

Lysimeteruntersuchungen zum Test von Laborverfahren zur Quelltermbestimmung von Altlasten-Materialien

D. KLOTZ

Abstract

Es werden die Cr- und Cu-Quellterme einer Hausmüllverbrennungsasche, die in einem Lysimeter eingebaut ist, mit Batch- und Säulenuntersuchungen im Labor verglichen. Diese optimierten Laborverfahren liefern gleichwertige Quelltermergebnisse wie der Bodensättigungsextrakt und der Lysimeterversuch, wenn sich in den Laboranordnungen (Quasi-)Desorptionsgleichgewichte einstellen können.

Überblick und Aufgabenstellung

Bei der Erstellung einer Sickerwasserprognose unter Altlasten beim Übergang von der Sicker- zur Grundwasserzone ("Ort der Beurteilung") ist die Kenntnis des Schadstoff-Inputs, d. h. das Auslagerverhalten ("Quellterm") der Altlast Voraussetzung.

Da die Bestimmung des Quellterms einer Altlast i. a. unter Geländebedingungen nicht möglich ist, muss auf Laborverfahren zurückgegriffen werden. Nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (1999) wird der **Bodensättigungsextrakt (BSE) ohne experimentellen Nachweis** für die Elution anorganischer Schadstoffe **zum Standardverfahren erhoben**. Andere Elutionsverfahren (Batch- und Säulenverfahren) dürfen nur eingesetzt werden, "wenn die Gleichwertigkeit der Ergebnisse in Bezug auf den BSE sichergestellt ist".

Im Folgenden werden die Ergebnisse verschiedener Laborverfahren zur Quellstärkebestimmung mit den Untersuchungen in einem Kleinlysimeter unter natürlichen Klimabedingungen im Zeitraum 11.03.2002 bis 15.11.2004 verglichen.

Eingesetzte Methoden und eingesetztes Material

Für die **Laboruntersuchungen** wurden eingesetzt

- **Batch-Verfahren** (Näheres s. KLOTZ 2006 a und 2006 b):
 - Bodensättigungsextrakt in einer neu-konstruierten Säulenrotationsapparatur,
 - Schüttelversuche,
- **Säulen-Verfahren** (s. KLOTZ 2006 c):
 - Durchlaufsäulenversuche unter wassergesättigten Bedingungen,
 - Auslaufsäulen- und Unterdrucksäulenversuche unter wasserungesättigten Bedingungen,

für **Freilanduntersuchungen** ein mit einem Altlastmaterial gefülltes **Kleinlysimeter** (s. KLOTZ 2006 d) von 0,1 m² Querschnitt und 0,65 m effektiver Länge unter natürlichen Klimabedingungen. Dieses Elutionsverfahren ist eigen, dass als Extraktionsmittel Wasser verwendet wird. Für die genormten Verfahren (DIN 38 414 - S4 und DIN V 19 735) wird für die Elution destilliertes Wasser gefordert, wir haben naturnäher ein schwach mineralisiertes Wasser ("mittleres Niederschlagswasser") eingesetzt.

Als Altlastenmaterial wurde eine **Hausmüllverbrennungsasche (MV)** verwendet, die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin aufbereitet wurde und mit den Schwermetallen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn kontaminiert ist. Als Leitsubstanzen werden im Folgenden Cr und Cu betrach-

tet. Zur Bestimmung der Bindungsformen des Cr und des Cu an der MV wurde das von ZEIEN & BRÜMMER, 1989 entwickelte Sequentielle Extraktionsverfahren mit acht Extraktionsschritten angewandt (*Tabelle 1*). Die Bindungsformen des Cr und Cu an der MV unterscheiden sich stark:

- Die wasserlösliche Cu-Fraktion ist nicht, die des Cr mit ca. 12 % vorhanden.
- Die weiteren auslaugbaren, leicht gebundenen Fraktionen betragen für Cr fast 0 %, für Cu ca. 90 %.

