

Transport von organischen Umweltchemikalien in Lössböden

Thomas Demmel^{1*}, Thomas R. Rüde¹, Jan Schwarzbauer² und Uwe Boester¹

Zusammenfassung

Diese Studie untersucht an zwei Lysimetern der hydrologischen Station Rheindahlen das Transportverhalten von fünf verbreiteten organischen Umweltchemikalien (TMDD, DEET, NBBS, HHBC und Bisphenol A) mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften in Löss-Parabraunerden über einen Zeitraum von vier Jahren und einem Transportweg von 2 m. Die beiden Lysimeter unterscheiden sich in der Bedeutung präferentieller Fließwege gegenüber dem Matrixfluss. Der Stoffdurchgang der Umweltchemikalien korreliert im Wesentlichen mit den spezifischen Stoffeigenschaften. Der Einfluss der präferentiellen Fließwege wirkt sich in Form zahlreicher durch Niederschläge induzierter Einzelpeaks und einem daraus resultierenden größeren Wiedererhalt im Vergleich zum Matrix dominierten Vergleichslysimeter aus. Auch im Matrix dominierten Lysimeter treten immer wieder Einzelpeaks als Folge der Dynamik zwischen stoffspezifischer Interaktion mit der Bodenmatrix und durch Niederschlag getriebener Sickerwasserbewegung auf.

Schlagwörter: Matrixfluss, Stoffeigenschaften, konservative Tracer, Wiedererhalt

Summary

This study examines the transport behavior of organic environmental chemicals in loess luvisols over a period of four years and a transport distance of 2 m using two lysimeters at the Rheindahlen hydrological site. We selected five anthropogenic often-used trace substances (TMDD, DEET, NBBS, HHBC and Bisphenol A) from different areas of application with different material properties. The two lysimeters differ in the importance of preferential flow compared to the matrix flow. The transport behavior of the environmental chemicals correlates with the specific substance properties. The influence of the preferential flow paths leads to numerous individual peaks induced by precipitation and resulting in a greater recovery compared to the lysimeter dominated by matrix flow. Even in the matrix flow dominated lysimeters, single peaks occur because of the dynamics between substance-specific interaction with the soil matrix and seepage water movement driven by precipitation.

Keywords: matrix flow, substance properties, conservative tracer, recovery

Einleitung

Diese Studie untersucht in Kooperation mit der NEW NiederrheinWasser GmbH an zwei Lysimetern der hydrologischen Station Rheindahlen das Transportverhalten von organischen Umweltchemikalien in Löss-Parabraunerden über einen Zeitraum von vier Jahren. Die Lysimeterstation wurde 1982 in Betrieb genommen und dient primär als Prognoseinstrument und für wasserwirtschaftliche Entscheidungen im Großraum Mönchengladbach (NEW AG 2012). Vor dem Hintergrund der intensiven Grundwasser-

¹ RWTH Aachen University, Hydrogeologie, Lochnerstraße 4-20, D-52064 Aachen; ² RWTH Aachen University, Labor für organisch-geochemische Analytik, Lochnerstraße 4-20, D-52064 Aachen

* Ansprechpartner: Dr. Thomas Demmel, email: demmel@hydro.rwth-aachen.de

bewirtschaftung dieser Region und dem Einfluss der Sumpfung der Braunkohlentagebaue des Rheinischen Reviers liefert die Lysimeterstation Rheindahlen wertvolle Grundlagendaten für Wasserwirtschaft und Wissenschaft.

Als Umweltchemikalien werden Chemikalien beschrieben, die durch menschliches Zutun in die Umwelt gelangen. Viele davon sind geeignet, Mensch und Natur zu schädigen. Für den hier vorgestellten Lysimeterversuch wurden fünf Stoffe (TMDD, DEET, NBBS, HHBC und Bisphenol A) aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften ausgewählt, die aufgrund ihrer verbreiteten Nutzung häufig in Bodensickerwasser und Grundwasser anzutreffen sind. Als konservative Tracer kamen Bromid und Uranin zum Einsatz. Die beiden Lysimeter unterscheiden sich in der Bedeutung präferentieller Fließwege gegenüber dem Matrixfluss.

