

Die Dynamik von Schwermetallen und Arsen in Auenböden - Ergebnisse von kombinierten Feld- und Lysimeterversuchen

Holger Rupp^{1*} und Ralph Meißner¹

Zusammenfassung

Auen entlang großer Flüsse puffern erhebliche Schadstoffeinträge ab. Daher werden die zulässigen Gehalte für Schwermetalle und Arsen in der Bodenlösung oftmals überschritten und innovative Flächenmanagement- und Sanierungsansätze zur Lösung dieses Problems dringend benötigt. Das erfordert ein grundlegendes Verständnis der Prozesse, die die Dynamik von Schwermetallen und Arsen unter den hochdynamischen hydrologischen Bedingungen von Auen bestimmen. Mit diesem Ziel wurden adäquate Versuche an *in situ* Feldmessplätzen und Lysimetern durchgeführt.

Für die Lysimeteruntersuchungen wurden Bodenmonolithe (Durchmesser 30 cm, Höhe 70 cm) von einem Elbauenstandort entnommen. Lysimeter und bodenhydrologische Feldmessplätze wurden mit vergleichbarer Sensorik ausgestattet. Der Grundwasserstand innerhalb des Lysimetergefäßes ist frei wählbar, wodurch hier typische saisonale Schwankungen des Grundwasserstands (schneller Wechsel zwischen Überflutungs- und Trockenphasen) simuliert werden konnten. Die Ausstattung der Lysimeter und Feldmessplätze gestattet es, neben der Gewinnung von Bodenlösung die Parameter zu quantifizieren, die die Dynamik von Schwermetallen bestimmen (u.a. Wasserstand, EH, pH, Temperatur).

Die Untersuchungen belegen auf beiden Skalenebenen signifikante Effekte des Wasserstands, des Redoxpotenzials und des pH Werts auf die Schwermetall- und Arsen-Dynamik. Zudem wirkt die Dauer und Oszillation von Hochwasserereignissen signifikant auf die Stoffdynamik. Es kann geschlussfolgert werden, dass kombinierte Untersuchungen auf den Skalenebenen Feld und Lysimeter ein geeignetes Werkzeug zum Verständnis der in Auenböden ablaufenden bio-geochemischen Prozesse darstellen.

Schlagwörter: Schwermetalle, Dynamik, Lysimeter, Feldmessplätze, Auenböden

Summary

Floodplains along great rivers buffer considerable pollutant loads in river systems. Therefore, the tolerable levels for heavy metals and arsenic in the soil solution are often exceeded and innovative land management and remediation approaches are urgently needed to solve this problem. This requires a fundamental understanding of the processes that determine the dynamics of heavy metals and arsenic in the highly dynamic hydrological conditions of wetlands. With this objective, adequate tests were carried out on *in situ* field test sites and lysimeters.

For the lysimeter experiments, soil monoliths (diameter 30 cm, height 70 cm) were taken from a floodplain site of the Elbe River. Lysimeter vessels and the associated hydrological field measurement facility were provided with comparable sensors. The groundwater level in the lysimeter vessel is arbitrary here so typical seasonal fluctuations of groundwater level (fast change between floods and dry spells) could be simulated. The equipment of the lysimeter and hydrological field measurement facilities allows besides the extraction of soil solution to quantify the parameters that determine the dynamics of heavy metals (e.g. water level, EH, pH, temperature).

The analysis showed significant effects on the two observed scale levels in water level, redox potential and pH on the heavy metals and arsenic dynamics. Moreover, the duration and oscillation of floods had significant influence on the pollutant dynamics. It can be concluded that combined studies on the lysimeter and field level represent a suitable tool for the understanding of the bio-geochemical processes taking place in alluvial soils.

Keywords: heavy metals, dynamic, lysimeter, field measurement facilities, floodplain soils

Einleitung

Die Auenbereiche entlang großer Flüsse üben wesentliche Ökosystemfunktionen aus. Im Hochwasserfall trägt die Überflutung von Auenbereichen zur Wasserstandsenerkung und damit zur Minderung des Gefährdungspotenzials für Menschen und Sachwerte bei (COSTANZA et al. 1997, VENTERINK et al. 2003). Auen wirken als Retentionsräu-

me für Hochwässer und sind gleichzeitig einer Belastung durch Schadstoffe ausgesetzt, die mit dem Überflutungswasser in die Auenbereiche transportiert werden. Diese Prozesse können in bevorzugten Sedimentationsräumen (vor allem flussnahe Bereiche und tief liegende Areale mit geringer Fließgeschwindigkeit) zu einer deutlichen Schadstoffakkumulation führen (KRÜGER et al. 2005, BENSON 2006, BABOROWSKI et al. 2007, OVERESCH

