

Dieser Beitrag wurde auf dem 10. Rostocker Baggergutseminar, 11.09.-12.09.2018 präsentiert:
http://www2.auf.uni-rostock.de/II/baggergut/rbs10/Tagungsprogramm_2018.pdf.

This paper was presented on the 10th Rostocker Baggergutseminar, 11.09.-12.09.2018:
http://www2.auf.uni-rostock.de/II/baggergut/rbs10/Tagungsprogramm_2018.pdf

Gasbildung durch Baggergut – Einfluss der abiotischen Sedimenteigenschaften

Prof. Dr. Julia Gebert

Delft University of Technology, Department of Geoscience & Engineering, Stevinweg 1, 2628 CN Delft, Niederlande

1 Einführung

Der mikrobielle Umsatz sedimentbürtiger organischer Substanz unter anaeroben Bedingungen führt in limnischen Systemen zur Bildung von Methan, Kohlendioxid und anderen Gasen, welche zumeist in Form von Blasen in das Sediment, die Wassersäule und letztendlich in die Atmosphäre entlassen oder im Wasser gelöst werden. Gasbildung wird verstärkt beobachtet unter Bedingungen, die die Sedimentation von feinkörnigem und damit organikreichem Schwebstoff begünstigen, also in Gebieten mit geringer Strömungsgeschwindigkeit wie Bühnenfeldern, Hafenbecken, Schleusen oder Talsperren. Die Gasphase stellt einen hochdynamischen Teil des natürlichen biogeochemischen Kreislaufes organischer Substanz in aquatischen Ökosystemen dar. Verschiedene Quellen tragen zur Akkumulation organischer Substanz in Sedimenten bei, wie zum Beispiel erodierte terrestrische Oberböden, Pflanzenstreu, Phytoplankton oder direkte anthropogene Einträge wie Abwässer von Klär- oder Abfallbehandlungsanlagen.

Gasbildung wirkt sich auf den Umgang mit Sedimenten im Wasser und an Land in verschiedenster Weise aus. Sie vermindert beispielsweise deren Dichte, Viskosität, Trag- und Scherfestigkeit und verzögert die Konsolidierung sowie verstärkt die Erosionsanfälligkeit subaquatischer Konstruktionen (Dämme, Verfüllung von Vertiefungen). Gasblasen stören die zur Definition der nautisch wirksamen Tiefe durchgeführte Echolotung, verändern die rheologischen Eigenschaften suspendierter oder sedimentierter Schichten und beeinflussen damit deren Durchfahrbarkeit. Die verzögerte Konsolidierung beeinflusst die Wirtschaftlichkeit von Baggerarbeiten negativ. Die Freisetzung von Gasblasen kann weiterhin zur Resuspension sedimentgebundener Schadstoffe oder Pathogene führen. An Land kann der abbaubedingte Massenverlust, anaerob oder aerob, zu unerwünschten Setzungen führen; in Deponien für kontaminiertes Baggergut werden die Fassung und Behandlung des Deponiegases erforderlich. Übergeordnet verstärkt die Gasbildung aus Sedimenten die Freisetzung des stark klimawirksamen Treibhausgases Methans.

Das Ausmaß der Gasbildung bei der anaeroben Umsetzung der organischen Substanz hängt von deren Abbaubarkeit (Labilität) ab und variiert in Abhängigkeit der Menge und der physikochemischen Beschaffenheit der organischen Substanz sowie den jeweiligen Umweltbedingungen (für eine Übersicht siehe Arndt et al., 2013). Für alle Faktoren kann eine zeitliche und räumliche Variabilität unterstellt werden. Zur Labilität sedimentbürtiger organischer Substanz und den steuernden Faktoren liegen wenig Erkenntnisse vor. Der vorliegende Beitrag fasst Ergebnisse zur Beziehung zwischen den physikochemischen Sedimenteigenschaften und dem biologischen Abbau der organischen Substanz zusammen und gibt Ausblick auf derzeit durchgeführte Forschung.

