

Luisa Hopp - Wolfgang Durner - Stefan Peiffer

## Vergleich verschiedener Elutionsverfahren im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose von Chrom und Arsen Ermittlung der Sickerwasserkonzentration an kontaminierten Standorten – ein Vergleich

An einem ehemaligen, mit Chrom und Arsen kontaminierten Holz-Imprägnierstandort wurden verschiedene, im Rahmen des Bundesbodenschutzgesetzes der BRD vorgeschlagene Elutionsverfahren (Bodensättigungsextrakt (BoSE; [BBodSchV, 1999](#)), S4-Verfahren ([DIN 38414-S4](#)), Elution mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ([DIN 19730](#)), pH4-stat-Verfahren) zur Bestimmung der Sickerwasserkonzentration am Standort ermittelt. Gleichzeitig wurde auch ein alternatives Perkolationsverfahren entwickelt, welches die hydraulischen Eigenschaften des Bodens berücksichtigt und bei dem die Konzentration eines Porenvolumens, welches nach einer fünftägigen Equilibrierungsphase aus einer Bodensäule verdrängt wird, bestimmt wird.

Die vier Elutionsverfahren unterscheiden sich hinsichtlich der resultierenden Konzentration erheblich, mit den höchsten Konzentrationen beim BoSE-Verfahren, sind jedoch hinsichtlich ihrer chemischen Zielsetzung nicht vergleichbar. Das Perkolationsverfahren liefert durchweg niedrigere Werte als der BoSE. Der Unterschied der beiden Verfahren beruht in der Art und Weise, wie die Gleichgewichtsbodenlösung gewonnen wird. Das BoSE-Verfahren ermittelt demnach eine Gleichgewichtskonzentration, die sich durch Entwässerung auf Grund einer Fest-Flüssig-Trennung einstellt, wohingegen sich die Gleichgewichtskonzentration im Perkolationsverfahren durch Entwässerung entsprechend des hydraulischen Fließfeldes einstellt.

### 1. Einführung

In der Bundesrepublik Deutschland befinden sich zur Zeit ca. 162.000 Altlasten-Verdachtsflächen (Edel, 1995), ~~in Bayern ca. 13.000 (Bayer. Altlastenkataster, Stand 1999).~~ Bei der Beurteilung dieser Altlast-Verdachtsflächen und anderen Bodenverunreinigungen spielt der Austrag von Schadstoffen aus dem Boden mit dem Sickerwasser ins Grundwasser (Wirkungspfad Boden-Grundwasser) eine große Rolle.

Grundlage für die Beurteilung einer Grundwassergefährdung durch Bodenbelastungen ist die Kenntnis gelöster und mobilisierbarer Stoffe im Bodensickerwasser. Gemäß der aktuellen Fassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, Juli 1999, § 2 Abs.

5) wird die Sickerwasserprognose präzisiert als eine "Abschätzung der von kontaminierten Flächen ausgehenden oder in Zukunft zu erwartenden Schadstoffeinträge in das Grundwasser". Rechtlich maßgeblicher Ort der Gefahrenbeurteilung ist also der Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Zone. Für diesen Ort ist zu bewerten, ob derzeit oder zukünftig eine Überschreitung von Prüfwerten (BBodSchV) bzw. Geringfügigkeitsschwellen (LAWA 1998, Röder et al. 1999, v.d.Trenck et al. 1999) zu erwarten ist. Da in den seltensten Fällen eine Beprobung des Sickerwassers vor Ort erfolgen kann, muss die Qualität des Sickerwassers in dieser Zone indirekt abgeschätzt werden (GBG, 1998; Röder 1999, Pfeifer et al. 1999). Für die Zusammensetzung des Wassers in diesem Bereich sind im wesentlichen zwei Größen entscheidend: (1) die Herauslösung von Schadstoffen aus dem Kontaminationsherd (Emissionsabschätzung bzw. Quellstärke), sowie (2) die Veränderung der Sickerwasserzusammensetzung beim Transport durch die ungesättigte Zone. Zur Emissionsabschätzung bzw. zur Quantifizierung der Quellstärke eines kontaminierten Bodens existieren eine ganze Reihe von Verfahren, die als Untergruppe der sogenannten "Auslaugtests" angesehen werden können. Im Altlastenbereich wird derzeit hauptsächlich der Schüttelversuch nach DIN 38414-S4 eingesetzt. In allen Verfahren wird die Konzentration in der wässrigen Phase am Ende einer Untersuchung als Bewertungsgröße dargestellt. Die meisten der standardisierten Tests sind Batch-Experimente, in denen eine repräsentative Bodenprobe, z. T. in homogenisierter Form und unter ständigem Rühren oder Schütteln (meist über 24 h), möglichst ins Gleichgewicht mit einer definierten Auslaug-Lösung gebracht wird (LfU Baden-Württemberg, 1994). Vorteil dieser Verfahren ist neben der Einfachheit ihrer Durchführung zweifellos die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, da der Einfluss der Strömungsverhältnisse bei der realen Auslaugung völlig eliminiert wird. Die so ermittelten Stoffkonzentrationen können nicht unmittelbar auf die unter natürlichen Bedingungen zu erwartende Sickerwasserzusammensetzung übertragen werden, da z.B. die Strömungsverhältnisse missachtet werden (v.d. Slaat, 1996). Darüber hinaus ist den Batch-Verfahren mit Ausnahme des Bodensättigungsextraktes (BoSE nach BBodSchV 1999) gemein, dass sie mit Volumenverhältnissen Wasser zu Feststoff arbeiten, die stets weit über 1 liegen, und damit realitätsfern sind. Batch-Verfahren geben somit wertvolle Informationen zu verfügbaren Gesamtmengen mobiler und mobilisierbarer (Brümmer et al., 1998) Stoffe unter den jeweiligen Versuchsbedingungen. Ihre Ergebnisse können jedoch nicht direkt im Sinne einer Sickerwasserprognose verwertet werden, da die physikalische Erreichbarkeit und Auslaugbarkeit der Kontamination durch das eluierende Wasser nicht berücksichtigt wird.

Prinzipiell lassen sich die Verhältnisse in Böden unter Feldbedingungen modellhaft besser mit Säulen- und Lysimeterversuchen als mit Elutionsverfahren darstellen. Im Vergleich zu Batch-Versuchen sind diese aber meist nur mit einem deutlich größeren zeitlichen und finan-

ziellen Aufwand durchzuführen. Daher wird derzeit nach Labor-Perkolationsverfahren auf der Basis von Kleinsäulen gesucht, mit denen mit möglichst geringem Aufwand die natürlichen Bedingungen so realistisch wie möglich wieder gegeben werden können (LfU Baden-Württemberg, 1997; Grathwohl, 1998). Allerdings haben sich diese Versuche bislang auf organisch-chemische Stoffe beschränkt.

In diesem Artikel werden die Ergebnisse eines Verfahrensvergleichs für anorganische Stoffe, stellvertretend am Beispiel von Chrom und Arsen vorgestellt. Dabei werden verschiedene Elutionsverfahren einem Perkolationsverfahren gegenübergestellt, welches im Gegensatz zum Säulenversuch, der mit vorgewählter Fließrate durchgeführt wird (etwa nach der Empfehlung des Landes Nordrhein-Westfalen (LUA NRW, 2000)-), die hydraulischen Fließbedingungen berücksichtigt, die die Struktur eines Bodens vorgibt.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Probenahme

Der untersuchte Schadensfall beruht auf einer jahrzehntelangen Verwendung von Holzimprägnierungsmitteln, meist auf Chromatbasis, mit den bioziden Komponenten Arsen und Kupfer. Das Holz wurde nach der Behandlung im Tauchbecken zur so genannten Fixierung der Imprägnierungsmittel unter freiem Himmel abgelagert. Bei der Fixierung wird das Chromat durch niedermolekulare organische Verbindungen im Holz reduziert und mittels nachfolgender Bildung schwerlöslicher Verbindungen fest ans Holz gebunden, um so die nötige Auslaugebeständigkeit zu erreichen.

Es wurden insgesamt 7 Schichten und daraus die verschiedenen Proben entweder als Einzel- oder Mischproben gewonnen.