Material und Methoden

Die vier wägbaren, monolithischen Lysimeter besitzen eine kreisrunde Fläche von 1 m², zwei davon mit 2 m und zwei mit 3 m Mächtigkeit. Für die Untersuchung verwendet wurden die Lysimeter 3 (L3) und Lysimeter 4 (L4) mit 2 m Mächtigkeit. Die ortsnah gewonnenen Bodenmonolithen beinhalten für die Region typische Löss-Parabraunerden, die die am häufigsten auftretende Bodenvergesellschaftung darstellen. Die Lysimeter sind mit Gras bewachsen (Abbildung 1). Im Umfeld der Lysimeter werden zudem meteorologische Messgrößen erhoben.

Zur Stoffaufgabe wurden die Organika und Tracer in 5 L Wasser gelöst und mit einer Gießkanne gleichmäßig auf die Kreisfläche aufgebracht. Anschließend wurde die eingesickerte Lösung mit weiteren 5 L Wasser eingespült.

Während des rund 4-jährigen Versuchszeitraums (Juli 2016 - August 2020) erfolgte die Probenahme automatisiert mit Probennehmern. Mit einem 2-tägigen Beprobungsintervall



Abbildung 1: links: Lysimeter mit Einrichtung zur Probenahme und Bromidmessung im Durchfluss; rechts oben: Lysimeter mit Grasbewuchs; rechts unten: Durchflusszelle zur automatischen Probenahme nach Versuchsombau.

Tabelle 1: Übersicht über die aufgebrauchten Umweltchemikalien und Tracer.

Stoff	Aufgabemasse	Nutzungsbereich	Stoffeigenschaften
TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol)	100 mg	Tensid, Anwendung in Druckertinten, Entschäumungsmittel, Dispersionsmittel	in Wasser löslicher Stoff, gewässergefährdend, geringe bis mäßige akute Toxizität
DEET (Diethyltoluamid)	2,4 mg	häufig verwendetes Insektenabwehrmittel, Gebrauch als Flüssigkeiten, Spray, Imprägnierungen etc.	flüssig, in Wasser sehr gering löslich, in hohen Konzentrationen gewässergefährdend
NBBS (N-Butylbenzolsulfonamid)	100 mg	Additiv in Polyamidharzen, Weichmacher, Nutzung z.B. in Druckertinten, Oberflächenbeschichtungen und Klebstoffen	viskose, in Wasser praktisch unlösliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, gewässergefährdend, akute und chronische Gesundheitsgefährdung
HHCB (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta[g]-2-benzopyran)	2,4 mg	synthetischer Duftstoff (Moschus), Anwendung in Kosmetika, Körperpflegemitteln u.ä., sehr weit verbreitet	viskose Flüssigkeit, gewässergefährdend, wasserlöslich
Bisphenol A	100 mg	Ausgangsstoff für Kunststoffe, Weichmacher, Ausgangsstoff für Flammenschutzmittel	gering in Wasser löslicher Stoff, gewässergefährdend, akute und chronische Gesundheitsgefährdung, rascher Abbau unter aeroben Bedingungen
Natriumbromid	40 g	Konservativer Salztracer	
Uranin	10 g	Konservativer Fluoreszenztracer	

wurde die Erfassung von dem in Lysimeter 4 erwarteten schnellen Stoffdurchgang über präferentielle Fließwege sichergestellt. Parallel dazu wurde Bromid mit ionenselektiven Messsonden im Durchfluss gemessen. Im November 2016 wurde die Beprobung auf ein 7-tägiges Intervall umgestellt und zudem ein Probenahmebehälter mit minimiertem Totvolumen installiert sowie von kontinuierlicher Bromidmessung auf Intervallmessung umgestellt (*Abbildung 1*).

Die Analysen der Tracer erfolgten für Bromid mit ionenselektiven Messsonden bzw. mit Ionenchromatographie (IC), für Uranin mit Fluoreszenzspektrometrie und für die Umweltchemikalien mit Gaschromatographie (GC) und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS).

Ergebnisse

Charakteristika des Sickerwasseranfalls

Die mittlere Jahresniederschlagshöhe bezogen auf Wasserwirtschaftsjahre in den vergangenen zehn Jahren beträgt rund 645 mm/a (Daten: Hydrologische Station Rheindahlen, NEW AG), die mittlere Jahressickerwasserhöhe von L3 251 und von L4 241 mm/a (*Abbildung 2*). In 2018 ist eine deutlich unter dem Mittelwert liegende Jahresniederschlagshöhe von 538 mm/a zu verzeichnen. Dies resultiert in einem späten ersten Sickerwasseranfall Mitte bis Ende Januar 2019, wohingegen in den übrigen Jahren ein erstes Sickerwasser bereits im November oder Dezember zu verzeichnen ist. Während der Versuchszeit fiel an 51 von 1417 Versuchstagen mehr als 10 mm/d und davon an 6 Tagen mehr als 20 mm/d Niederschlag an.

