

Durner W., S. Iden, N. Gronwald, und A. Peters (2004): Abschätzung von Sickerwasserkonzentrationen und mobilisierbaren Gehalten sorbierter Schadstoffe aus Elutionsversuchen, Langfassungen der Beiträge zum SIWAP-Statusseminar, Karlsruhe, 23. - 24. März 2004.

Abschätzung von Sickerwasserkonzentrationen und mobilisierbaren Gehalten sorbierter Schadstoffe aus Elutionsversuchen

W. Durner, S. Iden, N. Gronwald, A. Peters

Institut für Geoökologie, TU Braunschweig, Langer Kamp 19c, 38106 Braunschweig
Tel. (0531) 391-5605, Fax: -5637, e-mail: w.durner@tu-bs.de.

Zusammenfassung

Die modellgestützte Sickerwasserprognose erfordert unter anderem die Abschätzung der Quellstärke eines Schadstoffs aus einem kontaminierten Bodenbereich. Hierzu müssen begründete Vorstellungen über die mobilisierbaren Schadstoffgehalte, deren Verteilungsverhalten und die Kinetik der Freisetzung existieren. Im ersten Teil unseres Vorhabens haben wir unsere grundlegenden Untersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Identifikation der Quellstärke und des nachfolgenden Transports von Kontaminanten aus Säulenversuchen vorgestellt. Es hat sich gezeigt, dass einfach durchzuführende Säulenversuche ein großes Potenzial zur Identifikation der entscheidenden Transportparameter aufweisen, in der Praxis jedoch dann gravierende Probleme zu erwarten sind, wenn nur wenige, dazu fehlerbehaftete, Messungen in die Auswertung eingehen (Durner et al., 2003).

In diesem Beitrag zeigen wir, wie Schüttelversuche mit variablem Flüssig/Feststoff-Verhältnis ergänzend zu Säulenversuchen eingesetzt werden können, um die Schätzung von in situ Konzentrationen und Transportparametern zu verbessern. Es zeigt sich, dass eine begründete Abschätzung von Konzentrationen im Sickerwasser bei geringen Flüssig/Feststoff-Verhältnissen möglich ist, die einer direkten Messung schwer (Bodensättigungsextrakt) oder nicht (in situ) zugänglich sind. Ferner sind unter gewissen Bedingungen der mobilisierbare Schadstoffgehalt und das Verteilungsverhalten (Desorptionsisotherme) allein auf Basis von Konzentrationsmessungen im Eluat ableitbar, sofern das experimentelle Design auf das Verteilungsverhalten abgestimmt wird.

Die Auswertungsmethodik beruht auf der Modellierung der Gleichgewichtsverteilung eines Schadstoffs in einer Reihe von Schüttelversuchen und der Anwendung der Methode der nicht-linearen Parameteroptimierung. Die Gültigkeit der erzielten Ergebnisse ist gekoppelt an die Gültigkeit der Modellannahmen, d.h. (1) Gleichgewichtseinstellung im Schüttelversuch, (2) Korrektheit der Beschreibung des Sorptionsgleichgewichts über eine lineare oder nichtlineare (hier: Freundlich-) Isotherme, und (3) Invarianz dieser Isotherme gegenüber dem eingesetzten Flüssig/Feststoff-Verhältnis. Die Gültigkeit dieser Annahmen wird diskutiert.

1 Einleitung

Die Sickerwasserprognose nach Bundesbodenschutzgesetz erfordert die Abschätzung von gegenwärtigen oder künftig zu erwartenden Konzentrationen und Frachten von Schadstoffen im Sickerwasser am Übergang von der ungesättigten Zone zum Grundwasser (BBodSchG, 1999). Diese Abschätzung muss auf Modellvorstellungen basieren, welche die wesentlichen Freisetzungs- und Transportprozesse für Schadstoffe in Böden beinhalten. Die Ausprägung der Prozesse für einen konkreten Anwendungsfall können hierbei durch geeignete Parameterwerte quantifiziert werden.

In unserem Vorhaben untersuchen wir die Eignung von Säulenversuchen und Elutionsverfahren zur Parameterbestimmung für die Sickerwasserprognose. Wesentliches Ziel des Vorhabens ist die Verfahrensoptimierung, d.h. die Suche nach einem Design für Versuche an Bodenproben im Labor, das bei größtmöglicher Einfachheit der Versuchsdurchführung eine Maximierung der prognoserelevanten Informationen liefert. Im Kern unserer Untersuchungen steht hierbei ein einfachst durchzuführender, gravitationsgetriebener Säulenversuch, der im Bericht zum Siwap-Statusseminar 2003 ausführlich dargestellt ist (Durner et al., 2003). Unsere methodischen Entwicklungen zur Parameterbestimmung und zur Beurteilung der Unsicherheiten der geschätzten Parameter basieren auf dem Verfahren der inversen Simulation. Die Methodik wird auf entsprechende Laborversuche angewendet und an Ergebnissen aus einem Freilandversuch validiert.

Die vorangegangenen Studien zu Säulenversuchen haben ergeben, dass aus einem einzelnen Säulenversuch die transportbestimmenden Parameter für Sorption (z.B. K_{Fr} und n - Parameter der Freundlich-Isotherme) und ratenlimitierte Freisetzung (z.B. Kinetik-Parameter 1. Ordnung) grundsätzlich ermittelbar sind. Bei einer geringen Anzahl dazu noch fehlerbehafteter Messdaten sind die Unsicherheiten der ermittelten Parameter jedoch sehr groß. Die Ergänzung der Säulenversuche durch Elutionsverfahren erscheint somit im Rahmen der Sickerwasserprognose sinnvoll.