2 Methodik der Messung der Gasbildung durch Baggergut

Im Rahmen von Bohrungen Zur Installation von Inclinometern auf der Baggergutdeponie Feldhofe wurden die bereits eingebauten Lagen (Ablagerungsalter 2-14 Jahre) beprobt. Das Material wurde dreifach parallel in Borosilikatflaschen eingewogen, mit anaerobisiertem Wasser versetzt, der Flaschengasraum mit Stickstoff gespült und bei 36 °C im Dunkeln inkubiert. Die Gasbildung wurde durch Messung des entstehenden Drucks in Verbindung mit der gaschromatographischen Analyse des Flaschengasraumes bestimmt. Zusätzlich wurden folgende physikalische und chemische Parameter bestimmt: Korngrößenverteilung (DIN ISO 11277), Gesamtkohlenstoff, organischer Kohlenstoff und anorganischer Kohlenstoff sowie Gesamtstickstoff nach DIN ISO 10694, pH-Wert (DIN EN 15933), Wassergehalt (DIN ISO 11465), Atmungsaktivität (AT₄-Test nach DepV Anhang 4, Nr. 3.3.1.).

Da aus vorhergehenden Untersuchungen eine Beziehung zwischen organischem Kohlenstoff und Stickstoff in der leichten Dichtefraktion (< 1,4 g cm⁻³) bekannt war (Gebert et al., 2006), wurden die Proben einer Dichtefraktionierung mit einer kolloiden Siliziumsuspension (LUDOX® HS-40, Sigma-Aldrich) unterzogen (van den Pol-van Dasselaar und Oenema, 1999; Meijboom, 1995). Es wurde jeweils der Anteil der Gesamtprobe sowie alle Kohlenstofffraktionen und Gesamtstickstoff in den Dichtefraktionen < 1,4 g cm⁻³ und > 1,4 g cm⁻³ analysiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Eigenschaften des Baggerguts

Die über in Entwässerungsfeldern vorbehandelten und dann deponierten Sedimente wiesen deutlich Unterschiedliche in ihren physikalischen und chemische Eigenschaften auf (Tabelle 1). So variierte die Korngrößenverteilung zwischen stark sandig und stark schluffig, die Gehalte organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs unterschieden sich mit einem Faktor 3 bis 4. Große Unterscheiden fanden sich auch bezüglich des Wassergehalts (13 bis 52% TG), hingegen war die Spanne der pH-Werte mit pH 7 bis 8 gering. Im Gegensatz zu den in der METHA (Anlage zur mechanischen Trennung von Hafenschlick; Detzner et al., 1997) behandelten Sedimenten, ist für in Entwässerungsfeldern behandeltes Material eine höhere Variabilität der Eigenschaften zu erwarten, da diese nicht körnungsklassiert werden. Die Atmungsaktivität, gemessen über vier Tage, betrug in allen Fällen weniger als 5 mg g_{TG}⁻¹ und lag damit unter dem in der Deponieverordnung für mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle festgelegten Wert.

Tabelle 1: Eigenschaften des untersuchten Baggerguts. TOC = organischer Kohlenstoff; TIC = anorganischer Kohlenstoff; TN = Gesamtstickstoff; WG = Wassergehalt; TG = Trockengewicht; AT₄ = Atmungsaktivität über vier Tage. Fett = Minima und Maxima.

Nr.	Tiefe (m)	Sand (%)	Schluff (%)	Ton (%)	TOC (%)	TIC (%)	TN (%)	TOC/TN (%/%)	WC (% TG)	pH	AT ₄ (mg O ₂ g _{DW} ⁻¹)
1	1.4-2.8	31.5	60.5	8.0	3.51	0.92	0.37	9.5	50.4	7.4	1.1
2	4.3-4.6	56.1	27.1	16.8	2.11	0.53	0.21	10.1	32.7	7.3	0.2
3	5.4-6.8	46.5	42.8	10.7	2.66	0.65	0.28	9.5	41.0	7.5	0.9
4	7.1-7.9	50.2	30.4	19.4	2.49	0.19	0.22	11.3	29.7	7.3	0.6
5	7.9-8.8	48.2	24.5	27.3	2.95	0.24	0.26	11.4	36.3	7.2	1.0
6	9.2-10.4	37.1	37.2	25.8	3.92	0.65	0.39	10.1	50.4	7.4	1.6
7	10.8-11.3	30.5	49.9	19.6	3.83	0.81	0.40	9.6	51.8	7.5	1.3
8	11.6-12.6	37.9	35.9	26.2	3.44	0.54	0.35	9.8	45.7	7.5	1.1
9	12.9-14.5	78.2	13.3	8.6	1.35	0.40	0.13	10.4	23.2	7.8	0.4
10	15.0-15.9	83.3	9.9	6.8	1.42	0.18	0.12	11.8	13.4	7.9	0.1
11	17.1-17.8	63.6	18.1	18.4	3.09	0.20	0.25	12.4	30.7	7.5	0.8