¹ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung-UFZ GmbH, Lysimeterstation Falkenberg, Dorfstraße 55, D-39615 FALKENBERG

* Ansprechpartner: Dr. Holger Rupp, holger.rupp@ufz.de



et al. 2007). Die Ursachen für die Schadstoffbelastung der Sedimente liegen neben der geogenen Hintergrundbelastung im Einzugsgebiet in der historischen und rezenten Einleitung von kommunalen und industriellen Abwässern in die Flusssysteme (RENNERT und RINKLEBE 2010). Im Fall von Schwermetallen und Arsen (As) werden im Flussgebiet der Elbe infolge des hochwasserengebundenen Schadstoffeintrags in Auen die Prüfwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV 1999) für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser teilweise deutlich überschritten. Zur Abschätzung des von diesen Schadstoffablagerungen ausgehenden Kontaminationspotenzials für die Gewässer (Grund- und Oberflächenwasser) und für die Entwicklung innovativer Managementansätze für kontaminierte Auenbereiche müssen die Prozesse, die die Mobilisierung bzw. Immobilisierung von Schwermetallen und As unter den auenspezifischen Bedingungen mit häufigem Wechsel von Überflutungs- und Trockenphasen bestimmen, grundsätzlich verstanden werden.

Bodenhydrologische Messplätze haben sich als geeignetes methodisches Werkzeug für Prozessuntersuchungen zur Schadstoffdynamik in Auen erwiesen (RUPP et al. 2010). Dabei ergaben sich Limitierungen durch die hohe Wasserstandsdynamik, die *in situ* Messungen in Hochwassersituationen erschweren bzw. unmöglich machen. Ein Ansatz zur Überwindung dieser Beschränkungen besteht in der Kombination von *in situ* Messungen und Lysimeteruntersuchungen. In Lysimetern können selbst lang anhaltende Extremsituationen (Niedrig- und Hochwasserperioden) simuliert werden. Untersuchungen zur Dynamik von Schwermetallen und Arsen in Auenböden wurden mit folgenden Zielstellungen durchgeführt:

- Identifikation der wesentlichen bio-geochemischen Prozesse, die die Dynamik von Schwermetallen und As in Auenböden bestimmen;
- Überwindung der durch spezielle methodische Ansätze vorgegebenen Limitierungen und
- Schaffung der wissenschaftlichen Grundlagen für die Entwicklung von innovativen Management- und Sanierungsansätzen für kontaminierte Auenstandorte.

Material und Methoden

In situ Untersuchungen

Die *in situ* Untersuchungen wurden an einem Auenstandort im Mittellauf der Elbe (bei Stromkilometer 437) durchgeführt (Abbildung 1). Dieser Auenbereich zeichnet sich durch eine deutliche Mikroreliefierung mit Flutrinnen und Plateaus aus. Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass vor allem im Oberboden der Flutrinnenstandorte oftmals eine Schwermetallakkumulation eingetreten ist. Dementsprechend wurde auf einem mit Schwermetallen belasteten Standort (vormalige Flutrinne) ein bodenhydrologischer Messplatz eingerichtet. Der Boden wurde gemäß der FAO Klassifikation (FAO 2006) als „glycic humic fluvisol“ angesprochen und zeichnet sich durch eine frühzeitige und lang anhaltende Überflutung bei Hochwasserereignissen aus. An diesem Standort werden seit 2005 in 15, 45 und 85 cm Tiefe