Bei vergleichender Betrachtung der Histogramme der Tageswerte der Sickerwasserhöhen beider Lysimeter ist in Lysimeter 3 eine deutliche Mehrzahl an Tagen ohne Sickerwasseranfall zu beobachten (*Abbildung 3*). Die in Lysimeter 4 häufiger auftretenden Tage mit Sickerwasseranfall spiegeln das Vorhandensein von präferentiellen Fließwegen wider. Dies betrifft im Wesentlichen tägliche Sickerwasserhöhen bis 2 mm/d und weniger

Abbildung 2: links: Niederschlags- und Sickerwasserhöhen Wasserwirtschaftsjahre 2011/12 - 2019/20, Histogramm der Tagesniederschläge während der Versuchslaufzeit (07/2016 - 08/2020) (Daten: Hydrologische Station Rheindahlen, NEW AG).

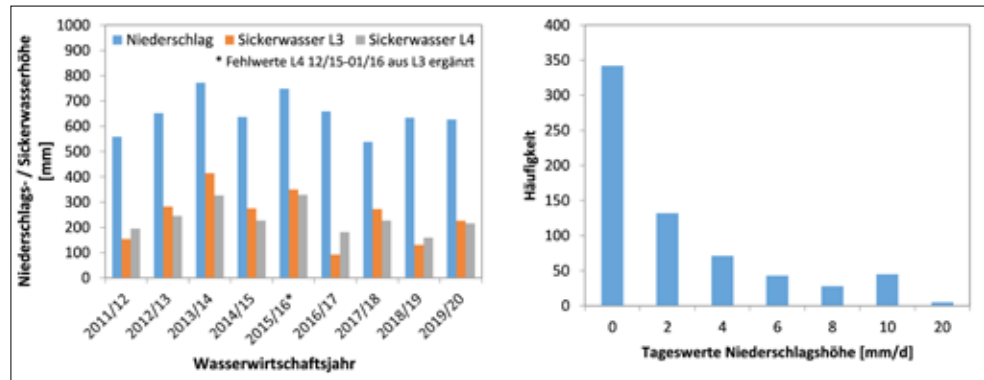
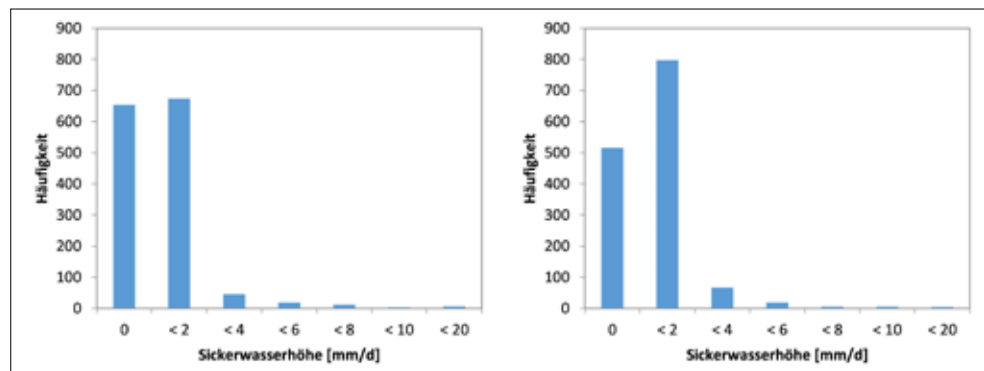


Abbildung 3: Histogramm der Sickerwasserraten von L3 (links) und L4 (rechts) während der Versuchslaufzeit.



deutlich bis 4 mm/d. Ein größerer Sickerwasseranfall tritt in beiden Lysimetern selten auf und nicht häufiger in Lysimeter 4.

