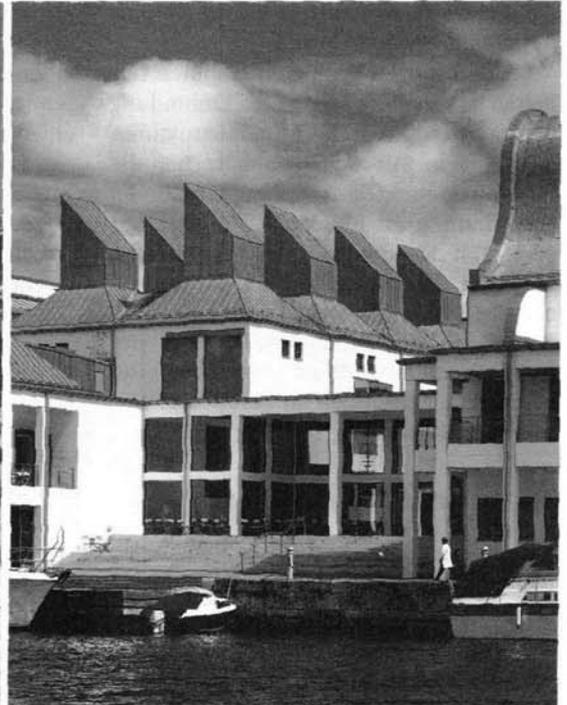
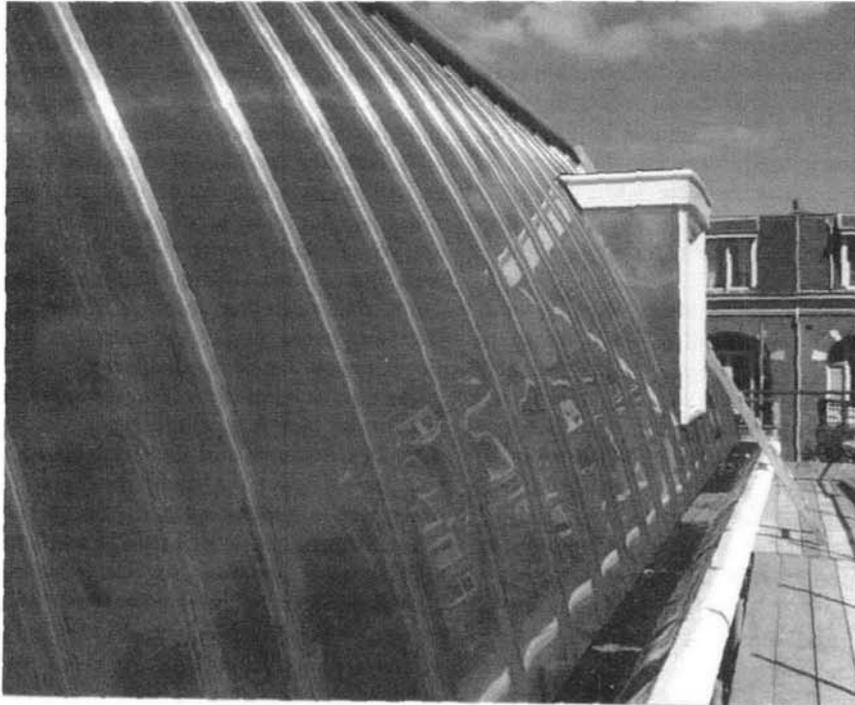


Versickerung von Dachablaufwässern in Böden

Problematische Anwendung der Prüfwerte für Kupfer und Zink



Dirk Freese, Katrin Weber, Oliver Bens,
Reinhard F. Hüttl

Natürliche Stoffe wie Kupfer und Zink liegen in der Natur in der Regel fest gebunden in Form von Mineralien und Erzen vor. Die atmosphärische Korrosion von Kupfer und Zink aus Anwendungen im Bauwesen führt zu einer begrenzten Abschwemmung der Metalle. Dies ist bei der Versickerung des Niederschlagswassers zu beachten. Über die Umweltrelevanz dieser Dachablaufwässer für Boden und Grundwasser wird kontrovers diskutiert.