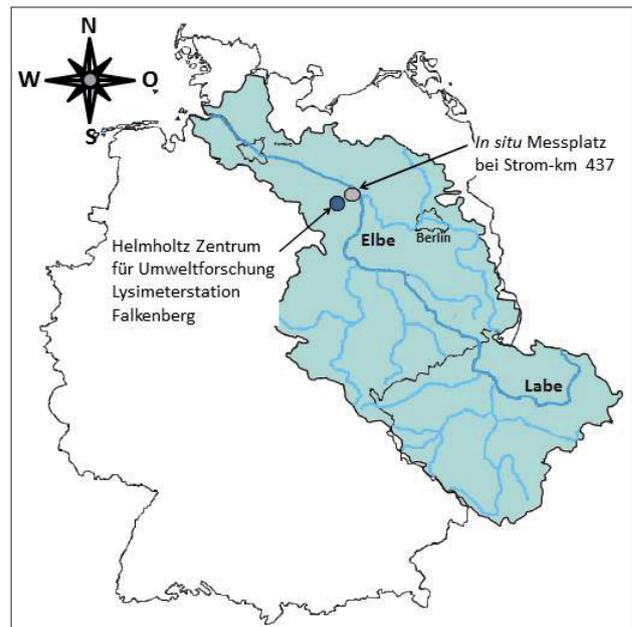


Abbildung 1: Elbeeinzugsgebiet und Versuchsstandorte

bodenchemische und -physikalische Daten erhoben. Erfasst werden die Bodentemperatur (Pt-100 Sensoren in dreifacher Wiederholung), der volumetrische Bodenwassergehalt (FDR-Sonden) sowie das Redoxpotenzial (EH) (Pt-Sonden in fünffacher Wiederholung). Für die Bestimmung des EH ist zudem eine Referenzelektrode in der dazugehörigen Grundwassermessstelle installiert worden. Die gemessenen Werte wurden im Anschluss auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode umgerechnet. Die Bodenlösung wird mit sorptionsfreien Borosilikatglas- Saugkerzen gewonnen. Darüber hinaus verfügt der bodenhydrologische Messplatz über eine Pegellatte zur Bestimmung der Überstauungshöhe im Hochwasserfall. Der Standort kann aufgrund der Gegebenheiten vor Ort auch bei moderatem Hochwasser (Elbepegel in Wittenberge < 600 cm) beprobt werden, so dass die Daten dieses Standortes in einer längeren Reihe ohne große zeitliche Lücken vorliegen. Das EH, der Bodenwassergehalt und die Temperatur wurden kontinuierlich mit Hilfe eines Dataloggers gemessen. Zur Gewinnung von Bodenlösung wurde diskontinuierlich an die Saugkerzen 2 bis 3 Tage vor der geplanten Probenahme ein Unterdruck von ≤ 500 mbar angelegt.

Elbauenlysimeter

An dem Standort des bodenhydrologischen Messplatzes wurden 2 Bodenmonolithe entnommen. Hierzu wurde das für großvolumige Bodensäulen entwickelte und bereits patentierte Verfahren zur Gewinnung von Bodenmonolithen (DP: 10048089) technisch modifiziert und für Bodensäulen mit einem Durchmesser von 30 cm und einer Tiefe bis zu 1 m erstmals eingesetzt. Nach der Entnahme der Monolithe wurden diese in die Lysimeterstation Falkenberg des Helmholtz Zentrums für Umweltforschung GmbH – UFZ transportiert und dort aufgestellt (vgl. Abbildung 1). Die Lysimetergefäße haben eine Gesamthöhe von 95 cm und einen Durchmesser von 30 cm. Im Bodenbereich wurde eine