Da die angelieferte Hausmüllverbrennungsasche (ca. 1,5 t) in den bodenphysikalischen Parametern und den Schwermetallkontaminationen sehr inhomogen waren, wurde die für die Laboruntersuchungen verwendeten 10 l-MV-Gebinde nochmals vor Versuchsbeginn schonend gemischt. Trotzdem blieben zwischen den einzelnen Chargen größere Unterschiede in den Cr- und Cu-Konzentrationen (Cr: ± 20 %, Cu: ± 40 %).

Lysimeter-Ergebnisse der Quellstärken

Grundlagen beim Testen von Laboruntersuchungen zur Quellstärkebestimmung sind die Untersuchungen in dem mit MV gefüllten Kleinlysimeter. Wegen der unterschiedlichen Bindungsfor-

Tabelle 1: Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989 von Cr und Cu an der Hausmüllverbrennungsasche MV.

| Extraktionsschritt: Schwermetall-Fraktion (SM-F.) | Cr | Cu |
|---|------------------|-------------------|
| 1.: wasserlösliche SM-F. | ca. 12 % (1.) | ca. 0 % (1.) |
| 2.: mobile SM-F. | | |
| 3.: leicht nachlieferbare SM-F. | ca. 0 % (2./3.) | fast 90 % (2./3.) |
| 4.: an Mn-Oxide gebundene SM-F. | | |
| 5.: an organische Substanz gebundene SM-F. | ca. 0 % (4./5.) | |
| 6.: an wenig kristalline Fe-Oxide geb. SM-F. | | |
| 7.: an kristalline Fe-Oxide gebundene SM-F. | ca. 45 % (6./7.) | ca. 10 % (4.-7.) |
| 8.: sehr fest gebundene SM-F. | ca. 42 % (8.) | ca. 2 % (8.) |
| gesamt mg SM/kg MV | 51 | 2540 |

Autor: Dipl.-Phys. Dietmar KLOTZ, GSF-Institut für Grundwasserökologie, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 NEUHERBERG, dietmar-klotz@t-online.de

Tabelle 2: Bindungsformen der Schwermetalle (SM) Cr und Cu in dem mit MV gefüllten Kleinlysimeter und ausgelaugte SM- und MV-Massen in der Lysimeter-Betriebszeit.

| Bindungsform/Auslaugung | Cr | Cu |
|---|------------------|--------------------|
| SM-Anfangsmasse in 96 kg MV | 4,9 g | 244 g |
| davon | | |
| wasserlöslich | 0,6 g (ca. 12 %) | < 0,1 g (ca. 0 %) |
| leicht gebunden | 0,0 g (ca. 0 %) | 220 g (fast 90 %) |
| fest gebunden | 4,3 g (ca. 87 %) | 24 g (ca. 12 %) |
| ausgelaugte SM-Masse (11.03.2002 - 15.11.2004) | 7,0 mg (0,14 %) | 134,4 mg (0,055 %) |
| ausgelaugte MV-Masse (11.03.2002 - 15.11.2004) | 14,5 kg (16 %) | |

Tabelle 3: Mittelwerte der Lufttemperatur T und der Niederschlagshöhe N im Münchner Norden in den Jahren 2002 bis 2004 sowie im jeweiligen meteorologischen Sommer und Vergleich mit den Werten des sechsjährigen Mittels 1996 - 2001.

| | Gesamtjahr | meteorologischer Sommer |
|--------------------------|-------------|-------------------------|
| Lufttemperatur T [°C] | | |
| 1996 - 2001 | 8,50 ± 0,71 | 17,12 ± 0,32 |
| 2002 | 9,37 | 18,10 |
| 2003 | 8,90 | 20,80 |
| 2004 | 8,70 | 17,40 |
| Niederschlagshöhe N [mm] | | |
| 1996 - 2001 | 936 ± 137 | 301 ± 48 |
| 2002 | 1086 | 343 |
| 2003 | 617 | 195 |
| 2004 | 856 | 225 |

men des Cr und Cu in der MV (Tabelle 1 und 2) unterscheiden sich die Auslaugungsmuster (Abbildung 2):