Bei der Versickerung von Dachabläufen ist die Filterfunktion des Bodens zu berücksichtigen. Das deutsche Bodenschutzrecht erkennt dies ausdrücklich an. Bei der Anwendung von Vorsorgevorschriften des Bodenschutzes ist daher ausdrücklich zu beachten, dass Metalle wie Kupfer und Zink in unterschiedlichen Bindungsformen vorliegen können. Irreversibel gebundene Metalle schließen eine Gefährdung der Umwelt und des Menschen weitgehend aus, weil sie immobil und nicht biologisch verfügbar sind. Für die Bewertung des Pfades Boden-Grundwasser sind Veränderungen der Konzentrationen im Sickerwasser nach Durchgang durch die ungesättigte Bodenzone zu berücksichtigen [1].

Die rechtliche Sicht

Bei der Versickerung von Dachablaufwasser ist es daher aus rechtlicher Sicht nicht korrekt, den Ort für die Einhaltung der Prüfwerte direkt unterhalb der Versickerungsanlage (Sickerschacht) vorzulegen. Der Sickerraum mit seinen Filtereigenschaften ist in Abhängigkeit von Bodenart und Grundwasserstand zu betrachten.

Versickerungsanlagen unterliegen als technische Anlagen zur Abwasserbehand-

lung nicht der BBodSchV [2]. Das Filtermaterial in diesen Anlagen, das umgebende Füllmaterial und die zurückgehaltenen Stoffe sind Teile dieser Abwasseranlagen.

Im Verwaltungsvollzug und in der politischen Diskussion wird die Filter- und Sorptionskapazität des Bodens vernachlässigt. Bei der Erteilung von wasserrechtlichen Er-

Die Filter- und Sorptionskapazität des Bodens wird vernachlässigt

laubnissen zur Versickerung von Niederschlagswasser werden hilfsweise die Vorgaben des Bodenschutzes herangezogen. Diese Praxis ist problematisch, wenn zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden – Grundwasser die Prüfwerte (50 mg/l für Cu und 500 mg/l für Zn) und als Ort der Beurteilung der Bereich, in dem das zu versickernde Niederschlagswasser auf den Boden trifft (z. B. direkt unterhalb eines Versickerungsschachts), angenommen werden. Die Abschätzung einer Gefahr für das Grundwasser ist nach der BBodSchV [1] anhand einer Sickerwasserprognose am Übergang von der wasserungesättigten in die

wassergesättigte Zone (Bild 1), und nicht im Bereich direkt unter dem Sickerschacht, vorzunehmen.

Darüber hinaus besteht bei Böden mit geogen oder großflächig siedlungsbedingt erhöhten Schadstoffgehalten nach § 9 der BBodSchV [2] die Besorgnis des Entstehens schädlicher Bodenveränderungen bei einer Überschreitung der Vorsorgewerte nur, wenn eine erhebliche Freisetzung von Schadstoffen oder zusätzliche Einträge nachteilige Auswirkungen auf die Bodenfunktionen erwarten lassen.

Bei den geogen bedingten erhöhten Gehalten ist von einer sehr festen Einbindung der Schwermetalle in Mineralstrukturen auszugehen. Für Schwermetalle hat die Bundesregierung dazu Stellung genommen (Begründung zur BBodSchV, BR-Drs. 780/98, S. 97): „Sie können in Bindungsformen vorliegen, die eine Gefährdung der Umwelt und des Menschen weitgehend ausschließen...“. In der gleichen Begründung wird weiter unten ausgeführt: „Allerdings kann es unter ...Umständen zu Mobilisierungsprozessen kommen“.

Technische Regelwerke

Neben rechtlichen Vorgaben behandeln technische Regeln, wie ATV-DVWK-M 153 „Handlungsempfehlungen zum Umgang mit Regenwasser“ (Stand: Februar 2000) und DWA-A 138 „Planung, Bau und Betrieb von Anlagen zur Versickerung von Niederschlagswasser“ (Stand: April 2005) die Versickerung. Sickeranlagen sind mit einem leistungsfähigen Sickerraum zu planen, der hinsichtlich des Stoffrückhaltes durch die physikalisch-chemischen und biologischen Prozesse (Filtration und Sorption) im Boden bestimmt wird.

