nur für PFOS und PFOA vom Sediment aus dem Schilfbereich in Mörbisch festgestellt werden, wobei die anaeroben Bedingungen die Mobilisierung begünstigt haben dürften.

Für PAKs wurde eine erhöhte Mobilisierung bei Einzelstoffen mit geringerem Molekulargewicht bei niedrigen Temperaturen festgestellt. Bei PAKs mit höherem Molekulargewicht wurde dagegen zumeist eine erhöhte Mobilisierung bei aeroben Bedingungen ermittelt. Allerdings wurde für einzelne Vertreter der PAKs auch ein abweichendes Verhalten festgestellt.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Schadstoffen ist zudem abhängig vom Sediment-Wasser-Verhältnis. Im Allgemeinen folgten die in Mobilisierungsversuchen erhobenen Quotienten von Gleichgewichts- und Ausgangskonzentration, in Abhängigkeit von der Sedimentkonzentration, dem Trend der Ergebnisse bei vollständig durchgemischten Schüttelversuchen. Das deutet darauf hin, dass die Diffusionsprozesse in die gesamte untersuchte Sedimentschicht (8 cm) reichen und daher das gesamte Sediment an Adsorptions- oder Desorptionsprozessen beteiligt ist.

Auf Basis spezifischer Versuchsauswertungen konnten die wesentlichen Mechanismen der Mobilisierung von Schadstoffen vom Sediment bestimmt werden. War die gemessene Gleichgewichtskonzentration kleiner als die Ausgangskonzentration, mit und ohne Berücksichtigung des Porenwassers, trat für einzelne Stoffe eindeutig Adsorption auf. Bei einer

geringeren Gleichgewichtskonzentration als die Ausgangskonzentrationen wurde Desorption festgestellt. War die Gleichgewichtskonzentration größer als die Ausgangskonzentration in der flüssigen Phase, aber dennoch geringer als die kalkulierte Ausgangskonzentration unter Berücksichtigung des Porenwasser wurde der Stoffaustausch zwischen Sediment-Porenwasserschicht und der überstehenden flüssigen Phase vorwiegend durch Diffusion des Porenwassers in die überstehende Wasserphase bestimmt. Obwohl Sediment / Porenwasser und die Wasserphase vom selben Standort entnommen wurden, kann auch eine Veränderung des Sediment-Wasser-Verhältnisses zu Änderung des Gleichgewichts führen. Im Allgemeinen konnte für die meisten der Stoffe (unabhängig von der Matrix und des Sediments) Desorption oder Diffusion, also eine Erhöhung der Konzentration in der Wasserphase, festgestellt werden. Adsorption trat lediglich für einzelne Substanz-Matrix-Kombinationen auf.

Auch für Phosphor waren die Konzentrationsveränderungen während der Mobilisierungsversuche im Wesentlichen von den Ausgangskonzentrationen der jeweiligen Matrizen abhängig. Eine Reduktion der Phosphorkonzentrationen (Gesamtphosphor membranfiltriert und Ortho-Phosphat) wurde bei Überströmung des Sediments aus dem Schilfbereich von Illmitz mit Seewasser und verdünntem Seewasser sowie bei Überströmung mit Wulkawasser (WU2 und WU6) für das Sediment aus dem Schilfbereich der Wulkamündung beobachtet. Bei allen anderen getesteten Kombination von Sediment- und Wasser-Matrizen kam es zu einer Remobilisierung des am Sediment fixierten Phosphors (Sediment aus Mörbisch, überströmt mit Schilfwasser aus dem Bereich Mörbisch, Seewasser und verdünntem Seewasser sowie Sediment aus dem Wulkamündungsbereich überströmt mit Seewasser). Diese Ergebnisse sind auch im Einklang mit den deutlich höheren Anteilen von reduktiv- und wasserlöslichem Phosphor in den Sedimenten in den Bereichen Wulka und Mörbisch gegenüber dem Sediment aus dem Illmitzer Bereich, welches äußerst geringe reduktiv und wasserlösliche Anteile aufweist und somit kaum zu einer Mobilisierung des gebundenen Phosphors tendiert (siehe Teilbericht 3).