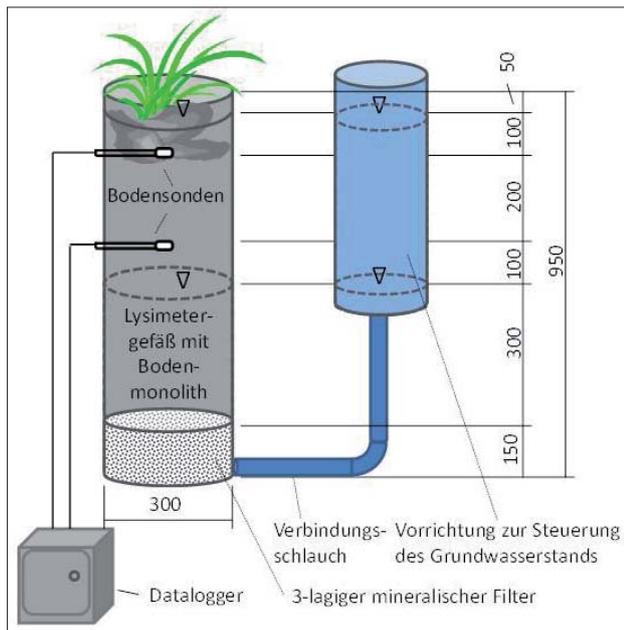


Abbildung 2: Prinzipskizze des Kleinlysimeters

Tabelle 1: Wasserstände in den Kleinlysimetern

| Von | Bis | Wasserstand (cm) ¹⁾ | Erläuterung |
|------------|------------|--------------------------------|------------------------|
| 16.08.2009 | 17.11.2009 | 0 | Überstau ²⁾ |
| 18.11.2009 | 15.02.2010 | 40 | |
| 16.02.2010 | 28.02.2010 | 20 | |
| 01.03.2010 | 22.03.2010 | 0 | Überstau ³⁾ |
| 23.03.2010 | 12.04.2010 | 40 | |
| 13.04.2010 | 03.05.2010 | 0 | Überstau |
| 04.05.2010 | 25.05.2010 | 40 | |
| 26.05.2010 | 15.06.2010 | 0 | Überstau |
| 16.06.2010 | 05.07.2010 | 40 | |
| 06.07.2010 | 26.07.2010 | 0 | Überstau |
| 27.07.2010 | 17.08.2010 | 40 | |
| 18.08.2010 | 07.09.2010 | 0 | Überstau |
| 07.09.2010 | 28.09.2010 | 40 | |
| 29.09.2010 | 09.11.2010 | 0 | Überstau |
| 10.11.2010 | 24.11.2010 | 40 | |
| 25.11.2010 | 07.01.2011 | 0 | Überstau |

¹⁾ Grundwasserstand im Lysimeter unterhalb der Gefäßoberkante

²⁾ 16.08.09 – 15.02.10 Langzeit (LZ) Überstau / Austrocknung

³⁾ 01.03.10 – 07.01.11 Kurzzeit (KZ) Überstau / Austrocknung

dreistufige 15 cm mächtige Filterstrecke (aus Fein-, Mittel- und Grobsand) eingebaut (Abbildung 2). Daran schließen sich der Bodenmonolith vom Auenstandort mit einer Mächtigkeit von etwa 75 cm und ein Freibord von etwa 5 cm an. Der Grundwasserstand im Lysimeter kann mit Hilfe eines am Boden der Gefäße angeschlossenen Schlauchs, der mit einem höhenverstellbaren Tank verbunden ist, nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren reguliert werden. Der Freibord am oberen Rand des Lysimeters ermöglicht die Simulation von Hochwasserereignissen mit einem Wasserüberstau von 5 cm. Zur Simulation von repräsentativen Feuchteregimen wurden eine lang anhaltende Überflutungs- und Austrocknungsperiode sowie kurzfristige Überflutungen simuliert (Tabelle 1). Die Lysimeter sind aus PE-HD (Kunststoff) gefertigt. Die Lysimeter wurden äquivalent zum Feldmessplatz instrumentiert. Bodentemperatur und

Bodenfeuchte wurden mittels FD-Sensoren (Fa. Decagon, Pullman, USA) kontinuierlich gemessen und geloggt. Des Weiteren wurde das EH kontinuierlich erfasst und über einen Datalogger aufgezeichnet (Redox- Sensoren: Fa. Elana, Falkenberg, Deutschland; Logger: Fa. UGT, Müncheberg, Deutschland). Aus den jeweils viertelstündlich erhobenen Messwerten werden Stundenmittelwerte gebildet. Die Entnahme der Bodenlösung erfolgt im Lysimeter mittels Makro Rhizom Soil Moisture Samplern (Fa. Eijkelkamp, Giesbeek, Niederlande). Die Mess- und Beprobungssysteme sind in den Lysimetern jeweils in 10 und in 30 cm Bodentiefe installiert.

In den Perkolaten vom bodenhydrologischen Messplatz und von den Lysimetern wurde der pH- Wert in der unfiltrierten Bodenlösung im Labor gemessen. Weiterhin wurde die Konzentration folgender Elemente im Labor bestimmt: As, Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Blei (Pb), Zink (Zn), gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), Nitrat-Stickstoff (NO₃-N), Chlorid (Cl⁻), Sulfat (SO₄²⁻), Kalzium (Ca²⁺), Kalium (K⁺), Magnesium (Mg²⁺) und Natrium (Na⁺). Die Schwermetallgehalte wurden im Labor mit Hilfe eines ICP-MS analysiert. Für die Eisen-(Fe)- Bestimmung kam eine zusätzliche Kollisionszelle zum Einsatz. Die Messung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) erfolgte mit Hilfe eines DIMO-TOC 100.