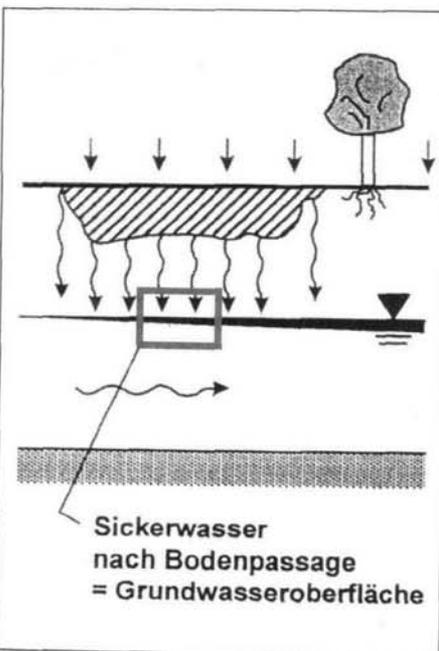


Bild 1: Ort der Beurteilung für die Sickerwasserprognose [3]

Abschwemmung von Kupfer und Zink

Traditionell werden Kupfer und Zink an Fassade und Dach sowie für Entwässerungseinrichtungen eingesetzt und wegen ihrer langen Lebensdauer und der Patinabildung geschätzt. Walzblankes Kupfer bildet unter Einfluss von Luftsauerstoff die stabilen Minerale Atacamit und Brochantit. Kupfer(I)oxid hat eine rötliche, mit fortschreitender Freibewitterung eine bräunliche Färbung. Die Patina besteht an der Oberfläche aus stabilen grünlichen Mineralen (nicht zu verwechseln mit Grünspan, einem Produkt, das sich unter Einfluss von Essigsäure bildet). Die Patinabildung des Kupfers umfasst mehrere Jahre, für Zink verläuft sie mit einer blau-grauen Färbung (basisches Zinkcarbonat) in einem kürzeren Zeitraum.

Bestandteile dieser Patina können vom Niederschlag gelöst und bei Versickerung in den Boden eingetragen werden. Ein bestimmter Anteil wird von der Oberfläche der Korrosionsprodukte mit dem Niederschlagswasser abgeschwemmt. Die mittlere Konzentration im Ablauf zeigt über Jahre keine Schwankungen. Für Europa werden Abschwemmraten von 1,3 g/m² pro Jahr für Kupfer und 2-3 g/m² pro Jahr für Zink angesetzt [4]. Einen wichtigen Einfluss auf die Korrosion hat die Konzentration von SO₂ in der Atmosphäre. Im Vergleich zu früher führen die deutlich geringeren Konzentrationen zu einer Verlangsamung der Korrosions- und Abschwemmprozesse.

Die Wirkungen von Kupfer und Zink auf pflanzliche und tierische Organismen sind von der vorliegenden Bindungsform und der Konzentration abhängig. Im Boden gehen die Metalle unterschiedlich feste Bindungen ein, wobei die lösliche und leicht

nachlieferbare Fraktion nur einen Anteil < 1 % an den Gesamtgehalten erreicht.

Bioverfügbarkeit von Cu und Zn im Boden

Regelwerke und gesetzliche Beurteilungen beschreiben nur unzureichend die Bindungsformen und somit die biologische Verfügbarkeit im Boden.

Für die Sorption und Festlegung von Metallen in Böden sind anorganische Kolloide wie Tonminerale, Fe-Al-Mn-(Hydr)oxide, Carbonate sowie Phosphate und organische Komponenten wie die organische Substanz und Mikroorganismen von Bedeutung.

Die Sorption von Metallen und damit die Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase werden maßgeblich vom Bodentyp, den vorhandenen Metallspezies, dem pH-Wert, dem Boden-Lösungs-Verhältnis und der Reaktionszeit bestimmt. Je höher der pH-Wert, desto höher die Sorption bei gleichzeitig sinkender Löslichkeit [5].