Die Dichtefraktionierung trennt leichtes, rein organisches Material (z. B. Pflanzenstreu, Pilzhyphen, im Gewässer z. B. Phyto- und Zooplankton) von der in organomineralischen Komplexen festgelegten

organischen Substanz. Der in der schweren Fraktion gebundene organische Kohlenstoff ist dem biologischen Abbau weniger zugänglich und wird daher in geringerer Rate mineralisiert (Baldock und Skjemstad, 2000; Six und Paustian, 2014). Die Verteilung der Kohlen- und Stickstoffgehalte auf die Dichtefractionen zeigt, dass für alle Proben:

- (1) Der überwiegende Anteil der Masse der Schwerfraktion zuzuordnen war, wie für mineralisches Material zu erwarten, und auch der absolute Gehalt organischen Kohlenstoffs sowie Stickstoffs in der Schwerfraktion gegenüber der Leichtfraktion stark dominierte,
- (2) Relativ gesehen jedoch die leichte Fraktion gegenüber der Gesamt- und der schweren Fraktion stark mit organischem Kohlenstoff angereichert war, bzw. dass die schwere Fraktion gegenüber der Gesamtfraction abgereichert war.
- (3) Das Verhältnis von organischem Kohlenstoff zu Stickstoff (TOC/TN) in der leichten Fraktion gegenüber der schweren Fraktion deutlich erhöht war.

Die Befunde deuten darauf hin, dass der leicht verfügbare, nicht in organomineralischen Komplexen festgelegte Anteil der organischen Substanz bereits im Gewässer sowie weiter aerob und teilweise noch anaerob während der Behandlung in den Entwässerungsfeldern und dann anaerob während der Dauer der Deponierung abgebaut worden ist.

Tabelle 2: Masseanteile, Gesamtkohlenstoff, organischer Kohlenstoff und Gesamtstickstoff in den Dichtefractionen $< 1,4 \text{ g cm}^{-3}$ und $> 1,4 \text{ g cm}^{-3}$. TG = Trockengewicht. Fett = Minima und Maxima. n.a. = nicht analysiert).

Nr.	Leichte Fraktion $< 1,4 \text{ g cm}^{-3}$						Schwere Fraktion $> 1,4 \text{ g cm}^{-3}$					
	Anteil an Gesamtfraction (% TG)	TC (%)	TOC (%)	TN (%)	TOC/TN (%/%)	Anteil TOC an TOC in Gesamtfraction (%)	Anteil an Gesamtfraction (% TG)	TC (%)	TOC (%)	TN (%)	TOC/TN (%/%)	Anteil TOC an TOC in Gesamtfraction (%)
1	1.80	32.15	32.00	1.31	24.5	19.90	98.99	3.27	2.348	0.251	9.4	80.10
3	0.56	18.37	18.10	n.a.	n.a.	5.69	95.09	2.38	1.781	0.205	8.7	94.31
4	0.31	19.03	18.79	n.a.	n.a.	2.98	93.26	2.35	2.016	0.189	10.7	97.02
5	1.55	32.26	32.14	1.21	26.6	20.13	94.54	2.25	2.095	0.184	11.4	79.87
6	1.29	14.40	14.19	0.93	15.3	7.29	98.18	2.83	2.371	0.252	9.4	92.71
7	0.59	12.80	12.60	0.95	13.3	2.37	96.59	3.82	3.179	0.299	10.6	97.63
8	1.74	5.61	5.47	0.48	11.3	3.76	105.92	2.77	2.294	0.240	9.6	96.24
9	0.51	11.54	11.40	n.a.	n.a.	6.11	98.57	1.26	0.899	0.091	9.9	93.89
10	0.04	22.10	21.98	1.27	17.2	1.35	102.60	0.76	0.623	0.071	8.8	98.65
11	0.61	16.74	16.60	0.96	17.3	6.82	96.21	1.55	1.449	0.133	10.9	93.18

