

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der
DBG, Kom. II

Titel der Tagung: Böden – eine endliche
Ressource

Veranstalter: DBG, September 2009,
Bonn

Berichte der DBG (Nicht begutachtete
online Publikation)

<http://www.dbges.de>

Zum Vergleich von Spurenelementkonzentrationen aus in situ Sickerwasserproben mit Eluatkonzentrationen von ortsgleichen Bodenproben

Levke Godbersen¹, Jens Utermann², Wilhelmus H.M. Duijnsveld² und Gerald Kuhnt¹

Keywords: Elution, Desorption, Begleitelektrolyt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Wasser-/Feststoffverhältnis 2 L kg^{-1}

Einleitung

In der geplanten Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) wird der wässrige Extrakt im Wasser-/Feststoffverhältnis (WF) 2 L kg^{-1} nach DIN 19529 als Standardverfahren für die Risikobewertung von Verdachtsflächen vorgeschlagen. Ein anderes Instrument zur Risikoabschätzung im Pfad Boden-Grundwasser ist die modellgestützte Sickerwasserprognose. Die darin angewendeten Sorptionsisothermen werden mit Hilfe von Ergebnissen aus Extrakten mit angepasster Leitfähigkeit im WF 5 L kg^{-1} abgeleitet. Bei diesen Extrakten wird $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ als Begleitelektrolyt benutzt. Beide Verfahren werden verwendet um Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser anhand von Untersuchungen der Festphase abzuschätzen.

1. Institut für physische Geographie und Landschaftsökologie, Leibniz Universität Hannover, Schneiderberg 50, 30167 Hannover, levke.godbersen@bgr.de

2. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 6, 30655 Hannover

Es stellt sich daher die Frage, ob sich die in den Eluaten gemessenen Spurenelementkonzentrationen mit den im in situ gewonnenen Sickerwasser gemessenen Spurenelementkonzentrationen vergleichen lassen.

Material und Methoden

Die Standorte für die Probenahmen wurden ausgewählt um flächenrepräsentative Hintergrundkonzentrationen für die Spurenelemente im Sickerwasser/ oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW) zu erhalten (Duijnsveld et al. 2008). Für jede untersuchte Bodenwasserprobe wurde am gleichen Ort in gleicher Tiefe eine Feststoffprobe entnommen. Die 270 Probenpaare stammen von 37 Standorten in Norddeutschland, deren oberster Grundwasserleiter im Lockergestein liegt. Die Proben stammen aus Böden der Bodenausgangsgesteinsgruppen (BAG) Sand, Geschiebelehm/-mergel und Löss, wobei bei den Sanden weiter nach den Nutzungsarten Acker, Forst und Grünland differenziert wurde. Die Proben zeigen daher große Streubreiten der pH Werte (<3 bis >8), der Korngrößenverteilung und der elektrischen Leitfähigkeit (EC von $<100 \mu\text{S cm}^{-1}$ bis $>3000 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Die Mediane und Quartile der Spurenelementkonzentrationen der SW-oGW Proben sind gemeinsam mit den GFS in Tabelle 1 dargestellt. Dort zeigt sich, dass die untersuchten Proben Spurenelementkonzentration in derselben Größenordnung wie die GFS aufweisen.

Die Spurenelementkonzentrationen wurden im Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gemessen. Der pH-Wert und die EC wurden für die Wasserproben direkt nach der Probenahme im Feld bestimmt. Für die Feststoffproben wurde im Labor der pH-Wert in H_2O und in CaCl_2 und die EC im wässrigen Extrakt (WF 5 L kg^{-1}) bestimmt. Das wässrige Eluat im WF von 2 L kg^{-1} wurde in Anlehnung an die DIN 19529 erstellt. Die Eluate wurden im Über-

kopfschüttler für 24 Std. bei 4-5 U min⁻¹ geschüttelt.

Tabelle 1: Median, 25. und 75. Perzentil der im SW-oGW gemessenen Spurenelementkonzentrationen und Geringfügigkeitsschwellen.

N	25. Perzentil	µg L ⁻¹			GFS
		Median	75. Perzentil		
As	158	0,35	0,50	0,91	10
Cd	265	0,03	0,09	0,43	1
Co	270	0,18	0,53	3,4	8
Cr	269	0,29	0,60	1,3	7
Cu	269	1,2	3,0	6,8	14
Mo	258	0,03	0,11	0,39	35
Ni	270	1,10	3,02	8,99	14
Pb	207	0,13	0,32	0,92	7
Sb	270	0,06	0,14	0,33	5
V	265	0,16	0,41	2,18	4
Zn	240	4,1	14	70	58

Die WF 5 L kg⁻¹ Eluate wurde in Anlehnung an die Vorgehensweisen von Heidkamp (2005) und Utermann (2005) hergestellt. Die Ionenstärke der Lösung wurde dabei probenspezifisch mithilfe von Ca(NO₃)₂ an die in situ Bedingungen angepasst. Die Eluate wurden für 48 Std. bei 20 U min⁻¹ im Überkopfschüttler geschüttelt. Beide Eluate wurden zentrifugiert und filtriert (<45µm) bevor das Filtrat mit 1% HNO₃ angesäuert und mittels ICP-MS die Spurenelementkonzentrationen bestimmt wurden. Im restlichen Zentrifugat wurden der pH-Wert und die Leitfähigkeit bestimmt.