Die unterschiedlichen Bindungsmechanismen der Metalle beeinflussen entscheidend das Ausmaß und die Festigkeit der Sorption im Boden und damit die Konzentration in der Bodenlösung, die wiederum ein wichtiger Aspekt der biologischen Verfügbarkeit ist. Der Übergang von Metallen aus der flüssigen in die feste Phase wird allgemein als Sorption bezeichnet und besteht aus unterschiedlichen Prozessen: der unspezifischen und der spezifischen Adsorption, der Festlegung/Ausfällung und der Fixierung [6].

Die unspezifische Adsorption wird als Ionen-Austausch beschrieben und bildet eher schwache, reversible Bindungen mit einer schnellen Reaktionskinetik. Die spezifische Adsorption ist selektiv und bildet stabilere Bindungen mit stärker irreversiblen Cha-

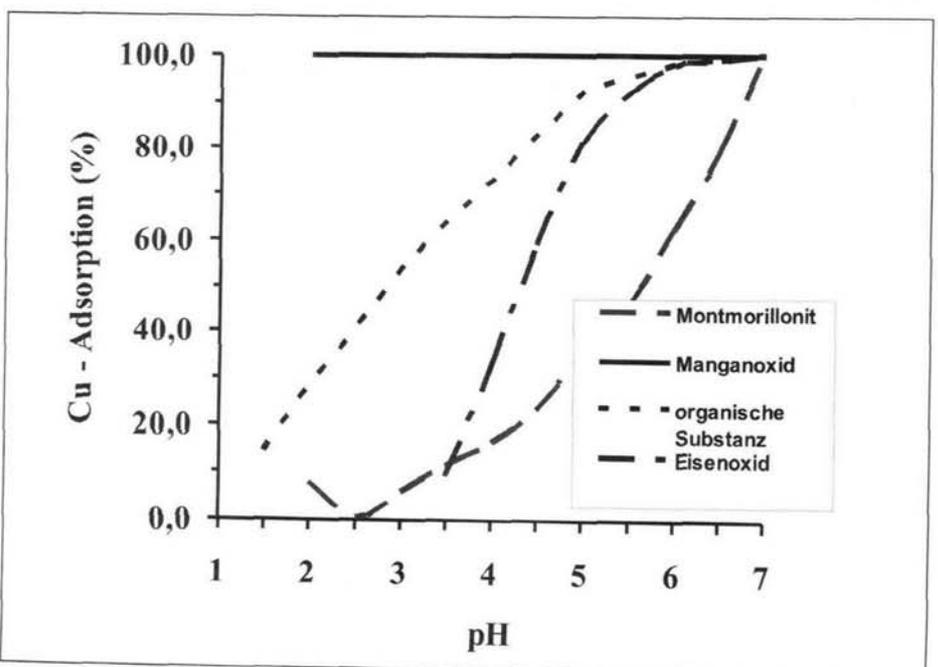


Bild 2: Adsorption von Cu und Zn an (an)organischen Sorbentia in Abhängigkeit vom pH-Wert, modifiziert nach Bradl [10]

rakter. Diese Form der Metallbindung im Boden ist besonders ausgeprägt bei der organischen Substanz und bei reaktiven Mineraloberflächen mit variabler Ladung.

Die Ausfällungsreaktionen der Metalle führen zur Bildung neuer Festphasen an den Oberflächen der Bodenpartikel, d. h. es wird ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut, in das die Metalle fest eingebunden werden. Metalle können in Böden ausfällen als Oxide, Hydroxide, Karbonate, Sulfate und Phosphate.

Ein weiterer Bindungsmechanismus ist die Fixierung, bei der die Metalle langsam über Diffusionsvorgänge in innere reaktive Bereiche der sorbierenden Partikel gelangen, wo sie in den Porenräumen der Minerale und Oxide sorbiert werden.