Schicht 1 (0 – 2 cm): H1 (Probenbezeichnung)

Stark verkrustete, pechschwarze, teilweise aus gebundenem Teer bestehende Schicht mit klebrigen, schwarzen, aromatisch riechenden Bestandteilen. Stark hydrophob.

Schicht 2 (2 – 6 cm): H2

Staubtrockene, anthrazitfarbene bis schwarze, nicht gebundene Schicht aus einzelnen Sandkörnern. Teerklumpen. Stark hydrophob.

Schicht 3 (6 – 30 cm): H3 hell und H3 dunkel

Dunkelgrau-braune, leicht ölig überzogen wirkende, wieder etwas besser gebundene, leicht aromatisch riechende Schicht auf der Ostseite der Grube ~~(Felder A und B)~~.

auf der Westseite heterogen aufgebaute Schicht von überwiegend rötlich-brauner, aber an Bänderungen auch orangefarbener bis zu schwarzer Färbung, durchsetzt mit Ortstein, teilweise stark verfestigt. Aufgrund dieser deutlichen Zweiteilung wurde diese Schicht getrennt beprobt.

Schicht 4, 30-65 cm: H4

Teilweise mit Ortstein durchsetzte, teilweise stark verfestigte, teilweise aber auch bereits lockere, heterogen aufgebaute Schicht von überwiegend gelber, im Bereich der horizontal und vertikal orientierten Bänderungen auch orange bis zu schwarzer Färbung. Im lockeren Bereich hellgrau. Grobsand mit Mittelsandanteilen.

Schicht 5, 65-110 cm: H5

Hellgraue Schicht aus Grobsand mit feineren Bestandteilen, etwas bindiger als die darüber liegenden Schichten, locker gelagert. Eingelagerte bandförmige Strukturen aus etwas feinerem Material, das entsprechend Feuchte bindiger wirkte. Vereinzelt noch rostrote Bänder.

Schicht 6, 110-160 cm: H6

Hellgraue Schicht aus Grobsand mit feineren Bestandteilen, etwas bindiger als die darüber liegenden Schichten, locker gelagert. Eingelagerte bandförmige Strukturen aus etwas feinerem Material, das entsprechend Feuchte bindiger wirkte.

Schicht 7, 160-200 cm: H7

Wie Schicht 6.

Die Lagerung der Bodenproben aus dem Feld erfolgte in Plastiktüten bzw. in verschlossenen Kunststoffeimern bei einer Kühltemperatur von 4°C. Wassergehalt und Boden-pH wurden so bald wie möglich nach der Probenahme bestimmt.

### **2.12.2 Untersuchungsparameter**

Die Messung von Chrom und Arsen erfolgte mittels einer ICP-AES (ppm - Bereich) bzw. GF AAS (ppb – Bereich). Es wurde keine getrennte Spezies-Erfassung für Arsen und Chrom vorgenommen, alle angegebenen Werte stellen  $Cr_{ges}$  bzw.  $As_{ges}$  dar. Allerdings wurde im Rahmen einer Diplomarbeit (Ranz, 2002) ermittelt, dass es sich im wesentlichen um Cr(III) bzw. As(V) handelt.

Die Beschränkung auf Schwermetalle bedingte die Verwendung von Kunststoff-Gefäßen und –Geräten, wo immer es möglich war. Die Behältnisse, in denen Eluate bzw. Extrakte über längere Zeit hinweg aufbewahrt wurden, wurden vorher konditioniert.

Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse wurden alle Experimente in drei Parallelen durchgeführt.

Die Gesamtgehalte an Schwermetallen wurden nach DIN ISO 11466 im Königswasseraufschluss bestimmt. Dazu wurden 3g bei 105°C getrockneten und gemahlten Bodens (Fraktion < 2 mm) in einen Glas-Rundkolben eingewogen, mit Königswasser versetzt und zwei Stunden sieden gelassen. Die Aufschlusslösung wurde zum Schluss auf 100 ml aufgefüllt. Die im Königswasseraufschluss ermittelten Gesamtgehalte geben die nicht-silikatisch gebundenen Mengen an. Je nach Element und Silikatreichtum erfasst man damit unterschiedlich hohe Anteile der tatsächlichen Gesamtmengen.

### **2.12.3 Elutionsverfahren**

#### **Elution nach DIN 38414-S4**

Dieser Laborversuch ist der wohl zur Zeit meistbenutzte in der Altlastenbearbeitung. Er wurde ursprünglich für die Eluierbarkeit von Stoffen aus Schlämmen und Sedimenten konzipiert, wird mittlerweile aber recht unkritisch auf alle möglichen Bodenmaterialien angewendet. Er beinhaltet eine 24stündige Auslaugung des Bodenmaterials mit destilliertem Wasser.

Nach Versuchsende wurden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit gemessen, anschließend die Eluate filtriert (0,45 µm Celluloseacetat-Membranfilter) und mit 1 Vol.% Salpetersäure suprapur stabilisiert.

#### **Ammoniumnitrat-Extraktion nach DIN 19730**

Die Extraktion von Bodenmaterial mit Ammoniumnitrat soll die pH-abhängige Mobilität von Spurenelementen im Boden widerspiegeln und eine Abschätzung der Pflanzenaufnahme und Wirkungen auf Bodenorganismen ermöglichen. Zu den mobilen Elementanteilen gehören neben den wasserlöslichen auch die austauschbar und die in leicht löslichen metallorganischen Komplexen gebundenen Schwermetalle (Zeien & Brümmer, 1991).

Die Bodenprobe wurde zwei Stunden mit Ammoniumnitratlösung ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) im Feststoff-/Lösungsverhältnis 1:2,5 ausgeschüttelt. Die Eluate wurden mit 1 Vol.% suprapurer Salpetersäure stabilisiert.

#### **pH-stat-Versuch**

Der pH-stat-Versuch wurde nach den Vorgaben von Cremer und Obermann (1992) durchgeführt und ausgewertet. Dieses Experiment entspricht im Ablauf in etwa der S4-Elution, aber durch Titration von Säure oder Lauge kann der pH-Wert der Lösung über die Versuchsdauer hinweg konstant gehalten werden.

Im vorliegenden Fall wurde die Auslaugung des Materials bei pH 4 vorgenommen (Regulation mit  $\text{HNO}_3$ ). Mit dem aufgezeichneten Säureverbrauch können Aussagen über die Säureneutralisationskapazität der Bodenprobe getroffen und ein Vergleich mit den Ergebnissen aus der S4-Elution gezogen werden.

### **Bodensättigungsextrakt**

Der Bodensättigungsextrakt (BoSE) ist in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) zum Standardverfahren erhoben worden, was die Risikoabschätzung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser betrifft. Andere Elutionsverfahren zur Beurteilung der Mobilität von anorganischen Schadstoffen dürfen nur verwendet werden, „wenn die Gleichwertigkeit der Ergebnisse insbesondere durch Bezug dieser Ergebnisse auf den Bodensättigungsextrakt sichergestellt ist“ (BBodSchV, 1999). Von allen Schüttelversuchen weist er mit seinem engen Feststoff-/Lösungsverhältnis die naturnächsten Bedingungen auf, ist allerdings aufwendiger in der Durchführung und nicht eindeutig in seinen Vorgaben (beschrieben in der BBodSchV bzw. in DIN V 19735).

Die Bodenprobe wird mit destilliertem Wasser aufgesättigt und insgesamt 48 Stunden stehen gelassen, bevor die Bodenlösung abzentrifugiert und filtriert wird.