Ergebnisse

Für die meisten Elemente lassen sich statistisch signifikante mehr oder weniger ausgeprägte Bestimmtheitsmaße für die Beziehung zwischen den Elementkonzentrationen im SW-oGW und jenen in Eluaten berechnen. Nur für die Beziehung von Pb im SW-oGW und im WF 2 L kg⁻¹ Eluat lässt sich keine signifikante

Beziehung feststellen, wobei auch die Beziehung zwischen im SW-oGW und 5 L kg⁻¹ gemessenen Konzentrationen mit R²= 0,37 nicht sehr ausgeprägt ist. Obwohl statistisch signifikant (p-Wert <0,01) zeigen sich für Cr noch schlechtere Werte (Tabelle 2).

Tabelle 2: Adjustierte Bestimmtheitsmaße mit p-Wert<0.01 der Regressionen von pH, EC und Spurenelementkonzentrationen im SW/oGW zu den Werten, die im 2 L kg-1 bzw. im 5 L kg-1 Eluat gemessen wurden.

	R ² adj	R ² adj
	SW-oGW ~ LS 2 L kg ⁻¹	SW-oGW ~ LS 5 L kg ⁻¹
pH	0,67	0,73
EC	0,36	0,99
As	0,34	0,37
Cd	0,5	0,58
Co	0,45	0,63
Cr	0,04	0,18
Cu	0,4	0,42
Mo	0,46	0,47
Ni	0,43	0,62
Pb	-	0,37
Sb	0,46	0,36
V	0,46	0,59
Zn	0,45	0,57

Selbst die besten Bestimmtheitsmaße zeigen, dass nicht mehr als 60-70% der Varianz der in situ gemessenen Konzentrationen mit denen in Eluaten gemessenen Spurenelementkonzentrationen beschrieben werden können. Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen außerdem, dass die Bestimmtheitsmaße für die Gegenüberstellung mit den Konzentrationen im WF 5 L kg⁻¹ meist etwas besser sind. Dies liegt zum Teil an der angepassten Leitfähigkeit, die in situ-ähnliche Bedingungen hinsichtlich Ionenstärke, und dadurch Ionenaktivität, sowie pH-Wert erzeugt. Zum anderen könnten methodische Artefakte wie längere Schütteldauer und -geschwindigkeit zu abweichenden Bestimmtheitsmaßen führen.