Ergebnisse

In Abbildung 3 sind die Elementkonzentrationen sowie die Basisparameter pH-Wert, EH und DOC in der jeweils obersten Beprobungstiefe des bodenhydrologischen Messplatzes (15 cm) für eine zusammenfassende Betrachtung in Form einer Komponentenanalyse (SPSS, Extraktionsmethode Hauptkomponentenanalyse; Oblimin, rotiert) dargestellt. Im Ergebnis der Komponentenanalyse zeigte sich, dass die Hauptkomponenten 1, 2 und 3 ca. 80% der Gesamtvarianz des Ausgangsdatensatzes erklären (Komponente 1 - 45%, Komponente 2 - 23% und Komponente 3 - 12%). Die Komponenten 1 und 2 können als Geschwindigkeits- oder Zeitkomponenten für die Veränderung der gelösten Element-

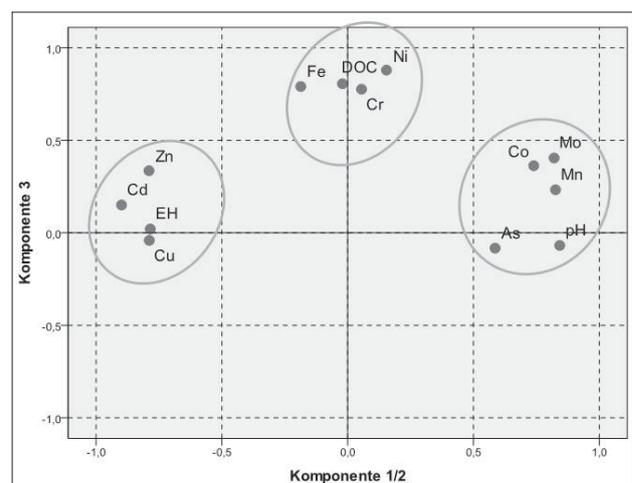


Abbildung 3: Komponentendiagramm im rotierten Raum der in situ in 15 cm Bodentiefe gemessenen Schwermetallkonzentrationen und der dazugehörigen Parameter

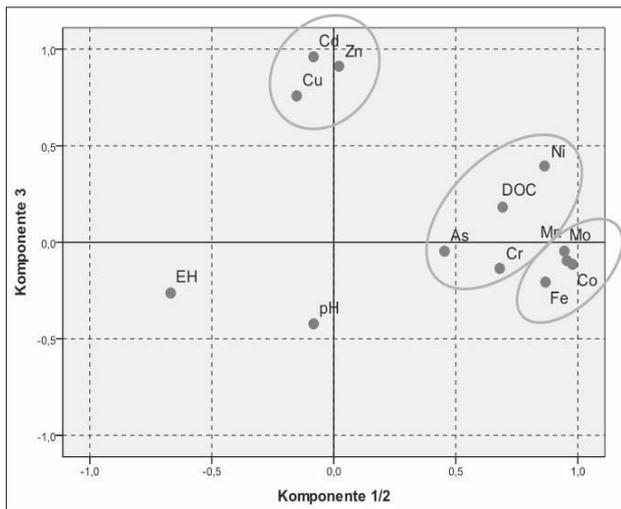


Abbildung 4: Komponentendiagramm im rotierten Raum der im Lysimeter in 10 cm Bodentiefe gemessenen Schwermetallkonzentrationen und der dazugehörigen Parameter

konzentration angesehen werden. Bei einer Überflutung in den Auen kommt es zuerst zur Reduktion des Mangans, verbunden mit der Lösung des daran gebundenen Cr, Co und Ni, dann des Eisens, einem Anstieg des pH-Wertes, gekoppelt mit der verstärkten Lösung des Mo (GOLDBERG und FORSTER 1998) und der As-Konzentration. Am Ende folgen zeitlich weiter versetzt auch Immobilisierungen von Cu, Cd und Zn. Die dritte Komponente beschreibt die Mobilisierung bzw. Immobilisierung der untersuchten Elemente in Abhängigkeit vom EH. Die Immobilisierung von Cd, Cu und Zn folgt direkt der Abnahme des EH, während die anderen Elemente As, Co, Cr, Fe, Ni, Mn und Mo dazu neigen, in Lösung zu gehen. Die zeitliche Veränderung der DOC-Konzentration steht indirekt im Zusammenhang mit dem EH. Ursache für die Zunahme der DOC-Konzentration ist die Überflutung selbst, da sich während der überflutungsfreien Phase durch biologische bzw. chemische Bodenprozesse DOC-Verbindungen bilden. Bei Überflutung gehen diese Verbindungen in Lösung und können so im Porenwasser nachgewiesen werden. Umgekehrt gilt, dass nach dem Ablauf des Hochwassers das EH steigt, der pH-Wert sinkt und die Löslichkeit von Zink, Kupfer und Cadmium steigt. Durch die Bildung von Eisen- und Manganoxiden sinken die Konzentrationen von Ni, Cr, Co und Mo durch Adsorptionen an diesen. Die DOC-Konzentration nimmt im Porenwasser ab, da der DOC-Vorrat u. a. durch die Auswaschungsprozesse während des Hochwassers kleiner geworden ist.

