

Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen:



An der Quelle ansetzen

Die Prozesse und Mechanismen, die sich nach dem Eintrag von Schwermetallen in Ökosystemen abspielen, sind äußerst komplex. Nicht die Konzentration allein entscheidet über die Wirkung. Sie hängt vielmehr von den jeweils herrschenden Milieubedingungen im

System ab. Hier ist noch viel Forschungsarbeit zu leisten, die es dann ermöglicht, effizientere Rückhaltetechniken zu entwickeln. Dr. Wolfgang Calmano von der Universität Hamburg-Harburg stellt seine Erkenntnisse über die chemischen Reaktionen von Schwermetallen vor und entwickelt hieraus Bewertungskriterien.*

In den modernen Industriegesellschaften ist der Anfall an schadstoffbelasteten Abfallmaterialien zu einem immer dringlicheren Problem geworden. Erst in der letzten Zeit wurden jedoch, ausgelöst durch die Befunde über zunehmende Beeinträchtigungen der Qualität von Grund- und Oberflächenwässern, größere Anstrengungen unternommen, das Ausmaß der Schäden einzugrenzen und neue Strategien (Recycling), Rückhaltevorrichtungen und Sanierungstechniken zu entwickeln.

Ein besonderes Augenmerk richtete sich dabei auf die persistenten Schadstoffe wie Schwermetalle, die nicht mehr abgebaut werden können, wenn sie erst einmal in die Umwelt eingebracht worden sind. Der Eintrag von Schwermetallen auf Böden und in die Gewässer ist um so problematischer, da sie bereits in relativ geringen Konzentrationen toxisch wirken und über Pflanzenaufnahme in die Nahrungskette gelangen können.

Nachdem in den sechziger und siebziger Jahren neue und empfindlichere Nachweisverfahren entwickelt wurden, beschäftigten sich wissenschaftliche und administrative Institutionen mit einer Bestandsaufnahme in den verschiedenen Umweltbereichen, einer Verbesserung der existierenden Bestimmungsmethoden und mit der Festlegung von Richt- und Grenzwerten. Dabei wurde teilweise übersehen, daß nicht die Konzentration eines Schadstoffes allein entscheidend ist, sondern die toxische Wirkung in hohem Maße von seiner chemischen Form bestimmt wird, die wiederum, neben vielen anderen Faktoren, von den jeweils herrschenden Milieubedingungen im System abhängt.

* Bei diesem Beitrag handelt es sich um die Zusammenfassung des Buches: Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen, Dr. Wolfgang Calmano, Verlag TÜV Rheinland, Köln 1989.

Erst in den letzten Jahren haben sich in dieser Hinsicht die Forschungsschwerpunkte gewandelt, wobei immer deutlicher wurde, daß wir von einem umfassenden Verständnis der komplexen Zusammenhänge noch weit entfernt sind, und daß diese Aufgaben nur interdisziplinär gelöst werden können.

Die neuen Erkenntnisse führten zu einer Weiterentwicklung von Bewertungsverfahren zur Beurteilung schadstoffhaltiger Materialien und ihrer Auswirkungen auf die Umwelt. Bislang galten (und gelten immer noch) Grenzwerte als Hauptentscheidungskriterien für gesetzliche Regelungen des Schadstoffeintrags, wobei oft übersehen wird, daß diese Kriterien das „Verdünnungsprinzip“ geradezu herausfordern.

Herkunft und Eintrag von Schwermetallen

Obwohl mit hohem wissenschaftlichen Aufwand an der Aufstellung von Grenzwerten gearbeitet worden ist, sollten diese soweit wie möglich durch Testverfahren ersetzt werden, welche die aktuellen und potentiellen Auswirkungen eines schadstoffhaltigen Materials über mittel- bis langfristige Zeiträume erfassen. Solche Tests sollten möglichst einfach aber so umfassend wie nötig sein, sowie die natürlichen Gegebenheiten realistisch simulieren.

Dabei sind – vor allem für die Bewertung kurzfristiger Effekte – ökotoxikologische Bioassays genauso notwendig wie chemische Testmethoden zur Beurteilung von Langzeiteffekten.

Die schädlichen Einwirkungen der Schwermetalle auf Gewässer und Böden sowie die Folgen, die daraus für Pflanzen, Tiere und Menschen resultieren, hängen im besonde-

ren Maße von der Herkunft der Metalle, der Verteilung und den Umwandlungsprozessen im Ökosystem ab. Ein bestimmtes Metall kann in der Umwelt in verschiedenen chemischen Formen (Spezies) vorkommen, die sich auf seinem Ausbreitungspfad bis zur Aufnahme in einem Organismus stark verändern können.