Ein bedeutendes Ziel von Elutionsversuchen an Bodenproben im Labor ist die Abschätzung von Konzentrationen von Schadstoffen im Sickerwasser in situ. Dabei besteht das Problem, dass die Gewinnung von Bodenlösung in dem für Freilandverhältnisse typischen Flüssig-Feststoff-Verhältnis (FF-Verhältnis) im Labor praktisch nicht möglich ist. Elutionsversuche werden deshalb mit weit höherem FF-Verhältnis durchgeführt. Beim weit verbreiteten S4-Schüttelversuch nach DIN 38414-S4 liegt ein FF-Verhältnis von 10 zu 1 vor. Das in situ - FF-Verhältnis für einen Sandboden mit einer Feldkapazität von ca. 5-10% liegt demgegenüber zwei Größenordnungen tiefer. Die Bundesbodenschutz-Verordnung (BBodSchV, 1999) empfiehlt demzufolge als Elutionsverfahren, welches die natürlichen FF-Verhältnisse am wenigsten radikal verändert, den Bodensättigungsextrakt (BoSE). Das Verfahren besitzt allerdings den Nachteil, dass die Verfahrensfestlegung eine subjektive Komponente in Hinblick auf das tatsächliche FF-Verhältnis enthält und nur eine vergleichsweise geringe Probenmenge in der Flüssigphase für die nachfolgende Analytik verfügbar wird.

Ein weiteres Ziel von Elutionsversuchen an Bodenproben liegt in der Abschätzung eines realistischen mobilisierbaren Gesamtgehalts. Ein Problem hierbei ist, dass sich Gesamtgehalte und mobilisierbare Gehalte für viele Stoffe um Größenordnungen unterscheiden, so dass die

Ermittlung von für die Sickerwasserprognose relevanten Gesamtgehalten schwierig ist. Wir definieren den mobilisierbaren Gesamtgehalt als die Masse Stoff pro Masse Boden, die bei einem unendlich großen Verdünnungsverhältnis abgelöst würde.

Unsere Ausgangshypothese ist wie folgt: Die Analyse von Konzentrationswerten von Eluaten bei variierendem FF-Verhältnis ermöglicht die Abschätzung des mobilisierbaren Gesamtgehaltes eines Stoffes, die Abschätzung der entsprechenden Konzentration im Bodensättigungsextrakt, die Abschätzung der potenziellen im Sickerwasser im Freiland auftretenden Stoffkonzentration, sowie die Abschätzung der Parameter einer linearen oder einer nichtlinearen Sorptionsisotherme.

2 Theorie

2.1 Variation des FF-Verhältnis durch mehrfachen Ansatz

Die Auswertung basiert auf dem konzeptionellen Modell, dass sich zwischen der Konzentration in der Flüssigphase und an der Festphase in einem Schüttelversuch ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht soll durch eine Sorptionsisotherme beschrieben werden, die linear oder nichtlinear sein kann. Bei der Quellstärkenabschätzung der Sickerwasserprognose handelt es sich um Desorptionsisothermen. Die Überlegungen gelten analog für Adsorptionsisothermen, wie sie für die Transportprognose benötigt werden. Wir diskutieren zwei verschiedene experimentelle Versuchsdesigns. Das erste Design besteht in der parallelen Durchführung mehrerer Elutionen bei unterschiedlichen Flüssig-Feststoff-Verhältnissen. Hierzu werden mehrere Schüttelversuche angesetzt und jeweils die Konzentration im Eluat bestimmt.

Lineare Sorption

Eine Masse M_s eines trockenen Bodens enthalte eine mobilisierbare Gesamtmasse M_{tot} eines Schadstoffs. Die Konzentration des Schadstoffs am trockenen Boden beträgt

$$s_0 = M_{tot} / M_s \quad (2.1)$$

Durch Hinzufügen von unbelastetem Wasser zum Boden teilt sich die Schadstoffmasse in einen gelösten Anteil und einen sorbierten Restanteil auf. Das Verteilungsverhalten werde über eine lineare Sorptionsisotherme beschrieben

$$s = K_d c \quad (2.2)$$

mit c = Konzentration in Lösung (mg l^{-1}), s = sorbierte Konzentration an der Festphase (mg kg^{-1}), und K_d = linearer Verteilungskoeffizient (l kg^{-1}). Nach Hinzufügen eines Wasservolumens V zur Masse des Bodens teilt sich die gesamte Schadstoffmasse in den gelösten und sorbierten Anteil auf.

