

Juni 2006

Fachbericht

Abbau von Tributylzinn / TBT in Sedimenten und Baggergut

Literaturübersicht, Versuche, praktische Erfahrungen

Inhalt

Einleitung

Grundlegende Eigenschaften des Tributylzinn

Abbaumechanismen für TBT

Abbau von TBT in Sedimenten unter Laborbedingungen

In situ Abbau von TBT in aquatischen Sedimenten

Abbau von TBT in Baggergut bei Landlagerung

Technischer Abbau von TBT in Baggergut

Zusammenfassung und Bewertung von TBT-Abbaudaten

Abschließende Bewertung

Anhang: Kurzbericht zum EU LIFE Projekt „Neuer Ansatz zu einer ganzheitlichen Elektro-TBT-Entgiftung von Baggergut im Pilotmaßstab“

Literatur

Die Zusammenstellung erfolgte durch Dr. Helge Bergmann, Bassenheim und Katrin Grünwald, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz; Unterstützung durch Heinz-Dieter Detzner, Hamburg Port Authority

1. Inhalt und Einführung

Thema dieses Berichtes ist die Abbaubarkeit von Tributylzinn (TBT) in Sedimenten und Baggergut. Ähnlich wie schon 2001 ein Workshop der BfG (Bergmann und Breitung, 2001) dient er dem Zweck, in kurz gefasster Form den Stand der wissenschaftlichen Kenntnisse zu beschreiben sowie die Ergebnisse in Deutschland durchgeführter Untersuchungen darzustellen. Damit sollen auch Hinweise auf neue Entwicklungen bei der Handhabung von TBT-belastetem Baggermaterial gegeben werden.

TBT wird seit langem als Wirkstoff in Antifoulinganstrichen für den Unterwasserboden von Schiffen im marinen Bereich eingesetzt. Dort hat es sich als hoch wirksam erwiesen, ist allerdings auch – bestimmungsgemäß - hoch toxisch. Der Wirkungskette folgend gelangt TBT über den Wasserpfad auch ins Sediment, wo es auf Grund der großen reaktiven Oberflächen bevorzugt adsorbiert wird. Bei Werftarbeiten treten besonders hohe Einträge auf.

Deshalb ist die Belastung der Sedimente von Häfen und Flüssen mit Tri(n-butyl)zinn(IV) (TBT) seit einigen Jahren von erheblicher Bedeutung für den Umgang mit Baggergut. In Häfen in der direkten Umgebung von Werften und Docks wurden Konzentrationen bis zu 100.000 µg/kg TBT gefunden. Aber auch im Bereich von Wasserstraßen und im Küstenbereich ist TBT in Sedimenten mittlerweile in Konzentrationen bis zu 100 µg/kg zu finden. Die toxische Wirkung für empfindliche Sedimentorganismen beginnt nach gegenwärtigen Kenntnissen bei ca. 10 µg/kg TBT.

In vielen Fällen wirkt TBT limitierend für die Umlagerung von Baggergut. Auch bei der Landbehandlung und insbesondere bei der Verwertung von Baggergut führt eine TBT-Belastung teilweise zu Problemen. Die Verwendung TBT-haltiger Farben ist in Europa ab 2003 aufgrund einer EU-Verordnung bzw. weltweit nach Ratifizierung der IMO-Vereinbarung verboten. Es ist jedoch damit zu rechnen, dass die TBT-Belastungen im Baggergut auch in den kommenden Jahren noch auf deutlich erhöhtem Niveau gegenüber Zielwerten liegen werden.

Dieser Bericht soll einen Überblick über die Möglichkeiten des Abbaus von TBT in Sedimenten geben, sei dies in situ, ex situ (an Land) oder auch in Baggergeräten. Grundlage sind nationale und internationale Fachveröffentlichungen sowie in Deutschland durchgeführte Untersuchungen.

Die aufgeführten Ergebnisse beziehen sich generell auf den Abbau von TBT und anderer zinnorganischer Verbindungen (ZOV) in Baggergut. Soweit bei den Untersuchungen die Konzentrationen weiterer organischer Schadstoffe ebenfalls verringert werden, ist dies jeweils in den Kapiteln beschrieben, allerdings ohne Details.

2. Grundlegende Eigenschaften des Tributylzinn*

Organische Zinnverbindungen ZOV und besonders Tributylzinnverbindungen zählen zu den giftigsten Stoffen für Wasserorganismen, die bisher in die Umwelt gelangt sind. Sie können schon in sehr geringen Konzentrationen eine weitreichende Schädigung auf das aquatische Ökosystem zur Folge haben.

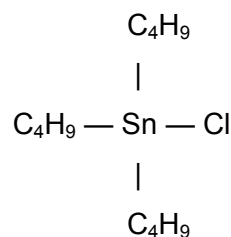
Die Anzahl der am Zinn gebundenen organischen Substituenten und anorganischen Gruppen sowie ihr Verhältnis zueinander beeinflussen die physikochemischen Eigenschaften wesentlich. Hinzu kommt, dass aufgrund der unterschiedlichen Bindung in den Molekülen Stabilität und chemisch-physikalische Eigenschaften der einzelnen ZOV sehr verschieden sind.

2.1 Chemische Struktur und Eigenschaften

Zinn bildet wie eine Reihe anderer Metalle mit organischen Substanzen sog. metallorganische Verbindungen, in diesem Fall zinnorganische Verbindungen (ZOV). Sie lassen sich mit der folgenden allgemeinen Formel beschreiben:



R ist dabei ein organischer Molekülrest, X ein anorganischer Molekülteil oder ein Atom. Die Strukturformel für die Substanz Tributylzinnchlorid mit R = Butyl (-C₄H₉), die vielfach als Biozid eingesetzt wurde, sieht zum Beispiel folgendermaßen aus:



Aufgrund der unterschiedlichen Bindung in den Molekülen sind Stabilität und chemisch-physikalische Eigenschaften der einzelnen ZOV sehr verschieden: Einige sind z.B. bei Raumtemperatur stabil gegenüber Wasser und Luft, andere verändern sich leicht, was deren Untersuchung erschwert. Die Toxizität nimmt mit der Länge (Methyl- bis Butyl-) und der Anzahl (Mono bis Tri) der Molekülreste R zu. Aus diesem Grund ist das TBT der toxischste Vertreter der in Schiffsanstrichen verwendeten zinnorganischen Verbindungen und daher von besonderer Bedeutung.

2.2 Physikalische Eigenschaften und Erscheinungsformen

Allgemein ist die Löslichkeit von Zinnorganika in Wasser gering, der Dampfdruck niedrig. Die Polarität von zinnorganischen Verbindungen steigt an vom symmetrischen Typ R₄Sn über Verbindungen vom Typ R₃SnX bis hin zum kristallinen R₂SnX₂. Die Wasserlöslichkeit der Verbindungstypen verhält sich ebenso. In Meerwasser wurde auch eine Aufkonzentrierung in der oberflächenschicht des Wassers (Mikrofilm) beobachtet.

* teilweise entnommen aus Bergmann et al. (1997)

Bei allen ZOV besteht eine Tendenz zur Anreicherung (Adsorption) in Schwebstoffen und Sedimenten in den Gewässern. Sie nimmt mit der Anzahl der organischen Substituenten R zu und ist zudem abhängig von deren Art. Das Verteilungsverhalten der ZOV und speziell von TBT war Gegenstand zahlreicher Studien. Schwerpunkt war die Ermittlung von Verteilungskoeffizienten zwischen Sediment und Wasser bzw. Schwebstoff und Wasser. Die Tributylzinn-Konzentration in Sedimenten ist um ca. 100 – 10.000 mal höher als in der darüber liegenden Wasserphase. Der weite Variationsbereich der Verteilungskoeffizienten wird von den Autoren hauptsächlich auf lokale Einflussgrößen zurückgeführt (s. Kap. 3). Als wichtige Einflussgrößen für das Verteilungsverhalten wurden festgestellt:

- Art und Zusammensetzung des Sediments
- Konzentration an ZOV in der Wasserphase
- Schwebstoffkonzentration.
- Salinität
- pH-Wert

2.3 Ökotoxikologische Eigenschaften

Organische Zinnverbindungen und besonders Tributylzinn weisen bestimmungsgemäß eine hohe biozide Wirkung auf und zählen zugleich zu den für Wasserorganismen giftigsten Stoffen, die bisher in die Gewässer gelangt sind. Besonders Mollusken zeigen empfindliche Reaktionen, unter Einfluss von ZOV entwickeln sich krankhafte Veränderungen der weiblichen Geschlechtsorgane bis hin zur Sterilität. TBT zeigt schon bei einer Konzentration um 1 ng/l eine Schädigung von Austernlarven. Empfindliche Reaktionen zeigen auch die marinen Vorderkiemerschnecken (*Prosobranchia*) mit der Ausbildung des sogenannten Imposex- oder Pseudohermaphroditis-Phänomens. Dies kann zum Aussterben ganzer Populationen führen. Auch andere Effekte auf Mollusken können unter Einwirken von zinnorganischen Verbindungen auftreten und schwerwiegende Auswirkungen auf lokale Populationen haben: Reduktion des Körpergewichts, Wachstumshemmungen und histopathologische Veränderungen bis hin zu erhöhter Sterblichkeit.

2.4 Anwendungen von Organozinnverbindungen und Einträge in die Gewässer

Trisubstituierte Zinnorganika sind der wirksame biozide Anteil der aufwuchshemmenden Anstriche für Schiffe, sogenannte Antifouling-Farben. Hauptsächlich Tributylzinnverbindungen (TBT), teilweise unterstützt von Triphenylverbindungen (TPhT), verhindern die Besiedelung der Schiffsrümpfe mit Algen, Muscheln und Seepocken. Diese Farben sind daher eine der bedeutenden Quellen für die Emission von Zinnorganika in die Umwelt.

Zum einen geben die Antifoulingfarben die bioziden Wirkstoffe abhängig von der Freisetzungsrate (leaching rate) an das Umgebungswasser und in das Sediment ab. Daher finden sich in Wasserwegen (Wasserstraßen und Häfen), aber auch schon im Meer oft erhöhte Gehalte im Sediment.

Zum anderen kann bei Werftarbeiten an Schiffen mit TBT belastetes Material anfallen (Abstrahlen alter Farben, Neuanstriche, beim Ausdocken). Schon beim Auftragen ZOV-haltiger Farben können z.B. durch Verwehung Farbpartikel in die Umgebung gelangen. Aus diesen Gründen finden sich in Sedi-

menten aus Bereichen von Yachthäfen, Slipanlagen und Werften die höchsten Konzentrationen an Tributylzinnverbindungen (Kuballa 1994).

In der Nähe von Werften, Docks und anderen Bereichen zur Bearbeitung von Schiffen kann TBT partikulär in so genannten paint flakes vorkommen, die inhomogen im Sediment verteilt sind. Die Quelle hierfür ist Material, das u.a. bei der Reinigung von Schiffen und beim Abtragen alter und Aufbringen neuer Außenanstriche entsteht (Kuballa et al. 2001). TBT-Konzentrationen in derartigen Hafenbereichen können Werte bis $> 100.000 \mu\text{g/kg}$ erreichen. Aus diesen Partikeln diffundiert das TBT nur langsam in die Umgebung und unterscheidet sich daher deutlich in seinem Desorptionsverhalten von sedimentgebundenem TBT. Die Anwesenheit TBT-haltiger Farbpartikel führt bei Untersuchungen des TBT immer wieder zu analytischen Extremwerten, zu Verzerrungen bei der Interpretation von Verhaltensmustern und damit auch bei Abauraten. Bei allen Untersuchungen und Bewertungen ist dieser Umstand zu berücksichtigen.

Eine schematische Darstellung des Eintrags, der Verteilung und des Verbleibs von TBT ist in Abb.1 dargestellt.