Untersuchungen in A-Horizonten von Böden mit unterschiedlichen Cu-Gesamtgehalten zeigten, dass 25 bis 75 % des Cu in organischer Bindung, 15 bis 70 % an Mn- und Fe-Oxide gebunden und 1 bis 10 % in silikatischer Bindung vorliegen. Von dem durch Mn- und Fe-Oxide sowie organische Substanzen gebundenen Cu liegt der Hauptteil in sehr fest gebundener und damit schwer desorbierbarer Form vor, d. h. die Cu-Verfügbarkeit ist sehr gering [7, 11]. Dieser Zusammenhang belegt, warum Cu und auch andere Metalle allgemein in der obersten Bodenschicht akkumuliert werden.

Königswasseraufschluss

Die unterschiedlichen Bindungsformen (Adsorption, Fällung, Fixierung) bestimmen maßgeblich das Freisetzungverhalten (Desorption) und folglich die Mobilität und die Bioverfügbarkeit. Die Analyse des Gesamtgehaltes (Königswasseraufschluss) als Basis für die Ableitung der Vorsorgewerte des deutschen Bodenschutzrechtes nimmt auf diese unterschiedlichen Bindungsformen und deren Stabilität keine Rücksicht, da nur der Gesamtvorrat in Böden erfasst wird und nicht die Dynamik des Überganges von der flüssigen in die feste Bodenphase und umgekehrt. Hier sind differenzierte Verfahren zur Identifizierung der Bindungsformen notwendig.

Analytische Ansätze zur Identifizierung und Quantifizierung der Bindungsformen der Metalle setzen sequentielle Extraktionen mit unterschiedlich „aggressiven“ Extraktionsmitteln ein [8]. Die Ergebnisse zeigten, dass die lösliche Fraktion nur einen sehr geringen Anteil von < 1 % an den Gesamtgehalten von Kupfer und Zink hat. Derartige sequentielle Extraktionen haben u. a. den Nachteil, dass das dynamische Gleichgewicht zwischen den Fraktionen nur statisch abgebildet werden kann und die für die biologische Verfügbarkeit entscheidende Verteilung der Metallspezies in der Lösung nicht erfasst wird.

Adsorption und Desorption

Die Cu-Adsorption ist durch die organische Substanz und Mn- und Fe-Oxide bestimmt (Bild 2). Aufgrund der hohen Affinität des Cu zur organischen Substanz ist die organische Cu-Fraktion im Vergleich zu anderen Metallen selbst bei relativ geringen Gehalten sehr hoch [9].

Das Sorptionsmaximum sinkt in der Reihenfolge Organische Substanz > Fe-Oxide > Tonminerale [10]. Cu wird an der organischen Substanz in einer nicht austauschbaren Form gebunden. Die Bindung an Tonmineralen ist dagegen deutlich schwächer.

Die Adsorption von Zn wird durch den pH-Wert, den Tongehalt und die organische Substanz des Bodens beeinflusst. Zn hat eine höhere Affinität zu Tonmineralen. Die an den äußeren Oberflächen gebundenen Anteile sind reversibel austauschbar und nur die in den Zwischenschichten eingebundenen Zn-Anteile irreversibel festgelegt.

Die Desorption (Freisetzung) von Metallen im Boden ist ein häufig langsam verlaufender Prozess. Bei Cu und Zn haben Parameter der Bodenlösung, die Konzentration an gelöster organischer Substanz (DOM) und der pH-Wert den größten Einfluss auf die Desorptionsrate [11]. Cu bildet stabile Komplexe mit der DOM in der Lösung, Zn tendiert weitaus weniger zur Bildung von Komplexen mit DOM. Allgemein gilt, dass die Desorptionsraten signifikant unter den Sorptionsraten liegen. Die Sorption von Kupfer und Zink in Böden kann Werte bis zu 100 % der zugeführten Menge erreichen. Die sehr geringen Desorptionsraten über lange Zeiträume, bei Kupfer geringer als bei Zink, haben langfristig eine Anreicherung der Metalle in der obersten Schicht des Bodens zur Folge [12, 13].