## **2.12.4 Perkolationsversuche**

### **2.4.1 Probenahme**

KG ~~(was ist das ?)~~ PVC-Rohre von 30 cm Länge und 11,8 cm Innendurchmesser wurden senkrecht in den natürlich gelagerten Boden eingetrieben. Es zeigte sich jedoch, dass das Ziel einer ungestörten Probenahme nicht im gewünschten Maße erreicht werden konnte. Die im H3 befindliche Ortsteinschicht ließ ein Eintreiben der Säulen erst unterhalb dieser Schicht zu. ~~Die KG-Rohre mit einer Schnittkante am unteren Rand, die bewirken sollte, dass das Material im Bereich der Rohrwandung beim Eintreiben nach außen abgelenkt, widerstanden der Belastung beim Eintreiben nicht, deformierten und zerbrachen. Rohre ohne Schnittkante konnten dagegen eingetrieben werden. Das verdrängte Material im Bereich der Wandung wurde jedoch zum Großteil in die Säule abgelenkt, was zu einer Struktur(zer)störung führte. Wir können deshalb nicht davon ausgehen, dass die Proben „ungestört“ sind.~~

~~Die im H3 befindliche Ortsteinschicht ließ ein Eintreiben der Säulen erst unterhalb dieser Schicht zu.~~ Pro Schicht wurden fünf Säulen (H4, H5) entnommen, in H6 sieben Säulen. Nach der Probenahme wurden die Säulen mit PVC-Deckeln oben und unten verschlossen und bis zur weiteren Verwendung bei 4°C gelagert

Zusätzlich zu den ~~ungestörten-im Feld entnommenen~~ Bodensäulen („Feldsäulen“) wurden aus den Schichtmischproben gepackte Säulen („Laborsäulen“) im Labor hergestellt und an ihnen dasselbe Versuchsprogramm durchgeführt.

#### **2.4.12.4.2 Aufbau und Durchführung der Säulenversuche**

##### **Vorbereitung der Säulen**

~~Die aus dem Kühlraum entnommenen, „feldfrischen“ Säulen wurden zunächst am oberen Rand präpariert, d.h. es wurden etwa 2 bis 3 cm vorsichtig abgetragen und die Oberfläche eingeebnet. Dann wurde die Säule gewogen und mit der Anfeuchtung begonnen~~

##### **Hydraulische Rand- und Anfangsbedingungen**

Die Bodensäule wurde von oben ~~mit einer mit 0,002M  $\text{KNO}_3$  gefüllten Spritzflasche besprüht so weit aufgesättigt~~, bis die ersten Tropfen aus der Säule unten austraten. Es erfolgte also keine Sättigung von unten. Nach dieser Anfeuchtung auf „Labor-Wasserkapazität“ wurde die Säule gegen Verdunstung geschützt, und verblieb für fünf Tage, um eine chemische Gleichgewichtseinstellung zwischen der Bodenlösung und Bodenmatrix zu ermöglichen. Dieses Vorgehen ähnelt der Durchführung des Bodensättigungsextraktes, bei dem die Bodenprobe mit destilliertem Wasser bis zur Fließgrenze aufgesättigt und insgesamt 48 Stunden ruhen gelassen wird.

Die Zufuhr der Perkolationsflüssigkeiten erfolgte mittels Mariottescher Flaschen. ~~Die Zuflussschläuche wurden hierbei unmittelbar über der Säulenoberfläche justiert. Als Perkolationsfluid wurde eine 0,002M  $\text{KNO}_3$  Lösung (Perkolationslösung 1) und im Austausch dazu eine 0,002M  $\text{KCl}$  Lösung (Perkolationslösung 2) verwendet.~~ Die Perkolationslösung begann durch Öffnen der Wasserzufuhr der Mariotteschen Flasche. Die Säule wurde knapp überstaut (Überstau < 1 cm) und mit einem Überstau ~~für die Dauer eines Porenvolumens (berechnet auf die Gesamtporosität)~~ perkoliert. ~~Da es sich bei den verwendeten Proben um sehr leitfähige Sande handelte, wurde die Perkolationsrate durch den aufgebrauchten Filtersand begrenzt, und die Sandsäulen sättigten sich nicht vollständig auf.~~ Die untere Randbedingung war durch den freien Austritt von Wasser aus dem Porensystem gegeben.

~~Vor Beginn der Perkolationslösung wurde die Säule erneut gewogen, um die zugegebene Wassermenge berechnen zu können.~~

~~Zur Vermeidung der Bildung eines Erosionstrichters an der Oberfläche des Bodens wurde eine Schicht aus gewaschenem Filtersand (Körnung Feinsand) auf den Boden aufgetragen. Sie sollte eine über den Querschnitt gleichmäßige Verteilung und Infiltration der Lösung be-~~

~~wirken und die Bildung eines „Infiltrationstrichters“ verhindern. Zugleich begrenzte diese Schicht bei extrem leitfähigen Proben den Zustrom.~~

Durch diese Konfiguration war das Fließen in der Bodenprobe allein durch die Gravitation verursacht. Die Perkolation von oben mit einer entweder durch die Bodenprobe begrenzten Rate (feinkörnige Böden) oder einer limitierten Aufgaberate (vergleichbar mit Maximalniederschlägen) entspricht eher den natürlichen Verhältnissen als die etwa in der Empfehlung des Landes Nordrhein-Westfalen (LUA NRW, 2000) vorgeschlagene gesättigte Perkolation von unten mit erzwungener Rate.

### **Ablauf**

Die Säule wurde für ein Perkulationsvolumen von etwa drei Porenvolumina (PV; berechnet auf die Gesamtporosität) kontinuierlich beschickt. ~~Die Beschickung erfolgte für das erste PV mit der Perkulationslösung 1, dann wurde auf Perkulationslösung 2 gewechselt.~~ Nach 3 PV wurde der Fluss unterbrochen und eine erneute Equilibrierungsphase von fünf Tagen eingeschoben. Nach diesen fünf Tagen wurde die Perkolation mit der KGI-Lösung in der oben beschriebenen Weise wieder aufgenommen und für 2 bis 3 PV fortgeführt. Das Perkolat wurde eng aufgelöst beprobt, um den Schadstoffaustrag detailliert nachvollziehen zu können. ~~Die Beprobungen erfolgten hierbei in folgendem Muster: 6 x 100 ml, 8 x 250 ml-Fraktionen. Die Erfahrung hatte gezeigt, dass sich dann die Schwermetallkonzentrationen auf ein Niveau eingependelt hatten.~~

Die Analyse der Inhaltsstoffe erfolgte wie oben für die Eluate beschrieben.

## **3. Ergebnisse und Diskussion**

### **3.1 Elutionsverfahren**

Die folgende Abb. 1 zeigt den Verlauf des Gesamtgehalts der beiden Elemente. Es ist eine deutliche vertikale Verlagerung aus den oberen Schichten zu erkennen.