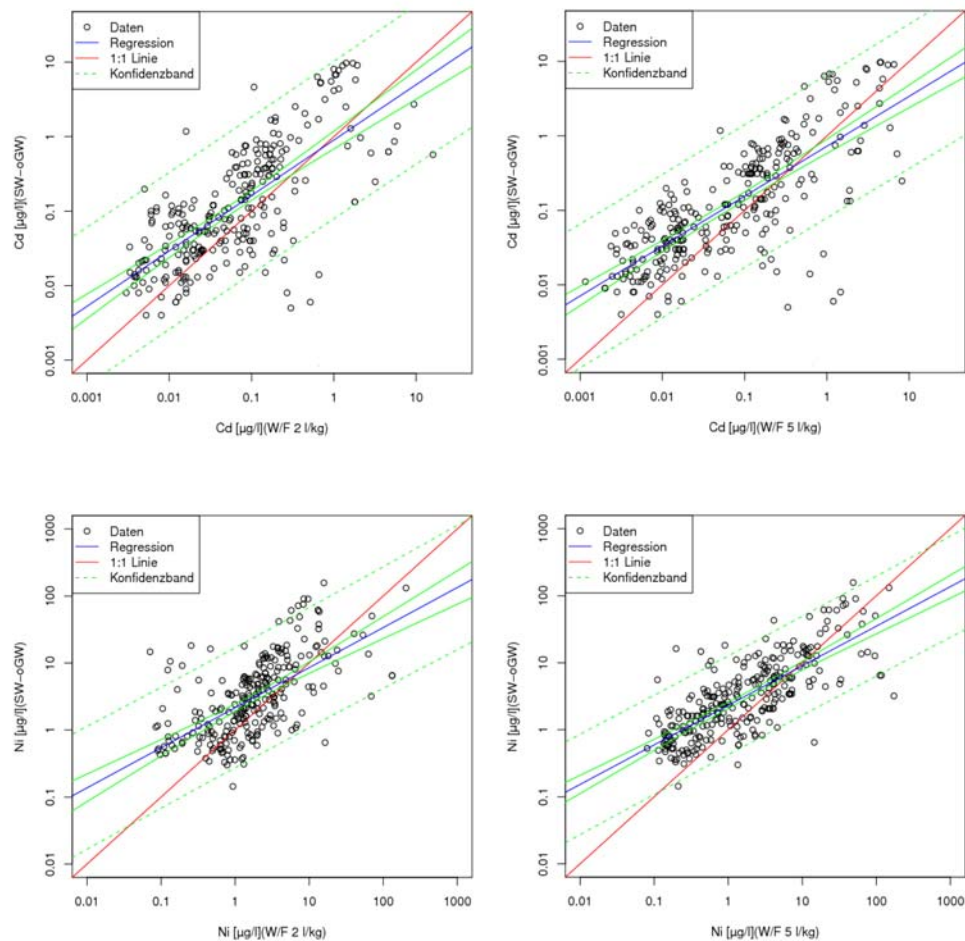


Abbildung 1 Regressionen von Cd und Ni Konzentrationen in den Eluaten mit den im SW-oGW gemessenen Konzentrationen

In Abbildung 1 zeigt sich, dass die Streuung der Daten um die Regressionsgerade, selbst für Gegenüberstellungen mit guten Bestimmtheitsmaßen, jeweils zwei Größenordnungen beträgt. Diese Streuung kann durch verschiedene Effekte hervorgerufen werden. Zum einen spielt die Heterogenität des Bodenmaterials als natürliches Substrat eine wichtige Rolle. Zum anderen bewirken Trocknungs- und Wiederbefeuchtungseffekte sowie Alterungseffekte durch längere Lagerungszeiten Änderungen der Desorbierbarkeit der Elemente (Strawn 1999 in Selim 1999, Jones and Edwards 1993). Im Zusammenhang damit stehen auch die unterschiedlichen pH-Werte der verschiedenen Lösungen, auch sichtbar in den moderaten Bestimmtheitsmaßen für die Regression der pH-Werte (Tabelle 2).

In sehr niedrigen Konzentrationsbereichen werden die SW-oGW Konzentrationen in den Eluaten häufig unterschätzt. Dies bewirkt eine Abweichung der Regressionsgeraden von der 1:1 Linie. Der Verdünnungseffekt ist wahrscheinlich bedingt durch das weitere Wasser-/Feststoffverhältnis, wobei die Konzentrationen in beiden Elutionsverfahren in ähnlichem Maße unterschätzt werden, was höchstwahrscheinlich auf die angepasste Leitfähigkeit zurückzuführen ist.

Zusammenfassung

Die Untersuchung zeigt, dass beide Elutionsverfahren ähnlich geeignet sind um Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW abzuschätzen. Da die Konzentrationen im

unteren Wertebereich unterschätzt werden, entsteht eine Abweichung von der 1:1 Linie. Die Streuung der Werte ist mit bis zu zwei Größenordnungen sehr hoch. Um mithilfe dieser Elutionsverfahren ausreichend genau statistisch gesicherte Aussagen hinsichtlich einer zu erwartenden Überschreitung der GFS im SW-oGW, müssen die in den Eluat gemessenen Konzentrationen mindestens eine Größenordnung über den GFS liegen.

Literatur

- Brümmer, G., Gerth, J and Herms, U (1986): Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. Z.Pflanzenernaehr.Bodenk. 149, 382-389
- DIN 19529 (2009): Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverfahrens von anorganischen Schadstoffen mit einem Wasser/Feststoffverhältnis von 2l/kg'
- Duijnsveld, W.H. M., Godbersen, L., Dilling, J., Gäbler, H.E., Utermann, J., Klump, G. & Scheeder, G. (2008): Ermittlung flächenrepräsentativer Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Bodensickerwasser. Endbericht UBA-Forschungsvorhaben 204 72 264, 163 pp.
- BBodSchV (1999): German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV). Bundesanzeiger, Berlin
- Heidkamp, A. (2005): Pedotransfer-Funktionen zur Sorption von Schwermetallen in Waldböden. Horizonte-Herrenhäuser Forschungsbeiträge zur Bodenkunde, Band 18. Der andere Verlag, Osnabrück, 169 pp.
- Jones, D.L. and Edwards, A.C. (1993): Effect of Moisture Content and Preparation Technique on the Composition of Soil Solution Obtained by Centrifugation. Commun. Soil Sci. Plant. Anal., 24(1&2), 171-186
- LAWA (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Kulturbuch-Verlag, Berlin.
- Selim, H.M., Iskandar, I.K. (1999): Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone, Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C
- Sposito, G. (1989): The Chemistry of Soils, Oxford University Press, USA
- Utermann, J., Meyenburg, G., Altfelder, S., Gäbler, H. E., Duijnsveld, W., Bahr, A., Streck, T. (2005): Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf der Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen. Forschungsbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 02WP0206