$$M_{tot} = cV + sM_s = c(V + K_d M_s) \quad (2.3)$$

Daraus ergibt sich die gelöste Konzentration als

$$c = M_{tot} / (V + K_d M_s) \quad (2.4)$$

Durch Einführung des Flüssig-Feststoff-Verhältnisses $f = V / M_s$ lässt sich die Konzentration in Lösung in Abhängigkeit von f errechnen

$$c = \frac{s_0}{f + K_d} \quad (2.5)$$

Die in Lösung gegangene Menge Schadstoff, bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse Boden ergibt sich in Abhängigkeit vom Flüssig-Feststoff-Verhältnis gemäß

$$m_{elu} = \frac{M_{elu}}{M_s} = \frac{s_0}{1 + K_d / f} \quad (2.6)$$

Im Fall einer linearen Isotherme kann somit der Verteilungskoeffizient und die mobilisierbare Masse aus lediglich zwei Messungen der Eluatkonzentration bei verschiedenen FF-Verhältnissen abgeschätzt werden. Auflösen von Gl. 2.5 nach s_0 und gleichsetzen für zwei Messwerte $c_1(f_1)$ und $c_2(f_2)$ ergibt

$$c_1 \cdot (f_1 + K_d) = c_2 \cdot (f_2 + K_d) \quad (2.7)$$

Ausmultiplizieren und Auflösen nach K_d gibt

$$K_d = (c_2 f_2 - c_1 f_1) / (c_1 - c_2) \quad (2.8)$$

Der mobilisierbare Gesamtvorrat pro Trockenmasse Boden ergibt sich dann aus Gleichung 2.5 unter Verwendung von einer der beiden gemessenen Konzentrationen.

Liegen aus mehrfachen Elutionsversuchen mehr als 2 Messungen vor, so können die Parameter s_0 und K_d in Gl. 2.5 durch Regression über ein Gütekriterium, z.B. durch Minimierung der gewichteten quadratischen Abweichungen zwischen gemessenen und errechneten Konzentrationen an die Messdaten angepasst werden.

Nichtlineare Sorption

Der nichtlineare Fall unterscheidet sich vom linearen Fall durch die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses von der Konzentration selbst

$$s / c = g(c) \quad (2.9)$$

wobei g in der Regel durch eine zwei- oder drei-parametrische Funktion zum Ausdruck gebracht wird. Am meisten verbreitet sind die Langmuir- und die Freundlich-Isotherme. Hier soll nur der Fall der Freundlich-Isotherme diskutiert werden (die Behandlung der Langmuir-Sorption kann analog erfolgen).

Der Zusammenhang zwischen sorbierter und gelöster Konzentration bei der Freundlich-Isotherme ist gegeben durch

$$s = K_f c^n \quad (2.10)$$

mit K_f = Freundlich-Koeffizient ($l^{-n} \text{ mg}^{1-n} \text{ kg}^{-1}$) und n = Freundlich-Exponent.

Wie für den linearen Fall, so teilt sich für ein bestimmtes Wasser-Feststoff-Verhältnis die Schadstoffmasse in einen gelösten Anteil und einen sorbierten Restanteil auf. Die gesamte Schadstoffmasse setzt sich zusammen nach

$$M_{tot} = cV + sM_s = cV + K_f c^n M_s \quad (2.11)$$

Im Gegensatz zum linearen Fall Gl. 2.3 lässt sich Gl. 2.11 nicht in geschlossener Form nach c auflösen. Teilen von 2.11 durch die Feststoffmasse ergibt

$$s_0 = \frac{M_{tot}}{M_s} = cf + K_f c^n \quad (2.12)$$

Die Abnahme von c mit zunehmendem FF-Verhältnis, bzw. die Zunahme des in Lösung übergehenden Massenanteils hängt nun neben dem Sorptionskoeffizienten K_f zusätzlich vom Freundlich-Exponenten n ab. Sind die mobilisierbare Masse (bzw. äquivalent dazu die Anfangskonzentration s_0) und die Sorptionsparameter unbekannt, so müssen drei Parameter simultan über nichtlineare Regressionsrechnung aus einer beobachteten Veränderung der gelösten Konzentration bei zunehmendem FF-Verhältnis geschätzt werden. Dies erhöht die Unsicherheiten bei der Parameterschätzung erheblich. Bei der Lösung des Vorwärts-Problems muss die Verteilung der Schadstoffmasse in den gelösten und sorbierten Anteil dabei für jedes FF-Verhältnis iterativ bestimmt werden.

2.2 Sequenzielle Elution

Beim parallelen Ansatz kann ein sehr hohes FF-Verhältnis bei Vorgabe einer festen Masse Bodens nur erreicht werden, wenn sehr hohe Wassermengen eingesetzt werden. Dies kann in der Praxis schnell zu Problemen beim Probenhandling führen. Eine Alternative zur Zugabe immer größerer Wassermengen (oder alternativ dazu, der Reduktion der eingesetzten Bodenmasse) liegt in der aufeinanderfolgenden (sequenziellen) Durchführung mehrerer Elutionen an derselben Bodenprobe. In jedem Elutionsschritt wird ein definiertes Volumen Eluat entzogen und die gelöste Konzentration bestimmt. Im Anschluss wird dieselbe Menge unkontaminierter Hintergrundelektrolyts wieder der verbleibenden Suspension hinzugefügt und erneut ausgeschüttelt. Die Durchführung führt zu einer schrittweisen Abreicherung des Schadstoffs und entspricht konzeptionell einem Versuch zur Bestimmung einer Desorptionsisotherme.

Lineare Sorption

Ausgangspunkt ist wiederum eine initiale Trockenmasse des eingesetzten Bodens M_s . Im ersten Schritt verteilt sich die vorhandene Schadstoffmenge auf Festphasen- und gelöste Konzentration wie oben beschrieben (2.3). Die Konzentration im ersten Elutionsschritt ergibt sich dementsprechend aus Gl. 2.5.