5 RESÜMEE

RÉSUMÉ

Die Sedimente im Schilfgürtel des Neusiedler Sees haben einen entscheidenden Einfluss auf die Wasserqualität und sind an der Entfrachtung von Schadstoffen aus der flüssigen Phase über Sedimentation von Schwebstoffen und Adsorption an Sedimente maßgebend beteiligt. Das zukünftige Verhalten von Schadstoffen im Neusiedler See wird daher von der Kapazität des Sedimentes zur Fixierung von Stoffen (Adsorption) bzw. dem Ausmaß der Mobilisierung von Stoffen aus dem Sediment (Desorption) mitbestimmt. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, wie komplex diese Interaktionen zwischen Schadstoffen und dem Sediment des Schilfgürtels sind. Trotzdem konnte der Wissenstand deutlich erhöht und eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen werden.

Es ist allgemein bekannt, dass die Adsorptionskapazität von Sedimenten von den Eigenschaften der Sedimente abhängig ist. So konnte für die Sedimente des Neusiedler Sees eine Zunahme der Adsorptionskapazität mit dem organischen Gehalt und der spezifischen Oberfläche der Sedimente gezeigt werden. Mit dem Anstieg dieser Faktoren wird auch die Beladung der Sedimente mit Schadstoffen höher. Das Verhältnis zwischen Sediment und Wasser ist ebenfalls entscheidend für die Verteilung der Schadstoffe zwischen fester- und flüssiger Phase. Im Neusiedler See wird das Sediment-Wasser-Verhältnis durch die Tiefe der Diffusion in der Sedimentschicht bestimmt. Die durchgeführten Versuche zeigen deutlich, dass bei Überströmung die gesamte untersuchte Sedimentschicht (8 cm) an den Austauschprozessen zwischen Wasserphase und Sediment beteiligt ist.

Weiters zeigen die Untersuchungen, dass für Schwermetalle und PAK Adsorption an Schilfsedimente bereits in der Vergangenheit eine wesentliche Rolle bei der Entfernung dieser Stoffe aus dem Freiwasser des Sees gespielt hat und nach wie vor spielt. Die Beladung der Sedimente ist für bestimmte Stoffe, wie Blei und Kupfer, weit fortgeschritten. Eine große Relevanz einer Adsorption von im See gelösten Stoffen an den Sedimenten in den unterschiedlichen Bereichen kann für diese Stoffe nicht erwartet werden, während für Stoffe wie Zink und Nickel noch eine gewisse Adsorptionskapazität des Sediments vorhanden sein dürfte. PFOA, als ein Vertreter der Perfluortenside, adsorbiert generell sehr schlecht an den Schilfsedimenten; ein Austrag aus dem Freiwasser in das Schilfsediment und eine Speicherung in diesem Bereich spielt für diesen Stoff daher keine Rolle. Für PFOS, einem anderen Vertreter der Perfluortenside, zeigen die Schilfsedimente dagegen eine deutliche Adsorptionswirkung. Eine Relevanz für eine Entfernung aus der flüssigen Phase ist für PFOS daher durchaus möglich. Neben der Adsorption an bereits vorhandenem Schilfsediment wird es eine Entfernung von Schadstoffen aus dem Freiwasser des Sees über neu in den Schilfbereich eingetragene Schwebstoffe weiterhin geben. Die Auflandung

durch neu eingetragene Schwebstoffe stellt allerdings eine wichtige Frage für eine zukünftige Sedimentbewirtschaftung dar.

Im Gegenzug zur Funktion des Schilfgürtels als Stoffsenke ist die Möglichkeit einer Mobilisierung von Stoffen aus dem Sediment zu beachten. Bereits geringe Veränderungen des bestehenden Gleichgewichtes können zu einer Mobilisierung von Stoffen aus dem Lager der Schilfsedimente führen. Speziell für Kupfer, Zink, Cadmium und eine Reihe von PAKs konnte eine Sensibilität des Sediments für eine Mobilisierung gezeigt werden. Höhere Temperaturen und anaerobe Bedingungen dürften diese Sensitivität für Schwermetalle und einzelne PAK erhöhen. Für den Großteil der PAK wurde hingegen eine tendenziell erhöhte Mobilisierung bei aeroben Bedingungen (höhermolekulare Stoffe) und niedrigeren Temperaturen (niedermolekulare Stoffe) festgestellt. Da bei den Versuchen die Realisierung der anaeroben Bedingungen auch mit einem leichten Anstieg des pH-Wertes einher ging, kann keine gesicherte Aussage getroffen werden, ob diese Veränderung der Mobilisierung durch die Sauerstoffverhältnisse oder den pH-Wert verursacht wurden.