3.2 Gasbildung durch in Entwässerungsfeldern vorbehandeltes Baggergut

Die Gasbildung im Langzeitversuch über 695 Tage folgte einer asymptotischen Funktion (Abbildung 1), mit im Verlauf der Zeit abnehmenden Produktionsraten. Dies spiegelt den bevorzugten Abbau leicht verfügbarer organischer Substanz und damit die mit der Zeit zunehmende Anreicherung schwerer abbaubarer Komponenten wider. Das zum Zeitpunkt der Probenahme verbleibende Gesamtgaspotenzial betrug zwischen 2 und 12 $\text{m}^3 \text{Mg}_{\text{TG}}^{-1}$. In einer früheren Studie waren für in der METHA behandeltes Material Gaspotenziale von $8.6 \text{m}^3 \text{Mg}_{\text{TG}}^{-1}$ festgestellt worden (Gebert et al., 2015).

Auf den zu Beginn der Messungen vorhandenen organischen Kohlenstoff bezogen, entspricht das Gesamtgaspotenzial einem abbaubaren Anteil von 3-11%. Gebert et al. (2015) hatten für METHA-Material einen abbaubaren Anteil von etwa 12% berechnet. Der überwiegende Anteil der organischen Substanz in vorbehandeltem Baggergut kann damit als stabil angesehen werden.

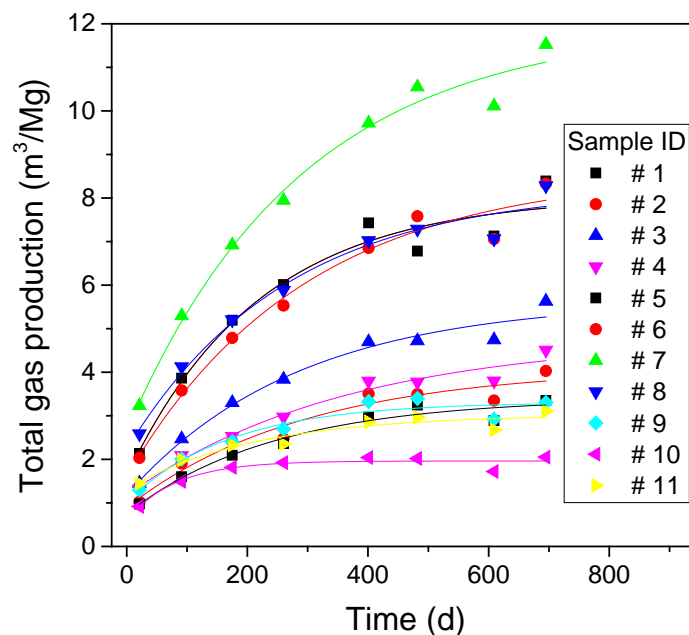


Abbildung 1: Verlauf der Gasbildung über 695 Tage. Linien = asymptotische Kurvenanpassung für die Funktion $y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$. $p < 0.01$ für alle Kurvenanpassungen. Jeder Datenpunkt stellt den Mittelwert aus drei Parallelen dar.

3.3 Beziehung zwischen Materialeigenschaften und Gasbildung

Die durchgeführte lineare Korrelationsanalyse (Pearsons Koeffizient r) wies eine statistisch signifikante positive Beziehung zwischen unter anderem dem verbleibenden Gaspotenzial und den Parametern Schluff, anorganischer und organischer Kohlenstoff, Stickstoff (Abbildung 2), Wassergehalt und der Atmungsaktivität über vier Tage auf. Die höchsten Korrelationskoeffizienten wurden dabei für Stickstoff ($r = 0,88$) und den Wassergehalt ($r = 0,89$) gefunden. Der Anteil abbaubarer organischer Substanz korrelierte stark negativ mit dem Verhältnis von organischem Kohlenstoff zu Stickstoff ($r = -0,86$). Bezüglich der Eigenschaften des Baggerguts fallen hohe Korrelationskoeffizienten für Schluff und organischen Kohlenstoff, für organischen Kohlenstoff und Wassergehalt sowie für organischen Kohlenstoff und Stickstoff in der Schwerfraktion und Schluffgehalt auf (Daten nicht dargestellt). Die verschiedenen Beziehungen deuten darauf hin bzw. bestärken, dass