Im zweiten Elutionsschritt steht nunmehr nicht mehr die totale Masse M_{tot} eines Schadstoffs für die Verteilung zwischen fester und gelöster Phase zur Verfügung, sondern nur noch die Differenz aus M_{tot} und der im ersten Schritt entfernten Masse

$$M_2 = M_{tot} - V_1 c_1 \quad (2.13)$$

Diese Masse M_2 verteilt sich nun gemäß der Sorptionsisotherme auf die feste und gelöste Phase. Für die Konzentration in der Lösung ergibt sich folglich für den zweiten Elutionsschritt

$$c_2 = \frac{M_{tot} - V_1 c_1}{V + K_d M_s} \quad (2.14)$$

Hierin sind V das eingesetzte Volumen der flüssigen Phase und V_i das entzogene Wasservolumen des ersten Entzugs. Aus analogen Überlegungen ergibt sich die Konzentration für den i -ten Elutionsschritt zu

$$c_i = \frac{M_{tot} - \sum_{j=1}^{i-1} V_j c_j}{V + K_d M_s} \quad (2.15)$$

Für den Fall einer linearen Sorptionsisotherme kann die Bestimmung der beiden Parameter mobilisierbarer Vorrat und Verteilungskoeffizient anhand zweier Messungen erfolgen. Werden mehr als zwei Messungen durchgeführt, so erfolgt die Parameterbestimmung über Methoden der nichtlinearen Regression.

Nichtlineare Sorption

Aus obigen Ausführungen folgt direkt die Formulierung der Massenbilanzgleichung für den i -ten Elutionsschritt, falls die Sorption einem Freundlich-Ansatz gehorcht:

$$M_{tot} - \sum_{j=1}^{i-1} V_j c_j = V c_i + M_s K_f c_i^n \quad (2.16)$$

Diese Gleichung ist nichtlinear in c_i und kann wiederum nur iterativ gelöst werden. Für die Bestimmung der drei Modellparameter K_f , n und mobilisierbarer Vorrat s_0 sind mindestens drei Messungen bei verschiedenen FF-Verhältnissen erforderlich. Werden mehr als drei Messungen durchgeführt, erfolgt die Bestimmung der Parameter über Methoden der nichtlinearen Regression.

3 Material und Methoden

Die im vorherigen Abschnitt hergeleiteten Massenbilanzgleichungen auf Basis des konzeptionellen Modells zur Phasenverteilung eines sorbierenden Stoffes wurden programmtechnisch

in ein Auswertungswerkzeug umgesetzt. Das Werkzeug umfasst die Lösung des Vorwärtsproblems, die inverse Parameteroptimierung, und zusätzlich die für ein solches Verfahren unverzichtbare Unsicherheitsabschätzung. Anschließend wurde die Anwendbarkeit des Verfahrens im Rahmen der Quellstärkeermittlung in einer vierstufigen Vorgehensweise untersucht: 1) Test des Verfahrens an synthetischen Messdaten, 2) Test des Verfahrens an kontrollierten Laborversuchen, 3) Test an realen Messdaten aus einem Schadensfall mit einer Chromkontamination, und 4) Anwendung des Verfahrens für organische Schadstoffe (PAK) auf die Referenzmaterialien.

3.1 Herstellung synthetischer Datensätze

Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde zunächst an synthetisch generierten Datensätzen untersucht. Dies hat den Vorteil, dass die korrekten Parameterwerte vorab bekannt sind, und die Richtigkeit der inversen Lösung beurteilt werden kann. Durch Lösung des direkten Problems wurden für ausgewählte Sorptionsisothermen und mobilisierbare Gesamtgehalte synthetische Eluatkonzentrationen generiert. Diese wurden mit normalverteilten Zufalls-Messfehlern ausgelenkt. Anschließend wurden die Parameter der Sorptionsisotherme und der mobilisierbare Vorrat invers bestimmt. Um die Unsicherheit der Schätzung zu quantifizieren, wurde diese Vorgehensweise für jedes Szenario 1000mal durchgeführt. Aus den so gewonnenen 1000 Schätzungen wurden dann der 95%-Vertrauensbereich für den mobilisierbarem Gesamtgehalt, die Isothermenparameter und die Konzentration bei einem FF-Verhältnis von 0,3 errechnet.

3.2 Durchführung der Kontrollexperimente

Ein feldfeuchter sandiger Lehm wurde mit dem moderat sorbierenden Lebensmittelfarbstoff Brilliant Blue versetzt (Gesamtgehalt 100 mg/kg). Anschließend wurden mit diesem „kontaminierten“ Ausgangsmaterial sowohl der mehrfache Elutionsversuch als auch der sequenzielle Versuch durchgeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die Spezifikation in der DIN 38141-S4, mit Modifikationen in Hinblick auf die verwendete Elutionslösung und die Flüssig-Feststoff-Verhältnisse. Die Bodenproben wurden entsprechend einem Trockengewicht von 50 g in 1000 ml PE-Flaschen eingewogen und entsprechend dem gewählten FF-Verhältnis mit 50 bis 1000 ml 0.002M CaCl₂-Lösung aufgefüllt. Die Elution wurde bei Umgebungstemperatur mit einem Überkopf-Schüttler bei 40 U/min über 24 h durchgeführt. Nach einstündiger Absetzzeit erfolgte das Abziehen eines Aliquots der Lösung über eine Glasfritte. Die Proben wurden anschließend 10 Minuten bei 4500 g zentrifugiert und am Photometer bei einer Wellenlänge von 630nm gemessen. Für den mehrfachen (parallelen) Elutionsversuch wurden FF-Verhältnisse von 1, 2, 5, 10, 20 angesetzt. Der sequenzielle Versuch wurde mit 500ml CaCl₂-Lösung durchgeführt, wobei in sechs Schritten jeweils 200 ml Eluat abgezogen und durch die entsprechende Menge unkontaminierter 0.002 M CaCl₂ - Lösung ersetzt wurden. Jeder Versuch wurde in jeweils 3 Parallelen durchgeführt.