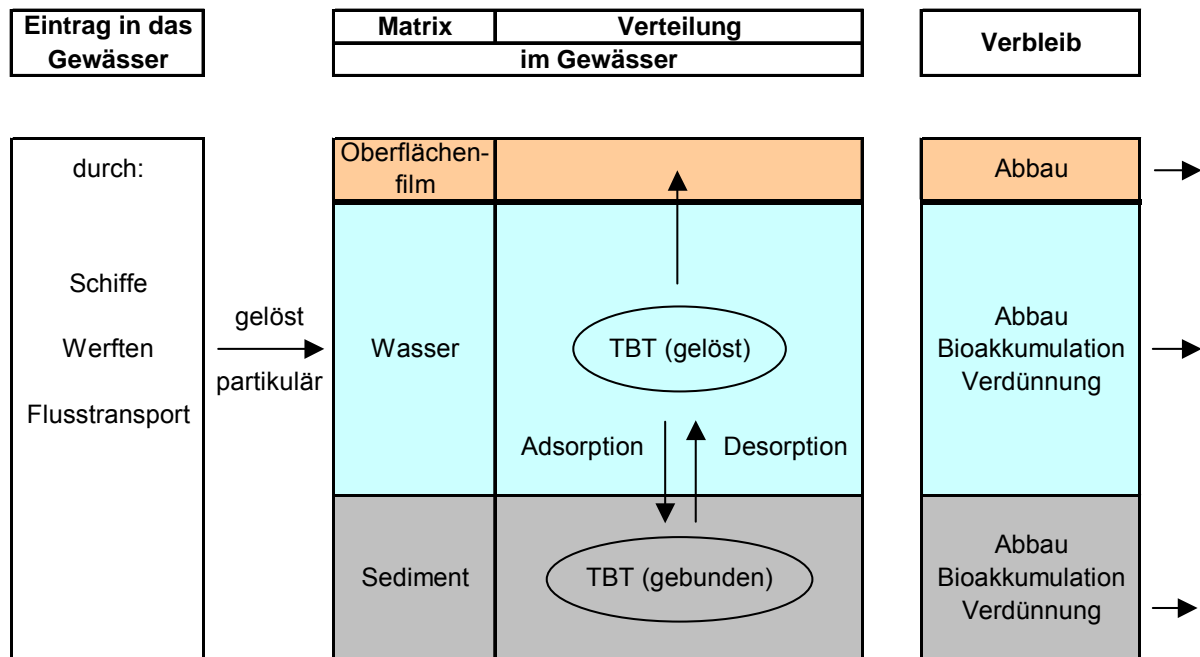
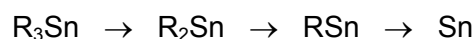


Abb. 1: Schematische Darstellung von Eintrag, Verteilung und Verbleib von TBT in Gewässern. Mit „Verdünnung“ ist hier die in Gewässern erfolgende Vermischung mit geringer belastetem bzw. unbelastetem Material gemeint.

3. Abbaumechanismen für TBT

Organozinnverbindungen werden unter der Einwirkung verschiedener Einflüsse abgebaut. Dabei wird im Verlauf des Abbaus über mehrere Schritte der organische Rest R abgespalten, bis anorganisches Zinn entsteht.



Beim Tributylzinn (R = Butyl-) erfolgt dieser Abbau über das Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT).

Gleichzeitig mit dem Verlust der organischen Gruppen verringert sich die biologische Aktivität (Toxizität). Die Abbaubarkeit, häufig ausgedrückt als **Halbwertszeit $T_{1/2}$** , ist ein wichtiger Parameter der jeweiligen zinnorganischen Verbindung, da sie - neben der Toxizität - mitentscheidend ist für deren Gefährlichkeit in der Umwelt.

Halbwertszeit und Abbaurate

Die **Halbwertszeit $T_{1/2}$** (nach DIN 25404) gibt die Zeitspanne an, in der die Hälfte eines Ausgangsmaterials, hier des TBT, zerfallen oder umgewandelt ist. Liegt z.B. eine Konzentration von 1.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TBT im Sediment vor und $T_{1/2}$ beträgt 1 Jahr, so werden im 1. Jahr der Untersuchung 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TBT abgebaut, im zweiten 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ usw. Da es sich bei der Halbwertszeit um eine mathematisch berechnete Größe handelt, muss zu ihrer Berechnung eine Funktion mit einer ausreichenden Zahl von Stützwerten (Zwischenwerten) gebildet werden. Die experimentelle Bestimmung erfordert daher wiederholte chemische Analysen der Sedimentproben, die über einen längeren Zeitraum unter konstanten Bedingungen gelagert werden.

Daneben wird insbesondere bei technischen Abbauprozessen die **Abbaurate** von TBT in Sedimenten angegeben. Sie beschreibt das Verhältnis der Anfangskonzentration von TBT im Baggergut und der Endkonzentration nach der Behandlung. Liegt z.B. die TBT-Konzentration vor der technischen Behandlung bei 1.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und danach bei 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TBT (5 % Rest), beträgt die Abbaurate 95 %. Im Gegensatz zur aufwändigeren Halbwertszeit benötigt man zur Bestimmung der Abbaurate lediglich die Ausgangs- und Endkonzentrationen.

Der Abbau des TBT in gelöster und adsorbierter Form kann über verschiedene biologische, chemische und physikalisch-chemische Prozesse erfolgen, die in diesem Bericht beschrieben werden:

biologisch (Abbau durch Mikroben)	- aerob
	- anaerob
chemisch:	- Oxidation
	- Reduktion
chemisch-physikalisch:	- elektrochem. Oxidation / Reduktion
	- Thermolyse

Abbau durch Mikroorganismen

Biologische Prozesse haben die größte Bedeutung für den TBT-Abbau im aquatischen Milieu (Ökosysteme, Spülfelder, technischer Abbau). In zahlreichen Studien wurden biologische Abbauvorgänge in Wasser und in Sedimenten nachgewiesen. Im Feststoff findet der Abbau vor allem unter aeroben Bedingungen statt, wie sie an der Sedimentoberfläche oder in Schwebstoffen herrschen. Im anaeroben Milieu dagegen wurden die Halbwertszeiten in der Größenordnung von Jahren bis Jahrzehnten geschätzt. Die Abbaugeschwindigkeit ist von den beteiligten Mikroorganismen, Temperatur, pH-Wert, und der Gegenwart von Mineralstoffen und leicht abbaubarer organischer Substanz abhängig.

Der biologische Abbauvorgang basiert auf der Spaltung der Kohlenstoff-Zinn-Bindung und der Bildung von Derivaten. Bei der schrittweisen oxidativen Debutylierung entsteht Dibutylzinn (DBT), das weiter zu Monobutylzinn (MTB) und ionischem Zinn abgebaut wird (s. Formel oben). Es liegt eine Kinetik erster Ordnung vor, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Umsetzung von TBT zu DBT ist. Die Methylierung unter anaeroben Verhältnissen führt zur Bildung von Methylderivaten des TBT. Sie wurde nur in einzelnen Fällen nachgewiesen (u.a. Yonezawa 1994), wird gegenwärtig aber als relativ bedeutungslos angenommen.

3.1 Abbau in Wasser – bekannte Literatur

Bei Versuchen mit kontaminierten Proben wurde gezeigt, dass der TBT-Abbau in der Größenordnung von Tagen bis wenige Wochen stattfindet. Er ist hauptsächlich auf biologische Prozesse zurückzuführen und wird durch Lichteinfluss beschleunigt. Für den Abbauprozess sind photosynthesefähige Algen von Bedeutung. Kieselalgen in marinen Gewässern setzen TBT unter Lichteinfluss schnell zu geringer toxischen Derivaten um (Lee et al. 1989, Seligman et al., 1986 und 1989).

An Standorten, die unterschiedlich mit TBT belastet waren, wurde eine höhere Abbaurate dort gefunden, wo auch die Ausgangskonzentrationen höher waren. Offensichtlich findet bei erhöhtem TBT-Angebot eine Adaptation oder Selektion zugunsten spezieller TBT-metabolisierender Organismen statt. Die Halbwertszeiten von TBT lagen im Winter und im Sommer in vergleichbaren Größenordnungen (Seligman et al., 1986 und 1989). In anderen Studien werden im Winter erheblich längere Abbauprozesse gemessen (Maguire et al., 1985).

Allgemein wurde festgestellt, dass der Abbau von TBT in der Wasserphase um mehr als eine Größenordnung rascher vor sich geht ($T_{1/2}$: \pm 5 bis 20 Tage) als im Sediment ($T_{1/2}$: \pm 100 bis 800 Tage). Dies ist von großer Bedeutung, da sedimentgebundenes TBT unter geeigneten Bedingungen (z.B. Aufwirbeln im Ästuar) durch Desorption in die Wasserphase gelangt und dort rascher als im Sediment abgebaut wird

3.2 Abbau in Sedimenten (in situ, ex situ) – bekannte Literatur

Die Studien über den Abbau von TBT in Sedimenten lassen sich in vier Gruppen gliedern:

- a. Kontrollierter Abbau in Labortanks über längere Zeiträume (Kap. 4)
- b. Abbau unter natürlichen Bedingungen in Sedimenttiefenprofilen (Kap. 5)
- c. Abbau unter natürlichen Bedingungen bei der Landlagerung von Baggergut (Kap. 6)
- d. Kontrollierter Abbau im technischen Maßstab (Kap. 7)

Alle vier Ansätze stellen nur eine eingegrenzte Annäherung an natürliche Ökosysteme dar. Deswegen gestaltet sich die Bewertung der Ergebnisse als schwierig. Dies zeigen z.B. die Ergebnisse von Landmeyer (2004) deutlich: Die in seinen Feldversuchen ermittelten Halbwertszeiten waren 2 bis 3 mal niedriger als die mit denselben Sedimenten in Laborversuchen ermittelten.

Neben dem eigentlichen Abbau, d.h. dem Zerstören der Verbindung, kann die Verdünnung wie die Adsorption bzw. Desorption aus einem Medium in das andere zu einer Verringerung der TBT-Konzentrationen führen. Nach Watanabe (1995) muss bei der Bestimmung und Bewertung von Abbauraten für TBT in Sedimenten auch dessen Desorption in das Porenwasser und die darüber liegende Wasserphase beachtet werden. Dieser physikalische Desorptionsvorgang ist abhängig von der Beschaffenheit des Sedimentes und von der Strömung des Wasserkörpers. Vermutlich aus diesem Grund sind in der Literatur über den Anteil der Desorption an der Verringerung von TBT in Sedimenten keine stichhaltigen Daten zu finden.

Entsprechend diesen stark schwankenden Bedingungen kann der Abbau wie auch die gesamte Verminderung der Konzentrationen von TBT in Küstengebieten sehr unterschiedlich verlaufen. Die zum Teil erheblichen Unter-

schiede der ermittelten Halbwertszeiten für TBT in Sedimenten sind darauf zurückzuführen.

4. Abbau von TBT unter Laborbedingungen

Untersuchungen zum Abbau von TBT in Sedimenten sind in der Natur aufgrund der zahlreichen und kaum steuerbaren Einflüsse nur bedingt für Prognosen zu verwenden. Untersuchungen unter Laborbedingungen erlauben es hingegen, den Einfluss einzelner ausgewählter Faktoren (z.B. der Temperatur) genauer zu betrachten, wobei alle anderen Faktoren konstant gehalten werden können.

Im Lauf der Jahre wurden für diese Untersuchungen verschiedene Sedimente mit unterschiedlichen Ausgangsparametern unter kontrollierten Bedingungen gelagert, im Wesentlichen:

Parameter	Versuchsbedingung		
Sedimentzustand	aerob	↔	anaerob
	steril	↔	nicht steril
TBT-Gehalt	niedrig	↔	hoch
	natürlich	↔	aufgestockt
Temperatur	niedrig	↔	hoch
Nährstoffgehalt	niedrig	↔	hoch
Wassergehalt	niedrig	↔	hoch
Mikroorganismen	adaptiert	↔	nicht adaptiert

Zusätzlich wurden neben der Ausgangssubstanz TBT auch seine Abbauprodukte Di-, Monobutylzinn und anorganisches Zinn sowie weitere Parameter (u.a. Sulfid, Sulfat, TOC, BSB₅), die einen Rückschluss auf den aktuellen Zustand des Sedimentes erlauben, bestimmt.