1. Cr, das in größerem Anteil als wasserlösliche Fraktion vorliegt, unterliegt sofort einer exponentiellen Auslaugung.
2. Für Cu, das fast keine wasserlösliche Fraktion aufweist, aber der Großteil leicht gebunden ist, steigen die Quellstärken bis $V/M = 0,4$ l/kg an, um dann ebenfalls exponentiell auszulaugen.
3. Wahrscheinlich haben auch die unterschiedlichen Sorptionswerte des desorbierten Cr und Cu in der MV Einfluss auf das Auslaugmuster.
4. Wegen der unterschiedlichen Bindungsformen werden prozentual von der Cr-Anfangsmasse mehr als von der Cu-Anfangsmasse ausgelaugt.

Weiterhin herrschten während der Betriebszeit des Lysimeters keine mittleren natürlichen Klimabedingungen (Tabelle 3), sondern ein Wechsel von "normal" und "extrem" ("globaler Wandel"):

- heiße Perioden: meteorologischer Sommer 2003, Herbst 2002 und 2004,
- Niederschlagsdefizite: Frühling bis Herbst 2003, Sommer 2004.
- Auch die Anzahl der Bypassflüsse, die einen großen Anteil an der Grundwasserneubildung (GWN) haben, sind sehr unterschiedlich: niederschlagsreiches Jahr 2002: 38 (GWN-Anteil: 36 %), Extremjahr 2003: 7 (25 %), niederschlagsarmes Jahr 2004: 16 (19 %).

Die ausgelaugten mittleren Schwermetallkonzentrationen der meteorologischen Jahreszeiten gehorchen nur im "Normaljahr" 2002 einem Exponentialgesetz (Abbildung 1). In den Wintern 2002/03 und 2003/04 mit Tiefsttemperaturen (-1,6°C bzw. +0,1°C) sind die Auslaugkonzentrationen minimal, sie steigen in den folgenden Frühjahren bis zum Sommer an.

Labor-Ergebnisse der Quellstärken

Die Versuchsbedingungen der angewandten Batch- und Säulenverfahren wie

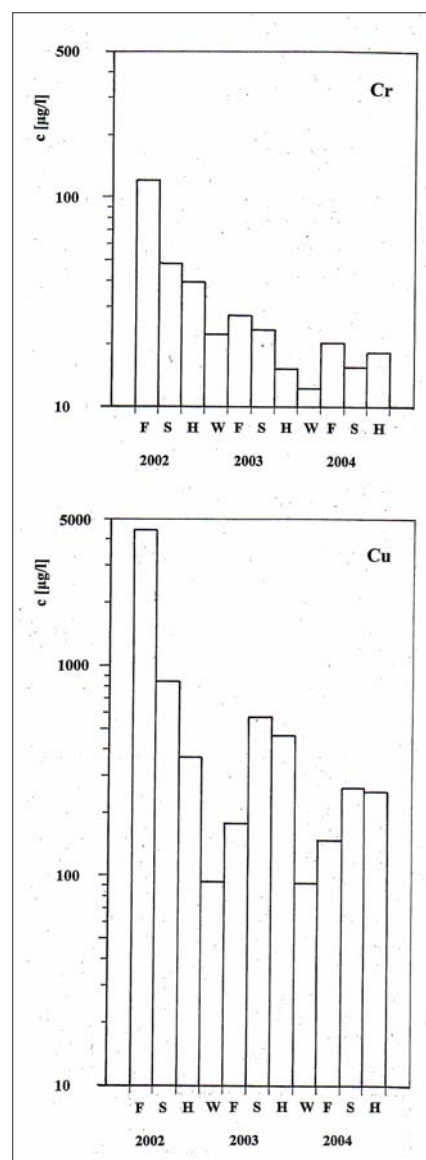


Abbildung 1: Auslaugkonzentrationen c des Cr (oben) und Cu (unten) aus der MV in den meteorologischen Jahreszeiten Frühjahr 2002 bis Herbst 2004.