Es gibt einfache Pfade, auf denen Speziesumwandlungen keine große Rolle spielen, zum Beispiel wenn ein Metall in die Luft emittiert und über den Luftweg zum Empfänger transportiert wird, wo es direkt inhaliert und anschließend absorbiert wird. Es existieren aber auch komplexere Pfade in der Umwelt, auf denen ein Metall mehrfach seine physiko-chemische Form ändert.

Beispielsweise können Metalle, welche in ein Gewässer emittiert wurden, über Bewässerungs- oder Bodenverbesserungsmaßnahmen in die Böden und von dort über Wurzelaufnahme in Nutzpflanzen und damit in die menschliche Nahrungskette gelangen. Ein anderer Weg zum Menschen wäre der Pfad über die aquatische Nahrungskette.

Die Herkunft bestimmt primär die physiko-chemische Form und damit auch die potentiellen biologischen und chemischen verursachten Veränderungen, denen die Metalle während des Transportes und der Ablagerung im Laufe der Zeit unterworfen werden. Schwermetalle stammen aus industriellen und gewerblichen Anlagen, aus der Landwirtschaft, aus privaten Haushalten, aus kommunalen Kläranlagen und aus dem Straßenverkehr.

Sie gelangen entweder unmittelbar über Einleitungen in die Gewässer, über Emissionen aus der Luft in den Boden oder werden über sekundäre Einträge, zum Beispiel durch Bodenverbesserungs - Mittel, Düngemittel, durch Bewässerung und Pflanzenschutzmittel eingebracht. Daneben finden sich Einträge aus Abfallstoffen

für die ökologische Relevanz von entscheidender Bedeutung ist. Die Bindungsformen der Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen werden durch die spezifischen, lokalen und physiko-chemischen Verhältnisse des Systems bestimmt.

Die chemischen Zusammenhänge, welche die Verteilung

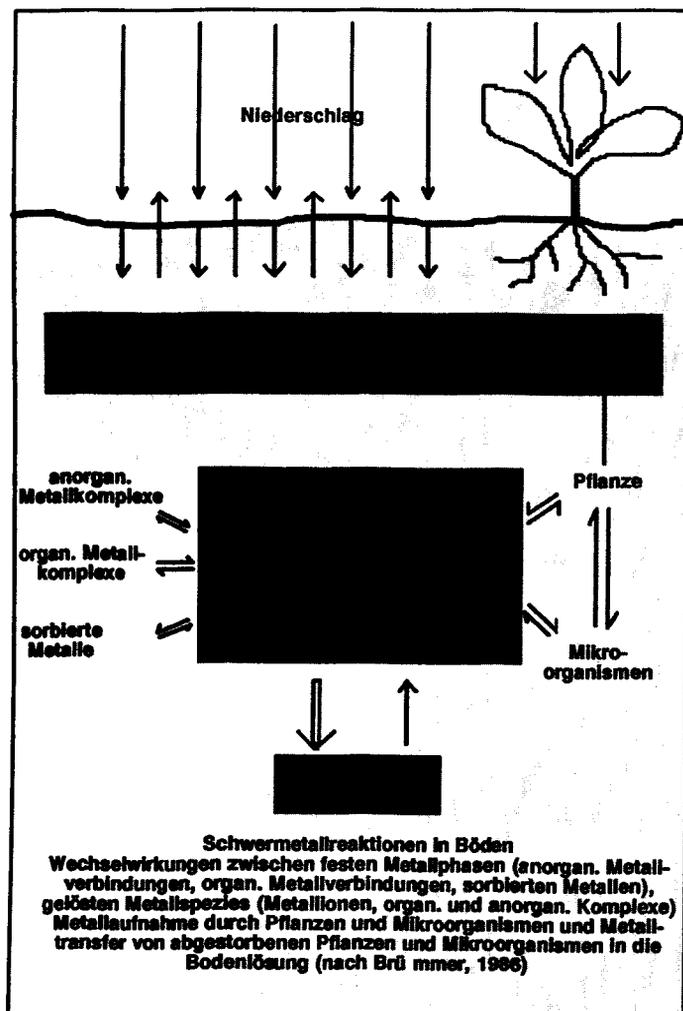
die sich gegenseitig beeinflussen und zusammen mit dem Gehalt an organischer Materie die Biogeochemie der Metalle bestimmen. In Böden ist der pH-Wert von dominierendem Einfluß.