Die obige Liste zeigt allerdings auch das Dilemma, das ähnlich wie bei den Untersuchungen von Sedimenten in der Natur auftritt: Die genannten Rahmenbedingungen und Versuchsparameter können in beliebiger Auswahl kombiniert werden. Dies führt dazu, dass auch die Untersuchungen unter Laborbedingungen quantitativ praktisch nicht miteinander vergleichbar sind. Ein weiterer Nachteil dieser Vorgehensweise sind die künstlichen Bedingungen, die so in der Natur nicht vorliegen (z.B. steriles Sediment) und damit nicht mit Messungen aus der Natur direkt vergleichbar sind.

Andererseits bringen diese kontrollierten Laboruntersuchungen klare Erkenntnisse über den Verlauf des TBT-Abbaus wie auch eine Absicherung der Versuchsergebnisse. Die Ergebnisse sind von allgemeinerer Gültigkeit und Anwendbarkeit als die nur zeitlich, räumlich und lokal gültigen Resultate aus der Natur. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Bedingungen für eine Landlagerung oder die technische Sanierung von TBT-belastetem Baggergut dahingehend zu optimieren, dass ein möglichst rascher TBT-Abbau erfolgt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der TBT-Abbau in Sedimenten besonders durch folgende Faktoren ermöglicht bzw. beschleunigt wird:

- Aerober Sedimentzustand,

- erhöhte Temperatur,
- erhöhter Nährstoffgehalt und
- Anwesenheit adaptierter Mikroorganismen.

Eine Auswahl der in der Literatur gefundenen Halbwertszeiten ist in Tab. 1 zusammengestellt. Weitere Detailangaben sind der Literatursammlung zu entnehmen.

Tabelle 1: Halbwertszeiten von TBT in Sedimenten aus Laboruntersuchungen

Temperatur [°C]	TBT-Anfangskonzentrationen [µg/kg]	Halbwertszeit [Jahre]	Messdauer [Jahre]	Sedimentstatus	Literatur			
A. Sediment aerob								
12	--	1	2	natürl. Gehalt	Waldock et al. 1990			
14	450	0,98	0,99	natürl. Gehalt	Dowson et al. 1996			
	700	1,02		aufgestockt				
	930	1,61						
	1.300	2,12						
20	565.000	0,21	0,52	Schlick (a) aufgestockt	Landmeyer 2004			
	565.000	0,08	0,15	Schlick (b) aufgestockt				
5	320	1,73	1,0	natürl. Gehalt	Bergmann u. Brandsch (2000) Brandsch (2001a-b) Brandsch et al. (2001c-d)			
15		0,77						
25		0,37						
35		0,17						
45		0,1						
55		0,08						
5	6.600	1,5						
15		0,82						
25		0,58						
35		0,38						
45		0,13						
55		0,13						
B. Sediment anaerob								
12	--	1,9				2	natürl. Gehalt	Waldock et al. 1990
14	450	> 10	0,99	natürl. Gehalt	Dowson et al. 1996			
	700							
	930							
	1.300							
25	320	2,75	1,8	natürl. Gehalt	Brandsch (2001a-b) Brandsch et al. (2001c-d)			
	6.600	2,9						

5. In Situ-Abbau von TBT in aquatischen Sedimenten

Für die Bewertung der Konzentrationen von TBT in Sedimenten ist dessen Abbau unter natürlichen Bedingungen von grundlegender und praktischer Be-

deutung. Wie bereits in Kap. 2 dargestellt, gestalten jedoch die großen Unterschiede in den natürlichen Reaktionsbedingungen den Vergleich und die Bewertung von Untersuchungsergebnissen schwierig. So machte beispielsweise de Mora (1989) bei seiner Bestimmung der TBT-Halbwertszeit in Sedimentkernen u.a. folgende Annahmen:

- Die Sedimentationsrate an der Probenahmestelle ist konstant.
- Die Sedimentschichtung wurde nicht in größerem Maße gestört.
- Der TBT-Eintrag in die Sedimente ist über die Sedimentationszeit konstant.
- Die Abnahme der TBT-Konzentrationen in den Sedimentkernen ist ausschließlich auf Abbau zurückzuführen. Desorption oder Bioturbation werden nicht berücksichtigt.

Bei anderen Untersuchungen wurden andere, zum Teil noch komplexere Annahmen gemacht, wie z.B. von Watanabe (1995), der Desorption in das Porenwasser und in den darüber liegenden Wasserkörper berücksichtigte. Ein solches Modell führt grundsätzlich zu einer rascheren Abnahme von TBT-Konzentrationen in Sedimentkernen durch Abbau + Desorption und damit zu kürzeren „Halbwertszeiten“.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ist es bei Sedimenten in Gewässern eher angebracht, insgesamt von einer „Verringerung“ der TBT-Konzentrationen gemäß dem Schema in Abb. 2 zu sprechen als lediglich von Abbau.

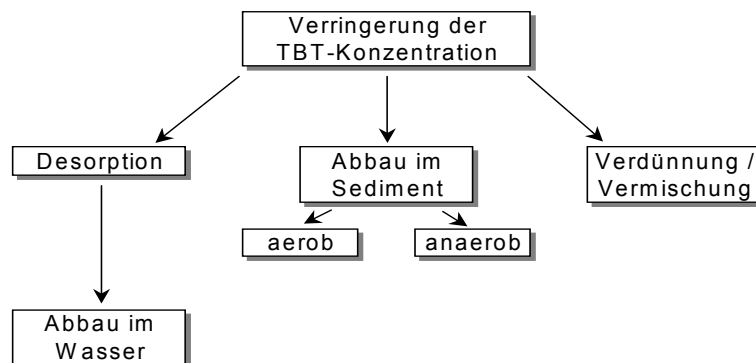


Abb. 2: Schematische Darstellung der Verringerung von TBT-Konzentrationen im Sediment unter natürlichen Bedingungen

Als wesentliche Parameter, die den Abbau von TBT in Sedimentschichten in der Natur beeinflussen, sind (ähnlich wie in Kap. 4) zu nennen:

Einfluss auf den TBT-Abbau		Parameter
Förderung bei	Hemmung bei	
hoher	niedriger	Temperatur
aerobem	anaerobem	Sauerstoffzustand
hohen	niedrigen	Nährstoffgehalten
niedrigem	hohem	TBT-Gehalt
hoher (Schlick)	niedriger (Sediment kompakt)	Porosität

Sie sind jedoch schwierig zu berücksichtigen, da sie unter natürlichen Bedingungen zeitlich und räumlich wie auch von einem Untersuchungsgebiet zum anderen äußerst variabel sind.

Aus dieser Auflistung ist zu ersehen, wie groß die Unwägbarkeiten bei der Bestimmung der Abbauraten an einzelnen Probenahmestellen und entsprechend variabel die Ergebnisse dieser Abschätzungen sind, möglicherweise auch nur regional repräsentativ. Aus den genannten Gründen wird auf eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse aus den zahlreichen Untersuchungen verzichtet. Stattdessen wurden in Tabelle 2 einige Halbwertszeiten, die an Sedimentkernen in der Natur bestimmt wurden, zusammengestellt.

Es ist darauf hinzuweisen, dass in der zitierten Literatur in einzelnen Fällen kein verwertbarer Verlauf der TBT-Konzentrationen angegeben wurde. Zudem wurden die TBT-Konzentrationen entweder als Zinn (Sn), als TBT oder als hexan-extrahierbarer TBT-Anteil angegeben. Alle Zahlen müssen daher als Schätzungen unter speziellen Untersuchungsbedingungen gelten und geben nur einen groben Überblick.

Tabelle 2: Halbwertszeiten von TBT aus Untersuchungen von Sedimenten in Gewässern

Halbwertszeit [Jahre]	TBT-Konzentrationen [µg/kg]		Anmerkung	Literatur
	Anfang	Ende		
0,31	1.030		Sediment+Wasser	Maguire (1985)
0,45				Stang (1986)
0,47	14.000	1,5		Landmeyer (2004)
0,95	2.368	341		
1,26				Watanabe (1992)
0,27 bis 2,19			Modellrechnung	Watanabe (1995)
1,85	ca. 250			de Mora (1989)
2	195/63	60/19		Sarradin (1995)
2,6				de Mora (1995)
> 10	2.800	380	grobe Schätzung	Fent (1995)
87 (!)			subarktisch	Viglino (2004)

6. Abbau von TBT in Sedimentmaterial bei Landlagerung

Die Ermittlung von Abbaumechanismen und Halbwertszeiten von TBT in Sedimenten können zwei Zwecken dienen: Einmal der Abschätzung des ökologischen Gefahrenpotentials in den Gewässern, zum anderen der Entwicklung von Prozessen, die TBT-Gehalte in belastetem Baggergut an Land - effektiver als in der Natur - auf ein gewünschtes Maß verringern. Dazu wurden in den vergangenen Jahren zwei Wege beschritten:

- Der Abbau größerer, mäßig belasteter Mengen auf Spülfeldern (dieses Kap. 6) und
- die Entwicklung technischer Prozesse für die Sanierung kleinerer, aber höher belasteter Mengen (s. Kap. 7).

Von einer ersten Untersuchung berichtete Prexl (2001b). Nach der Ablagerung mehrerer Baggergutchargen auf einem Spülfeld 1992/93 ohne weitere Behandlung wurde nach 6 sowie 8 Jahren der TBT-Gehalt in zwei verschie-

denen Tiefen des Spülfeldes gemessen (0-30, 30-60 cm). Insgesamt war gegenüber den Anfangskonzentrationen ein mittlerer Abbau an TBT von 98 und 94 % in der oberen bzw. unteren untersuchten Schicht zu erkennen (s. Tab. 3).

Henneberg berichtete über TBT-Untersuchungen in Spülfeldern der Hansestadt Rostock (Henneberg 2001). Dort wurde in Mieten aufgesetztes Baggergut mehrfach durchmischt und dadurch belüftet. Im Laufe des Beobachtungszeitraums 1998-2000 konnte ein deutlicher Rückgang der TBT-Gehalte um 93 % beobachtet werden (Tab. 3).

Das umfangreichste Untersuchungsprojekt auf einem Spülfeld in Deutschland wurde 1999-2002 von bremenports (früher Hansestadt Bremisches Hafenam) in Bremerhaven durchgeführt. Ziel war es zu untersuchen, „...inwieweit durch großtechnisch mögliche und betriebswirtschaftlich sinnvolle Behandlungsverfahren ein Schadstoffabbau im Baggergut möglich ist, so dass von diesem keine Gefährdung für die Umwelt ausgeht...“ (bremenports 2002). Baggergut wurde auf dem „Spülfeld westlich der Lune“ in mehreren getrennten Feldern abgelagert und unterschiedlich behandelt. Folgende Varianten wurden gewählt:

Variante	Beschreibung
1	Herkömmliches Spülfeld (eingespült, unbehandelt)
2	Miete mit nicht-konditioniertem, entwässertem Baggergut
3	nicht-entwässertes Baggergut mit Belüftung
4	Mieten mit diversen Zuschlagstoffen
5	Container, mit Belüftung und Zuschlagstoffen
6	Spülfeld, unterschiedliche Schichthöhen (25 / 50 / 75 cm)
7	Mieten unterschiedlicher Höhe, (a) mit, (b) ohne Umsetzung
8	Bepflanzungsversuche

Es zeigte sich, dass die TBT-Abbaurrate durch aktive Belüftung des Baggergutes im nicht entwässerten Zustand, durch intensive mechanische Umsetzung und durch strukturverbessernde Substanzen deutlich gesteigert werden kann. Als gelegentlich limitierender Faktor wurde der Mangel an leicht abbaubarer Substanz gefunden, die vermutlich beim Co-Metabolismus erforderlich ist. Die Ergebnisse sind in mehreren Veröffentlichungen beschrieben (Baeker u. Binder 2001, Brandsch et al. 2001c-d, bremenports 2002).