- (1) Die organische Substanz stärker an die Schluff- als an die Tonfraktion gebunden ist,
- (2) Die organische Substanz vorwiegend in der schweren Dichtefraktion zu finden ist,

- (3) Das verbleibende Gaspotenzial durch den Anteil an in organomineralischen Komplexen gebundenem organischem Kohlenstoff und Stickstoff dominiert wird,
- (4) Die Abbaubarkeit der organischen Substanz und damit die Gasbildung stärker durch die Verfügbarkeit von Stickstoff als durch die Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff gesteuert wird,
- (5) Die Retention von Wasser erwartungsgemäß den Gehalten an Schluff und organischer Substanz zuzuschreiben ist.

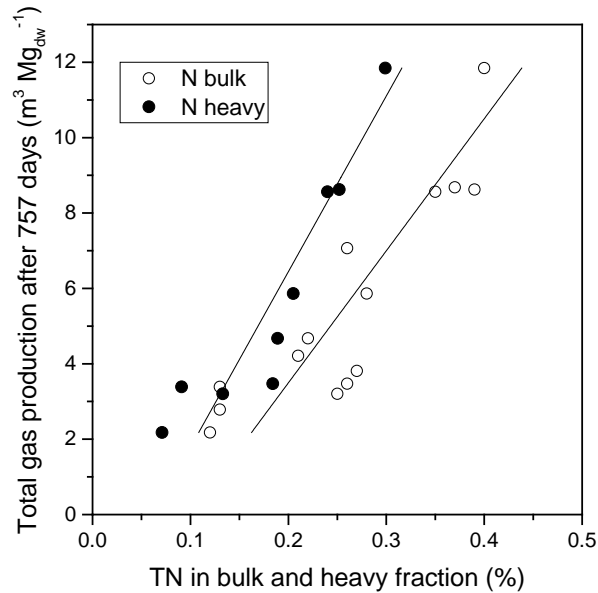


Abbildung 2: Korrelation zwischen Stickstoff in der Gesamtfraction und in der schweren Fraction und dem verbleibenden Gaspotenzial (Mittelwert aus drei Parallelen).

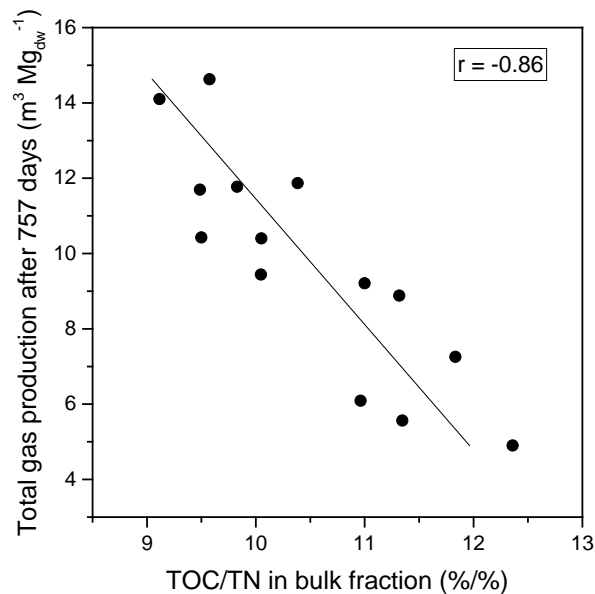


Abbildung 3: Korrelation zwischen TOC/TN in der Gesamtfraction und dem Anteil des zum Ende des Versuchs abgebauten organischen Kohlenstoffs (Mittelwert aus drei Parallelen).