3.3 Anwendung auf Chrom

Aus einem durch das Landesamt für Wasserwirtschaft des Landes Bayern geförderten Projekt, das sich ebenfalls mit der Verfahrensentwicklung zur Sickerwasserprognose beschäftigt (Durner et al., 2004), wurden Datensätze, die aus einem mit dem Schwermetall Chrom kontaminierten Oberboden gewonnen wurden, verwendet. In einem mehrfachen Elutionsversuch wurden Chromkonzentrationen bei den FF-Verhältnis 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 und 256 gewonnen, die mit dem von uns erstellten Programmwerkzeug ausgewertet werden konnten.

3.4 Anwendung auf die Referenzmaterialien

Für die drei Referenzmaterialien Boden, Hausmüllverbrennungasche und Bauschutt wurde der sequenzielle Elutionsversuch in jeweils 2 Parallelen angesetzt. Hierzu wurde Referenzmaterial entsprechend einer Trockenmasse von 100g in Dunkelglasflaschen eingewogen und mit 1000 ml 0.002 M CaCl_2 – Lösung aufgefüllt. Es wurden dreimal 850 ml Eluat über eine Glasfritte abgezogen und anschließend ersetzt. Die analytische Bestimmung der 16 EPA-PAK erfolgte nach einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels MS-MS.

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen an synthetischen Datensätzen

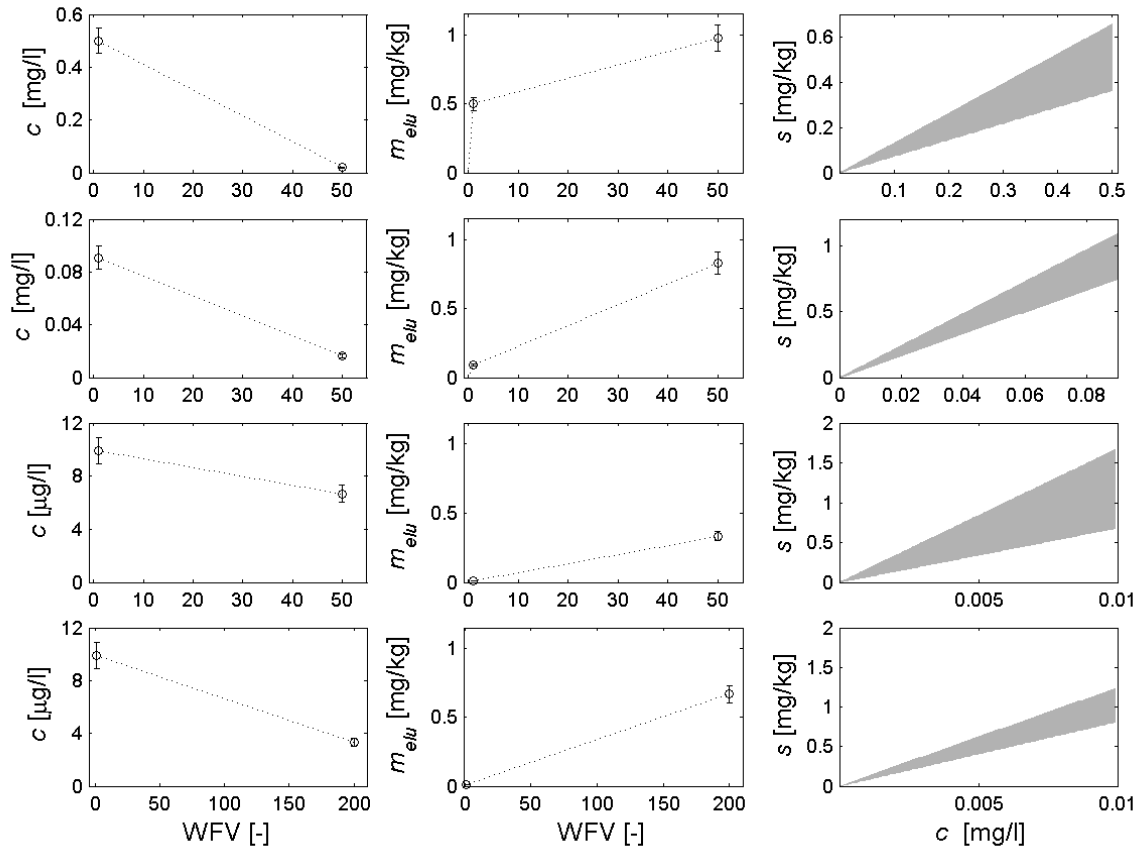


Abbildung 1: Ergebnisse der Studien an synthetischen Daten. Von links nach rechts: Konzentration im Eluat, eluierte Massen und Unsicherheit der geschätzten Isotherme. Von oben nach unten: zunehmender K_d -Wert von 1 l kg^{-1} über 10 l kg^{-1} nach 100 l kg^{-1} (dritte und vierte Reihe). Vierte Reihe zeigt Versuch mit weiterem FF-Verhältnis.