In Hamburger Baggergut-Trocknungsfeldern ergaben orientierende Messungen ähnliche Ergebnisse. Insbesondere zu Beginn der Trocknung ist der Abbau deutlich. Da der Abbau unter aeroben Bedingungen erfolgt, lässt sich die Abbaugeschwindigkeit wahrscheinlich durch häufiges Wenden des Baggerguts positiv beeinflussen.

Als Fazit aus allen beschriebenen Untersuchungen wurden als Parameter, die den TBT-Abbau auf Spülfeldern besonders beeinflussen, genannt:

- Temperatur: Unterschiede Sommer - Winter, Oberfläche – Tiefe
- Durchlüftung des Baggergutes
- Bioaktivität in Abhängigkeit von adaptierten Mikroorganismen
- Anwesenheit von Nährstoffen und organischer Substanz

Diese Parameter entsprechen naturgemäß denen, die auch bei Labor- und Feldversuchen als besonders wichtig erkannt worden waren. Durch ihre Optimierung auf einen effektiven TBT-Abbau führten sie folgerichtig auch zu deutlich kürzeren Abbauraten als in den in Gewässern liegenden Sedimenten.

Wegen der geringen Datenmengen in den Zeitreihen wurden in keinem der beschriebenen Projekte Halbwertszeiten für den TBT-Abbau ermittelt. In Tab. 3 sind daher lediglich Abbauraten mit einigen Randparametern zusammengefasst.

Ob zu der in Spalte 5 genannten „Abbauraten“ auch Desorption und physikalischer Austrag beigetragen haben, ist möglich, aber nicht bekannt. Gemäß den nachfolgend beschriebenen Austragsversuchen ist dieser Beitrag an der Verringerung der TBT-Gehalte als unbedeutend einzuschätzen.

Tabelle 3: Abbauraten von TBT in Baggergut auf Spülfeldern

Zeitraum [Jahre]	Tiefe [cm]	Behandlung des Bagger- gutes	Anfangs- konzentration [µg / kg]	Abbauraten [%]	Literatur
8	0 – 30	keine	3.800 *	98	Prexl (2001a)
	30 - 60	keine	690 *	94	
2		Belüftung	82	93	Henneberg (2001)
2		Var. 1	420	52	bremenports (2002)
2		Var. 2	350	25-50	
0,25		Var. 3	340	30	
1		Var. 4	135-230	33-67	
0,41		Var. 5	193	43	
1		Var. 6	190-310	0-42	
1		Var. 7a	220-310	0-20	
1		Var. 7b		22-39	
1,5		Var. 8	380-450	--	

* Angabe von Zinn (Sn) in TBT umgerechnet: Konz. (TBT) = Konz. (Sn) • 2,44

6.1 Austrag von TBT aus Spülfeldern

Wird TBT-belastetes Baggergut auf Spülfeldern untergebracht, sind neben dem Abbau mehrere Emissionspfade für TBT denkbar:

- über Sickerwasser zum Grundwasser
- über den Ablauf von Oberflächenwasser
- durch die Aufnahme in Pflanzen
- durch Verdriftung über die Luft

Von zwei Spülfeldern sind hierzu Untersuchungen bekannt (Nowak 2001, bremenports 2002). Folgende Voraussetzungen wurden dazu postuliert:

- Das Adsorptionsvermögen des Bodens gegenüber TBT ist hoch
- Das Ablaufwasser wird gesammelt und gereinigt
- Die Pflanzen auf dem Spülfeld werden nicht genutzt
- Das Spülfeld unterliegt nur geringfügig der Winderosion

Als Fazit zeigte sich, dass die Abnahme der TBT-Konzentrationen im deponierten Baggergut auch durch Ablauf an der Oberfläche und durch Aufnahme in Pflanzen erfolgen kann. Über keinen der möglichen Pfade wurde aber tatsächlich ein TBT-Austrag in Bereiche außerhalb des Spülfelds gefunden.

7. Technischer Abbau von TBT in Baggergut

7.1 Übersicht

In den Kap. 2 - 4 wurden die wichtigsten derzeit bekannten Mechanismen und Parameter für den TBT-Abbau in Sedimenten beschrieben. Sie können als Grundlage genutzt werden, um hohe TBT-Gehalte in Baggergut durch technische Maßnahmen an Land gezielt zu verringern. Ziel einer solchen Sedimentbehandlung ist es, in möglichst kurzer Zeit den TBT-Gehalt in Baggergut auf ein vorgegebenes Maß zu bringen. Eine weitere Bedingung wären wirtschaftlich vertretbare Kosten einer solchen Behandlung. Folgende technischen Prozesse wurden bisher erprobt:

- Mechanische Trennung nach Größe oder Dichte:
 - Hydrozyklone und Schaumflotation
- Immobilisierung des TBT im Sediment
 - Vermischung mit Zuschlagstoffen
- Physikalisch-chemische Bearbeitung
 - Elektrochemische Oxidation / Reduktion
 - Druck-Thermolyse
 - Thermische Desorption
 - Chemische Oxidation
- Biologische Bearbeitung
 - Belüftung
- Abbau in Abwässern

Diese Methoden können vor allem auf Baggergut mit hoher TBT-Belastung angewandt werden, die wiederum häufig durch TBT-haltige Farbpartikel verursacht wird.

Tabelle 4: Abbauraten von TBT durch technische Behandlung von Baggergut

Behandlung des Baggergutes	Zeitraum	Anfangskonzentration [µg / kg] *	Abbau gesamt [%]	Literatur
Elektrochemische Oxidation	24 h	66.300	99,5	De Becker (2004)
	24 h	8.550	98	
	24 h	96.500	99,9	Stichnote (2001a)
	2 h	2.600	98,5	Stichnote (2001b)
	3 h	190	83	Arevalo (2004)
Belüftung (aerob, Nährstoffe)	180 T.	6.200	74-86	De Becker (2004)
	50 T.	400	40	Wittmaier (2001)
	80 T.	65	88	Killer (2001)
Thermische Desorption	10 min	90.000	100	Goethals (2004)

7.2 Mechanische Trennung nach Größe oder Dichte

Hydrozyklone und Schaumflotation

Eine mechanische Abtrennung von Farbpartikeln mit hohem TBT-Anteil (s. Kap. 2) aus Baggergut bietet den Vorteil, dass nur der hoch belastete Anteil einer (kostspieligen) Aufarbeitung zugeführt werden muss, während der abgereicherte Anteil einfacher und preiswerter untergebracht werden kann.

Reed et. al. (2001, 2005) haben hierzu Baggergut einerseits mit Zentrifugen nach Korngrößen, andererseits durch Flotation nach Dichte aufgetrennt. Nach ihrem Befund findet sich der größte Teil der Farbpartikel in der Sedimentfraktion mit Partikelgrößen von 250-500 µm. Durch die kombinierte Abtrennung dieser Anteile konnten sie eine Verringerung des hoch belasteten Baggergutvolumens um 60-70 % erreichen. Der Vorteil dieser Methode dürfte vor allem bei Baggergut aus der Nähe von Dock- und Werftbereichen liegen, wo hohe Anteile an Farbpartikeln gefunden werden.

In der Praxis hat sich die Flotation als kaum durchführbar erwiesen. Ständig schwankende Zusammensetzung des Baggerguts führt zu einer ständig erforderlichen Anpassung der Betriebsparameter, wie Flockungsmittel, Luftzugabe etc. Dies ist mit einem befriedigenden Betriebsergebnis kaum möglich.

Die Abtrennung nach Partikelgröße wird in der Hamburger METHA-Anlage erfolgreich praktiziert. Allerdings kann es hierbei auch zur Anreicherung von Farbpartikeln in der etwas gröberen (sog. Feinsand) Fraktion kommen mit dem Ergebnis von erhöhten TBT-Gehalten, die wiederum eine weitere, ansonsten mögliche und gewünschte Verwertung behindern können.

7.3 Immobilisierung des TBT im Sediment

Vermischung mit Zuschlagstoffen

Soll TBT-belastetes Baggergut auf Land aufgebracht und verwendet werden, besteht die Möglichkeit, das TBT so im Baggergut zu fixieren (immobilisieren), dass der Schutz des Grundwassers gewährleistet wird.

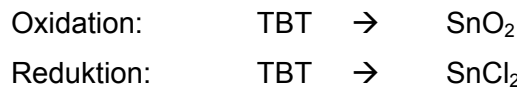
De Becker et al. (2004) testeten verschiedene Zuschlagstoffe für ein Baggergutvolumen von 25.000 m³ mit TBT-Gehalten zwischen 640 und 1.770 µg/kg. Vermischung mit Portlandzement erhöhte die Auslaugbarkeit enorm, mit Ton geringfügig. Die Zugabe von OrganoDEC (patentiertes Additiv der Fa. DEC, Belgien) senkte dagegen die Auslaugbarkeit des verwendeten Baggergutes von ursprünglich 1,8 auf die geforderte Konzentration von < 0,005 µg/l TBT (Nachweisgrenze). Die gesamte Baggergutmenge wurde daraufhin mit diesem Zuschlagstoff vermischt und an Land gelagert. Wiederholungsmessungen nach einem Jahr zeigten nach wie vor eine Auslaugrate < 0,005 µg/l.

Allerdings ist die Zusammensetzung des Additivs „OrganoDEC“ weder aus der Literatur noch auf der Webseite der Firma zu erfahren (www.decnv.com).

7.4 Physikalisch-chemische Bearbeitung

Elektrochemische Oxidation/Reduktion

Bei der elektrochemischen Oxidation/Reduktion wird in einem Behälter an ein Baggergut-Wasser-Gemisch eine Gleichspannung gelegt und eine Elektrolyse durchgeführt. Dabei wird TBT sowohl oxidativ wie reduktiv zerstört, vereinfacht dargestellt:



Während der Einwirkung des Stroms wird die Mischung kontinuierlich umgewälzt. Mehrere Untersuchungen zeigen, dass diese Methode unter optimierten Bedingungen auch im technischen Maßstab ein Potential für die Sanierung TBT-belasteter Sedimente aufweist (Arevalo 2004, de Becker 2004, Stichnote 2001a-b, 2002, 2003, 2005). Als Ergebnis eines mit EU-Mitteln geförderten Projekts wurde ein umfangreicher Bericht von einer Arbeitsgruppe der TU Hamburg-Harburg veröffentlicht (TUTech 2004); eine Zusammenfassung ist im Anhang zu finden.

Eine erste Kostenabschätzung (Arevalo 2004, TUTech 2004, Stichnote 2005) ergab Kosten im Bereich von 15 - 25 €/m³ Baggergut in Abhängigkeit von der TBT-Belastung, dem zu behandelnden Volumen und dem Strompreis. Hinzu kommen weitere Kosten für eine etwaige Nachbehandlung. Das Verfahren ist nicht in den normalen Baggerprozess zu integrieren, sondern ist gegebenenfalls allein zur Sanierung so genannter Hot Spot einzusetzen.

Druck-Thermolyse

Die Hafenverwaltung in Bremen (bremenports, früher Hansestadt Bremisches Hafenamt) hat zusammen mit dem Institut für Energie- und Verfahrenstechnik des Technologie-Transfer-Zentrums der Hochschule Bremerhaven im Labormaßstab ein sogenanntes Druckthermolyse-Verfahren getestet. Dabei sollte unter hohen Temperaturen und gleichzeitig hohem Druck das TBT im Baggergut zerstört werden. Das TBT wurde bei diesem Verfahren zwar abgebaut, gleichzeitig entstanden jedoch neue Verbindungen, die dazu führten, dass das "gereinigte" Material bei Biotests häufig sehr schlechte Ergebnisse lieferte. Darüber hinaus war das Verfahren nach Einschätzung der Hafenverwaltung auch nicht in den Unterhaltungsbaggerbetrieb zu integrieren. Das Verfahren wurde daher nicht weiter verfolgt (N. Binder, pers. Mitteilung 2005).