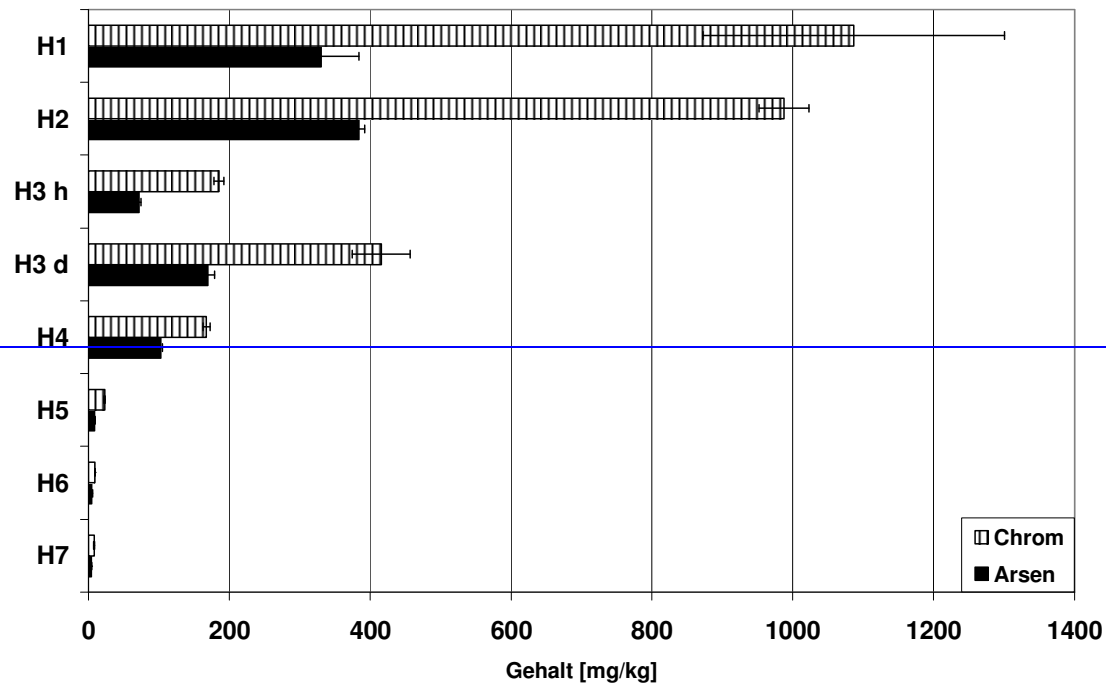
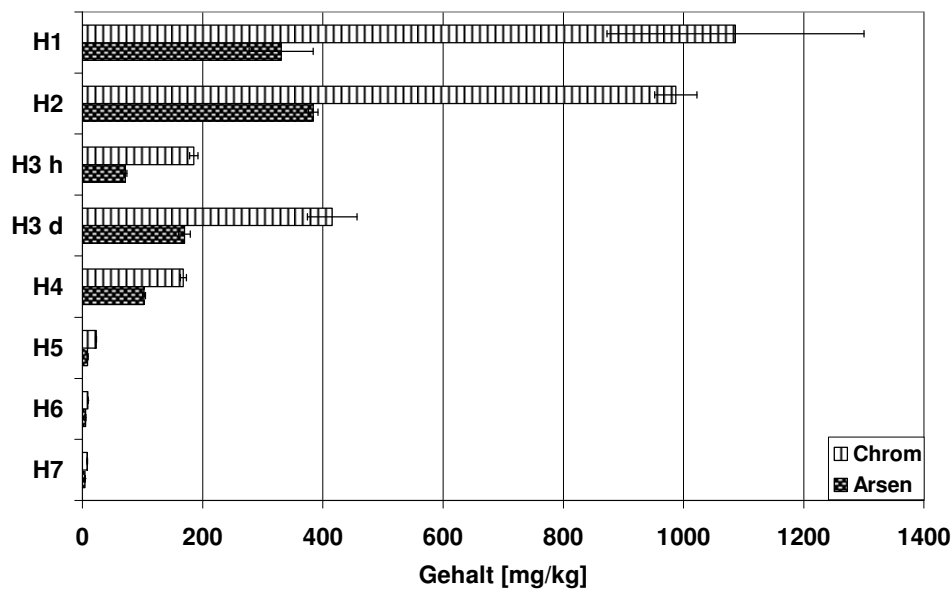


Abbildung 1: Gesamtgehalte an As und Cr am Versuchsstandort.

In Abb. 2 und Abb. 3 werden die verschiedenen Elutionsverfahren gegenübergestellt. Deutlich wird, dass in den beiden obersten Schichten sowohl Cr als auch As am stärksten eluiert werden durch die beiden Verfahren, die entweder durch Zugabe von Säure (pH-stat) oder Austauscher ( $\text{NH}_4^+$ ) in das chemische Gleichgewicht eingreifen. Es ist anzunehmen, dass die chemische Bindung der beiden Elemente, die in den beiden Schichten überwiegend an die organische Substanz zu erfolgen scheint (Ranz, 2002), die entsprechende Affinität aufweist.

In den darunter liegenden Schichten, d. h. ab etwa 10 cm Tiefe, liefert der BoSE die höchsten Werte. In diesen Schichten stellen wohl Adsorptionsvorgänge an die in hoher Konzentration vorliegenden Eisen- und Aluminiumhydroxide die prominente Bindungsform dar (Ranz, 2002), so dass von einem Desorptionsschritt aus schwachen Bindungsplätzen auszugehen ist.

Die Prüfwerte werden sowohl für As ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) als auch für Cr ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) in fast allen Schichten überschritten.

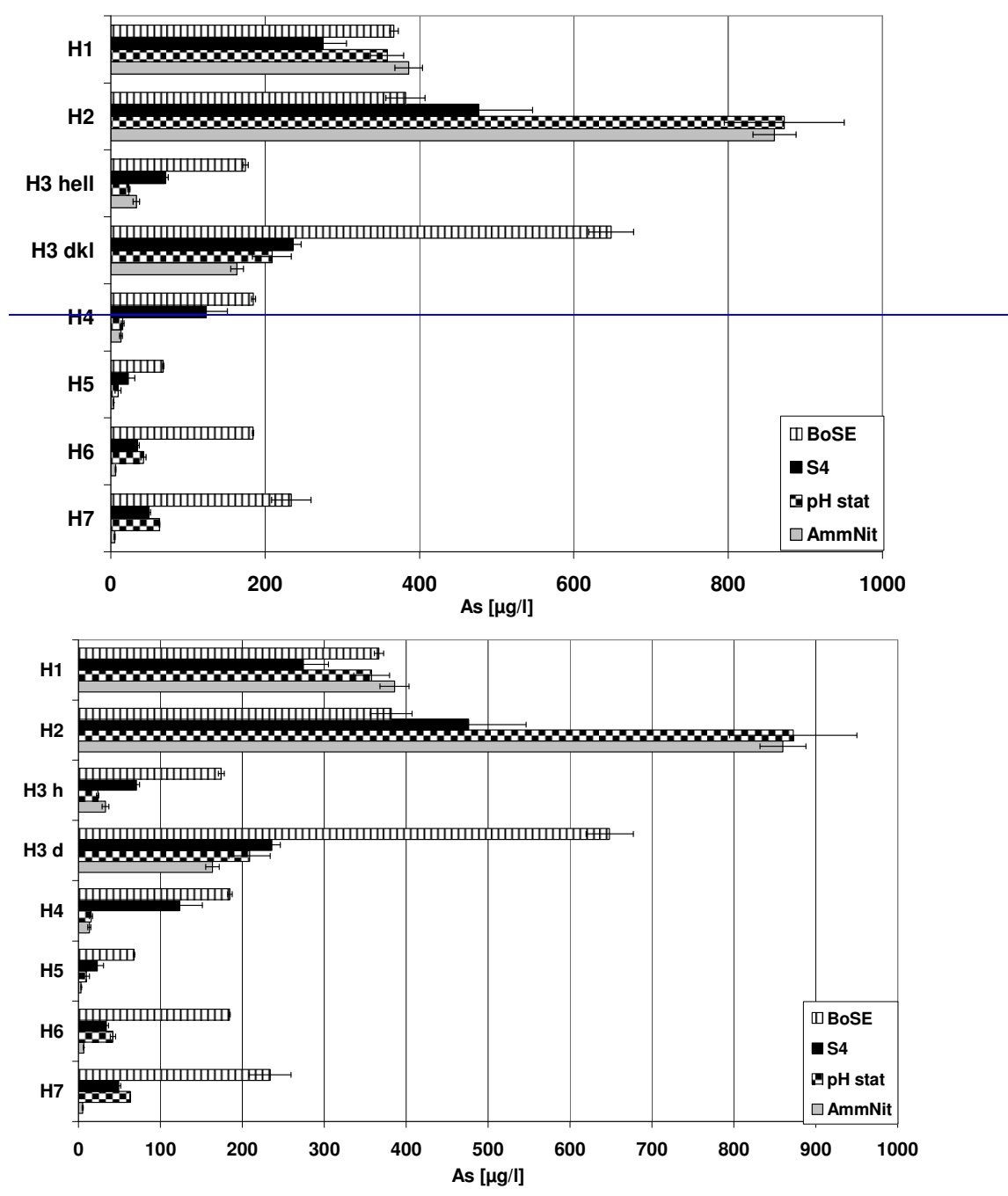


Abbildung 2: Vergleich der verschiedenen Elutionstests für Arsen.