Tab. 1: Unsicherheiten (95%-Vertrauensbereiche) der geschätzten Parameter mobilisierbarer Gesamtvorrat s_0 und Konzentration bei FF-Verhältnis 0,3 (c_{BoSE})

K_d [l / kg]	FF-Verhältnis [-]	c_{BoSE} [mg / l]	s_0 [mg / kg]
1	1:1 und 50:1	$0,62 < c_{BoSE} < 0,92$	$0,90 < s_0 < 1,10$
10	1:1 und 50:1	$0,083 < c_{BoSE} < 0,111$	$0,88 < s_0 < 1,13$
100	1:1 und 50:1	$0,0086 < c_{BoSE} < 0,0113$	$0,73 < s_0 < 1,55$
100	1:1 und 200:1	$0,0086 < c_{BoSE} < 0,0113$	$0,86 < s_0 < 1,17$

Aus der Vielzahl von Studien mit synthetisch erzeugten Daten zeigen wir nachstehend das einfache Beispiel einer linearen Sorptionsisotherme und der Messung bei lediglich zwei FF-Verhältnissen. Abbildung 1 zeigt für drei Fälle mit verschiedenen K_d -Werten die generierten synthetischen Messdaten bei FF-Verhältnissen von 1 und 50 mit Fehlerbalken, welche einen angenommenen Standardfehler in der Messung von 5% widerspiegeln (linke Spalte). Die mittlere Spalte zeigt die korrespondierenden eluierten Massen, während in der rechten Spalte die 95%-Vertrauensbereiche der geschätzten Sorptionsisothermen abgebildet sind. Die 95%-Vertrauensbereiche der geschätzten Parameter mobilisierbarer Gesamtgehalt und Konzentration beim FF-Verhältnis = 0,3 sind Tabelle 1 zu entnehmen

Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem K_d -Wert die Unsicherheit der geschätzten Konzentrationen bei FF-Verhältnis = 0,3 abnimmt, während parallel hierzu die Unsicherheit im eluierbaren Gesamtgehalt zunimmt. Die Ausweitung des FF-Verhältnis bei einem K_d von 100 führt zu einer reduzierten Unsicherheit in s_0 bei konstanter Unsicherheit in c_{BoSE} .

4.2 Validierung anhand kontrollierter Laborversuche

Die Ergebnisse der beiden kontrollierten Laborexperimente mit Brilliant Blue sind in Abbildung 2 (erste und zweite Reihe von oben) dargestellt. Sowohl beim mehrfachen Ansatz als auch bei der sequenziellen Elution konnte eine lineare Sorptionsisotherme angepasst werden. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Modellvorhersage sehr gut. Die Unsicherheit für die geschätzte Konzentration ist für das sequenzielle Experiment höher, da das geringste FF-Verhältnis mit 10:1 deutlich über dem geringsten beim mehrfachen Ansatz liegt (1:1). Umgekehrt lässt sich der mobilisierbare Vorrat mit größerer Sicherheit aus dem sequenziellen Experiment schätzen, da hier weitere FF-Verhältnisse erreicht werden.

4.3 Anwendung auf Chrom-Elutionsdaten

Die Ergebnisse der Studie an Chromgehalten sind Abb. 2 (dritte Reihe von oben) zu entnehmen. Der Modellanpassung liegt eine Freundlich-Isotherme zugrunde. Die Unsicherheit der Schätzung der Konzentration für FF-Verhältnis von 0,3 ist als gering anzusehen. Die Unsicherheit über den mobilisierbaren Gesamtvorrat ist mit einem Faktor von 4 deutlich höher, erscheint jedoch ebenfalls akzeptabel.

4.4 Anwendung auf die Referenzmaterialien

Die Ergebnisse der Anwendung der Methodik der sequenziellen Elution sind Abb. 2 (vierte Reihe von oben) zu entnehmen. Eine lineare Sorptionsisotherme lieferte eine akzeptable Anpassung der gemessenen Naphthalin-Konzentrationen.