In der langjährigen Betrachtung der Sickerwasserhöhe seit Inbetriebnahme im Jahr 1982 zeigt Lysimeter 4 i.d.R. 10-20% höhere Spitzenwerte. Bis 1990 springt Lysimeter 3 häufig rascher an, ab 1990 häufiger Lysimeter 4. Dies ist ein Indiz für eine allmähliche Entwicklung einer Randumläufigkeit in Lysimeter 4. Im Versuchszeitraum ergeben sich leicht unterschiedliche Sickerwasserhöhen von 732 mm (L3) bzw. 808 mm (L4).

Stoffdurchgang

Der Durchgang von Bromid als konservativer Tracer verläuft im matrixbetonten Lysimeter 3 gleichmäßig als eine im Wesentlichen unimodale Durchgangskurve. Der Bromiddurchgang in Lysimeter 4 zeigt insbesondere im 2. und 3. Jahr nach anfänglich hohen Konzentrationen abfallende Werte gegen Ende der Sickerperioden, die auf Wechselwirkungen zwischen Matrix und präferentiellen Fließwegen hinweisen. Uranin als Tracer (nicht dargestellt) wurde im Matrixfluss dominierten Lysimeter 3 nur vereinzelt in Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze detektiert. In Lysimeter 4 mit dominierendem präferentiellen Fließen war zu Beginn ein ähnliches Verhalten wie bei Bromid zu beobachten, aber bereits ab dem 2. Versuchsjahr bis Versuchsende zeigten sich nur noch geringe Konzentrationen ohne interpretierbare Kurvenfunktion.

Der langanhaltende Austrag von Uranin in Lysimeter 4 lässt einen Verbleib in größeren Poren oder Hohlräumen entlang des Lysimeterrandes ohne große Reaktionsoberflächen wie im Matrixfluss in L3 vermuten. Diese Hohlräume sind jedoch nicht durchgängig verbunden, so dass nur ein allmählicher Austrag stattfindet. Diese These wird zudem gestützt durch nur selten auftretende höhere Sickerwasserhöhen > 4 mm/d, die zudem ähnlich häufig ausfallen wie in Lysimeter 3 (Abbildung 3).

Die Durchgangskurven der Umweltchemikalien zeigen ein differenzierteres Bild, das je Lysimeter im Wesentlichen mit den spezifischen Stoffeigenschaften korreliert (Abbildung 4). HHCB und Bisphenol A (nicht dargestellt) konnten im Sickerwasser nur in sehr geringen