Insgesamt hat eine Mobilisierung von Stoffen aus dem Schilfsediment jedenfalls das Potential, die stoffliche Belastung des Sees zu erhöhen, und sollte daher bei Managementmaßnahmen in diesem Bereich in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Wenn auch eine detaillierte Bewertung aller Maßnahmen derzeit nicht möglich ist, so können jedoch aufgrund der Erkenntnisse dieses Teilberichts 6 „Laborversuche“ sowie der Kapitel zu den Schadstoffen aus den Teilberichten 3 „Physikalisch-chemische Parameter und Schadstoffe“ und 5 „Online-Sonden und Freilandversuche“ eine Reihe von grundsätzlichen Überlegungen zum Schutz des Sees vor einer Belastung mit Schadstoffen und für ein damit im Zusammenhang stehendes Management des Schilfbereiches formuliert werden:

- Eine weitere Reduktion von Schadstoffeinträgen aus dem Einzugsgebiet in See und Schilfgürtel ist anzustreben. Dies gilt zum einen für jene Stoffe, bei denen ein Risiko einer Verfehlung der Umweltqualitätsnormen gegeben ist (neben den ubiquitär problematischen Schadstoffen Quecksilber und PBDE vor allem PFOS und Vertreter der PAK), aber auch für die Vielzahl der derzeit nicht geregelten organischen Spurenstoffe, da der Neusiedler See und sein Schilfgürtel aufgrund seiner Senkenfunktion für diese Form von Belastung besonders vulnerabel ist.
- Siedlungswasserwirtschaftliche Einrichtungen stellen einen wichtigen Eintragspfad für eine Reihe von organischen Spurenstoffen dar (z.B. PFOS, PFOA). Im Zuge eines Spurenstoffkonzeptes für den Neusiedler See sollte ein Abwasserbehandlungskonzept zur Identifikation kosteneffektiver Maßnahmen zur Reduktion der Schadstoffbelastung des Sees entwickelt werden.
- Neben Emissionen aus der Siedlungswasserwirtschaft stellen Einträge aus der Landwirtschaft den zweiten wichtigen Eintragspfad für Schwermetalle und organische Spurenstoffe dar. Der Transport erfolgt vielfach partikulär gebunden über Schwebstoffe.

Schwebstoffeinträge aus dem Einzugsgebiet sollten daher soweit möglich vermieden werden (z.B. Erosionsschutz und/oder Sedimentationsbecken an der Wulka).

- Für Schwebstoffe aus dem Einzugsgebiet, deren Eintrag nicht vermieden werden kann, stellt vor allem der Schilfgürtel im Bereich der Wulkamündung einen wichtigen Retentionsraum dar, der in seiner Funktion erhalten werden sollte, da so auch partikelgebundene Schadstoffe vom Freiwasser des Sees ferngehalten werden können. Dies erscheint nur gesichert, wenn der Schilfbereich der Wulkamündung nicht verlandet und die Wulka den Schilfgürtel großflächig durchströmen kann.
- Für Schwebstoffe, die den Schilfgürtel passieren oder über andere Zuflüsse in den See gelangen bzw. durch Fällung oder Biomasseproduktion im See gebildet werden, sollte auch der Schilfgürtel anderer Bereiche langfristig als Sedimentationsraum erhalten bleiben, um einen kontinuierlichen Austrag von Schadstoffen aus dem Freiwasser des Sees zu gewährleisten. Dies setzt ein langfristiges vorausschauendes Sedimentmanagement im Schilfbereich voraus.
- Für einige Stoffe, wie es am Beispiel von PFOS gezeigt werden konnte, kann den Sedimenten des Schilfgürtels durch Adsorption auch eine Rolle zur Reduktion gelöster Schadstoffe aus dem Freiwasser zukommen. Ob im Falle eines durch Maßnahmen intensivierten Austausches zwischen Seewasser und Schilfwasser eine zusätzliche Adsorption von Stoffen aus dem Seewasser oder eine mögliche Desorption bzw. Mobilisation von Stoffen aus dem Sediment in Summe mehr begünstigt werden, kann auf Basis des derzeitigen Wissenstandes für die in diesem Teilbericht untersuchten Schadstoffe nicht entschieden werden (zu Schwebstoffen und Nährstoffen siehe Teilbericht 7 „Synthese“). Jedenfalls sollten umfassendere Maßnahmen in diese Richtung mit einem Monitoringprogramm von ausgewählten Leitparametern im betroffenen Schilfgürtel begleitet werden, um allfällige Auswirkungen erkennen zu können.
- Maßnahmen im Schilfbereich, die zu einer Umlagerung von Sedimenten und damit zu einem verstärkten Austausch zwischen Wasser und Sediment führen (z.B. Ertüchtigung von Kanälen), sind in Hinblick auf eine mögliche Mobilisierung von Schadstoffen aus dem Sediment als besonders kritisch zu betrachten. Großräumigere diesbezügliche Maßnahmen sind jedenfalls mit einem Schadstoffmonitoring zu begleiten.
- Grundsätzlich hat die im Sediment des Schilfgürtels gespeicherte Schadstoffmasse das Potential, die Qualität des Seewassers deutlich zu beeinträchtigen. Neben entsprechenden anlassbezogenen Monitoringprogrammen sollte daher – in Übereinstimmung mit den in der Strategiestudie (Wolfram et al. 2014) formulierten Zielen und Maßnahmen – für den Neusiedler See und dessen Schilfgürtel ein langfristiges Monitoringkonzept entwickelt werden, um frühzeitig Fehlentwicklungen, speziell auch in Hinblick auf eine allfällige Mobilisierung von Stoffen aus dem Schilfgürtel, erkennen zu können.