Thermische Desorption

Bei dieser Behandlung wird das Baggergut auf 350-500 °C erhitzt. Dabei werden die organischen Schadstoffe (nicht nur TBT) desorbiert, zersetzt oder verdampft. Das entstehende schadstoffbelastete Prozessgas wird einer thermischen Gasreinigung unterworfen. Diese Alternative bietet sich insbesondere bei immobilem TBT und bei hohen Schadstoffkonzentrationen, z.B. durch Farbpartikel, an (Killer 2001, Goethals 2004).

Chemische Oxidation

Ozon wird in technischen Prozessen häufig als starkes Oxidationsmittel eingesetzt. Über Versuche mit der Ozonisierung zum Zerstören von TBT in Baggergut wurde von Prexl berichtet. In zwei Untersuchungen erzielte er einen TBT-Abbau von 57 % (Ozonisierung 16 h) bzw. 56 % (Ozonisierung 4 h). Der Autor beschreibt die Methode als besonders geeignet zu Behandlung sehr hoch belasteter Sedimente und nimmt an, dass bei dem Prozess auch partikulär gebundenes TBT aufgeschlossen wird (Prexl 2001b).

7.5 Biologische Bearbeitung

Belüftung

Bei dieser Methode wird - ähnlich wie auf einem Spülfeld - der natürliche Abbau von TBT genutzt, allerdings unter kontrollierten und optimierten Bedingungen. Auch hier gelten als wichtige Parameter Temperatur, Sauerstoff-

zufuhr, die Anwesenheit geeigneter Mikroorganismen sowie dafür erforderliche Nährstoffe.

Wittmaier beschrieb Versuche mit Baggergut im Labormaßstab, im halbtechnischen Maßstab in einem 36 m³-großen Container sowie einen Feldversuch. Danach erscheint eine großtechnische biologische Sanierung unter Nutzung der natürlichen Mikroorganismen machbar (Wittmaier 2001). De Becker kommt bei seinen Untersuchungen zu dem gleichen Ergebnis, wobei hier zur Verstärkung der Mikroorganismenpopulation ein nicht näher beschriebenes „specific inoculum“ im Lauf des technischen Prozesses zugegeben wurde (De Becker et al. 2004).

7.6 Abbau in Abwässern

Der Abbau von TBT in Abwässern ist zwar nicht direkt das Thema dieses Berichtes, ist jedoch eng damit verknüpft. Wie in Kap. 2 beschrieben wurde, ist TBT in gelöster Phase wesentlich schneller abbaubar als partikulär. Kann also gebundenes TBT beschleunigt in die gelöste Phase überführt werden, besteht die Möglichkeit, es dort durch geeignete Abbauprozesse rasch zu zerstören. Der TBT-Abbau in Abwässern kann also Teil einer umfassenderen technischen Sanierung von Baggergut sein. Dazu gibt es mehrere laufende Projekte, u.a.:

- „TBT Clean“

Im Rahmen des europäischen Projekts LIFE02 führt die Fa. ENVISAN (Antwerpen) Untersuchungen zur technischen Reinigung von TBT-haltigem Baggergut und Waschwasser durch (www.portofantwerp.be/tbtclean, ENVISAN 2005).

- Green North Sea Docks (GNSD)

Ziel ist die Entwicklung von Behandlungsprozessen für TBT-haltige Abwässer aus Werftanlagen. Das Projekt wird von einer Arbeitsgruppe an der TU Hamburg-Harburg geleitet (GNSD 2005, www.greendocks.de).

- TBT in Shipyard Washwaters

Die längerfristigen Untersuchungen am Center for Advanced Ship Repair and Maintenance (CASRM, USA) haben ebenfalls zum Ziel, Behandlungsmethoden für TBT-haltige Abwässer zu entwickeln (Schafran 2003, Messing 1997).

8. Zusammenfassende Bewertung des Abbaus von TBT in Sedimenten

Im Folgenden werden die beschriebenen Möglichkeiten für den Abbau von TBT in Sedimenten kurz zusammengefasst und bewertet. Aufgrund der differenzierten Rahmenbedingungen bei Baggervorhaben können daraus jedoch keine detaillierten Empfehlungen für konkrete Vorhaben abgeleitet werden. Diese müssen unter Berücksichtigung der Gesamtsituation und vorliegender Baggergutrichtlinien fallspezifisch entwickelt werden. Für eine erste Orientierung sind u.a. folgende Bewertungsfaktoren heranzuziehen:

- Die Menge an Baggergut, das zu entsorgen ist
- die mittlere TBT-Konzentration im Baggergut sowie Schwankungsbreite
- die Fläche, die zur Entsorgung / Behandlung erforderlich ist
- der Zeitraum, der für einen ausreichenden TBT-Abbau erforderlich ist

- die Kosten für Transport und Behandlung des Baggergutes

8.1 Natürlicher Abbau von TBT in Gewässern

Dynamische Bereiche

In den durchströmten Bereichen von Flüssen und Tidegewässern sind zwei notwendige Bedingungen für einen natürlichen TBT-Abbau gegeben:

- Eine gute Belüftung, d.h. aerobe Bedingung und
- eine ständige Wechselwirkung zwischen der Wasser- und der Feststoffphase im dynamischen Wasser-Schwebstoff-Sediment-Gemisch

Wie in den Kapiteln über die Reaktionsmechanismen erläutert, stellen dies gute Bedingungen für einen relativ raschen Abbau des TBT im Sediment dar. Er kann quantitativ wegen der Streuung der Umgebungsparameter nicht bestimmt werden. Lediglich die Halbwertszeit kann entsprechend den Laborversuchen in der Größenordnung von einem Jahr geschätzt werden.

Dynamische Gewässerbereiche können also als großvolumige „Reaktionsräume“ betrachtet werden, in denen große Mengen der TBT-belasteten Schwebstoffe und Sedimente durch natürliche Selbstreinigung im Lauf der Jahre „saniert“ werden. Voraussetzung für eine messbare und langfristige Verbesserung ist allerdings, dass weitere TBT-Einträge in die Gewässer unterbleiben. Es muss allerdings festgestellt werden, dass in diesem Fall eine Verringerung der Konzentrationen durch Vermischung, Verdünnung und Verteilung erfolgt.

Stillwasserzonen

Die Sedimentation in Stillwasserzonen (z.B. wenig durchströmte Hafengebiete, Gewässeraltarme) führt dazu, dass TBT durch die fortgesetzte Ablagerung von Feststoffen in tiefere Schichten eingebaut wird. Diese sind normalerweise anaerob und weisen durch die zunehmende Verdichtung eine abnehmende Porosität auf. Wie beschrieben, wird in diesem Milieu das TBT nur langsam mit Halbwertszeiten von Jahren bis Jahrzehnten abgebaut. Beispielsweise für Yachthäfen und stillgelegte Häfen kann also prognostiziert werden, dass die dort häufig gefundenen, relativ hohen TBT-Konzentrationen in den Sedimenten nur sehr langsam abgebaut werden. Die Notwendigkeit, auch diese Bereiche von Zeit zu Zeit auszubaggern, führt daher in der Praxis immer wieder zu oft geringen (aber hoch belasteten) Baggergutmengen und relativ hohen Ablagerungskosten. Ein einmaliges konsequentes Ausbaggern eines solchen Bereiches ist oft eine Lösung, wenn kein weiterer TBT-Eintrag mehr erfolgt.

TBT-haltige Farbpartikel

TBT-haltige Farbpartikel in Sedimenten spielen eine besondere Rolle. Sie stammen im Wesentlichen aus Abstrahlungen und Reparaturen in Werften und ähnlichen Arbeitsbereichen und werden zusammen mit gelöstem und adsorbiertem TBT im Sediment abgelagert. Sie stellen „Mikro-Hotspots“ mit extrem hohen TBT-Gehalten dar, die zu Inhomogenitäten in den Sedimentproben führen. Das Vorliegen von TBT in Farbpartikeln in Sediment und Baggergut führt insgesamt zu wesentlich geringeren Abbauraten und dadurch zu längerem Verbleib des TBT in solchem Material.

8.2 Abbau von TBT bei der Landlagerung

Ziel der Landlagerung von Baggergut

Nach der Umlagerung im Gewässer ist traditionell die Landlagerung eine häufig angewendete Methode der Unterbringung von Baggergut. Dafür sprechen einer oder mehrere der folgenden Gründe:

- Möglichkeit, große Mengen an Baggergut unterzubringen
- Aufhöhung von tief liegenden Landflächen oder zur Landgewinnung
- Bodenverbesserung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Heute erfolgt die Landlagerung oftmals deshalb, weil eine Umlagerung im Gewässer aus Gründen einer Schad- oder Nährstoffbelastung des Baggerguts nicht infrage kommt. Dabei ist TBT nur einer der zahlreichen Schadstoffe, deren Konzentration und Auswirkung vor einer Ablagerung bewertet werden müssen. Die Untersuchungen und die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen bei der Deponierung haben deutlich zur Verteuerung der Baggergutkosten beigetragen.

Im Einzelfall ist zu betrachten, ob die Landlagerung eine Behandlung vor einer Verwertung oder Deponierung ist oder ob sie dauerhaft ein „Selbstzweck“ ist. Davon abhängig ist zu entscheiden, ob ein gezielter und unterstützter (aufwändigerer) TBT-Abbau erforderlich ist. Erfolgt nach Entwässerung in Spülfeldern ohnehin der Einbau in Deponien, ist möglicherweise eine kostenintensive spezielle Unterstützung des TBT-Abbaus nicht erforderlich bzw. sinnvoll, da in der Deponie ohnehin eine dauerhafte Einkapselung erfolgt.

Erfolgen hingegen eine Verwertung als Bodenmaterial oder eine landwirtschaftliche Nutzung, sind die zulässigen TBT-Werte durch gezielte Behandlung zu erreichen und durch ein Qualitätsmanagement dauerhaft zu gewährleisten.

Bewertung der Verfahren

Solche Verfahren werden in Deutschland z.B. in Rostock, Bremen/Bremerhaven, Hamburg angewendet. Aus allen Bereichen liegen Messungen zum TBT-Abbau vor. Der Vorteil von landseitigen Behandlungen ist, dass sie relativ einfach anzuwenden sind (vorausgesetzt, die Flächen stehen zur Verfügung). Nachteil ist, dass für den Abbau lange Zeiträume und ein regelmäßiges „Anfassen“ erforderlich sind. Zudem kann das Erreichen des gewünschten „TBT-Zielwertes“ nur sehr begrenzt prognostiziert werden.

Voraussetzung ist weiterhin, dass nach der Entwässerung keine anderen Schadstoffe in Konzentrationen enthalten sind, die einer Verwertung entgegenstehen.

Kosten

Die Kosten sind sehr von den lokalen Bedingungen abhängig: sind die Flächen vorhanden, ist eine Dichtung zum Untergrund erforderlich, etc. In der Größenordnung kann von Kosten zwischen knapp 10 bis an 20 € / m³ gerechnet werden.