Die Mobilisation, der Transport und die Verteilung eines Metalls hängen von der gelösten und festen Form des jeweiligen Elementes ab, die selbst wiederum durch die biologischen und chemischen Prozesse im System kontrolliert wird. Ob und in welchem Umfang ein Metall in einer gasförmigen, gelösten oder festen chemischen Verbindung vorliegt, wird außerdem durch die chemischen Eigenschaften des Elementes bestimmt durch die räumliche und zeitliche Veränderungen der biologischen, physikalischen und chemischen Milieubedingungen sowie durch die Energie, die dem System zur Durchführung der Reaktionen zur Verfügung steht.

Mechanismen und Prozesse über welche die Konzentration, Reaktivität, Verfügbarkeit und Bioaufnahme der Metalle in aquatischen Systemen und in Böden geregelt werden, umfassen Sorption/Desorption, Fällung/Auflösung, Flockung, Agglomeration und Komplexbildung.

Die Schwermetalle sind in der Regel an Feststoffen angereichert. Gelangen diese unter dem Einfluß veränderter äußerer Bedingungen, besteht die Möglichkeit einer Freisetzung der Metalle und damit einer intensiveren Einwirkung auf die Umwelt. Man kann generell davon ausgehen, daß die ökologische Bedeutung von Schwermetallen stärker von ihrem Mobilisierungs- als von ihrem Akkumulationsverhalten bestimmt wird.

Zur Beantwortung der oben angesprochenen Fragestellung



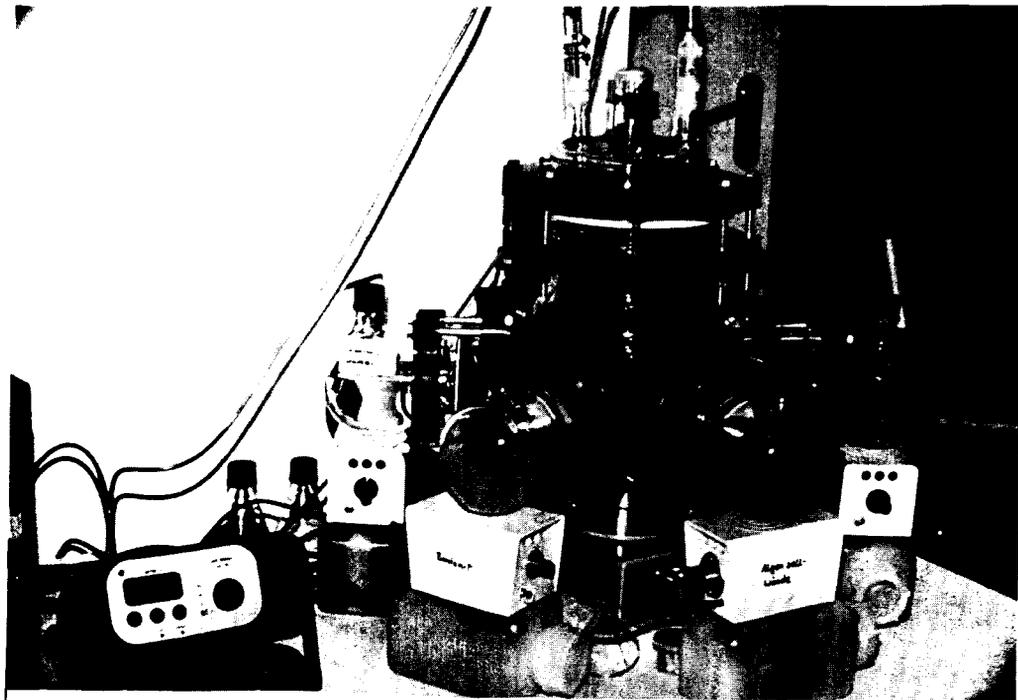
wie Klärschlämme, Müllkomposte, Minenabfälle, Flugaschen und Baggerschlämme.

Speziation und chemische Bindung

Es ist durch die Arbeiten in verschiedenen Forschungsdisziplinen zunehmend deutlich geworden, daß die chemische Form eines Schwermetalles

der Metallspezies beeinflussen, sind systemabhängig und verändern sich, ebenso wie die biologischen und physikalischen Bedingungen, mit der Zeit und der Lokalität. Zum Beispiel finden sich in natürlichen Gewässersystemen deutliche Gradienten in den sogenannten Hauptparametern wie pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur, Sauerstoffgehalt, Nitrat/Ammonium, Sulfat/Sulfid, Eisen(III)/Eisen(II), etc.,