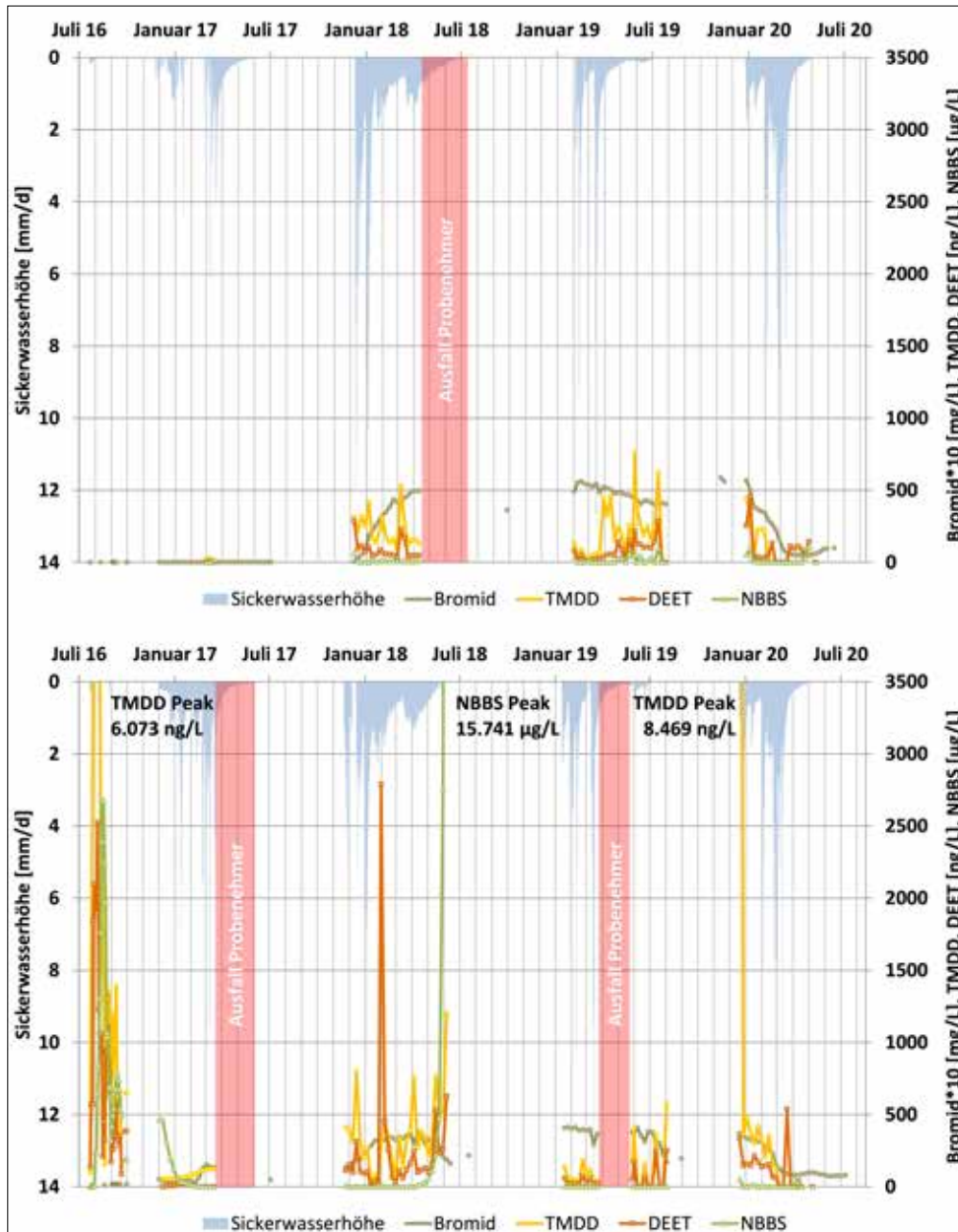


Abbildung 4: Durchgangskurven von Bromid, TMDD, DEET und NBBS an Lysimeter 3 (oben) und 4 (unten). Bei geringen Probenvolumina ist eine Messung der Umweltchemikalien im Gegensatz zu Bromid nicht möglich.

gen Konzentrationen vereinzelt nachgewiesen werden. Dies zeigt einen Rückhalt oder Abbau in der Bodensäule an.

Die mobilere Organika TMDD, DEET und NBBS konnten durchgängig detektiert werden. In Lysimeter 4 ist ein Durchbruch bereits in der ersten Probe (48h nach Aufgabe) zu beobachten, wohingegen der Durchbruch in Lysimeter 3 erst im Dezember 2017 erfolgt. In Lysimeter 4 fallen häufige Spitzenwerte auf, die auf ein Auswaschen in die präferentiellen Fließwege hindeuten. Die Durchgangskurven unterscheiden sich in ihrer Form deutlich vom Bromidtracer.

NBBS zeigt eine deutlich größere Konzentrationsspanne mit Maximalwerten bis in den mg/L-Bereich in Lysimeter 4. Hier sind häufig Perioden mit sehr niedrigen Konzentrationen, teilweise unter der Nachweisgrenze zu beobachten.

DEET und TMDD verlaufen im Wesentlichen ähnlich. Nach dem trockenen Sommer 2018 liegen die Konzentrationen deutlich niedriger und erreichen erst gegen Ende der Sickerwasserperiode 2018/19 annähernd Konzentrationen wie zum Ende der vorangegangenen

Periode. In der Sickerwasserperiode 2019/20 zeichnen beide Stoffe den abfallenden Kurvenverlauf des Bromidtracers nach.

Ab Ende Februar 2020 überwiegen in beiden Lysimetern Sickerwässer mit Konzentrationen der Umweltchemikalien unterhalb der Nachweisgrenze.

Wiedererhalt

Der Wiedererhalt des verwendeten Bromidtracers beträgt in beiden Lysimetern rund 40 - 45% (Tabelle 2). Lysimeter 4 ist im konservativen Transport in der Anfangsphase deutlich schneller, gleicht sich dann von Jahr zu Jahr an Lysimeter 3 an (Abbildung 5). Im nicht konservativen Transport bei DEET und NBBS zeigt sich das noch ausgeprägter (Verhältnis 1:2 bzw. 1:4). Der Wiedererhalt von TMDD, HHCB und Bisphenol A liegt deutlich unter 1%. Der Wiedererhalt wird hier etwas unterschätzt, da für mehrere Wochen mit vergleichsweise geringem Sickerwasseranfall nach Ausfall der Probennehmer keine Proben vorliegen (siehe Abbildung 4).