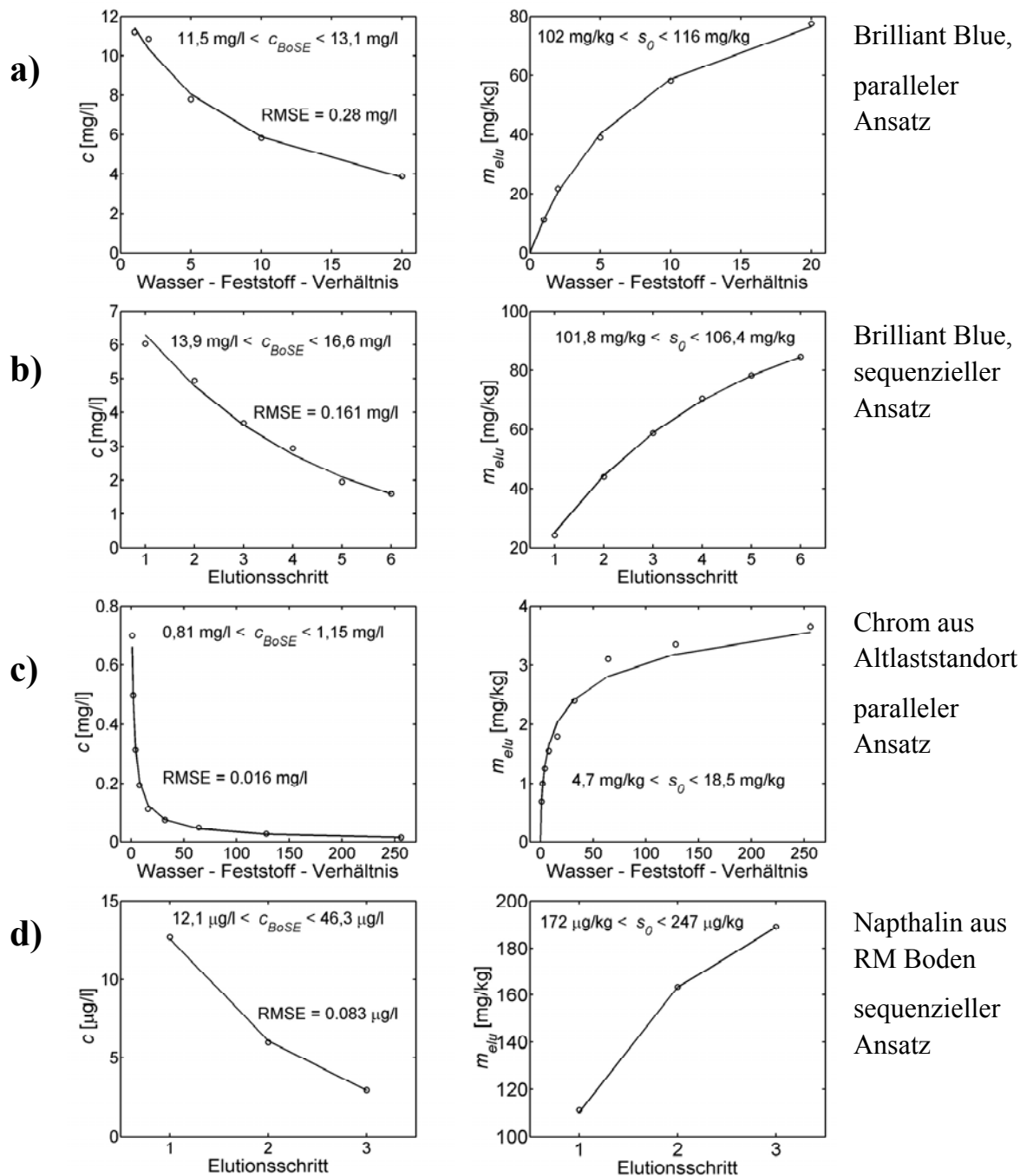


Abbildung 2: Anwendung der Methodik auf a) ein kontrolliertes Laborexperiment mit BB (mehrfache Elution) b) ein kontrolliertes Laborexperiment mit BB (sequenzielle Elution) c) die Gesamt-Chrom-Gehalte eines Bodens aus dem Projekt der Uni Bayreuth (mehrfacher Ansatz) und d) das Referenzmaterial Boden der BAM am Beispiel Naphthalin (sequenzielle Durchführung). Links: gemessene und angepasste Konzentrationen sowie Vertrauensbereich der Konzentration bei FF-Verhältnis=0,3. Rechts: Gemessene und berechnete eluierte Massen sowie Vertrauensbereich des mobilisierbaren Gesamtvorrats.

5 Diskussion

Das hier vorgestellte Verfahren basiert auf dem konzeptionellen Modell, dass sich zwischen der Konzentration in der Flüssigphase und an der Festphase in einem Schüttelversuch ein Gleichgewicht einstellt. Die Auswertung ist somit grundsätzlich unabhängig von der konkreten Durchführung eines Schüttelversuchs. Spezifisch muss allerdings angenommen werden, dass in der Praxis bei einem 24-stündigen Schüttelversuch in Anlehnung an DIN 38 414-S4 sich für viele Schadstoffe kein echtes Phasengleichgewicht einstellt. Abhilfe könnten längere Schüttelzeiten oder die Einbeziehung von kinetischem Ungleichgewicht in die Auswertung bringen. Diese Einbeziehung ist unproblematisch, erfordert aber die Analyse von Eluatkonzentrationen in mehreren Zeitschritten, d.h., einen zusätzlichen experimentellen Aufwand.

Die zweite Voraussetzung für die Gültigkeit des Verfahrens liegt in der Annahme, dass das Phasengleichgewicht durch eine lineare oder nichtlineare Isotherme beschrieben werden kann. Für den nichtlinearen Fall wurde in diesem Beitrag die Freundlich-Isotherme gewählt. Da die Berechnung der Eluatkonzentrationen für den nichtlinearen Fall numerisch erfolgen muss, können ohne Probleme auch beliebige andere Isothermenformen implementiert werden. Zu beachten ist, dass die Möglichkeit, zwischen dem Typus einer nichtlinearen Isotherme (z.B. Freundlich; Langmuir) zu differenzieren, von der Spannweite der im Experiment erreichten Eluatkonzentrationen und somit sowohl von den eingesetzten FF-Verhältnissen als auch der Größe des Verteilungskoeffizienten abhängt. Decken die gemessenen Konzentrationen nur einen geringen Wertebereich ab, so werden die Unsicherheiten für die Parameter einer nichtlinearen Isotherme so groß sein, dass eine Differenzierung im Hinblick auf den Isothermentyp kaum möglich ist. In diesem Fall ist auch die Parameterbestimmung mit großen Unsicherheiten und Korrelationen der Isothermenparameter behaftet, was zu Konvergenzproblemen der numerischen Verfahren führen kann. Der Forderung, das FF-Verhältnis maximal zu spreizen stehen in der Praxis experimentelle Einschränkungen gegenüber. Für sehr enge FF-Verhältnisse ist die Extraktion von genügend viel Flüssigphase aus einem Elutionsversuch problematisch, sehr weite FF-Verhältnisse können zum Unterschreiten der Nachweisgrenze für den zu untersuchenden Schadstoff im Eluat führen. Letzteres ist aber nur dann der Fall, wenn eine eher schwache Sorption vorherrscht und somit die Parameter auch im Bereich relativ enger FF-Verhältnisse zu identifizieren sind.