Sc



Mit diesem Mehrkammersystem ist es möglich, die Mobilisation von Schwermetallen aus kontaminierten Feststoffen bei einer Veränderung der chemischen Bedingungen zu untersuchen sowie den Übergang auf die unterschiedlichen Feststoffkomponenten zu messen. Zum Beispiel läßt sich damit aufzeigen, wie in einem System Wasser/kontaminierte Sedimente durch den Eintrag von Sauerstoff eine hohe Belastung der Algen mit Schwermetallen (wie zum Beispiel Kupfer) erfolgt, ohne daß nennenswerte Konzentrationen der Metalle in der Wasserphase nachzuweisen sind. Das System besteht aus einer zentralen Kammer, um die sechs äußere Kammern gruppiert sind, die von der mittleren durch Membrane getrennt sind. In der mittleren Kammer befinden sich die kontaminierten Feststoffe und in den äußeren die Hauptkomponenten, aus denen die Feststoffe bestehen. Sie werden über Magnetrührer in Suspension gehalten. Durch die Membrane werden die Einzelkomponenten getrennt, der Austausch gelöster Schadstoffe ist aber möglich. In dem System lassen sich die hydrochemischen Parameter problemlos regeln und messen.

gen, die sich insbesondere bei den drängenden Problemen der Baggerschlam-, Müll- und Klärschlammproblematik ergeben, aber auch beispielsweise für die mögliche Freisetzung von Metallen aus verschmutzten Schwebstoffen und Sedimenten in Ästuarien und auf dem Meeresboden von Interesse sind, sind weitreichende Kenntnisse über die chemische Formen der Metalle in Lösung und an Feststoffen erforderlich. Ebenso wichtig ist eine umfassende Kenntnis der biologischen und chemischen Prozesse, welche die Bindungsformen der Metalle verändern.

Die direkte Bestimmung der Schwermetallbindungsformen

in Feststoffen ist inzwischen durch eine Reihe instrumenteller Techniken möglich geworden. Sie beruhen in den meisten Fällen auf dem Beschuß der Probe mit fokussierten Teilchenstrahlen (Photonen, Elektronen, Protonen, Ionen) und dem Nachweis der sekundär erzeugten Strahlung bzw. Bruchstücke.

Dabei lassen sich prinzipiell zwei Vorgehensweisen unterscheiden. Im ersten, sogenannten elementspezifischen Ansatz, wird versucht die Spurenelemente den Haupt- oder Nebenelement - Bestandteilen eines Partikels zuzuordnen. Im zweiten Fall versucht man, den Ort bzw. die Umgebung des betreffenden Elementes auf der Partikeloberfläche zu charakterisieren (phasen- oder ortsspezifischer Ansatz).

Beide Ansätze sind nicht auf einzelne Partikel beschränkt, sondern sie lassen sich auch auf eine Ansammlung von Feststoffpartikeln anwenden. Einige Techniken erlauben eine visuelle Auswahl des zu analysierenden Bereiches auf der Partikeloberfläche und bieten gleichzeitig eine morphologische und chemische Auswertung.

Die Speziation organisch gebundener Schwermetalle als individuelle chemische Verbindungen ist mit den oben erwähnten Verfahren nicht möglich, da in der Regel bei Feststoffproben ein ganzes Strukturgemisch vorliegt, aus dem sich die Einzelverbindung nicht isolieren läßt. Man kann

jedoch die metallorganische Verbindung zum Beispiel durch eine spezifische Extraktion von der Matrix abtrennen und die Verbindung in der Extraktionslösung nachweisen.

Als Analysetechniken können dafür chromatographische Trennverfahren mit anschließender elementspezifischer Detektion in Frage. Zur Bestimmung der metallorganischen Spezies von Quecksilber, Arsen, Selen, Blei, Antimon, Zinn, Germanium und Kobalt werden zum Beispiel häufig Kombinationen von Gaschromatographie (GC) oder Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) mit der Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) oder Atomemissionspektroskopie (ICP) eingesetzt.

Eine Differenzierung der Bindungsformen von Schwermetallen an Feststoffen mit Hilfe chemischer Auslaugungsverfahren ist nicht möglich. Das Ziel der selektiven chemischen Laugung ist derzeit eine Unterscheidung und Abtrennung von Schwermetallen vorzunehmen, die an die verschiedenen Feststoffphasen gebunden sind. Durch die Bindung an charakteristische Feststoffphasen wird die chemische Reaktivität, die Mobilität und die biologische Verfügbarkeit des Schwermetalls bestimmt. Wichtige mineralogische Komponenten, welche die Metallkonzentrationen kontrollieren, sind Eisen- und Manganoxidhydrate, Tonminerale sowie die organischen Substanzen.