Für Cu und Zn wurde nachgewiesen, dass sinkende pH-Werte höhere Gehalte an leicht verfügbarem Kupfer und Zink zur Folge haben [8]. Der Anstieg der löslichen und leicht verfügbaren Cu-Gehalte ab pH 6 hängt mit dem Anstieg des Gehaltes an gelöster organischer Substanz (DOM) in der Bodenlösung zusammen. Gebundenes Cu und gelöste organische Substanz bilden lösliche Komplexe und verringern damit das Adsorptionsvermögen des Bodens bei gleichzeitiger Erhöhung der Mobilität. Daraus leitet sich für Cu ein optimaler pH-Bereich von 5 bis 6,5 ab, bei dem die Immobilisation im Boden ihr Maximum erreicht (Bild 3).

Transportprozesse und biologische Verfügbarkeit im Boden

Die Mobilität der Metalle im Boden ist abhängig von deren chemischen Zustandsformen, der Speziesverteilung in der Lösung und steht in enger Beziehung zu den chemischen Bodeneigenschaften. Bei niedrigen pH-Werten (pH < 6) liegt Cu hauptsäch-

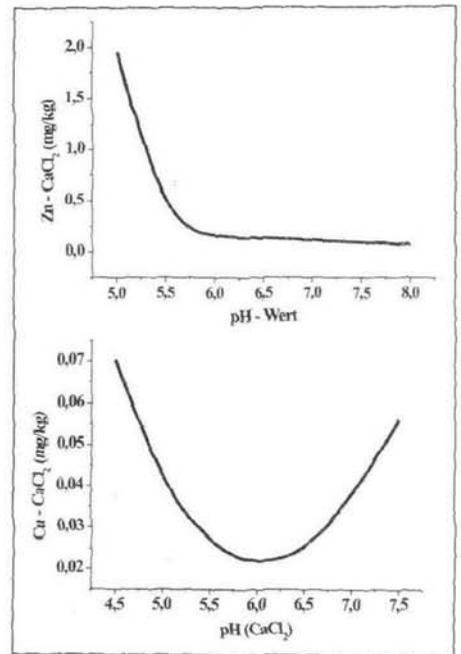


Bild 3: Immobilisation von Cu und Zn in Abhängigkeit vom pH-Wert modifiziert nach Hornburg [8]

lich als frei hydratisiertes Cu²⁺-Ion vor. Mit steigendem pH sinkt der Anteil der Cu²⁺-Ionen und andere Speziesformen nehmen zu, wie z. B. CuCO₃. Für Zn liegen vergleichbare Verhältnisse vor. Die Mobilität der Metalle in Ober- und Unterböden ist abhängig von den physiko-chemischen Eigenschaften der vorkommenden Adsorbenten (organische Substanz, Fe- und Mn-Oxide, Tonminerale). Vielfältige chemische Veränderungen wie Lösung und Ausfällung, Adsorption und Desorption, Mineralisation bzw. Lösung der organischen Substanz und Transportprozesse (Diffusion) sind während der Bodenpassage zu beobachten. Wie bereits ausgeführt, überwiegen die Sorptionspro-

Die derzeitige Anwendung der Prüfwerte für Cu und Zn ist für die Praxis noch nicht ausgereift

zesse und führen zu einer Festlegung im Boden. Folglich nehmen die Mobilität und die Verfügbarkeit ab. Die in der Bodenlösung verbleibende Konzentration, vor allem Cu(H₂O)₆²⁺ und Zink (Zn²⁺), ist in der Regel gering. Bei pH 5 beträgt die Aktivität von Zn²⁺ 10⁻⁴ mol/l und bei pH 8 10⁻¹⁰ mol/l (= 0,007 µg/l) [14]. Setzt man die Ionenaktivität in Bezug zur biologischen Verfügbarkeit, sinken die Konzentrationen an biologisch verfügbarem Kupfer und Zink signifikant mit steigendem pH. Nur das freie hydratisierte Cu- bzw. Zn-Ion ist leicht biologisch verfügbar. Ein Transport der Metalle kann in kolloidaler und in gelöster Form erfolgen, wobei sich diese Phasen wechselseitig beeinflussen. Zur Vorhersage

von Lösungs- und Transportprozessen in der ungesättigten Zone ist die Entwicklung von stochastischen und mechanistischen Modellen weit vorangeschritten. Dennoch ist die Kennzeichnung der biologischen Verfügbarkeit und deren Dynamik ein aktuelles Problem in der Forschung [15].