Abbildung 4 zeigt die Hauptkomponentenanalyse der Elementkonzentrationen und der Basisparameter pH-Wert, EH und DOC für Perkolate, die mit Hilfe der Saugkerzen in 10 cm Tiefe den Lysimetern entnommen wurden. Die dargestellten 3 Hauptkomponenten erklären ca. 74 % der Gesamtvarianz des Ausgangsdatensatzes. Bei der zusammenfassenden Betrachtung der Konzentrationen in 10 cm Beprobungstiefe kristallisierte sich eine zu den *in situ* Ergebnissen vergleichbare Elementgruppierung heraus, die auf gleichartige bio-geochemische Prozesse schließen

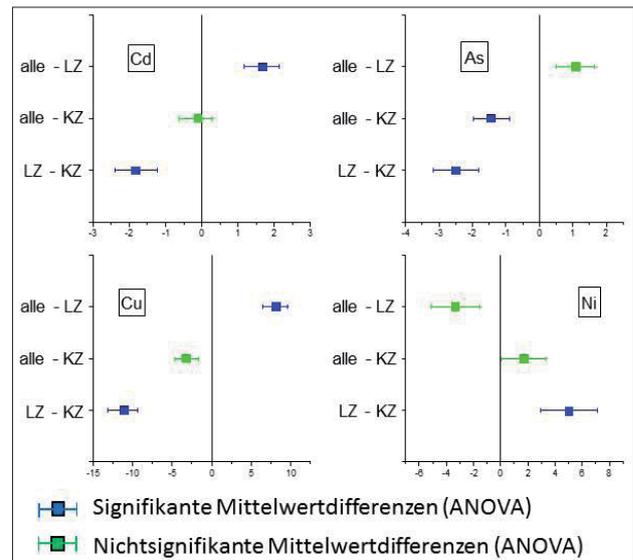


Abbildung 5: Vergleich von Langzeit (LZ)- und Kurzzeit (KZ)-Überflutung bzw. Austrocknung in Saugsondenperkolaten (Lysimeter 10 cm) anhand der Konzentrationen von Cd, Cu, Ni und As

lässt. Unterschiede resultieren vor allem aus der geringeren Beprobungstiefe und aus den Grundwasserständen im Lysimeter, die nicht unter 40 cm unter der Oberkante des Bodens im Lysimeter absanken. Die *in situ* zu verzeichnende temporäre Austrocknung des Bodenprofils mit Grundwasserflurabstände unterhalb von 50 cm trat im Lysimeter nicht ein.

Der Vergleich von verschiedenen Überflutungsperioden mittels Varianzanalyse (ANOVA) ist exemplarisch anhand der mittleren Elementkonzentrationen von Cd, Cu, As und Ni in den Saugsondenperkolaten der Lysimeter in 10 cm Tiefe in *Abbildung 5* dargestellt. Beim Vergleich von Langzeitüberflutung bzw. -austrocknung mit der gesamten Untersuchungsperiode zeigte sich eine signifikante Erhöhung der Cd- und Cu-Konzentrationen. Der kurzzeitige Wechsel von Überflutungs- und Austrocknungsphasen führte zu signifikant reduzierten As-Konzentrationen. Der direkte Vergleich von Langzeitüberflutung bzw. -austrocknung mit einer häufigen kurzzeitigen Überflutung bzw. Austrocknung machte signifikant erhöhte Ni-Konzentrationen deutlich. Dagegen waren die mittleren Cd- und Cu-Konzentrationen signifikant reduziert. Damit ergaben sich im Lysimeterexperiment mit differenzierten Überflutungs- und Austrocknungsszenarien Hinweise auf vergleichbare bio-geochemische Prozesse, die bereits anhand der *in situ* Ergebnisse beschrieben wurden. Anhand der Lysimeterergebnisse konnte eine signifikante Wirkung der Dauer und Oszillation von Hochwasserereignissen auf die Stoffdynamik belegt werden.