8.3 Abbau von TBT bei der technischen Baggergutbehandlung

Ziel der Behandlung

Das Ziel einer technischen Behandlung von Baggergut (s. Kap. 7) ist in der Regel, die erhöhte Konzentration eines oder mehrerer Schadstoffe soweit zu verringern, dass nach der Behandlung eine umweltverträgliche Verwertung

möglich ist. Anders als bei den Schwermetallen kommt bei TBT eine Zerstörung oder Immobilisierung mit Hilfe technischer Prozesse in Frage. Dabei ist auf folgende allgemeine Punkte hinzuweisen, die bei einer Bewertung der Methoden eine Rolle spielen:

- Die Behandlung ist in der Regel ein zusätzlicher Schritt in der gesamten Handhabung von Baggergut in einem Baggerprojekt. Das bedeutet, dass hierdurch auch zusätzliche Kosten entstehen.
- Großtechnisch erprobte Methoden, mit denen TBT in situ (d.h. im Gewässer) beschleunigt abgebaut wird, sind derzeit nicht bekannt.
- An Land stehen grundsätzlich technische Methoden zur Verfügung, die eine wesentlich kürzere Abbaurate anbieten als die Behandlung auf Spülfeldern.
- In den Fällen, in denen kontaminiertes Baggergut auf einer gesicherten Deponie abgelagert wird, ist eine gezielt auf den TBT-Abbau gerichtete Vorbehandlung im Allgemeinen nicht angebracht.
- Beim technischen Abbau können je nach Prozess schädliche Nebenprodukte entstehen, die einer Anwendung der Methode entgegenstehen.
- Bei dem technischen Abbau können die TBT-Konzentrationen auf ein akzeptables Maß verringert werden. Es ist jedoch möglich, dass andere Schadstoffe in Konzentrationen vorliegen, die eine Verwendung oder Verwertung außer der Landlagerung dennoch nicht ermöglichen.

Mechanische Trennung mit Hydrozyklon und Schaumflotation

Die mechanische Trennung nach Korngröße ist möglich und wird auch großtechnisch angewendet, z.B. in der Hamburger METHA-Anlage. Es ist allerdings nicht möglich, hiermit gezielt Farbpartikel (paint flakes) zu erfassen, die sich dadurch in allen abgetrennten Fraktionen wieder finden können. Das gilt entsprechend auch für die Flotation, deren Anwendung auf Baggergut mit wechselnder Zusammensetzung ohnehin sehr schwierig ist. Die Verfahren sind deshalb nicht gezielt nur zur Abtrennung TBT-haltiger Fraktionen einsetzbar.

Elektrochemische Oxidation/Reduktion

Im Rahmen eines EU LIFE und von den Häfen Bremen und Hamburg geförderten Projekts wurde diese Technik im halbtechnischen Maßstab erprobt. Der Abbau von deutlich erhöhten auf geringe TBT-Werte ist grundsätzlich möglich. Allerdings treten dabei ungewünschte andere Schadstoffe auf. Zudem ist der Einsatz sehr aufwändig. Es sind ein hoher Energieeinsatz ebenso wie eine Abwasserreinigung erforderlich. Der – ursprünglich gewünschte – Einsatz auf Baggergeräten (Behandlung zwischen Bagger- und Klappstelle) ist insbesondere aufgrund des Platzbedarfs, des Energieeinsatzes und der technischen Anforderungen nicht möglich.

Der Einsatz kann ggf. zur Sanierung von sehr hohen TBT Hot Spots sinnvoll sein.

Druck-Thermolyse

Ein Versuchsprojekt hierzu wurde durchgeführt. Das TBT wurde bei diesem Verfahren zwar abgebaut, gleichzeitig entstanden jedoch neue Verbindungen, die dazu führten, dass das "gereinigte" Material bei Biotests sehr schlechte Ergebnisse lieferte. Darüber hinaus war das Verfahren nach Einschätzung der Hafenvverwaltung auch nicht in den Unterhaltungsbaggerbetrieb zu integrieren. Die Bewertung des Projektbetreibers fiel aus diesen Gründen negativ aus. Als Konsequenz wurde die weitere Entwicklung des Verfahrens eingestellt.

Thermische Desorption

Nach den Beschreibungen in der Fachliteratur bietet sich diese Alternative insbesondere bei Anwesenheit von relativ immobilem TBT (vor allem in Farbpartikeln) und bei hohen Schadstoffkonzentrationen an. Über die Anwendung in konkreten Baggervorhaben ist nichts bekannt, so dass eine Bewertung in Bezug auf bearbeitbare Mengen oder Kosten derzeit nicht erfolgen kann.

Chemische Oxidation mit Ozon

In der Fachliteratur ist nur ein Projekt zur Ozonisierung des TBT von Baggergut kurz beschrieben (Prexl). Mangels genauerer Informationen kann keine fundierte Bewertung dieser Methode abgegeben werden. Eine weitere Entwicklung dieses Verfahrens ist nicht absehbar.

Immobilisierung

In der Fachliteratur ist ein Projekt zur Immobilisierung des TBT durch Zuschlagstoffe und anschließende Landlagerung beschrieben (de Becker). Es sind allerdings weder die Zusammensetzung des verwendeten Zuschlagstoffs „OrganoDEC“, dessen mögliche ökologische Nebenwirkungen im Spülfeld noch das langfristige Verhalten des fixierten TBT auf der Ablagerungsfläche bekannt. Die angeblich sehr kostengünstige Methode kann daher bezüglich ihrer Umweltverträglichkeit nicht bewertet werden.

Biologische Bearbeitung - Belüftung

Aus der Fachliteratur kann mangels genauerer Informationen keine fundierte Bewertung dieser Methode abgegeben werden. Eine weitere Entwicklung dieses Verfahrens ist abzuwarten.

Abbau in Abwässern

Aus der Fachliteratur kann mangels genauerer Informationen noch keine fundierte Bewertung dieser Methode abgegeben werden. Die weitere Entwicklung in laufenden Projekten ist abzuwarten.

9. Abschließende Bewertung

In Deutschland liegen diverse Erfahrungen mit dem Abbau der TBT-Belastung in Sedimenten und Baggergut vor. Realistisch anzuwenden ist lediglich der ohnehin natürlich erfolgende Abbau in Spülfeldern durch Umsetzen, Belüftung, etc. Hier kann dieser Abbau gezielt unterstützt und beobachtet werden.

Die technische Behandlung auf Baggergeräten im Zuge des Umlagerprozesses oder auch die auf den TBT-Abbau abgezielte Behandlung an Land ist zumindest heute nicht sinnvoll möglich.

Wenn eine erhöhte TBT-Belastung die Umlagerung im Gewässer verbietet, bzw. wenn die Sanierung eines Gewässers aufgrund einer zu hohen TBT-Belastung erforderlich ist, verbleibt nur die gesicherte Unterbringung; dafür gibt es diverse Möglichkeiten (Subaquatisch, Landdeponien, etc.).

Letztlich müssen die Anstrengungen dahin gehen, den TBT-Eintrag ins Gewässer und damit in die Sedimente zu vermeiden. Aktuelle Erkenntnisse deuten daraufhin, dass die TBT-Gehalte in frischen Sedimenten zumindest nicht mehr steigen. Dazu trägt auch bei, dass der Einsatz TBT-haltiger Antifoulingfarben auf deutschen Werften deutlich zurückgegangen ist, evtl. sogar beendet wurde.

Die Erfahrungen mit TBT machen deutlich, dass vor der Einführung neuer Chemikalien eine umfassende Untersuchung und Bewertung der potentiellen Auswirkungen erfolgen sollte. So ist das TBT-Konzept des BLABAK ein Kompromiss zwischen Wünschenswertem und Möglichem. Würden für die Hälfte des jährlich in Deutschland anfallenden Baggerguts die stellenweise diskutieren extrem niedrigen TBT-Konzentrationen als Grenzwert angesetzt (ganz zu schweigen von einer Sanierung der übrigen Sedimente), so würden dafür Kosten von jährlich einer Milliarde Euro anfallen.



10. Anhang: Elektro-TBT-Entgiftung

Kurzbericht zum Projekt EU LIFE ENV/99/D/000413 "Neuer Ansatz zu einer ganzheitlichen Elektro-TBT-Entgiftung von Baggergut im Pilotmaßstab"[†]

10.1 Einleitung

Koordiniert durch TU-Technologie GmbH (TUTech) der Technischen Universität Hamburg-Harburg wurde in den Jahren 1999-2003 ein Verfahren entwickelt, mit dem auf elektrochemischem Weg die TBT-Belastung von Sedimenten und Baggergut abgebaut werden kann. Das Projekt wurde im Rahmen von EU LIFE gefördert und durch die Hamburger Behörde für Wirtschaft und Arbeit / Strom- und Hafenausbau sowie Bremen Ports GmbH unterstützt.

Das angestrebte Dekontaminationsziel war die Verminderung der Konzentrationen an Organozinnverbindungen im behandelten Baggergut, um ein verklappungsfähiges Material zu erzeugen. Das Interesse von Strom- und Hafenausbau bestand vordringlich an einem Einsatz auf Laderaumsaugbaggern im Baggereibetrieb.

10.2 Behandlungstechnologie des TBT-Abbaus

Die Entgiftung der Baggergutsuspension erfolgte in einer Elektrolyseeinheit aus parallel geschalteten Zellen. Das aktivierte Prozesswasser ist in der Lage, die Bindungen organischer Substanzen aufzubrechen, so dass auch von und in solcher Matrix gebundene zinnorganische Verbindungen freigesetzt und in eine anorganische Metallverbindung überführt werden können.

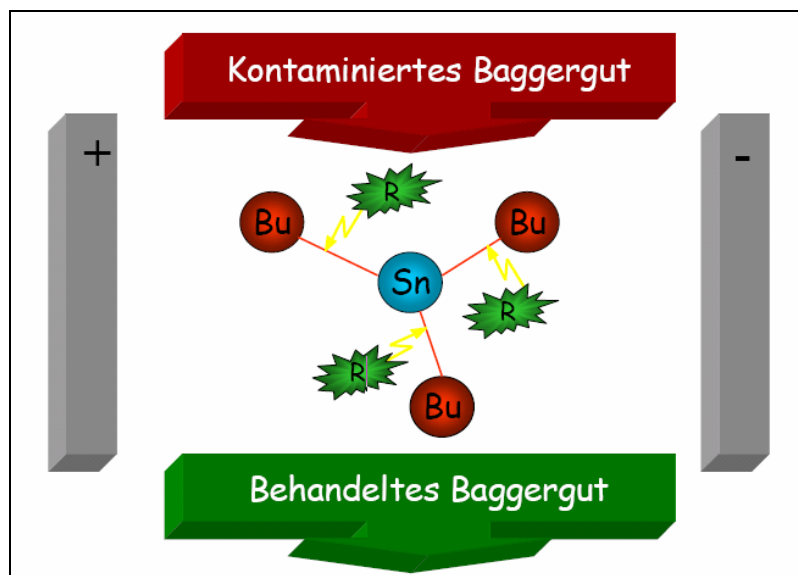


Abb. 1: Prinzip der Elektro-TBT-Zerstörung in Baggergut

Zur Verfahrensentwicklung der im Labor und im Technikumsmaßstab bestätigten Abbaumechanismen wurde eine Pilotanlage in Containern am Standort Bremen Seehausen aufgestellt. Die nachfolgende Abbildung stellt das prinzipielle Verfahrensfliessbild der Pilotanlage dar.