Fazit

Die derzeitige Anwendung der Prüfwerte im Vollzug (Ort und Zeit der rechtlichen Beurteilung) für die essentiellen Metalle Cu und Zn ist für die Praxis noch nicht hinreichend ausgereift, da die Funktionen des Bodens im Sickerraum nur unzureichend berücksichtigt werden. Die im Bereich des Pfades Boden - Grundwasser auftretenden quantitativen (Konzentration) und qualitativen (Bindungsformen) Veränderungen im Sickerwasser nach Durchgang durch die ungesättigte Bodenzone sind zu berücksichtigen. Für die Risikoabschätzung ist die Kennzeichnung der biologischen Verfügbarkeit von Cu und Zn ein unabdingbarer Parameter. ■

Literaturhinweise:

- [1] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundesbodenschutzgesetz - BBodSchG) vom 17.3.1998, BGBl. I S. 502, geändert am 9.9.2001, BGBl. I S. 233
- [2] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.7.1999, BGBl. I S. 1554
- [3] Ruf, J. (1997): Bodenschutz und Grundwasserschutz - Widerspruch oder Ziehen am gleichen Strang. in: Franzius u. Bachmann, Sanierung kontaminierter Standorte und Bodenschutz, Bodenschutz und Altlasten. Bd. 3, S. 26-36
- [4] Hullmann, H. (2003): Natürlich oxidierende Oberflächen - Umweltauswirkungen beim Einsatz von Kupfer und Zink in Gebäudehüllen, Fraunhofer IRB Verlag
- [5] Dijkstra, J. J., Meeussen, J. C. L., Comans, R. N. J. (2004): Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study, Environ. Sci. Technol., 38, p. 4390-4395
- [6] Alloway, B.J. (1995): Soil Processes and the behavior of Metals. In: Heavy and Natural Water, RC Review in Env. Control. Vol.6, No.2, p. 193-229
- [7] Agbenin, J.O. and Atin, A. M. (2003): Copper sorption characteristics and activity in a savanna acid soil from Nigeria. Water, Air and Soil Pollution, 150, p. 43-48
- [8] Hornburg, V., Brümmer, G. H. (1993): Verhalten von Schwermetallen in Böden- Untersuchungen zur Schwermetallmobilität, Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 156, S. 467-477
- [9] Burton, E.D., Phillips, I.R., Hawker, D.W. and Lamb, D.T. (2004): Copper behaviour in a Podisol. 2: Sorption reversibility, geochemical partitioning, and

INFO Langfassung

Eine Langfassung dieses Beitrages mit ausführlicher Literaturliste kann auf der Homepage der BTU unter www.tu-cottbus.de/bodenschutz/deutsch/index_de.htm unter der Rubrik „Aktuell“ eingesehen werden.

- column leaching. Australian Journal of Soil Research 43(4), p. 503-513
- [10] Bradl, H.B. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents. Journal of Colloid and Interface Science, 277, p.1-18
- [11] Wu, J., Laird, D. A., Thompson, M. L. (1999): Sorption and desorption of copper on soil clay components, J. Environm. Qual., 28, p. 334-338
- [12] Mason, Y., Ammann, A. A., Ulrich, A., Sigg, L. (1999): Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration, Environ. Sci. Technol., 33, p. 1588-1597
- [13] Alumaa, P., Steinnes, E. Kirso, U. and Petersell, V. (2001): Heavy metal sorption by different Estonian soil types at low equilibrium solution concentrations, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 50, 2, 104-115
- [14] Karlén, C.; Odnewall Wallinder, I.; Heijerick, D.; Leygraf, C.; Janssen, C.R. (2001): Runoff rates and ecotoxicity of zinc induced by atmospheric corrosion. The Science of the Total Environment, 277, S. 169-180.
- [15] Gorsuch, J., Merrington, G. and Welp, G. (2006): Risk assessment of metals in soils. Special Issue. J. Env. Toxicology and Chem., 25 (3), p. 631-891