Diskussion und Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluss präferentieller Fließwege als Eintragspfad für mobile organische Spurenstoffe in das Grundwasser. Beim Matrix dominierten Fließen wird dagegen deutlich mehr zurückgehalten oder abgebaut. Der Einfluss der präferentiellen Fließwege wirkt sich in Form zahlreicher durch Niederschläge induzierter Einzelpeaks und einem daraus resultierenden größeren Wiedererhalt im Vergleich zum Matrixfluss dominierten Vergleichslysimeter aus. Auch im Matrixfluss dominierten Lysimeter treten immer wieder Einzelpeaks als Folge der Dynamik zwischen stoffspezifischer Interaktion mit der Bodenmatrix und durch Niederschlag getriebener Sickerwasserbewegung auf.

Tabelle 2: Wiedererhalt der auf-gebrachten Umweltchemikalien und Tracer im Versuchszeitraum.

Lysimeter	Bromid, Eingabe 40 g	Uranin, Eingabe 10 g	NBBS, Eingabe 100 mg	TMDD, Eingabe 100 mg	DEET, Eingabe 2,4 mg	Bisphenol A, Eingabe 100 mg	HHCB, Eingabe 2,4 mg
3	41,7 %	< 0,01 %	3,3 %	0,1 %	1,5 %	< 0,01 %	0,2 %
4	44,5 %	0,01 %	13,6 %	0,1 %	3,3 %	< 0,01 %	0,1 %

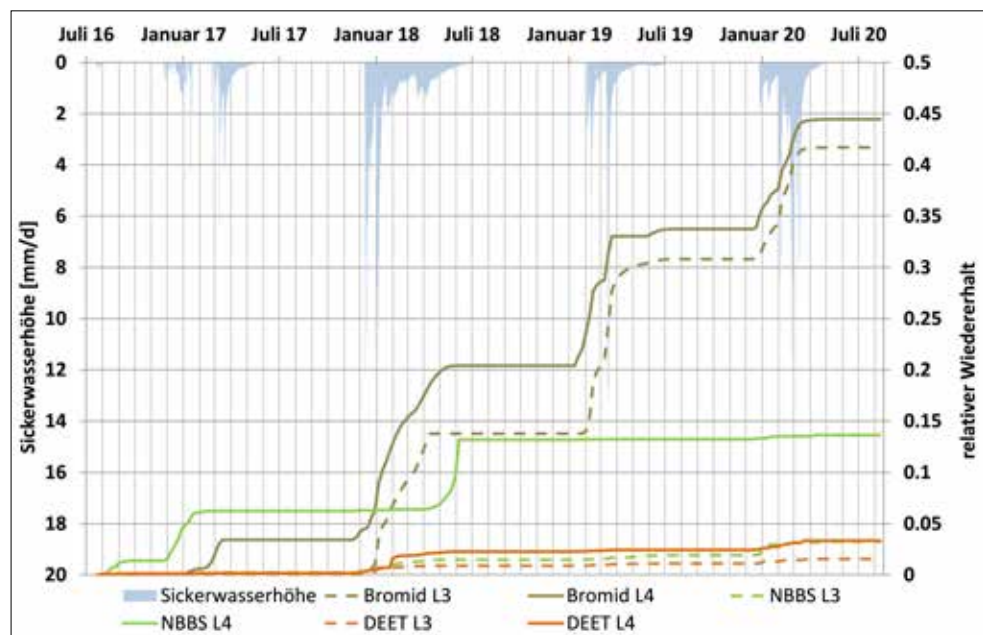


Abbildung 5: Zeitliche Entwicklung des Wiedererhalts von Bromid, NBBS und DEET an Lysimeter 3 und 4.

Danksagung

Die Nutzung der Lysimeterstation Rheindahlen erfolgt im Rahmen eines Kooperationsvertrages der NEW Niederrheinwasser GmbH mit der RWTH Aachen. Wir danken Herrn Schumacher und Herrn Schindler für diese Möglichkeit und Herrn Schroers für die Unterstützung bei der Einrichtung und Betreuung der Beprobungsautomaten. Wir danken den Labormitarbeiterinnen für die zahlreichen Analysen.

Literatur

NEW AG 2012. Wetter und Wasser – Wasserhaushalt in Mönchengladbach. NEW AG. Mönchengladbach.