Weder das Alter der Proben noch der Anteil von Kohlenstoff und Stickstoff in der leichten Fraktion, die den leicht abbaubaren Pool organischer Substanz darstellt (Baldock und Skjemstad, 2000; Six und Paustian, 2014), standen in Beziehung zu der im Langzeitversuch beobachtete Gasbildung zugeschrieben werden. Ersteres wird mit den sehr heterogenen Eigenschaften des Entwässerungsfeldmaterials in Verbindung gebracht (siehe Tabelle 1), ansonsten wäre eine Abnahme der leicht verfügbaren organische Substanz über die Tiefe (mit zunehmendem Alter) und damit eine Abnahme der Gasbildungsraten zu erwarten gewesen. Bezüglich des in der leichten Fraktion gebundenen Kohlenstoffs und Stickstoffs, welche von Gebert et al. (2006) für frische beprobte Sedimente als maßgeblich festgestellt worden waren, wird angenommen, dass diese im untersuchten Probenkollektiv durch die Phasen der Vorbehandlung und der Deponierung bereits umgesetzt wurden. Das nach Probenahme bestimmte Restgaspotenzial bzw. die verbleibende Umsetzung der organischen Substanz wird vielmehr durch den in der Schwerfraktion verbleibenden, schwer abbaubaren Anteil dominiert.

4 Schlussfolgerungen

Entgegen der Annahmen vieler in der Deponiepraxis gebräuchlicher Gasbildungsmodelle kann der mikrobielle Abbau organischer Substanz in Baggergut relevante Mengen an Gas freisetzen. Verglichen mit „konventionellem Abfall“ sind die Gaspotenziale zwar relativ gering, führen in größeren Ablagerungen wie Monodeponien, subaquatischen Depots oder Verfüllungen kumuliert aber dennoch zu behandlungsbedürftigen Gasflüssen. Da Methan-Luft-Gemische in bestimmten Konzentrationsbereichen explosibel sind, muss das Auftreten sicherheitsgefährdender Gasgemische und deren Entweichen über bevorzugte Fließwege in der Planung berücksichtigt werden.

Die Umsetzung sedimentbürtiger organischer Substanz wird u.a. durch den Stickstoffgehalt gesteuert. Dies ist auf den Gradienten zwischen Biota (geringeres TOC/TN-Verhältnis) und Boden bzw. Sediment (höheres TOC/TN-Verhältnis) zurückzuführen. Der enge Zusammenhang zwischen Gesamtstickstoff und dem kumulierten Gaspotenzial lässt auf Stickstoff als geeigneten Näherungsparameter für die erwartbare Gasbildung schließen. Unter abgeschlossenen Bedingungen wie z.B. in einer subaquatischen Verfüllung oder in einer Deponie, d.h. ohne Zufuhr frischer organischer Substanz, wird der abbaubare Anteil zunehmend von der leicht verfügbaren Fraktion in den Pool der in organomineralischen Komplexen festgelegten organischen Substanz verschoben.

5 Ausblick - Das Projekt BIOMUD

Das Projekt BIOMUD wird durch die Technische Universität Delft im Rahmen des Projektes Nautische Tiefe der Hamburg Port Authority (HPA) durchgeführt (siehe auch Beitrag Nino Ohle in diesem Band). Folgende übergeordnete Fragestellungen werden untersucht:

- (1) Zusammenhang zwischen den physikochemischen Eigenschaften der organischen Substanz und ihrer Abbaubarkeit;
- (2) Auswirkung der Labilität organischer Substanz auf die Prozesse der Flockenbildung, Sedimentation und Konsolidierung von Schwebstoff und Sediment.

Ziel ist die Prüfung der Vorhersagbarkeit des biologischen Umsatzes der organischen Substanz durch in "Standardverfahren" zu bestimmende Eigenschaften sowie die Ermittlung und Kennzeichnung der biogeochemischen Parameter welche zur Ausbildung der nautischen Tiefe beitragen, inklusive der Beschreibung der zeitlichen Abhängigkeit. Die Ergebnisse tragen damit zur Entwicklung von Möglichkeiten des adaptiven Managements gasbildender Sedimente bei.