6 LITERATUR

LITERATURE

Ahrens, L., L. W. Yeung, S. Taniyasu, P. K. Lam & N. Yamashita, 2011. Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment. *Chemosphere* 85(5):731-737.

Calmano, W., J. Hong & U. Förstner, 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water science technology* 28(8-9):223-235.

Devesa-Rey, R., F. Díaz-Fierros & M. T. Barral, 2011. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain). *Environmental monitoring assessment* 179(1-4):371-388.

Duman, F., A. Aksoy & D. Demirezen, 2007. Seasonal variability of heavy metals in surface sediment of Lake Sapanca, Turkey. *Environmental monitoring assessment* 133(1-3):277-283.

Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 57:385-470.

Higgins, C. P., R. G. Luthy & technology, 2006. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environmental science* 40(23):7251-7256.

Kim, K. T., E. S. Kim, S. R. Cho, J. K. Park, K. T. Ra & J. M. Lee, 2010. Distribution of heavy metals in the environmental samples of the Saemangeum coastal area, Korea. *Coastal environmental ecosystem issues of the East China Sea*:71-90.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361-1403.

Li, C., R. Ji, A. Schäffer, J.-M. Sequaris, W. Amelung, H. Vereecken & E. Klumpp, 2012. Sorption of a branched nonylphenol and perfluorooctanoic acid on Yangtze River sediments and their model components. *Journal of Environmental Monitoring* 14(10):2653-2658.

Liang, G., B. Zhang, M. Lin, S. Wu, H. Hou, J. Zhang, G. Qian, X. Huang & J. Zhou, 2017. Evaluation of heavy metal mobilization in creek sediment: Influence of RAC values and ambient environmental factors. *Science of the Total Environment* 607:1339-1347.

Peng, J.-f., Y.-h. Song, P. Yuan, X.-y. Cui & G.-l. Qiu, 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of hazardous materials* 161(2-3):633-640.

Seo, D. C., K. Yu & R. D. DeLaune, 2008. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: batch and column experiments. *Chemosphere* 73(11):1757-1764.

Shafie, N. A., A. Z. Aris & H. Haris, 2014. Geoaccumulation and distribution of heavy metals in the urban river sediment. *International Journal of Sediment Research* 29(3):368-377.

Stephansen, D. A., A. H. Nielsen, T. Hvitved-Jacobsen, M. L. Pedersen & J. Vollertsen, 2016. Invertebrates in stormwater wet detention ponds—Sediment accumulation and bioaccumulation of heavy metals have no effect on biodiversity and community structure. *Science of the Total Environment* 566:1579-1587.

- Tessier, A., P. G. Campbell & M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51(7):844-851.
- Wolfram, G., L. Déri & S. Zech, 2014. Strategiestudie Neusiedler See – Phase 1. Studie im Auftrag der Österreichisch-Ungarischen Gewässerkommission, Wien - Szombathely, 246 pp.
- Worch, E., 2012. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter.
- Zareitalabad, P., J. Siemens, M. Hamer & W. Amelung, 2013. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* 91(6):725-732.
- Zessner, M., O. Zoboli, D. Reif, A. Amann, E. Sigmund, G. Kum, Z. Saracevic, E. Saracevic, S. Kittlaus & J. Krampe, 2019. Belastung des Neusiedler Sees mit anthropogenen Spurenstoffen: Überlegungen zu Herkunft und Verhalten. *Österr Wasser- und Abfallw* 71(11):522-536.