[†] basiert auf HT (2004)

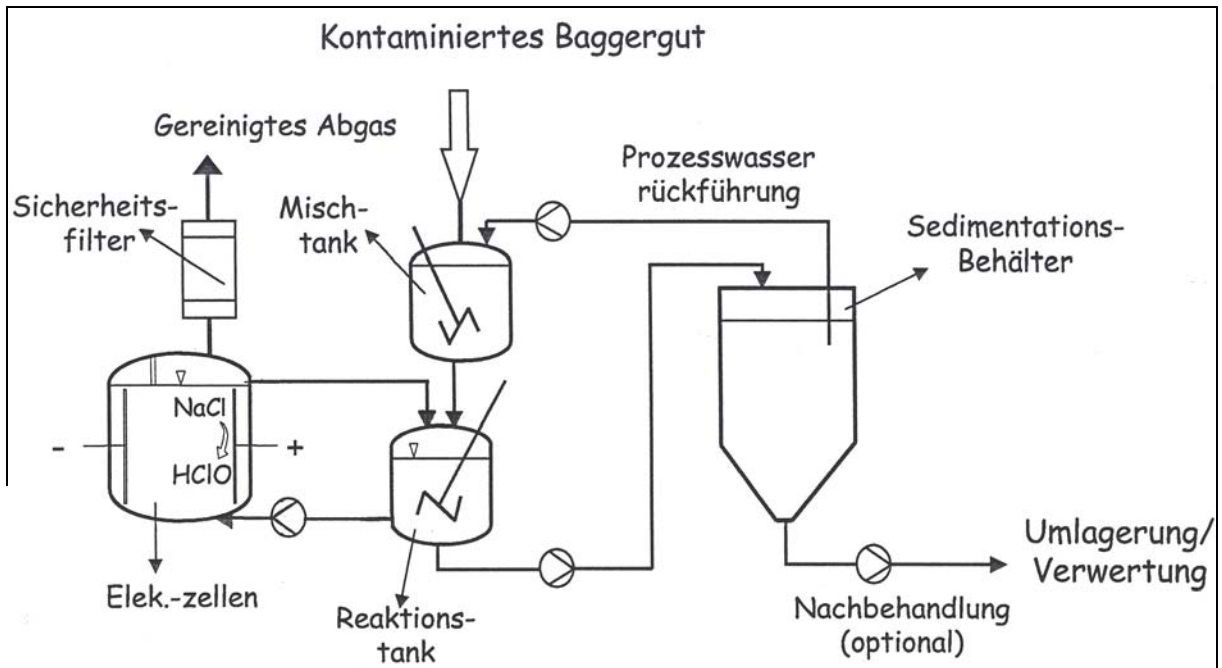


Abb. 2: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Pilotanlage zum TBT-Abbau

Das Baggergut wurde zunächst in einen Vorlagebehälter verbracht und unter Zugabe von Prozesswasser und unter ständigem Umpumpen in Suspension gebracht und homogenisiert. Über einen Auslass wurde die Suspension intervallgeregt in den eigentlichen Reaktionsbehälter gefördert. Aus diesem Reaktionsbehälter wurden die 3 Elektrolysezellen mittels Pumpen mit Suspension versorgt. Um Schaumbildung in den Behältern zu verhindern, wurde der entstehende Schaum aus dem Reaktionsbehälter zur Entgasung in Hydrozyklone gefördert, das Gas über eine Abgasleitung abgeführt und einer Abgasbehandlung zugeführt, die Suspension in den Reaktionsbehälter zurückgeführt.

Jede Elektrolysezelle war mit 15 Anoden (Iridiumoxidbeschichtetes Titanstreckmetall-Gitter, ca. 1000 x 350 x 2 mm) und 16 Kathoden bestückt. Insgesamt war je Zelle eine Anodenfläche von ca. 22 m² installiert. Zur elektrochemischen Behandlung der ca. 0,5 m³ Suspension in den 3 Elektrolysezellen diente eine Gleichrichtereinheit. Durch gesteuerte Zugabe unbehandelter Suspension aus dem Mischtank konnte in den Elektrolysezellen die notwendige Verweilzeit für die erwünschte TBT-Zerstörung bei gleichzeitiger Einhaltung optimaler hydrodynamischer Bedingungen gewährleistet werden.

10.3 Ergebnisse des elektrochemischen TBT-Abbaus aus den Labor- und Betriebsversuchen

Für die Versuche wurden Sediment bzw. Baggergut unterschiedlicher Herkunft und Belastung eingesetzt:

- Sediment aus dem Kaiserdock, Bremerhaven; TBT > 10.000 µg/kg
- Sediment aus dem Osthafen, Bremerhaven; TBT < 300 µg/kg
- Baggergut aus der Behandlung in Bremen Seehausen; TBT > 60 - 299 µg/kg
- Schlicksuspension (< 20 µm) aus der Baggergutbehandlungsanlage METHA; TBT 1000 – 10.000 µg/kg

- Feinsand aus der Baggergutbehandlungsanlage METHA; TBT 300 – 999 µg/kg

Im Zuge des LIFE-Projektes wurden die Sedimente und Baggergutfraktionen im Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab untersucht. Die Pilotanlage in Bremen Seehausen wurde ausschließlich mit Baggergut aus den dortigen Entwässerungsfeldern betrieben. Durch die Versuche konnte die Prozessentwicklung soweit vorangebracht werden, dass die Technologie im Grundsatz ihre Anwendungsreife erreicht hat. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit der Technologie von der Ausgangskonzentration der TBT-Belastung (250 µg/kg bis 96.000 µg/kg) die angestrebten Restkonzentrationen von < 100 µg/kg TBT, DBT und MBT erreicht werden konnten.

Im Zuge der Verfahrensentwicklung zeigte sich, dass bestimmte Abbaumechanismen bei der elektrochemischen Behandlung erkennbar sind, dass aber auch in jedem Fall Anpassungs- und Optimierungsarbeiten für jede einzelne Sediment- bzw. Baggergutmatrix erforderlich sind. Dabei lassen sich als Steuergrößen für den Prozess insbesondere Stromdichten und Verweilzeiten in den Elektrolysezellen erkennen.

Ein gutes Beispiel für eine typische TBT-Abbaukurve ist durch die Ergebnisse der Untersuchungen an der Baggergutfraktion METHA-Feinsand gegeben.

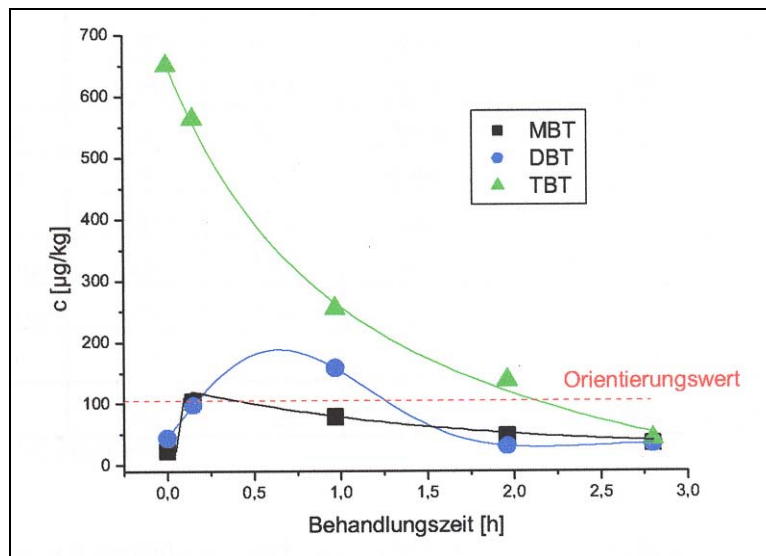


Abb. 3: Elektrochemischer Abbau der relevanten Organozinnspezies im METHA-Feinsand

Die untersuchte METHA-Feinsandprobe enthielt 13 µg/kg TeBT, 650 µg/kg TBT, 43 µg/kg DBT und 22 µg/kg MBT. Die Konzentration von TeBT war zu vernachlässigen. TBT wurde innerhalb einer Behandlungszeit von 3 Stunden, entsprechend einer aktiven Verweilzeit von 1 Stunde in den Elektrolysezellen, auf 46 µg/kg reduziert. Die Endkonzentration von DBT war 34 µg/kg und die von MBT 23 µg/kg. In Übereinstimmung mit dem erwarteten Mechanismus, einer schrittweisen Debutylierung traten DBT und MBT vorübergehend als Zwischenprodukte auf. Im weiteren Verlauf der elektrochemischen Behandlung wurden diese ebenfalls wieder soweit abgebaut, dass sich ein Belastungsniveau in Höhe der Ausgangsbelastung einstellte. Somit konnten alle Butylzinnverbindungen unter die angestrebte Zielkonzentration von < 100 µg/kg gebracht werden.

Im Rahmen der Optimierung wurde deutlich, dass der Abbau von TBT über den in Labor und Technikum ermittelten Varianzrahmen für die Parameter Stromdichte und Chloridkonzentration sehr stark von der Materialmatrix, d.h. vom tatsächlichen Sediment abhängig ist. Der Abbau von TBT des Baggerguts aus Bremerhaven ist offensichtlich nur in einem wesentlich engeren Varianzraum möglich. Insbesondere bei der Stromdichte gibt es praktisch überhaupt kein Optimierungsfenster. Weiter zeigte ein Vergleich der Ergebnisse, dass obwohl die TBT-Belastung beim untersuchten Bremerhavener Baggergut geringer war, die tatsächlich erforderlichen Behandlungsbedingungen und -zeiten in etwa gleich waren.

10.4 Verhalten sonstiger Sedimentschadstoffparameter

Die Untersuchungen zeigten, dass die Schwermetallkonzentration im Baggergut durch die elektrochemische Behandlung nicht beeinflusst wird und dass PAK im Prozess simultan mit den Organozinnverbindungen abgebaut werden. Trotz Schwierigkeiten bei der Untersuchung lässt sich festhalten, dass auch PCBs bei dem Verfahren nicht abgebaut werden.

Weiterhin zeigten Tests eine erhöhte Ökotoxizität nach der Behandlung an, gaben aber keine Hinweise auf die Ursache. Das Prozesswasser enthielt unverbrauchte Oxidationsmittel, welche aufgrund ihrer Desinfektionswirkung hemmend auf Organismen wirkten. Auch die Bildung von unerwünschten toxischen Nebenprodukten - abhängig von der Baggergutmatrix - kann nicht ausgeschlossen werden.

10.5 Kostenkalkulation zur großtechnischen Umsetzung

Im Zuge des LIFE-Projektes wurden Kostenkalkulationen für eine mögliche großtechnische Anlage durchgeführt. Kalkulationsbasis war ein Durchsatz von ca. 50 – 85 m³/h Baggergut in-situ entsprechend einem Scaleup-Faktor gegenüber der Pilotanlage von 250 – 400. Bei derart großen Vergrößerungsfaktoren muss von einer erheblichen Unsicherheit ausgegangen werden.

Es ergaben sich Behandlungskosten je Kubikmeter angeliefertes Baggergut zwischen 15 und 25 €/m³. Zusätzlich müssten beim Betrieb einer großtechnischen Anlage noch Personalkosten, Grundstückskosten und Kosten für eine etwaige Nachbehandlung, z.B. der Betrieb einer Entwässerung und ggf. einer Behandlungsanlage für Prozesswasser, berücksichtigt werden.

10.6 Zusammenfassende Gesamtbewertung

Im Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab wurde die Zerstörung von zinnorganischen Verbindungen in Sedimenten untersucht. Durch die elektrochemische Behandlung konnten in den fünf untersuchten Baggergutmaterialien mit Eingangs-TBT-Konzentration zwischen 250 und 96.000 µg/kg die angestrebte Restkonzentration von < 100 µg/kg TBT, DBT und MBT erreicht werden. Der elektrochemische TBT-Abbau ist also technisch grundsätzlich machbar, allerdings ist der Einsatz auf schwimmenden Einheiten, z.B. Laderaumbaggern, nicht praktikabel.

Auch wenn ökologisch relevante PAK's um bis zu 90% abgebaut werden, werden Schwermetalle oder PCBs nicht bzw. kaum abgebaut.

Die Behandlungskosten sind wesentlich von der Baggergutzusammensetzung und von der vorliegenden Bindungsform des TBTs und weiteren Anforderungen abhängig. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die elektrochemische Behandlungstechnologie gegebenenfalls allein zur Sanierung so genannter Hot Spot einzusetzen ist.

11. Literatur

11.1 In diesem Bericht zitierte Literatur

Arevalo E., A. Keller, H. Stichnote und W. Calmano (2004): Optimisation of the operation of an electro-chemical process to treat TBT-contaminated sediments on a pilot-scale. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 32 (6), 401-410

Baeker Christiane und N. Binder (2001): Pilotversuch zum TBT-Abbau im "Spülfeld westlich der Lune". Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 14 S.