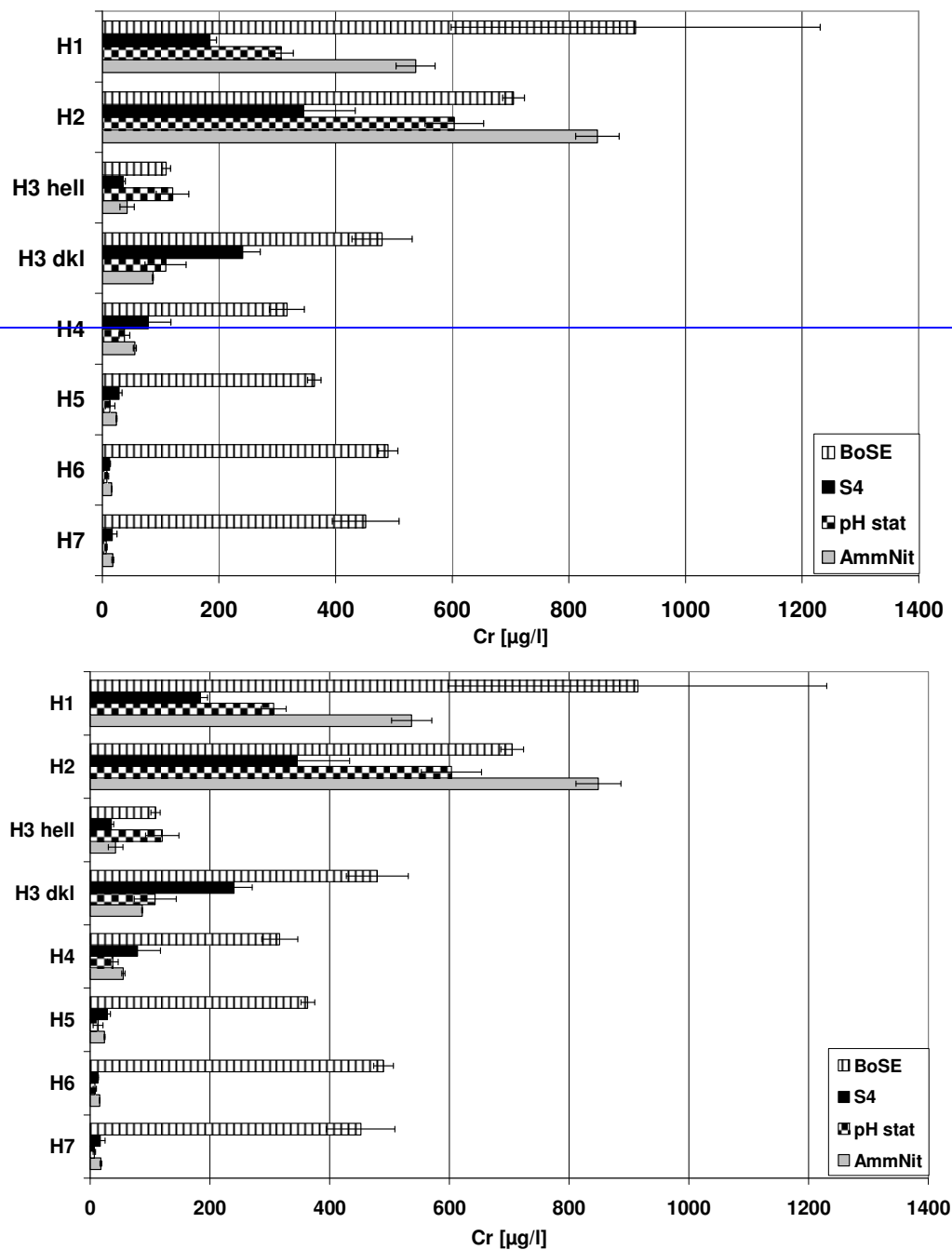


Abbildung 3: Vergleich der verschiedenen Elutionstests für Chrom.

Es stellt sich die Frage, welche Aussagen sich hinsichtlich der Quellstärke-des-Bodens-Konzentration am Ort der Probenahme treffen lassen. Dazu muss berücksichtigt werden, dass die vier Verfahren aus chemischer Sicht grundlegend unterschiedliche Bedingungen schaffen. Beim S4-Verfahren und beim BoSE handelt es sich um Desorptionsverfahren durch Änderung des Fest-Flüssig-Verhältnisses. Die beiden anderen Verfahren bestehen dagegen aus einer Kombination aus Desorption durch Variation des Fest-Flüssig-Verhältnisses und Desorption durch chemische Konkurrenz, nämlich Protonen bzw.  $\text{NH}_4^+$ -Ionen. [Hinzu kommen](#)

die Einflüsse, die aus unterschiedlichen Einwirkzeiten und ggf. mechanischen Beanspruchungen durch Schütteln der Proben resultieren. Tab. 1 vergleicht das Fest-Flüssig-Verhältnis, das bei den verschiedenen Verfahren angewandt wird.

**Tabelle 1: Fest-Flüssig-Verhältnis der verschiedenen Elutionsverfahren.**

Verfahren	Einwaage zu Lösungszugabe	Lösungsverhältnis	Fest-Flüssig-Verhältnis
BoSE	250 g / 0.06 – 0.1 L (Feldkapazität)		≈ 1 : 0,3
Ammoniumnitratextraktion	20 g / 0,05 L		1 : 2,5
pH-stat-Versuch	100 g / 1 L		1 : 10
S4-Schüttelversuch	100 g / 1 L		1 : 10

Die Bedeutung des Fest-Flüssig-Verhältnisses wird an Hand der Abb. 4 deutlich, in der der Einfluss einer Änderung des Fest-Flüssig-Verhältnisses auf die Desorption von Chrom und Arsen dargestellt ist.

Je nach dem welches Verfahren man verwendet, befindet man sich auf unterschiedlichen Stellen einer Desorptionskurve. Dies impliziert, dass die verschiedenen Elutionsverfahren chemische Desorptionseffekte (pH, Ionentausch) mit Effekten auf Grund von Änderungen des Fest-Flüssig-Verhältnisses vermischen.

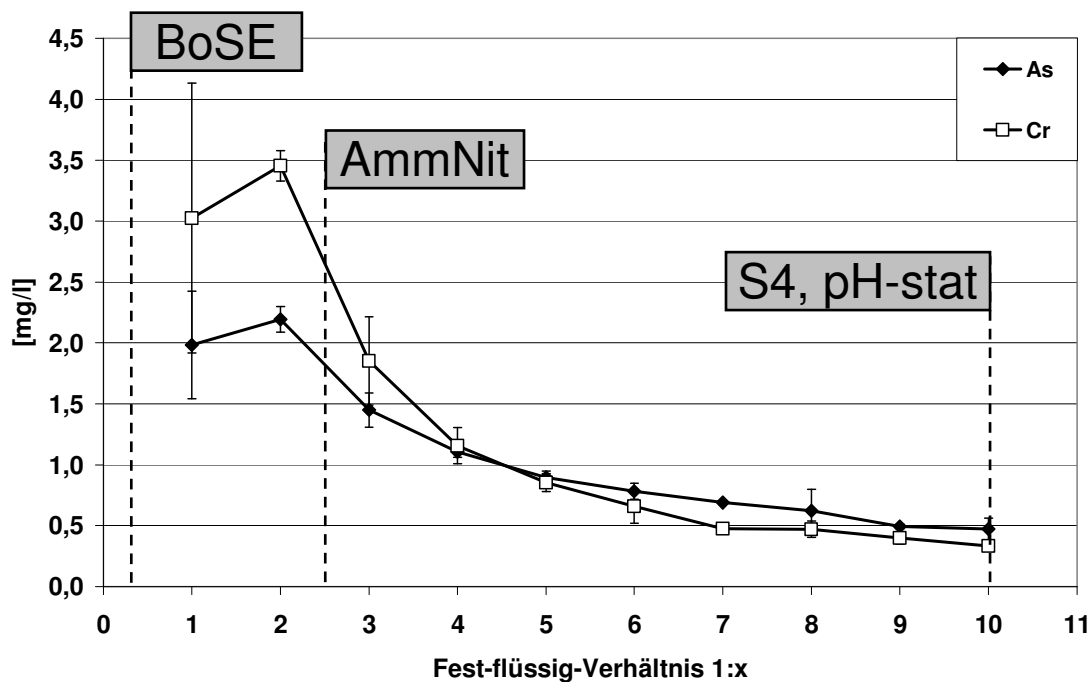


Abbildung 4: Änderung der Eluatkonzentration als Funktion des Flüssig-Fest-Flüssig-Verhältnisses.