Die Schwierigkeit bei der Bewertung der Umweltverträglichkeit von kontaminierten Feststoffen durch chemische Auslaugungsversuche liegt zunächst darin, daß die verschiedenen Freisetzungsvorgänge

Sc

nicht durch eine einzige Maßzahl zu beschreiben sind. Für eine generelle Abschätzung der Mobilität sind Elutions-Testverfahren vorgeschlagen worden (zum Beispiel Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung).

Damit lassen sich jedoch typische Vorgänge nicht simulieren, insbesondere im Hinblick

chemischen Bindung von Schwermetallen in natürlichen Substraten seit längerem untersucht. Vor allem in der Bodenkunde wurden schon frühzeitig chemische Extraktionsverfahren eingesetzt, mit denen sich die Verfügbarkeit bestimmter Komponenten, die für die Fruchtbarkeit des Bodens wichtig sind, ermitteln läßt.

Bei den sequentiellen Extraktionsverfahren folgen verschiedene Behandlungsschritte aufeinander, bei denen immer aggressivere Reagenzien eingesetzt werden. Auf diese Weise erhält man eine Art Abstufung der Bindungsstabilitäten für die einzelnen Metalle. In der Regel werden zunächst die labil gebundenen, austauschbaren

Als Faktoren einer für die aquatischen und terrestrischen Ökosysteme wie für die Trinkwassergewinnung gleichermaßen schädlichen Remobilisierung von Metallen aus kontaminierten Schwermetallen, Sedimenten, Böden oder Abfallstoffen kommen die folgenden Ursachen in Frage:

- Erhöhte Salzkonzentrationen, bei denen vor allem die Kationen in Konkurrenz zu den an den Feststoffen sorbierten Metallionen treten können; außerdem können sich zum Beispiel lösliche Chlorokomplexe mit einigen Metallen bilden.

- Eine Senkung der pH-Werte, die zu einer Auflösung von Carbonaten und Hydroxiden führt; daneben aber auch durch die Konkurrenz von Wasserstoffionen eine verstärkte Desorption von Metallkationen bewirkt.

- Die Veränderung der Redoxverhältnisse, die einen großen Einfluß auf die Bindungsstabilität der Metalle an den Feststoffen sowie auf die chemische Form in Porenwässern besitzen.

- Der Eintrag natürlicher und synthetischer Komplexbildner, die mit partikulär gebundenen Schwermetallen wasserlösliche Komplexe bilden können.

- Mikrobielle Aktivität fördert die Freisetzung von Metallen durch die Bildung organischer Komplexverbindungen, durch eine Veränderung der Redox- und pH-Bedingungen des Milieus und durch die Umsetzung von schwerlöslichen anorganischen Verbindungen in wasserlösliche organische Moleküle (zum Beispiel Quecksilber-Alkylierung).

In unserer nächsten Ausgabe beschreibt der Autor methodische Ansätze zur Bewertung der Umweltverträglichkeit.



Schwermetalle können aus kontaminierten Feststoffen, zum Beispiel Baggerschlamm, wieder freigesetzt werden.

auf unmittelbare Effekte durch Versauerung, Änderung der Redoxbedingungen, Einfluß der Salinität und andere Einflußgrößen. Es erscheint daher zweckmäßig, all jene Phasen und Komponenten zu erfassen, die an kurz- oder mittelfristigen chemischen Umsetzungen teilnehmen und potentiell biologisch verfügbar sind.

Unabhängig von der aktuellen Anwendung im Gewässer- und Bodenschutz sowie bei der Beurteilung des Deponieverhaltens kontaminierter Feststoffe wird die Frage der

Es gibt keine allgemeine Übereinstimmung in der Frage, welche Extraktionsreagenzien jeweils am geeignetsten sind. Da die chemischen Prozesse je nach Fragestellung sehr heterogen sein können, wurden die Auslaugverfahren meist auf die Art der Feststoffe (Sedimente, Böden, Klärschlamm, Flugaschen, Straßenstaub, Manganknollen, etc.) und der zu bestimmenden Elemente ausgerichtet. Im Idealfall sollten die einzelnen Reagenzien so selektiv sein, daß jeweils nur eine phasenspezifische Komponente erfaßt wird.

Kationen bestimmt; darauf folgen die stabileren Carbonate, reduzierbaren, oxidierbaren und residuale Phasen.

Umwandlungs- und Mobilisationsprozesse

Schwermetalle können aus kontaminierten Feststoffen wieder freigesetzt werden. Die Prozesse, welche die Löslichkeit und Mobilität feststoffgebundener Metalle erhöhen, verstärken im allgemeinen auch deren biologische Verfügbarkeit und Giftigkeit.