Konzeptionell wird im Übergangsbereich zwischen Wassersäule und anstehendem Untergrund das Vorhandensein von vier Kompartimenten angenommen: (1) Wasserphase (W), (2) Suspendierte partikuläre Substanz (SPM, Flocken, nicht sedimentiert), (3) Fluid Mud (FM, abgesetzte, aber nicht konsolidierte Suspension), (4) Präkonsolidiertes Sediment (PS) und (5) konsolidiertes Sediment (CS). Als Arbeitshypothese wird angenommen, dass die Beschaffenheit der organische Substanz, deren Abbaubarkeit und die biologische Aktivität in den vier Kompartimenten unterschiedlich ist.

Neun Baggergebiete im Hamburger Hafen werden über mehrere Jahre beprobt und die fünf Kompartimente hinsichtlich standardchemischer und -physikalischer Eigenschaften, hinsichtlich den Eigenschaften der organischen Substanz und ihrer Umsetzbarkeit sowie bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften untersucht.

BIOMUD ist Teil des Netzwerks MUDNET (www.MUDNET.eu).

Das Projekt soll beitragen zu:

- (1) Verbesserter Abschätzung der möglichen Auswirkungen von Sedimentablagerung und Umlagerung, damit erhöhter Planungssicherheit und vereinfachtem Sedimentmanagement
- (2) Erhöhte Sicherheit bei der Planung von Baggermaßnahmen
- (3) Verbesserte Bestimmung der nautisch wirksamen Tiefe in Gebieten mit hoher in-situ Gasproduktion
- (4) Erweitertem Wissensstand als Grundlage für die Verwertung von Sedimenten als mineralischem Baustoff
- (5) Verstärkter Planungssicherheit für Betreiber von Baggergutdeponien bezüglich der notwendigen Gasbehandlungseinrichtungen und der erwartbaren Setzungen des Deponiekörpers
- (6) Verbesserte Bestimmung der notwendigen Sicherheitsmaßnahmen bei allen Teilprozessen im Umgang mit gasbildenden Sedimenten.

6 Quellen

- Arndt, S., Jørgensen, B.B., LaRowe, D.E., Middelburg, J.J., Pancost, R.D., 2013. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-Science Reviews* 123, 53-86.
- Baldock, J.A., Skjemstad, J.O., 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry* 31, 697-710.
- DepV – Deponieverordnung, 2009. Verordnung über Deponien und Langzeitlager. BGBl. I. Nr. 22.
- Detzner H.D., Schramm W., Döring U., Bode W., 1997. New technology of mechanical treatment of dredged material from Hamburg harbour. In: Calmano, W. et al. (eds.): *Proceedings of the International Conference on Contaminated Sediments*, 7.-11.9.1997, Rotterdam, 267-274.
- DIN EN 15933. Sludge, treated biowaste and soil - Determination of pH. Beuth, Berlin.
- DIN ISO 10694. Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). Beuth, Berlin.
- DIN ISO 11277. Soil quality - Determination of particle size distribution in mineral soil material - Method by sieving and sedimentation. Beuth, Berlin.
- DIN ISO 11465. Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method. Beuth, Berlin.
- Gebert, J., Harms, C., Steinert, B., 2015. Full-scale implementation of methane oxidation windows on a mono-landfill: technical design and monitoring concept. *Proceedings Sardinia 2015, Fifteenth International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA Publisher, Italy.
- Gebert, J., Köthe, H., Gröngröft, A., 2006. Prognosis of methane formation by river sediments. *Journal of Soils and Sediments* 6, 75-83.
- Meijboom, F.W., Hassink, J., van Noordwijk, M., 1995. Density fractionation of soil macroorganic matter using silica suspensions. *Soil Biology and Biochemistry* 27, 1109-1111.
- Six, J., Paustian, K., 2014. Aggregate-associated soil organic matter as an ecosystem property and a measurement tool. *Soil Biology and Biochemistry* 68, A4-A9.
- Van den Pol-van Dasselaar, A., Oenema, O., 1999. Methane production and carbon mineralisation of size and density fractions of peat soils. *Soil Biology and Biochemistry* 31, 877-886.