### 3.13.2 Perkolationsverfahren

Abb. 5 zeigt einen typischen Konzentrationsverlauf von Chrom im Perkolat. Das erste Durchspülen nach der Aufsättigung auf Feldkapazität und Equilibrierung für fünf Tage führt zu hohen Konzentrationen, die allerdings rasch wieder absinken. Der hohe Wert resultiert aus bislang nicht verstandenen Vorgängen, die zu einer Mobilisierung von schwach gebundenem, eventuell kolloidalem Material in Form eines First-Flushs nach einer ersten Equilibrierungsphase des feldfrischen Bodens führen. Nach einer perkolierten Wassermenge von etwa 2,7 Porenvolumina (PV) wurde der Fluss unterbrochen. Es kommt wieder zu einem Anstieg der Konzentration, jedoch nicht auf das Niveau wie zu Beginn der Perkolation, und einem anschließenden Abfall. Der Konzentrationsabfall ist jeweils auf eine physikalische Limitierung der Nachlieferung von Chrom in die mobile Phase zurückzuführen („kinetische Desorption“).

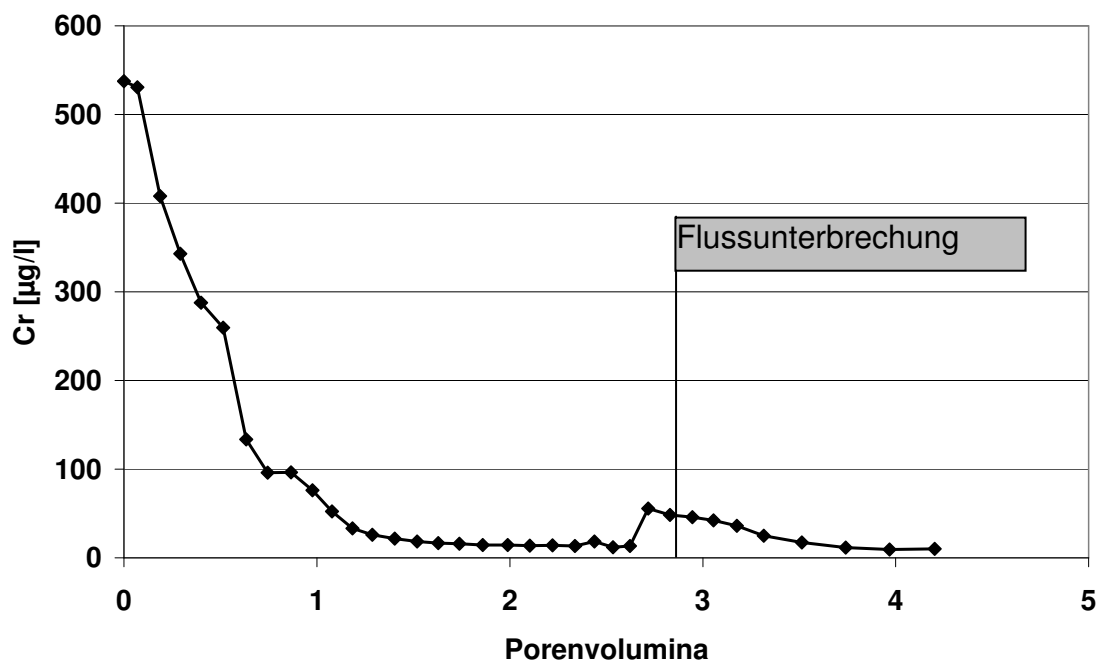


Abbildung 5: Konzentrationsverlauf von Chrom während eines Perkolationsexperimentes mit Probe H mit einer Feldsäule aus H6. Der Anstieg nach 2,7 PV ist auf die Equilibrierung nach der Flussunterbrechung zurückzuführen.

Der Konzentrationsanstieg nach der Flussunterbrechung spiegelt die zweite Equilibrierungsphase wieder. Das Durchspülen von etwa 3 PV führt im Gegensatz zur ersten Equilibrierungsphase zu relativ definierten Equilibrierungsbedingungen, die konzeptionell dem Bodensättigungsextrakt entsprechen. Aus diesem Grunde wurde die Perkolatkonzentration für das erste nach der Flussunterbrechung ausgespülte Porenvolumen errechnet und mit dem im BoSE-Wert und im S4-Verfahren ermittelten Werten verglichen.

Abb. 6 bis 8 zeigen diesen Vergleich. Deutlich fällt auf, dass das Perkolat signifikant geringere Konzentrationen an Chrom enthält (< 15 %). Dieser Effekt ist beim Arsen nicht so deutlich ausgeprägt, jedoch ebenfalls vorhanden. Die Genauigkeit des BoSE ist in beiden Fällen deutlich höher, wie die geringeren Streuungen zeigen. Die Verwendung von im Labor befüllten Säulen senkt die Streuungen deutlich und führt zu niedrigeren Konzentrationen im Perkolat vor allem bei Arsen.

Sehr viel ähnlicher sind die gemessenen Perkolatkonzentrationen dem S4-Verfahren (muss in die Abb. ergänz werden.) Der BoSE selber spiegeltreflektiert in der Regel die hohen Konzentrationen zu Beginn der Perkolations wieder (vgl. Abb.5). Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die Elutionsverfahren Konzentration liefern, die einem bestimmten Zeitabschnitt während der Perkolations widerspiegelnentsprechen.

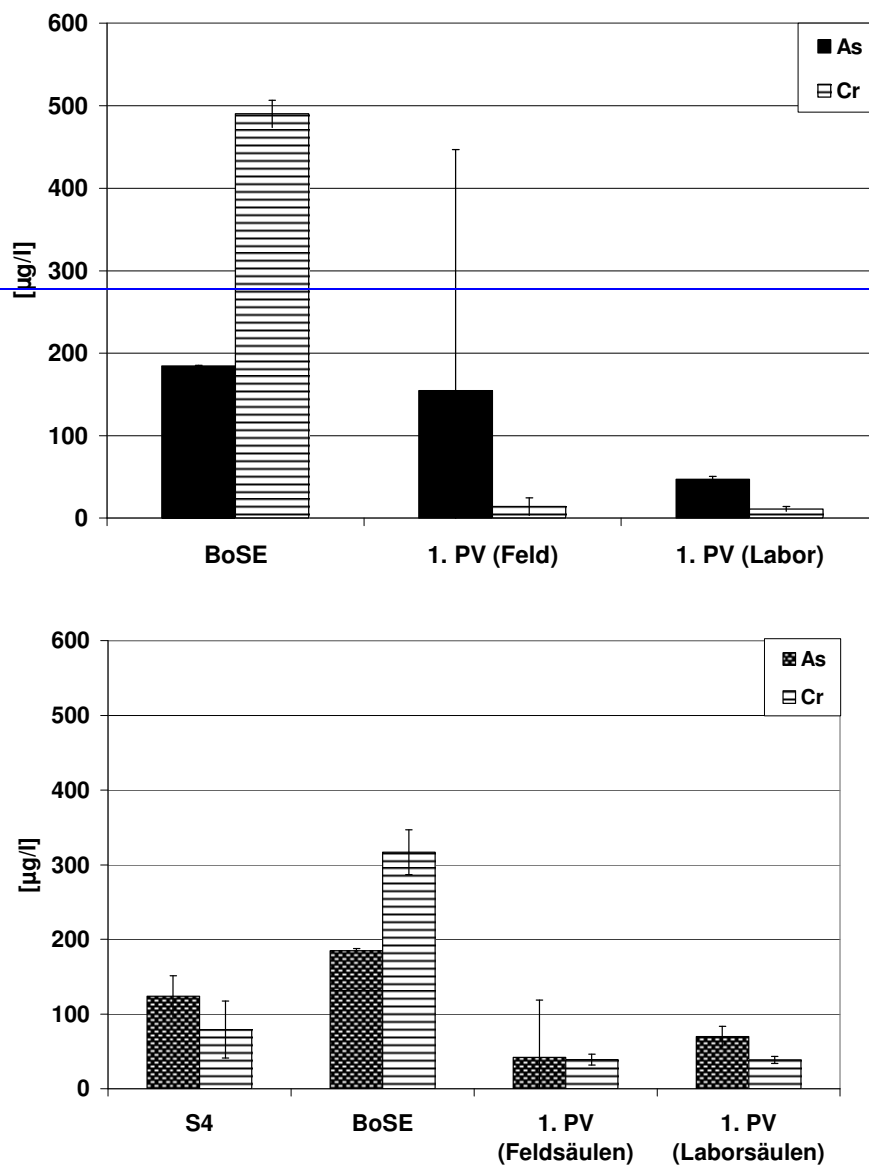


Abbildung 6: Vergleich der Konzentrationen ~~und deren~~ (inkl. Standardabweichungen), die mit dem S4-Verfahren, BoSE bzw. im Perkolat ermittelt wurden, für Schicht H4.