De Becker Gunther and Olivier Eulaerts (2004): Sediments contaminated with TBT: challenges, solutions & case study. WODCON XVII, Hamburg, Germany, ISBN 90-9018244-6

Bergmann H. und R. Brandsch (2000): Biologischer Abbau von Tributylzinn (TBT) in Sedimenten unter Laborbedingungen. *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* 44, H.6, 313-317

Bergmann H. und V. Breitung (Herausg.) (2001): Abbau von Tributylzinn (TBT) in Sedimenten. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001

Bergmann H., S. Wosidlo und V. Breitung (1997): Zinnorganische Verbindungen in Gewässern – Literaturstudie. BfG Koblenz, unveröffentlichter Bericht BfG-1066,

Brandsch R., K.-E. Nowak, N. Binder und B. Jastorff (2001c): Untersuchungen zur Nachhaltigkeit der Sanierung von Tributylzinnkontaminiertem Hafensediment durch Landablagerung. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 13 (2001)

Brandsch R., Karl-Ernst Nowak, Norbert Binder, Bernd Jastorff (2001d): Investigations Concerning the Sustainability of Remediation by Land Deposition of Tributyltin Contaminated Harbour Sediments - Extended Abstract. *J. Soils & Sediments* 1 (4) 234-236

Brandsch Romana (2001a): Risikobewertung für eine Landablagerung von Tributylzinn-kontaminiertem Hafensediment: Struktur-Wirkungsbetrachtungen und Mechanismen des biologischen Abbaus. Dissertation, Universität Bremen

Brandsch Romana (2001b): Untersuchungen zum biologischen Abbau von Tributylzinn unter definierten Laborbedingungen. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 5 S.

bremenports (2002): Versuche zur Sanierung von TBT-belastetem Baggergut im Spülfeld westlich der Lune in Bremerhaven 2000-2002. Abschlussbericht, bremenports, Dez. 212-Baggergutunterbringung und Deponie, Bremerhaven

Dowson P.H.; Bubb J.M.; Lester J.N. (1996): Persistence and Degradation Pathways of Tributyltin in Freshwater and Estuarine Sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42 (5), 1996, 551-562

EC (2000): Commission Decision of 25 July 2000 concerning the draft national provisions notified by the Kingdom of Belgium concerning the limitations of the marketing and use of organostannic compounds (2000/509/EC), § 2.1. Art. 26

ENVISAN (2005): Projekt TBT CLEAN - Life02 ENV/B/341, Hafen Antwerpen, (www.portofantwerp.be/tbtclean/)

Fent K. und J. Hunn (1995): Organotins in freshwater harbors and rivers: Temporal distribution, annual trends and fate. *Environmental Toxicol. Chem.* 14(7), pp 1123-1132

Goethals L., I. Janssens, and G. Ide (2004): Remediation of Tri-butyltin (TBT) contaminated sediments by means of a thermal treatment. WODCON XVII, Hamburg, Germany, ISBN 90-9018244-6

GNSD (2005): www.greendocks.de

HT (2004): Neuer Ansatz zu einer ganzheitlichen Elektro-TBT-Entgiftung von Baggergut im Pilotmaßstab. Kurzbericht zum Life Projekt Life99 ENV/99/D/000413, erstellt durch Behörde für Wirtschaft und Arbeit, Strom- und Hafenbau, Hamburg

Henneberg M. (2001): Status quo der Zinnorganika, insbesondere Tributylzinn (TBT) im Baggergut des Rostocker Aquatoriums und in zu verwertenden Substraten auf Spülfeldern der Hansestadt Rostock. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 10 S.

Killer K. (2001): Technisch durchgeführter TBT-Abbau (Sanierung). Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 7 S.

Kuballa J., B. Maaß und R. Lüscho: (2001): Paint Flakes – Grundlagen und neue Erkenntnisse. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 9 S.

Landmeyer, J.E., Tanner, T.L, Watt, B.E. (2004): Biotransformation of tributyltin to tin in freshwater river-bed sediments contaminated by an organotin release. *Environmental Science & Technology* 38, n. 15, p. 4106-4112.

Lee, R. F., Valkirs, A. O. and Seligman, P. F. (1989): Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environmental Science and Technology* Vol. 23, No 12, pp. 1515–1518

Maguire R.J. und R.J. Tcakz (1985): Degradation of the n-tri-butyl species in water and sediment from Toronto Harbor. *J. Agric. Food Chem.* 33, 947-953

Messing, A., L.M. Ramirez, and T. Fox (1997): A Review to Determine State-of-The-Practice Treatment Technologies For Reducing Concentrations of Organotin Compounds in Wastewater. Center for Advanced Ship Repair and Maintenance (CASRM), Old Dominion University, Norfolk, www.eng.odu.edu

de Mora S. J., King, N. G. and Miller, M. C. (1989): Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the apparent rate of TBT degradation. *Environmental Technology Letters* Vol. 10, pp. 901–908.

de Mora S.J.; Stewart C.; Phillips D. (1995): Sources and Rate of Degradation of Tri(n-butyl)tin in Marine Sediments Near Auckland, New Zealand. *Mar. Poll. Bull.* 30.(1), 50-57

Nowak Karl-Ernst (2001): Emissionspfade von TBT aus einem Spülfeld. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 6 S.

Prexl E. (2001a): Langjährige Erfahrungen von natürlichem TBT-Abbau aus Hafensedimenten in Spülfeldern. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 6 S.

Prexl E. (2001b): Erfahrungen beim TBT-Abbau aus belasteten Hafensedimenten durch Laborversuche. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 14 S.

Reed J., M.J.Waldock, B.Jones, S.Blake, P.Roberts, G.Jones, C.Elverson, S.Hall, L.Murray (2001): Remediation techniques applied to reduce paint-derived TBT in dredged material. *Proc. Conference Remediation and benefi-*

cial reuse of contaminated sediments. Venice, 10-12 October 2001, pp 331-338 [ebenso: London Convention, Scientific Group 2005, Dok. LC/SG 28/INF.24, submitted by the United Kingdom]

Schafran G.C. (2003): Evaluate Pilot and Full-Scale Treatment Processes to Remove TBT from Industrial Wastewater. Quarterly Progress Report, Center for Advanced Ship Repair and Maintenance (CASRM), Old Dominion University, Norfolk, www.eng.odu.edu

Stang P.M. und P.F. Seligman (1986): Distribution and fate of butyltin compounds in the sediments of San Diego Bay. In: Proceedings of Oceans '86, 4, 1256-11261

Stichnothe, H., Thöming, J., Calmano, W. (2001a): Detoxification of tributyltin contaminated sediments by an electrochemical process. Sci. Total Environ. 266, 265-271

Stichnothe H., W. Calmano, A. Keller, N. Lohmann und J. Thöming (2001b): Verminderung von TBT (Tributylzinn) in kontaminierten Sedimenten im Technikummaßstab. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 11 S.

Stichnothe, H., Keller, A., Thöming, J., Lohmann, N., Calmano, W. (2002): Reduction of tributyltin (TBT) in contaminated sediments by means of an electrochemical Oxidation. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 30, 87-93.

Stichnothe, H., Calmano, W. (2003): Decomposition of organotin compounds in dredged material from harbours by means of an electrochemical process. In: Munawar, M. (Ed.): Sediment Quality Assessment and Management: Insight and Progress. Aquatic Ecosystem Health Management Society, Burlington, Ontario, Canada

Stichnothe Heinz, Wolfgang Calmano, Eduardo Arevalo, Arne Keller and Jorg Thöming (2005): TBT-contaminated Sediments - Treatment in a Pilot Scale. J Soils & Sediments 5 (1) 21 – 29

TUTech (2004): Integrierte Elektro-TBT-Entgiftung von Baggergut im Pilotmaßstab. Technische Universität Hamburg-Harburg, Umweltschutztechnik, Abschlussbericht

Vigilino L., E.Pelletier und R.St-Louis (2004): Highly persistent butyltins in northern marine sediments: A longterm threat for the Saguenay Fjord(Canada). Environmental Toxicol. Chem. 23 (11), pp 2673-2681

Waldock, M. J., Thain, J. E., Smith, D. and Milton, S. (1990): The degradation of TBT in estuarine sediments. Proceedings of the third International Organotin Symposium, Monaco, 17–20 April 1990, International Atomic Energy Authority, pp. 46–48.

Watanabe N., Sakai S. und Takatsuki H. (1992): Environmental behavior and fate of butyltin compounds in a water - sediment system. J. Japan. Soc. Wat. Environ. 15, 672-682

Watanabe N.; Sakai S.-i.; Takatsuki H. (1995): Release and degradation half lives of tributyltin in sediment. Chemosphere 31(3), 2809-2816

Wittmaier, M.; Timm, M.; Baeker, Ch.; Binder, N. (2001): Halbtechnische Versuche zur biologischen Sanierung von TBT-belastetem Baggergut. Workshop 19.-20.9.2001, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht Veranstaltungsreihe 1/2001, 14 S.

Yonezawa Y, Fukui M, Yoshida T, Ochi A, Tanaka T, Noguti Y, Kowata T, Sato Y, Masunaga S, Urushigawa Y. (1994): Degradation of tri-n-butyltin in Ise Bay sediment. *Chemosphere*, 29(6) 1349-56

11.2 Weitere Literatur

Allgemein

Day Kristin E., R. James Maguire, Danielle Milani and Suzanne P. Batchelor (1998): Toxicity of Tributyltin to Four Species of Freshwater Benthic Invertebrates Using Spiked Sediment Bioassays. *Water Quality Research Journal of Canada*, 33(1): 111-132 (1998)

Fent K (1996). Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit Rev Toxicol* 26(1): 1-117.

Fent K. und J. Hunn (1991): Phenyltins in water, sediment and biota of freshwater marinas. *Environ. Sci. Technol.* 25, 956-963

Harris J.R.W., J.J.Cleary und A.O.Valkirs (1996): Particle-water partitioning and the role of sediments as a sink and secondary source of TBT. In: *Organotin*, M.A.Chapman, P.F.Seligman (Eds.), Chapman & Hall, London, ISBN 0 412 58240 6

Jacobsen, J.A. (2000): Organotin compounds in the Danish marine environment: analysis & fate studies. Dissertation, Institute for Biology and Chemistry Department, Roskilde University, Dänemark

Ko, M. M. C., Bradley, G. C., Neller, A. H. and Broom, M. J. (1995): Tributyltin contamination of marine sediments of Hong Kong. *Mar. Poll. Bull.* 31, 249-253

Maguire, R.J., Tkacz, R.J., Chau, Y.K., Bengert, G.A. and Wong, P.T.S. (1986): Occurrence of organotin in water and sediment in Canada. *Chemosphere* 15, 253-274.

Thain, J.E., M.J. Waldock, and M.E. Waite. 1987. Toxicity and degradation studies of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment. In: *Proceedings of Oceans '87, Organotin Symposium*, 4:1306-1313.

Sedimentuntersuchungen

Seligman P.F., R.J.Maguire, R.F.Lee, K.R.Hinga, A.O.Valkirs and P.M.Stang (1996): Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystems. In: *Organotin*. M.A.Chapman, P.F.Seligman (Eds.), Chapman & Hall, London, ISBN 0 412 58240 6, pp 430-456

Landdeponien

Kuballa J.: (2001): Bewertung der Emissionen zinnorganischer Verbindungen bei der Ablagerung von Hamburger Hafenschlick auf der Deponie Feldhofe. Gutachten im Auftrag der Umweltbehörde Hamburg, GALAB, Geesthacht, 8.03.2001

Technischer Abbau

Mailhot, G., Astruc, M., Bolte, M.: Degradation of tributyltin Chloride in water photoinduced by iron (III). *Appl. Organomet. Chem.* 13, 51-61 (1999)