Schlussfolgerungen

Bodenhydrologische Feldmessplätze und Kleinlysimeter mit Grundwassersteuerung sind geeignete Werkzeuge, um die wesentlichen bio-geochemischen Prozesse zu identifizieren, die die Dynamik von Arsen und Schwermetallen in Auenböden bestimmen. Lysimeteruntersuchungen tragen dazu bei, Limitierungen von Feldmessungen zu überwinden.

Eingetragene Schwermetalle und Arsen unterliegen in der Aue mit ihrer grenzflächenaktiven Schicht durch das Wasserregime mit Überstauung bzw. Austrocknung einer komplexen Dynamik. Temporär kommt es zu Veränderungen im Mobilitätsverhalten. Bei Überstauungen mit reduzierenden Bedingungen in Auenbereichen kann es dabei für Arsen zu Konzentrationserhöhungen im Porenwasser kommen, die den Grenzwert für Trinkwasser übersteigen. Demgegenüber erfolgt eine Immobilisierung von Cd, Cu und Zn. Reverse Prozesse ereignen sich nach Ablauf des Hochwassers unter oxidischen Bedingungen. Für eine flächenhafte Abschätzung der Remobilisierungsraten von As und Schwermetallen aus kontaminierten Auenbereichen sind weiterführende Untersuchungen (*in situ* und auf der Lysimeterskala) erforderlich.

Danksagung

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) wird an dieser Stelle für die Förderung des Forschungsprojektes „Phytoremediation von kontaminierten Auenböden im Wolga-Einzugsgebiet“ mit dem Förderkennzeichen 02WT0869 gedankt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Publikation liegt bei den Autoren.

Literatur

- BABOROWSKI, M., O. BÜTTNER, P. MORGENSTERN, F. KRÜGER, I. LOBE, H. RUPP and W. von TÜMPLING, 2007: Spatial and temporal variability of sediment deposition on artificial-lawn traps in a floodplain of the River Elbe. *Environmental Pollution*, 148: 770-778.
- BBodSchV, 1999: Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, BBodSchV vom 16.7.1999). BGBl, I., pp. 1554-1582.
- BENSON, N.U., 2006: Lead, Nickel, Vanadium, Cobalt, Copper and Manganese Distributions in Intensively Cultivated Floodplain Ultisol of Cross River, Nigeria. *International Journal of Soil Science*, 1: 140-145.
- COSTANZA, R., R. d'ARGE, R. de GROOT, S. FARBER, M. GRASSO, B. HANNON, K. LIMBURG, S. NAEEM, R.V. O'NEIL, J. PARUELO, R.G. RASKIN, P. SUTTON and M. van den BELT, 1997: The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, 387: 253.
- IUSS/ISRIC/FAO, 2006: World reference base for soil resources. FAO, Rome.
- KRÜGER, F., R. MEISSNER, A. GRÖNGRÖFT and K. GRUNEWALD, 2005: Flood Induced Heavy Metal and Arsenic Contamination of Elbe River Floodplain Soils. *Acta hydrochim.hydrobiol.*, 33: 455.
- OVERESCH, M., J. RINKLEBE, G. BROLL and H.U. NEUE, 2007: Metals and arsenic in soils and corresponding vegetation at Central Elbe river floodplains (Germany). *Environmental Pollution*, 145: 800-812.
- RENNERT, T. and J. RINKLEBE, 2010: Release of Ni and Zn from Contaminated Floodplain Soils under Saturated Flow Conditions. *Water, Air and Soil Pollution*. *Water Air Soil Poll*, DOI 10.1007/s11270-009-0058-0.
- RUPP, H., J. RINKLEBE, S. BOLZE and R. MEISSNER, 2010: A scale-dependent approach to study pollution control processes in wetland soils using different techniques. *Ecological Engineering*, 36: 1439-1447.
- VENTERINK, H.O., F. WIEGMAN, G.E.M. van der LEE and J.E. VERMAATA, 2003: Role of Active Floodplains for Nutrient Retention in the River Rhine. *Journal of Environmental Quality*, 32: 1430.