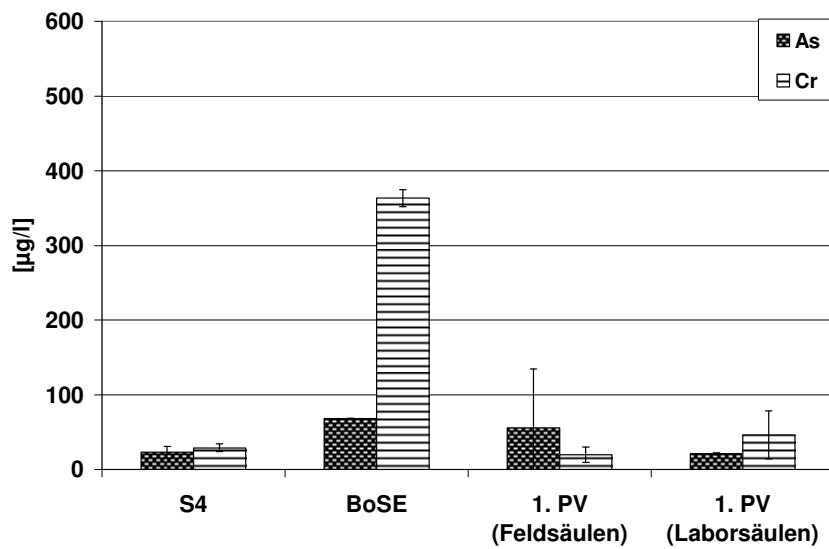
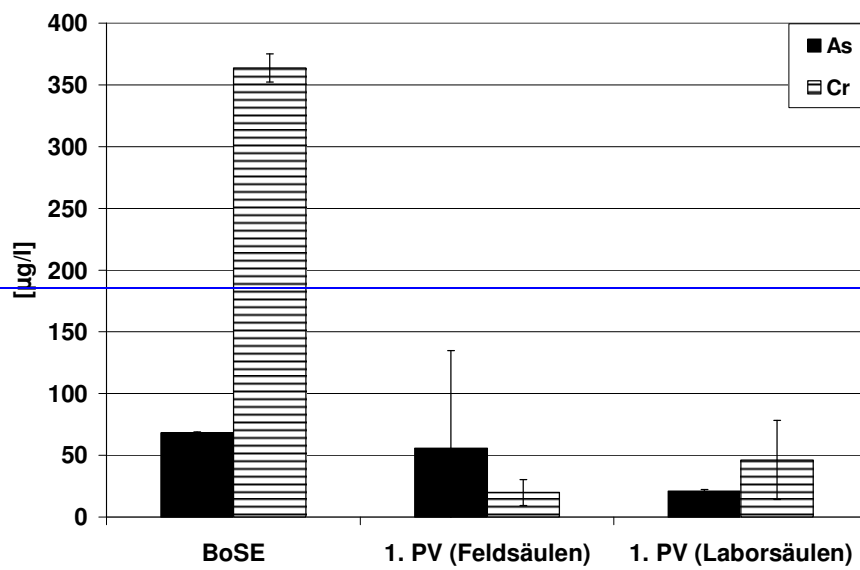


Abbildung 7: Vergleich der Konzentrationen (inkl. Standardabweichungen), die mit dem S4-Verfahren, BoSE bzw. im Perkolat ermittelt wurden, Vergleich der Konzentrationen und deren Standardabweichungen, die mit dem BoSE bzw. im Perkolat ermittelt wurden, für Schicht H5.

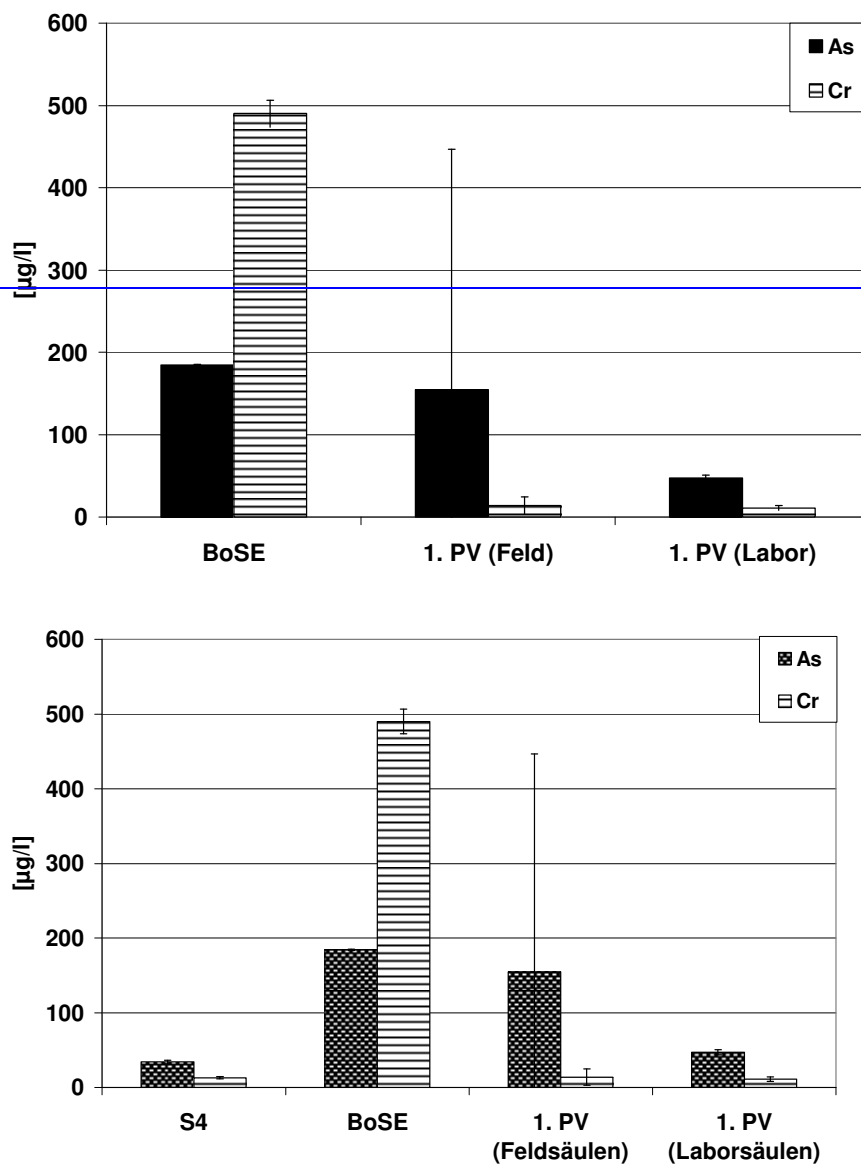


Abbildung 8: ~~Vergleich~~ Vergleich der Konzentrationen (inkl. Standardabweichungen), die mit dem S4-Verfahren, BoSE bzw. im Perkolat ermittelt wurden der Konzentrationen und deren Standardabweichungen, die mit dem BoSE bzw. im Perkolat ermittelt wurden, für Schicht H6.

#### 4. Schlussfolgerungen

Sämtliche vorgeschlagene Elutionsverfahren basieren auf einer Änderung des Fest-Flüssig-Verhältnisses und reflektieren einen beliebigen Wert auf einer Desorptionskurve. Die Desorption erfolgt grundsätzlich mit Wasser, sie wird beim pH-stat-Verfahren bzw. bei der Extraktion mit Ammoniumnitrat zusätzlich durch chemische Effekte überlagert. Da weder der Sorptionsvorrat noch eine Sorptionskonstante bekannt sind, ist die Ableitung einer realen

Sickerwasserkonzentration aus diesen Verfahren aus prinzipiellen Gründen nicht möglich. Lediglich das BoSE-Verfahren kann wegen seines engen Fest-Flüssig-Verhältnisses als realitätsnah eingestuft werden, die ermittelten Konzentrationen könnten rein theoretisch ohne Umrechnungsfaktoren als Gleichgewichtswerte zwischen Bodenlösung und Bodenfestphase interpretiert werden.