Das größte Problem in Hinblick auf die Gültigkeit des hier vorgestellten Verfahrens dürfte in der Forderung nach einer Invarianz der Sorptionsisotherme vom FF-Verhältnis liegen. Hierzu ist es unter anderem nötig, den pH, Elektrolyt- und Kolloidgehalt der Elutionslösung möglichst unabhängig vom Verdünnungsgrad konstant zu halten. Ideal wäre es demnach, eine Elektrolytlösung einzusetzen, die der Bodenlösung in situ nahe kommt. Da diese im Einzelfall vom Bodentyp und dessen Mineralogie abhängt, ist es schwierig, für alle Materialien ein gleich gut geeignetes Elutionsmittel zu finden. Wir schlagen vor, grundsätzlich eine 0.002 M Lösung eines zweiwertigen Kations einzusetzen. Dies verhindert die Abnahme der Ionenstärke im Eluat bei Aufweitung des FF-Verhältnisses auf untypische Werte, wie sie bei der Verwendung von deionisiertem Wasser zutage tritt.

6 Schlussfolgerungen

Unsere Untersuchungen zeigen, dass Eluatkonzentrationen, die unter Variation des FF-Verhältnisses gewonnen wurden, bei Gültigkeit der Modellannahmen eine naturwissenschaftlich begründete Abschätzung der in-situ Sickerwasserkonzentration und der BoSE-Konzentration ermöglichen. Des weiteren können mobilisierbare Gesamtgehalte und Verteilungskoeffizienten unter bestimmten Voraussetzungen berechnet werden.

Die mathematischen Grundlagen und die Modellannahmen des Verfahrens wurden dargestellt, und eine Implementierung für eine paralleles und ein sequenzielles Versuchsdesign vorgenommen. Das Verfahren wurde an mit Zufallsfehlern behafteten synthetischen Daten, an Messdaten aus kontrollierten Laborversuchen, und an Messdaten realer kontaminierter Böden für ein Schwermetall und ein EPA-PAK angewendet. Die Möglichkeiten des Verfahrens wurden aufgezeigt, die Annahmen für die Gültigkeit des Verfahrens wurden kritisch diskutiert.

Es zeigte sich, dass im idealen Fall (lineare Sorptionsisotherme, geringe Messfehler) bereits zwei Messungen zur Abschätzung der o.g. Größen ausreichen. Grundsätzlich sollten jedoch mehr als zwei FF-Verhältnisse beprobt werden, um die Schätzsicherheit zu verbessern und die Annahme einer linearen Isothermenform prüfen zu können. Bei geringer Sorption lassen sich sowohl der mobilisierbare Schadstoff-Gesamtgehalt als auch die Schadstoffkonzentration bei sehr engen FF-Verhältnissen, wie sie in situ im Sickerwasser oder im Bodensättigungsextrakt vorliegen, zuverlässig abschätzen. Bei Stoffen mit starker Sorption gilt dies weiterhin für die Abschätzung der Konzentration bei engem FFV, jedoch nicht für den mobilisierbaren Gesamtgehalt. Für die Praxis erscheint dies jedoch nicht gravierend, da im letzteren Fall von einem qualitativ großen Vorrat, und damit von einer langanhaltenden Quellstärke ausgegangen werden muss.

Mit dem Verfahren stellen wir ein Werkzeug bereit, das als Erweiterung des BoSE-Verfahrens und Alternative zu rein empirischen Extrapolationsverfahren für Gleichgewichtskonzentrationen in Eluaten bei unterschiedlichen FF-Verhältnissen gewertet werden kann. Das Programm wird über <http://www.soil.tu-bs.de/downloads/software/> innerhalb der Projektlaufzeit in einer dokumentierten und benutzerfreundlichen Form der wissenschaftlichen Öffentlichkeit bereitgestellt werden.

7 Literatur

- [1] BBodSchV (1999): *Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999*, BGBl. I Nr. 36 vom 16.07.99 S. 1554.
- [2] DIN 38 414, Teil 4 (1984): *Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)*. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S).
- [3] Durner W., Hopp, L., Buczko U. & Peiffer S. (2004): *Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose*. Abschlussbericht eines F&E-Vorhabens für das Bayerische Landesamt für Wasserwirtschaft, München. Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, im Druck.

-
- [4] Durner, W., Gronwald, N., Iden, S.C. & Peters, A. (2003): *Instationäre ungesättigte Säulenversuche zur Parameterfindung im Rahmen der Sickerwasserprognose*. Langfassungen der Beiträge zum SIWAP-Statusseminar, Karlsruhe, 17.-18. Februar 2003, 317-328.