- Mischungsart, Mischfrequenz, repräsentative Materialmasse, Reaktionszeit (für Batchverfahren),
- Feuchtegehalt, Filtergeschwindigkeit, Durchströmungsart, Fließlänge (für Säulenverfahren)

wurden vor der eigentlichen Bestimmung der Quellstärken getestet und den personellen und experimentellen Möglichkeiten angepasst (KLOTZ 2006 a bis 2006 c).

Die **Cr-Quellstärken** im Labor wurden nur in Säulenversuchen bestimmt (Abbildung 2, oben). In *Abbildung 2*, unten sind die **Cu-Quellstärken** der MV nach

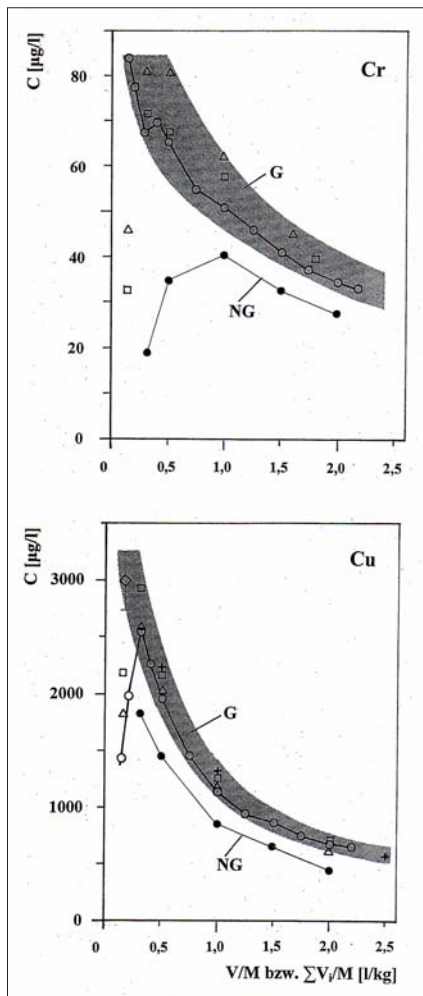


Abbildung 2: Cr- (oben) und Cu-Quellstärken C (unten) der MV als Funktion des Verhältnisses Lösungsvolumen/Materialmasse (V/M), bestimmt im Kleinlysimeter (Messpunkte: o) und nach verschiedenen Laborverfahren: Bodensättigungsextrakt (◊), Schüttelversuche (+), Auslauf- (Δ), Unterdruck- (□) und Durchlaufsaule (●). G = Untersuchungen unter nahezu Desorptionsgleichgewichts-Bedingungen, NG = Versuche unter Nichtgleichgewichts-Bedingungen.

den optimierten Batch- und Säulenverfahren (Versuchstemperatur $(21 \pm 2)^\circ\text{C}$) für Werte $\leq 2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ dargestellt. Es folgt zusammengefasst:

1. Bei allen Laborverfahren wird eine Abhängigkeit der Quellstärken (C) vom Lösungsvolumen/Materialmasse-Verhältnis (V/M) festgestellt, d. h. Quellstärken sind nur unter gleichen V/M-Verhältnissen vergleichbar.
2. Bei allen Säulenverfahren unter wasserungesättigten Bedingungen liegen

erst nach einer gewissen Anlaufzeit ($V/M > 0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) maximale Quellstärken vor.

3. Bei allen Cu-Batchversuchen werden Desorptionsgleichgewichte erreicht, für die Säulenversuche unter wasserungesättigten Bedingungen i. a. nicht (näherungsweise nur für sehr kleine Filtergeschwindigkeiten).
4. Batchversuche (Bodensättigungsextrakt, Schüttelversuche) beanspruchen besonders bei größeren Mischfrequenzen das Material, es werden durch Abrieb neue Sorptionsoberflächen geschaffen, die Cu-Quellstärken nehmen ab.
5. Säulenversuche im Labor werden unter verschiedenen Wassergehalts- und (naturnahen) Durchflussbedingungen betrieben: Durchlaufsaulenexperimente wasserungesättigt, Untersuchungen in der Auslauf(Schwerkraft)- und Unterdrucksäule wasserungesättigt. Die Durchströmungsart und damit die Desorption unter ungleichen Wassergehalten ist aber verschieden.