Allerdings sind die Konzentrationen in einer realen Bodenlösung über den Vorgang einer kinetischen Sorption zu erklären. Dies bedeutet, dass die Nachlieferung aus der Bodenfestphase an das perkolierende Medium durch zwei Vorgänge geprägt wird: das Desorptionsgleichgewicht zwischen Festphase und immobilem Wasser in Fein- und Mikroporen sowie die Nachlieferung aus diesen Poren in die mobile Phase der Mesoporen, die hauptsächlich das Transportgeschehen bestimmen (unter Vernachlässigung des Makroporenflusses). Vor diesem Hintergrund ist es sinnvoll, sich nicht nur die chemischen, sondern auch die physikalischen Bedingungen eines Bodensättigungsextrakts zu vergegenwärtigen. Der BoSE approximiert die Gleichgewichtskonzentration in einer Bodenlösung, die auf Grund einer Fest-Flüssig-Trennung (Zentrifugation) von einer Boden-Wasser-Suspension getrennt wurde. Im Gegensatz dazu bezeichnet die Konzentration im Perkolat eine Gleichgewichtskonzentration in einer Bodenlösung, die durch Entwässerung eines porösen Mediums entsprechend des hydraulischen Fließfeldes gewonnen wurde.

Säulenversuche sind nur dann als zuverlässige Methode für die Sickerwasserprognose einsetzbar, wenn die ermittelte Stoffkonzentration im Perkolat aufgrund einer sehr schnellen Desorptionskinetik praktisch der Gleichgewichtskonzentration entspricht. Wenn dies nicht der Fall ist, so spielt die effektive Kontaktzeit zwischen Bodenlösung und belasteter Bodenmatrix für die sich einstellende Konzentration eine Rolle. Diese Kontaktzeit hängt von der Säulenlänge und der Perkolationsrate ab, die im Laborversuch in der Regel sehr viel höher ist als die natürliche vertikale Flussrate unter ungesättigten Bedingungen am Schadensort. Der hier vorgestellte Perkolationsversuch unterscheidet sich von anderen Perkolationsvorschriften durch den gravitationsgetriebenen, nicht erzwungenen Fluss, der eher den natürlichen Bedingungen entspricht.

Die vorgestellten Ergebnisse legen die Schlussfolgerung nahe, dass der hier vorgeschlagene Perkolationsstest insbesondere bei Verwendung gepackter Säulen reproduzierbare Werte liefert. Er beschreibt das bisher einzige Verfahren, welches die strukturellen Randbedingungen eines Bodens für die Perkolation einer Lösung berücksichtigt. ~~Das Verfahren ist derzeit in einer intensiven Erprobungsphase und lässt sich für eine praxisorientierte Anwendung stark vereinfachen.~~

## 5.Literatur:

- BBodSchV, 1999. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999, BGBl. I Nr. 36 vom 16.07.1999, S. 1554 ff.
- Brümmer G.W., G. Welp, F. Liebe, und J. Keppler, 1998. Mobile und mobilisierbare Fraktionen anorganischer Schadstoffe in Böden. In "Zukunftsfähige Schutzstrategien der Wasserwirtschaft", *DVWK Schriften* 122, 403-419.
- DIN 19730, 1997: Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung, Beuth Verlag.
- DIN 38414 S4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4).
- DIN V 19735, 1999: Ableitung von Konzentrationen im Bodenwasser aus ammoniumextrahierbaren Gehalten oder Eluatgehalten, Beuth Verlag.
- Edel, H.-G., 1995. Grundwassersanierung in den neuen Ländern. In Grundwassersanierung 1995, *IWS-Schriftenreihe*, 23, 175-183, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- GBG, 1998. Gefahrenbeurteilung von Bodenverunreinigungen/Altlasten als Gefahrenquelle für das Grundwasser. Gemeinsame Arbeitsgruppe von LAWA, LABO und LAGA „Gefahrenbeurteilung Boden/Grundwasser“ (GBG); Grundsatzpapier vom 17.06.1998.
- Grathwohl P., 1998. Sickerwasserprognose für organische Schadstoffe. In "Zukunftsfähige Schutzstrategien der Wasserwirtschaft", *DVWK Schriften* 122, 435-446.
- LAWA ad-hoc-Arbeitskreis „Prüfwerte“, 1998. *Geringfügigkeitsschwellen (Prüfwerte) zur Beurteilung von Grundwasserschäden und ihre Begründung*. Grundsatzpapier vom 21.12.1998.
- LfU Baden-Württemberg, 1994. Literaturstudie "Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe in Boden- und Abfallproben". *Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung* 12/94, Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 87pp.
- LfU Baden-Württemberg, 1997. Elutionsverfahren zur Beurteilung von Grundwasserbelastungen durch Altlasten und Schadensfälle - Abschlußbericht. *Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung* 36/97, Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 24pp.
- LUA NRW, 2000. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Merkblatt 20: Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Essen. ~~2000~~
- Pfeifer E., M. Odensaß, S. Schroer, 1999. Abschätzung des Stoffeintrags in das Grundwasser nach Bodenschutz und Altlastenverordnung. *Altlasten spektrum* 3/99, 145-154.

- Ranz, M., 2002. Untersuchungen zur Bindung von Chrom und Arsen an einem kontaminierten Boden, unveröffentlichte Diplomarbeit, Lehrstuhl Hydrologie, Universität Bayreuth.
- Röder R., 1999. Bodenschutz und Grundwasserschutz in Deutschland, gemeinsame Grundsätze für Beurteilung und Sanierung, In: *Marktrechwitz Bodenschutztage*, Tagungsbd. 1, Marktrechwitz, Bayern.
- Röder R., v.d. Trenck K.-T., Markard C., Kühl C. und Slama H., 1999. Ableitungskriterien für Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen. *UWSF* 4/1999, 212-218.
- v.d. Trenck K.-T., Markard C., Kühl C., Slama H. und Röder R., 1999. Ableitungskriterien für Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von lokal begrenzten Grundwasserverunreinigungen. In: *Handbuch Bodenschutz*, Ziff. 3605, Juli 1999, Erich-Schmidt-Verlag Berlin.
- Zeien, H. und G. Brümmer, 1991. Chemische Extraktion zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen. *Berichte aus der ökologischen Forschung*, 6: 63-91. Forschungszentrum Jülich.
- Cremer, S. und P. Obermann, 1992. Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. *Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten*, Band 6. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- v.d.Sloot, H. A., 1996. [Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification.](#) [Waste Management](#), 16(1-3): 65-81. [Bitte ergänzen](#)

— Anmerkung: Die hier vorgestellten Resultate entstammen einem Forschungsauftrag des Bayerischen Landesamts für Wasserwirtschaft (Az 55-8740.1-2000/Bt).

#### Kontaktadresse:

Dipl.Ing. [Luisa Hopp](#)

Universität Bayreuth

[Lehrstuhl für Hydrologie](#)

D-95440 Bayreuth

[Tel. +49 - 921 - 55 - 2176](tel:+49-921-55-2176)

Fax +49 - 921 - 55 - 2366

[E-Mail: Luisa.Hopp@uni-bayreuth.de](mailto:Luisa.Hopp@uni-bayreuth.de)

[www.geo.uni-bayreuth.de/hydrologie/](http://www.geo.uni-bayreuth.de/hydrologie/)

~~Prof. Dr. Stefan Peiffer~~ [Luisa Hopp, Diplom-Geoökologe Agraringenieurin](#)

~~Lehrstuhl für~~ \_\_\_\_\_ ~~und~~ \_\_\_\_\_ ~~Forschungsgebiet~~ \_\_\_\_\_ ~~Hydrogeologie~~

~~RWTH Aachen~~ \_\_\_\_\_ ~~Univer-~~  
~~sität~~ \_\_\_\_\_ ~~Bayreuth~~

~~Lochnerstr.~~ \_\_\_\_\_ ~~4-20~~

~~52064~~ \_\_\_\_\_ ~~Aachen~~

~~95440~~ \_\_\_\_\_ ~~Bayreuth~~

~~Tel.~~ \_\_\_\_\_ ~~0241/8095743049-921-552251~~

~~E-Mail: s.~~