Ein Vergleich der bestimmten Cr- und Cu-Quellstärken der MV nach den optimierten Laborverfahren mit den im Kleinlysimeter unter natürlichen Klimabedingungen bestimmten Quellstärken (für bestimmte V/M-Verhältnisse) zeigt in Näherung Übereinstimmung, obwohl die Versuche unter teilweise verschiedenen äußeren Bedingungen (Temperatur, Durchfluss/ Filtergeschwindigkeit) durchgeführt wurden (Abbildung 2):

1. Die Vergleichskriterien scheinen "große Versuchszeiten" (für Batchversuche) und "kleine Filtergeschwindigkeiten" (für Säulenversuche) zu sein, da sich unter diesen Bedingungen Quasi-Desorptions- oder Desorptionsgleichgewichte einstellen können.
2. Die in der Auslauf- und der Unterdrucksäule bestimmten Quellstärken grenzen die im Kleinlysimeter bestimmten Quellstärken ein, da sie unter Quasi-Desorptionsgleichgewichtsbedingungen und bei konstanter Labor-Temperatur (im Kleinlysimeter: breiter Temperaturbereich) bestimmt wurden.
3. Die in den Durchlaufsäulen bestimmten Quellterme (wegen großer Filter-

geschwindigkeiten im dm/d-Bereich "Nicht-Desorptionsgleichgewichte") sind kleiner (ca. 20 % [Cr] bzw. 35 % [Cu]) als die im Kleinlysimeter (kleine Filtergeschwindigkeiten im m/a-Bereich) bestimmten Quellterme.

4. Alle in den optimierten Batchversuchen ("Desorptionsgleichgewichte") bestimmten Cu-Quellstärken sind geringfügig größer als die Kleinlysimeter-Quellstärken ("Quasi-Desorptionsgleichgewichte").

Zusammenfassung

Es konnte entgegen einer Vielzahl von Publikationen (s. z. B. LFW (Hrsg.), 2003 und KLOTZ (Hrsg.), 2004) gezeigt werden, dass die optimierten Laborverfahren bei Anwendung naturnaher Bedingungen und Einsatz repräsentativer Proben sowie repräsentativer Probenmengen des kontaminierten Materials gleichwertige Quellstärkeergebnisse wie der optimierte Bodensättigungsextrakt (z. B. nach dem Säulen-Rotationsverfahren, KLOTZ, 2006 a) und der Lysimeterversuch liefern.

Literatur

- BBOSCHV, 1999: Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12.07.1999, BGBl. S. 1554.
- KLOTZ, D. (Hrsg.), 2004: Untersuchungen zur Sickerwasserprognose in Lysimetern. - GSF-Bericht 02/04, 218 S.
- KLOTZ, D., 2006 a: Ein neuartiges Verfahren zur Bestimmung des Bodensättigungsextraktes. - Altlasten Spektrum, 3/06, 148 - 153.
- KLOTZ, D., 2006 b: Batch-Versuche zur Quellstärkebestimmung von Altlastenmaterialien. - Altlasten Spektrum, 4/06, 216 - 222.
- KLOTZ, D., 2006 c: Säulenversuche zur Quellstärkebestimmung von Altlastenmaterialien. - Altlasten Spektrum, 5/06, 267 - 275.
- KLOTZ, D. (Hrsg.), 2006 d: Untersuchungen in Laboranordnungen und Freilandlysimetern zur Sickerwasserprognose. - GSF-Bericht 01/06, 425 S.
- LFW (Hrsg.), 2003: Münchner Beiträge zur Sickerwasserprognose - Forschung und Praxis, Bd. 56, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Oldenbourg Industrieverlag, München, 308 S.
- ZEIEN, H. und G.W. BRÜMMER, 1989: Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. - Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 59, 505 - 510.